



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00167

(22) Data de depozit: 09/03/2016

(41) Data publicării cererii:
29/07/2016 BOPI nr. 7/2016

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
ȘI DEZVOLTARE PENTRU FIZICĂ ȘI
INGINERIE NUCLEARĂ "HORIA
HULUBEI", STR.REACTORULUI NR.30,
MĂGURELE, IF, 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

(54) **PROCEDEE, MATERIALE, CRITERII DE ALEGERE A
MATERIALELOR ȘI PRINCIPII DE OPTIMIZARE PENTRU
REALIZAREA ACOPERIRILOR TRIBOLOGICE CU
STRUCTURĂ REPETITIVĂ ȘI COMPOZIȚIE MODULATĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale pentru acoperirea pieselor metalice supuse frecării, cum sunt cuplele de frecare, la criteriile de alegere a materialelor și de optimizare a caracteristicilor mecanice și tribologice ale straturilor de acoperire, și la procedee de realizare a acoperirilor nanostructurate sau microstructurate cu structură repetitivă și compoziție modulată. Acoperirile conform invenției au structură de strat cvasiunic sau structură repetitivă din pachete identice, fiecare pachet fiind realizat din 2...5 materiale, astfel încât stratul de acoperire să dobândească valori maxime ale următoarelor 6 proprietăți fizico-chimice: aderență bună la substrat și coeziune ridicată între straturi, duritate mare (H), rezistență ridicată la deformare elastică și elastoplastică (E și H/E), coeficient de frecare redus ($\mu < 0,1$), conductivitate termică ridicată (λ) și rezistență la coroziune și la oxidare termică. Materialele conform invenției pot fi materiale simple, cum sunt elementele chimice, sau materiale compuse, cum sunt compușii chimici organici sau anorganici, iar selectarea acestora se face astfel încât să asigure individual valori maxime ale celor 6 proprietăți fizico-chimice prezentate mai sus. Optimizarea caracteristicilor mecanice conform invenției se realizează prin alegerea unui număr de 2...5

materiale componente a stratului de acoperire, ale căror caracteristici sunt alese în funcție de condițiile de lucru ale cuplei de frecare și de costul acoperirii, numărul de trepte luate în considerare la realizarea acoperirilor tribologice fiind impar 3 - 5 - 7 și egal cu numărul de materiale utilizate sau mai mare, în funcție de rezultatele obținute experimental. Procedeele conform invenției pot fi de tip depunere sub vid din stare de vapori, precum pulverizarea catodică tip magnetron în CC, CC pulsant sau RF, sau depunere de nano/ micro- pulberi în atmosferă deschisă, precum spray-ere rece/termică/ electrostatică, cu plasmă rece și complexă.

Revendicări: 6
Figuri: 5

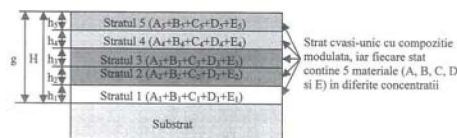


Fig. 1

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



DESCRIEREA INVENȚIEI

Procedee, materiale, criteriile de alegere a materialelor și principiile de optimizare pentru realizarea acoperirilor tribologice cu structura repetitivă și compoziție modulată

Invenția se referă la: procedeele de realizare, în vid sau în atmosfera deschisă, a acoperirilor tribologice cu structura repetitivă și compoziție modulată ce asigură proprietăți mecanice și tribologice îmbunătățite; materialele, criteriile de alegere a acestora și principiile pentru realizarea și optimizarea acoperirilor tribologice cu caracteristici îmbunătățite.

Caracteristicile mecanice și tribologice îmbunătățite ale acoperirilor tribologice ce fac obiectul invenției și care sunt prezentate mai jos, sunt rezultatul combinării sinergice a celor 5 proprietăți fizico-chimice esențiale ale materialelor utilizate ($E = \text{modul de elasticitate}$, $H = \text{duritate}$, $\lambda = \text{coeficient de conductivitate termică}$, $\mu = \text{coeficientul de frecare}$, $\chi = \text{electronegativitate - ale caror valori se găsesc în literatură}$), ca urmare a variației modulate a compoziției straturilor componente, și se determină uzual prin teste de: **aderența** (*Scratch Test*); **indentare/ amprentare** (*Indentation Test*) și **uzura** (*Tribometer Test*) și se referă la:

- 1) **aderența la substrat și coeziunea dintre straturi** – este determinată uzual prin testul de zgariere (*Scratch Test*) și este redată de sarcinile critice L_{C1} , L_{C2} și L_{C3} , ce reprezintă forțele (*masoarate în Newton*) la care apar: Prima fisură (L_{C1}); Prima delaminare (L_{C2}); Exfoliere a mai mult de 50% din strat (L_{C3}), [1; 2].
- 2) **duritatea - H**, definită ca rezistența la deformare (*prin zgariere sau indentare/ amprentare*) sub acțiunea unui corp strain, este determinată uzual prin testul de indentare (*Hardness Indentation Test*) și se măsoară în GPa. Pentru indentare: $H = P/\alpha_0 \cdot a^2$, unde: $P = \text{forța de amprentare}$; $a = \text{dimensiunea amprentei lăsată de indenter}$; $\alpha_0 = \text{constantă (când } a = 1/2 \text{ din diagonala amprentei, } \alpha_0=2)$, [3; 4; 5; 6].
- 3) **coeficientul/ modulul de elasticitate/ Young - E (în GPa)**, definit de legea Hooke pentru curba de deformare elastică la alungire/ tracțiune a unui material ca fiind raportul dintre efortul unitar de alungire/ întindere/ tracțiune ($\sigma_{tr} = \text{tensile stress } F/S$) și alungirea relativă la tracțiune ($\epsilon_{tr} = \text{tensile strain} = (L_0 - L)/L_0$), este determinat uzual prin testul de determinare a durității prin indentare (*Hardness Indentation Test*) [7].

Similar modulului de elasticitate la alungire (*modulul Young*) se poate defini și **Modulul de elasticitate la compresibilitate - K** (*definit pentru deformarea elastică la comprimare ca raport între efortul unitar/ tensiunea de comprimare - σ_c și comprimarea relativă - ϵ_c*) și **Modulul de forfecare (sau de elasticitate transversal) - G** (*definit pentru deformarea elastică la forfecare ca raport între efortul unitar de forfecare - τ și deformarea rezultată prin răsucire - γ*).

Când un material este supus deformării prin tracțiune (*alungire*) pe direcția x (*axială*) apare efectul Poisson care constă în micșorarea celorlalte 2 dimensiuni z și y (*apare o comprimare transversală*) ce este redată de **coeficientul Poisson (ν)** și de **modulul de elasticitate total (notat cu K sau B și dat de raportul dintre efortul unitar transversal și modificarea relativă de volum)**. Asadar, **coeficientul Poisson (ν)** este definit ca raport între contractia laterală care însoțește o întindere longitudinală și alungirea longitudinală relativă ($\nu = -\epsilon_{trans}/\epsilon_{longitudinal}$) [7, 8]. Pentru materialele izotrope (*metale și aliaje*) există următoarele relații între cei 4 coeficienți (E, ν, K și G): $\nu = (3K - 2G)/(6K + 2G)$; $E = 2G(1 + \nu)$; $E = 3K(1 - 2\nu)$, [8].

- 4) **tenacitatea (*toughness* = K_c) sau rezistența la fracturare**, este dată de relația: $K_c = \alpha_1(E/H)^{1/2}(P/c^{3/2})$, unde: $P = \text{sarcina de deformare}$; $c = \text{dimensiunea } (L) \text{ fisurii rezultate prin indentare}$; $\alpha_1 = \text{coeficient numeric care ține cont de dimensiunile indenterului}$ ($\alpha_1 = 0,016$ pentru varfurile de indentare, tip Berkovich și Vikers) [6, 9, 10, 11].
- 5) **indicele de elasticitate - H/E** , este determinat pe baza testului de indentare [12- 14].
- 6) **indicele de deformare plastică - H^3/E^2 , (GPa)**, determinat prin indentare [12- 14].
- 7) **coeficientul de uzura - k** , reprezintă cantitatea de material îndepărtat prin testul tribometric (*Pin/ball on disk tribometer*) și este exprimat în mm^3/Nm , [15 - 18].

- 8) **coeficientul de frecare - μ / COF**, determinat prin testul tribometric (*Pin/ball-on disk*), in micro-tribologie este o masura a fortei de frecare (*respectiv a fortelor de abraziune si de adeziune in nano-tribologie*) ce se opune miscării unui obiect aflat in contact cu o suprafată [15, 16, 17, 18].

Sunt cunoscute o multitudine de metode, de structuri si de materiale pentru realizarea in vid sau in atmosfera deschisa a acoperirilor complexe cu proprietati tribologice pentru cuplele de frecare, care se diversifica continuu, dar nici una din aceste metode de depunere nu asigura actiunea sinergica a materialelor componente precum si a structurii stratului depus pentru a cumula partial sau in totalitate toate proprietatile esentiale si maximale pe care trebuie sa le indeplineasca acoperirile tribologice. Astfel, piesele 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 tribologice subtiri care in afara de un coeficient de frecare – COF (*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 cuplei 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; aderența la substrat cat mai ridicata. Sarcina de apasare a cuplei de frecare si factorii de mediu au o mare influenta asupra cuplelor de frecare si reduc drastic durata de utilizare a acestora. Spre exemplu, in vid, unde coeficientul de frecare al cuplelor 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 strat subtire unic, sau cu straturi subtiri multiple.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia se refera la:

1. Stabilirea unui set de 5 proprietati fizico - chimice esentiale (*Modulul de elasticitate = E, Duritatea = H, Coeficientul de conductie termica = λ ; Coeficientul de frecare = μ si Electronegativitatea = χ*) pe baza carora se aleg materialele (*simple sau compuse*), cu proprietati complementar-cumulative, pentru realizarea acoperirilor tribologice, care trebuie sa aiba cele 6 proprietati esentiale si maximale (**1. aderența buna la substrat si coeziune ridicata intre straturi – previzionata de χ** , **2. duritate mare – previzionata de H**, **3. tenacitate ridicata, respectiv rezistenta mare la deformare elastica si elasto-plastica – previzionata de E si H**, **4. coeficient de frecare redus – previzionata de μ** , **5. conductivitate termica ridicata – previzionata de λ** , **6. stabilitate chimica si termica- previzionata de χ**), pentru a se asigura imbunatatirea caracteristicilor mecanice si tribologice ale acestora.

2. Asigurarea actiunii sinergice a structurii stratului depus (*prin structura de strat cvasi-unic sau multiplu cu compozitie modulata simetric in trepte*) si a caracteristicilor mecanice si tribologice ale materialelor constituente care trebuie sa fie complementar-cumulative pentru indeplinirea in totalitate sau partial (*in functie de conditiile de utilizare ale cuplelor de frecare*) a celor 6 proprietati esentiale si maximale ale acoperirilor tribologice.

3. Precizarea procedeelor care permit depunerea simultana, in vid sau in atmosfera deschisa, a mai multor materiale (*2-5 materiale*) si in concentratii variabile gradual in trepte (*mult mai usor de realizat practic decat variatia continua*) si care implicit asigura realizarea acoperirilor tribologice cu structura repetitiva si compozitie modulata, ce conduc la imbunatatirea proprietatilor mecanice si tribologice ale acoperirilor tribologice.

In mod practic, **problema tehnica pe care o rezolva inventia** o constituie imbunatatirea proprietatilor tribologice ale pieselor metalice supuse frecarii (*imbunatatirea rezistentei la uzura si a coeficientului de frecare pentru cuplele de frecare*) prin utilizarea unor **acoperiri tribologice cu structura repetitiva si compozitie modulata**, adica **acoperiri cu structura de strat cvasi-unic cu compozitie modulata sau de multistrat cu compozitie modulata**, realizate din pachete repetitive de 3, 5 sau 7 straturi cu compozitie modulata (*se alege un numar impar de straturi pentru a se asigura o variatie a compozitiei, simetrica si in trepte*), nanostructurate (*cu grosimi < 100 nm*) sau microstructurate (*cu grosimi > 100 nm*).

Conform inventiei, pentru realizarea acoperirilor tribologice cu structura de strat cvasi-unic sau multiplu, cu compozitie modulata in 5 trepte (*corespunzator celor 5 proprietati fizico-chimice ale materialelor utilizate, asa cum se prezinta in Fig. 1-a si 1-b*), se pot utiliza:

1. Metode noi dar si clasice de depunere in vid de tip PVD (*Physical Vapor Deposition*) precum Pulverizarea Magnetron (*standard/ reactiva; in CC/ RF/ impuls*), sau IPVD (*Ionoized PVD*), precum: Evaporarea in arc catodic, Evaporarea cu Laser Pulsat, Pulverizarea Magnetron in Impuls de Mare Putere (*HPIMS*) etc., ce permit depunerea simultana in vid a mai multor materiale (*2-5 materiale*) si in concentratii variabile gradual in trepte (*mult mai usor de realizat practic decat variatia continua*);

2. Metode noi dar si clasice de depunere in atmosfera deschisa, din nanopulberi (*uscate sau in solutii coloidale*) sau micropulberi, precum: Depunerea cu plasma rece la presiune atmosferica a nanopulberilor uscate (*Atmospheric Cold Plasma Powder Deposition - echipament patentat si livrat de Powder & Surface GmbH*); Depunerea suspensiilor de nanopulberi cu plasma injectata axial (*Axial III Spray System - echipament comercializat de METTECH Northwest Corporation - Canada*); Depunerea solutiilor coloidale de nanopulberi prin spreiere electrostatica (*Electrostatic Spraying-cu multipli furnizori de echipamente comerciale*); Depunerea micropulberilor (1-50 μm) prin spreiere cu aer la viteza supersonica (*Cold Spray/ Cold Gas Dynamic Spray Deposition Method - Rus Sonic - SUA, Obnisk Center for Powder Coating - Rusia*); Depunerea micropulberilor prin spreiere termica/ cu plasma (*Thermal Spray/ Plasma Thermal Spray-echipamente comercializate de o multitudine de companii, intre care amintim: Metco, Sultzer, etc.*), care permit depunerea simultana in atmosfera deschisa, a mai multor materiale (*2-5 materiale*) si in concentratii variabile gradual in trepte (*mult mai usor de realizat practic decat variatia continua*).

Solutia radicala, dar insuficienta, de reducere a frecarii a constituit-o mult timp utilizarea lubrifiantilor uscati de top (WS_2 ; MoS_2 ; C; CN_x ; PTFE, etc.) cu Coeficientul de Frecare in aer fata de otel, notat COF sau $\mu < 0,1-0,4$, sau eventual combinatii ale acestora (*sau doparea*) cu un al doilea material cu: duritate/ elasticitate/ conductivitate termica ridicata.

Dezavantajele esentiale ale utilizarii singulare (*fara a fi in combinatie cu alte materiale*) a materialelor lubrifiante uscate de top, precum WS_2 , MoS_2 , C; CN_x , BAM, PTFE ca material tribologic, fata de noile procedee prevazute in inventie, sunt:

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. aderența la toate metalele de interes tehnic, precum si rezistenta la oxidare termica, desi sunt considerate ridicate, acestea pot fi totusi imbunatatite, asa cum este dovedit practic si de: produsul comercial MoST ($\text{MoS}_2 + \text{Metal}$), brevetat de compania Teer Cotings Ltd (*vezi brevet 9514773.2 -GB din 19.07.1995-Methods for Deposition of MoS_2*), precum si de materialele precizate in brevetele de inventie acordate de OSIM, cu nr. RO 127961 B1/ 30.12.2013; RO 127962 B1/ 30.09.2014; RO 127963 B1/ 30.12.2014 (WS_2 si: *Metal; Carbon; Metal si Carbon*), de autorii acestei inventii.

Procedeele noi de realizare a acoperirilor tribologice elimina dezavantajele mentionate anterior si utilizeaza, conform inventiei, **metode de depunere in vid**, precum: Pulverizarea magnetron; Ablatia Laser; Evaporarea in Arc Catodic, etc., sau metode de depunere a nanopulberilor sau micropulberilor de materiale simple (*din Tabelul Periodic al Elementelor*) sau compuse (*anorganice sau organice*), in atmosfera deschisa (*la presiune atmosferica*), precum: Thermal Spray, Cold Spray, Atmospheric Cold Plasma Powder Deposition, Electrostatic Spray, etc., ce asigura depunerea de structuri repetitive cu compozitii modulate (*variabila in trepte, respectiv cvasicontinua*), din materiale care se aleg astfel incat acestea sa asigure (*prin cumularea sinergica a celor 5 proprietati fizico-chimice*) anumite proprietati esentiale ale acoperirilor tribologice, dictate de conditiile de lucru ale cuplei de frecare.

Avantajele esentiale ale utilizarii straturilor tribologice cu structura repetitiva si compozitie modulata (*variabila gradual in trepte, sau cvasicontinua atunci cand se realizeaza foarte multe pachete de straturi repetitive cu grosime de 1-10 nm, adica de tip 'superlattice'*), din 2-5 materiale cu proprietati complementar-cumulative conform inventiei sunt:

1. realizarea de multistraturi tribologice cu proprietati imbunatatite, ce sunt obtinute prin cumulara sinergica a proprietatilor materialelor componente (2-5 materiale): duritate ridicata, tenacitate si compresibilitate buna, rezistenta la coroziune si la oxidare termica ridicata, coeficient de frecare cat mai redus,
2. realizarea intr-un singur ciclu de lucru a straturilor tribologice din 2-5 materiale cu variatie graduala (*in trepte sau cvasicontinua*), 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 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 cu compozitia dorita,
3. realizarea de acoperiri tribologice cu coeficient de frecare ultrascazut ($COF \leq 0,05$)
4. realizarea de acoperiri tribologice cu un domeniu functional foarte larg de temperaturi de lucru: de la $-188^{\circ}C$ pana la $1316^{\circ}C$
5. realizarea de straturi tribologice cu proprietati imbunatatite la: uzura, conditii de mediu dure (*temperatura, umiditate, presiune*) si sarcini de apasare ridicate.

Potrivit inventiei, materialele alese la realizarea acoperirilor tribologice trebuie sa aiba, valori de top pentru cei 5 parametri fizico-chimici mentionati anterior (E, H, λ, μ, χ) si sa asigure acoperirilor tribologice, partial sau in totalitate (*in functie de conditiile de lucru ale acestora*), urmatoarele **6 proprietati esentiale si maximele**:

1. aderenta buna la substrat si coeziune ridicata intre straturi – redata prin sarcinile critice: L_{C1} ; L_{C2} si L_{C3} (*in N*);
2. duritate mare - redata prin duritatea H (*in GPa*);
3. tenacitate ridicata, respectiv rezistenta ridicata la deformare elastica si elasto-plastica – redata prin parametrii: E (*in GPa*); H/E (*adimensional*); H^3/E^2 (*in GPa*);
4. coeficient de frecare redus – $COF < 0,1$;
5. conductivitate termica ridicata – notata prin λ sau k (*in W/m.K*);
6. stabilitate chimica si termica ridicata – redata prin rezistenta la coroziune in anumite medii corodante (*anumite lichide sau anumiti vapori corozivi*) si la oxidare termica (*la depasirea unei anumite temperaturi de lucru*).

1. Aderenta ridicata la substrat si coeziunea ridicata intre straturi a acoperirii tribologice (*redata de sarcinile critice L_{C1} , L_{C2} si L_{C3} , determinate prin testul de zgariere/ Scratch Test*) creste capabilitatea acesteia de a suporta sarcini de lucru mari, ce produc: fisurarea stratului depus fara deformarea plastica a acestuia (*fisurare - L_{C1}*); deformarea plastica a stratului depus prin deplasarea/ alunecarea straturilor constituinte (*delaminare - L_{C2}*); desprinderea stratului depus de substrat (*exfoliere - L_{C3}*). Aderenta la substrat si coeziunea dintre straturi este puternic influentata de parametrul chimic denumit electronegativitatea (χ) al elementelor chimice din compozitia materialelor de depunere, al substratului si al gazelor de proces sau reziduale, care determina tipul de legaturi chimice (*intramoleculare: covalente, metalice, ionice; intermoleculare sau de dispersie: van der Waals, interactii de tip ion-dipol, ion-dipol indus [19, 20]*), ce se creeaza atat la interfata strat depus-substrat, cat si in compozitia materialului de depunere, cu producerea de compusi chimici, compusi intermetalici sau solutii solide. Experienta arata ca o buna aderenta la substratul metalic a primului strat este asigurata prin utilizarea:

- a) materialelor metalice (Ti, W, Al, Nb , etc), ce asigura aderenta buna la substratul metalic al cuplei de frecare cat si o tenacitate ridicata.
- b) compusilor metalici cu legaturi metalice, precum: $TiN, TiC, TiCN, TiAlN, TiAlNC$, etc., ce au atat duritate cat si tenacitate ridicata, precum si aderenta buna la substrat.

2. Duritatea (H) ridicata, exprima rezistenta ridicata a acoperirii la zgarierea acesteia cu un corp strain sau la patrunderea in adancimea sa a unui corp strain (*penetrator*) si este necesara deoarece acoperirea tribologica trebuie sa suporte sarcini de lucru (*de alunecare/rostogolire*) mari fara a se deforma plastic sau a se distruge prin uzura sau fisurare. Duritatea ridicata pentru acoperirile tribologice poate fi asigurata de (*vezi [21-23] si Tabelul-1*):

- materiale compuse cu legatura covalenta si structura de tip diamant, pe baza de bor: carbonitrura de bor cubica $c\text{-BC}_2\text{N}$ ($H=76 \text{ GPa}$), nitrura de bor cubica $c\text{-BN}$ ($H=45\text{-}50 \text{ GPa}$), diborura de magneziu si aluminiu, cunoscuta si sub numele de materialul $\text{BAM}_{\text{Al}_{0,75}\text{Mg}_{0,75}\text{B}_{14}}$ ($H=40\text{-}46 \text{ GPa}$), carbura de bor B_4C ($H=30 \text{ GPa}$), tetraborura de wolfram WB_4 ($H=36\text{-}40 \text{ GPa}$); diborura de osmiu OsB_2 ($H=37 \text{ GPa}$); diborura de titan TiB_2 ($H=30\text{-}33 \text{ GPa}$); etc.
- alte materiale covalente dure cu structura de tip diamant: SiC ; CN ; AlN , etc.
- nanocompozite (nc) de tipul: $\text{nc-MeN/a-Si}_3\text{N}_4$ ($\text{Me} = \text{Ti}, \text{V}$); $\text{nc-TiN/a-BN/a-TiB}_2$, sau $\text{nc-(Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{)N/a-Si}_3\text{N}_4$ ce asigura microduritati $H \geq 50 \text{ GP}$.
- carburi si nitruri ale materialelor tranzitionale (TiN , TiC , TiCN , etc.), ce asigura microduritati Vickers: $20 \text{ GPa} \leq \text{HV} \leq 35 \text{ GPa}$.

3. Tenacitatea ridicata, exprima rezistenta acoperirii la: deformare elastica, elasto-plastica si rupere, respectiv abilitatea materialului de a absorbi energie si de a se deforma plastic fara a se fractura. Tenacitatea ridicata este ceruta de acoperirile care lucreaza cu sarcini mari, ce produc eforturi de alungire, compresie si forfecare si care duc la deformarea elastica (*caracterizata de modulul de elasticitate - E*) sau elasto-plastica (*caracterizata de indicii de elasticitate - H/E si de plasticitate - H^3/E^2*) a acoperirii. Un material este considerat tenace daca suporta sarcini ridicate de: alungire, compresie, forfecare si care poate disipa eforturi energetice fara rupere. O acoperire tenace trebuie sa aiba valori cat mai ridicate pentru: modul de elasticitate (E); rezistenta la rupere (σ_r); indicii de elasticitate (H/E) si plasticitate (H^3/E^2). Tenacitatea ridicata pentru acoperirile tribologice poate fi asigurata de: materialele metalice (Mo , W , Os , etc.) si nemetalice (C , Si , etc.), compusi chimici anorganici sau organici sau aliajele metalice (SiC ; WC , Otel 304/316), pentru care in Tabelul-1 de mai jos se dau cateva valori, preluate din literatura de specialitate (*vezi [21-23] si Tabelul 1*).

4. Coeficientul de frecare redus al acoperirilor tribologice este necesar deoarece ajuta la: reducerea uzurii si incalzirii cuplei de frecare; reducerea consumului energetic de functionare al cuplei de frecare; cresterea capabilitatii acesteia de a suporta sarcini mari.

Coeficientul de frecare (COF) redus este asigurat de [24-26]:

- 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 al Elementelor (*denumite "chalcogenide"*), precum: Sulfurul-**S**; Seleniul-**Se** si Telurul-**Te**, cu formula generala: MX_2 ($\text{M} = \text{Mo/W}$ si $\text{X} = \text{S/ e/Te}$), precum: MoS_2 cu $\text{COF} = 0,06$ static si $0,15$ dinamic si WS_2 , cu $\text{COF}_{\text{static}} = 0,03$ si $\text{COF}_{\text{dinamic}} = 0,07$, etc.
- Compusii MX_2+Me ; MX_2+C ; $\text{MX}_2+\text{C}+\text{M}$ in care: $\text{M} = \text{metal}$; $\text{C} = \text{carbon}$ (*conform brevetelor de inventie acordate de OSIM, cu nr. RO 127961 B1/ 30.12.2013; RO 127962 B1/ 30.09.2014; RO 127963 B1/ 30.12.2014*).
- 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 $\text{COF} = 0,01 \dots 0,1/0,5$
- Carburile si nitrurile metalelor tranzitionale, precum: TiN cu $\text{COF} = 0,4$; TiCN cu $\text{COF} = 0,3$; TiAlN cu $\text{COF} = 0,35$; etc.
- Nitrura de carbon (CN_x ; C_3N_4), inca putin stidiata, dar pe baza primelor rezultate obtinute prezinta duritate foarte mare si coeficient de frecare redus.
- Borura de magneziu si aluminiu ($\text{Al}_{0,75}\text{Mg}_{0,75}\text{B}_{14}$), cunoscuta sub denumirea de **BAM**, este un compus chimic (*aliaj ceramic*) din Al , Mg si B , ce asigura unul din cei mai scazuti coeficienti dinamici de frecare ($\text{COF}=0,02$) si o duritate foarte mare (46 GPa), dupa diamant, carbonitrura de bor cubica ($c\text{-BC}_2\text{N}$) si nitrura de bor cubica ($c\text{-BN}$).

g) 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.

5. Conductivitatea termica (λ - in W/m.K) ridicata a acoperirilor tribologice este necesara deoarece caldura produsa prin frecare trebuie sa fie transmisa catre masa ansamblului si sa nu permita acumularea caldurii si cresterea temperaturii in cupla de frecare ceea ce duce la distrugerea acesteia. In Tabelul-1 sunt prezentate valori ale conductivitatii termice pentru cateva materiale uzuale, preluate din literatura stiintifica existenta in acest domeniu (vezi [27, 28] si Tabelul 1).

6. Rezistenta ridicata la oxidare termica (produsa de temperatura ridicata de lucru) si la coroziune (produsa de factorii corozivi de mediu) a lubrifiantilor uscati va fi asigurata prin utilizarea materialelor cu legaturi ionice (precum: Al_2O_3 , ZrO_2 , Y_2O_3), respectiv a materialelor ceramice (care sunt compusi chimici ai unui metal cu un nemetal) si cu inalta rezistenta la coroziune si oxidare termica. Electronegativitatea (χ) elementelor chimice [19, 20] din compozitia materialelor de depunere (inclusiv a gazelor de proces sau reziduale ce intra in compozitia materialului depus), determina tipul de legaturi chimice (intramoleculare: covalente, metalice, ionie; intermoleculare sau de dispersie: van der Waals, interactii de tip ion-dipol, ion-dipol indus) ce se creeaza in compozitia materialului de depunere, cu producerea de solutii solide, compusi chimicii sau compusi intermetalici. Rezistenta la coroziune a acoperirilor tribologice este puternic influentata si de **porozitatea** acestora care trebuie sa fie cat mai redusa si care este puternic dependenta de metoda de depunere utilizata.

Tabelul-1 [1, 2, ... 29, 30]

Proprietati fizice esentiale ale materialelor utilizabile la realizarea acoperirilor tribologice

Materialul	E - in GPa	H - in GPa	λ - in W/m.K	μ / COF (faa de otel)
Pb	16	-	35,3	0,43
Mg	45	-	156	-
Al	69	0,16 - 0,35	-	0,61 - 0,47
Cu	110-128	0,343 - 0,369	401	0,53 - 0,36
Ni	170	0,638	91	0,64
Be	287	-	218	-
Ti	110.3	0,83 - 3,42	22	-
Zr	88	0,82 - 1,8	22,6	-
Nb	105	0,870 - 1,320	53,7	-
Si	130 - 185	-	-	-
Mo	329 - 330	1,4 - 2,74	138	-
W	400 - 410	3,43 - 4,6	174	-
Os	525 - 562	-	-	-
C-Diamant	1210	310	1000	0,1 - 0,15
C-Grafena	1000	-	500 - 600	-
C-Grafit	-	-	160 - 210	0,1
SiC	450	-	-	-
TiN	250 - 320	24 - 30	-	-
TiC	400 - 450	30 - 32	-	-
ZrO ₂	110	13	2	-
TiO ₂	230 - 288	9,3 - 10,29	4,8 - 11,8	-
WC	450 - 650 (720)	2,1	80 - 100	0,4 - 0,6
MoS ₂	-	-	-	0,06 - 0,15
WS ₂	-	-	-	0,03 - 0,07
hBN	-	-	600	0,15 - 0,75
TiB ₂	510 - 550	-	25	-
Aliaj Cu-Sn (Bronz)	96 - 120	-	110	0,22
Aliaj Cu-ZN (Alama)	100 - 125	-	109	0,3
Aliaje de Ti	105 - 120	-	-	-
Otel inox 304/316	189/193 - 205/210	-	16	-
CoCr	220 - 258	-	-	-
PTFE (Teflon)	0,4 - 0,552	-	-	0,04 - 0,2

Asadar, pentru alegerea materialelor la realizarea acoperirilor tribologice se poate utiliza atat criteriul celor 6 proprietati maximale si esentiale pe care trebuie sa le asigure acoperirile tribologice (*1. aderenta buna la substrat si coeziune ridicata intre straturi 2. duritate mare 3. tenacitate ridicata, respectiv rezistenta mare la deformare elastica si elastoplastica 4. coeficient de frecare redus 5. conductivitate termica ridicata; 6. stabilitate chimica si termica*), cat si criteriul celor 5 proprietati fizico-chimice esentiale ale materialelor individuale utilizate la realizarea acoperirilor tribologice (*E = modulul de elasticitate mare, H = duritate mare, λ = coeficient de conductie termica ridicat, μ = coeficient de frecare redus, χ = electronegativitatea, respectiv stabilitatea chimica si termica buna, atunci cand mediul in care lucreaza acoperirile tribologice impun aceasta conditie*), ambele criterii fiind echivalente.

Materialele care au proprietatile enumerate mai sus pot fi materialele chimice simple, (din Tabelul Periodic al Elementelor), dar pot fi si materiale organice si anorganice complexe, ale caror proprietati sunt strict legate de tipul de legatura chimica (*dictata de electronegativitatea componentilor*) dintre componentele constituente ale acestora. Spre exemplu: materialele metalice cu structura metalica asigura atat aderenta buna la substraturile metalice cat si duritate si tenacitate ridicata; materialele cu structura ionica sau de tip diamant au duritate mare, dar si stabilitate chimica si termica buna, iar aderenta la substrat se imbunatateste foarte mult prin utilizarea metodelor: IPVD, CGDS/ CS si TS recomandate.

Imbunatatirea proprietatilor mecanice si tribologice ale acoperirilor este asigurata de actiunea sinergica a materialelor din compozitia acestora, cu proprietati complementar-cumulative, ce trebuie sa acopere partial sau in totalitate (*functie de conditiile de utilizare ale cuplei de frecare*) cele 6 caracteristici esentiale ale acoperirilor tribologice prezentate anterior, ca urmare a noului procedeu de realizare a acoperirilor tribologice complexe cu compozitie modulata, adica variabila in trepte sau cvasi-continuu, pe intreaga grosime (*in cazul stratului unic*) sau pe pachete repetitive (*cazul multistraturilor nanostructurate sau microstructurate*).

Modularea continua a compozitiei unui strat este mai dificil de realizat din punct de vedere tehnologic si de aceea in practica este preferabila modularea in trepte, care atunci cand utilizeaza un numar mare de trepte se apropie de o variatie cvasicontinua.

Acoperirile tribologice cu compozitie modulata conform inventiei pot avea:

a) structura de strat cvasi-unic, micro sau nano-structurat si compozitie modulata/variata in mod continuu sau in trepte;

b) structura de strat multiplu, mico sau nano-structurat din pachete repetitive cu compozitie modulata in mod continuu sau in trepte (*cvasicontinu*) pe fiecare pachet. Structura repetitiva este asigurata prin repetitia uniforma in structura stratului multiplu a unor pachete identice ca structura si compozitie, formate din mai multe straturi cu compozitie constanta in fiecare strat din pachet, dar modulata in trepte (*uzual in numar impar de 3, 5 sau 7 trepte pentru asigurarea unei distributii simetrice in cadrul unui pachet*) in cadrul fiecarui pachet.

Conform inventiei, pentru optimizarea caracteristicilor mecanice si tribologice ale acoperirilor tribologice, respectiv pentru optimizarea celor 6 caracteristici esentiale si maximale ale acestora, compozitia fiecărei treapte se alege pe baza rezultatelor obtinute experimental prin testele de zgariere, amprentare si tribometrice, astfel incat pe fiecare treapta sa se maximizeze valorile parametrilor fizico-chimici (μ , H , λ , E si χ) ai materialelor utilizate, iar numarul de trepte luate in considerare (*respectiv de materiale sau de parametrii fizico-chimici de top*) se alege in functie de conditiile de lucru ale cuplei de frecare si de pretul acoperirii. Cateva exemple practice de realizare a acoperirilor tribologice (*de tip multistrat sau strat cvasi-unic*), microstructurate sau nanostructurate, cu compozitia modulata in 5 trepte pe fiecare pachet, fiecare strat continand 2 ... 5 materiale, avand parametrii fizico-chimici de top, ce corespund unui material (A, B... E) in ordinea μ , H , λ , E si χ sunt prezentate in:

-Figurile 2-a, b,... – pentru acoperiri tribologice din 2 materiale: A si B.

-Figurile 3-a, b, ... – pentru acoperiri tribologice din 3 materiale: A; B si C.

-Figurile 4-a, b, ... – pentru acoperiri tribologice din 4 materiale: A; B, C si D.

-Figurile 5-a, b, ... – pentru acoperiri tribologice din 5 materiale: A; B, C, D si E.

Potrivit inventiei, aderenta la substrat, porozitatea cat mai redusa si compozitia modulata/ variabila a stratului tribologic este asigurata prin utilizarea metodelor tip PVD, dar mai ales a celor tip IPVD, care prin energia ridicata a particulelor in timpul depunerii permit depunerea de pelicule foarte dense (*lipsite de porozitate*), cu o foarte buna aderenta la substrat si coeziune intre straturi, dar si cu **structura repetitiva si compozitie modulata** ce asigura imbunatatirea celorlate caracteristici mecanice si tribologice ale acoperirilor tribologice.

Pulverizarea de tip magnetron este metoda cea mai potrivita pentru depunera simultana sau succesiva, in concentratiile si compozitiile dorite si cu o buna aderenta la substrat a straturilor tribologice subtiri nanostructurate, cu structura repetitiva si compozitie modulata, ce fac obiectul prezentei inventii. Pulverizarea magnetron cu ionizare (*Ionized Magnetron Sputtering*) este o metoda relativ 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 substratul metalic al cuplelor de frecare.

De asemenea, metodele de depunere a nanopulberilor/ micropulberilor in atmosfera deschisa (*ACPP-DM; CS/CGDSD-DM; TS-DM*) asigura realizarea acoperirilor tribologice microstructurate, cu structura repetitiva si compozitie modulata, de grosimi mari (μm sau mm) si la preturi mult mai reduse decat metodele de depunere tip PVD si IPVD.

Cele 6 proprietati tribologice esentiale, pe care trebuie sa le indeplineasca acoperirile tribologice, dar pe care trebuie sa le asigure cumulativ materialele utilizate pentru realizarea acoperirilor tribologice, pot fi indeplinite **teoretic** – de 6 materiale de top, care indeplinesc individual la cel mai inalt nivel una din cele 6 proprietati maxime ale acoperirilor tribologice, respectiv de 5 materiale de top, care indeplinesc individual la cel mai inalt nivel una din cele 5 proprietati fizico-chimice (E, H, λ, μ, χ) ale materialelor utilizate.

Practic si optim, din punct de vedere tehnologic si al costurilor de realizare, precum si in acord cu aceasta inventie – cele 6 proprietati maxime ale acoperirilor tribologice pot fi indeplinite de 2; 3; 4 sau 5 materiale, alese pe baza celor 5 proprietati fizico-chimice ale acestora, deoarece anumite materiale pot asigura simultan si la nivel cat mai ridicat, 2 sau mai multe cerinte din cele 6 cerinte maxime ale acoperirilor tribologice, prezentate anterior si fara a avea valori necorespunzatoare pentru celelate caracteristici.

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 fizico-chimice ale acestora si al costurilor de realizare, dar tinand cont si de:

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

Pornind de la cele 4 proprietati fizice esentiale (μ, H, λ si E) ale materialelor uzuale utilizate la realizarea acoperirilor tribologice (*prezentate in Tabelul-1*) si utilizand cate un material de top pentru fiecare proprietate fizica esentiala, rezulta ca o solutie optima o constituie acoperirile tribologice realizate cu 4 materiale distincte, **simple** sau **compuse**, pe care pentru simplificare le notam cu: **A** (*avand μ de top*); **B** (*avand H de top*); **C** (*avand λ de top*); **D** (*avand E de top*) si care pot crea compusi chimici, compusi intermetalici sau solutii solide pseudo-tetranare (*4 compusi chimici*) [29]. Daca se tine cont de faptul ca materialele cu H mare au si E mare, atunci o a doua solutie optima o constituie acoperirile tribologice realizate din 3 materiale distincte: A; B si C. Pentru conditii de mediu extreme (*temperatura, presiune, umiditate*), conform inventiei se tine cont si de electronegativitatea materialelor in compozitia acoperirilor tribologice se includ si materiale ce raspund bine acestor conditii, iar solutiile optime de realizare a acoperirilor tribologice pot contine si un material de top cu rezistenta mare la oxidare si coroziune (*precum: Al_2O_3 ; Y_2O_3 , ZrO_2 ; hBN*). In acest caz acoperirile tribologice vor contine la pornire maxim 5 materiale distincte (*A, B, C, D si E*), ce pot crea solutii solide complexe de tip **pseudo-pentanare**, respectiv: pentanare, sixnare, etc.

Atunci cand exista un singur pachet cu compozitie modulata in 2 - 5 trepte avem de a face cu strat cvasi-unic cu compozitie modulata din 2 - 5 materiale. Prin utilizarea unui numar cat mai mare de trepte in cadrul unui pachet repetitiv se asigura o variatie cvasi-continua a compozitiei materialelor in cadrul unui pachet. Pe baza principiilor prezentate ma sus se pot realiza si se pot optimiza toate tipurile de structuri de acoperiri tribologice.

Bibliografie

1. Standardul ASTM C 1624, *Standard Test Method for Adhesion Strength and Mechanical Failure Modes of Ceramic Coatings by Quantitative Single Point Scratch Testing*)
2. CSM Instruments, "Atlas of typical failure modes obtained in scratch testing with Revetest instrument", Applications Buletin no. 14 (*AB_14.pdf*)
3. Advanced mechanical surface testing by Nanoindentation-CSM Instruments
4. Applications bulletin no. 18/ september 2002, CSM Instruments
5. CSM Instruments, www.csm-instruments.com, www.anton-paar.com
6. B.R. Lawn, D.B. Marshall, "Hardness, Toughness, and Brittleness: An Indentation Analysis", Journal of the American Ceramic Society, Vol. 62, No. 7-8 July-August, 1979
7. Elastic modulus, Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Elastic_modulus
8. Proprietatile fizico-mecanice ale biomaterialelor metalice, <http://www.rasfoiesc.com/educatie/fizica/PROPRIETATI-FIZICOMECHANICE-ale61.php>
9. G.R. Anstis, P. Chantikul, B.R. Lawn and D.B. Marshal, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: I Direct Crack Measurement", Journal of the American Ceramic Society, Vol.64, Nr.9, September 1981
10. P. Chantikul, G.R. Anstis, B.R. Lawn and D.B. Marshal, "A Critical Evaluation of Indentation Techniques for Measuring Fracture Toughness: II, Strength Method", Journal of the American Ceramic Society, Vol.64, Nr.9, September 1981
11. Sam Zhang, Xiaomin Zhang, "Toughness evaluation of hard coatings and thin films", Thin Solid Films 520 (2012) 2375-2389
12. E. Bemporad, M. Sebastiani, M.H. Staia, E. Puchi Cabrera, "Tribological studies on PVD/HVOF duplex coatings on Ti6Al4V substrate", Surface & Coatings Technology 203 (2008) 566-571.
13. Y.T. Pei, D. Galvan, J.Th.M De Hosson, A. Cavaleiro, "Nanostructured TiC/a-C coatings for low friction and wear resistant applications", Surface & Coatings Technology 198 (2005) 44-50.
14. D.N.Tagiltseva, N.A. Narkevich, I.A. Shulepov, D.D. Moiseenko, "Relaxation Capacity and Cracking Resistance of Nitrous Coating Produced by Electron-Beam Facing of 0.6C-24Cr-0.7N-16Mn Steel Powder during Wear by Hard Abrasive under Heavy Loads, Trenie i Iznos, 2014, Vol.35, No.2, pp.142-150.
15. Metodele Pin/ Ball-on-Disc, Standardele DIN 50 324 si ASTM G 99 -95a
16. Friction, Wikipedia, <https://en.wikipedia.org/wiki/Friction>
17. Frictional Forces and Amontons' Law: From the Molecular to the Macroscopic Scale. <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/jp0363621>
18. Basic of Friction | Resources | STLE, <http://www.stle.org/resources/lubelearn/friction/>
19. Electronegativity and Bonding in Solids, <https://chemistry.osu.edu/~woodward/ch754/electro.htm>
20. Bonding in solids-Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Bonding_in_solids
21. Young's modulus, Wikipedia, https://en.wikipedia.org/wiki/Young%27s_modulus
22. Materials Data Book, <http://www-mdp.eng.cam.ac.uk/web/library/enginfo/cueddatabooks/materials.pdf>
23. Hardness - Wikipedia, the free encyclopedia, <https://en.wikipedia.org/wiki/Hardness>
24. C.J. Reeves, P.L. Menzes, M.R. Lovell, T.C. Jen, Tribology of Solid Lubricants,
25. Frictional Coefficient for some Common Materials and Materials Combinations, The Engineering ToolBox, www.EngineeringToolBx.com
26. Coefficient of Friction, Reference Table, Engineer's Handbook, www.engineershandbook.com/Tables/frictioncoefficients.htm
27. Thermal Conductivity of Materials and Gases, The Engineering ToolBox,
28. 316 / 316L Data Bulletin - AK Steel, [316_316l_data_sheet.pdf](http://www.316.com/316_316l_data_sheet.pdf)
29. Alice-Ortansa Mateescu, Teza de doctorat, Cercetari privind realizarea si caracterizarea straturilor straturilor subtiri (nanometrice), cu aplicatii in tehnologia materialelor avansate, 06.11.2015
30. Wikipedia, the free encyclopedia (*Physical properties for all chemical elements and compounds*).

REVENDICARILE INVENTIEI

Procedee, materiale, criteriile de alegere a materialelor si principii de optimizare pentru realizarea acoperirilor tribologice cu structura repetitiva si compozitie modulata

1. Acoperiri tribologice nanostructurate sau microstructurate, **caracterizate prin aceea ca** au structura de strat cvasi-unic, ca in Figura 1-a, sau repetitiva (*din pachete identice repetitive*), asa cum se prezinta ca exemplu in Figura 1-b, iar straturile din compunerea unui pachet sunt realizate din 2; 3; 4 sau 5 materiale si au compozitie modulata simetric (*variabila gradual in 3, 5, 7, 9, ... trepte*), asa cum se prezinta, ca exemplu doar cu 5 trepte, in Figurile 2; 3; 4 si 5, ce asigura imbunatatirea proprietatilor mecanice si tribologice ale acestora, ca urmare a cumularii sinergice a proprietatilor fizico-chimice ale materialelor componente dintr-un strat, precum si a actiunii structurii de multistrat, pentru a asigura partial sau in totalitate (*in functie de conditiile de lucru ale acoperirilor tribologice*) urmatoarele 6 proprietati esentiale si maximale pe care trebuie sa le indeplineasca acoperirile tribologice:

1. aderenta buna la substrat si coeziune ridicata intre straturi – redata prin sarcinile critice: L_{C1} ; L_{C2} si L_{C3} (*in N*);
2. duritate mare - redata prin duritatea H (*in GPa*);
3. tenacitate ridicata, respectiv rezistenta ridicata la deformare elastica si elasto-plastica– redata prin parametrii: E (*in GPa*); H/E (*adimensional*); H^3/E^2 (*in GPa*);
4. coeficient de frecare redus – notat cu COF sau μ si cu valori $< 0,1$;
5. conductivitate termica ridicata – notata prin λ sau k (*in W/m.K*);
6. stabilitate chimica si termica ridicata– redata prin rezistenta la coroziune in anumite medii corodante (*anumite lichide sau anumiti vapori corozivi*) si la oxidare termica (*la depasirea unei anumite temperaturi de lucru*).

2. Materialele utilizate pentru realizarea acoperirilor tribologice (*notate cu A, B, C, D si E*) cu structura repetitiva si compozitie modulata, **se caracterizeaza prin aceea ca** sunt materiale simple (*elemente chimice din Tabelul Periodic al Elementelor*) sau compuse (*compusi chimici anorganici sau organici*) de top, iar selectarea acestora se face pe baza a 5 proprietati fizico-chimice esentiale ale acestora (*in urmatoarea ordine: μ = coeficientul de frecare, H = duritatea, λ = coeficientul de conductie termica, E = modulul de elasticitate, χ = electronegativitatea, ce predictioneaza stabilitatea chimica si termica a acoperirii tribologice, atunci cand mediul in care lucreaza acoperirile tribologice impun si aceasta conditie*), astfel incat acestea sa asigure individual si la un nivel cat mai inalt cele 6 proprietati esentiale si maximale prezentate anterior.

3. Alegerea materialelor si a numarului acestora pentru realizarea acoperirilor tribologice **este caracterizata prin aceea ca** poate utiliza:

- A.** Criteriul celor 6 proprietati maximale si esentiale pe care trebuie sa le asigure acoperirile tribologice (**1. aderenta buna la substrat si coeziune ridicata intre straturi 2. duritate mare 3. tenacitate ridicata, respectiv rezistenta mare la deformare elastica si elasto-plastica 4. coeficient de frecare redus 5. conductivitate termica ridicata; 6. stabilitate chimica si termica**), cat si criteriul celor 5 proprietati fizico-chimice esentiale ale materialelor individuale utilizate la realizarea acoperirilor tribologice (*cu urmatoarea ordonare in alegerea numarului de materiale utilizate, functie de conditiile de lucru si de pretul acoperirii tribologice: μ = coeficient de frecare - redus, H = duritate - mare, λ = coeficient de conductie termica - ridicat, E = modulul de elasticitate - mare si χ = electronegativitatea, respectiv stabilitatea chimica si termica - buna, atunci cand mediul in care lucreaza acoperirile tribologice impun si aceasta conditie*), ambele criterii fiind echivalente (*deoarece aderenta la substrat si coeziunea dintre straturi precum si stabilitatea chimica si termica sunt dictate de parametrul electronegativitate - χ , iar tenacitatea este dictata de parametrii fizici E si H , respectiv de coeficientii de elasticitate - H/E si de plasticitate - H^3/E^2*).

- B.** Materiale lubrifiante cu COF de top, precum:

- 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 al Elementelor (*denumite "chalcogenide"*), precum: Sulfur-S; Seleniul-Se si Telurul-Te, cu formula generala: MX_2 ($M = \text{Mo/W}$ si $X = \text{S/ e/Te}$), precum: MoS_2 cu $\text{COF} = 0,06$ static si $0,15$ dinamic si WS_2 , cu $\text{COF}_{\text{static}} = 0,03$ si $\text{COF}_{\text{dinamic}} = 0,07$, etc.
- b. Compusii $\text{MX}_2 + \text{Me}$; $\text{MX}_2 + \text{C}$; $\text{MX}_2 + \text{C} + \text{M}$ in care: M=metal; C=carbon (*conform brevetelor de inventie acordate de OSIM, cu nr. RO 127961 B1/ 30.12.2013; RO 127962 B1/ 30.09.2014; RO 127963 B1/ 30.12.2014*).
- 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 $\text{COF} = 0,01 \dots 0,1/0,5$.
- d. Carburile si nitrurile metalelor tranzitionale, precum: TiN cu $\text{COF} = 0,4$; TiCN cu $\text{COF} = 0,3$; TiAlN cu $\text{COF} = 0,35$; etc.
- e. Nitrura de carbon (CN_x ; C_3N_4), inca putin stidiata, dar pe baza primelor rezultate obtinute prezinta duritate foarte mare si coeficient de frecare redus.
- f. Borura de magneziu si aluminiu ($\text{Al}_{0,75}\text{Mg}_{0,75}\text{B}_{14}$), cu denumirea de **BAM**, este un compus chimic (*aliaj ceramic*) din Al, Mg si B, ce asigura unul din cei mai scazuti coeficienti dinamici de frecare ($\text{COF} = 0,02$) si o duritate foarte mare ($40-46 \text{ GPa}$), dupa diamant, carbonitrura de bor cubica (*c-BC₂N*) si nitrura de bor cubica (*c-BN*).
- g. 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 .
- C. Materiale cu duritate H de top, precum:
- a. materialele compuse cu legatura covalenta si structura de tip diamant, pe baza de bor: carbonitrura de bor cubica_c-BC₂N ($H = 76 \text{ GPa}$), nitrura de bor cubica_c-BN ($H = 45-50 \text{ GPa}$), diborura de magneziu si aluminiu, cunoscuta si sub numele de materialul BAM_ $\text{Al}_{0,75}\text{Mg}_{0,75}\text{B}_{14}$ ($H = 40-46 \text{ GPa}$), carbura de bor_B₄C ($H = 30 \text{ GPa}$), tetraborura de wolfram_WB₄ ($H = 36-40 \text{ GPa}$); diborura de osmiu_OsB₂ ($H = 37 \text{ GPa}$); diborura de titan_TiB₂ ($H = 30-33 \text{ GPa}$); etc.
- b. alte materiale covalente dure cu structura de tip diamant: SiC; CN; AlN, etc.
- c. nanocompozitele (nc) de tipul: nc-MeN/a-Si₃N₄ ($Me = \text{Ti, V}$); nc-TiN/a-BN/a-TiB₂, sau nc-(Ti_{1-x}Al_x)N/a-Si₃N₄ ce asigura microduritati $H \geq 50 \text{ GP}$.
- d. carburile si nitrurile materialelor tranzitionale (*TiN, TiC, TiCN, etc.*), ce asigura microduritati Vikers: $20 \text{ GPa} \leq \text{HV} \leq 35 \text{ GPa}$.
- D. Materiale cu coeficient de conductie λ ridicat, precum carbonul si compusii metalici ai carbonului (*carburile metalice*).
- E. Materiale cu elasticitate E ridicata, respectiv cu aderenta buna la substraturile metalice si tenacitate ridicata, precum:
- a. materialele metalice (*Ti, W, Al, Nb, etc*),
- b. compusi metalici cu legaturi metalice (*TiN, TiC, TiCN, TiAlN, TiAlNC, etc.*).
- F. Materialele cu stabilitate chimica si termica ridicata, precum oxizii metalici, ca de exemplu : **Al₂O₃, ZrO₂, Y₂O₃, etc.**
4. Realizarea si optimizarea caracteristicilor mecanice si tribologice ale acoperirilor tribologice, respectiv optimizarea celor 6 caracteristici esentiale si maximale ale acestora, **se caracterizeaza prin aceea ca** foloseste urmatoarele principii:
- a) Fiecare material utilizat la realizarea acoperirilor tribologice cu caracteristici imbunatatite corespunde unei anumite caracteristici fizico-chimice, cu urmatoarea ordonare, (*elaborata in functie de importanta fiecărei caracteristici, previzionata sau demonstrata prin testele de aderenta, duritate si uzura, la imbunatatirea caracteristicilor acoperirilor tribologice*): **μ , H, λ , E** si **χ** si are valori de top pentru aceasta caracteristica.
- b) Numarul de materiale (*anorganice sau organice - simple sau compuse*) utilizate la realizarea acoperirilor tribologice cu caracteristici mecanice si tribologice imbunatatite este de $2 \dots 5$ si se alege in functie de conditiile de lucru ale cuplei de frecare si de pretul acoperirii.

Pentru conditii de lucru mai putin severe ale cuplelor de frecare este recomandabila utilizarea acoperirilor tribologice din mai putine materiale (2 sau 3) si cu structura de strat cvasi-unic, care vor prezenta si un cost de realizare mult mai redus.

c) Numarul de trepte luate in considerare la realizarea acoperirilor tribologice cu caracteristici mecanice si tribologice imbunatatite este egal cu numarul de materiale utilizate, sau mai mare (*atunci cand pentru o caracteristica fizico-chimica se doreste o pondere mai mare in structura acoperirii tribologice si careia i se atribuie 2 sau mai multe trepte*). Pentru a se asigura compozitiei fiecarui strat o variatie simetrica si in trepte se recomanda sa se utilizeze un numar impar de trepte (3; 5; 7), iar prin utilizarea unui numar crescut de trepte se asigura o variatie cvasi-continua a compozitiei fiecarui strat, dar si un cost mult mai ridicat.

d) Compozitia fiecarei treapte se alege pe baza rezultatelor obtinute experimental prin testele de: **aderenta** (*zgariere*), **duritate** (*amprentare*) si **uzura** (*tribometric*), astfel incat pe fiecare treapta sa se maximizeze valorile parametrilor fizico-chimici (μ , H , λ , E si χ) ai materialelor utilizate, respectiv sa se maximizeze cele 6 caracteristici esentiale si maximale ale acoperirilor tribologice.

e) Cele 6 proprietati maximale ale acoperirilor tribologice pot fi indeplinite si de 2; 3; 4 sau 5 materiale, alese pe baza celor 5 proprietati fizico-chimice ale acestora, deoarece anumite materiale pot asigura simultan si la nivel cat mai ridicat, 2 sau mai multe cerinte din cele 6 cerinte maximale ale acoperirilor tribologice prezentate anterior si fara a avea valori necorespunzatoare pentru celelalte caracteristici.

5. Procedeu de realizare a acoperirilor tribologice nanostructurate in special, dar si microstructurate, cu structura repetitiva si compozitie modulata, **caracterizat prin aceea ca** utilizeaza depunerea simultana si repetitiva la diferite concentratii, a 2 ... 5 materiale simple sau compuse, pentru a se obtine structuri cu pachete repetitive (*de tipul celor din Figura 1*) si compozitii graduale in trepte in cadrul unui pachet (*de tipul celor din Figurile 2 ... 5*), folosind metodele noi dar si cele clasice de depunere in vid, (*ce permit depunerea simultana a mai multor materiale din mai multe surse si variatia puterii in procesul de depunere, pentru a se asigura variatia in trepte a concentratiei materialelor in compozitia straturilor din pachet*):

a) de tip **PVD** (*Physical Vapor Deposition*), precum Pulverizarea Magnetron (*standard/ reactiva; in CC/ RF/ impuls*),

b) de tip **IPVD** (*Ionoized PVD*), precum: Evaporarea in arc catodic, Evaporarea cu Laser Pulsat, High Power Impuls Magnetron, etc.,

6. Procedeu de realizare a acoperirilor tribologice microstructurate, cu structura repetitiva si compozitie modulata, **caracterizat prin aceea ca** se utilizeaza depunerea simultana si repetitiva la diferite concentratii, a amestecurilor de 2 ... 5 materiale simple sau compuse (*nanopulberi sau micropulberi*), pentru a se obtine structuri cu pachete repetitive (*de tipul celor din Figura 1*) si compozitii graduale in trepte in cadrul unui pachet (*de tipul celor din Figurile 2 ... 5*), folosind metodele clasice de depunere in atmosfera deschisa, din nanopulberi (*uscate sau in solutii coloidale*) sau micropulberi, (*ce permit depunerea simultana din mai multe surse a amestecurilor de materiale in anumite concentratii, pentru a se asigura variatia graduala a concentratiei materialelor in compozitia straturilor dintr-un pachet*) precum:

a) Depunerea cu plasma rece la presiune atmosferica a nanopulberilor uscate (*Atm. Cold Plasma Powder Deposit. - echipament patentat si livrat de Powder & Surface GmbH*);

b) Depunerea suspensiilor de nanopulberi cu plasma injectata axial (*Axial III Spray System - echipament comercializat de METTECH Northwest Corporation - Canada*);

c) Depunerea solutiilor coloidale de nanopulberi prin spreiere electrostatica (*Electrostatic Spraying - cu multipli furnizori de echipamente comerciale*);

d) Depunerea micropulberilor (1-50 μm) prin spreiere cu aer la viteza supersonica (*Cold Spray Deposition Method- Rus Sonic-SUA, Obnisk Center for Powder Coating-Rusia*);

e) Depunerea micropulberilor prin spreiere termica cu plasma (*Thermal Spray- echipamente comercializate de multe companii, precum: Metco, Sultzer, etc.*).

DESENELE INVENTIEI

Procedee, materiale, criteriile de alegere a materialelor si principii de optimizare pentru realizarea acoperirilor tribologice cu structura repetitiva si compozitie modulata

1. Exemple de acoperiri tribologice microstructurate sau nanostructurate, cu structura de strat cvasi-unic dintr-un pachet cu 5 straturi cu compozitie graduala, respectiv cu structura de strat multiplu din pachete identice repetitive, cu 5 straturi pe pachet



Figura 1-a

Acoperire tribologica cu structura de strat cvasi-unic, microstructurat ($100 \text{ nm} < h_1, h_2, h_3 < 3333 \text{ nm}$), sau nanostructurat ($1 \text{ nm} < h_1, h_2, h_3 < 100 \text{ nm}$) si compozitie modulata cu 5 trepte

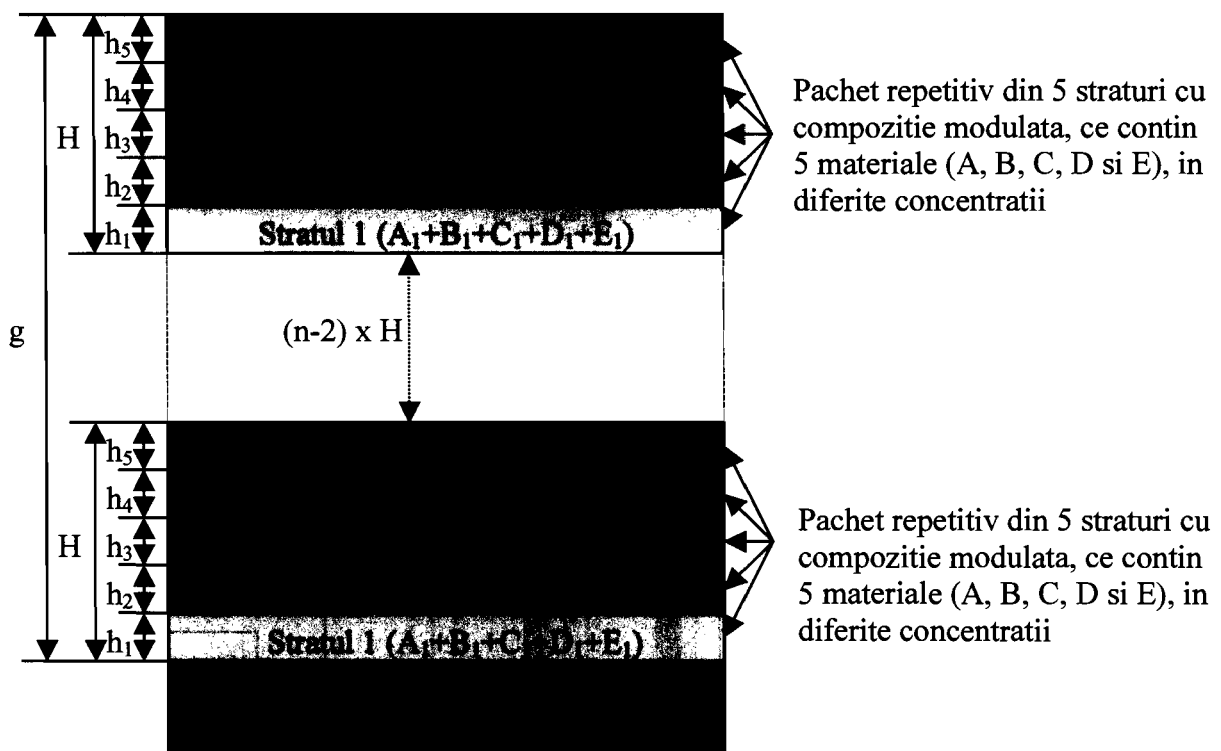
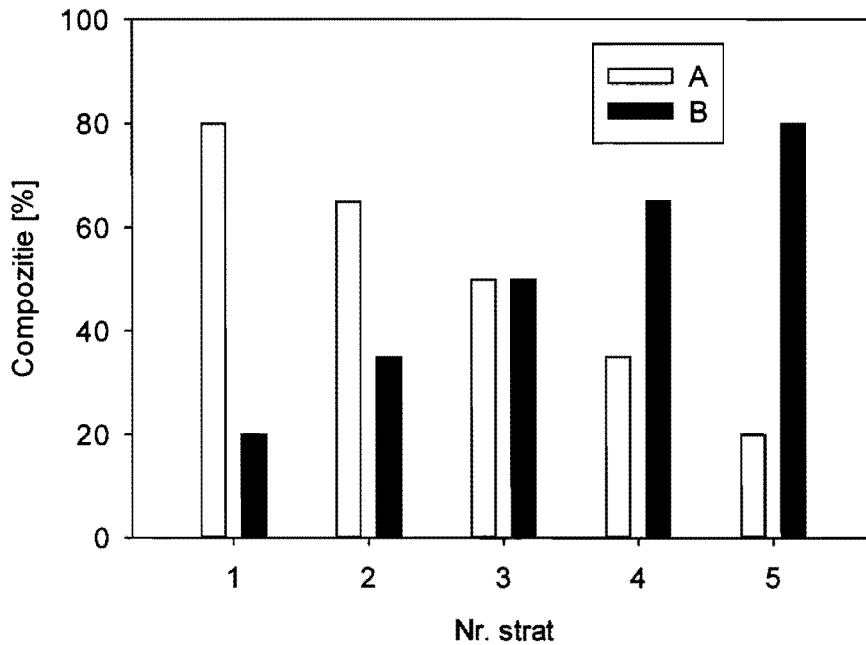


Figura 1-b

Acoperire tribologica cu structura de multistrat, realizat din n pachete repetitive microstructurate ($100 \text{ nm} < h_1, h_2, h_3 < 1000 \text{ nm}$), sau nanostructurate ($1 \text{ nm} < h_1, h_2, h_3 < 100 \text{ nm}$), iar fiecare pachet contine 5 straturi (A, B, C, D si E), cu aceeasi compozitie, dar variabila in trepte (compozitie modulate in trepte).

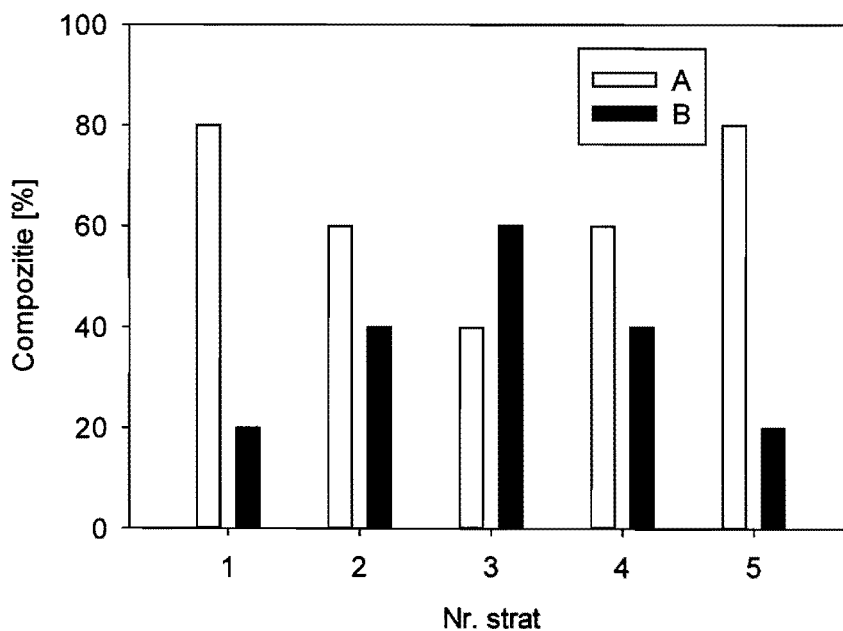
1. Exemple de acoperiri tribologice cu structura repetitiva si compozitie modulata, realizate din n pachete repetitive (n=1, 2, ...), in care fiecare pachet contine 5 straturi cu compozitie variabila in trepte, realizate din:
- 2 materiale - Figurile: 2-a, ... d
 - 3 materiale - Figurile: 3-a, ... d
 - 4 materiale - Figurile: 4-a, ... e
 - 5 materiale - Figurile: 5-a, ... d

2-1. Exemple de acoperiri tribologice cu variatie in 5 trepte si realizate din 2 materiale
Figurile: 2-a, b, c, d



Numar strat in pachet	Compozitia materialului in %	
	A	B
1	80,00	20,00
2	65,00	35,00
3	50,00	50,00
4	35,00	65,00
5	20,00	80,00

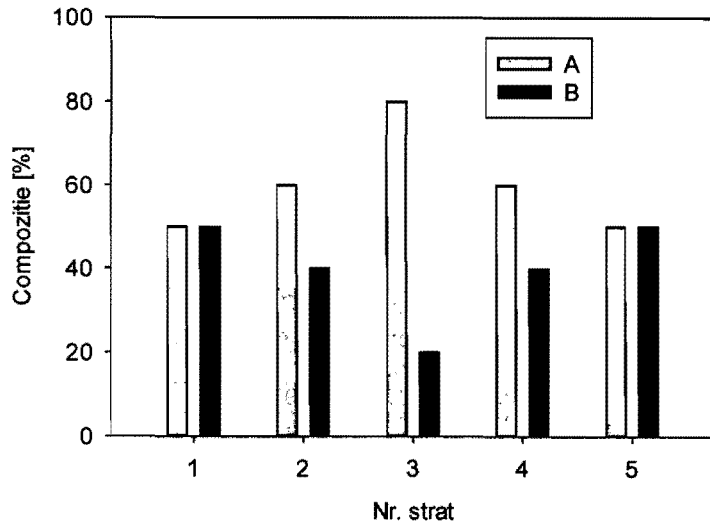
Figura 2-a



Numar strat in pachet	Compozitia materialului in %	
	A	B
1	80,00	20,00
2	60,00	40,00
3	40,00	60,00
4	60,00	40,00
5	80,00	20,00

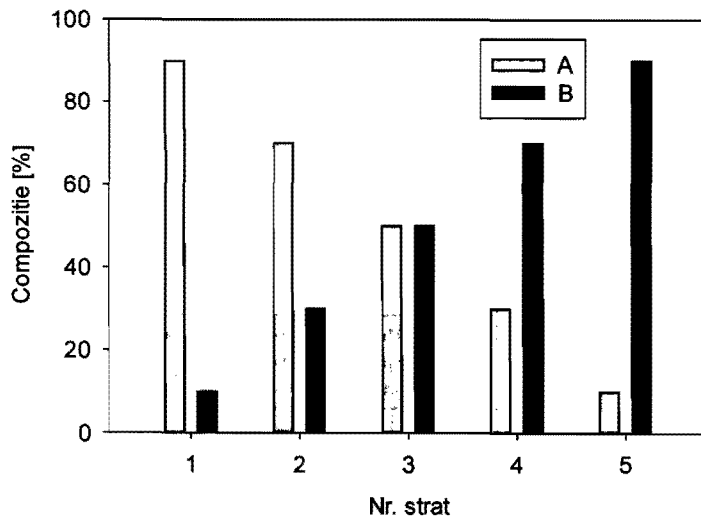
Figura 2-b

Y



Numar strat in pachet	Compozitia materialului in %	
	A	B
1	50,00	50,00
2	60,00	40,00
3	80,00	20,00
4	60,00	40,00
5	50,00	50,00

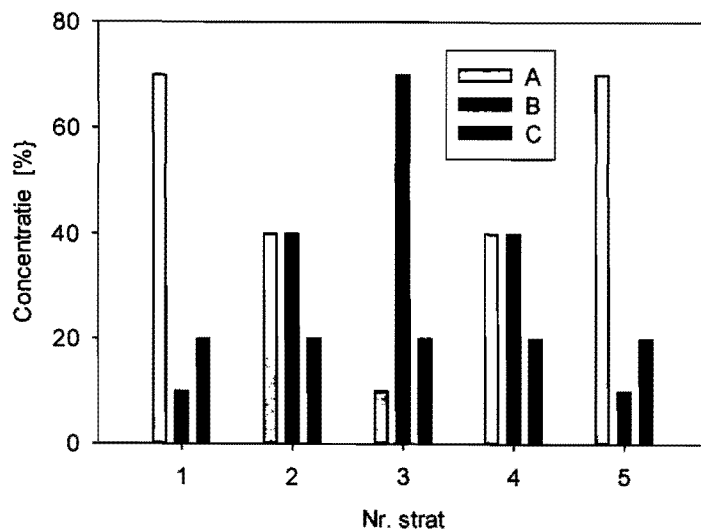
Figura 2-c



Numar strat in pachet	Compozitia materialului in %	
	A	B
1	90,00	10,00
2	70,00	30,00
3	50,00	50,00
4	30,00	70,00
5	10,00	90,00

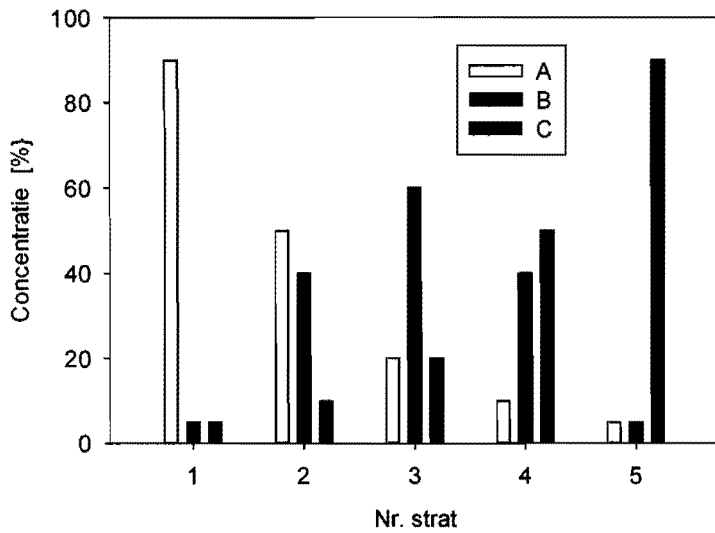
Figura 2-d

2-2. Exemple de acoperiri tribologice cu variatie in 5 trepte si realizate din 3 materiale



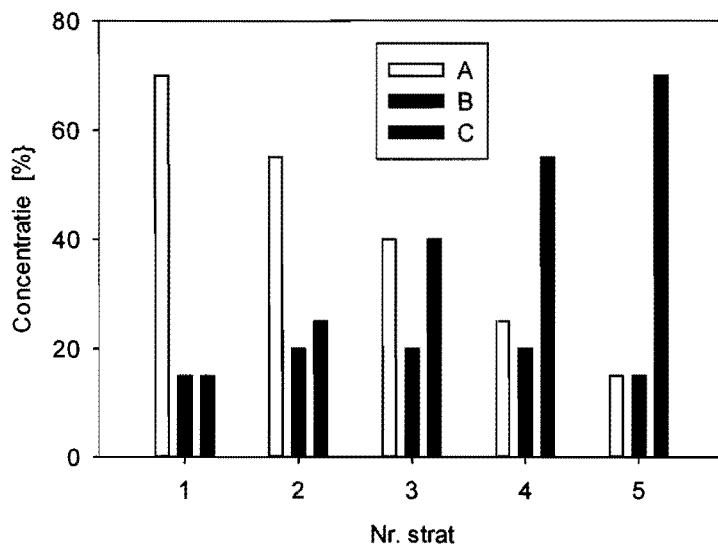
Numar strat in pachet	Compozitia materialului in %		
	A	B	C
1	70,00	10,00	20,00
2	40,00	40,00	20,00
3	10,00	70,00	20,00
4	40,00	40,00	20,00
5	70,00	10,00	20,00

Figura 3-a



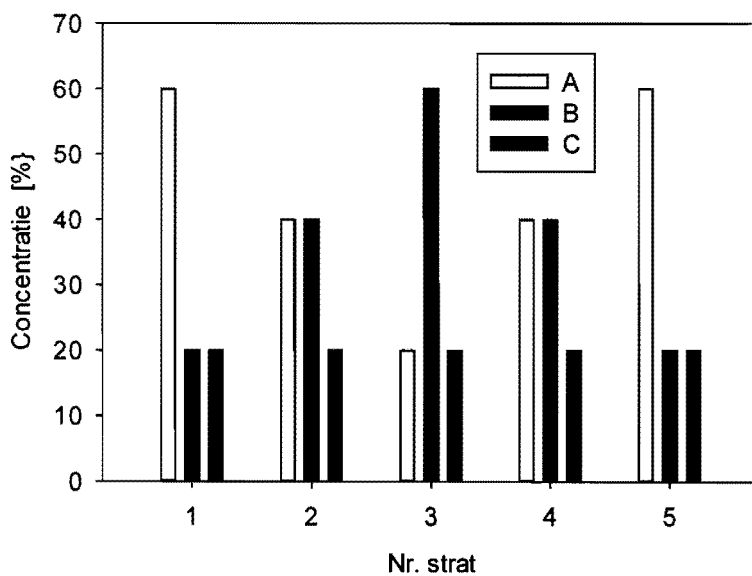
Numer strat in pachet	Compozitia materialului in %		
	A	B	C
1	90,00	5,00	5,00
2	50,00	40,00	10,00
3	20,00	60,00	20,00
4	10,00	40,00	50,00
5	5,00	50,00	90,00

Figura 3-b



Numer strat in pachet	Compozitia materialului in %		
	A	B	C
1	70,00	15,00	15,00
2	55,00	20,00	25,00
3	40,00	20,00	40,00
4	25,00	20,00	55,00
5	15,00	15,00	70,00

Figura 3-c



Numer strat in pachet	Compozitia materialului in %		
	A	B	C
1	60,00	20,00	20,00
2	40,00	40,00	20,00
3	20,00	60,00	20,00
4	40,00	40,00	20,00
5	60,00	20,00	20,00

Figura 3-d

Exemple de variatie graduala in 5 trepte a compozitiei straturilor dintr-un pachet repetitiv, compus din 4 materiale (A, B, C si D).

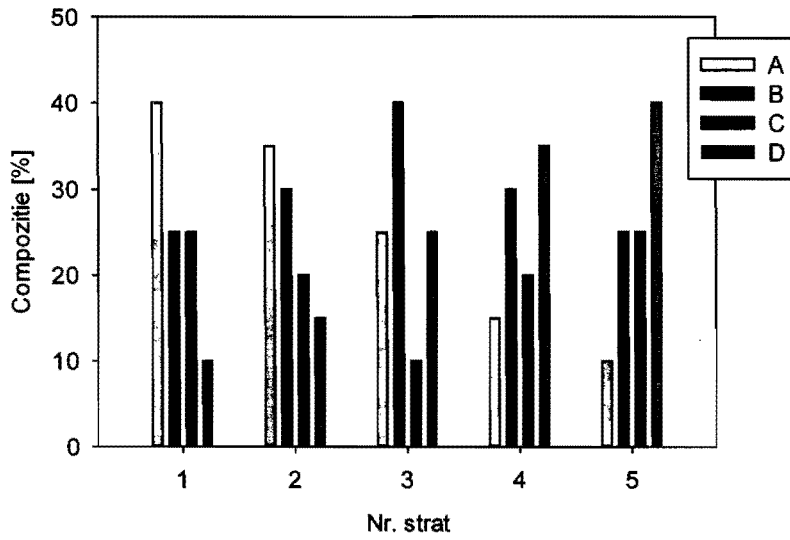


Figura 4-a

Numar strat in pachet	Compozitia materialului in %			
	A	B	C	D
1	40,00	25,00	25,00	10,00
2	35,00	30,00	20,00	15,00
3	25,00	40,00	10,00	25,00
4	15,00	30,00	20,00	35,00
5	10,00	25,00	25,00	40,00

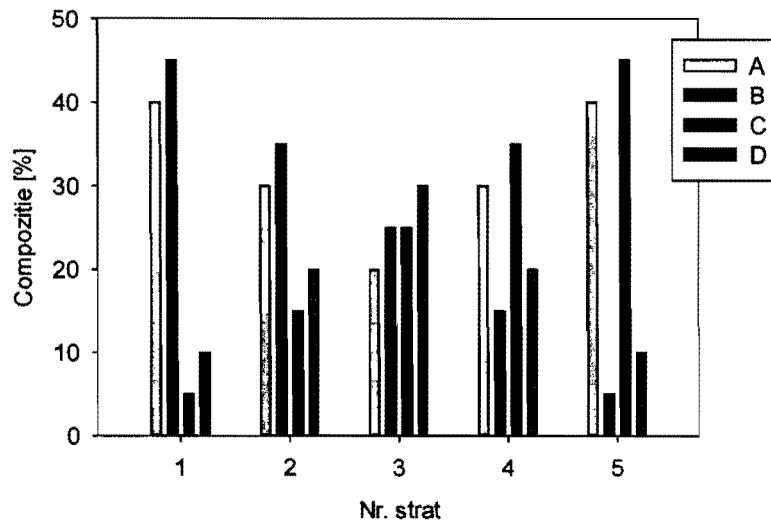


Figura 4-b

Numar strat in pachet	Compozitia materialului in %			
	A	B	C	D
1	40,00	45,00	5,00	10,00
2	30,00	35,00	15,00	20,00
3	20,00	25,00	25,00	30,00
4	30,00	15,00	35,00	20,00
5	40,00	5,00	45,00	10,00

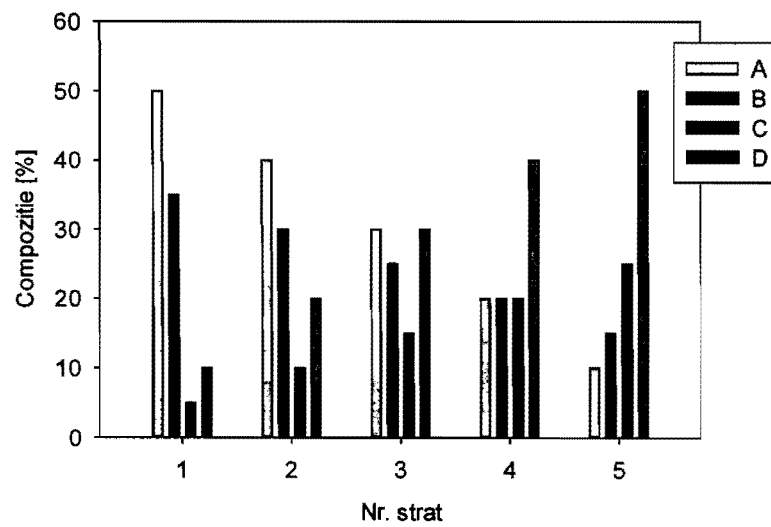


Figura 4-c

Numar strat in pachet	Compozitia materialului in %			
	A	B	C	D
1	50,00	35,00	5,00	10,00
2	40,00	30,00	10,00	20,00
3	30,00	25,00	15,00	30,00
4	20,00	20,00	20,00	40,00
5	10,00	15,00	25,00	50,00

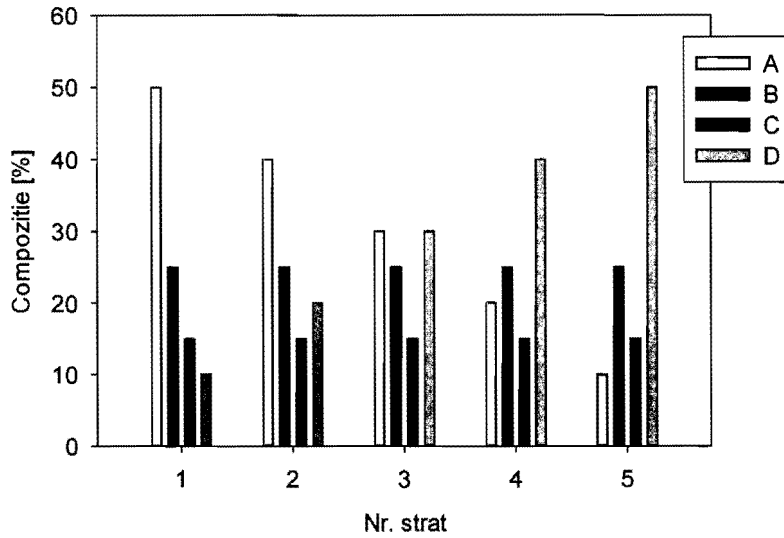


Figura 4-d

Numar strat in pachet	Compozitia materialului in %			
	A	B	C	D
1	50,00	25,00	15,00	10,00
2	40,00	25,00	15,00	20,00
3	30,00	25,00	15,00	30,00
4	20,00	25,00	15,00	40,00
5	10,00	25,00	15,00	50,00

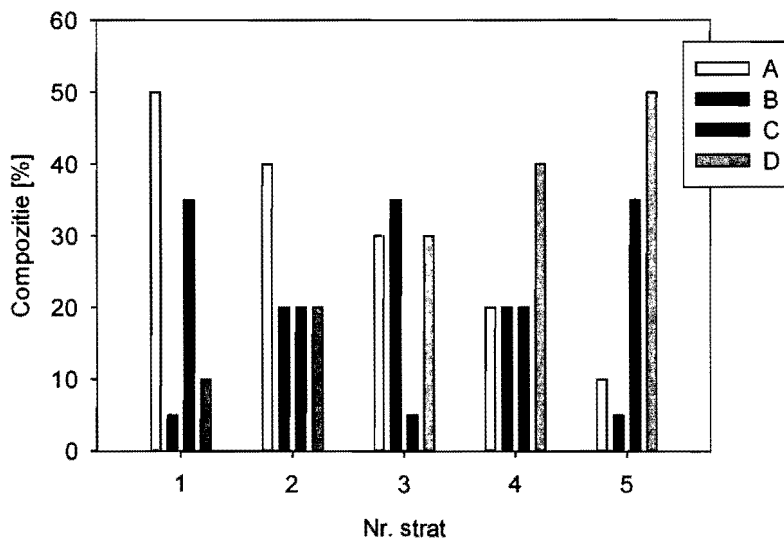


Figura 4-e

Numar strat in pachet	Compozitia materialului in %			
	A	B	C	D
1	50,00	5,00	35,00	10,00
2	40,00	20,00	20,00	20,00
3	30,00	35,00	5,00	30,00
4	20,00	20,00	20,00	40,00
5	10,00	5,00	35,00	50,00

Exemple de variatii graduala in 5 trepte a compozitiei straturilor dintr-un pachet repetitiv, compus din 4 materiale (A, B, C si D).

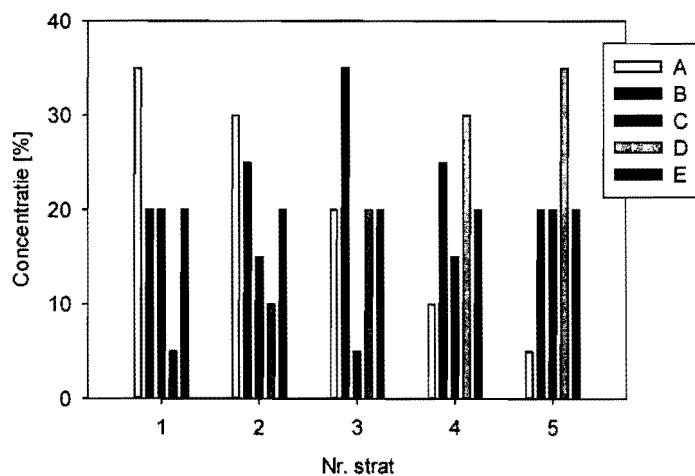
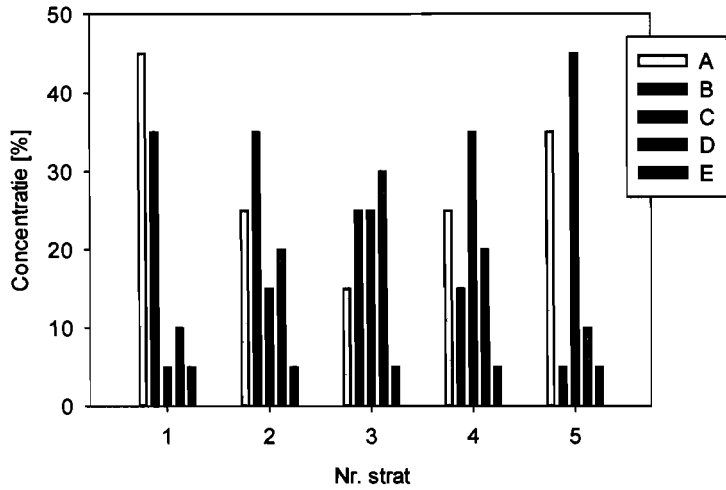


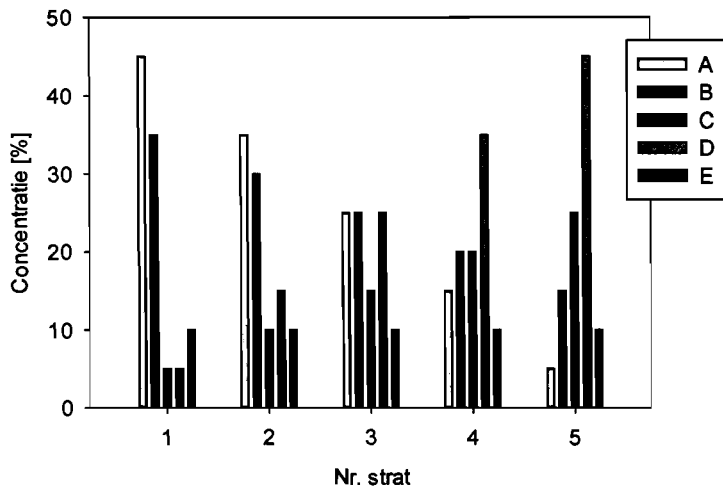
Figura 5-a

Numar strat in pachet	Compozitia materialului in %				
	A	B	C	D	E
1	35,00	20,00	20,00	5,00	20,00
2	30,00	25,00	15,00	10,00	20,00
3	20,00	35,00	5,00	20,00	20,00
4	10,00	25,00	15,00	30,00	20,00
5	5,00	20,00	20,00	35,00	20,00



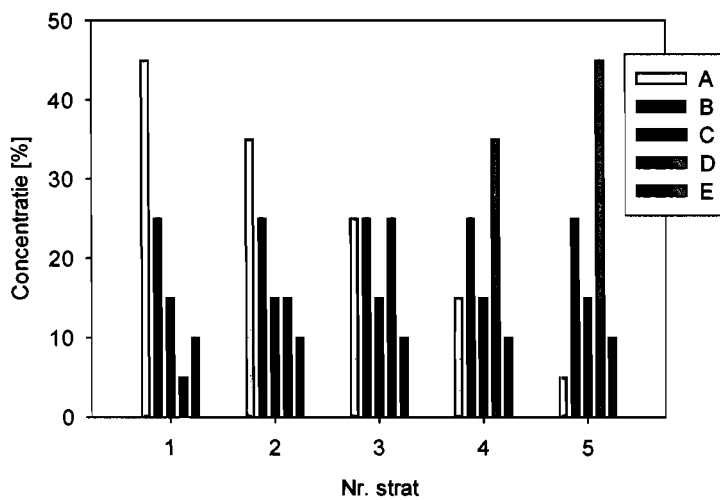
Numar strat in pachet	Compozitia materialului in %				
	A	B	C	D	E
1	45,00	35,00	5,00	10,00	5,00
2	25,00	35,00	15,00	20,00	5,00
3	15,00	25,00	25,00	30,00	5,00
4	25,00	15,00	35,00	20,00	5,00
5	35,00	5,00	45,00	10,00	5,00

Figura 5-b



Numar strat in pachet	Compozitia materialului in %				
	A	B	C	D	E
1	45,00	35,00	5,00	5,00	10,00
2	35,00	30,00	10,00	15,00	10,00
3	25,00	25,00	15,00	25,00	10,00
4	15,00	20,00	20,00	35,00	10,00
5	5,00	15,00	25,00	45,00	10,00

Figura 5-c



Numar strat in pachet	Compozitia materialului in %				
	A	B	C	D	E
1	45,00	25,00	15,00	5,00	10,00
2	35,00	25,00	15,00	15,00	10,00
3	25,00	25,00	15,00	25,00	10,00
4	15,00	25,00	15,00	35,00	10,00
5	5,00	25,00	15,00	45,00	10,00

Figura 5-d