



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00603

(22) Data de depozit: 27.06.2011

(41) Data publicării cererii:
28.02.2013 BOPI nr. 2/2013

(71) Solicitant:
• AEG PROGRESIV SRL, STR. NUCȘOARA
NR. 6, BL. 42, SC. E, ET. 1, AP. 70,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, 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 A PIESELOR METALICE CU STRATURI SUBȚIRI LUBRIFIANTE ȘI ANTIUZURĂ, DIN MATERIALE LUBRIFIANTE USCATE, PRECUM: NITRURA DE BOR HEXAGONALĂ/CUBICĂ (hBN/cBN), BISULFURA DE WOLFRAM (WS₂) ȘI BISULFURA DE MOLIBDEN (MoS₂), AFLATE SUB FORMĂ DE PULBERI NANOMETRICE SAU DE ȚINTE DE PULVERIZARE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la niște materiale lubrifiante uscate și la metode de obținere a acoperirilor multistrat folosind aceste materiale, pentru reducerea valorii coeficienților de frecare static și dinamic ai pieselor aflate în mișcare, ceea ce reduce uzura și mărește durata de viață a acestora. Materialele lubrifiante uscate, conform invenției, sunt din 4 familii, după cum urmează:

WS₂ + MoS₂ + Me; WS₂ + hBN + Me; MoS₂ + hBN + Me; (WS₂ + MoS₂) + hBN + Me,

unde Me poate fi un metal precum Ti, Al, Zr, Ni, Cu, Ar, Au, Mo și altele asemenea, sau un compus metalic precum TiC, TiN, WC, B₄C, AlN etc., realizate sub formă de strat subțire multiplu cu $g_{\text{sgm}} < 10 \mu\text{m}$, sau strat gros multiplu $g_{\text{sgm}} > 10 \mu\text{m}$, obținute din pachete repetitive de câte 2 straturi fiecare, sau din pachete repetitive de câte trei straturi fiecare. Metodele de acoperire/depunere conform invenției se realizează:

1. În vid, din ținte de pulverizare prin metode tip:

a. depunere fizică din vapori, prin pulverizare magnetron standard sau prin pulverizare magnetron reactivă,

b. depunere fizică din vapori ionizați, prin pulverizare magnetron în impuls de mare putere, prin depunere cu laser pulsant sau prin evaporare în arc catodiv,

2. la presiune atmosferică, prin metode clasice, realizând acoperiri monostrat sau multistrat, din pulberi cu dimensiuni nanometrice sau micrometrice, prin metode de tip:

a. presare mecanică a pastei de pulberi în amestec cu alcool sau prin vibrare și rotire cu un vibrator a pulberilor și a pieselor,

b. suflarea pulberilor nanometrice pe piesa de acoperit cu aer comprimat sau prin spreiere cu aerosoli, sau prin combinarea metodelor noi cu cele clasice care permit realizarea de acoperiri multistrat cu grosimi mari, de până la 40 mm, prin spreiere la rece, folosind un gaz de antrenare la viteză supersonică, depuneri de până la 200 μm , folosind plasmă rece sau spreiere la cald cu plasmă pentru topirea pulberilor și antrenarea acestora cu ajutorul unui gaz.

Revendicări: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



DESCRIEREA INVENTIEI

Metode de acoperire a pieselor metalice cu straturi subtiri lubrifiante si antiuzura, din materiale lubrifiante uscate, precum: Nitrura de bor hexagonala/cubica (h/cBN); Bisulfura de wolfram (WS_2) si Bisulfura de molibden (MoS_2), aflate sub forma de pulberi nanometrice sau de tinte de pulverizare

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 redată 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, etc.*).

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 se utilizeaza intotdeauna ca prim strat al acoperirilor lubrifiante nitrura de bor (*eventual cu un metal de adaos*), ce acopera o gama foarte larga a scarii de duritate (*2-10 pe scara Mohs*).

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 uscaci 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: sulful-**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 nitrurile metalelor tranzitionale precum: TiN cu $CF=0,4$; TiCN cu $CF=0,3$; TiAlN cu $CF=0,35$; CrN cu $CF=0,45$.

Nitrura de bor hexagonala (*hBN*), cunoscuta sub denumirea de "Grafit alb" are: o structura cristalina similara grafitului, un coeficient de frecare in aer de $0,15 \dots 0,7$; o stabilitate ridicata la temperatura ($1000 \text{ }^{\circ}\text{C}$ in aer; $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$ in vid si $1800 \text{ }^{\circ}\text{C}$ in atmosfera inerta) si o duritate Mohs-2, cu ceva mai mare decat a MoS_2 sau WS_2 . Nitrura de bor cu structura cubica (*cBN*) are o duritate Mohs foarte mare ($9,5-10$) si un coeficient de frecare in aer de $0,35$.

Nitrura de bor hexagonala (*hBN*) sub forma de pulbere nanometrica este utilizata astazi pentru acoperirea cu straturi subtiri dure si lubrifiante a gloantelor si a tevilor pentru armament.

Inventia se refera la 3 metode de acoperire a pieselor metalice, cu straturi subtiri lubrifiante si antiuzura uscate, din materiale cu coeficienti de frecare foarte reduci si aflate atat sub forma de pulberi nanometrice cat si de tinte de pulverizare, precum: **Nitrura de bor (*hBN*-duritate Mohs-2 si coeficient de frecare in aer, $CF=0,15 \dots 0,30$); Bisulfura de Wolfram (WS_2 -duritate Mohs-1,5 si $CF = 0,03 \dots 0,07$); Bisulfura de Molibden (MoS_2 -cu duritate Mohs-1 si $CF = 0,06 \dots 0,15$).**

Inventia are drept scop imbunatatirea coeficientului de frecare a celor mai utilizate materiale lubrifiante uscate, WS_2 si MoS_2 , prin utilizarea nitrurii de bor, cu structura hexagonala (*hBN*), ca pulbere nanometrica, sau ca strat subtire, cu duritatea Mohs-2 si $CF < 0,3$, sau cu structura cubica (*cBN*) ca strat subtire cu duritatea Mohs $9,5-10$ si $CF < 0,3$, ca prim strat de acoperire in acoperirile multistrat, sau ca material de adaos in acoperirile monostrat si care prezinta o duritate mai mare si o rezistenta chimica si termica mai buna decat a materialelor de baza, WS_2 sau MoS_2 .

Metoda -1, utilizata pentru realizarea straturilor compozite din pulberi nanometrice de hBN, WS_2 si MoS_2 . La utilizarea materialelor de acoperire sub forma de pulberi nanometrice, procesul de acoperire se desfasoara in mediul ambiant, folosind tehnicile clasice recomandate de producatorii acestor pulberi nanometrice (MK Impex-Canada, Micro Surface Corporation-USA, Qinquangdao Eno High-Tech Material Development CO-China, Hanbyul Corporation-Korea, etc.) pentru realizarea de monostraturi de hBN, WS_2 sau MoS_2 , prin metoda:

- a)- sprayere pulbere (cu aerosoli, sau cu aer comprimat),
- b)- presare si frecare cu pasta din alcool si pulbere
- c)- placare cu pulbere prin impact in tambur vibrator.

Fata de solutiile cunoscute de acoperire a pieselor metalice cu **straturi subtiri lubrifiante si antiuzura, uscate, din pulberi nanometrice** ce prezinta numai realizarea de straturi subtiri **singulare (monostraturi)** din Bisulfura de wolfram (WS_2), Bisulfura de Molibden (MoS_2), sau din Nitrura de bor hexagonala (*hBN*) si cu grosimi limitate de dimensiunile nanopulberilor si de fortele de legatura van der Waals dintre constituintii materialului de acoperire (*maxim $0,5 \mu\text{m}$ pentru WS_2MoS_2*), potrivit inventiei noua metoda de acoperire din pulberi nanometrice a pieselor metalice, cu straturi lubrifiante si antiuzura uscate, se caracterizeaza prin aceea ca, datorita legaturilor covalente ce apar intre constituintii celor doua materiale permite acoperirea pieselor metalice cu:

- a) straturi subtiri lubrifiante singulare (*monostraturi*) din amestecuri de pulberi nanometrice de hBN si WS_2 sau hBN si MoS_2 , in concentratia dorita si de grosimi mai mari decat la utilizarea unui singur material de acoperire,
- b) straturi subtiri lubrifiante multiple (*multistraturi*) din hBN+ WS_2 , sau hBN+ MoS_2 , etc. de grosimi mai mari decat la utilizarea unui singur material de acoperire.

Avantajele esentiale ale acestei metode sunt realizarea de:

- a) monostraturi compozite din hBN+ WS_2 sau hBN+ MoS_2 , in concentratii diferite
- b) multistraturi din hBN+ WS_2 sau hBN+ MoS_2

Metoda - 2, utilizata pentru realizarea monostraturilor compozite, sau a multistraturilor din tinte de pulverizare de BN (care este de tipul hBN)/B, WS₂ sau MoS₂. La utilizarea materialelor de acoperire sub forma de tinte de pulverizare (disponibile comercial), procesul de acoperire se desfasoara in vid, folosind metode tip **Physical Vapor Deposition (PVD), precum: Pulverizarea magnetron in cc sau RF; Evaporarea catodica in arc electric, Ablatie laser clasica, etc. sau **Ionised Physical Vapor Deposition (IPVD)** precum: Pulverizarea Magnetron in Impuls de Mare Putere, Evaporare prin ablatie laser in impuls de mare putere si durata mica (*femtosecunde*), etc.**

Pulverizarea de tip magnetron este metoda cea mai potrivita pentru depunera simultana/sucesiva, in concentratiile dorite si cu o aderenza imbunatatita la substrat a lubrifiantilor uscati, precum: BN, WS₂, MoS₂ (*mai buna decat in cazul acoperirile 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 clasic (*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 aderenza imbunatatita la substrat.

Pentru refacerea compozitiei stoechiometrice a tintelor din hBN, respectiv din WS₂ sau MoS₂ se poate utiliza un proces de tip reactiv, prin adaugarea gazului reactiv N₂, respectiv HS₂ (*gaz care ridica insa probleme mari de coroziune si toxicitate*).

In acord cu ultimele studii si cercetari publicate, din tinta de pulverizare hBN se pot obtine straturi subtiri atat de tipul cBN cat si de tipul hBN. Peliculele de tipul cBN se pot obtine doar cand tensiunea negativa de polarizare a substratului in descarcarea magnetron de tip reactiv (*in atmosfera de Ar si N₂*) este suficient de scazuta. Pentru realizarea straturilor subtiri de tipul cBN sau hBN se poate utiliza si pulverizarea magnetron de tip reactiv, cu utilizarea tinte de pulverizare din Bor (B) si a amoniacului (NH₃) drept gaz reactiv.

Pentru imbunatatirea aderenței si a duritatii stratului depus este recomandata utilizarea unui metal dopant (de adaos), precum Ti, Al, Cr, etc.

Fata de solutiile cunoscute de acoperire a pieselor metalice numai cu **straturi subtiri lubrifiante si antiuzura, uscate, singulare (monostraturi) din tinte de pulverizare**, ce prezinta numai realizarea de **straturi subtiri singulare (monostraturi)** realizate din Bisulfura de wolfram (WS₂), Bisulfura de Molibden (MoS₂), sau din Nitrura de bor (BN)/ Bor (B), potrivit inventiei noua metoda de acoperire a pieselor metalice cu straturi lubrifiante si antiuzura uscate, din tinte de pulverizare din BN/B; WS₂ sau MoS₂, se caracterizeaza prin aceea ca permite acoperirea pieselor metalice cu:

- c) straturi subtiri lubrifiante complexe/compozite din amestecuri ale materialelor prezentate anterior, in orice concentratie, sub forma de monostrat de grosimea dorita, obtinute prin pulverizarea simultana a tintelor de pulverizare cu diferite puteri/rate de pulverizare,
- d) straturi subtiri lubrifiante multiple (*multistraturi*) din: cBN/hBNs+WS₂; cBN/hBN+MoS₂; cBN/hBN+WS₂+MoS₂, cu sau fara metal de adaos, pentru cresterea duritatii si a aderenței peliculelor depuse.
- e) multistraturi cu structuri nanometrice (*multistraturi cu "superlatice structure"*)

Tehnologiile tip **PVD** (*Evaporarea in arc catodic, Pulverizarea magnetron standard, Evaporare prin ablatie laser standard, etc.*), sau **IPVD** (*Pulverizarea magnetron in impuls de mare putere; Evaporare prin ablatie laser in impuls de mare putere si durata mica, etc.*) recomandate a fi utilizate in cadrul inventiei la depunerea in vid a bisulfurii de wolfram, sau a

bisulfurii de molibden, elimina dificultatile enorme de toxicitate si corozivitate, pentru depunerea in vid a acestui compus prin "sinteza", folosind pulverizare magnetron de tip reactiv (*ce utilizeaza wolframul/ molibdenul ca tinta de pulverizare si H₂S ca gaz reactiv – extrem de toxic si de coroziv*).

Metodele tip PVD sau IPVD recomandate in cadrul inventiei permit depunerea straturilor subtiri combinate (*de tip monostrat*) din c/hBN+ WS₂ + MoS₂, cu diverse concentratii ale constituentilor, sau succesive (*de tip multistrat*) din c/hBN; WS₂ si/sau MoS₂, cu concentratii si grosimi variate (*inclusiv cu "structura superlattice"*).

Straturile subtiri combinate/compozite de tip monostrat se pot realiza cu compozitie constanta a constituentilor (*cBN/hBN, WS₂ si MoS₂*) pe intreaga grosime, sau cu o compozitie graduala.

Straturile intermediare din structura straturilor subtiri multiple, depuse prin metode PVD sau IPVD pot avea:

- a) o concentratie graduala si uniforma a stratului dur si lubrifiant din c/hBN (*de la 100% BN si pana la 0% BN, ce asigura o aderenta sporita la substrat si o crestere a duritatii peliculei depuse precum si un coeficient de frecare foarte scazut*),
- b) o structura in straturi nanometrice multiple (*cu superlattice structure*) si cu diverse concentratii de c/hBN in fiecare strat,
- c) o porozitate foarte scazuta, in cazul utilizarii metodelor de acoperire tip IPVD
- d) o aderenta la substrat sau intre straturi imbunatatita fata de materialul de baza (*WS₂*), prin utilizarea unui metal dopant, ce imbunatateste aderenta si duritatea,
- e) o duritate mai mare decat a materialului de baza, permitand sarcini mai mari,
- f) grosimi mai mari decat grosimea practica maxima de realizare a straturilor lubrifiante din pulberi nanometrice de WS₂/ MoS₂ (*de 0,5μm*).

Avantajele esentiale ale acestei metode sunt:

1. realizarea de monostraturi compozite din: c/hBN+WS₂; c/hBN+MoS₂; c/hBN+WS₂+MoS₂; Metal+hBN+WS₂+MoS₂
2. realizarea de multistraturi din: Metal (Ti, Al, etc.); hBN; cBN; WS₂; MoS₂ in diverse combinatii/compozitii si cu diverse grosimi.

Metoda-3, utilizata pentru realizarea multistraturilor din: hBN+WS₂ sau hBN+MoS₂.

Potrivit inventiei straturile subtiri lubrifiante si antiuzura, uscate de tip multiplu se pot realiza si printr-o a treia metoda ce combina cele doua metode prezentate anterior in sensul ca primul strat cu duritate mai mare si buna aderenta la substrat (*de exemplu stratul dur si lubrifiant din hBN*) se poate obtine din pulberi nanometrice, iar stratul sau straturile urmatoare se pot depune in vid folosind metodele tip PVD sau IPVD, reducandu-se in acest fel costurile procesului de acoperire.

Fata de solutiile cunoscute de acoperire a pieselor metalice doar cu un singur strat din pulberi nanometrice de hBN, WS₂ sau MoS₂, potrivit inventiei, noua metoda se caracterizeaza prin aceea ca piesele metalice acoperite cu pulberi nanometrice ce folosesc tehnicile clasice specificate de producatorii pulberilor, se acopera cu un al doilea, sau cu mai multe straturi din WS₂ si MoS₂, folosind una din tehnicile PVD sau IPVD.

Avantajul esential al acestei metode il constituie adaugarea prin metode PVD sau IPVD de multistraturi lubrifiante pe piesele metalice, acoperite cu hBN prin metodele clasice de acoperire cu pulberi metalice si realizarea practica, la costuri mai reduse, a acoperirilor multistrat de tipul: hBN+WS₂; hBN+MoS₂.

REVENDICARILE INVENTIEI

Metode de acoperire a pieselor metalice cu straturi subtiri lubrifiante si antiuzura, din materiale lubrifiante uscate, precum: Nitrura de bor hexagonala/cubica (h/cBN)/; Bisulfura de wolfram (WS_2) si Bisulfura de molibden (MoS_2), aflate sub forma de pulberi nanometrice sau de tinte de pulverizare

1. Metoda de acoperire in vid a pieselor metalice, cu:
 - a) straturi subtiri lubrifiante singulare (*monostraturi*) din amestecuri de pulberi nanometrice de hBN si WS_2 sau hBN si MoS_2 , in concentratia dorita si de grosimi mai mari decat la utilizarea unui singur material de acoperire (*monostraturi compozite din hBN+ WS_2 sau hBN+ MoS_2 , in concentratii diferite*)
 - b) straturi subtiri lubrifiante multiple (*multistraturi*) din hBN+ WS_2 , sau hBN+ MoS_2 , etc. de grosimi mai mari decat la utilizarea unui singur material de acoperire (*multistraturi din hBN+ WS_2 sau hBN+ MoS_2*).

2. Metoda de acoperire in vid a pieselor metalice, cu:
 - a) straturi subtiri lubrifiante complexe/compozite din amestecuri ale materialelor prezentate anterior, in orice concentratie, sub forma de monostrat de grosimea dorita, obtinute prin pulverizarea simultana a tintelor de pulverizare cu diferite puteri/rate de pulverizare,
 - b) straturi subtiri lubrifiante multiple (*multistraturi*) din: cBN/hBNs+ WS_2 ; cBN/hBN+ MoS_2 ; cBN/hBN+ WS_2 + MoS_2 , cu sau fara metal de adaos, pentru cresterea duritatii si a aderenței peliculelor depuse,
 - c) multistraturi cu structuri nanometrice (*multistraturi cu "superlatice structure"*)

3. Metoda de acoperire in vid a pieselor metalice cu multistraturi din: hBN+ WS_2 sau hBN+ MoS_2 , la care primul strat din hBN (*dur si lubrifiant*) este depus in mediul ambient, din pulberi nanometrice prin metodele clasice, iar cel de al doilea strat din WS_2 sau MoS_2 este depus in vid prin metode tip PVD (*Physical Vapor Deposition*) sau IPVD (*Ionised Physical Vapor Deposition*).