



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENTIE

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

(22) Data de depozit: **13.08.2013**

(41) Data publicării cererii:
27.02.2015 BOPI nr. **2/2015**

(71) Solicitant:
• 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.ŞTEFAN CEL MARE NR. 409, SC.C,
ET. 1, AP. 8, VASLUI, VS, RO;
• PARAU ANCA CONSTANTINA,
STR. ISACCIEI NR. 15A, BL. I5A-I5B, SC. A,
AP. 9, TULCEA, TL, RO

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material multistrat nanocompozit, utilizabil pentru creșterea durerii de exploatare a pieselor și componentelor industriale supuse la uzură și coroziune. Materialul conform inventiei este format dintr-un multistrat cu formula generală $TiSiN/TiSiMeC_xN_{1-x}$, unde Me este un metal de tranziție ales dintre Zr, Cr, Nb sau Hf, iar x este cuprins în domeniul

0,1...0,9, cu o grosime totală de 3...5 μm și o microdurate de 2800...4200 HV, coeficient de frecare în regim uscat de 0,2...0,4, rată de uzare în regim uscat de $2...8 \times 10^{-6} / Nm$ și rată de coroziune în soluție salină normală 0,9 NaCl de $0,1...2 \times 10^{-3} mm/an$.

Revendicări: 2

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 inventie a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de inventie este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



21

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARC
Cerere de brevet de inventie
Nr. a 2013 op 595
Data depozit12.08.2013

MATERIAL MULTISTRAT NANOCOMPOZIT PENTRU APLICAȚII TRIBOLOGICE ȘI ANTICOROZIVE

DESCRIERE

Invenția se referă la un material multistrat nanocompozit, pe bază de nitruri și carbonitruri de titan, cu adaosuri de siliciu și un alt metal de tranziție, având duritate ridicată, aderență 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, obținut printr-o tehnologie duplex, ce constă din nitrurarea ionică a substratului de oțel, urmată de depunerea materialului multistrat.

În momentul de față, se cunosc diferite procedee de îmbunătățire a performanțelor straturilor protective din nitruri, carburi sau carbonitruri metalice dure. Astfel, adăugarea 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 duratăii și a performanțelor tribologice [1–12]. De asemenea, materialele de acoperire multistrat prezintă în general caracteristici superioare materialelor de acoperire monostrat, mai ales datorită reducerii tensiunilor interne din strat și a creșterii aderenței la substrat [13–20].

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 nefiltrate [21–25]. 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 de tranziție Zr, Cr, Nb sau Hf, iar x poate varia între 0,1 și 0,9. Siliciul și metalul de tranziție 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 nanocomposite 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 suprafața, 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 grosime de 0,5...0,8 μm , asigură tranziția între substrat și stratul nanostructurat $\text{TiSiMeC}_x\text{N}_{1-x}$. 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 μm , 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) cuprinsă între $0,1...2 \times 10^{-3} \text{ mm/an}$;
- ✓ nu modifică tipodimensiunea reperelor acoperite;
- ✓ nu afectează caracteristicile structurale ale materialului substrat.

Un exemplu de realizare a materialului multistrat constituie dintr-o structură multistrat de tip $\text{TiSiN}/\text{TiSiZrC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$, conform invenției, este următorul. Tehnologia duplex de nitrurare ionică și de acoperire multistat 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 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, are 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 °C, pe o durată de 8 ore. După nitrurare, incinta se videază din nou la $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, după care se introduce azot la un debit de $90 \text{ cm}^3/\text{min}$, se polarizează substratul nitrurat la -200V și se aprinde 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 μm , se reduce debitul de azot la 20 cm^3/min , se introduce metan la debitul de 130 cm^3/min , după care se aprinde 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 astfel stratul de $\text{TiSiZrC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$, cu o grosime de 3,3 μm . În acest fel se obține o acoperire multistrat de tip $\text{TiSiN/TiSiZrC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$, cu o grosime de 4,1 μm , o duritate de 4100 HV, o forță normală critică la testul de aderență de 48 N, un coeficient de frecare de 0,22, o rată de uzare de $2,6 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ și o rată de coroziune de $0,5 \times 10^{-3} \text{ mm/an}$.

Un alt exemplu de realizare a materialului multistrat constituie dintr-o structură multistrat de tip $\text{TiSiN/ TiSiCrC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$, conform inventiei, este urmatorul. Tehnologia duplex de nitrurare ionică și de acoperire multistrat a unei piese de oțel 42MoCr11 se realizează 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 $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, are loc nitrurarea ionică a substratului de oțel 42MoCr11, 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 620 °C, pe o durată de 4 ore. După nitrurare, incinta se videază din nou la $5 \times 10^{-4} \text{ Pa}$, după care se introduce azot la un debit de 90 cm^3/min , se polarizează substratul nitrurat la -200 V și se aprinde 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 0,5 μm , se crește debitul de azot la 120 cm^3/min , se introduce metan la debitul de 30 cm^3/min , după care se aprinde și descărcarea pe catodul Cr, la 110 A și 36 V, menținând aprinsă descărcarea pe catodul TiSi și tensiunea de polarizare pe substrat, procesul durând 60 min, realizându-se astfel stratul de $\text{TiSiCrC}_{0,3}\text{N}_{0,7}$, cu o grosime de 4,2 μm . În acest fel se obține o acoperire multistrat de tip $\text{TiSiN/TiSiCrC}_{0,7}\text{N}_{0,3}$, cu o grosime de 4,7 μm , o duritate de 3200 HV, o forță normală critică la testul de aderență de 52 N, un coeficient de frecare de 0,34, o rată de uzare de $6,8 \times 10^{-6} \text{ mm}^3/\text{Nm}$ și o rată de coroziune $1,1 \times 10^{-3} \text{ mm/an}$.



MATERIAL MULTISTRAT NANOCOMPOZIT PENTRU APLICAȚII TRIBOLOGICE ȘI ANTICOROZIVE

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 de tranziție dintre Zr, Cr, Nb sau Hf, iar x este cuprins între 0,1 și 0,9, iar concentrațiile de Si și Me sunt de 3...12% at.
2. Material multistrat, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** are o grosime de 3...5 μm , microduritate de 2800...4200 HV, forță normală critică la testul de aderență prin zgâriere de 45...55 N, coeficient de frecare în regim uscat de 0,2...0,4, rată de uzare în regim uscat de $2...8 \times 10^{-6} mm^3/Nm$ și rată de coroziune în soluție salină normală (0,9% NaCl) de $0,1...2 \times 10^{-3} mm/an$.

