



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2022 00605**

(22) Data de depozit: **04/10/2022**

(41) Data publicării cererii:
30/04/2024 BOPI nr. **4/2024**

(71) Solicitant:
• **DRUGON INTERNATIONAL S.R.L.**,
STR.TRACTORULUI, NR.2, CUMPĂNA, CT,
RO;
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000, STR.
ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:
• **DRAGOMIR SPIRIDON,**
ȘOS.CONȘTANȚEII, NR.48A, CUMPĂNA,
CT, RO;

• **PARAU ANCA CONSTANTINA,**
STR. ISACCEI NR. 15A, BL. 15A-15B, SC. A,
AP. 9, TULCEA, TL, RO;
• **VRANCEANU DIANA MARIA,**
STR. SERDARULUI, NR. 13, BL. 48, SC. A,
AP.24, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;
• **CONSTANTIN LIDIA RUXANDRA,**
STR.ÎNVIŢĂTORILOR NR.3, AP.7, ET.2,
BRAGADIRU, IF, RO;
• **DRAGOMIR CLAUDIA PARASCHIVA,**
ȘOS. CONSTANȚEII, NR.48A, CUMPĂNA,
CT, RO;
• **VLADESCU ALINA, STR. MOHORULUI,**
NR. 6, BL.17, SC.5, AP.67, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **MONOSTRATURI SUBȚIRI NANOSTRUCTURATE
REZISTENTE LA UZARE PE BAZĂ DE CARBO-NITRURI ALE
METALELOR DE TRANZIȚIE CU ADAOSURI DE SILICIU**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale nanostructurate sub formă de monostraturi subțiri compuse din carbo - nitruri complexe pe bază de unul sau două metale de tranziție cu adaosuri de Si, utilizate ca straturi protectoare ale sculelor așchietoare supuse unui regim sever de uzare prin abraziune, eroziune și coroziune, utilizate în industria de prelucrare a lemnului. Materialele conform invenției sunt constituite din carbo - nitruri complexe care conțin Cr, Fe, Ti sau W ca metale de bază, cu o concentrație atomică de minim 30% at., C sau N cu o concentrație maximă de 30% at. fiecare, precum și adaosuri de Si cu o concentrație atomică cuprinsă între 2...12% at., materialele de acoperire având

grosimi cuprinse între 2...5 μm , durități de 26...54 GPa, forțe normale critice la testul de aderență prin zgâriere cuprinse între 20...60 N, coeficienți de frecare în regim uscat de 0,05...0,2 și în soluție salină 0,9% NaCl de 0,02...0,01, rata de uzare la testul ball - on - disc în regim uscat de $0,6...2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ și în soluție salină 0,9% NaCl de $0,04...1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$, densități de curenți de coroziune și rezistențe de polarizare la testele electrochimice în soluție salină 0,9% NaCl de 0,2...1 $\mu\text{mA}/\text{cm}^2$ și, respectiv, 20...80 k Ω .

Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, 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).



**MONOSTRATURI SUBȚIRI NANOSTRUCTURATE REZISTENTE LA UZARE PE
BAZĂ DE CARBO-NITRURI ALE METALELOR DE TRANZIȚIE CU ADAOSURI
DE SILICIU
DESCRIERE**

Invenția se referă la materiale nanostructurate sub formă de monostraturi compuse din carbo-nitruri complexe pe bază de unul sau două metale de tranziție cu adaosuri de Si, pentru a fi utilizate ca straturi protectoare ale sculelor așchietoare supuse unui regim sever de uzare prin abraziune, eroziune și coroziune utilizate în industria de prelucrare a lemnului.

În prezent se cunosc multe tipuri de acoperiri din sistemul MeCN, 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 azot prin formarea unor compusi stabili chimic [1 - 19]. Dintre aceste materiale, cel mai cunoscut, mai bine studiat și considerat a fi adecvat aplicațiilor tribologice este compusul TiCN [1 - 6]. 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 uzura în anumite medii corozive (dezinfectanți, detergenți, sare) sau chiar medii uscate [10-19].

O metodă deja bine cunoscută și utilizată în practica industrială de a îmbunătăți proprietățile acoperirilor formate din structuri de nitruri, carburi sau carbonitruri constă în adăugarea la acești compuși a unor cantități relativ reduse de metale sau metaloizi. Cea mai eficientă metodă cunoscută până în prezent este adăugarea de Al, Nb și W pentru mărirea durității, Hf și V pentru creșterea rezistenței la uzare, Cr și Y pentru îmbunătățirea rezistenței la oxidare, iar Si favorizând amorfizarea structurii, măbind duritatea care conduc la îmbunătățirea proprietăților tribologice [6 - 19].

În cazul straturilor din sistemul TiSiCN, singurele de tip MeSiCN 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 [16 - 19].

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 abraziune (în medii corozive sau uscate), cum ar fi sculele așchietoare pentru prelucrarea lemnului.

Materialele de acoperire sub formă monostrat, conform invenției, rezolvă problema tehnică menționată, fiind constituite din carbo-nitruri complexe ce conțin Cr, Fe, Ti și W ca metal de bază, cu o concentrație atomică de minim 30% at., C sau N cu o concentrație maximă de 30% at. fiecare, precum și adaosuri de Si (2 - 12% at.).

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

- Me_1SiCN_x
- $Me_1Me_2SiCN_x$

unde Me_1 și Me_2 , diferite între ele, este unul dintre metalele următoare Cr, Fe, Ti sau W, iar $x=0\div 1$,

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

- au o compoziție multifazică, constând din cristalite metalice și/sau de carburi metalice (soluții solide bazate pe structura de carbo-nitrură) încorporate într-o matrice amorfă de Si_3N_4 ;
- au structuri fine (nanostructuri) cu cristalite de dimensiuni sub 10 nm;
- au durități ridicate de 26...54 GPa;
- au grosimi de 2...5 μm ;
- au aderență bună la substrat, având forțe normale critice la testul de aderență prin zgâriere de 20...60 N;
- au comportament bun la frecare, având coeficienți de frecare în regim uscat de 0,05...0,2 și în soluție salină 0,9% NaCl de 0,02...0,1;
- au rezistență bună la uzare, având rata de uzare la testul ball-on-disc în regim uscat de $0,6...2 \times 10^{-6} mm^3N^{-1}m^{-1}$ și în soluție salină 0,9% NaCl de $0,04...1 \times 10^{-6} mm^3N^{-1}m^{-1}$;
- 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 0,2...1 $\mu A/cm^2$ și, respectiv, 20...80 k Ω ;
- nu modifică dimensiunile reperelor acoperite realizate din oțel inoxidabil;
- nu modifică caracteristicile structurale ale materialului substrat.

Materialele de acoperire în structură monostrat, conform invenției, sunt obținute printr-o metodă de depunere fizică din faza de vapori (evaporare cu arc catodic) într-o plasmă reactivă cu conținut de atomi și ioni metalici (Cr, Fe, Ti sau W) și nemetalici (C, N și Si). Atomii de carbon se obțin din disocierea unei hidrocarburi gazoase (CH_4 , C_2H_2 etc), iar cei de azot din gaz reactiv N_2 , iar atomii de metal și Si provin din evaporarea unor ținte ce conțin aceste elemente. Temperatura substratului în timpul depunerii este cuprinsă între 220 și 360 $^{\circ}C$, ceea ce nu provoacă modificări caracteristicilor structurale și mecanice ale acestuia, iar durata depunerii este între 40 și 150 min.

Un exemplu de realizare a materialului monostrat prin metoda evaporării cu arc catodic în atmosferă de acetilenă (CH_4) și N_2 este, conform invenției, $CrSiCN$. Incinta tehnologică conține doi catodi confecționați dintr-un aliaj de CrSi (Cr 85% at., Si 15% at.; puritate 99,9%).

Materialul monostrat este obținut într-o plasmă reactivă cu atomi și ioni de crom, siliciu, azot și carbon, la o presiune reziduală de 5×10^{-2} Pa. Durata depunerii este de 40 min, temperatura substratului în timpul depunerii este de 330 °C, astfel că în aceste condiții nu se produc modificări ale caracteristicilor structurale și mecanice ale substratului. Înainte de introducere în incinta tehnologică de depunere, materialul substrat este curățat utilizând o baie de ultrasunete cu solvenți organici (10 min). După aceasta, materialul substratului 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 1000 eV timp de 15 min. În continuare, este introdus metanul și azotul prin controlorul de debit masic la un debit de 50 cm^3/min și, respectiv, 80 cm^3/min se aprinde descarcarea în regim de arc, la curenți de 110 A la catodii de CrSi, iar tensiunea de polarizare fiind de -200V. Se menține descarcarea în regim constant timp de 40 min, rezultând materialul monostrat CrSiCN cu următoarele caracteristici: concentrații atomice Cr - 38,1% at., Si - 5,4% at., C - 28,9% at., N - 27,6% at., grosime de 3,2 μm , duritate de 44,7 GPa, forța normală critică de 36 N, coeficienți de frecare în regim uscat și în soluție salină 0,9% NaCl de 0,1 și respectiv, 0,06, rată de uzare în regim uscat și în soluție salină 0,9% NaCl de $0,8 \times 10^{-6}$ $\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ și, respectiv $0,1 \times 10^{-6}$ $\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$, densitate de curent de coroziune și rezistență de polarizare în soluție salină 0,9% NaCl de 0,4 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ și, respectiv, 49 k Ω .

**MONOSTRATURI SUBȚIRI NANOSTRUCTURATE REZISTENTE LA UZARE PE
BAZĂ DE CARBO-NITRURI ALE METALELOR DE TRANZIȚIE CU ADAOSURI
DE SILICIU**

FIȘĂ BIBLIOGRAFICĂ

1. Patent US2017008093A1, Cutting tool made of surface-coated titanium carbonitride-based cermet having exceptional chipping resistance.
2. Patent CN106892664A, TiCN matrix composite ceramic and preparation method thereof.
3. Patent US6221469B1, Improved coating for cutting tool used for steel.
4. Sarıkaya M., A state-of-the-art review on tool wear and surface integrity characteristics in machining of superalloys, *CIRP J. of Manufact.Sci.Technol.*, 35, **2021**, 624.
5. Bobzin, K., High-performance coatings for cutting tools, *CIRP J. of Manufact.Sci.Technol.*, 18, **2017**, 1.
6. Klameckí, B. E. A review of wood cutting tool wear literature. *Holz als Roh- und Werkst.* **1979**, 37.
7. Eblagon, F.; Ehrle, B.; Graule, T.; Kuebler, J. Development of silicon nitride/silicon carbide composites for wood-cutting tools. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2007**, 27.
8. Costes, J. P.; Larricq, P. Towards high cutting speed in wood milling. *Ann. For. Sci.* **2002**, 59.
9. Forest Products Laboratory - USDA *Wood Handbook: Wood as an Engineering Material*; 2010.
10. Strehler, C.; Parlinska-Wojtan, M.; Blugan, G.; Speisser, B.; Ehrle, B.; Aneziris, C. G.; Graule, T.; Kuebler, J. Influence of intergranular phases on edge integrity of Si₃N₄/SiC wood cutting tools. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2011**, 31.
11. Strehler, C.; Ehrle, B.; Weinreich, A.; Kaiser, B.; Graule, T.; Aneziris, C. G.; Kuebler, J. Lifetime and wear behavior of near net shaped Si₃N₄/SiC wood cutting tools. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2012**, 9.
12. Strehler, C.; Blugan, G.; Ehrle, B.; Speisser, B.; Graule, T.; Kuebler, J. Influence of sintering and sintering additives on the mechanical and microstructural characteristics of Si₃N₄/SiC wood cutting tools. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2010**, 30.
13. Sommer, F.; Kern, F.; Gadow, R. Injection molding of ceramic cutting tools for wood-based materials. *J. Eur. Ceram. Soc.* **2013**, 33.
14. Gogolewski, P.; Klimke, J.; Krell, A.; Beer, P. Al₂O₃ tools towards effective machining of wood-based materials. *J. Mater. Process. Technol.* 2009, 209.
15. Beer, P.; Gogolewski, P.; Klimke, J.; Krell, A. Tribological behaviour of sub-micron cutting-ceramics in contact with wood-based materials. *Tribol. Lett.* **2007**, 27.
16. Sommer, F.; Talpeanu, D.; Kern, F.; Gadow, R.; Heisel, U. Medium density fiberboard machining and wear behavior of injection-molded ceramic composite wood cutting tools. *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* **2015**, 12.
17. Lindner, T.; Löbel, M.; Saborowski, E.; Rymer, L. M.; Lampke, T. Wear and corrosion behaviour of supersaturated surface layers in the high-entropy alloy systems CrMnFeCoNi and CrFeCoNi. *Crystals* **2020**, 10.
18. Rizzo, A.; Goel, S.; Grilli, M. L.; Iglesias, R.; Jaworska, L.; Lapkovskis, V.; Novak, P.; Postolnyi, B. O.; Valerini, D. The critical raw materials in cutting tools for machining applications: A review. *Materials (Basel)*. 2020, 13.
19. Pruncu, C. I.; Vladescu, A.; Parau, A. C.; Braic, M.; Dearn, K. D.; Constantin, L. R.; Braic, V. Multifunctional Ti based carbonitride coatings for applications in severe environments. *Thin Solid Films* **2019**, 682, 63–75.



**MONOSTRATURI SUBȚIRI NANOSTRUCTURATE REZISTENTE LA UZARE PE
BAZĂ DE CARBO-NITRURI ALE METALELOR DE TRANZIȚIE CU ADAOSURI
DE SILICIU**

REVENDICĂRI

1. Materiale de acoperire nanostructurate sub formă de straturi subțiri în structuri monostrat, obținute printr-o metodă de depunere fizică din faza de vapori, evaporare cu arc catodic, **caracterizate prin aceea că** sunt compuse din carbo-nitruri complexe ce conțin Cr, Fe, Ti și W ca metal de bază, cu o concentrație atomică de minim 30% at., C sau N cu o concentrație maximă de 30% at. fiecare, precum și adaosuri de Si (2 - 12% at.).
2. Materialele de acoperire, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** au grosimi de 2...5 μm , durități de 26...54 GPa, forțe normale critice la testul de aderență prin zgâriere de 20...60 N, coeficienți de frecare în regim uscat de 0,05...0,2 și în soluție salină 0,9% NaCl de 0,02...0,1, rata de uzare la testul ball-on-disc în regim uscat de $0,6...2 \times 10^{-6} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ și în soluție salină 0,9% NaCl de $0,04...1 \times 10^{-6} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$, densități de curenți de coroziune și rezistențe de polarizare la testele electrochimice în soluție salină 0,9% NaCl de 0,2...1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ și, respectiv, 20...80 k Ω .