



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00865**

(22) Data de depozit: **19/11/2015**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2017 BOPI nr. **5/2017**

(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, AP. 67, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BRAIC VIOREL, STR.TELIȚA NR.4, BL.66
B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **PĂRĂU ANCA CONSTANTINA,
STR. ISACCIEI NR. 15A, BL. 15A-15B, SC. A,
AP. 9, TULCEA, TL, RO**

(54) **STRATURI SUBȚIRI MULTICOMPONENTE
NANOSTRUCTURATE, REZISTENTE LA UZARE
ȘI COROZIUNE, PE BAZĂ DE CARBURĂ DE ZIRCONIU
CU ADAOSURI DE SILICIU ȘI METALE DE TRANZIȚIE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale de acoperire multi-componente, nanostructurate, sub formă monostrat, compuse din carburi complexe pe bază de Zr și adaosuri de Si, și unul sau două metale de tranziție încorporate într-o matrice amorfă de carbon hidrogenat și/sau carbură de siliciu, de duritate ridicată și rezistență la uzarea prin abraziune, eroziune și coroziune, obținute printr-o metodă de depunere fizică din faza de vapori, materialele crescând durata de funcționare a pieselor astfel acoperite. Materialele conform invenției sunt monostraturi de forma $ZrSiC - Me_1$ și $ZrSiC - Me_1Me_2$, unde Me_1 și Me_2 , diferite între ele, sunt unele dintre metalele Ti, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ni sau Cu, cu concentrațiile Zr - minimum 20% at, C - minimum

50% at, Si - 3...6% at, metale de tranziție - 6...12% at, monostraturile având grosimi de 2...5 μm , structuri fine, cu dimensiunea cristalitelor sub 10 nm, durități cuprinse în intervalul 30...48 GPa, forțe normale critice la testul de aderență prin zgâriere de 25...48 GPa, coeficienți de frecare în regim uscat și în soluție salină de 0,9% NaCl de 0,2...0,4 și, respectiv, 0,15...0,3, rata de uzare la testul ball-on-disc în regim uscat și în soluție salină 0,9% NaCl de $0,8...3 \times 10^{-6} mm^3N^{-1}m^{-1}$, și, respectiv, densități de curenți de coroziune și rezistențe de polarizare la testele electrochimice în soluție salină 0,9% NaCl de 0,5...1 $\mu A/cm^2$ și, respectiv, 40...90 k Ω .

Revendicări: 3

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).



7

**STRATURI SUBȚIRI MULTICOMPONENTE NANOSTRUCTURATE
REZISTENTE LA UZARE ȘI COROZIUNE PE BAZĂ DE CARBURĂ DE
ZIRCONIU CU ADAOSURI DE SILICIU ȘI METALE DE TRANZIȚIE**
DESCRIERE

Invenția se referă la materiale multicomponente nanostructurate sub formă de monostraturi compuse din carburi complexe pe bază de zirconiu și adaosuri de Si și unul sau două metale de tranziție încorporate într-o matrice amorfă de carbon hidrogenat și/sau carbură de siliciu, pentru a fi folosite ca acoperiri protective ale materialelor supuse unui regim sever de uzare prin abraziune, eroziune și coroziune.

În prezent se cunosc materiale de tip MeSiC, în care Me este unul dintre metalele de tranziție din subgrupele principale ale grupelor 4 - 6 (Ti, Zr, Mo, W) care au o afinitate ridicată față de carbon și cu care formează carburi stabile chimic, Si fiind un adaos la compusul de bază MeC [1 - 10]. Dintre aceste materiale, cel mai cunoscut, mai bine studiat și considerat a fi adecvat aplicațiilor tribologice este compusul TiSiC [1 - 7]. Pe de altă parte, compușii pe bază de Zr s-au dovedit a fi superiori celor cu Ti în privința durității și a rezistenței la coroziune în anumite medii (dezinfectanți, detergenți) [11, 12].

O metodă deja consacrată de a îmbunătăți proprietățile straturilor binare sau ternare din nitruri, carburi sau carbonitruri prin modificări compoziționale și structurale constă în adăugarea la acești compuși a unor cantități relativ reduse de metale sau metaloizi. Astfel s-a demonstrat faptul că adaosurile de Al, Nb și W duc la mărirea durității, Hf și V determină creșterea rezistenței la uzare, Cr și Y îmbunătățesc rezistența la oxidare, Si favorizează amorfizarea structurii, mărește duritatea și îmbunătățește proprietățile tribologice, iar B sporește rezistența la abraziune [13 - 16].

În cazul straturilor de TiSiC, singurele de tip MeSiC care au fost dopate cu metale, s-au dovedit efectele benefice ale alierii cu Ag, Zr, Cr sau Ni asupra proprietăților mecanice, tribologice și anticorozive ale depunerilor [17 - 20].

Problema tehnică pe care își propune să o rezolve invenția constă în creșterea duratei de funcționare a pieselor și componentelor mecanice ce lucrează în regim de uzură prin eroziune și coroziune, cum ar fi sculele așchietoare pentru prelucrarea lemnului și a aliajelor de Ti și Al, pinioanele, roțile dințate, matrițele, componente ale pompelor și compresoarelor, contactele electrice glisante.

Materialele de acoperire sub formă monostrat, conform invenției, rezolvă problema tehnică menționată, fiind constituite din carburi complexe suprastoichiometrice ce conțin Zr ca metal de bază, cu o concentrație atomică de minim 20% at., C cu o concentrație minimă de



50% at., precum și adaosuri de Si (3 - 6% at.) și de unul sau două metale de tranziție cu concentrații de 6 - 12% at.

Materialele de acoperire, conform invenției, sunt descrise de formulele:

- ZrSiC-Me₁, unde Me₁ este unul dintre metalele Ti, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ni sau Cu, Me₁ fiind adaos la compusul de bază ZrSiC;
- ZrSiC- Me₁Me₂, unde Me₁ și Me₂, diferite între ele, sunt unele dintre metalele Ti, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ni sau Cu, Me₁ și Me₂ fiind adaosuri la compusul de bază ZrSiC.

Materiale de acoperire monostrat, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- au o compoziție multifazică, constând din cristalite metalice și/sau de carburi metalice (soluții solide bazate pe structura ZrC) încorporate într-o matrice amorfă de carbon hidrogenat și/sau SiC;
- au structuri fine (nanostructuri) cu cristalite de dimensiuni sub 10 nm;
- au durități ridicate de 30...48 GPa;
- au grosimi de 2...5 μm;
- au aderență bună la substrat, având forțe normale critice la testul de aderență prin zgâriere de 25...38 N;
- au comportament bun la frecare, având coeficienți de frecare în regim uscat de 0,1...0,4 și în soluție salină 0,9% NaCl de 0,15...0,25;
- au rezistență bună la uzare, având rata de uzare la testul ball-on-disc în regim uscat de $0,8...3 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ și în soluție salină 0,9% NaCl de $2...5 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$;
- au rezistență bună la coroziune, având densități de curenți de coroziune și rezistențe de polarizare la testele electrochimice în soluție salină 0,9% NaCl de 0,5...1 μA/cm² și, respectiv, 40...90 kΩ;
- nu modifică dimensiunile reperelor acoperite;
- nu modifică caracteristicile structurale ale materialului substrat.

Materialele de acoperire, conform invenției, sunt obținute printr-o metodă de depunere fizică din faza de vapori (pulverizare magneton sau evaporare cu arc catodic) într-o plasmă reactivă cu conținut de atomi și ioni metalici (Zr și unul sau două dintre metalele alese ca adaosuri) și nemetalici (C și Si). Atomii de carbon se obțin din disocierea unei hidrocarburi gazoase (CH₄, C₂H₂ etc), iar atomii de metal și Si provin din pulverizarea sau evaporarea unor ținte ce conțin aceste elemente. Temperatura substratului în timpul depunerii este cuprinsă între 200 și 350 °C, ceea ce nu provoacă modificări caracteristicilor structurale și mecanice ale acestuia, iar durata depunerii este între 50 și 200 min.





Un exemplu de realizare a materialului monostrat prin metoda evaporării cu arc catodic în atmosferă de acetilenă (C_2H_2) este, conform invenției, ZrSiC-Ni. Incinta tehnologică conține doi catodi confecționați dintr-un aliaj de ZrSi (Zr 84% at., Si 16% at.; puritate 99,9%) și, respectiv, din Ni (puritate 99,9%). Materialul monostrat este obținut într-o plasmă reactivă cu atomi și ioni de zirconiu, nichel, siliciu și carbon, la o presiune reziduală de 5×10^{-2} Pa. Durata depunerii este de 50 min, temperatura substratului în timpul depunerii este de 320 °C, astfel că în aceste condiții nu se produc modificări ale caracteristicilor structurale și mecanice ale substratului. Înainte de introducerea în incinta tehnologică de depunere, materialul substrat este curățat utilizând o baie de ultrasunete cu solvenți organici (10 min). După aceasta, materialul substrat este introdus în incinta tehnologică și plasat pe un suport rotitor, care asigură uniformitatea stratului depus, după care are loc vidarea incintei la o presiune de 5×10^{-4} Pa. Materialul substrat este apoi curățat prin pulverizare cu ioni de Ar^+ de 1 keV timp de 10 min. În continuare, este introdusă acetilena prin controlorul de debit masic la un debit de 130 cm^3/min și se aprinde descărcarea în regim de arc, la curenți de 130 și 100 A la catodii de Zr și, respectiv, Ni. Se menține descărcarea în regim constant timp de 50 min, rezultând materialul monostrat ZrSiC-Ni cu următoarele caracteristici: concentrații atomice Zr - 21,6% at., Si - 4,1% at., C - 65,1% at., Ni - 9,2% at., grosime de 3,6 μm , duritate de 40,2 GPa, forța normală critică de 31 N, coeficienți de frecare în regim uscat și în soluție salină 0,9% NaCl de 0,13 și respectiv, 0,18, rată de uzare în regim uscat și în soluție salină 0,9% NaCl de $1,1 \times 10^{-6} mm^3 N^{-1} m^{-1}$ și, respectiv $2,6 \times 10^{-6} mm^3 N^{-1} m^{-1}$, densitate de curent de coroziune și rezistență de polarizare în soluție salină 0,9% NaCl de 0,8 $\mu A/cm^2$ și, respectiv, 52 k Ω .

Un alt exemplu de realizare a materialului monostrat prin metoda pulverizării magnetron în atmosferă de metan (CH_4) și Ar este, conform invenției, ZrSiC-NbCu. Incinta tehnologică conține 4 catodi (Zr, Si, Nb, Cu), fiecare având diametrul de 5 cm, poziționați confocal la o distanță de 15 cm față de suportul rotitor al materialului substrat. Înainte de introducerea în incinta tehnologică, materialul substrat este curățat în baie de ultrasunete cu solvenți organici (10 min). După introducerea materialului substrat pe suportul rotitor din incintă, aceasta este vidată până la o presiune reziduală de 5×10^{-5} Pa. În continuare, materialul substrat este curățat prin pulverizare ionică cu ioni de Ar^+ de 1 keV timp de 10 min. După aceasta, sunt introduse argonul și metanul prin controloare de debit masic la debitele de 7 și, respectiv, 3 cm^3/min , rezultând presiunea de lucru de $6,7 \times 10^{-1}$ Pa, și se aprinde descărcarea magnetron, aplicându-se pe catodii de Zr, Si, Nb și Cu puterile de 130, 100, 80 și, respectiv, 70 W. Temperatura substratului este de 200 °C și durata depunerii de 240 min.

Materialul monostrat ZrSiC-NbCu astfel obținut are următoarele caracteristici: concentrații atomice Zr - 25,5% at., Si - 3,3% at., C - 54,1% at., Nb - 11,5% at., Cu - 5,6% at., grosime de 2,4 μm , duritate de 30,6 GPa, forța normală critică de 36 N, coeficienți de frecare în regim uscat și soluție salină de 0,9% NaCl de 0,23 și, respectiv 0,19, rată de uzare în regim uscat și în soluție salină 0,9% NaCl de $2,4 \times 10^{-6} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ și, respectiv, $4,3 \times 10^{-6} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$, densitate de curent de coroziune și rezistență de polarizare în soluție salină 0,9% NaCl de 0,6 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ și, respectiv, 74 k Ω .



**STRATURI SUBȚIRI MULTICOMPONENTE NANOSTRUCTURATE
REZISTENTE LA UZARE ȘI COROZIUNE PE BAZĂ DE CARBURĂ DE
ZIRCONIU CU ADAOSURI DE SILICIU ȘI METALE DE TRANZIȚIE
REVENDICĂRI**

1. Materiale de acoperire multicomponente nanostructurate sub formă monostrat, obținute printr-o metodă de depunere fizică din faza de vapori, **caracterizate prin aceea că** sunt compuse din carburi complexe suprastoichiometrice ce conțin Zr ca metal de bază, cu o concentrație atomică de minim 20% at., C cu o concentrație minimă de 50% at., precum și adaosuri de Si (3 - 6% at.) și un metal de tranziție cu concentrația de 6 - 12% at., descrise de formula $ZrSiC-Me_1$, unde Me_1 este unul din metalele Ti, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ni sau Cu.
2. Materiale de acoperire multicomponente nanostructurate sub formă monostrat, obținute printr-o metodă de depunere fizică din faza de vapori, **caracterizate prin aceea că** sunt compuse din carburi complexe suprastoichiometrice ce conțin Zr ca metal de bază, cu o concentrație atomică de minim 20% at., C cu o concentrație minimă de 50% at., precum și adaosuri de Si (3 - 6% at.) și de două metale de tranziție cu concentrații de 6 - 12% at., descrise de formula $ZrSiC-Me_1Me_2$, unde Me_1 și Me_2 , diferite între ele, sunt unele din metalele Ti, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Fe, Ni, sau Cu.
3. Materialele de acoperire, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizate prin aceea că** au grosimi de 2...5 μm , durități de 30...48 GPa, forțe normale critice la testul de aderență prin zgâriere de 25...38 N, coeficienți de frecare în regim uscat de 0,1...0,4 și în soluție salină 0,9% NaCl de 0,15...0,25, rata de uzare la testul ball-on-disc în regim uscat de $0,8...3 \times 10^{-6} mm^3N^{-1}m^{-1}$ și în soluție salină 0,9% NaCl de $2...5 \times 10^{-6} mm^3N^{-1}m^{-1}$, densități de curenți de coroziune și rezistențe de polarizare la testele electrochimice în soluție salină 0,9% NaCl de 0,5...1 $\mu A/cm^2$ și, respectiv, 90 k Ω .

