



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 01075**

(22) Data de depozit: **28.12.2012**

(41) Data publicării cererii:
30.07.2014 BOPI nr. **7/2014**

(71) Solicitant:
• **AEG PROGRESIV S.R.L.**,
STR.NUCŞOARA NR.6, BL.42, SC.E, ET.1,
AP.70, SECTOR 6, BUCUREŞTI, B, RO

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

(54) **MATERIALE ȘI METODE DE REALIZARE ÎN VID A STRATURILOR TRIBOLOGICE GRADUALE ȘI COMPLEXE, PENTRU ACOPERIREA OBIECTELOR METALICE SUPUSE FRECĂRII**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale și la metode de realizare a straturilor tribologice graduale complexe, realizate din 2...5 materiale diferite, folosite pentru acoperirea pieselor metalice supuse frecării, respectiv, a couplelor de frecare, materialele conferind pieselor acoperite o durată și o tenacitate mărită, o stabilitate termică și chimică ridicată, precum și un coeficient de frecare redus. Materialele conform invenției au în componentă 2, 3, 4 sau 5 materiale după cum urmează: TiN + WS₂, TiCN + WS₂, TiAlN + MoS₂, C + WS₂, TiN + Al₂O₃ + WS₂, TiCN + BN + WS₂, TiAlN + C + WS₂, TiN + Al₂O₃ + C + WS₂, TiAlN + BN + Al₂O₃ + WS₂, TiC + BAM + C + WS₂, Ti + c/h_BN + Al₂O₃ + WS₂, Al + TiN + BCN + Y₂O₃ + C + MoS₂, W + TiCN + WB₄ + ZrO₂ + WS₂ și altele asemenea. Metoda conform invenției are un singur ciclu tehnologic și se realizează într-o instalație pentru depunerea straturilor subțiri în vid, prevăzută cu 2...5

surse de depunere în vid a straturilor subțiri ca, de exemplu, magnetroane de tip catozi Penning de pulverizare, catozi de evaporare în arc electric sau ținte PLD, prin folosirea metodelor nepoluante și economice de tip "Pulverizare Magnetron standard", "Pulverizare magnetron reactivă", "Pulverizare magnetron în impuls de mare putere", "Evaporare în arc catodic standard", "Depunere cu laser pulsat", "Depunere cu evaporare în arc electric standard" sau altele asemenea, astfel încât permit realizarea unei multitudini de tipuri de acoperiri, iar proprietăile stratului tribologic depind de variația concentrației materialelor în compoziția stratului tribologic.

Revendicări: 10

Figuri: 5

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 conjuinate în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



DESCRIEREA INVENTIEI

Materiale si metode de realizare in vid a straturilor tribologice graduale si complexe, pentru acoperirea obiectelor metalice supuse frecarii

Inventia se refera la materialele si la metodele utilizate pentru realizarea in vid a straturilor subtiri complexe, cu componitie variabila gradual si cu porozitate scazuta, din 2-5 materiale cu proprietati tribologice complementar-cumulative (1. aderenta buna la substrat; 2. duritate ridicata; 3. tenacitate ridicata; 4. stabilitate termica si chimica ridicata; 5. coeficient de frecare redus), pentru imbunatatirea proprietatilor tribologice a pieselor metalice supuse frecarii (*a cuprelor de frecare*), ce provoaca prin uzura, zgomote si incalzire exagerata, distrugerea inainte de termen a acestora. Acoperirile tribologice realizate conform inventiei se adreseaza in primul rand componentelor din industriile auto, aerospaciala si militara, dar pot fi utilizate si in multe alte domenii ale constructiei de masini.

Sunt cunoscute o multitudine de metode si de materiale pentru realizarea in vid a acoperirilor complexe cu proprietati tribologice pentru cuplurile de frecare, care se diversifica continuu. Piese mecanice supuse frecarii lucreaza in medii diferite (*atmosfera uscata sau umeda; vacuum; medii lubrifiante lichide, etc.*) si pentru imbunatatirea rezistentei la uzura sunt acoperite cu straturi subtiri tribologice care in afara de un coeficient de frecare -CF (*static si dinamic*) cat mai redus si care sa nu fie influentat negativ de anumiti factori ai mediului de lucru (*temperatura; umiditate; presiune; prezenta gazelor corozive; etc.*), sau de sarcina de apasare a cuplului de frecare, trebuie sa prezinte si: duritate ridicata si tenacitate/compresibilitate buna (*care sa permita sarcini de lucru ridicate*); rezistenta la coroziune si la oxidare termica la temperaturi inalte, sau la prezenta umiditatii in mediul de lucru; aderenta la substrat cat mai ridicata. Sarcina de apasare a cuplului de frecare si factorii de mediu au o mare influenta asupra cuprelor de frecare si reduc drastic durata de utilizare a acestora. Spre exemplu in vid unde coeficientul de frecare al cuprelor de frecare creste sensibil fata de coeficientul de frecare in mediul ambiant, iar utilizarea lubrifiantilor este drastic limitata, s-au dezvoltat acoperirile lubrifiante uscate (*dry lubricant coatings*), cu un singur strat subtire, sau cu straturi subtiri multiple.

Solutia radicala de reducere a frecarii a constituit-o mult timp utilizarea lubrifiantilor uscati cu Coeficientul de Frecare in aer fata de otel =CF_{static/dinamic}< 0,1-0,4, din care fac parte:

- **Teflonul** (*Poli-Tetra-Fluor-Etilena = PTFE*) - 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: **MX₂** (*M = Mo/W si X= S/ Se/Te*). Cele mai utilize materiale lubrifiante uscate din aceasta categorie sunt **Bisulfura de Molibden** (**MoS₂**) cu CF= 0,06 static si 0,15 dinamic si **Bisulfura de wolfram** (**WS₂**), cu CF_{static}= 0,03 si CF_{dinamic}= 0,07.
- **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 tetraedral*) sau **ta-C:H** (*carbon amorf hidrogenat, tetraedral*), cu CF = 0,01 ...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.
- **Borura de magneziu si aluminiu** (*AlMgB₁₄*), cunoscuta si sub denumirea de **BAM** este un compus chimic (*aliaj ceramic*) din aluminiu, magneziu si bor, care deplus impreuna cu diborura de titan (*TiB₂*) asigura unul din cei mai scazuti coeficienti de frecare dinamici (*CF=0,02*), dar si o duritate foarte mare (*40-46 GPa*), fiind dupa: diamant; carbonitrua de bor cubica (*c-BC₂N*) si nitrura de bor cubica (*c-BN*).

Dezavantajele esentiale ale utilizarii singulare (*fara a fi in combinatie cu alte materiale*) a materialelor lubrifiante uscate de top, precum **WS₂**, **MoS₂**, **C**; **BAM**, ca material tribologic, fata de noua metoda prevazuta in inventie, sunt:



2 8 -12- 2012

1. duritatea materialelor lubrifiante de top este mult mai redusa decat a combinatiei prezentata in inventie si de aceea sarcinile admise la materialele lubrifiante uscate de top sunt limitate la maxim 300.000 psi.
2. coeficientul de frecare al materialelor lubrifiante de top desi este foarte scazut este totusi influentat de conditiile de mediu si in special de temperatura si umiditate.
3. aderenta la toate metalele de interes tehnic, precum si rezistenta la oxidare termica, desi sunt considerate ridicate, acestea pot si totusi imbunatatite, asa cum este dovedit si in cazul acoperirilor in vid cu produsul comercial MoST (*MoS₂ + Metal*), brevetat de compania Teer Coatings Ltd (vezi brevet 9514773.2 GB din 19.07.1995-*Methods for Deposition of Molybdenum Sulphide*), sau a cererilor de brevet de inventie depuse la OSIM, cu nr. A/00621/30.06.2011; A/00622/30.06.2011; A/00623/30.06.2011, de autorii acestei inventii.

De asemenea pentru mediile de lucru dure/agresive ale cuprelor de frecare (*cu umiditate ridicata, cu temperatura de lucru ridicata, cu continut de gaze corozive, cu presiuni scazute, etc.*) s-au dezvoltat acoperiri tribologice multistrat, fara insa a se tine cont de toate **cerintele esentiale/de baza ale acoperirilor tribologice graduale si complexe:** 1- aderenta la substrat ridicata- pentru a se preveni despridera de pe substrat a stratului tribologic; 2- duritate ridicata si 3- tenacitate/ compresibilitate buna a intregului ansamblu- care sa permita sarcini de lucru ridicate; 4- porozitate redusa si rezistenta la coroziune, sau la oxidare termica la temperaturi inalte, si la prezenta umiditatii in mediul de lucru- pentru a se preveni corodarea si oxidarea termica; 5- coeficient de frecare cat mai redus- pentru a se preveni incalzirea excesiva si uzura accelerata a cuprelor de frecare. In plus, potrivit inventiei, compozitia variabila gradual a stratului tribologic, asigura cumularea sinergica a caracteristicilor materialelor componente pe intreaga grosime a stratului tribologic.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia o constituie imbunatatirea proprietatilor tribologice a pieselor metalice supuse frecarii (*imbunatatirea rezistentei la uzura a cuprelor de frecare*) prin utilizarea unor metode de realizare in vid a straturilor tribologice complexe cu componitie variabila gradual, din 2-5 tipuri de materiale (*uzual si optim din 3-4 materiale*) simple sau compuse, care asigura cele 5 proprietati complementar-cumulative ale materialelor necesare conform inventiei pentru realizarea acoperirilor tribologice graduale si complexe (*1-duritate mare; 2-tenacitate/ compresibilitate ridicata; 3-stabilitate termica si chimica ridicata; 4-coeficient de frecare cat mai redus; 5-aderenta la substrat ridicata*) si permit realizarea straturilor subtiri tribologice graduale si complexe intr-o mare diversitate cu reducerea uzurii acestora, atat pentru sarcini de apasare ridicate a cuprelor de frecare cat si pentru cele mai diferite medii de lucru.

Materialele de realizare in vid a straturilor tribologice graduale si complexe pentru acoperirea obiectelor metalice supuse frecarii, conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca folosesc cele mai performante metode de depunere a straturilor subtiri in vid, de tip "Physical Vapor Deposition-PVD" (*pulverizarea magnetron standard sau reactiva in cc, cc-pulsat si RF*), sau "Ionized PVD" (*evaporarea in arc catodic standard sau filtrata; evaporarea prin ablatie laser; pulverizarea magnetron ionizata, -ca metode de placare ionica cu un grad de ionizare a materialului de depunere de peste 90%*) pentru realizarea intr-un singur ciclu tehnologic a unui strat tribologic complex cu componitie variabila gradual, din 2-5 materiale cu proprietati tribologice complementar-cumulative.

Potrivit inventiei, metodele fizice utilizate pentru depunerea in vid a straturilor subtiri graduale si complexe cu proprietati tribologice imbunatatite, precum: Pulverizarea Magnetron Standard/ Reactiva in cc; cc-pulsat; sau RF, ca metode tip "PVD" si: Pulverizarea Magnetron in Impuls de Mare Putere (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*); Evaporarea in Arc Catodic Standard sau Filtrata (*Filtered Catodic Arc Evaporation*) si Depunerea cu Laser Pulsat (*Pulsed Laser Deposition-PLD*), ca metode tip "Ionized PVD" asigura indeplinirea a 3 conditiilor de baza impuse straturilor tribologice graduale si complexe: 1-aderenta buna la substrat; 2-porozitate cat mai scaduta si 3-compozitie variabila

Potrivit inventiei, materialele din compozitia straturilor tribologice complexe si graduale trebuie sa aibe, sau sa asigure, parcial sau in totalitate, urmatoarele 5 proprietati complementar-cumulative maximale, esentiale si distincte ale straturilor tribologice graduale si complexe: **1. aderenta buna la substrat; 2. tenacitate/ compresibilitate ridicata; 3. duritate mare; 4. stabilitate termica si chimica ridicata; 5. coeficient de frcare redus.**

Cele 5 proprietati tribologice esentiale si complementar-cumulative, pe care trebuie sa le indeplineasca sau sa le asigure materialele utilizate pentru realizarea acoperirilor tribologice graduale si complexe, pot fi indeplinite potrivit inventiei: **teoretic de grupuri de 5 materiale**, care indeplinesc individual cele 5 proprietati complementar-cumulative maximale, dar **practic si optim** (*din punct de vedere tehnologic si de costuri de realizare*) **de grupuri de 3 sau 4 materiale**, deoarece anumite materiale asigura/ indeplinesc mai multe cerinte din cele 5 cerinte de baza ale materialelor tribologice prezentate anterior (*de exemplu: materialele metalice cu structura metalica asigura atat aderenta buna la substraturile metalice cat si duritate si tenacitate ridicata; materialele cu structura ionica sau cu structura de tip diamant duritate mare, dar si stabilitate chimica si termica buna, asa dupa cum se vede si din figura 1*), iar aderenta la substrat se imbunatateste prin utilizarea metodelor PVD si IPVD utilizate.

Materialele care au proprietatile de mai sus pot fi materialele chimice simple, (*din Tabelul Periodic al elementelor*), dar pot fi si materiale complexe, ale caror proprietati sunt strict legate de tipul de legatura chimica dintre componentele constitutive ale acestora, asa cum se prezinta in Figura 1-Triunghiul legaturilor chimice si al proprietatilor complementar-cumulative, pentru principalele materiale cu utilizari in realizarea acoperirilor tribologice.

Prin efectul sinergic cumulative al proprietatilor pentru materialele alese pentru cele 2-5 materiale componente din compozitia stratului tribologic gradual si complex (*cu concentratii variabile gradual in grosimea stratului tribologic*), se asigura imbunatatirea proprietatilor tribologice ale couplelor de frcare in diferite medii de lucru si la diferite sarcini de apasare.

Alegerea numarului de materiale (2; 3; 4 sau 5 materiale) din compozitia straturilor tribologice graduale si complexe se face potrivit inventiei pe baza complementaritatii proprietatilor acestora (*prezentata in Fig. 1*) si al costurilor de realizare, dar tinand cont si de:

- 1-conditiile de mediu ale couplei de frcare (*temperatura, presiune, umiditate, etc.*),
- 2-sarcina de apasare a couplei de frcare.

Avantajele esentiale ale utilizarii straturilor tribologice graduale si complexe, din 2-5 materiale cu proprietati complementar-cumulative conform inventiei sunt:

1. realizarea de multistraturi tribologice cu proprietati imbunatatite, ce sunt obtinute prin cumularea sinergica a proprietatilor materialelor componente (**2-5 materiale**): duritate ridicata, tenacitate si compresibilitate buna, rezistenta la coroziune si la oxidare termica ridicata, coeficient de frcare cat mai redus,
2. realizarea intr-un singur ciclu de lucru a straturilor tribologice din 2-5 materiale cu variaie graduala, folosind metodele nepoluante si eficiente economic de tip PVD sau IPVD si o instalatie dotata cu 2-5 surse de depunere a straturilor subtiri in vid (*catozi Penning de pulverizare; Catozi de evaporare in arc electric sau tinte de pulverizare in PLD*), ce permit realizarea de straturi tribologice complexe, lipsite de porozitate, cu o buna aderenta si de compozitia dorita,
3. realizarea de acoperiri tribologice cu coeficient de frcare ultrascazut ($CF \leq 0,05$)
4. realizarea de acoperiri tribologice cu un domeniu functional foarte larg de temperaturi de lucru: de la -188°C pana la 1316°C
5. realizarea de straturi tribologice cu proprietati imbunatatite la: uzura; conditii de mediu dure (*temperatura, umiditate, presiune*) si sarcini de apasare ridicate.

Potrivit inventiei, pentru realizarea straturilor subtiri graduale si complexe, cu proprietati tribologice imbunatatite se utilizeaza:

- metode fizice de depunere a straturilor subtiri in vid, precum: Pulverizarea Magnetron Standard/ Reactiva in cc; cc-pulsat; sau RF, ca metode tip "PWD" si: Pulverizarea Magnetron in Impuls de Mare Putere (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*); PLD sau

28-12-2012

Evaporarea in Arc Catodic Standard/ Filtrat (*Standard Filtered Catodic Arc Evaporation*), ca metode tip "Ionized PVD", ce asigura indeplinirea a 3 conditii de baza impuse acestor straturi: 1-aderenta buna la substrat; 2-porozitate cat mai scazuta; 3- componitie variabila,

- materiale care indeplinesc/asigura total sau parcial urmatoarele proprietati complementar-cumulative maximale: 1. aderenta buna la substrat; 2. tenacitate ridicata; 3. duritate ridicata; 4. stabilitate termica si chimica ridicata; 5. coeficient de frecare redus.

Potrivit inventiei, alegerea materialelor cu proprietatile complementar-cumulative enumerate anterior pentru realizarea acoperirilor tribologice graduale si complexe se face:

1. pentru materialele simple (*metale sau nemetale*), din Tabelul Periodic al elementelor (*precum Al, Ti, W, Mo, C, Si, etc.*), pe baza proprietatilor fizice si chimice ale acestora
2. pentru materialele complexe/compuse, pe baza legaturilor chimice si a proprietatilor predominante ale acestora, prezентate schematic si sintetic in **Figura-1** (*Triunghiul legaturilor chimice si al proprietatilor complementar-cumulative pentru principalele materiale complexe, cu utilizari in realizarea acoperirilor tribologice*).

Alegerea materialelor pentru realizarea acoperirilor tribologice multiple (*simple sau compuse*) potrivit inventiei se face pe baza proprietatilor complementar-cumulative, prezентate anterior, dar tinand cont si de:

- a) conditiile de mediu ale couplei de frecare: temperatura; umiditate; presiune; prezenta gaze corozive, etc..
- b) sarcina de apasare a couplei de frecare.
- c) pretul de cost al materialului utilizat si al metodei de realizare a acoperirii.

Potrivit inventiei, aderenta la substrat, porozitatea cat mai redusa si componitie variabila a stratului tribologic gradual si complex este asigurata prin utilizarea metodelor tip PVD, dar mai ales a celor tip IPVD, care prin energia ridicata a particulelor in timpul depunerii asigura pelicule foarte dense (*lipsite de porozitate*) si cu o foarte buna aderenta

Pulverizarea de tip magnetron este metoda cea mai potrivita pentru depunere simultana sau succesiva, in concentratiile si componitiile dorite si cu o buna aderenta la substrat a straturilor tribologice subtiri, graduale si complexe, ce fac obiectul prezentei inventii.

Pulverizarea magnetron cu ionizare (*Ionized 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 aderenta imbunatatita la substrat.

Metoda si materialele de realizare in vid a straturilor subtiri complexe, cu proprietati tribologice pentru acoperirea obiectelor metalice supuse frecarii, conform inventiei inlatura dezavantajele mentionate prin aceea ca foloseste metodele clasice de depunere a straturilor subtiri in vid, tip "Physical Vapor Deposition"-PVD (*pulverizarea magnetron standard sau reactiva; evaporarea termica, etc.*), sau Ionized PVD (*evaporarea in arc catodic-CAE; pulverizarea magnetron ionizata-HPIMS, evaporarea prin ablatie laser-PLD, etc.*) pentru realizarea intr-un singur ciclu tehnologic a unui strat tribologic complex, din toate cele 2-5 tipuri de materiale cu proprietati tribologice complementar-cumulative, in concentratie variabila in mod gradual (*crescator si/sau descrescator*), pentru a se asigura duritate si tenacitate ridicata cu o buna aderenta la substrat, combinata cu o tenacitate si duritate ridicata in prima parte a stratului tribologic si o stabilitate termica si chimica ridicata combinata cu un coeficient de frecare cat mai scazut catre partea exterioara a stratului tribologic.

Prin efectul sinergic cumulativ al proprietatilor pentru materialele alese se asigura imbunatatirea proprietatilor tribologice ale capitelor de frecare in diferite medii de lucru si la diferite sarcini de apasare.

Alegerea materialelor complexe cu proprietati complementar-cumulative enumerate anterior pentru realizarea acoperirilor tribologice, sau care sa asigure aceste proprietati se face

potrivit inventiei pe baza legaturilor chimice, respectiv a proprietatilor tribologice ale acestora, prezentata schematic in **Figura 1**, denumita Triunghiul legaturilor chimice si al proprietatilor complementar-cumulative, pentru principalele materiale compuse, cu utilizari in realizarea acoperirilor tribologice.

Potrivit inventiei, cele 5 proprietati tribologice complementar-cumulative maximale ale materialelor utilizate pentru realizarea acoperirilor tribologice graduale si complexe, pot fi indeplinite:

- partial, potrivit inventiei de grupuri de 2 sau 3 materiale la costuri tehnologice mai reduse, dar pentru conditii de mediu mai putin dure si sarcini de lucru mai reduse,
- in totalitate si in mod optim (*din punct de vedere: al conditiilor de mediu si al sarcinii de apasare a cuplei de frecare, precum si al costurilor pentru materiale si de realizare tehnologica*) de grupuri de cate 4 materiale, sau la costuri mult mai ridicate de grupuri de cate 5 materiale, astfel:

1. Aderenta buna la substraturile metalice este asigurata de:

- a) materialele metalice precum Ti, W, Al, etc.
- b) materialele compuse cu legatura metalica, precum: TiN, TiC, TiCN, WC, CrN, etc.

2. Tenacitate si compresibilitate ridicata poate fi asigurata potrivit inventiei de:

- a) materialele compuse cu legatura metalica, precum: TiN, TiC, TiCN, WC, CrN, etc.
- b) PTFE, C, etc.
- c) materialele compuse cu legatura metalica, dopate cu PTFE

3. Duritatea ridicata poate fi asigurata de:

- a) materiale compuse cu legatura covalenta si structura de tip diamant, pe baza de bor: carbonitrura de bor cubica_c-BC₂N (76 GPa), nitrura de bor cubica_c-BN (45-50 GPa), diborura de magneziu si aluminiu, cunoscuta si sub numele de materialul BAM_AlMgB₁₄+TiB₂ (40-46 GPa), carbura de bor_B₄C (30 GPa), tetraborura de wolfram_WB₄ (36-40 GPa); diborura de osmu OsB₂ (37 GPa); diborura de titan_TiB₂ (30-33 GPa); etc.
- b) alte materiale covalente dure cu structura de tip diamant: SiC; CN; AlN, etc.
- c) nanocompozitele (nc) de tipul: nc-MeN/a-Si₃N₄ (Me = Ti, V); nc-TiN/a-BN/a-TiB₂, sau nc-(Ti_{1-x}Al_x)N/a-Si₃N₄ ce asigura microduritati H ≥ 50 GP.
- d) carburile si nitrurile materialelor tranzitionale (TiN, TiC, TiCN, etc.), ce asigura microduritati Vickers: 20 GPa ≤ HV ≤ 35 GPa.

4. Stabilitatea termica si chimica ridicata la temperaturi inalte poate fi asigurata de:

- a) materialele cu legatura chimica ionica, precum: Al₂O₃, ZrO₂, Y₂O₃; etc.
- b) porozitatea redusa a peliculelor depuse prin metodele recomandate, tip PVD/ IPVD.

5. Coeficientul de frecare redus este asigurat de:

- a) 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: MX₂ (M = Mo/W si X= S/ e/Te), precum: MoS₂ cu CF= 0,06 static si 0,15 dinamic si WS₂, cu CF_{static}= 0,03 si CF_{dinamic}= 0,07, etc.
- b) Compusii MX₂+Me; MX₂+C; MX₂+C+M (conform cererilor de brevet ale autorilor acestui articol inregistrate la OSIM cu numerele: A/00621; 00622; 00623 in 30.06.2011).
 - c) 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 ...0,1/0,5
 - d) Carburile si nitrurile metalelor tranzitionale, precum: TiN cu CF=0,4; TiCN cu CF=0,3; TiAlN cu CF=0,35; etc.
 - e) Borura de magneziu si aluminiu (**AlMgB₁₄**), cunoscuta si sub denumirea de **BAM** este un compus chimic (*aliaj ceramic*) din aluminiu, magneziu si bor, care deplus impreuna cu diborura de titan (**TiB₂**) asigura unul din cei mai scazuti coeficienti de

frecare dinamici ($CF=0,02$), dar si o duritate foarte mare (40-46 GPa) intre materialele cunoscute, dupa diamant, carbonitrura de bor cubica ($c\text{-}BC_2N$) si nitrura de bor cubica ($c\text{-}BN$)

- f) Teflonul (*Poli-Tetra-Fluor-Etilena = PTFE*) - ca marca comerciala DuPont- cu coeficientul de frecare de 0,05-0,08 si temperatura maxima de lucru de 288 °C.

Pentru straturile tribologice graduale si complexe din 2-5 materiale cu proprietati complementar-cumulative si concentratie variabila, potrivit inventiei cele 2-5 materiale se depun intr-un singur ciclu tehnologic prin depuneri simultane, intr-o instalatie dotata cu minim 2-5 surse de pulverizare de tip magnetron, sau 2-5 surse de evaporare de tip arc catodic (*eventual filtrat*), sau ablatie laser-PLD, ce utilizeaza metode tip "Physical Vapor Deposition" (*pulverizare magnetron standard/ de tip reactiv, in cc. RF, sau cc pulsat*) sau metode tip "Ionised Physical Vapor Deposition" (*pulverizarea magnetron standard sau de tip reactiv, in impuls de mare putere, evaporarea in arc catodic filtrat- care sunt in fapt metode de placare ionica, datorita gradului ridicat de ionizare a materialului de depunere de peste 90%*).

Variatia concentratiei celor 2-5 materiale in raport cu grosimea stratului tribologic se alge astfel incat sistemul in ansamblu sa indeplineasca total sau parcial cele 5 proprietati complementar-cumulative maximale ale straturilor tribologice prezentate anterior, la diferite costuri tehnologice de realizare.

Din multitudinea de combinatii de materiale care satisfac total sau parcial proprietatile complementar-cumulative necesare pentru realizarea straturilor tribologice graduale si complexe din 2-5 materiale, pentru diferite medii de lucru si sarcini de apasare si la diferite costuri tehnologice de realizare, se dau mai jos cateva exemple semnificative:

- grupuri de cate 5 materiale care satisfac in totalitate cele 5 proprietati complementar-cumulative maximale: $Ti+c/h_BN + Al_2O_3+C+WS_2$; $Al+TiN+BCN+Y_2O_3+C+MoS_2$; $W+TiCN+WB_4+ZrO_2+WS_2$; etc. - pentru realizarea straturilor tribologice pentru sarcini de lucru mari si conditii de mediu dure, la costuri tehnologice foarte ridicate,
- grupuri de cate 4 materiale care satisfac in totalitate cele 5 proprietati complementar-cumulative maximale: $TiN+Al_2O_3+C+WS_2$; $TiAlN+BN+Al_2O_3+WS_2$; $TiC+BAM+C+WS_2$; etc. - pentru realizarea straturilor tribologice pentru sarcini de lucru mari si conditii de mediu dure la costuri tehnologice ridicate,
- grupuri de cate 3 materiale care satisfac parcial sau chiar total cele 5 proprietati complementar-cumulative maximale: $TiN+Al_2O_3+WS_2$; $TiCN+BN+WS_2$; $TiAlN+C+WS_2$; etc.- pentru realizarea straturilor tribologice pentru sarcini de lucru medii si conditii de mediu mai putin dure la costuri tehnologice optime/acceptabile,
- grupuri de cate 2 materiale care satisfac parcial cele 5 proprietati complementar-cumulative maximale: $TiN+WS_2$; $TiCN+WS_2$; $TiAlN+MoS_2$; $C+WS_2$; etc. - pentru realizare de straturi tribologice pentru sarcini de lucru mai reduse si conditii de mediu mai blande cu costuri reduse.

Din multitudinea de combinatii posibile de: numar si tip de materiale utilizabile (simple sau complexe); metode de depunere a straturilor subtiri in vid (tip PVD sau IPVD); tipuri de variatie a concentratiei celor 2-5 materiale pe intreaga grosime a stratului tribologic gradual si complex, se dau mai jos 22 de exemple semnificative de realizare potrivit inventiei a acestor straturi tribologice graduale si complexe care satisfac parcial sau in totalitate cele 5 cerinte complementar-cumulative maximale (vezi Fig. 2; 3; 4 si 5) si care folosesc:

1. Pulverizarea Magnetron Standard/Reactiva - ca metoda de depunere a straturilor subtiri in vid si care asigura: porozitate redusa a pelliculei depuse; aderenta buna la substrat si concentratia dorita pentru materialele utilizate;
2. Grupuri de cate: **2 materiale** ($TiCN+WS_2$)- cu diferite tipuri de variatie a concentratiei- vezi Figura 2-a; b) **3 materiale** ($TiN+Al_2O_3+WS_2$) - cu diferite tipuri de variatie a concentratiei-vezi Fig. 3-a; b; c; d); **4 materiale** ($TiN+C+Al_2O_3+WS_2$)- cu un singur pachet din 4 materiale -- vezi Fig. 4 - a ... f, sau cu 2 pachete a cate 2 materiale fiecare - vezi Fig. 4-g; h) si **5 materiale** ($Ti+BN+Al_2O_3+C+WS_2$)-cu diferite tipuri de variatie a

*Hil
M*

concentratiei – vezi Fig. 5-a... f, sau cu 2 pachete a 2-3 materiale fiecare-vezi Fig. 5-g;h), ce indeplinesc total sau parțial cele 5 proprietăți complementar-cumulative maximale, necesare materialelor utilizate pentru realizarea straturilor tribologice graduale și complexe, la diferite costuri tehnologice și pentru diferite medii sau sarcini de lucru.

Potrivit inventiei, alegerea numărului de materiale și a tipului de variație a concentrației acestora (*din cele 22 de tipuri prezentate ca exemple în Figurile 2-5, sau și din alte tipuri de variație de concentrație ce se pot realiza tehnologic*) pentru realizarea straturilor tribologice graduale și complexe se face funcție de: costurile materialelor și de realizare tehnologică; condițiile de mediu (*temperatura, presiune, umiditate, prezenta gaze corozive*) și de presiune în care lucrează cupla de frecare.

Cele 22 de tipuri reprezentative de straturi tribologice graduale și complexe, prezentate ca exemple în Figurile 2; 3; 4 și 5 și realizate din 2; 3; 4 sau 5 materiale, utilizează variații liniare a concentrației materialelor în compozitia, respectiv în adâncimea acestora (*din motive de costuri tehnologice și de evitare a dificultatilor tehnologice de realizare a altor tipuri de variații*) și pot fi grupate în 6 categorii:

1. Straturile tribologice cu compozitie graduală și complexă din 2 materiale, prezentate în Fig. 2-a; b, care potrivit inventiei utilizează 2 materiale din categoriile prezentate anterior și care asigură cel puțin 2 din cele 5 proprietăți complementar-cumulative impuse acestora: a. coeficient de frecare redus (WS_2 ; MoS_2 ; C; PTFE, BAM, etc.) și b. aderența bună la substrat (Ti , Al, etc.), sau duritate și tenacitate ridicată (TiN ; TiC ; $TiCN$; $TiAlN$, etc.),

2. Straturile tribologice cu compozitie graduală și complexă din 3 materiale, prezentate în Fig. 3-a ... d, care potrivit inventiei utilizează 3 materiale din categoriile prezentate anterior și care asigură cel puțin 3 din cele 5 proprietăți complementar-cumulative impuse: a. coeficient de frecare redus (WS_2 ; MoS_2 ; C; PTFE, BAM, etc.); b. aderența bună la substrat și tenacitate ridicată (TiN ; TiC ; $TiCN$; $TiAlN$, etc.) c. duritate ridicată (BN ; $TiCN$, etc.)

3. Straturile tribologice cu compozitie graduală și complexă din 4 materiale într-un singur pachet, prezentate în Fig. 4-a ... f, care potrivit inventiei utilizează 4 materiale diferite ce asigură cel puțin 4 din cele 5 proprietăți complementar-cumulative impuse: a. coeficient de frecare redus (WS_2 ; MoS_2 ; C; PTFE, BAM, etc.); b. aderența bună la substrat și tenacitate ridicată (TiN ; TiC ; $TiCN$; $TiAlN$, etc.); c. duritate ridicată (BN ; $TiCN$, etc.); d. rezistența la oxidare la temperaturi înalte și la coroziune (Al_2O_3 ; Y_2O_3 , ZrO_2 ; hBN , etc.)

4. Straturile tribologice cu compozitie graduală și complexă din 4 materiale în două pachete a căte 2 materiale diferite, prezentate în Fig. 4-g; h, care potrivit inventiei utilizează 4 materiale în 2 pachete a căte 2 materiale diferite, ce asigură cel puțin 4 din cele 5 proprietăți complementar-cumulative impuse: a. coeficient de frecare redus (WS_2 ; MoS_2 ; C; PTFE, BAM, etc.); b. aderența bună la substrat și tenacitate ridicată (TiN ; TiC ; $TiCN$; $TiAlN$, etc.); c. duritate ridicată (BN ; $TiCN$, etc.); d. rezistența la oxidare la temperaturi înalte și la coroziune (Al_2O_3 ; Y_2O_3 , ZrO_2 ; hBN , etc.)

5. Straturile tribologice cu compozitie graduală și complexă din 5 materiale într-un singur pachet, prezentate în Fig. 5-a ... f, care potrivit inventiei utilizează 5 materiale diferite ce asigură toate cele 5 proprietăți complementar-cumulative impuse: a. coeficient de frecare redus (WS_2 ; MoS_2 ; C; PTFE, BAM, etc.); b. aderența bună la substrat; c. tenacitate ridicată (TiN ; TiC ; $TiCN$; $TiAlN$, etc.); d. duritate ridicată (BN ; $TiCN$, etc.); e. rezistența la oxidare la temperaturi înalte și la coroziune (Al_2O_3 ; Y_2O_3 , ZrO_2 ; hBN , etc.)

6. Straturile tribologice cu compozitie graduală și complexă din 5 materiale în două pachete a căte 3 materiale (2 diferite și unul comun), prezentate în Fig. 5-g; h, care potrivit inventiei utilizează 5 materiale în 2 pachete a căte 2 sau 3 materiale diferite, ce asigură toate cele 5 proprietăți complementar-cumulative impuse: a. coeficient de frecare redus (WS_2 ; MoS_2 ; C; PTFE, BAM, etc.); b. aderența bună la substrat; c. tenacitate ridicată (TiN ; TiC ; $TiCN$; $TiAlN$, etc.); d. duritate ridicată (BN ; $TiCN$, etc.); e. rezistența la oxidare la temperaturi înalte și la coroziune (Al_2O_3 ; Y_2O_3 , ZrO_2 ; hBN , etc.)

REVENDICARILE INVENTIEI

Materiale si metode de realizare in vid a straturilor tribologice graduale si complexe, pentru acoperirea obiectelor metalice supuse frecarii

1. Materiale de realizare a straturilor tribologice graduale si complexe, caracterizate prin aceea ca sunt realizate din 2 ... 5 materiale diferite cu o variatie graduala liniar a concentratiei acestora pe intreaga grisime a stratului subtire sau pachetului din componenta acestuia, asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile 2; 3; 4 si 5.
2. Materiale de realizare a straturilor tribologice graduale si complexe, caracterizate prin aceea ca asigura/indeplinesc partial sau in intregime cele 5 proprietati/esentiale ale straturilor tribologice graduale si complexe: **1. aderenta buna la substrat; 2. tenacitate/ compresibilitate ridicata; 3. duritate mare; 4. stabilitate termica si chimica ridicata; 5. coeficient de frecare redus.**
3. Materiale de realizare a straturilor tribologice graduale si complexe, caracterizate prin aceea ca pot fi materiale simple (*metale sau nemetale*) din Tabelul Periodic al elementelor (*precum Al, Ti, W, Mo, Cr, C, Si, etc.*), sau materiale compuse cu legaturi chimice metalice, ionice sau covalente, asa cum sunt cele prezентate in Figura 1 si care sunt disponibile comercial ca tinte de pulverizare/evaporare, sau care sunt obtinute ca materiale compuse in procese reactive de depunere a straturilor subtiri in vid prin metode tip PVD-reactiv sau IPVD-reactiv (*Pulverizare Magnetron de tip reactiv in: cc, cc-pulsat, sau RF, sau Pulverizare Magnetron de tip reactiv in impuls de mare putere; Depunere cu laser pulsat, etc.*) din elementele chimice simple ale Tabelului Periodic al elementelor.
4. Materiale de realizare a straturilor tribologice graduale si complexe, conform revendicarilor 1; 2 si 3, caracterizate prin aceea ca alegerea celor 2-5 materiale constitutive ale stratului tribologic gradual si complex se face astfel incat acestea sa satisfaca partial sau total proprietatile complementar-cumulative ale materialelor componente, prezентate in revendicare 2, tinand cont de:
 - a. conditiile de mediu ale couplei de frecare: temperatura; umiditate; presiune; prezenta gaze corozive, etc.,
 - b. sarcina de apasare a couplei de frecare,
 - c. pretul de cost impus pentru realizarea stratului tribologic multiplu (*costurile materialelor si de realizare tehnologica a stratului tribologic*).
5. Materiale de realizare a straturilor tribologice graduale si complexe, conform revendicarii 4, caracterizate prin aceea ca au in componenta acestora grupuri de materiale cu: **2 componente**, precum: TiN+WS₂; TiCN+WS₂; TiAlN+MoS₂; C+WS₂, etc. - pentru realizarea de straturi tribologice pentru sarcini de lucru mai reduse si conditii de mediu mai blande, la costuri tehnologice reduse ; **3 componente**, precum: TiN+Al₂O₃+WS₂; TiCN+BN+WS₂; TiAlN+C+ WS₂, etc. - pentru realizarea straturilor tribologice pentru sarcini de lucru medii si conditii de mediu mai putin dure, la costuri tehnologice optime/acceptabile; **4 componente**, precum: TiN+Al₂O₃+C+WS₂; TiAlN+BN+Al₂O₃+WS₂; TiC+BAM+C+ WS₂; etc. – pentru realizarea straturilor tribologice pentru sarcini de lucru mari si conditii de mediu dure la costuri tehnologice ridicate, sau **5 componente**, precum: Ti+c/h BN+Al₂O₃+C+WS₂; Al+TiN+BCN+Y₂O₃+C+MoS₂; W+TiCN+ WB₄+ZrO₂+ WS₂; etc. – pentru realizarea straturilor tribologice pentru sarcini de lucru mari si conditii de mediu dure, la costuri tehnologice foarte ridicate, care satisfac partial sau total cele 5 proprietati complementar cumulative prezентate in revendicare 2.
6. Metoda de realizarea in vid a straturilor subtiri tribologice graduale si complexe din 2-5 materiale, conform revendicarilor 1-6, caracterizata prin aceea ca stratul tribologic gradual si complex este realizat intr-un singur ciclu tehnologic, intr-o instalatie pentru depuneri de straturi subtiri in vid, prevazuta cu 2-5 surse de depunere in vid a straturilor subtiri (*Magnetroane/Catozi Penning de Pulverizare, Catozi de evaporare in arc electric, Tinte PLD*), prin folosirea metodelor nepoluante si eficiente economic de tip: "**Physical Vapor**



Deposition-PVD" (*Pulverizare Magnetron Standard; Reacția în CC, CC pulsat sau RF*), sau mai ales "**Ionized PVD**" (*Pulverizare Magnetron în Impuls de mare putere - High Power Impuls Magnetron Sputtering; Depunerea cu Laser Pulsat - Pulsed Laser Deposition și Evaporare în Arc Electric standard sau Filtrate-Filtered/Standard Cathodic Arc Evaporation - ca metode de placare ionica*), ce asigura îndeplinirea a 3 condiții de baza impuse potrivit inventiei straturilor tribologice multiple: **1- aderența bună la substrat; 2- porozitate cat mai scazuta a stratului depus; 3-concentratie variabila a materialelor componente in compozitia stratului tribologic.**

7. Metoda de realizarea în vid a straturilor tribologice graduale și complexe, conform revendicarilor 1-5 și caracterizată prin aceea că proprietățile stratului tribologic depind de variația concentrației materialelor în compozitia stratului tribologic și sunt obținute prin cumularea sinergica a proprietăților complementar-cumulative ale materialelor utilizate.
8. Metoda de realizare în vid a straturilor tribologice graduale și complexe conform revendicarii 6 și caracterizată prin aceea că materialele lubrifiante de top (cu $CF < 0,05$, precum MoS_2 ; WS_2 ; C; BAM, etc.), sau compusi ai acestor materiale cu metalele (precum: Al, Ti, W, Ag, etc) sau combinații între materialele lubrifiante de top au întotdeauna concentrații maxime către exteriorul stratului tribologic și cu o descreștere liniară către substrat sau către mijlocul grosimii stratului tribologic.
9. Metoda de realizare în vid a straturilor tribologice graduale și complexe conform revendicarilor 1-5, caracterizată prin aceea că prin multitudinea de: numar si tipuri de materiale; variația compozițională a straturilor (*tipuri de variație a concentrației celor 2-5 materiale pe întreaga grosime a stratului tribologic gradual și complex*) și de metode de depunere a straturilor subtiri în vid ce pot fi utilizate, permite realizarea unei multitudini de tipuri de acoperiri tribologice, pentru diferite medii de lucru, sarcini de apasare ale couplelor de frecare și cu diferite costuri tehnologice de realizare.
10. Metoda de realizare în vid a straturilor tribologice graduale și complexe conform revendicarilor 1-5 și caracterizată prin aceea că multitudinea combinațiilor posibile permite realizarea de acoperiri tribologice pentru medii de lucru ale couplelor de frecare foarte diverse și dure, precum: atmosferă uscata/ umedă; medii lubrifiante lichide cu temperaturi extreme, vacuum, etc.

DESENELE INVENTIEI

Materiale si metode de realizare in vid a straturilor tribologice graduale si complexe, pentru acoperirea obiectelor metalice supuse frcarii

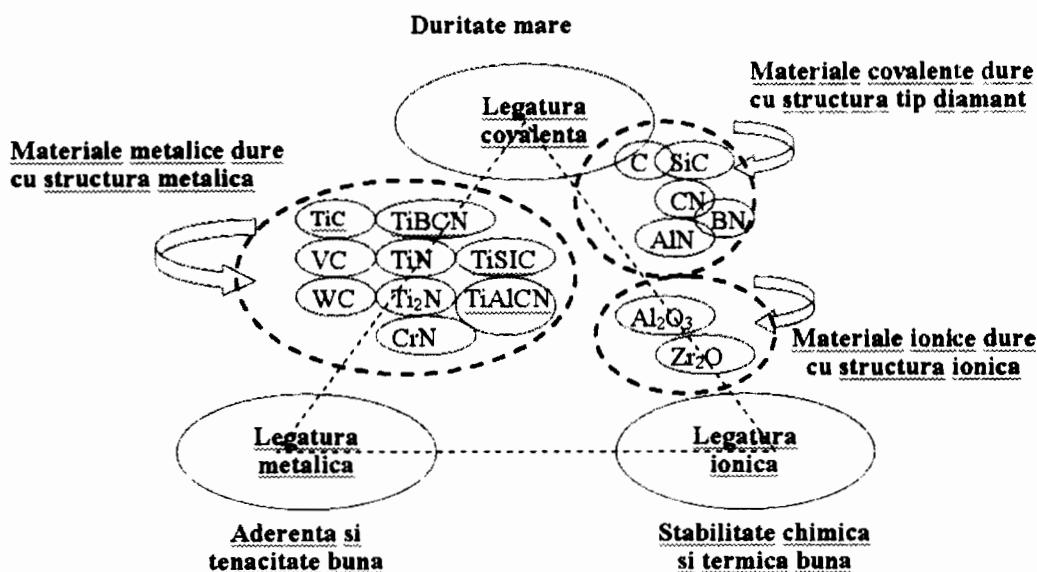


Figura 1 – Triunghiul legaturilor chimice si al proprietatilor complementar-cumulative, pentru principalele materiale compuse cu utilizari in realizarea acoperirile tribologice

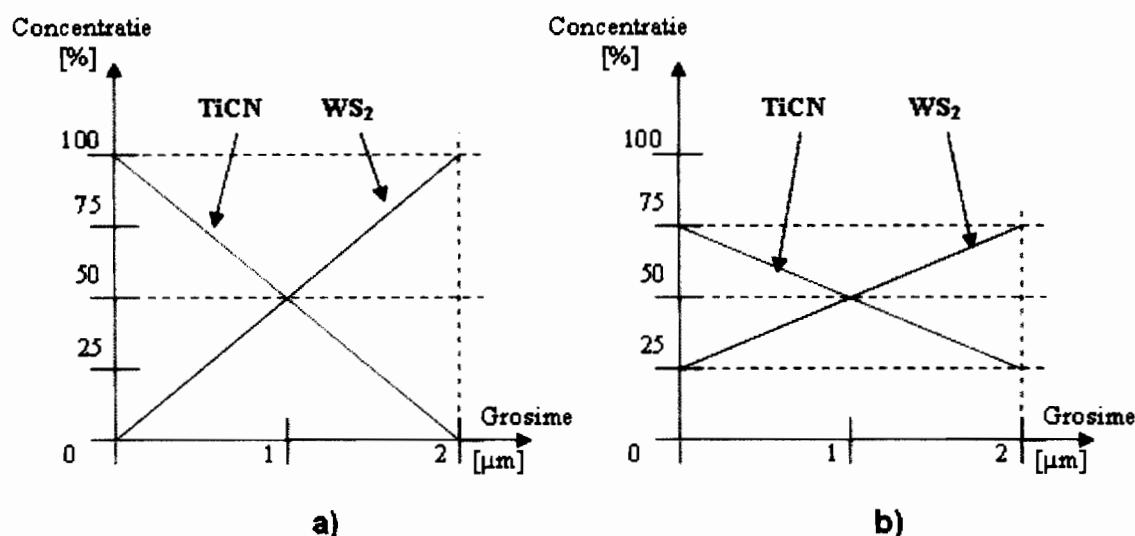


Figura 2 – Strat gradual si complex din 2 materiale

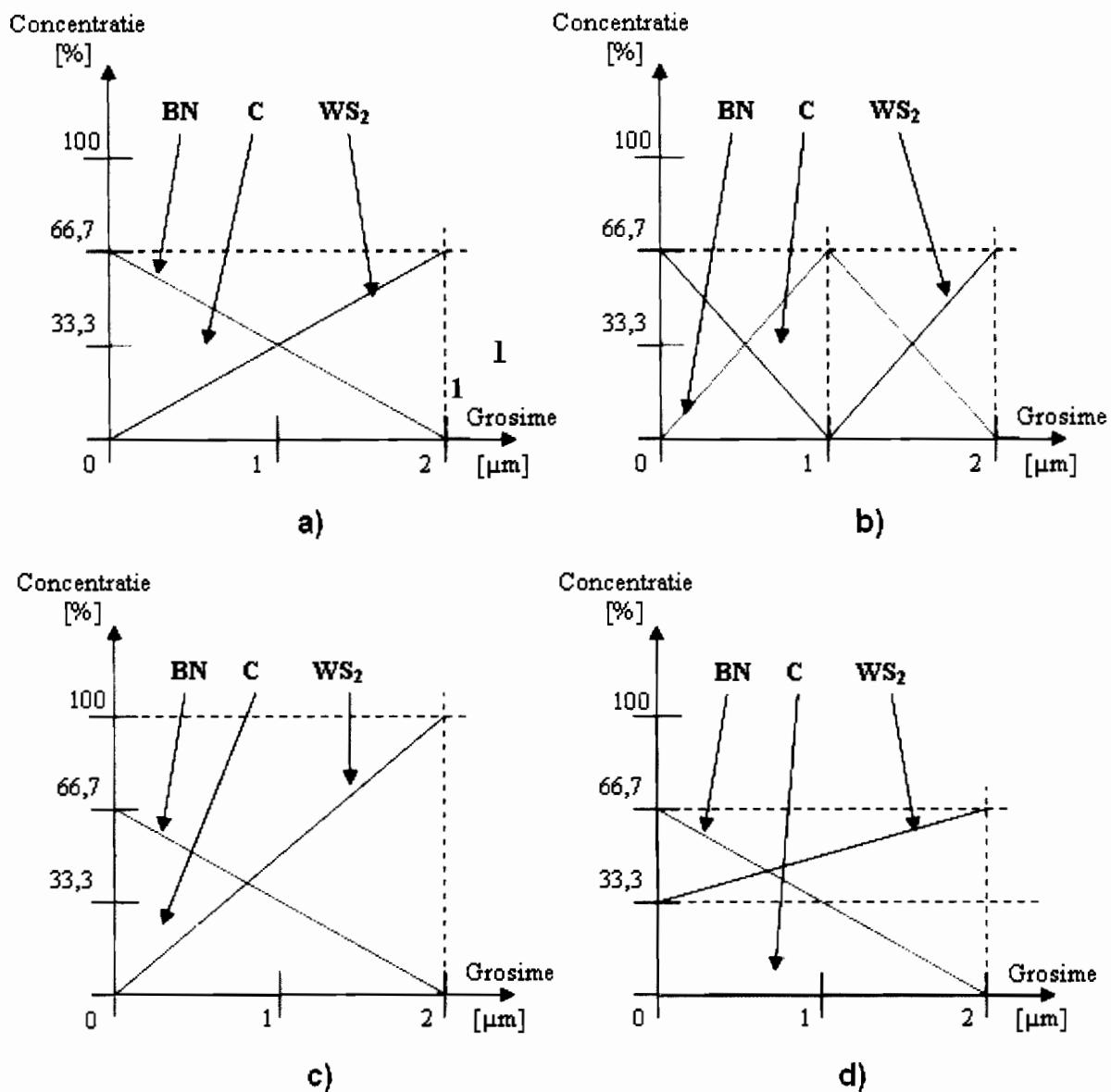
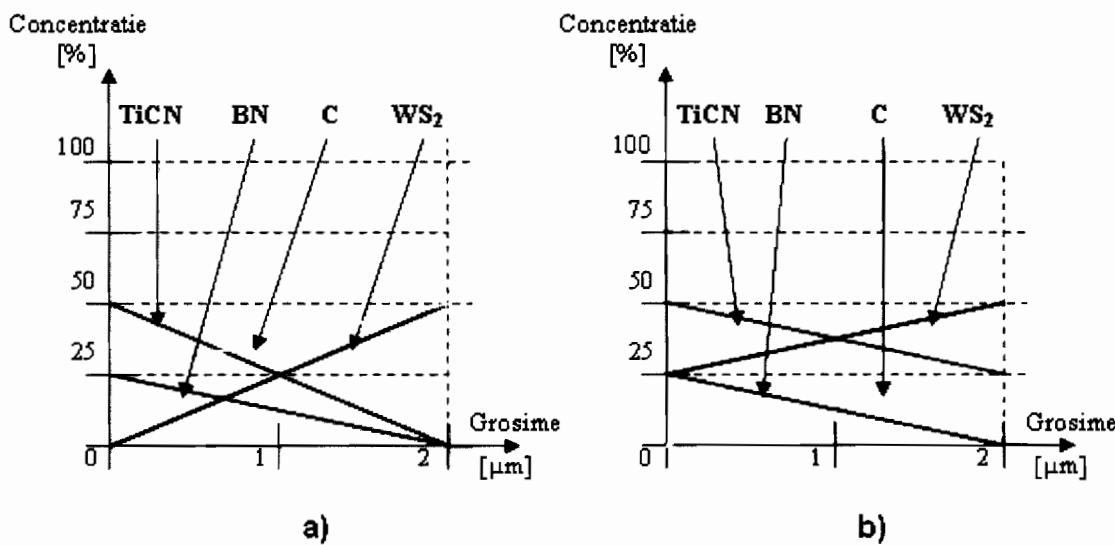
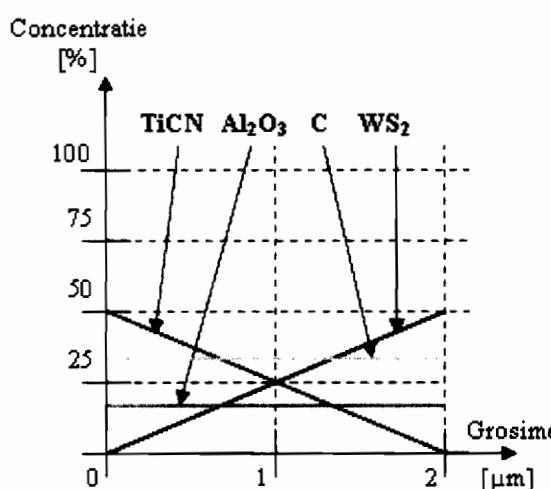
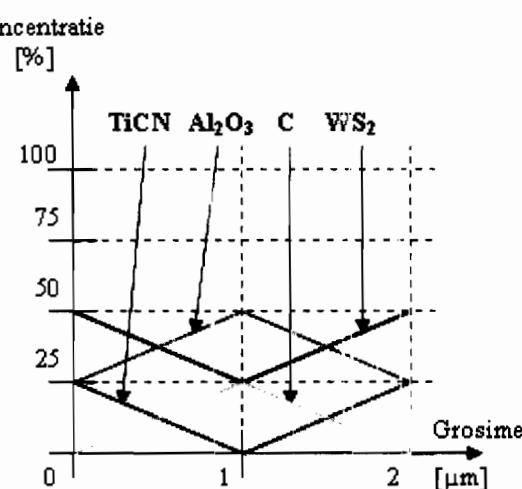


Figura 3 – Strat gradual si complex din 3 materiale

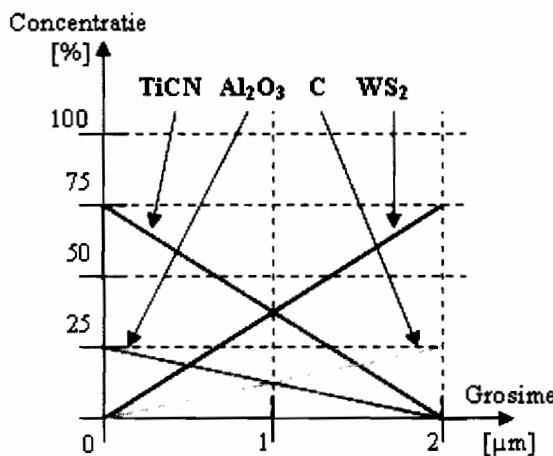




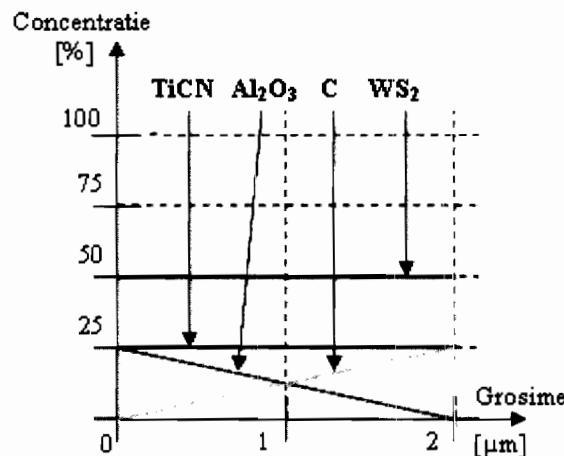
c)



d)

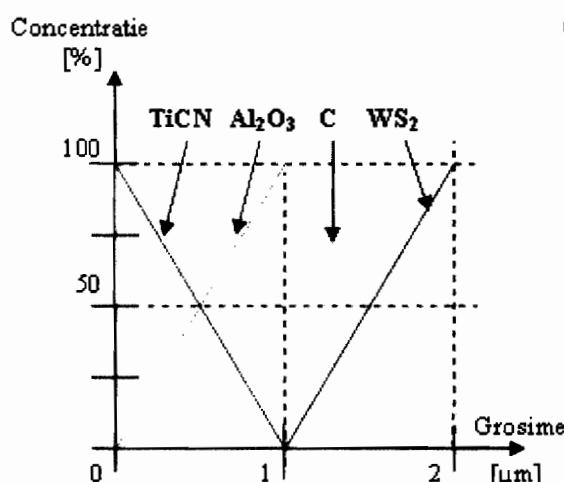


e)

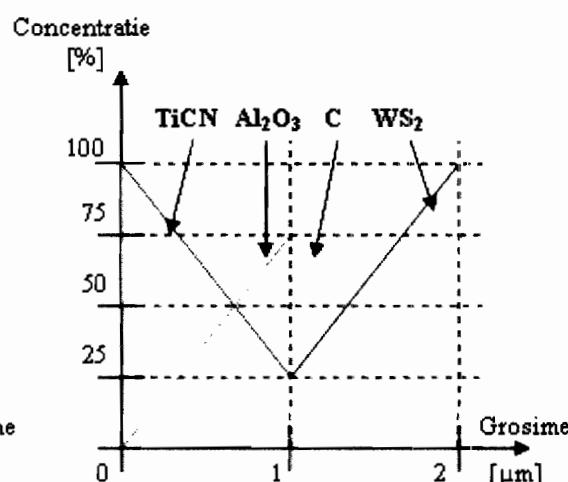


f)

Figura 4 – Strat gradual si complex din 4 materiale si un singur pachet



g)

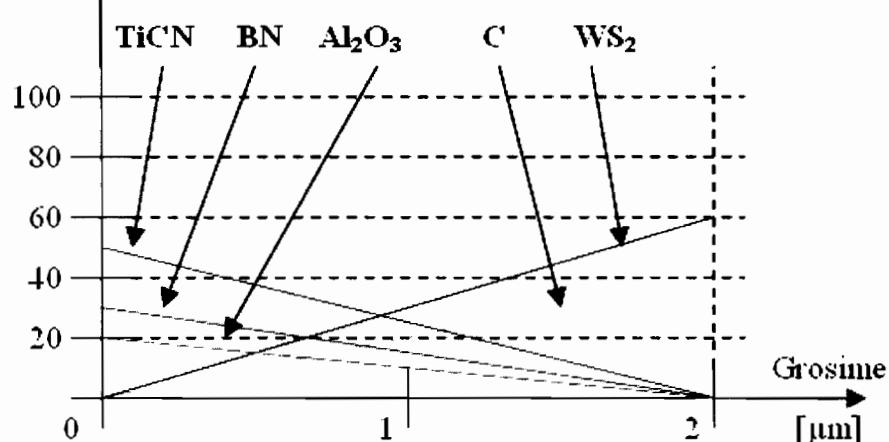


h)

Figura 4
Strat gradual si complex din 4 materiale cu 2 pachete de grosime egala (g/2),
a cate 2 materiale fiecare

Concentratie

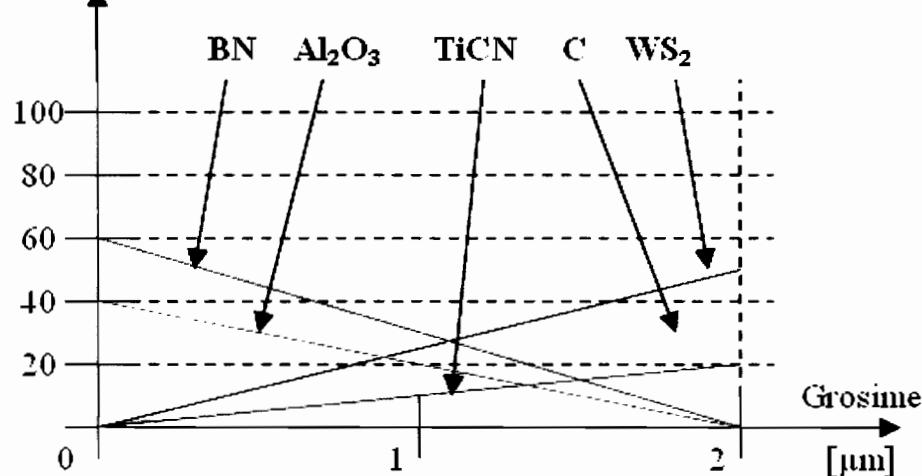
[%]



a)

Concentratie

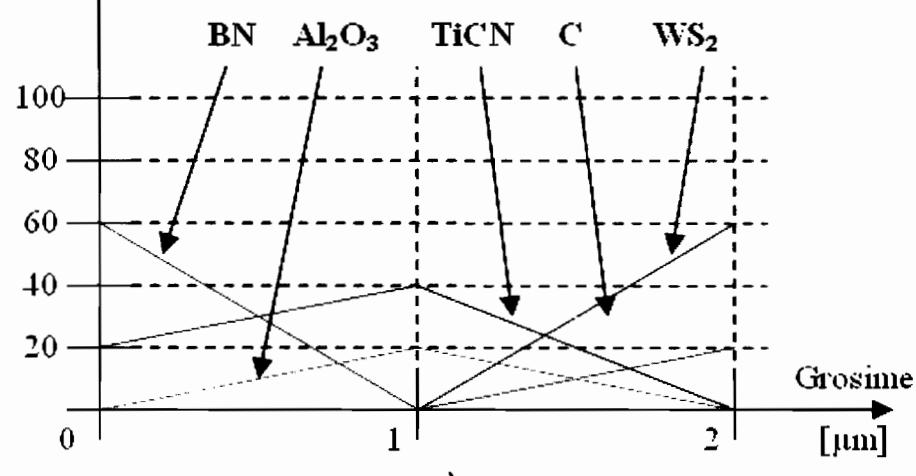
[%]



b)

Concentratie

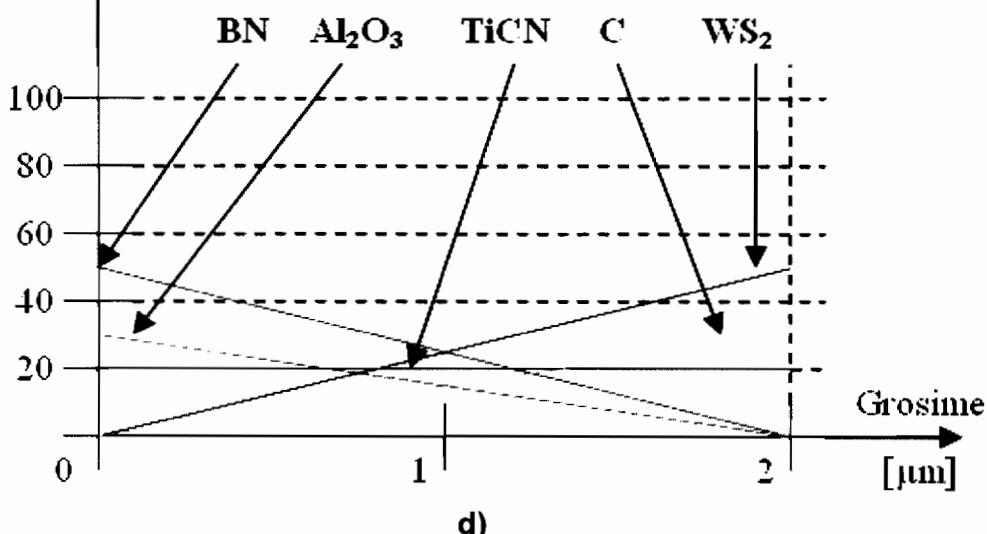
[%]



c)

Concentratie

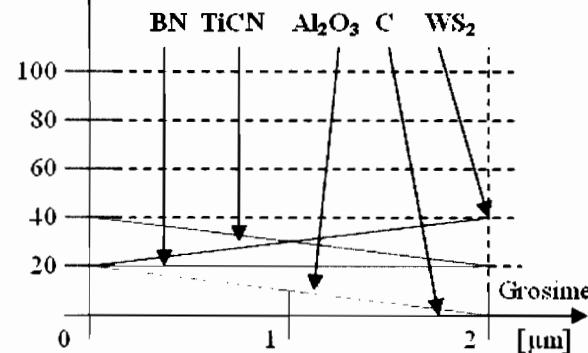
[%]



d)

Concentratie

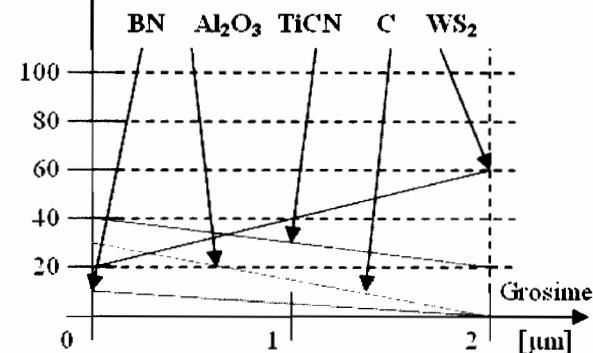
[%]



e)

Concentratie

[%]

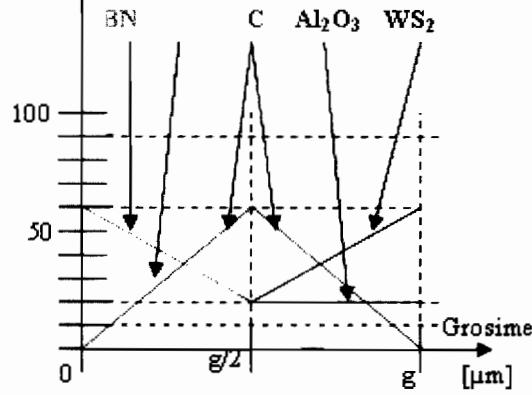


f)

Figura 5 – Strat gradual si complex din 5 materiale intr-un singur pachet

Concentratie

[%]



h)

g)

Figura 5–Strat gradual si complex din 5 materiale in doua pachete diferite cu grosime $g/2$ *Stef*