



(11) **RO 129650 B1**

(51) Int.Cl.
C23C 4/06 ^(2006.01);
C23C 14/35 ^(2006.01);
C10N 50/08 ^(2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **28/12/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/04/2017** BOPI nr. **4/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/07/2014 BOPI nr. **7/2014**

(73) Titular:
• **AEG PROGRESIV S.R.L.**,
STR. NUCȘOARA NR.6, BL.42, SC.E, ET.1,
AP.70, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **MATEESCU ALICE-ORTANSA**,
STR.ION MIHALACHE NR.187, BL.4, ET.6,
AP.28, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;

• **MATEESCU GHEORGHE**,
STR.NUCȘOARA NR.6, BL.42, SC.E, ET.1,
AP.70, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:
JPS 58164785 (A); JPH 0413507 (A);
US 6423419 B1; RO 128144 B1

(54) **MATERIAL ȘI PROCEDEU DE REALIZARE A UNOR
STRATURI TRIBOLOGICE COMPLEXE, PENTRU
ACOPERIREA UNOR OBIECTE METALICE SUPUSE
FRECĂRII**



RO 129650 B1

1 Invenția se referă la un procedeu pentru realizarea în vid a unor straturi subțiri
2 complexe, cu compoziție variabilă gradual și cu porozitate scăzută, și la un material obținut
3 prin acest procedeu.

4 Acoperirile tribologice realizate conform invenției pot avea aplicabilitate, în primul
5 rând, la fabricarea componentelor din industriile auto, aerospațială și militară, dar pot fi
6 utilizate și în multe alte domenii ale construcției de mașini.

7 Sunt cunoscute o multitudine de metode și de materiale pentru realizarea în vid a
8 acoperirilor complexe, cu proprietăți tribologice pentru cuplele de frecare, care se diversifică
9 continuu. Piese mecanice supuse frecării lucrează în medii diferite (atmosfera uscată sau
10 umedă, vacuum, medii lubrifiante lichide, etc.) și, pentru îmbunătățirea rezistenței la uzură,
11 sunt acoperite cu straturi subțiri tribologice, ce trebuie să aibă un coeficient de frecare - CF
12 (static și dinamic) cât mai redus și care să nu fie influențat negativ de anumiți factori ai
13 mediului de lucru (temperatură, umiditate, presiune, prezența gazelor corozive, etc.) sau de
14 sarcina de apăsare a cuplei de frecare. Aceste straturi trebuie să prezinte și: duritate ridicată
15 și tenacitate/compresibilitate bună (care să permită sarcini de lucru ridicate), rezistență la
16 coroziune și la oxidare termică la temperaturi înalte sau la prezența umidității în mediul de
17 lucru, și aderență la substrat cât mai ridicată. Sarcina de apăsare a cuplei de frecare și
18 factorii de mediu au o mare influență asupra cuplelor de frecare și reduc drastic durata de
19 utilizare a acestora. Spre exemplu, în vid, unde coeficientul de frecare al cuplelor de frecare
20 crește sensibil față de coeficientul de frecare în mediul ambiant, iar utilizarea lubrifianților
21 este drastic limitată, s-au dezvoltat acoperirile lubrifiante uscate (dry lubricant coatings), cu
22 un singur strat subțire sau cu straturi subțiri multiple.

23 Soluția radicală de reducere a frecării a constat mult timp din utilizarea lubrifianților
24 uscați cu coeficientul de frecare în aer față de oțel = $CF_{\text{static/dinamic}} < 0,1...0,4$, din care fac
25 parte:

26 - teflonul (Poli-Tetra-Fluor-Etilena = PTFE) - ca marcă comercială DuPont - cu
27 coeficientul de frecare de 0,05...0,08 și temperatura maximă de lucru de 288°C;

28 - compușii metalelor tranziționale din grupa a 6-a a tabelului periodic al elementelor
29 (Mo/W), cu materialele din grupa a 16-a a tabelului periodic (denumite "chalcogenide"),
30 precum sulful - S, Seleniul - Se și Telurul - Te, cu formula generală: MX_2 (M = Mo/W și X =
31 S/Se/Te). Cele mai utilizate materiale lubrifiante uscate din această categorie sunt bisulfura
32 de molibden (MoS_2) cu CF = 0,06 static și 0,15 dinamic, și bisulfura de wolfram (WS_2), cu
33 $CF_{\text{static}} = 0,03$ și $CF_{\text{dinamic}} = 0,07$;

34 - grafitul sau carbonul de tip diamant (Diamond Like Carbon-DLC), de tipul: a-C
35 (carbon amorf); a-C:H (carbon amorf hidrogenat); ta-C (carbon amorf tetraedral) sau ta-C:H
36 (carbon amorf hidrogenat, tetraedral), cu CF = 0,01...0,1/0,5;

37 - carburile și nitruurile metalelor tranziționale, precum: TiN cu CF = 0,4; TiCN cu CF
38 = 0,3; TiAlN cu CF = 0,35; CrN cu CF = 0,45;

39 - borura de magneziu și aluminiu ($AlMgB_{14}$), cunoscută și sub denumirea de BAM,
40 este un compus chimic (aliaj ceramic) din aluminiu, magneziu și bor, care, depus împreună
41 cu diborura de titan (TiB_2), asigură unul dintre cei mai scăzuți coeficienți de frecare dinamici
42 (CF = 0,02), dar și o duritate foarte mare (40...46 GPa), aflându-se după diamant,
43 carbonitrura de bor cubică (c- BC_2N), și nitrura de bor cubică (c-BN).

44 Dezavantajele esențiale ale utilizării singulare (fără a fi în combinație cu alte
45 materiale) a materialelor lubrifiante uscate de top, precum WS_2 , MoS_2 , C, BAM, ca material
46 tribologic, față de noua metodă prevăzută în invenție, sunt:

47 - duritatea materialelor lubrifiante de top este mult mai redusă decât a combinației
48 prezentate în invenție și, de aceea, sarcinile admise la materialele lubrifiante uscate de top
49 sunt limitate la maximum 300000 psi;

50 - coeficientul de frecare al materialelor lubrifiante de top, deși este foarte scăzut, este
51 totuși influențat de condițiile de mediu și, în special, de temperatură și umiditate;

RO 129650 B1

- aderența la toate metalele de interes tehnic, precum și rezistența la oxidare termică, deși sunt considerate ridicate, pot fi totuși îmbunătățite, așa cum este dovedit și în cazul acoperirilor în vid cu produsul comercial MoST (MoS_2 + Metal), brevetat de compania Teer Coatings Ltd (brevet **GB 95147732** - din 19.07.1995 - Methods for Deposition of Molybdenum Sulphide), sau a cererilor de brevet de invenție depuse la OSIM, cu nr. **A/00621/30.06.2011; A/00622/30.06.2011; A/00623/30.06.2011**.

De asemenea, pentru mediile de lucru dure/agresive ale cuplelor de frecare (cu umiditate ridicată, cu temperatura de lucru ridicată, cu conținut de gaze corozive, cu presiuni scăzute, etc.), s-au dezvoltat acoperiri tribologice multistrat, fără însă a se ține cont de toate cerințele esențiale/de bază ale acoperirilor tribologice graduale și complexe: 1 - aderență la substrat ridicată - pentru a se preveni desprinderea de pe substrat a stratului tribologic; 2 - duritate ridicată; 3 - tenacitate/compresibilitate bună a întregului ansamblu, care să permită sarcini de lucru ridicate; 4 - porozitate redusă și rezistență la coroziune sau la oxidare termică la temperaturi înalte și la prezența umidității în mediul de lucru, pentru a se preveni corodarea și oxidarea termică; 5 - coeficient de frecare cât mai redus, pentru a se preveni încălzirea excesivă și uzura accelerată a cuplelor de frecare. În plus, potrivit invenției, compoziția variabilă gradual a stratului tribologic asigură cumularea sinergică a caracteristicilor materialelor componente pe întreaga grosime a stratului tribologic.

De exemplu, documentul **JP S58164785 (A)** prezintă o pulbere compozită de realizare a unei acoperiri lubrifiante prin pulverizare termică, alcătuită din minimum un compus chimic tip lubrifiant solid de tip MoS_2 , WS_2 , grafit sau BN, și minimum o substanță rezistentă la uzură, tip carbură metalică sau nitruură metalică, în particular carbură de Cr, W, Mo, și/sau nitruură de Cr, Ti, sau și metal tip Co, Ni, Fe, Mo, Cu.

De asemenea, documentul **JPH 0413507 (A)** prezintă o metodă de îmbunătățire a caracteristicilor mecanice ale unui corp sinterizat din Si_3N_4 , prin adăugarea a cel puțin unui oxid tip MgO, Y_2O_3 , Zr_2O_3 sau Al_2O_3 , pentru rezistență la temperatură ridicată, și prin adăugarea de TiC, TiN, B_4C , BN, TiB_2 , pentru rezistență la uzură de abraziune, iar documentul **US 6423419 B1** prezintă un procedeu de placare cu un material compozit lubrifiant compus din o sulfură metalică și un metal sau o nitruură metalică, prin pulverizare în câmp magnetron, cu două ținte de pulverizat: una din sulfura metalică aleasă și una din metalul ales, utilizate succesiv sau simultan.

Mai este cunoscut și documentul **RO 128144 B1**, care prezintă o metodă de acoperire în vid a pieselor metalice cu straturi subțiri lubrifiante, realizate prin pulverizarea simultană a unor ținte din amestecuri de pulberi nanometrice de hBN, și WS_2 sau/și MoS_2 , având concentrații diferite de la un strat la altul, cu sau fără metal de adaos, și cu diferite rate de pulverizare, depunerea componentelor chimici fiind realizată repetitiv, în sensul obținerii unei acoperiri lubrifiante tip multistraturi, care, în particular, sunt repetate periodic, cel puțin unul dintre straturi fiind realizat printr-o metodă tip PVD sau IPVD, de depunere din stare de vapori neionizați sau ionizați.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unui material compozit de acoperire a unor piese metalice, care să permită îmbunătățirea proprietăților tribologice ale pieselor supuse frecării, pe perioadă de timp cât mai mare, și care să fie obținut cu componenți existenți în comerț la preț de cost acceptabil.

Procedeu conform invenției rezolvă această problemă tehnică prin aceea că, pentru îmbunătățirea proprietăților tribologice ale pieselor metalice supuse frecării, (îmbunătățirea rezistenței la uzură a cuplelor de frecare), utilizează o metodă de realizare în vid a unor straturi tribologice complexe, cu compoziție variabilă gradual, din 2...5 tipuri de materiale (uzual și optim, din 3...4 materiale), simple sau compuse, care asigură cele 5 proprietăți complementar-cumulative ale materialelor necesare, conform invenției, pentru realizarea

RO 129650 B1

1 acoperirilor tribologice graduale și complexe (1 - duritate mare; 2 - tenacitate/compresibilitate
ridicată; 3 - stabilitate termică și chimică ridicată; 4 - coeficient de frecare cât mai redus; 5 -
3 aderența la substrat ridicată) și permit realizarea straturilor subțiri tribologice graduale și
complexe într-o mare diversitate, cu reducerea uzurii acestora, atât pentru sarcini de apăsare
5 ridicate ale cuplelor de frecare, cât și pentru cele mai diferite medii de lucru.

Pentru realizarea în vid a straturilor tribologice graduale și complexe de acoperire a
7 unor obiecte metalice supuse frecării, procedeul conform invenției folosește cele mai
performante metode de depunere a straturilor subțiri în vid, de tip "Physical Vapor
9 Deposition-PVD" (pulverizarea magnetron standard sau reactivă în cc, cc-pulsat și RF), sau
"Ionized PVD" (evaporarea în arc catodic standard sau filtrată, evaporarea prin ablație laser,
11 pulverizarea magnetron ionizată, ca metode de placare ionică, cu un grad de ionizare a
materialului de depunere de peste 90%), prin realizarea într-un singur ciclu tehnologic a unui
13 strat tribologic complex cu compoziție variabilă gradual, din 2...5 materiale cu proprietăți
tribologice complementar-cumulative.

15 Materialul de realizare a unor straturi tribologice complexe, conform invenției, are în
componență minimum un compus chimic tip lubrifiant solid de tip: MoS_2 , WS_2 , grafit sau BN,
17 un compus chimic rezistent la uzură tip carbură sau nitrură de Ti, un oxid tip: Al_2O_3 , Zr_2O_3 ,
 Y_2O_3 , sau și un metal de tipul: Ti, W, Al, compoziția fiind aleasă astfel încât materialul să aibă
19 o bună aderență la substrat, tenacitate/compresibilitate ridicată, duritate mare, stabilitate
termică și chimică ridicată și coeficient de frecare redus.

21 Avantajele principale ale utilizării straturilor tribologice graduale și complexe,
realizate, conform invenției, din 2...5 materiale cu proprietăți complementar-cumulative, sunt:

23 - realizarea de multistraturi tribologice cu proprietăți îmbunătățite, ce sunt obținute
prin cumulara sinergică a proprietăților materialelor componente (2...5 materiale): duritate
25 ridicată, tenacitate și compresibilitate bună, rezistență la coroziune și la oxidare termică
ridicată, coeficient de frecare cât mai redus;

27 - realizarea într-un singur ciclu de lucru a straturilor tribologice din 2...5 materiale cu
variație graduală, folosind metode nepoluante și eficiente economic de tip PVD sau IPVD și
29 o instalație dotată cu 2...5 surse de depunere a straturilor subțiri în vid (catozi Penning de
pulverizare, catozi de evaporare în arc electric, sau ținte de pulverizare în PLD), ce permit
31 realizarea de straturi tribologice complexe, lipsite de porozitate, cu o bună aderență și de
compoziția dorită;

33 - realizarea de acoperiri tribologice cu coeficient de frecare ultrascăzut ($CF < 0,05$)
și cu proprietăți îmbunătățite la: uzură, condiții de mediu dure (temperatură, umiditate,
35 presiune) și sarcini de apăsare ridicate.

- realizarea de acoperiri tribologice cu un domeniu funcțional foarte larg de
37 temperaturi de lucru: de la -188°C până la 1316°C ;

Invenția este prezentată pe larg în continuare, în legătură și cu fig. 1...5, care
39 reprezintă:

- fig. 1, legătura dintre tipul legăturilor chimice și proprietățile complementar-
41 cumulative, pentru principalele materiale compuse, cu utilizări în realizarea materialelor
tribologice;

43 - fig. 2a, b, diagrame grosime-concentrație ale unui strat gradual din TiCN și WS_2 ;

- fig. 3a...d, diagrame de concentrație ale unui strat gradual din BN, C și WS_2 ;

45 - fig. 4a...f, diagrame de concentrație ale unui strat gradual din TiCN, Al_2O_3 , C și WS_2 ;

- fig. 5a...f, diagrame de concentrație ale unui strat din TiCN, BN, Al_2O_3 , C și WS_2 ;

47 - fig. 5g, h, diagrame de concentrație ale unui strat gradual din Ti, BN, Al_2O_3 , C și

WS_2 .

RO 129650 B1

Conform invenției, materialele din compoziția straturilor tribologice complexe și graduale trebuie să aibă sau să asigure, parțial sau în totalitate, următoarele 5 proprietăți complementare-cumulative maxime, esențiale și distincte ale straturilor tribologice graduale și complexe: 1. aderența bună la substrat; 2. tenacitate/ compresibilitate ridicată; 3. duritate mare; 4. stabilitate termică și chimică ridicată; 5. coeficient de frecare redus.

Cele cinci proprietăți tribologice esențiale și complementare-cumulative pe care trebuie să le îndeplinească sau să le asigure materialele utilizate pentru realizarea acoperirilor tribologice graduale și complexe, pot fi îndeplinite, potrivit invenției, teoretic, de grupuri de 5 materiale, care îndeplinesc individual cele 5 proprietăți complementare-cumulative maxime, dar, practic și optim (din punct de vedere tehnologic și de costuri de realizare), de grupuri de 3 sau 4 materiale, deoarece anumite materiale asigură/ îndeplinesc mai multe din cele 5 cerințe de bază ale materialelor tribologice prezentate anterior (de exemplu: materialele metalice cu structură metalică asigură atât aderență bună la substraturile metalice, cât și duritate și tenacitate ridicată; materialele cu structură ionică sau cu structură de tip diamant au duritate mare, dar și stabilitate chimică și termică bună, după cum se vede și din fig. 1), iar aderența la substrat se îmbunătățește prin utilizarea metodelor PVD și IPVD utilizate.

Materialele care au proprietățile de mai sus pot fi materialele chimice simple (din tabelul periodic al elementelor), dar și materiale complexe, ale căror proprietăți sunt strict legate de tipul de legătură chimică dintre componentele constituente ale acestora, așa cum se prezintă în fig. 1 - Triunghiul legăturilor chimice și al proprietăților complementare-cumulative, pentru principalele materiale cu utilizări în realizarea acoperirilor tribologice.

Prin efectul sinergic cumulativ al proprietăților pentru materialele alese pentru cele 2...5 materiale constituente din compoziția stratului tribologic gradual și complex (cu concentrații variabile gradual în grosimea stratului tribologic), se asigură îmbunătățirea proprietăților tribologice ale cuplelor de frecare în diferite medii de lucru și la diferite sarcini de apăsare.

Alegerea numărului de materiale (2, 3, 4 sau 5 materiale) din compoziția straturilor tribologice graduale și complexe se face, potrivit invenției, pe baza complementarității proprietăților acestora (prezentată în fig. 1) și a costurilor de realizare, dar ținând cont și de:

- condițiile de mediu ale cuplei de frecare (temperatură, presiune, umiditate, etc.);
- sarcina de apăsare a cuplei de frecare.

Potrivit invenției, pentru realizarea straturilor subțiri graduale și complexe, cu proprietăți tribologice îmbunătățite, se utilizează:

- metode fizice de depunere a straturilor subțiri în vid, precum: Pulverizarea magnetron standard/reactivă în cc, cc-pulsat, sau RF, ca metode tip "PVD", și: Pulverizarea magnetron în impuls de mare putere (High Power Impulse Magnetron Sputtering), PLD sau Evaporarea în arc catodic standard/filtrat (Standard/Filtered Cathodic Arc Evaporation), ca metode tip "Ionized PVD", ce asigură îndeplinirea a 3 condiții de bază impuse acestor straturi: 1 - aderență bună la substrat; 2 - porozitate cât mai scăzută; 3 - compoziție variabilă;
- materiale care îndeplinesc/asigură total sau parțial următoarele proprietăți complementare-cumulative maxime: 1. aderență bună la substrat; 2. tenacitate ridicată; 3. duritate ridicată; 4. stabilitate termică și chimică ridicată; 5. coeficient de frecare redus.

Conform invenției, alegerea materialelor cu proprietățile complementare-cumulative enumerate, pentru realizarea acoperirilor tribologice graduale și complexe, se face:

- pentru materialele simple (metale sau nemetale), din tabelul periodic al elementelor (precum Al, Ti, W, Mo, C, Si, etc.) - pe baza proprietăților fizice și chimice ale acestora;
- pentru materialele complexe/compuse - pe baza legăturilor chimice și a proprietăților predominante ale acestora, prezentate schematic și sintetic în fig. 1, (care prezintă triunghiul legăturilor chimice și al proprietăților complementare-cumulative pentru principalele materiale complexe, cu utilizări în realizarea acoperirilor tribologice).

RO 129650 B1

1 Alegerea materialelor pentru realizarea acoperirilor tribologice multiple (simple sau
compuse), potrivit invenției, se face pe baza proprietăților complementar-cumulative,
3 prezentate anterior, dar ținând cont și de:

5 - condițiile de mediu ale cuplei de frecare: temperatură; umiditate; presiune; prezență
gaze corozive, etc.;

7 - sarcina de apăsare a cuplei de frecare;

7 - prețul de cost al materialului utilizat și al metodei de realizare a acoperirii.

Potrivit invenției, aderența la substrat, porozitatea cât mai redusă și compoziția
9 variabilă a stratului tribologic gradual și complex este asigurată prin utilizarea metodelor tip
PVD, dar mai ales a celor tip IPVD, care, prin energia ridicată a particulelor în timpul
11 depunerii, asigură pelicule foarte dense (lipsite de porozitate) și cu o foarte bună aderență.

Pulverizarea de tip magnetron este metoda cea mai potrivită pentru depunerea
13 simultană sau succesivă, în concentrațiile și compozițiile dorite, și cu o bună aderență la
substrat, a straturilor tribologice subțiri, graduale și complexe, ce fac obiectul prezentei
15 invenții.

Pulverizarea magnetron cu ionizare (Ionized Magnetron Sputtering) este o metodă
17 nouă de pulverizare magnetron, ce utilizează, pentru producerea materialului ionizat, un
magnetron clasic (Catod de pulverizare Penning) și o sursă de putere în impuls (High Power
19 Impulse Magnetron Sputtering), și, datorită gradului foarte înalt de ionizare al materialului de
depunere (peste 90%), asigură, față de pulverizarea magnetron standard, realizarea de
21 pelicule dense (fără porozitate) și cu aderență îmbunătățită la substrat.

Metoda și materialele de realizare în vid a straturilor subțiri complexe, cu proprietăți
23 tribologice, pentru acoperirea obiectelor metalice supuse frecării, conform invenției, înlătură
dezavantajele menționate prin aceea că folosește metode clasice de depunere a straturilor
25 subțiri în vid, tip "Physical Vapor Deposition" - PVD (pulverizarea magnetron standard sau
reactivă, evaporarea termică, etc.), sau Ionized PVD (evaporarea în arc catodic-CAE,
27 pulverizarea magnetron ionizată_HPIMS, evaporarea prin ablație laser-PLD, etc.) pentru
realizarea într-un singur ciclu tehnologic a unui strat tribologic complex, din toate cele 2...5
29 tipuri de materiale cu proprietăți tribologice complementar-cumulative, în concentrație
variabilă în mod gradual (crescător și/sau descrescător), pentru a se asigura duritate și
31 tenacitate ridicate, și o bună aderență la substrat, combinată cu tenacitate și duritate ridicate,
în prima parte a stratului tribologic, și o stabilitate termică și chimică ridicată, combinată cu
33 un coeficient de frecare cât mai scăzut, către partea exterioară a stratului tribologic.

Prin efectul sinergic cumulativ al proprietăților pentru materialele alese, se asigură
35 îmbunătățirea proprietăților tribologice ale cuplelor de frecare, în diferite medii de lucru și la
diferite sarcini de apăsare.

Alegerea materialelor complexe cu proprietățile complementar-cumulative enumerate
anterior pentru realizarea acoperirilor tribologice, sau care să asigure aceste proprietăți se
39 face, potrivit invenției, pe baza legăturilor chimice, respectiv, a proprietăților tribologice ale
acestora, prezentată schematic în fig. 1, denumită "triunghiul legăturilor chimice", și a
41 proprietăților complementar-cumulative, pentru principalele materiale compuse, cu utilizări
în realizarea acoperirilor tribologice.

Potrivit invenției, cele 5 proprietăți tribologice complementar-cumulative maximale ale
43 materialelor utilizate pentru realizarea acoperirilor tribologice graduale și complexe pot fi
45 îndeplinite:

47 - parțial, potrivit invenției, de grupuri de 2 sau 3 materiale, la costuri tehnologice mai
reduse, dar pentru condiții de mediu mai puțin dure și sarcini de lucru mai reduse;

RO 129650 B1

- în totalitate și în mod optim (din punct de vedere al condițiilor de mediu și al sarcinii de apăsare a cuplei de frecare, precum și al costurilor pentru materiale și de realizare tehnologică), de grupuri de câte 4 materiale, sau, la costuri mult mai ridicate, de grupuri de câte 5 materiale, astfel:	1
1. Aderența bună la substraturile metalice este asigurată de:	5
- materiale metalice precum Ti, W, Al, etc.;	
- materiale compuse cu legătură metalică, precum: TiN, TiC, TiCN, WC, CrN, etc.	7
2. Tenacitate și compresibilitate ridicată poate fi asigurată conform invenției prin:	
- materiale compuse cu legătura metalică, precum: TiN, TiC, TiCN, WC, CrN, etc.;	9
- PTFE, C, etc.;	
- materialele compuse cu legătura metalică, dopate cu PTFE.	11
3. Duritatea ridicată poate fi asigurată de:	
- materiale compuse cu legătura covalentă și structura de tip diamant, pe bază de bor: carbonitrura de bor cubică_c-BC ₂ N (76 GPa), nitrura de bor cubică_c-BN (45...50 GPa), diborura de magneziu și aluminiu, cunoscută și sub numele de materialul BAM_AIMgB ₁₄ + TiB ₂ (40...46 GPa), carbura de bor_B ₄ C (30 GPa), tetraborura de wolfram_WB ₄ (36...40 GPa), diborura de osmiu_OsB ₂ (37 GPa), diborura de titan_TiB ₂ (30...33 GPa), etc.;	13
- alte materiale covalente dure cu structură de tip diamant: SiC, CN, AlN, etc.;	15
- nanocompozitele (nc) de tipul: nc-MeN/a-Si ₃ N ₄ (Me = Ti, V); nc-TiN/a-BN/a-TiB ₂ , sau nc-(Ti1-xAlx)N/a-Si ₃ N ₄ , ce asigură microdurități H > 50 GP;	17
- carburile și nitrurile materialelor tranziționale (TiN, TiC, TiCN, etc.), ce asigură microdurități Vikers: 20 GPa < HV < 35 GPa.	19
4. Stabilitatea termică și chimică ridicată la temperaturi înalte poate fi asigurată de:	21
- materialele cu legătură chimică ionică, precum: Al ₂ O ₃ , ZrO ₂ , Y ₂ O ₃ , etc.;	23
- porozitatea redusă a peliculelor depuse prin metodele recomandate, tip PVD/ IPVD.	25
5. Coeficientul de frecare redus este asigurat de:	
- compușii metalelor tranziționale 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 și Telurul - Te, cu formula generală: MX ₂ (M = Mo/W și X = S/e/Te), precum: MoS ₂ cu CF = 0,06 static și 0,15 dinamic și WS ₂ , cu CF _{static} = 0,03 și Cf _{dinamic} = 0,07, etc.;	27
- compușii MX ₂ + Me; MX ₂ + C; MX ₂ + C + M (conform cererilor de brevet ale autorilor invenției înregistrate la OSIM cu numerele: A2011/00621 ; /00622 ; /00623);	29
- 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;	31
- carburile și nitrurile metalelor tranziționale, precum: TiN cu CF = 0,4; TiCN cu CF = 0,3; TiAlN cu CF = 0,35 etc.;	33
- borura de magneziu și aluminiu (AlMgB ₁₄), cunoscută și sub denumirea de BAM, care este un compus chimic (aliaj ceramic) din aluminiu, magneziu și bor și care, depus împreună cu diborura de titan (HB ₂), asigură unul dintre cei mai scăzuți coeficienți de frecare dinamici (CF = 0,02), dar și o duritate foarte mare (40...46 GPa) între materialele cunoscute, după diamant, carbonitrura de bor cubică (C-BC ₂ N), și nitrura de bor cubică (c-BN);	37
- teflonul (Poli-Tetra-Fluor-Etilena = PTFE) - ca marcă comercială DuPont- cu coeficientul de frecare de 0,05...0,08 și temperatura maximă de lucru de 288°C.	39
Pentru straturile tribologice graduale și complexe din 2...5 materiale, cu proprietăți complementar-cumulative și concentrație variabilă, potrivit invenției, cele 2...5 materiale se depun într-un singur ciclu tehnologic, prin depuneri simultane, într-o instalație dotată cu minimum 2...5 surse de pulverizare de tip magnetron, sau 2...5 surse de evaporare de tip arc catodic (eventual filtrat), sau ablație laser-PLD, ce utilizează metode tip "Physical Vapor	41
	43
	45
	47
	49

RO 129650 B1

1 Deposition" (pulverizare magnetron standard/de tip reactiv, în cc, RF, sau cc pulsat) sau
2 metode tip "Ionised Physical Vapor Deposition" (pulverizarea magnetron standard sau de tip
3 reactiv, în impuls de mare putere, evaporarea în arc catodic filtrat, care sunt, în fapt, metode
4 de placare ionică, datorită gradului ridicat de ionizare a materialului de depunere, de peste
5 90%).

6 Variația concentrației celor 2...5 materiale în raport cu grosimea stratului tribologic
7 se alege astfel încât sistemul în ansamblu să îndeplinească, total sau parțial, cele 5
8 proprietăți complementar-cumulative maxime ale straturilor tribologice prezentate anterior,
9 la diferite costuri tehnologice de realizare.

10 Din multitudinea de combinații de materiale care satisfac total sau parțial proprietățile
11 complementar-cumulative necesare pentru realizarea straturilor tribologice graduale și
12 complexe din 2...5 materiale, pentru diferite medii de lucru și sarcini de apăsare și la diferite
13 costuri tehnologice de realizare, se dau mai jos câteva exemple semnificative:

14 - grupuri de câte 5 materiale care satisfac în totalitate cele 5 proprietăți
15 complementar-cumulative maxime: Ti + c/h_BN + Al₂O₃ + C + WS₂; Al + TiN + BCN + Y₂O₃
16 + C + MoS₂; W + TiCN + WB₄ + ZrO₂ + WS₂; etc. - pentru realizarea straturilor tribologice
17 pentru sarcini de lucru mari și condiții de mediu dure, la costuri tehnologice foarte ridicate;

18 - grupuri de câte 4 materiale care satisfac în totalitate cele 5 proprietăți
19 complementar-cumulative maxime: TiN + Al₂O₃ + C + WS₂; TiAlN + BN + Al₂O₃ + WS₂; TiC
20 + BAM + C + WS₂; etc. - pentru realizarea straturilor tribologice pentru sarcini de lucru mari
21 și condiții de mediu dure, la costuri tehnologice ridicate;

22 - grupuri de câte 3 materiale care satisfac parțial sau chiar total cele 5 proprietăți
23 complementar-cumulative maxime: TiN + Al₂O₃ + WS₂; TiCN + BN + WS₂; TiAlN + C +
24 WS₂; etc. - pentru realizarea straturilor tribologice pentru sarcini de lucru medii și condiții de
25 mediu mai puțin dure, la costuri tehnologice optime/acceptabile;

26 - grupuri de câte 2 materiale care satisfac parțial cele 5 proprietăți complementar-
27 cumulative maxime: TiN + WS₂; TiCN + WS₂; TiAlN + MoS₂; C + WS₂; etc. - pentru
28 realizare de straturi tribologice pentru sarcini de lucru mai reduse și condiții de mediu mai
29 blânde, cu costuri reduse.

30 Din multitudinea de combinații posibile de număr și tip de materiale utilizabile (simple
31 sau complexe), metode de depunere a straturilor subțiri în vid (tip PVD sau IPVD), tipuri de
32 variație a concentrației celor 2...5 materiale pe întreaga grosime a stratului tribologic gradual
33 și complex, se dau mai jos 22 de exemple semnificative de realizare, potrivit invenției, a
34 acestor straturi tribologice graduale și complexe, care satisfac, parțial sau în totalitate, cele
35 5 cerințe complementar-cumulative maxime (vezi fig. 2...5), și care folosesc:

36 a) Pulverizarea magnetron standard/reactivă - ca metodă de depunere a straturilor
37 subțiri în vid, și care asigură: porozitate redusă a peliculei depuse, aderență bună la substrat,
38 și concentrația dorită pentru materialele utilizate;

39 b) Grupuri de câte: 2 materiale (TiCN + WS₂) - cu diferite tipuri de variație a
40 concentrației - fig. 2a, b; 3 materiale (TiN + Al₂O₃ + WS₂), cu diferite tipuri de variație a
41 concentrației - fig. 3a, b, c, d; 4 materiale (TiN + C + Al₂O₃ + WS₂), cu un singur pachet din
42 4 materiale - fig. 4a... f, sau cu 2 pachete a câte 2 materiale fiecare - fig. 4g, h; și 5 materiale
43 (Ti + BN + Al₂O₃ + C + WS₂), cu diferite tipuri de variație a concentrației - fig. 5a...f, sau cu
44 2 pachete a 2...3 materiale fiecare - fig. 5g, h; acestea îndeplinesc, total sau parțial, cele 5
45 proprietăți complementar-cumulative maxime, necesare materialelor utilizate pentru
46 realizarea straturilor tribologice graduale și complexe, la diferite costuri tehnologice și pentru
47 diferite medii sau sarcini de lucru.

RO 129650 B1

Potrivit invenției, alegerea numărului de materiale și a tipului de variație a concentrației acestora (din cele 22 de tipuri prezentate ca exemple în fig. 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 în funcție de costurile materialelor și de realizare tehnologică, condițiile de mediu (temperatură, presiune, umiditate, prezență 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 fig. 2...5, și realizate din 2...5 materiale, utilizează variații liniare ale concentrației materialelor în compoziția, respectiv, în adâncimea acestora (din motive de costuri tehnologice și de evitare a dificultăților tehnologice de realizare a altor tipuri de variații), și pot fi grupate în 6 categorii:

1. Straturile tribologice cu compoziție graduală și complexă din 2 materiale, prezentate în fig. 2a, b, care, potrivit invenției, utilizează 2 materiale din categoriile prezentate anterior, și 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. aderență bună la substrat (Ti, Al, etc.), sau duritate și tenacitate ridicată (TiN, TiC, TiCN, TiAlN, etc.).

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

3. Straturile tribologice cu compoziție graduală și complexă din 4 materiale într-un singur pachet, prezentate în fig. 4a...e, care, potrivit invenției, 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. aderență bună la substrat și tenacitate ridicată (TiN, TiC, TiCN, TiAlN, etc.); c. duritate ridicată (BN, TiCN, etc.); d. rezistență la oxidare la temperaturi înalte și la coroziune (Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , hBN, etc.).

4. Straturile tribologice cu compoziție graduală și complexă din 4 materiale în două pachete a câte 2 materiale diferite, prezentate în fig. 4f...h, care, potrivit invenției, utilizează 4 materiale în 2 pachete a câte 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. aderență bună la substrat și tenacitate ridicată (TiN, TiC, TiCN, TiAlN, etc.); c. duritate ridicată (BN, TiCN, etc.); d. rezistență la oxidare la temperaturi înalte și la coroziune (Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , hBN, etc.).

5. Straturile tribologice cu compoziție graduală și complexă din 5 materiale într-un singur pachet, prezentate în fig. 5a...e, care, potrivit invenției, 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. aderență bună la substrat; c. tenacitate ridicată (TiN, TiC, TiCN, TiAlN, etc.); d. duritate ridicată (BN, TiCN, etc.); e. rezistență la oxidare la temperaturi înalte și la coroziune (Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , hBN, etc.).

6. Straturile tribologice cu compoziție graduală și complexă din 5 materiale în două pachete a câte 3 materiale (2 diferite și unul comun), prezentate în fig. 5f, g, h, care, potrivit invenției, utilizează 5 materiale în 2 pachete a câte 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. aderență bună la substrat; c. tenacitate ridicată (TiN, TiC, TiCN, TiAlN, etc.); d. duritate ridicată (BN, TiCN, etc.); e. rezistență la oxidare la temperaturi înalte și la coroziune (Al_2O_3 , Y_2O_3 , ZrO_2 , hBN, etc.).

RO 129650 B1

Revendicări

1
3
5
7
9
11
13
15
17
19
21
23
25
27
29
31

1. Material de realizare a unor straturi tribologice complexe, având în componență minimum un compus chimic tip lubrifiant solid, de tip MoS_2 , WS_2 , grafit sau BN, un compus chimic rezistent la uzură tip carbură sau nitrură de Ti sau și un metal, **caracterizat prin aceea că** metalul menționat este de tip Ti, W, Al, iar structura fizico-chimică mai are în componență și un oxid tip Al_2O_3 , Zr_2O_3 , Y_2O_3 , compoziția fiind aleasă astfel încât materialul să aibă o bună aderență la substrat, tenacitate/compresibilitate ridicată, duritate mare, stabilitate termică și chimică ridicată, și coeficient de frecare redus.

2. Material, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** are structura formată din patru componente, primul fiind WS_2 , al doilea fiind Al_2O_3 , al treilea fiind TiN, TiAlN sau TiC, iar al patrulea fiind C, BN sau BAM, (BAlMg).

3. Material, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** are structura formată din cinci componente, primul fiind WS_2 sau MoS_2 , al doilea fiind Al_2O_3 , Y_2O_3 sau ZrO_2 , al treilea și al patrulea fiind: TiN, TiCN, TiC, WB_4 , C, BN sau BCN, iar al cincilea fiind: Ti, Al sau W.

4. Procedeu de realizare a straturi tribologice complexe, din material conform revendicării 1, 2 sau 3, prin depunere simultană pe un substrat, într-un singur ciclu de lucru, a minimum unui compus chimic tip lubrifiant solid, a unei nitruri, carburi sau carbonitruri de Ti sau și atomi de component metalic, prin pulverizarea în vid, în câmp tip magnetron, a unor ținte distincte din componentul selectat, **caracterizat prin aceea că** materialul metalic menționat este Ti, Al sau W, pentru realizarea unui strat tribologic cu proprietăți adecvate fiind depus pe substrat și un oxid de tipul Al_2O_3 , Y_2O_3 sau ZrO_2 , simultan cu depunerea celorlalți 3 sau 4 componente prin pulverizarea unor ținte diferite, cu o instalație pentru depunere de straturi subțiri în vid, prin metoda PVD sau IPVD, echipată cu 4 sau 5 magnetroane de pulverizare a țintelor.

5. Procedeu, conform revendicării 4, **caracterizat prin aceea că** se depun compușii lubrifianți cu $CF < 0,05$, precum MoS_2 , WS_2 , C, BAM, etc., sau compușii formați din combinația acestora cu metale precum Al, Ti, W, Ag, etc., astfel încât să se obțină concentrații maxime ale acestora către exteriorul stratului tribologic, cu o descreștere liniară a concentrației până la nivelul substratului sau până la nivelul mijlocului grosimii stratului tribologic.

(51) Int.Cl.
 C23C 4/06 (2006.01);
 C23C 14/35 (2006.01);
 C10N 50/08 (2006.01)

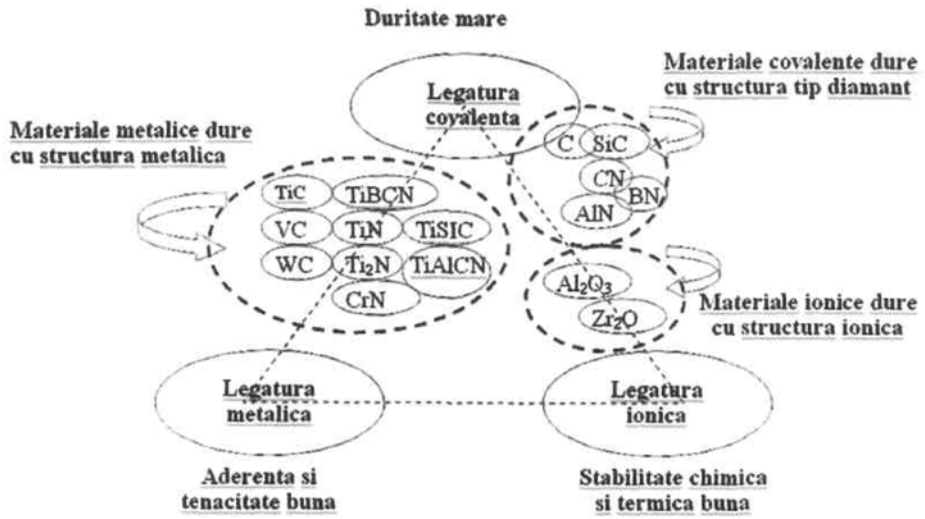


Fig. 1

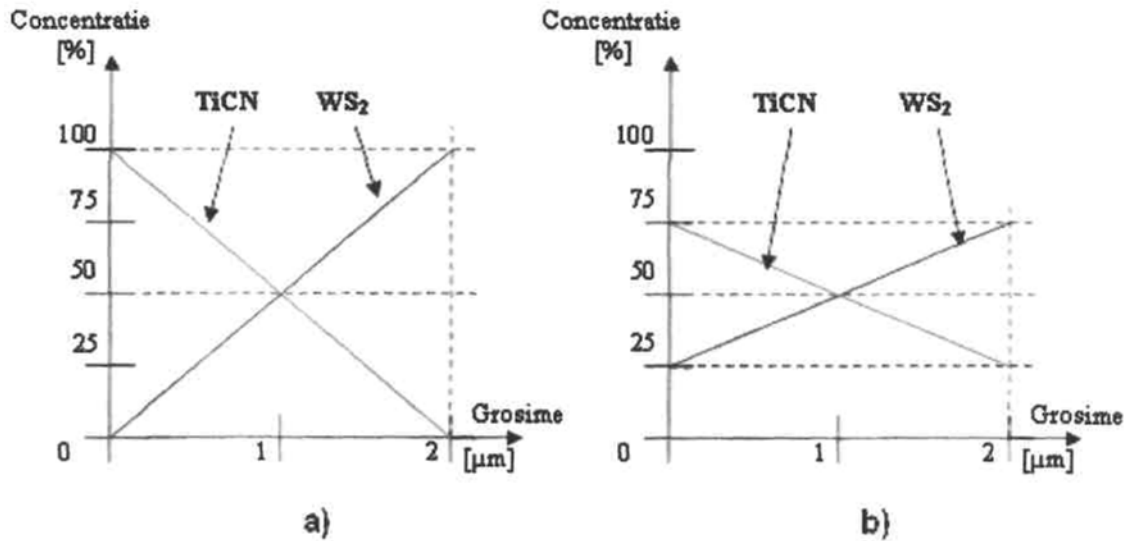


Fig. 2

(51) Int.Cl.
 C23C 4/06 (2006.01);
 C23C 14/35 (2006.01);
 C10N 50/08 (2006.01)

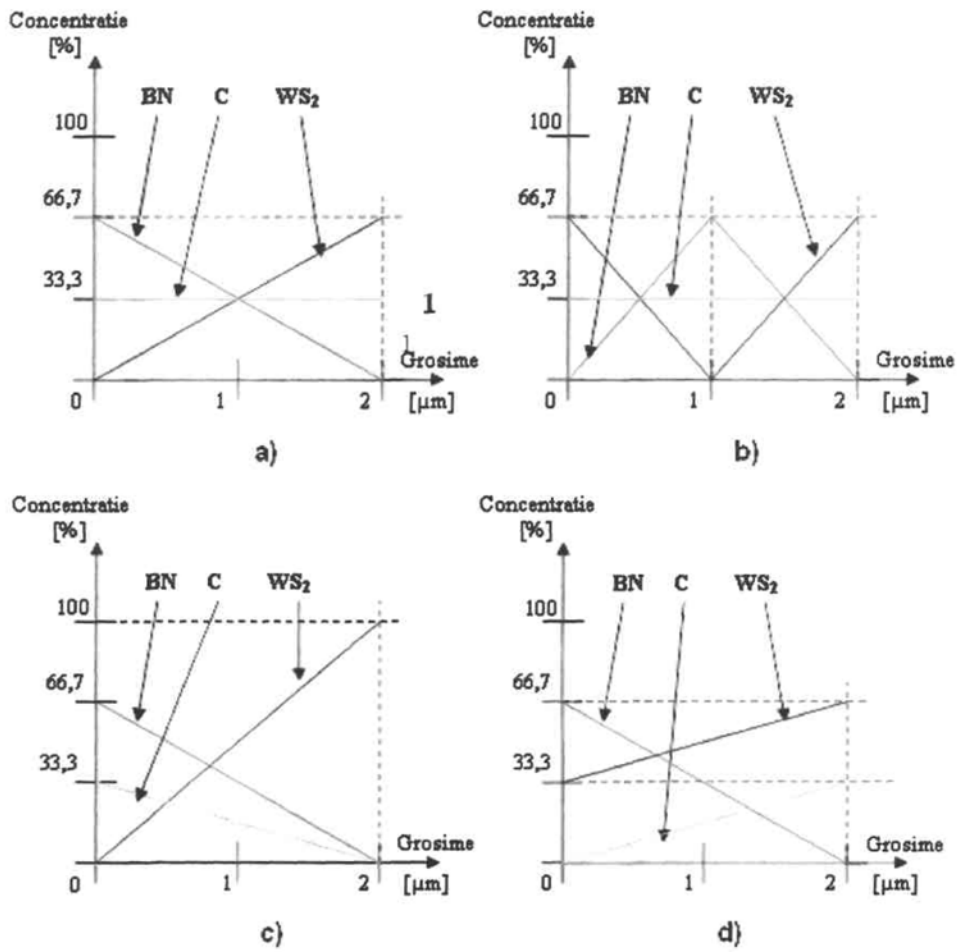


Fig. 3

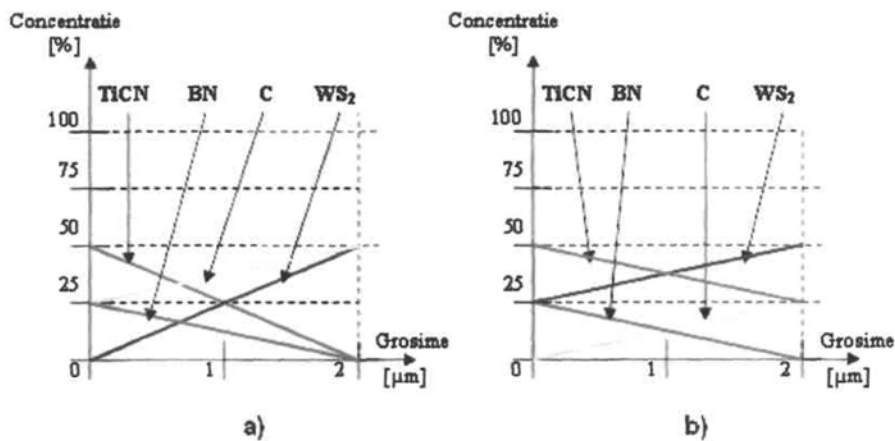


Fig. 4

(51) Int.Cl.
 C23C 4/06 (2006.01);
 C23C 14/35 (2006.01);
 C10N 50/08 (2006.01)

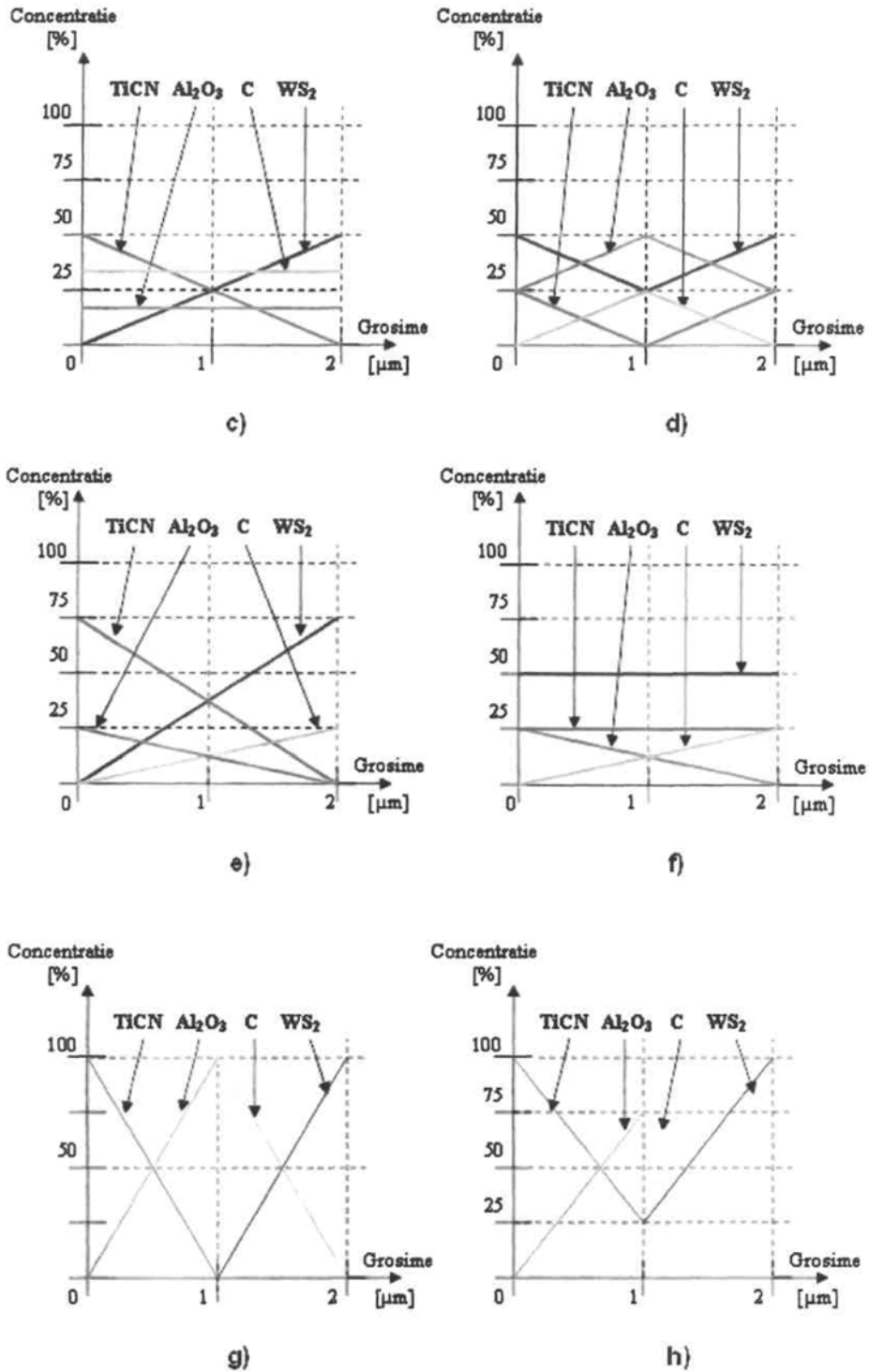


Fig. 4

(51) Int.Cl.
 C23C 4/06 (2006.01);
 C23C 14/35 (2006.01);
 C10N 50/08 (2006.01)

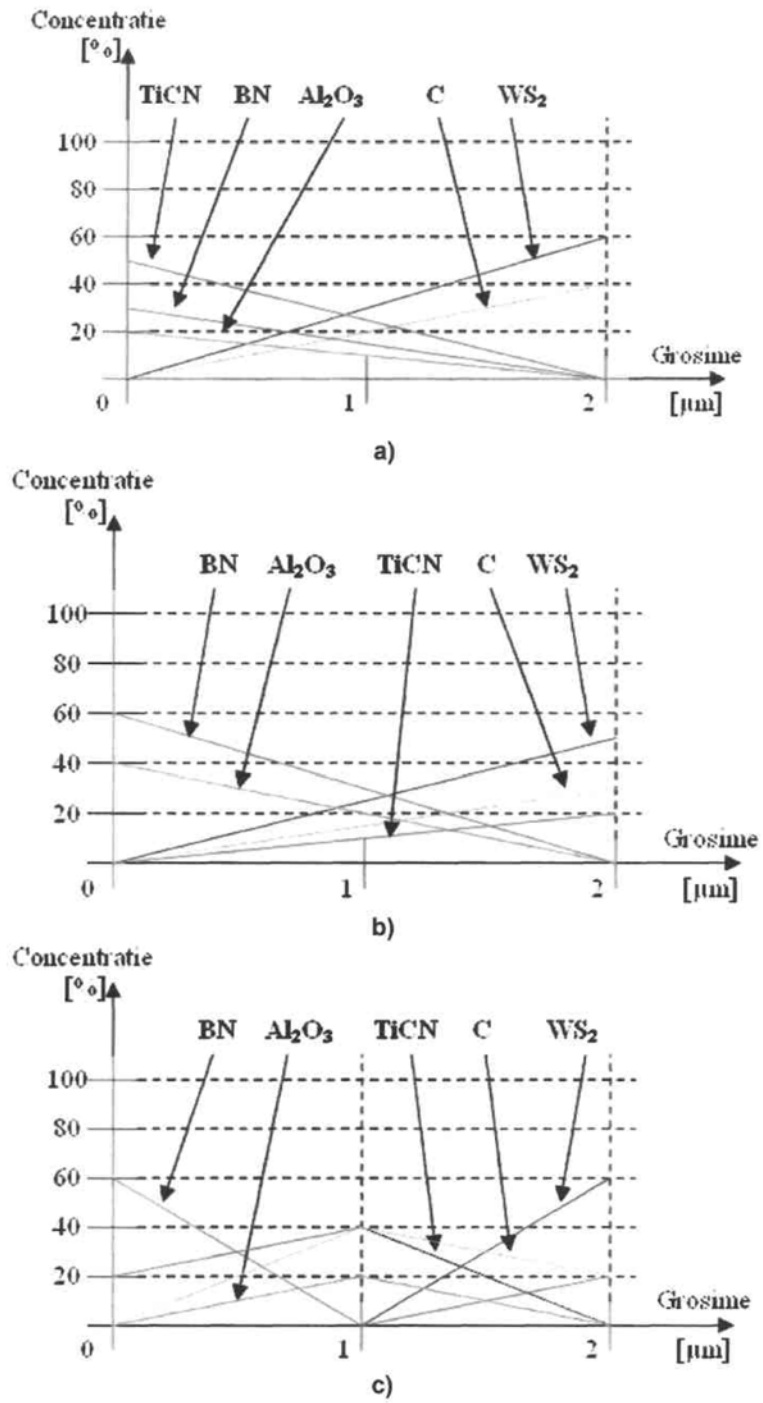


Fig. 5

(51) Int.Cl.
 C23C 4/06 (2006.01);
 C23C 14/35 (2006.01);
 C10N 50/08 (2006.01)

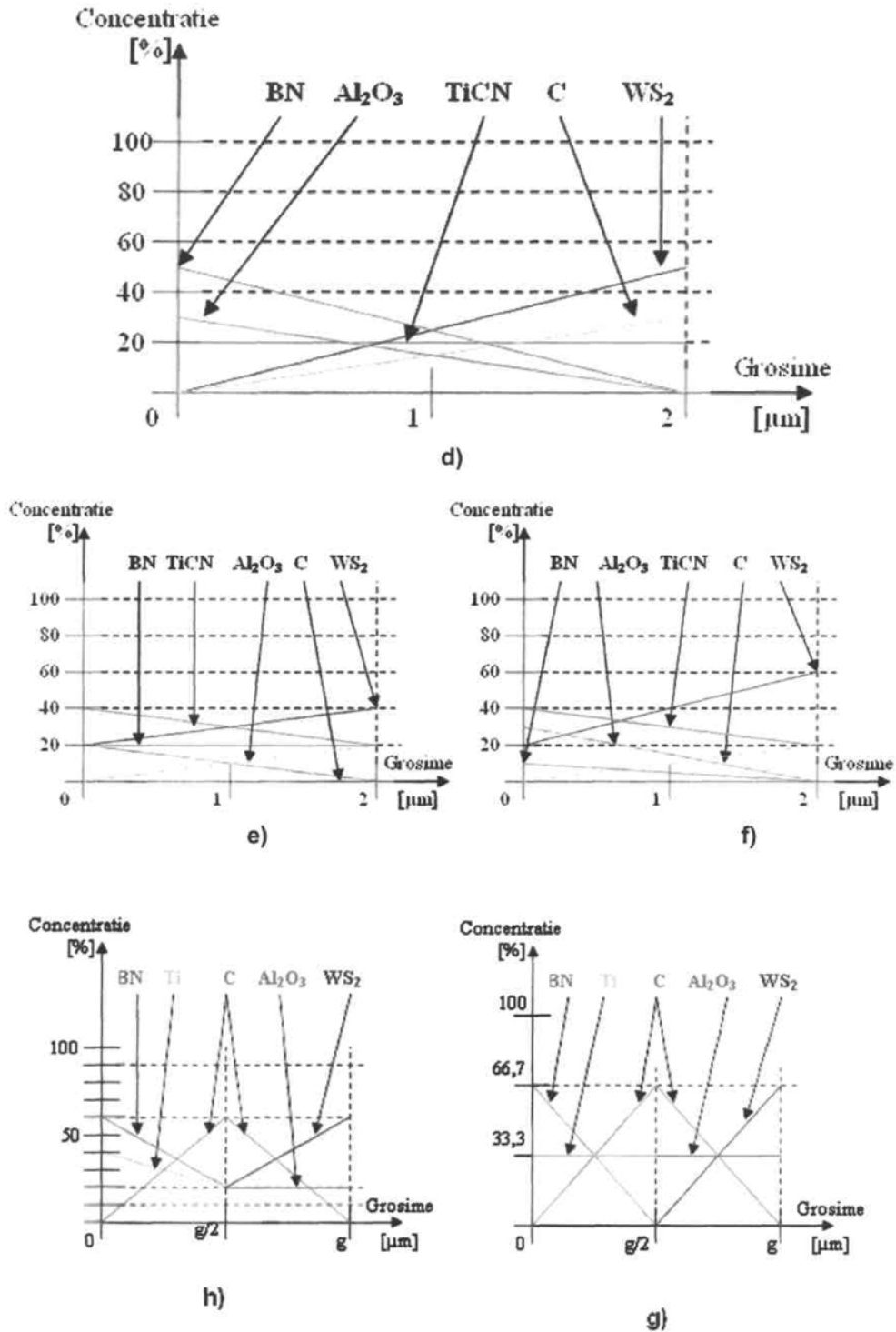


Fig. 5



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 195/2017