



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00721

(22) Data de depozit: 03.10.2013

(41) Data publicării cererii:
30.06.2015 BOPI nr. 6/2015

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

(72) Inventatori:
• BRAIC MARIANA, STR.TELIȚA NR.4,
BL.66 B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;
• BRAIC VIOREL, STR.TELIȚA NR.4, BL.66
B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;
• PĂRĂU ANCA CONSTANTINA,
STR. ISSACCEI NR. 15A, BL. 15A-15B,
SC.A, AP. 9, TULCEA, TL, RO

(54) STRATURI SUBȚIRI DIN CARBURI ALE ALIAJELOR DE
ÎNALTĂ ENTROPIE PENTRU APLICAȚII TRIBOLOGICE ȘI
ANTICOROZIVE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale de acoperire nanocompozite, depuse în straturi subțiri dure, utilizate pentru creșterea duratei de exploatare a pieselor și componentelor industriale supuse la uzură și coroziune. Materialele conform invenției sunt formate din carburi cvasi-stoichiometrice (conform formulei) sau din carburi supra-stoichiometrice (conform formulei) ale aliajelor de înaltă entropie, descrise prin formula generală $(E_1, E_2, \dots, E_5)C$, unde E_1, \dots, E_5 sunt elementele metalice și nemetalice Cu, Si, Nb, Y și Zr, aflate în concentrații atomice aproximativ egale, straturile subțiri fiind obținute printr-o metodă de depunere din fază fizică de vapori, cum sunt pulverizarea magnetron sau arcul

catodic, într-o plasmă reactivă care conține atomi și ioni metalici și nemetalici cu aderență ridicată la substrat, forțele normale critice măsurate la testul de aderență prin zgâriere fiind de 32...45 N, au o duritate cuprinsă în intervalul 20...32 GPa, o rugozitate medie < 10 nm, în mediul uscat prezentând coeficienți de frecare în domeniul 0,1...0,4 și rate de uzare $\leq 1,2 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$, iar în soluție salină normală 0,9% NaCl, coeficienți de frecare în domeniul 0,07...0,15, rate de uzare $\leq 3 \times 10^{-5}$, cu curenți de coroziune $< 0,8 \mu\text{A/cm}^2$ și rezistențe de polarizare mai mari de 95 k Ω .

Revendicări: 4



**STRATURI SUBȚIRI DIN CARBURI ALE ALIAJELOR DE ÎNALTĂ ENTROPIE
PENTRU APLICAȚII TRIBOLOGICE ȘI ANTICOROZIVE**

DESCRIERE

Invenția se referă la materiale din straturi subțiri din carburi cvasistoechiometrice sau suprastoechiometrice ale aliajelor de înaltă entropie [1], care includ în afară de carbon, cinci elemente aflate în concentrații atomice aproximativ egale: niobiu, zirconiu, cupru, ytriu și siliciu, straturile obținute printr-o tehnologie de depunere fizică din fază de vapori având duritate ridicată, aderență bună la substrat, rezistență superioară la uzură și coroziune, frecare redusă, fiind utilizabile pentru protecția reperelor din oțel ce funcționează în condiții severe de uzură și coroziune.

În prezent se cunosc carburi ale elementelor de tranziție, în sisteme binare - de exemplu TiC și ZrC; ternare - de exemplu TiZrC, care au fost extensiv analizate din punct de vedere al proprietăților lor microchimice, microstructurale, mecanice și tribologice, fiind considerate ca având un potențial aplicativ deosebit pentru acoperirea diverselor componente utilizate în industriile constructoare de mașini, chimică, electrotehnică, electronică, optică etc. Performanțele superioare din punct de vedere al caracteristicilor mecanice și de rezistență la oxidare și la coroziune ale aliajelor de înaltă entropie [1 - 3] au dus la dezvoltarea straturilor subțiri metalice [4, 5], de nitruri [6 - 9] și, mai recent, de carburi ale acestora [10, 11].

În momentul de față, se cunosc diferite procedee de îmbunătățire a performanțelor straturilor protective dure din nitruri, carburi sau carbonitruri ale metalelor de tranziție. Astfel, adăugarea unor cantități relativ mici, cuprinse între 2 și 15% at., de siliciu sau alte metale în compoziția straturilor s-a dovedit a fi o metodă eficientă de creștere a durității, a performanțelor tribologice [12-23] și a rezistenței la coroziune.

Îmbunătățirea proprietăților straturilor subțiri de carburi cvasistoechiometrice sau suprastoechiometrice ale aliajelor de înaltă entropie, care fac obiectul invenției, comparativ cu a celor care au în compoziție un singur element metalic principal și unu sau două elemente metalice în concentrații inferioare elementului metalic principal, sunt determinate de formarea unor soluții solide în stare de echilibru, care formează structuri nanocompozite având o structură amorfă, ceea ce determină valori înalte ale durității, aderenței și rezistenței la coroziune, valori scăzute ale coeficientului de frecare și a ratei de uzare, precum și creșterea rezistenței la coroziune în soluții saline normale (0,9% NaCl).



Problema tehnică pe care își propune să o rezolve invenția constă în creșterea performanțelor în exploatare și a duratei de viață a pieselor și componentelor industriale supuse la procese concomitente de uzură și coroziune, cum ar fi pinioanele și roțile de lanț de la pompele de apă, inelele de etanșare din industria chimică, supapele utilizate în industria extractivă și cea a construcțiilor de mașini etc.

Materialele din straturi subțiri, conform invenției, rezolvă problema tehnică menționată prin aceea că prezintă durități superioare și rezistență sporită la coroziune și uzură, fiind constituite din carburi cvasistoechiometrice sau suprastoechiometrice a aliajelor de înaltă entropie, descrise prin formula generală $(E_1E_2E_3E_4E_5)C$, unde raportul dintre concentrația de carbon (c_C) și suma concentrațiilor elementelor E_i ($\sum_{i=1}^5 c_{E_i}$) poate varia între 0,9 și 1,5, iar elementele $E_1=Cu$, $E_2=Si$, $E_3=Nb$, $E_4=Y$ și $E_5=Zr$ au concentrații atomice aproximativ egale cu o valoare ideală de $(\sum_{i=1}^5 c_{E_i})/5$, abaterea de la aceasta fiind de maximum 10%.

Materialele de acoperire, conform invenției, prezintă următoarele avantaje: duritate ridicată; aderență bună la substratul din oțel; nu modifică tipodimensiunea reperelor acoperite; nu afectează caracteristicile structurale ale materialului substrat; prezintă atât în mediu uscat cât și în soluție salină normală un comportament bun la frecare și o bună rezistență la uzură și coroziune.

Materialul, conform invenției, este obținut printr-o metodă de tip depunere din fază fizică de vapori (pulverizare magnetron, arc catodic) într-o plasmă reactivă care conține atomi și ioni metalici (cupru, niobiu, ytriu și zirconiu) și nemetalici (carbon și siliciu). Temperaturile substratului pe care se face depunerea sunt cuprinse între 100° și 400° C, ceea ce nu determină modificări structurale ale acestuia, iar timpul de depunere fiind cuprins între 90 și 240 min.

Invenția este prezentată în continuare în mod detaliat.

Materialele, conform invenției, au o grosime cuprinsă între 1 și 4 μm și sunt realizate din carburile a 5 elemente E_i (Cu, Si, Nb, Y și Zr) prezente în concentrații atomice aproximativ egale, cu un interval larg de stoechiometrie, având rapoartele între concentrațiile carbonului și ale celorlalte elemente E_i , atât cvasistoechiometrice – $0,9 \leq c_C / (\sum_{i=1}^5 c_{E_i}) < 1,1$, cât și suprastoechiometrice – $1,1 \leq c_C / (\sum_{i=1}^5 c_{E_i}) \leq 1,5$. Materialele sunt aderente la substrat, forțele normale critice măsurate la testul de aderență prin zgâriere (“scratch test”) fiind de 32 – 45 N, prezintă o duritate cuprinsă între 20 – 32 GPa și o rugozitate medie < 10 nm. Materialele prezintă un coeficient de frecare în mediu uscat cuprins în domeniul 0,1.....0,4, și în domeniul 0,07.....0,25 pentru frecare în soluție salină normală. Materialele prezintă o rată de uzare în



mediu uscat în domeniul $1,2 \times 10^{-5} \dots 5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$, iar în soluție salină în domeniul $3 \times 10^{-5} \dots 9 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$. Materialele prezintă valori ale curenților de coroziune i_{cor} [24] și rezistențelor de polarizare R_p [24] în soluție salină normală cuprinse între 0,4...0,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ și respectiv, 95...248 k Ω .

Un exemplu de realizare a materialului, conform invenției, este cel constituit dintr-un strat de $(\text{CuSiNbYZr})\text{C}$, cvasistoechiometric - $c_{\text{C}}/(c_{\text{Cu}}+c_{\text{Si}}+c_{\text{Nb}}+c_{\text{Y}}+c_{\text{Zr}})=0,92$, cu o grosime a stratului de 4 μm , forța normală critică măsurată la testul de aderență prin zgariere ("scratch test") de 45 N, microdurate de 21 GPa, rugozitate medie de 9 nm, coeficient de frecare în mediu uscat de 0,4, coeficient de frecare în soluție salină normală de 0,25, rată de uzare în mediu uscat de $1,2 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$, rată de uzare în soluție salină normală de $3 \times 10^{-5} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$, curent de coroziune i_{cor} și rezistență de polarizare R_p în soluție salină normală de 0,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ și respectiv de 98 k Ω .

Materialul de acoperire, în altă variantă, este constituit dintr-un strat de $(\text{CuSiNbYZr})\text{C}$, suprastoechiometric - $c_{\text{C}}/(c_{\text{Cu}}+c_{\text{Si}}+c_{\text{Nb}}+c_{\text{Y}}+c_{\text{Zr}})=1,3$, cu o grosime a stratului de 3 μm , forța normală critică măsurată la testul de aderență prin zgariere ("scratch test") de 33 N, duritate de 30 GPa, rugozitate medie de 4 nm, coeficient de frecare în mediu uscat de 0,15, coeficient de frecare în soluție salină normală de 0,08, rată de uzare în mediu uscat de $8 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$, rată de uzare în soluție salină normală de $10^{-6} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$, prezentând în soluție salină normală un curent de coroziune $i_{\text{cor}} = 0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ și o rezistență de polarizare $R_p = 234 \text{ k}\Omega$.



**STRATURI SUBȚIRI DIN CARBURI ALE ALIAJELOR DE ÎNALTĂ ENTROPIE
PENTRU APLICAȚII TRIBOLOGICE ȘI ANTICOROZIVE**

REVENDICĂRI

1. Materiale din straturi subtiri dure, obținute printr-o tehnologie de depunere din fază fizică de vapori, **caracterizate prin aceea că** reprezintă carburi ale aliajelor de înaltă entropie, fiind descrise prin formula generală $(E_1E_2...E_5)C$, unde C reprezintă carbonul iar $E_1...E_5$ sunt elemente metalice și nemetalice - Cu, Si, Nb, Y, Zr, Si, în concentrații atomice c_{E_i} aproximativ egale, carburile prezentând un interval larg de stoechiometrie $0,9 \leq c_C / (\sum_{i=1}^n c_{E_i}) \leq 1,5$.
2. Materiale, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** au o grosime totală a stratului cuprinsă între 1 și 4 μm , o rugozitate medie mai mică de 10 nm, prezintă o duritate cuprinsă în domeniul 20.....32 GPa și sunt aderente la substrat, forțele normale critice măsurate la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 32 – 45 N.
3. Materiale, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** prezintă în mediu uscat un coeficient de frecare cuprins în domeniul 0,1.....0,4 și o rată de uzare cuprinsă în domeniul $1,2 \times 10^{-5} \dots 5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$, iar în mediu coroziv de soluție salină normală un coeficient de frecare cuprins în domeniul 0,07.....0,15 și o rată de uzare cuprinsă în domeniul $3 \times 10^{-5} \dots 9 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$.
4. Materiale, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** prezintă în soluție salină normală curenți de coroziune și rezistențe de polarizare cuprinse în domeniul 0,4.....0,8 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ și respectiv, 95.....248 k Ω .

