



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2020 00703**

(22) Data de depozit: **05/11/2020**

(41) Data publicării cererii:  
**30/05/2022** BOPI nr. **5/2022**

(71) Solicitant:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,  
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,  
BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:  
• **LUNGU MAGDALENA VALENTINA,  
BD. IULIU MANIU NR. 65, BL. 7P, SC. 7,  
ET. 2, AP. 211, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,  
RO;**

• **TĂLPEANU DORINEL,  
ALEEA BĂRBĂTEȘTI NR. 1, BL. 58, SC. 2,  
ET. 1, AP. 26, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,  
RO;**  
• **PĂTROI DELIA, STR.VATRA DORNEI,  
NR.11, BL.18 B+C, SC.2, ET.1, AP.49,  
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **LUCACI MARIANA, BD.DINICU GOLESCU  
NR.39, BL.5, SC.2, ET.5, AP.54, SECTOR 1,  
BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **TSAKIRIS VIOLETA, ȘOS. NICOLAE  
TITULESCU NR. 18, BL. 23, SC. B, ET. 4,  
AP. 66, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **MARIN MIHAI, STR.ZBOINA NEAGRĂ,  
NR.9, BL.117, SC.1, ET.3, AP.19,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(54) **ȚINTE DE PULVERIZARE METALICE PE BAZĂ DE  
TITAN-ALUMINIU ȘI TITAN-SILICIU PENTRU ACOPERIRI  
DURE ANTIUZURĂ ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la ținte de pulverizare metalice pe bază de Ti - Al și Ti - Si cu proprietăți fizico - mecanice și funcționale performante și la un procedeu de obținere a acestora, țintele fiind utilizate pentru realizarea acoperirilor dure antiuzură depuse pe componentele matrițelor și sculelor așchietoare din oțel. Țintele Ti - Al și Ti - Si conform invenției au un conținut atomic de 75% Ti și 25% Al și respectiv 75% Ti și 25% Si, sunt sub formă de compacte cilindrice sinterizate tip disc având diametrul cuprins între  $(25,4...50,8) \pm 0,1$  mm și o grosime cuprinsă între  $(3,2...6,4) \pm 0,1$  mm, au densitatea medie la 20°C de minim 4,16 g/cm<sup>3</sup>, densitatea relativă de minim 98% din densitatea teoretică, duritatea Vickers HV0,02/10 de minim 614, modulul de elasticitate de minim 150 GPa, conductivitatea electrică de minim 0,4 MS/m și conductivitatea termică la 25°C de minim 14 W/(m.K). Procedeu conform invenției începe cu dozarea stoechiometrică a pulberilor de Ti și Al respectiv Ti și Si cu puritatea  $\geq 99\%$  și dimensiunea micro-

cristalelor  $\leq 50$  μm, urmată de omogenizarea mecanică a pulberilor într-o moară planetară cu bile cu turația cuprinsă între 150...200 rpm, timp de 6...8 h, folosind ca mediu de măcinare eter de petrol și bile din inox cu diametrele de 5, 10, 12, 20, 22 și 25 mm, cu un raport masic bile inox/pulberi compozite de 8: 1, amestecul se usucă rapid și o cantitate de 8...62 g se introduce într-o matriță de grafit de înaltă densitate cu diametrul interior de 51,6 mm și utilizând folii de grafit de 0,4 mm grosime se presează uniaxial sub formă de compacte cilindrice sinterizându-se rapid într-o instalație de sinterizare în plasmă de scânteie, în vid de 100...200 hPa, cu presiunea de presare inițială de 2,5 MPa crescută liniar cu 11...19 MPa/min până la 60 MPa care a fost menținută constantă timp de 5...10 min, după care se îndepărtează foliile de grafit, se sablează suprafețele compactelor cilindrice sinterizate și se șlefuiesc.

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).



## ȚINTE DE PULVERIZARE METALICE PE BAZĂ DE TITAN-ALUMINIU ȘI TITAN-SILICIU PENTRU ACOPERIRI DURE ANTIUZURĂ ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

Invenția se referă la ținte de pulverizare metalice pe bază de titan-aluminiu (Ti-Al) și titan-siliciu (Ti-Si) cu proprietăți fizico-mecanice și funcționale performante și procedeu de obținere a acestora pentru realizarea de acoperiri dure antiuzură depuse pe diverse substraturi, componente pentru matrițe și scule așchietoare din oțel, prin pulverizare reactivă cu magnetron într-un amestec de gaz reactiv (azot) cu un gaz inert (argon).

Țintele de pulverizare metalice pe bază de Ti-Al și Ti-Si, conform invenției, sunt obținute din pulberi compozite fine de Ti-Al, respectiv de Ti-Si, cu un conținut atomic de 75 % Ti și 25 % Al, respectiv 75 % Ti și 25 % Si, care se omogenizează pe cale umedă în eter de petrol, apoi se usucă și se consolidează rapid printr-un procedeu avansat al metalurgiei pulberilor, de sinterizare în plasmă de scânteie, sub formă de compacte cilindrice sinterizate tip disc, cu proprietăți fizico-mecanice și funcționale performante.

Se cunoaște faptul că țintele de pulverizare metalice dintr-un element (Ti, Al, Si, Cr, Ta, etc.) și din aliaje metalice pe bază de Ti (Ti-Al, Ti-Si, Ti-Cr, Ti-Ta, Ti-Mo, Ti-W, Ti-Al-Nb, Ti-Al-Ta, Ti-Al-Mo, Ti-Al-W, etc.) sunt fabricate în general prin [1 - 8]:

- topire (topire în arc electric, topire prin inducție, topire cu fascicul de electroni, topire în creuzet cu pereți răciți) și tumare în lingouri;

- tehnici ale metalurgiei pulberilor, și anume consolidarea pulberilor prin presare la cald în vid sau în gaz inert, presarea izostatică la rece (CIP) sau la cald (HIP).

Țintele de pulverizare metalice realizate prin topire și tumare în lingouri, cât și cele realizate prin tehnicile metalurgiei pulberilor menționate necesită procesări suplimentare de deformare plastică la cald sau la rece, cum ar fi laminarea, forjarea, extrudarea, etc., tratamente termice și prelucrări mecanice de finisare a suprafețelor țintelor prin rectificări, sablări, șlefui, etc.

Topirea și tumarea în lingouri și tehnicile metalurgiei pulberilor au reușit să producă ținte de pulverizare metalice pe bază de aliaje de Ti cu proprietăți mecanice dezirabile numai după o serie de etape de post-procesare, cum ar fi presarea izostatică la cald, îmbătrânirea, recoacerea și prelucrarea la cald, operații care cresc costurile de producție. Tehnicile avansate, cum ar fi laminarea directă, formarea cu laser și sinterizarea în plasmă de scânteie (SPS) [9 - 10] au vizat reducerea etapelor de post-procesare, deoarece aceste procese necesită, de obicei, mai puțin timp în comparație cu tehnicile tradiționale și se pot obține ținte de pulverizare calitative fără multă

prelucrare ulterioară, dar dimensiunile acestora pot fi limitate de capabilitatea tehnologică a echipamentelor de procesare.

Țintele de pulverizare metalice produse prin topire și turnare sunt în general 100 % dense (nu sunt poroase), în timp ce țintele de pulverizare fabricate prin tehnici ale metalurgiei pulberilor pot conține porozitate reziduală datorită impurităților pulberilor. Prezența porilor în ținte poate fi în detrimentul procesului de pulverizare, deoarece descărcările anormale tind să apară în regiunile cu densitate mică, care conduc la distrugerea regiunii și generarea de particule. Adesea, porii pot conține gaze captate în timpul procesului de consolidare, care pot contribui la apariția unor impurități în acoperirile depuse.

Majoritatea tehnicilor metalurgiei pulberilor și a celor de topire și turnare în lingouri au ca rezultat formarea unor microstructuri cu grăunți columnari grosieri conținând neomogenități chimice și segregări de elemente. De aceea, se folosesc tratamente termo-mecanice de post-procesare. Lingourile sunt fie extrudate, fie forjate sau laminate la cald la formele și dimensiunile dorite, cu tratamente termice suplimentare pentru a reduce eventualele tensiuni reziduale. De asemenea, în afara tratamentelor termo-mecanice, lingourile turnate pot fi supuse presării izostatice la cald (HIP) pentru a îmbunătăți omogenitatea și microstructura, care este rafinată prin tratamente de îmbătrânire.

Microstructura materialului țintelor de pulverizare metalice poate fi influențată atât de caracteristicile (morfologie, granulație, puritate, etc.) materiilor prime folosite (pulberi elementale, compozite și aliaje metalice), cât și de procesele diferite de consolidare și densificare a țintelor. De asemenea, caracteristicile fizico-mecanice ale țintelor de pulverizare influențează comportamentul funcțional al țintelor în timpul procesului de pulverizare în instalații de depuneri fizice din fază de vapori în vid, prin pulverizare cu magnetron, precum și calitatea depunerilor realizate pe diverse substraturi.

Prin topirea aliajelor pe bază de Ti într-un creuzet cu pereți răciți, în condiții controlate, se pot obține aliaje cu structuri uniforme și reproductibile. Utilizarea acestei metode în cazul obținerii de aliaje pe bază de Ti-Al poate reduce segregarea Al, metoda fiind eficientă prin reducerea impurităților și a variației acestora în volum.

Microstructura lingourilor din aliaje pe bază de Ti obținute prin topire și turnare este caracterizată de grăunți mari columnari, cu neomogenități chimice și segregări de elemente datorită diferențelor dintre punctele de topire și densitățile elementelor constituente și procesului de solidificare peritectică. Îmbunătățirea omogenității chimice și rafinării microstructurii pot fi obținute prin procese de prelucrare termo-mecanică (laminarea la cald, forjarea, extrudarea, etc.) și prin recristalizare dinamică asociată [1].

Reducerea impurităților din aliajele pe bază de Ti se face de regulă prin procedee suplimentare, cum ar fi retopirea cu arc în vid și topirea cu arc de plasmă la rece. În retopirea cu arc în vid, bare din aliaje pe bază de Ti sunt topite într-un cuptor cu arc electric în vid, turnate în lingouri, care apoi sunt retopite de două ori pentru a îmbunătăți omogenitatea chimică și a reduce segregarea. În procesul de topire cu arc de plasmă la rece, aliajul metalic este topit și turnat într-o formă de cupru răcită cu apă.

Lingouri din aliaje pe bază de Ti-Al se pot obține prin procedeul presării izostatice la cald (HIP) a compactelor de pulberi pe bază de Ti-Al așezate într-un container care de regulă este realizat din Ti pur comercial. Containerul este apoi degazat la o temperatură de circa 500 °C sub vid înalt, după care este etanșat și supus presării izostatice cu presiuni de 100 - 150 MPa, la o temperatură de 1200 - 1400 °C, timp de 2 - 6 h, în funcție de microstructura dorită. Ulterior, compactele de pulberi consolidate prin HIP se pot extruda la cald, forja izotermic și lamina la cald pentru a se obține dimensiunile dorite ale produselor finale [4]. Cu ajutorul procedurii HIP, densitatea compactelor consolidate poate crește de la 30 - 50 % până la 96 - 100 % din densitatea teoretică, iar microstructura este omogenă, cu o segregare mică.

Prin documentul US 5863398 [5] sunt cunoscute ținte de pulverizare pe bază de aliaje de Ti (Ti-Al și TiAl<sub>3</sub>, etc.) și un procedeu de realizare a acestora prin presarea izostatică la cald (HIP) în dublu strat a compactelor de pulberi, dintre care un strat de pulberi de aliaj de Ti cu rol de țintă de pulverizare și unul de pulberi de Ti sau hidru de titan (TiH<sub>2</sub>) cu rol de placă suport, care se consolidează și se îmbină prin interdifuzie, în vid, într-un container, la presiuni de presare de 20 - 35 MPa, la o temperatură de 1300 - 1500 °C, timp de 1 h.

Dezavantajul presării izostatice la cald (HIP) este acela că necesită expunere la temperaturi ridicate timp de câteva ore. Aceasta conduce la creșterea grăunților cristalini. Prin urmare, există o flexibilitate limitată în procedeul HIP pentru a controla dimensiunea grăunților cristalini din produsul final. Datorită contracției semnificative a volumului compactului de pulbere, dimensiunile inițiale ale compactului de pulbere nu pot fi reduse uniform prin tehnica HIP. Ca rezultat, presarea neuniformă a compactului inițial de pulbere conduce la distorsionarea compactului în timpul procesului HIP, în special atunci când raportul dintre raza și grosimea compactului este mai mare de aproximativ 3 ori [6].

Procedeul HIP al pulberilor compactate conținute într-un container este relativ scump, datorită proceselor tehnologice și echipamentelor scumpe, cumulate cu consumuri mari de gaze de lucru. În plus, datorită faptului că procedeul HIP implică

consolidarea pulberilor compactate într-un container, există riscul de a capta gaz în țintă, care poate conduce la apariția unor pori în produsul realizat.

Țintele de pulverizare pe bază de compuși intermetalici, realizate din două sau trei pulberi elementale metalice (Ti, Al, Si, Cr, etc.), pot fi produse fie prin metalurgia pulberilor, fie prin topire și turnare.

Țintele realizate prin tehnici ale metalurgiei pulberilor au microstructura mai uniformă decât cele produse prin topire și turnare, în ceea ce privește distribuția granulometrică, care reprezintă un parametru important ce guvernează proprietățile straturilor subțiri depuse. În plus, datorită diferențelor mari între temperaturile elementelor individuale care compun materialele țintelor de pulverizare pe bază de compuși intermetalici, tehnica topirii și turnării este mai puțin favorabilă.

Țintele de pulverizare produse prin metalurgia pulberilor pot avea fie structuri cu faze metalice multiple, fie o structură cu fază unică de compus intermetalic, funcție de procedeul de realizare și de proprietățile elementelor individuale.

Un dezavantaj al țintelor cu structuri cu faze metalice multiple constă în faptul că datorită diferenței între ratele de depunere a elementelor individuale se pot obține straturi subțiri cu uniformitatea inferioară celor care se obțin dintr-o țintă cu structura cu fază unică de compus intermetalic. De exemplu, când se utilizează o țintă de Ti-Al compusă din faze multiple de Ti și Al, Al se va pulveriza mai rapid decât Ti, în timp ce atunci când se utilizează o țintă dintr-un compus intermetalic de  $TiAl_3$ , compusul intermetalic se va depune cu o rată constantă, care va conduce la obținerea unei compoziții mai uniforme a stratului depus.

Țintele de pulverizare pe bază de compuși intermetalici produse prin metalurgia pulberilor se obțin în general prin sinteza pulberilor metalice într-un cuptor de tratament termic, fără presiune, astfel încât metalele individuale reacționează și formează conglomerate de materiale intermetalice, după care se realizează un proces de măcinare pentru obținerea de pulberi fine, care apoi se presează sub formă de țintă. Un dezavantaj constă în utilizarea procesului de măcinare, care poate impurifica materialul țintei, și în consecință poate conduce la apariția unor neuniformități în stratul depus.

Prin documentul US 6042777 [6] sunt cunoscute ținte de pulverizare pe bază de compuși intermetalici din două sau mai multe elemente metalice (Ti, Al, Ni, Cr, Cu, Co, Fe, W, Si, Mo și Ta) și un procedeu de realizare a acestora, pomind de la amestecuri de pulberi metalice, care se sintetizează într-un recipient, cum ar fi o matriță de presare din grafit sau o capsulă metalică (Ti, oțel inox, Be, Co, Fe, Mo sau Ni), prin încălzirea amestecului de pulberi (Ti-Al, Ni-Al, Cr-Al, Ta-Si, Ti-Si, Co-Si, Cr-Si, Al-Si-Ti și Al-Ni-Ti) în vid sau în atmosferă de azot sau argon la o temperatură de aproximativ 100 - 400 °C sub

punctul de topire cel mai scăzut al pulberilor metalice, fără presiune externă, timp de minim 1 h sau până când pulberea metalică se transformă complet într-un compus intermetalic, după care pulberea intermetalică sintetizată este încălzită timp de 1 - 8 h în recipientul inițial, la o a doua temperatură, de circa 50 - 300 °C sub punctul de topire a compusului intermetalic, în timp ce se aplică simultan o presiune externă asupra compusului intermetalic (presiune uniaxială de minim 3,5 MPa pentru pulberi aflate într-o matriță de presare sau presiune izostatică de minim 70 MPa pentru pulberi aflate într-o capsulă metalică sigilată), pentru a se forma o țintă de pulverizare cu structură intermetalică și densitatea de minim 90 % din densitatea teoretică.

De asemenea, prin documentul US 6042777 [6] sunt cunoscute ținte de pulverizare pe bază de Ti-Al și un procedeu de realizare a acestora, pornind de la un amestec de pulberi de Ti-Al format din 6 moli de Al (162 g) și 2 moli de Ti (96 g), omogenizat anterior 3 h, care se tratează termic într-o matriță de grafit, în argon, la o temperatură de 350 °C, care este cu 310 °C sub punctul de topire a Al (660 °C), timp de 2 h, fără a se aplica presiune externă, pentru formarea compusului intermetalic  $TiAl_3$ , după care urmează al doilea tratament termic la 1200 °C, în care pulberea de  $TiAl_3$  se încălzește în argon la o temperatură de 150 °C sub punctul de topire a  $TiAl_3$  (1350 °C), în timp ce se aplică simultan o presiune externă de 70 MPa, timp de 3 h, pentru a se forma o țintă de pulverizare cu structură intermetalică cu fază unică de  $TiAl_3$ , care după ce prelucrează mecanic are formă de disc cu diametrul de 76,2 mm și grosimea de 6,35 mm și densitatea de minim 96 % din densitatea teoretică.

Prin documentul US 10787735 [7] sunt cunoscute ținte de pulverizare metalice în dublu strat, compus dintr-un strat pe bază de Ti-Si și un strat din Ti, cu tranziție continuă între cele două straturi, cu formarea unei zone de îmbinare, dar fără formarea unei interfețe și un procedeu de realizare a acestora, pornind de la un amestec mecanic de pulberi de Ti și  $TiSi_2$  (precursor Ti-Si, care nu se află într-un raport molar de 1:1) pentru stratul din Ti-Si și pulbere de Ti pentru stratul din Ti, utilizat ca strat de stabilizare, deoarece stratul din Ti-Si este friabil, care se consolidează prin sinterizare în plasmă de scânteie într-o matriță din grafit, la temperaturi de sinterizare cuprinse în intervalul 900 - 1400 °C, fără a fi precizați parametrii de procesare, cum ar fi atmosfera de lucru, presiunea de presare, viteza de încălzire, viteza de răcire, timpul de sinterizare, schema de impulsuri, precum și dimensiunile finale ale țintelor sinterizate și prelucrate mecanic.

Prin documentul US 6713391 [8] sunt cunoscute ținte de pulverizare pe bază de Ti-Al și Ti-Si și un procedeu de realizare a acestora prin combinarea tehnicilor de sinterizare reactivă, sinterizare și presare la cald în vid, pornind de la un amestec de pulberi de Ti și Al, cu un raport molar Al:Ti de 3:1, respectiv pulberi de Ti și Si

(dimensiuni particule  $< 44 \mu\text{m}$ ), care au fost amestecate timp de 0,5 - 1,5 h în atmosferă de argon. Pulberile compozite pe bază de Ti-Al au fost consolidate în vid, într-o matrită din grafit plasată într-o instalație de procesare, după care s-a vidat incinta instalației la presiunea maximă de  $10^{-4}$  Torr (0,013 Pa), s-a precompactat amestecul de pulberi cu presiunea de 200 - 1000 psi (1,38 - 6,89 MPa), s-a degazat compactul de pulberi la temperatura de 300 - 500°C, cu viteza de încălzire de 5 °C/min, s-a realizat sinterizarea reactivă a pulberilor la temperatura de 500 - 1000 °C, timp de 1 - 4 h, după care s-a aplicat o presiune uniaxială de 1000 - 6000 psi (6,89 - 41,37 MPa), la temperatura de sinterizare de 900 - 1500 °C, cu viteza de încălzire de 10 °C/min, apoi ținta a fost răcită lent, obținându-se ținte de pulverizare pe bază de Ti-Al, cu fază unică ( $\text{TiAl}_3$ ) și dimensiunea medie a particulelor  $< 20 \mu\text{m}$ . Pulberile compozite pe bază de Ti-Si au fost consolidate într-un mod similar în vid, într-o matrită din grafit plasată în instalația de procesare, după care s-a vidat incinta instalației la presiunea maximă de  $10^{-4}$  Torr (0,013 Pa), amestecul de pulberi fiind precompactat cu presiunea de 736 psi (5,07 MPa), s-a degazat compactul de pulberi la temperatura de 315 °C, cu viteza de încălzire de 5 °C/min, s-a presat compactul cu presiunea de 4000 psi (27,58 MPa), timp de 3 h, s-a realizat sinterizarea reactivă a pulberilor la temperatura de 965 °C, timp de 2 h, după care s-a aplicat o presiune uniaxială de 5000 psi (34,47 MPa), la temperatura de sinterizare de 965 °C, timp de 2 h, cu viteza de încălzire de 10 °C/min, s-a realizat a doua degazare la 5000 psi (34,47 MPa), la temperatura de 1360 °C, timp de 1,5 h, apoi ținta a fost răcită lent, obținându-se ținte de pulverizare pe bază de Ti-Si cu două faze ( $\text{TiSi}_2$  și Si) și dimensiunea medie a particulelor  $< 20 \mu\text{m}$ .

Prin articolul [10] sunt cunoscute ținte de pulverizare pe bază de Ti-Al și un procedeu de realizare a acestora, pornind de la pulberi compozite de Ti-Al, cu un conținut atomic de 75 % Ti și 25 % Al, cu dimensiunea particulelor pulberilor inițiale de Ti  $< 150 \mu\text{m}$  și Al  $< 100 \mu\text{m}$ , care au fost sitate (Ti  $< 100 \mu\text{m}$  și Al  $< 63 \mu\text{m}$ ), apoi amestecate mecanic timp de 4 h într-un omogenizator de joasă energie, în eter de petrol, cu bile din oțel inox, cu un raport masic de bile la pulberi de 10:1, apoi pulberile compozite uscate au fost introduse într-o matrită de grafit și sinterizate în plasmă de scânteie în vid, la presiunea de presare de 50 MPa și temperatura de sinterizare de 1200 °C, cu timp de menținere pe palierul de sinterizare de 5 min, sub acțiunea a 12 impulsuri de curent continuu, cu durata unui impuls de 2 ms, pauză între impulsuri de 1 ms și pauză suplimentară de 6 ms, cu viteza de încălzire/răcire de 50 °C/min, după care au fost prelucrate mecanic prin șlefuire, astfel încât s-au obținut ținte de pulverizare cu diametrul de 50,8 mm și grosimea de 3,175 mm, cu rugozitatea suprafeței  $R_a < 0,2 \mu\text{m}$ , fază unică de  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , densitatea de 4,16 g/cm<sup>3</sup>, densitatea relativă de 98,8 %

din densitatea teoretică, duritatea indentată ( $H_{IT}$ ) de  $5,77 \pm 0,14$  GPa, duritatea Vickers HV<sub>0,03</sub> de  $534 \pm 13$ , duritatea Martens HM de  $4,16 \pm 0,10$  GPa, modulul de elasticitate ( $E_{IT}$ ) de  $153 \pm 5$  GPa, rezistivitatea electrică de  $3,85 \times 10^{-6}$   $\Omega \cdot m$  și conductivitatea electrică de 0,26 MS/m.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de ținte de pulverizare metalice pe bază de Ti-Al și Ti-Si, prin consolidarea și densificarea rapidă a pulberilor compozite fine de Ti-Al, respectiv de Ti-Si, cu un conținut atomic de 75 % Ti și 25 % Al, respectiv 75 % Ti și 25 % Si, sub formă de compacte cilindrice sinterizate tip disc cu diametrul de  $(25,4 - 50,8) \pm 0,1$  mm și grosimea de  $(3,2 - 6,4) \pm 0,1$  mm, cu proprietăți fizico-mecanice și funcționale performante, printr-un procedeu de sinterizare în plasmă de scânteie în vid, pentru realizarea de acoperiri dure antiuzură depuse pe diverse substraturi, componente pentru matrițe și scule așchietoare din oțel, prin pulverizare reactivă cu magnetron într-un amestec de gaz reactiv (azot) cu un gaz inert (argon).

Țintele de pulverizare metalice pe bază de Ti-Al și Ti-Si și procedeul de obținere a acestora, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că sunt realizate din pulberi compozite fine de Ti-Al, respectiv de Ti-Si, cu un conținut atomic de 75 % Ti și 25 % Al, respectiv 75 % Ti și 25 % Si, constituite din pulberi pure ( $\geq 99$  %) și microcristaline (dimensiuni particule  $\leq 50$   $\mu m$ ) de Ti și Al, respectiv de Ti și Si, care se dozează în proporția stoechiometrică dorită, apoi se omogenizează mecanic într-o moară planetară cu bile, cu turația de 150 - 200 rpm, timp de măcinare de 6 - 8 h, folosind ca mediu de măcinare eter de petrol și bile din oțel inox de diametru 5 mm, 10 mm, 12 mm, 20 mm, 22 mm și 25 mm și un raport masic de bile la pulberi compozite de 8:1, după care pulberile compozite de Ti-Al, respectiv de Ti-Si se usucă rapid și se introduc într-o cantitate de 8 - 62 g într-o matriță de grafit de înaltă densitate, cu diametrul interior al oalei de 26,2 - 51,6 mm, utilizând folii de grafit de grosime 0,4 mm, apoi se presează uniaxial sub formă de compacte cilindrice și se sinterizează rapid într-o instalație de sinterizare în plasmă de scânteie dotată cu o sursă de putere înaltă (tensiune nominală de ieșire  $\leq 8$  V, curent nominal de ieșire  $\leq 8$  kA, putere de încălzire  $\leq 60$  kW) generatoare de impulsuri de curent continuu, în vid de 100 - 200 hPa, cu presiunea de presare inițială de 2,5 - 10 MPa, crescută liniar cu 11 - 19 MPa/min până la cea finală de 55 - 60 MPa, care se menține constantă pe palierul de sinterizare la temperatura de  $(1155 - 1185) \pm 5$  °C, timp de 5 - 10 minute, sub acțiunea a maxim 32 impulsuri de curent continuu generate pe segmentele de creștere și menținere a temperaturii de sinterizare, cu durata unui impuls de maxim 16 ms, pauză între impulsuri de maxim 8 ms și pauză suplimentară de maxim 6 ms, viteza de încălzire de



80 - 100 °C/min și viteza de răcire de 20 - 40 °C/min, după care se îndepărtează foliile de grafit, se sablează și se șlefuiesc suprafețele compactelor cilindrice sinterizate, astfel încât la final rezultă ținte de pulverizare sub formă de disc cu diametrul de (25,4 - 50,8) ± 0,1 mm și grosimea de (3,2 - 6,4) ± 0,1 mm, cu rugozitatea suprafeței  $R_a < 0,16 \mu\text{m}$ , fază unică de  $\text{Ti}_3\text{Al}$  pentru ținte Ti-Al, respectiv faze de Ti și  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  pentru ținte Ti-Si, densitatea medie la 20 °C de minim  $4,16 \text{ g/cm}^3$ , densitatea relativă de minim 98 % din densitatea teoretică, durezza indantată ( $H_{IT}$ ) de minim 6,7 GPa, durezza Vickers  $\text{HV}_{0,02/10}$  de minim 614, durezza Martens HM de minim 4,5 GPa, modulul de elasticitate ( $E_{IT}$ ) de minim 150 GPa, rezistivitatea electrică de maxim  $2,5 \times 10^{-6} \Omega\cdot\text{m}$ , conductivitatea electrică de minim 0,4 MS/m și conductivitatea termică la 25 °C de minim  $14 \text{ W/(m}\cdot\text{K)}$ , care prezintă un comportament funcțional bun în operarea în instalații de depuneri fizice din fază de vapori în vid, prin pulverizare reactivă cu magnetron într-un amestec de gaz reactiv (azot) cu un gaz inert (argon), la o putere maximă de 200 W și densități de putere de maxim  $10 \text{ W/cm}^2$ , pentru realizarea de acoperiri dure antiuzură depuse pe diverse substraturi, componente pentru matrițe și scule așchietoare din oțel.

Procedeul, conform invenției prezintă următoarele avantaje:

- permite presarea uniformă și densificarea rapidă a compactelor cilindrice de pulberi compozite fine pe bază de Ti-Al și Ti-Si, fără a se produce distorsionarea compactelor și fără creșteri majore ale dimensiunilor particulelor în timpul sinterizării;
- este eficient prin reducerea consumurilor energetice, a duratei de procesare și a costurilor de fabricație, comparativ cu alte procedee ale metalurgiei pulberilor și cu cele de topire și turnare;
- permite obținerea de ținte de pulverizare metalice pe bază de Ti-Al și Ti-Si cu formă și dimensiuni apropiate de cele finale, fără tratamente termice post-procesare;
- permite obținerea de ținte de pulverizare metalice pe bază de Ti-Al și Ti-Si dense, cu structură omogenă și proprietăți fizico-mecanice superioare țintelor obținute prin alte procedee;
- permite obținerea de ținte de pulverizare metalice pe bază de Ti-Al și Ti-Si cu caracteristici funcționale performante în operarea în instalații de depuneri fizice din fază de vapori în vid, prin pulverizare reactivă cu magnetron în atmosferă de azot - argon;
- permite obținerea de ținte de pulverizare metalice pe bază de Ti-Al și Ti-Si fiabile pentru realizarea de acoperiri dure antiuzură calitative depuse pe diverse substraturi, componente pentru matrițe și scule așchietoare din oțel.

Se prezintă în continuare două exemple de realizare a invenției.

### Exemplul 1

Conform invenției, pentru obținerea de ținte de pulverizare metalice pe bază de Ti-Al prin procedeul de sinterizare în plasmă de scânteie se pornește de la pulberi compozite de Ti-Al, cu un conținut atomic de 75 % Ti și 25 % Al, constituite din pulberi pure ( $\geq 99$  %) și microcristaline (dimensiuni particule  $\leq 50$   $\mu\text{m}$ ) de Ti și Al, care se dozează în proporția stoechiometrică dorită, apoi se omogenizează mecanic într-o moară planetară cu bile, cu turația de 150 rpm, timp de măcinare de 8 h, folosind ca mediu de măcinare eter de petrol și bile din oțel inox de diametru 5 mm, 10 mm, 12 mm, 20 mm, 22 mm și 25 mm și un raport masic de bile la pulberi compozite de 8:1, după care pulberile compozite de Ti-Al, se usucă rapid și se introduc într-o cantitate de 30 g într-o matriță de grafit de înaltă densitate, cu diametrul interior al oalei de 51,6 mm, utilizând folii de grafit de grosime 0,4 mm, apoi se presează uniaxial sub formă de compacte cilindrice și se sinterizează rapid într-o instalație de sinterizare în plasmă de scânteie dotată cu o sursă de putere înaltă (tensiune nominală de ieșire  $\leq 8$  V, curent nominal de ieșire  $\leq 8$  kA, putere de încălzire  $\leq 60$  kW) generatoare de impulsuri de curent continuu, în vid de 100 hPa, cu presiunea de presare inițială de 2,5 MPa, crescută liniar cu 16 MPa/min până la cea finală de 55 MPa, care a fost menținută constantă pe palierul de sinterizare la temperatura de  $1185 \pm 5$  °C, timp de 5 minute, sub acțiunea a 24 impulsuri de curent continuu generate pe segmentele de creștere și menținere a temperaturii de sinterizare, cu durata unui impuls de 4 ms, pauză între impulsuri de 2 ms și pauză suplimentară de 4 ms, viteza de încălzire de 100 °C/min și viteza de răcire de 40 °C/min, după care se îndepărtează foliile de grafit, se sablează și se șlefuiesc suprafețele compactelor cilindrice sinterizate, astfel încât la final rezultă ținte de pulverizare sub formă de disc cu diametrul de  $50,8 \pm 0,1$  mm și grosimea de  $3,2 \pm 0,1$  mm, cu rugozitatea suprafeței  $R_a < 0,16$   $\mu\text{m}$ , fază unică de  $\text{Ti}_3\text{Al}$ , densitatea la 20 °C de  $4,17 \pm 0,01$  g/cm<sup>3</sup>, densitatea relativă de  $99 \pm 0,2$  % din densitatea teoretică, duritatea indentată ( $H_{IT}$ ) de  $7,44 \pm 0,41$  GPa, duritatea Vickers HV0,02/10 de  $689 \pm 37$ , duritatea Martens HM de  $5,09 \pm 0,23$  GPa, modulul de elasticitate de  $157 \pm 6$  GPa, rezistivitatea electrică de  $(2,2 \pm 0,1) \times 10^{-6}$   $\Omega\text{m}$ , conductivitatea electrică de  $0,45 \pm 0,1$  MS/m și conductivitatea termică la 25 °C de  $19,5 \pm 0,2$  W/(m·K), care prezintă un comportament funcțional bun în operarea în instalații de depuneri fizice din fază de vapori în vid, prin pulverizare reactivă cu magnetron într-un amestec de gaz reactiv (azot) cu un gaz inert (argon), la o putere maximă de 200 W și densități de putere de maxim 10 W/cm<sup>2</sup>, pentru realizarea de acoperiri dure antiuzură depuse pe diverse substraturi, componente pentru matrițe și scule așchietoare din oțel.

## Exemplul 2

Conform invenției, pentru obținerea de ținte de pulverizare metalice pe bază de Ti-Si prin procedeul de sinterizare în plasmă de scânteie se pornește de la pulberi compozite de Ti-Si, cu un conținut atomic de 75 % Ti și 25 % Si, constituite din pulberi pure ( $\geq 99$  %) și microcristaline (dimensiuni particule  $\leq 50$   $\mu\text{m}$ ) de Ti și Si, care se dozează în proporția stoechiometrică dorită, apoi se omogenizează mecanic într-o moară planetară cu bile, cu turația de 200 rpm, timp de măcinare de 6 h, folosind ca mediu de măcinare eter de petrol și bile din oțel inox de diametru 5 mm, 10 mm, 12 mm, 20 mm, 22 mm și 25 mm și un raport masic de bile la pulberi compozite de 8:1, după care pulberile compozite de Ti-Si, se usucă rapid și se introduc într-o cantitate de 62 g într-o matriță de grafit de înaltă densitate, cu diametrul interior al oalei de 51,6 mm, utilizând folii de grafit de grosime 0,4 mm, apoi se presează uniaxial sub formă de compacte cilindrice și se sinterizează rapid într-o instalație de sinterizare în plasmă de scânteie dotată cu o sursă de putere înaltă (tensiune nominală de ieșire  $\leq 8$  V, curent nominal de ieșire  $\leq 8$  kA, putere de încălzire  $\leq 60$  kW) generatoare de impulsuri de curent continuu, în vid de 150 hPa, cu presiunea de presare inițială de 2,5 MPa, crescută liniar cu 14 MPa/min până la cea finală de 60 MPa, care a fost menținută constantă pe palierul de sinterizare la temperatura de  $1155 \pm 5$  °C, timp de 10 minute, sub acțiunea a 12 impulsuri de curent continuu, cu durata unui impuls de 2 ms, pauză între impulsuri de 1 ms și pauză suplimentară de 6 ms, viteza de încălzire de 80 °C/min și viteza de răcire de 20 °C/min, după care se îndepărtează foliile de grafit, se sablează și se șlefuiesc suprafețele compactelor cilindrice sinterizate, astfel încât la final rezultă ținte de pulverizare sub formă de disc cu diametrul de  $50,8 \pm 0,1$  mm și grosimea de  $6,4 \pm 0,1$  mm, cu rugozitatea suprafeței  $R_a < 0,16$   $\mu\text{m}$ , faze de Ti și  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$ , densitatea la 20 °C de  $4,37 \pm 0,1$  g/cm<sup>3</sup>, densitatea relativă de  $98,2 \pm 0,2$  % din densitatea teoretică, durezza indantată ( $H_{IT}$ ) de  $8,67 \pm 0,53$  GPa, durezza Vickers HV0,02/10 de  $803 \pm 49$ , durezza Martens HM de  $5,94 \pm 0,40$  GPa, modulul de elasticitate de  $172 \pm 14$  GPa, rezistivitatea electrică de  $(2,3 \pm 0,1) \times 10^{-6}$   $\Omega\cdot\text{m}$ , conductivitatea electrică de  $0,43 \pm 0,1$  MS/m și conductivitatea termică la 25°C de  $14,3 \pm 0,2$  W/(m·K), care prezintă un comportament funcțional bun în operarea în instalații de depuneri fizice din fază de vapori în vid, prin pulverizare reactivă cu magnetron într-un amestec de gaz reactiv (azot) cu un gaz inert (argon), la o putere maximă de 200 W și densități de putere de maxim 10 W/cm<sup>2</sup>, pentru realizarea de acoperiri dure antiuzură depuse pe diverse substraturi, componente pentru matrițe și scule așchietoare din oțel.

**Bibliografie**

- [1] J. Sarkar, Chapter 4 - Sputtering Target Manufacturing, Editor: J. Sarkar, Sputtering materials for VLSI and thin film devices, William Andrew Publishing, 2014, pp. 197-289.
- [2] T.-S. Lee, J.-S. Chen, C.-H. Yeh, L.-H Chen, C.-H. Chao, H.-H. Chen, Method for producing metal sputtering target, US Patent Application No. 2002/0083571 A1, July 4, 2002.
- [3] X. Wu, D. Hu, M.H. Loretto, Alloy and process development of TiAl, Journal of Materials Science, Vol. 39 (2004), pp. 3935-3940.
- [4] K. Kothari, R. Radhakrishnan, N.M. Wereley, Advances in gamma titanium aluminides and their manufacturing techniques, Progress in Aerospace Sciences, Vol. 55, Nov. 2012, pp. 1-16.
- [5] J.K. Kardokus, D. Morales, Hot pressed and sintered sputtering target assemblies and method for making same, US Patent No. 5863398, Jan. 26, 1999.
- [6] C.-F. Lo, D. Draper, H.-L. Hoo, P.S. Gilman, Manufacturing of high density intermetallic sputter targets, US Patent No. 6042777, March 28, 2000.
- [7] P. Polcik, S. Woerle, Coating source, US Patent No. 10787735 B2, Sept. 29, 2020.
- [8] W. Yi, D. Morales, C.T. Wu, R.P. Shah, K. Jose, J.A. Keller, Physical vapor deposition targets, US Patent No. 6713391 B2, March 30, 2004.
- [9] A. Couret, J.-P. Monchoux, M. Thomas, T. Voisin, Method for manufacturing a titanium-aluminum alloy part, US Patent 10183331 B2, Jan. 22, 2019.
- [10] M.V. Lungu, E. Enescu, D. Tălpeanu, D. Pătroi, V. Marinescu, A. Sobetskii, N. Stancu, M. Lucaci, M. Marin, E. Manta, Enhanced metallic targets prepared by spark plasma sintering for sputtering deposition of protective coatings, Materials Research Express, Vol. 6, Issue 7 (2019), article no. 076565.

## Revendicări

- 1) Ținte de pulverizare metalice pe bază de titan-aluminiu (Ti-Al) și titan-siliciu (Ti-Si), cu un conținut atomic de 75 % Ti și 25 % Al, respectiv 75 % Ti și 25 % Si, sub formă de compacte cilindrice sinterizate tip disc cu diametrul de (25,4 - 50,8) ± 0,1 mm și grosimea de (3,2 - 6,4) ± 0,1 mm, cu proprietăți fizico-mecanice și funcționale performante, pentru realizarea de acoperiri dure antiuzură depuse pe diverse substraturi, componente pentru matrițe și scule așchietoare din oțel, prin pulverizare reactivă cu magnetron într-un amestec de gaz reactiv (azot) cu un gaz inert (argon), **caracterizate prin aceea că** sunt constituite din compacte cilindrice dense și omogene, presate din pulberi compozite fine de Ti-Al, respectiv de Ti-Si și consolidate rapid, în vid, prin sinterizare asistată de câmp electric, fără a se produce distorsionarea compactelor și fără creșteri majore ale dimensiunilor particulelor în timpul sinterizării.
- 2) Ținte de pulverizare metalice pe bază de Ti-Al și Ti-Si, cu un conținut atomic de 75 % Ti și 25 % Al, respectiv 75 % Ti și 25 % Si, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** țintele de pulverizare se realizează din pulberi compozite fine de Ti-Al, respectiv de Ti-Si, constituite din pulberi pure ( $\geq 99$  %) și microcristaline (dimensiuni particule  $\leq 50$   $\mu\text{m}$ ) de Ti și Al, respectiv de Ti și Si, care se dozează în proporția stoechiometrică dorită, apoi se omogenizează mecanic într-o moară planetară cu bile, cu turația de 150 - 200 rpm, timp de măcinare de 6 - 8 h, folosind ca mediu de măcinare eter de petrol și bile din oțel inox de diametru 5 mm, 10 mm, 12 mm, 20 mm, 22 mm și 25 mm și un raport masic de bile la pulberi compozite de 8:1.
- 3) Procedeu de obținere ținte de pulverizare metalice pe bază de Ti-Al și Ti-Si, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că** țintele de pulverizare se realizează prin sinterizarea în plasmă de scânteie a pulberilor compozite fine de Ti-Al, respectiv de Ti-Si, care după ce se omogenizează mecanic pe cale umedă în eter de petrol, cu bile din oțel inox, se usucă rapid și se introduc într-o cantitate de 8 - 62 g într-o matriță de grafit de înaltă densitate, cu diametrul interior al oalei de 26,2 - 51,6 mm, utilizând folii de grafit de grosime 0,4 mm, apoi se presează uniaxial sub formă de compacte cilindrice și se sinterizează rapid într-o instalație de sinterizare în plasmă de scânteie dotată cu o sursă de putere înaltă (tensiune nominală de ieșire  $\leq 8$  V, curent nominal de ieșire  $\leq 8$  kA,

putere de încălzire  $\leq 60$  kW) generatoare de impulsuri de curent continuu, în vid de 100 - 200 hPa, cu presiunea de presare inițială de 2,5 - 10 MPa, crescută liniar cu 11 - 19 MPa/min până la cea finală de 55 - 60 MPa, care se menține constantă pe palierul de sinterizare la temperatura de  $(1155 - 1185) \pm 5$  °C, timp de 5 - 10 minute, sub acțiunea a maxim 32 impulsuri de curent continuu generate pe segmentele de creștere și menținere a temperaturii de sinterizare, cu durata unui impuls de maxim 16 ms, pauză între impulsuri de maxim 8 ms și pauză suplimentară de maxim 6 ms, viteza de încălzire de 80 - 100 °C/min și viteza de răcire de 20 - 40 °C/min, după care se îndepărtează foliile de grafit, se sablează și se șlefuiesc suprafețele compactelor sinterizate, astfel încât la final rezultă ținte de pulverizare sub formă de disc cu diametrul de  $(25,4 - 50,8) \pm 0,1$  mm și grosimea de  $(3,2 - 6,4) \pm 0,1$  mm, cu rugozitatea suprafeței  $R_a < 0,16$   $\mu\text{m}$ , fază unică de  $\text{Ti}_3\text{Al}$  pentru ținte Ti-Al, respectiv faze de Ti și  $\text{Ti}_5\text{Si}_3$  pentru ținte Ti-Si, densitatea medie la 20 °C de minim 4,16 g/cm<sup>3</sup>, densitatea relativă de minim 98 % din densitatea teoretică, duritatea indentată ( $H_{IT}$ ) de minim 6,7 GPa, duritatea Vickers HV0,02/10 de minim 614, duritatea Martens HM de minim 4,5 GPa, modulul de elasticitate ( $E_{IT}$ ) de minim 150 GPa, rezistivitatea electrică de maxim  $2,5 \times 10^{-6}$   $\Omega\text{m}$ , conductivitatea electrică de minim 0,4 MS/m și conductivitatea termică la 25 °C de minim 14 W/(m·K), care prezintă un comportament funcțional bun în operarea în instalații de depuneri fizice din fază de vapori în vid, prin pulverizare reactivă cu magnetron într-un amestec de gaz reactiv (azot) cu un gaz inert (argon), la o putere maximă de 200 W și densități de putere de maxim 10 W/cm<sup>2</sup>, pentru realizarea de acoperiri dure antiuzură depuse pe diverse substraturi, componente pentru matrițe și scule așchietoare din oțel.