



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00623

(22) Data de depozit: 30.06.2011

(41) Data publicării cererii:
29.11.2012 BOPI nr. 11/2012

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
ȘI DEZVOLTARE PENTRU FIZICĂ ȘI
INGINERIE NUCLEARĂ "HORIA HULUBEI"
(IFIN-HH), STR. REACTORULUI NR. 30, PO
BOX MG-6, MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:
• MATEESCU GHEORGHE,
STR. NUCȘOARA NR. 6, BL. 42, SC. E,
ET. 1, AP. 70, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;
• MATEESCU ALICE ORTANSA,
STR. ION MIHALACHE NR. 187, BL. 4,
ET. 6, AP. 28, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) **METODĂ DE ACOPERIRE ÎN VID A PIESELOR METALICE
CU STRATURI SUBȚIRI LUBRIFIANTE ȘI ANTIUZURĂ
USCATE, PE BAZĂ DE BISULFURĂ DE WOLFRAM (WS₂
PLUS METAL PLUS C), PRIN METODE TIP PVD
(PULVERIZARE MAGNETRON STANDARD) SAU IPVD
(PULVERIZARE MAGNETRON IONIZATĂ ETC.)**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de acoperire în vid a pieselor metalice cu straturi subțiri, lubrifiante, și antiuzură, uscate, realizate dintr-un compus WS₂ + Metal + C, folosind metode de pulverizare tip magnetron, pulverizare magnetron ionizată sau pulverizare în arc catodic, în vederea reducerii coeficienților de frecare static și dinamic ai suprafețelor de lucru ale acestor piese. Metoda conform invenției constă în acoperirea suprafețelor pieselor metalice folosind pulverizarea simultană a WS₂, a unui metal ca, de exemplu, Ti, Cr, Mo, Al și altele asemenea, și a carbonului/grafitului din trei ținte de pulverizare independente, dispuse pe trei dispozitive

de pulverizare de tip magnetron, grosimea totală a stratului antiuzură fiind mai mare de 0,5 μm. Stratul de acoperire conform invenției este realizat din WS₂, un metal și carbon/grafit, are o structură tip monostrat, cu compoziție constantă sau graduală de la 100% până la 0% C, sau o structură de tip multistrat, având diverse compoziții și grosimi ale straturilor intermediare, straturile subțiri multiple, cu structuri superlatice, având grosimi cuprinse între 2...10 nm.

Revendicări: 5



DESCRIEREA INVENTIEI

Metoda de acoperire in vid a pieselor metalice cu straturi subtiri lubrifiante si antiuzura uscate, pe baza de bisulfura de wolfram (WS_2), dintr-un compus nou ($WS_2+Metal+C$), prin metode tip PVD (*Pulverizare Magnetron Standard*) sau IPVD (*Pulverizare Magnetron Ionizata, etc.*)

Frecarea este problema esentiala a tuturor sistemelor mecanice, ce provoaca prin uzura, zgomote si incalzire exagerata, distrugerea inainte de termen a acestora. Frecarea este o masura a fortei ce se opune miscarii in contact a doua materiale/obiecte si este redata prin coeficientul de frecare, ce reprezinta raportul dintre forta tangentiala de punere in miscare a unui obiect si sarcina normala pe care acesta o exercita asupra obiectului in contact.

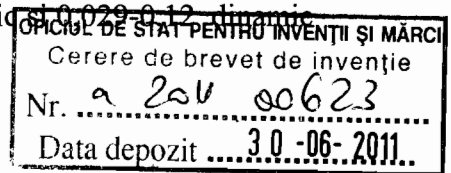
In realitate coeficientul de frecare este un parametru dependent de sistem ce este puternic influentat de: natura materialelor, rugozitatea, aderența moleculara si efectele de deformare a suprafetelor aflate in contact; mediul in care se afla obiectele (*aerul ambiental, vacuum, mediu special*) si parametrii acestuia (*copozitie, presiune, umiditate, temperatura*).

Practica arata ca exista un **coeficient de frecare static**, ce apare la punerea in miscare a obiectului si un **coeficient de frecare dinamic** (*mult mai mic decat cel static*), ce apare atunci cand cel puțin unul dintre obiectele aflate in contact se gaseste in miscare.

Tot practica a demonstrat ca atunci cand suprafata materialului obiectului de contact se durifica, coeficientul de frecare se reduce. In baza acestui fapt, in cadrul inventiei, pentru cresterea duritatii acoperirii lubrifiante se utilizeaza intotdeauna ca prim strat, compusul $WS_2+Metal$, cu concentratie descrescatoare a continutului de metal.

Spre exemplificare, conform studiilor efectuate recent, coeficientul de frecare pentru:

- fier-fier, in aer uscat este: 1,00 static
- fier-fier, cu lubrifiant fluid (*ulei/vaselina*) este: 0,15-0,2
- otel-otel, in aer uscat, cu suprafete curate este: 0,78 static si 0,42 dinamic
- otel-otel, in aer uscat, cu suprafete oxidate este: 0,27 static
- otel-otel, cu lubrifiant fluid (*ulei/vaselina*) este: 0,05-0,11 static si 0,029-0,12 dinamic
- otel-grafit, in aer uscat este: 0,1 static
- otel dur-grafit, in aer uscat este: 0,09 static
- otel-grafit, cu lubrifiant fluid (*ulei/vaselina*) este: 0,1 static
- otel-bronz, cu lubrifiant fluid (*ulei/vaselina*) este: 0,16 static
- otel-carbura de wolfram, in aer uscat este: 0,4-0,6 static
- otel-carbura de wolfram, cu lubrifiant fluid (*ulei/vaselina*) este: 0,08-0,2 dinamic
- otel-teflon, in aer uscat este: 0,04 static



Solutia radicala de reducere a frecarii o constituie utilizarea lubrifiantilor uscati de top (*cu: coeficient de frecare in aer fata de otel = $CF < 0,1-0,4$; rezistenta chimica si termica buna*), ce permit functionarea fara lubrifiant lichid, din care fac parte:

- teflonul (*poli-tetra-fluor-etilena*)-ca marca comerciala DuPont-cu coeficientul de frecare de 0,05-0,08 si temperatura maxima de lucru de 288 °C.
- compusii metalelor tranzitionale din grupa a 6-a a tabelului periodic al elementelor (*Mo/ W*) cu materialele din grupa a 16-a a tabelului periodic (*denumite "chalcogenide"*), precum: sulfurul-S; Seleniul-Se si Telurul-Te, cu formula generala: MX_2 (*Me =Mo/W si X= S/ Se/Te*). Cele mai cunoscute si mai utilizate materiale lubrifiante uscate din aceasta categorie sunt **Bisulfura de Molibden (MoS_2)** - cu $CF=0,06$ static si 0,15 dinamic si **Bisulfura de wolfram (WS_2)**, cu $CF = 0,03$ static si 0,07 dinamic .
- grafitul sau carbonul de tip diamant (*Diamond Like Carbon-DLC*), de tipul: **a-C** (*carbon amorf*); **a-C:H** (*carbon amorf hidrogenat*); **ta-C** (*carbon amorf tetraedal*) sau **ta-C:H** (*carbon amorf hidrogenat, tetraedal*), cu $CF = 0,01 \dots 0,1/0,5$.
- carburile si nitruurile metalelor tranzitionale precum: TiN cu $CF=0,4$; TiCN cu $CF=0,3$; TiAlN cu $CF=0,35$; CrN cu $CF=0,45$.

Inventia se refera la o metoda de acoperire in vid a pieselor metalice, cu straturi subtiri lubrifiante si antiuzura uscate, prin metode tip "Physical Vapor Deposition - PVD" (*Pulverizarea Magnetron Standard*), sau "Ionised PVD" (*Pulverizarea Magnetron Ionizata*), dintr-un material nou nebrevetat, compus din Bisulfura de Wolfram, Metal si Carbon ($WS_2+Metal+Carbon$), cu proprietati

lubrifiante si antiuzura imbunatatite (*ce cumuleaza calitatile constituentilor*), folosind pulverizarea simultana a Bisulfurii de Wolfram, a unui Metal (*de exemplu: Ti/ Mo/ Cr/ Al, etc.*) si a Carbonului/ Grafritului, din trei tinte de pulverizare independente, dispuse pe trei dispozitive de pulverizare de tip magnetron.

Bisulfura de Wolfram (WS_2), cu proprietati lubrifiante usor superioare bisulfurii de molibden (MoS_2 , *larg utilizat industrial*), este astazi materialul cu cel mai scazut coeficient de frecare ($CF=0,03$, *in stare dinamica*), atat in conditii normale de mediu cat si in vid si a fost utilizat la inceput de catre NASA ca lubrifiant pentru sonda spatiala Mariner in spatiul cosmic, unde vidul inaintat si temperatura creaza conditii inacceptabile pentru lubrifiantii conventionali.

Bisulfura de wolfram (*cunoscuta ca strat subtire cu denumirea comerciala de Dicronite DL-5*) ce face parte din categoria "Transitional Metal Dichalcogenides" (TMD), alaturi de **bisulfura de molibden** (MoS_2 - *studiat indelung si larg utilizat*), **teflonul si grafitul** (*ce constituie lubrifiantii uscati de top si care au un coeficient de frecare cu putin mai mare decat al WS_2 , la sarcini ridicate- vezi fig. 1*), este folosita astazi, in special in industria auto si aerospaciala sub forma de strat subtire singular ca **lubrifiant uscat, cu rol permanent**, depus din pulberi nanometrice prin diverse metode.

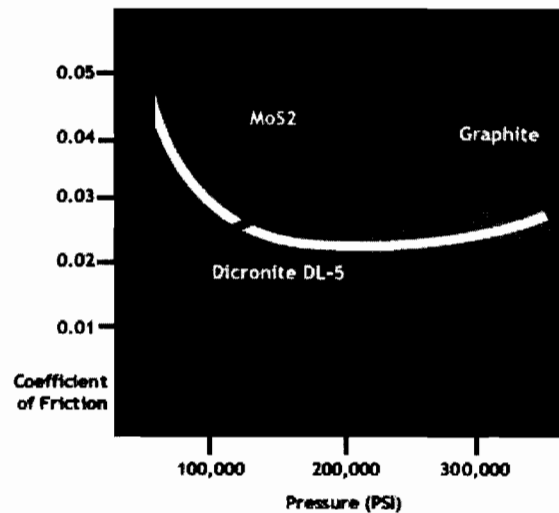


Fig. 1- Variatia coeficientului de frecare cu presiunea, pentru Lubrifiantii uscati de top

Termenul de "permanent" indica faptul ca acesti lubrifianti adera la suprafata de protejat (*fiind "lipiti" de aceasta*) prin legaturi chimice (*van der Waals, covalente, metalice, etc.*).

Pentru "lipirea" materialului lubrifiant uscat, precum WS_2 sau MoS_2 (*sub forma de pulbere nanometrica*) de piesa de protejat s-au dezvoltat diferite procedee:

- Acoperirea prin spray-erea cu aer (Spray Blasting)
- Acoperirea prin lustruirea cu pasta de alcool si pulbere nanometrica de WS_2/ MoS_2
- Acoperirea cu pulbere prin vibratie

In brevetele USA Nr. 3.632.368 si 3.644.133 este descrisa o metoda pentru "lipirea" permanenta a pulberii de WS_2 de piesa metalica ce se bazeaza pe tehnica lipirii prin presare. Prin procedeele clasice de "lipire" a WS_2 (*sub forma de pulbere sau de solutie coloidala*) de suprafata piesei de acoperit se pot realiza grosimi de maxim 0,5 micrometri.

Singurul material uscat foarte studiat si bine cunoscut, si cu o larga utilizare industriala este MoS_2 . Dezavantajul esential al peliculelor de MoS_2 il constituie reducerea calitatilor lubrifiante datorita umiditatii. O imbunatatire a rezistentei la umiditate, dar si o crestere a aderenței s-a obtinut prin adaugarea in pelicula de MoS_2 a unui material dopant (*vezi brevet 9514773.2 - GB*).

Dezavantajul unor lubrifianti uscati (*precum teflonul sau grafitul*) il constituie faptul ca acestia sunt "soft" si au o aderența mai scazuta pe piesele metalice, iar la presiuni/sarcini mari migreaza de pe suprafata acoperita si din aceasta cauza sunt mai putin utilizati industrial.

Lubrifiantii uscati au o structura lamelara (*de tipul grafitului*) si au fost initial utilizati sub forma de pulbere, sau in combinatie cu lubrifiantii lichizi. Astazi lubrifiantii uscati se folosesc in industria auto si industria aerospaciala sub forma de straturi subtiri depuse prin sprayere, dar si prin metode tip PVD (*Physical Vapor Deposition*) sau CVD (*Chemical Vapor Deposition*).

Pulverizarea de tip magnetron este metoda cea mai potrivita pentru depunerea simultana, in concentratiile dorite si cu o aderența la substrat a lubrifiantilor uscati (*precum: WS_2 , MoS_2 , PTFE, Grafitul*), mai buna decat in cazul acoperirilor clasice din pulbere nanometrica.

Pulverizarea magnetron cu ionizare (*Ionised Magnetron Sputtering*) este o metoda noua de pulverizare magnetron ce utilizeaza pentru producerea materialului ionizat un magnetron classic (*Catod de pulverizare Penning*) si o sursa de putere in impuls, (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*) si datorita gradului foarte inalt de ionizare al materialului de depunere (*peste 90%*) asigura fata de pulverizarea magnetron standard, realizarea de pelicule dense (*fara porozitate*) si cu aderenta imbunatatita la substrat.

Avantajele esentiale ale utilizarii WS_2 ca material lubrifiant uscat de acoperire sunt:

1. posibilitatea acoperirii cu o buna aderenta a tuturor materialelor metalice de interes
2. asigurarea unui coeficient de frecare ultrascazut ($CF=0,03$)
3. depunerea sub forma de pelicule cu grosimea maxima de 0,5 microni, ce nu ridica probleme de toleranta pentru piesele de precizie
4. domeniu functional larg de temperatura suportat: de la $-188\text{ }^{\circ}\text{C}$ pana la $1316\text{ }^{\circ}\text{C}$

Dezavantajele esentiale ale utilizarii WS_2 ca material lubrifiant de acoperire sunt:

1. duritatea desi este mai ridicata decat la celelalte materiale lubrifiante uscate, permitand sarcini de pana la 300.000 psi, ii limiteaza totusi utilizarea pentru sarcini mai mari,
2. coeficientul de frecare desi este cel mai scazut dintre materialele cunoscute astazi (*vezi fig. 1*) este totusi influentat de conditiile de mediu si in special de umiditate,
3. aderenta la toate metalele de interes tehnic, precum si rezistenta la oxidare termica, desi sunt considerate ridicate, acestea pot fi totusi imbunatatite, asa cum este dovedit si in cazul acoperirilor in vid cu produsul comercial MoST ($MoS_2 + Metal$), brevetat de compania Teer Cotings Ltd (*vezi brevet 9514773.2 - GB din 19.07.1995-Methods for Deposition of Molybdenum Sulphide*).

Potrivit inventiei, metalul din noul compus pe baza de bisulfura de wolfram are rol de dopant, cu diverse concentratii ($0\%...100\%$) si actioneaza asupra materialului de baza (WS_2) pentru:

- a. imbunatatirea aderentei la substrat,
- b. cresterea duritatii peliculei si prin urmare sarcini mai mari,
- c. rezistenta imbunatatita la oxidare la temperature inalte,
- d. reducerea influentei cresterii umiditatii asupra cresterii coeficientului de frecare,
- e. densificarea stratului depus, cu eliminarea porozitatii,
- f. rezistenta la uzura imbunatatita si prin urmare si durata de viata mai mare,
- g. nu afecteaza lipsa de toxicitate a produsului de baza.

Este cunoscut faptul ca in anumite lucrari stiintifice s-au raportat pelicule din DLC (*Diamond Like Carbon*) cu coeficient de frecare (CF) foarte scazut (*de 0,01*), dar CF al DLC este puternic influentat de raportul legaturilor chimice sp^3/sp^2 din compozitia peliculei depuse si din aceasta cauza in multe cazuri practice CF ajunge pana la 0,5.

Dezavantajul esential al peliculelor de DLC il constituie aderenta scazuta la substraturile metalice si transformarea termica in grafit a DLC la temperature relativ scazute (*trecerea la forma mai stabila de grafit cu legaturi chimice sp^2 , la temperature mai mari de $250\text{ }^{\circ}\text{C}$*). Prin dozarea corespunzatoare a concentratiei de C, functie de sarcina de lucru, se pot obtine pelicule cu $CF < 0,03$.

Potrivit inventiei, carbonul din noul compus ($WS_2+Metal+Carbon$), actioneaza asupra WS_2 , pentru:

- a) reducerea influentei cresterii umiditatii mediului asupra cresterii coeficientului de frecare
- b) reducerea coeficientului de frecare al stratului final $WS_2+Carbon$.

Se da mai jos un exemplu de realizare a inventiei, pentru acoperirea multistrat cu structura "superlattice" (*grosime straturilor intermediare: intre 2 si 10 nm*), cu straturi subtiri lubrifiante si rezistente la uzura pe baza de WS_2+Ti+C , folosind co-pulverizarea magnetron standard, sau in impuls de mare putere, din trei tinte de pulverizare magnetron, realizate din WS_2 , Ti si Grafit (C):

1. strat de aderenta la substrat din titan, cu grosimea de 5-10 nm,
2. strat intermediar din WS_2+Ti , cu: $WS_2-5\%$; Ti - 95% si grosime de 5-10 nm,
3. strat intermediar din WS_2+Ti , cu: $WS_2-10\%$; Ti - 90% si grosime de 5-10 nm,
4. strat intermediar din WS_2+Ti , cu: $WS_2-15\%$; Ti - 85% si grosime de 5-10 nm,
5. strat intermediar din WS_2+Ti , cu: $WS_2-20\%$; Ti - 80% si grosime de 5-10 nm,
6. strat intermediar din WS_2+Ti , cu: $WS_2-25\%$; Ti - 75% si grosime de 5-10 nm,
7. strat intermediar din WS_2+Ti , cu: $WS_2-30\%$; Ti - 70% si grosime de 5-10 nm,
8. strat intermediar din WS_2+Ti , cu: $WS_2-35\%$; Ti - 65% si grosime de 5-10 nm,
9. strat intermediar din WS_2+Ti , cu: $WS_2-40\%$; Ti - 60% si grosime de 5-10 nm,
10. strat intermediar din WS_2+Ti , cu: $WS_2-45\%$; Ti - 55% si grosime de 5-10 nm,

11. strat intermediar din WS_2+Ti , cu: $WS_2-50\%$; $Ti - 50\%$ si grosime de 5-10 nm,
12. strat intermediar din WS_2+Ti+C , cu: $WS_2-50\%$; $Ti - 45\%$; $C-5\%$ si grosime de 5-10 nm,
13. strat intermediar din WS_2+Ti+C , cu: $WS_2-50\%$; $Ti - 40\%$; $C-10\%$ si grosime de 5-10 nm,
14. strat intermediar din WS_2+Ti+C , cu: $WS_2-50\%$; $Ti - 35\%$; $C-15\%$ si grosime de 5-10 nm,
15. strat intermediar din WS_2+Ti+C , cu: $WS_2-50\%$; $Ti - 30\%$; $C-20\%$ si grosime de 5-10 nm,
16. strat intermediar din WS_2+Ti+C , cu: $WS_2-50\%$; $Ti - 25\%$; $C-25\%$ si grosime de 5-10 nm,
17. strat intermediar din WS_2+Ti+C , cu: $WS_2-50\%$; $Ti - 20\%$; $C-30\%$ si grosime de 5-10 nm,
18. strat intermediar din WS_2+Ti+C , cu: $WS_2-50\%$; $Ti - 15\%$; $C-35\%$ si grosime de 5-10 nm,
19. strat intermediar din WS_2+Ti+C , cu: $WS_2-50\%$; $Ti - 10\%$; $C-40\%$ si grosime de 5-10 nm,
20. strat intermediar din WS_2+Ti+C , cu: $WS_2-50\%$; $Ti - 5\%$; $C-45\%$ si grosime de 5-10 nm,
21. strat intermediar din WS_2+C , cu: $WS_2-50\%$; $C-50\%$ si grosime de 5-10 nm,
22. strat intermediar din WS_2+C , cu: $WS_2-45\%$; $C-55\%$ si grosime de 5-10 nm,
23. strat intermediar din WS_2+C , cu: $WS_2-40\%$; $C-60\%$ si grosime de 5-10 nm,
24. strat intermediar din WS_2+C , cu: $WS_2-35\%$; $C-63\%$ si grosime de 5-10 nm,
25. strat final din WS_2+C , cu: $WS_2-30\%$; $C-70\%$ si grosime de 5-10 nm,

Straturile intermediare (2-24) se pot repeta pentru a se asigura grosimi totale mai mari.

REVENDICARILE INVENTIEI

Metoda de acoperire in vid a pieselor metalice cu straturi subtiri lubrifiante si antiuzura uscate, pe baza de bisulfura de wolfram (WS_2), dintr-un compus nou ($WS_2+Metal+C$), prin metode tip PVD (*Pulverizare Magnetron Standard*) sau IPVD (*Pulverizare Magnetron Ionizata, etc.*)

1. Metoda de acoperire in vid a pieselor metalice, cu $WS_2+Metal+C$ prin metode tip "Physical Vapor Deposition-PVD", sau "Ionised PVD" (*Pulverizare tip magnetron Standard, sau prin Pulverizare Magnetron Ionizata*), folosind pulverizarea simultana a Bisulfurii de Wolfram (*livrabila comercial ca tinta de pulverizare*), a unui Metal (*de exemplu: Titan/ Crom/ Aluminiu, Molibden, etc.*) si a Carbonului/Grafitului, din trei tinte de pulverizare independente, dispuse pe trei dispozitive de pulverizare de tip magnetron, ce asigura realizarea de acoperiri antiuzura cu grosimi mai mari de $0,5 \mu m$ (*cat se obtine prin metodele clasice cu pulberi nanometrice din WS_2*) si cu proprietati tribologice mai bune decat ale materialului de baza (WS_2).
2. Compus nou din $WS_2+Metal+Carbon$, cu proprietati lubrifiante si antiuzura superioare fata de Bisulfura de Wolfram (*aderenta mai buna la substrat; duritate si sarcini de lucru mai mari; rezistenta la oxidare termica imbunatatita; influenta mai redusa a umiditatii asupra coeficientului de frecare; rezistenta la uzura imbunatatita; coeficient de frecare mai redus- de pana la 0,01*)
3. Compus nou din $WS_2+Metal+Carbon$ si realizat cu o structura de tip monostrat cu compozitie constanta, sau graduala de WS_2 , Metal si Carbon (*de la 100% Metal si pana la 0% Metal, respective de la 100% Carbon si pana la 0% Carbon*) si cu grosimi totale mai mari de $0,5 \mu m$, cat se poate depune prin procedeele clasice din pulberi nanometrice sau solutii coloidale de WS_2 si care are proprietati antiuzura mai bune decat ale materialul de baza (WS_2).
4. Compus nou din $WS_2+Metal+Carbon$ si realizat cu o structura de tip multistrat, cu diverse compozitii si grosimi ale straturilor intermediare, si cu grosimi totale mai mari de $0,5 \mu m$, decat se poate depune prin procedeele clasice din pulberi nanometrice sau solutii coloidale de WS_2 .
5. Straturi subtiri multiple nanostructurate din $WS_2+Metal+Carbon$, cu structura "superlatice" (*cu grosimi ale straturilor intermediare de 2-10 nm*) si concentratii ale metalului si ale carbonului intr-o gama extrem de larga (*de la 100% si pana la 0%*), ce asigura proprietati antiuzura imbunatatite fata de multistraturile fara structura "superlatice".