



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00594**

(22) Data de depozit: **13/08/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/08/2018** BOPI nr. **8/2018**

(41) Data publicării cererii:  
**27/02/2015** BOPI nr. **2/2015**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,  
STR.ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE,  
IF, RO**

(72) Inventatori:  
• **BĂLĂCEANU MIHAI,  
STR. DRUMUL TABEREI NR. 90, BL. C8,  
SC. F, ET. 9, AP. 236, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **VLĂDESCU ALINA, STR.MOHORULUI  
NR.6, BL.17, SC.5, ET.2, AP.67, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **VITELARU CĂTĂLIN,  
STR.ȘTEFAN CEL MARE NR. 409, SC.C,  
ET. 1, AP. 8, VASLUI, VS, RO;**  
• **PARAU ANCA CONSTANTINA,  
STR. ISACCIEI NR. 15A, BL. 15A-15B, SC. A,  
AP. 9, TULCEA, TL, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**US 2011/0058912 A1; A. VLĂDESCU, V.  
BRAIC, M. BĂLĂCEANU, "ARC PLASMA  
DEPOSITION OF TISIN/NI NANOSCALE  
MULTILAYERED COATING", MATERIAL  
CHEMISTRY AN PHYSICS, ISSUE 2-3,  
VOL. 138, PP. 500-506, 2013**

(54) **MATERIAL MULTISTRAT NANOCOMPOZIT  
PENTRU APLICAȚII TRIBOLOGICE ȘI ANTICOROZIVE**



1           Invenția se referă la un material multistrat nanocompozit, pe bază de nitruri și carbo-  
nitruri de titan, cu adaosuri de siliciu și un alt metal de tranziție, având duritate ridicată, ade-  
3       rență bună la substrat, rezistență superioară la uzură și coroziune, frecare redusă, utilizabil  
pentru protecția reperelor din oțel ce funcționează în condiții severe de uzură și coroziune,  
5       obținut printr-o tehnologie duplex, ce constă din nitrurarea ionică a substratului de oțel,  
urmată de depunerea materialului multistrat.

7           În momentul de față, se cunosc diferite procedee de îmbunătățire a performanțelor  
straturilor de protecție din nitruri, carburi sau carbonitruri metalice dure. Astfel, adăugarea  
9       unor cantități relativ mici, cuprinse între 2 și 15% at., de siliciu, metale sau alte elemente în  
compoziția straturilor s-a dovedit a fi o metodă eficientă de creștere a durității și a  
11      performanțelor tribologice [US 6730392, "Hard layer coated parts", V. Jorg, H. Rainer,  
May, 2004; US 5580653, "Hard coating having excellent wear resistance properties,  
13      and hard coating coated member", T. Yusuke, Y. Yasuyuki, O. Yasushi, December,  
1996; US 8389115, Thermally stabilized (Ti,Si)N layer for cutting tool insert", J. Mats,  
15      A. Jon, F. Axei, H. Lars, March, 2009; S. Veprek, J. Vac. Sci. Technol. A 17 (1999) 2401;  
J. Musil, Properties of hard nanocomposite thin films, in: S. Zang, N. Ali (Eds),  
17      Nanocomposite Thin Films and Coatings, Imperial College Press (2007) 281; P. J.  
Martin, A. Bendavid, J.M. Cairney, M. Hoffman, Surf. Coat. Technol. 200 (2005)2228;  
19      K.A. Kuptsov, Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Sheveyko, D.V. Shtansky, Surf.  
Coat. Technol. 216 (2013) 273; S. PalDey, S.C. Deevi, Mater. Sci. Eng. A 342 (2003) 58;  
21      K. Yamamoto, T. Sato, K. Hanaguri, Surf. Coat. Technol. 174-175 (2003) 620; A.  
Cavaleiro, B. Trindade, M.T. Vieira. Surf. Coat. Technol. 174-175 (2003) 68; M.  
23      Balaceanu, V. Braic, A. Kiss, C.N. Zoita, A. Vladescu, M. Braic, I. Tudor, A. Popescu,  
R. Ripeanu, C. Logofatu, CC. Negrila, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 3981; D.V.  
25      Shtansky, K.A. Kuptsov, Ph. V. Kiryukhantsev-Korneev, A.N. Sheveyko, A. Fernandez,  
M. I. Petrzhik, Surf. Coat. Technol. 205 (2011) 4640]. De asemenea, materialele de acoperire  
27      multistrat prezintă, în general, caracteristici superioare materialelor de acoperire mono-  
strat, mai ales datorită reducerii tensiunilor interne din strat și a creșterii aderenței la substrat  
29      (US 4643951 "Multilayer protective coating and method", J. E. Keem, J. D. Flasck,  
February, 1987; US 6333099 "Multilayered PVD coated cutting tool", C. Strondl, T.  
31      Selinder, M. Sjostrand, December, 2001; US 6586122 "Multilayer-coated cutting tool",  
I. Takeshi, S. Nobuhiko, July, 2003; P.C. Yashar, W.D. Sproul, Vacuum 55 (1999) 179;  
33      J. Musil, Surf. Coat. Technol. 125 (2000) 322; H.P. Mayrhofer, C. Mitterer, L. Hultman,  
H. Clemens, Prog. Mater. Sci. 51 (2006)1032; C. Ducros, C. Cayron, F. Sanchette. Surf.  
35      Coat. Technol. 201 (2006) 136; P.C. Yashar, W.D. Sproul, Vacuum 55 (1999) 179).

37           Tehnologia duplex de acoperire a condus până în prezent la obținerea unor materiale  
de acoperire având rezistențe la uzură și eroziune superioare straturilor depuse pe oțeluri  
netratate (J.C.A. Batista, C. Godoy, A. Matthews, Surf. Coat. Technol. 163-164 (2003)  
39      353; E. De Las Heras, D.A. Egidi, P. Corengia, D. González/Santamaria, A. Garcia-Luis,  
M. Brizuela, G.A. Popez, M. Flores Martinez, Surf. Coat. Technol. 202 (2008) 2945; J.D.  
41      Kamminga, R. Hoy, G.C.A.M. Janssen, E. Lugscheider, M. Maes, Surf. Coat. Technol.  
174-175(2003)671; T. Savisalo, D.B. Lewis, Q. Luo, M. Bolton, P. Hovsepian, Surf. Coat.  
43      Technol. 202 (2008)1661; S. Guruvenket, D. Li, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, J.  
Szpunar, Surf. Coat. Technol. 203 (2009) 2905).

# RO 130069 B1

Problema tehnică pe care își propune să o rezolve invenția constă în creșterea duratei de funcționare a pieselor și componentelor industriale supuse la uzură și coroziune, cum ar fi pinioanele și roțile de lanț de la pompele de irigație, supapele utilizate în industria extractivă și cea a construcțiilor de mașini, sculele așchietoare pentru prelucrarea lemnului și metalelor neferoase, inelele de etanșare din industria chimică etc.

Materialul de acoperire multistrat are formula generală  $TiSiN/TiSiMeC_xN_{1-x}$ , unde Me este unul dintre metalele tranziționale Zr, Cr, Nb sau Hf, iar x poate varia între 0,1 și 0,9. Siliciul și metalul tranzițional sunt considerate elemente de aliere în structura nitrurii sau carbonitrurii de titan, având concentrații atomice cuprinse între 3% și 12% at., determinând formarea unei structuri nanocompozite a fiecărui strat din componența materialului multistrat.

Acoperirea multistrat se realizează printr-o tehnologie duplex de nitrurare ionică a substratului de oțel și de depunere a materialului multistrat. Nitrurarea ionică a oțelului determină o creștere importantă a durității acestuia la suprafață, la valori în domeniul 700...1200 HV, în funcție de tipul de oțel, precum și la îmbogățirea în azot a zonei de suprafață a substratului. Ambele efecte conduc la o mai bună compatibilitate chimică și mecanică între strat și substrat și, prin aceasta, la îmbunătățirea aderenței stratului depus.

Primul strat depus, de  $TiSiN$ , cu duritatea în domeniul 2500...2800 HV și o grosime de 0,5...0,8  $\mu m$ , asigură tranziția între substrat și stratul nanostructurat  $TiSiMeC_xN_{1-x}$ . Acest strat exterior, cu duritate ridicată, ce poate depăși 4000 HV, în funcție de raportul carbon/azot și de tipul de metal adăugat, cu un coeficient de frecare redus, de 0,2...0,4, și o grosime de 3...5  $\mu m$ , are o bună rezistență la uzură, eroziune și coroziune. Comparativ cu materialul de acoperire monostrat, structura multistrat realizează o reducere a tensiunilor interne și o protecție sporită la acțiunea agresivă a mediului coroziv și eroziv, prin diminuarea probabilității apariției și propagării defectelor, fisurilor și crăpăturilor în adâncimea stratului.

Materialele de acoperire multistrat prezintă următoarele avantaje:

- duritate ridicată, cuprinsă între 2800...4200 HV;
- aderență bună la substratul din oțel nitrurat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere fiind de 45...55 N;
- comportament bun la frecare, coeficienții de frecare în regim uscat cuprinși în domeniul 0,2...0,4;
- rezistență la uzură, rata de uzare în regim uscat fiind de  $2...8 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ ;
- rezistență la coroziune, rata de coroziune în soluție salină normală (0,9% NaCl) fiind cuprinsă între  $0,1...2 \times 10^{-3} \text{ mm/an}$ ;
- nu modifică tipodimensiunea reperelor acoperite;
- nu afectează caracteristicile structurale ale materialului substrat.

Se prezintă, în continuare, două exemple de realizare a materialului multistrat, constituit dintr-o structură multistrat de tip  $TiSiN/TiSiZrC_{0,7}N_{0,3}$ , conform invenției.

## Exemplul 1

Tehnologia duplex de nitrurare ionică și de acoperire multistrat a unei piese de oțel OLC 45 se realizează într-o incintă tehnologică ce conține un catod din aliaj TiSi (Ti 85% at., Si 15% at.) și unul de Zr (99,98% at.). După vidarea inițială a incintei la o presiune de  $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ , a avut loc nitrurarea ionică a substratului de oțel OLC 45, într-un amestec de 70%  $H_2$  și 30%  $N_2$ , la o presiune totală de  $7 \times 10^2 \text{ Pa}$ , la temperatura de  $500^\circ\text{C}$ , pe o durată de 8 h. După nitrurare, incinta s-a vidat din nou la  $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ , după care s-a introdus azot la un debit de  $90 \text{ cm}^3/\text{min}$ , s-a polarizat substratul nitrurat la - 200 V și s-a aprins o descărcare în arc pe catodul TiSi, prin aplicarea unei tensiuni negative de 35 V, rezultând un curent de 100 A. După 15 min, timp în care s-a depus, pe substrat, un strat de  $TiSiN$  de 0,8  $\mu m$ , s-a redus debitul de azot la  $20 \text{ cm}^3/\text{min}$ , s-a introdus metan la debitul de  $130 \text{ cm}^3/\text{min}$ , după care s-a

# RO 130069 B1

1 aprins și descărcarea pe catodul Zr, la 130 A și 38 V, menținând aprinsă descărcarea pe  
catodul TiSi și tensiunea de polarizare pe substrat, procesul durând 45 min, realizându-se  
3 astfel stratul de  $\text{TiSiZrC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$ , cu o grosime de 3,3  $\mu\text{m}$ . În acest fel, s-a obținut o acoperire  
multistrat de tip  $\text{TiSiN/TiSiZrC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$ , cu o grosime de 4,1  $\mu\text{m}$ , o duritate de 4100 HV, o forță  
5 normală critică la testul de aderență de 48 N, un coeficient de frecare de 0,22, o rată de  
uzare de  $2,6 \times 10^{-6}$  mm /Nm și o rată de coroziune de  $0,5 \times 10^{-3}$  mm/an.

## 7 **Exemplul 2**

9 S-a realizat un material multistrat constituit dintr-o structură multistrat de tip  
 $\text{TiSiN/TiSiCrC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$ , conform invenției.

11 Tehnologia duplex de nitrurare ionică și de acoperire multistrat a unei piese de oțel  
42MoCr11 s-a realizat într-o incintă tehnologică ce conține un catod din aliaj TiSi (Ti 85% at,  
Si 15% at.) și unul de Cr (99,98% at.). După vidarea inițială a incintei la o presiune de  
13  $5 \times 10^{-4}$  Pa, a avut loc nitrurarea ionică a substratului de oțel 42MoCr11, într-un amestec de  
70%  $\text{H}_2$  și 30%  $\text{N}_2$ , la o presiune totală de  $7 \times 10^2$  Pa, la temperatura de  $620^\circ\text{C}$ , pe o durată  
15 de 4 h. După nitrurare, incinta s-a vidat din nou la  $5 \times 10^{-4}$  Pa, după care s-a introdus azot  
la un debit de  $90 \text{ cm}^3/\text{min}$ , s-a polarizat substratul nitrurat la -200 V și s-a aprins o descărcare  
17 în arc pe catodul TiSi, prin aplicarea unei tensiuni negative de 35 V, rezultând un curent de  
100 A. După 15 min, timp în care s-a depus, pe substrat, un strat de TiSiN de 0,5  $\mu\text{m}$ , s-a  
19 crescut debitul de azot la  $120 \text{ cm}^3/\text{min}$ , s-a introdus metan la debitul de  $30 \text{ cm}^3/\text{min}$ , după  
care s-a aprins și descărcarea pe catodul Cr, la 110 A și 36 V, menținând aprinsă descărca-  
21 rea pe catodul TiSi și tensiunea de polarizare pe substrat, procesul durând 60 min, reali-  
zându-se astfel stratul de  $\text{TiSiCrC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$ , cu o grosime de 4,2  $\mu\text{m}$ . În acest fel, s-a obținut o  
23 acoperire multistrat de tip  $\text{TiSiN/TiSiCrC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$ , cu o grosime de 4,7  $\mu\text{m}$ , o duritate de  
3200 HV, o forță normală critică la testul de aderență de 52 N, un coeficient de frecare de  
25 0,34, o rată de uzare de  $6,8 \times 10^{-6}$   $\text{mm}^3/\text{Nm}$  și o rată de coroziune  $1,1 \times 10^{-3}$  mm/an.

# RO 130069 B1

## Revendicări

1. Material multistrat nanocompozit dur, obținut printr-o tehnologie duplex ce constă din nitrurarea ionică a substratului de oțel și depunerea materialului multistrat, constituit din nitruri și carbonitruri de titan, pentru protecția la uzură, coroziune și eroziune a reperelor din oțel, **caracterizat prin aceea că** este format din 2 straturi individuale, unul de TiSiN, în contact cu substratul, iar celălalt dintr-o carbonitrură complexă nanostructurată cu formula generală  $TiSiMeC_xN_{x-1}$ , unde Me este un metal tranzițional selectat dintre Zr, Cr, Nb sau Hf, iar x este cuprins între 0,1 și 0,9, concentrațiile de Si și Me fiind de 3...12% at 3 5 7 9
2. Material multistrat, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** are o grosime de 3...5  $\mu m$ , o microdurate de 2800...4200 HV, o forță normală critică la testul de aderență prin zgâriere de 45...55 N, un coeficient de frecare în regim uscat de 0,2...0,4, o rată de uzare în regim uscat de  $2...8 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$  și o rată de coroziune în soluție salină normală (0,9% NaCl) de  $0,1...2 \times 10^{-3} \text{ mm/an}$ . 11 13



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 387/2018