



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00622**

(22) Data de depozit: **30.06.2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.09.2014** BOPI nr. **9/2014**

(41) Data publicării cererii:

29.11.2012

BOPI nr. **11/2012**

(73) Titular:

• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
ȘI DEZVOLTARE PENTRU FIZICĂ ȘI
INGINERIE NUCLEARĂ
"HORIA HULUBEI", STR.REACTORULUI
NR.30, MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:

• MATEESCU GHEORGHE,
STR.NUCȘOARA NR.6, BL.42, SC.E, ET.1,
AP.70, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;

• MATEESCU ALICE-ORTANSA,
STR.ION MIHALACHE NR.187, BL.4, ET.6,
AP.28, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:

CN 101921983 A; JPS 58215743 (A);
RO 128144 A2

(54)

**COMPUS LUBRIFIANT ȘI ANTIUZURĂ DIN BISULFURĂ DE
WOLFRAM ȘI CARBON**



Invenția se referă la un compus lubrifiant și antiuzură, pe bază de bisulfură de wolfram, de acoperire a unui substrat metalic, obținut prin pulverizare în sistem magnetron standard sau pulverizare în sistem magnetron, ionizată.

Frecarea este problema esențială a tuturor sistemelor mecanice, ce provoacă prin uzură, zgomote și încălzire exagerată, distrugerea înainte de termen a acestora. Frecarea este o măsură a forței ce se opune mișcării în contact a două materiale/obiecte și este redată prin coeficientul de frecare, ce reprezintă raportul dintre forța tangențială de punere în mișcare a unui obiect și sarcina normală pe care acesta o exercită asupra obiectului în contact.

În realitate, coeficientul de frecare este un parametru dependent de sistem, ce este puternic influențat de: natura materialelor, rugozitatea, aderență moleculară și efectele de deformare a suprafețelor aflate în contact; mediul în care se află obiectele (aerul ambiental, vacuum, mediu special) și parametrii acestuia (compoziție, presiune, umiditate, temperatură).

Practica arată că există un coeficient de frecare static, ce apare la punerea în mișcare a obiectului și un coeficient de frecare dinamic (mult mai mic decât cel static), ce apare atunci când cel puțin unul dintre obiectele aflate în contact se găsește în mișcare. Tot practica a demonstrat că atunci când suprafața materialului obiectului de contact se durifică, coeficientul de frecare se reduce. În baza acestui fapt, în cadrul invenției, pentru creșterea durității acoperirii lubrifiante, se utilizează întotdeauna, ca prim strat, compusul WS_2 + DLC (carbon de tip diamant).

Spre exemplificare, conform studiilor efectuate recent, coeficientul de frecare pentru:

- fier-fier, în aer uscat este: 1,00 static;
- fier-fier, cu lubrifiant fluid (ulei/vaselină) este: 0,15...0,2;
- oțel-oțel, în aer uscat, cu suprafețe curate este: 0,78 static și 0,42 dinamic;
- oțel-oțel, în aer uscat, cu suprafețe oxidate este: 0,27 static;
- oțel-oțel, cu lubrifiant fluid (ulei/vaselină) este: 0,05...0,11 static și 0,029...0,12 dinamic;
- oțel-grafit, în aer uscat este: 0,1 static;
- oțel dur-grafit, în aer uscat este: 0,09 static;
- oțel-grafit, cu lubrifiant fluid (ulei/vaselină) este: 0,1 static;
- oțel-bronz, cu lubrifiant fluid (ulei/vaselină) este: 0,16 static;
- oțel-carbură de wolfram, în aer uscat este: 0,4...0,6 static;
- oțel-carbură de wolfram, cu lubrifiant fluid (ulei/vaselină) este: 0,08...0,2 dinamic;
- oțel-teflon, în aer uscat este: 0,04 static.

Soluția radicală de reducere a frecării o constituie utilizarea lubrifiantilor uscați de top (cu: coeficient de frecare în aer față de oțel = $CF < 0,1-0,4$; rezistența chimică și termică bună), ce permit funcționarea fără lubrifiant lichid, din care fac parte:

- teflonul (poli-tetra-fluor-etilenă), ca marcă comercială DuPont, cu coeficientul de frecare de 0,05...0,08 și temperatura maximă de lucru de 288°C;

- compușii metalelor tranziționale din grupa a 6-a a Tabelului periodic al elementelor (Mo/W), cu materialele din grupa a 16-a a Tabelului periodic (denumite "chalcogenide") precum: sulfurul - S; Seleniul - Se și Telurul - Te, cu formula generală: MX_2 (Me = Mo/W și X = S/Se/Te). Cele mai cunoscute și mai utilizate materiale lubrifiante uscate din această categorie sunt bisulfura de molibden (MoS_2), cu $CF = 0,06$ static și 0,15 dinamic, și bisulfura de wolfram (WS_2), cu $CF = 0,03$ static și 0,07 dinamic;

- 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 $CF = 0,01...0,1/0,5$;

RO 127962 B1

- carburile și nitrurile metalelor tranziționale precum: TiN cu CF = 0,4; TiCN cu CF = 0,3; TiAlN cu CF = 0,35; CrN cu CF = 0,45.	1
În documentul CN 101921983 A , se prezintă o metodă de formare a unui compus compozit tip WS-C, pe un substrat metalic, prin pulverizare în sistem magnetron a unei ținte de WS ₂ și a unei ținte de grafit, compozitul rezultat având proprietăți de antifricțiune, rezistență mecanică și aderență la substrat, iar în documentul JP S58215743 A , se prezintă o metodă de realizare a unui compus lubrifiant pe un substrat metalic de aliaj inconel, format, în particular, din grafit și WS ₂ , prin pulverizare simultană în sistem magnetron.	3
De asemenea, în documentul RO 2011-00603 , se prezintă o metodă de acoperire în vid a pieselor metalice cu straturi subțiri lubrifiante și antiuzură, din minimum două materiale lubrifiante, uscate, dintre care primul poate fi bisulfura de W, (WS ₂), prin realizarea, cu metoda PVD sau IPVD, de compuși și straturi de acoperire tip monostrat sau tip multistrat, în particular, tip "superlattice structure", cu componenții lubrifianți din WS ₂ și hBN sau MoS ₂ , prin pulverizare simultană, în sistem magnetron, a minimum două ținte, conținând compușii chimici de depus.	5
Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în obținerea unei acoperiri lubrifiante, pe un substrat metalic care să conțină carbon și WS ₂ , cu o structură care să permită o bună aderență, la substrat, a lubrifiantului.	7
Compusul lubrifiant și antiuzură, pe bază de bisulfură de wolfram, conform invenției, de acoperire a unui substrat metalic, conținând carbon și un material lubrifiant tip WS ₂ , rezolvă această problemă tehnică, prin aceea că față de compușii similari cunoscuți, are grosimea totală mai mare de 0,5 μm și are variația pe direcția grosimii a proporției metalului component fie liniară, de la 99 la 1%, fie prestabilită, cu compoziții și grosimi diferite, prestabile.	9
În particular, compusul conform invenției este de tip multistrat, cu structură "superlattice", formată din repetarea periodică a unei structuri cu straturi intermediare WS ₂ +C, nanometrice, de 2...10 nm grosime și cu variația, pe direcția grosimii, a proporției metalului component, de la 99 la 1%, pe direcția grosimii, de la un strat intermediar la altul.	11
Compusul lubrifiant și antiuzură, conform invenției, prezintă avantajul că permite obținerea unei acoperiri lubrifiante pe o piesă metalică, cu o bună aderență, la substrat, a lubrifiantului component. Alte avantaje ale invenției sunt următoarele:	13
- posibilitatea acoperirii, cu o bună aderență, a tuturor materialelor metalice de interes, cu asigurarea unui coeficient de frecare ultrascăzut, (sub 0,03);	15
- depunerea compusului sub formă de pelicule cu grosimea și de peste de 0,5 μm, ce nu ridică probleme de toleranță pentru piesele de precizie;	17
- domeniu funcțional, larg, de temperatură, suportat;	19
- reducerea influenței creșterii umidității mediului asupra coeficientului de frecare.	21
Invenția este prezentată pe larg, în continuare, în legătură și cu figura, care reprezintă variația coeficientului de frecare cu presiunea, pentru lubrifianții uscați de top.	23
Conform invenției, compusul lubrifiant și antiuzură, pe bază de bisulfură de wolfram, de acoperire a unui substrat metalic, conținând carbon, este obținut prin depunere în sistem magnetron și se caracterizează prin faptul că procentul de carbon al compusului lubrifiant de acoperire variază de la 1 la 99%, pe direcția grosimii, în mod liniar sau în alt mod prestabilit.	25
Compusul lubrifiant rezultă ca sumă de straturi subțiri lubrifiante și antiuzură, uscate, realizate prin metode tip "Physical Vapor Deposition - PVD" (Pulverizarea Magnetron Standard) sau "Ionised PVD" (Pulverizarea Magnetron Ionizată, Evaporarea în arc catodic etc.), din bisulfură de wolfram și carbon (WS ₂ + Carbon), cu proprietăți lubrifiante și antiuzură	27

îmbunătățite (ce cumulează calitățile constituenților), folosind pulverizarea simultană a bisulfurii de wolfram și a carbonului/ grafitului, din două ținte de pulverizare independente, dispuse pe două dispozitive de pulverizare de tip magnetron.

Bisulfura de wolfram (WS_2), cu proprietăți lubrifiante ușor superioare bisulfurii de molibden (MoS_2 , larg utilizată industrial), este astăzi materialul cu cel mai scăzut coeficient de frecare ($CF = 0,03$, în stare dinamică), atât în condiții normale de mediu, cât și în vid, și a fost utilizat, la început, de către NASA, ca lubrifianț pentru sonda spațială Mariner, în spațiul cosmic, unde vidul înaintat și temperatura creează condiții inacceptabile pentru lubrifianții convenționali.

Bisulfura de wolfram (cunoscută ca strat subțire sub denumirea comercială de Dicronite DL-5) ce face parte din categoria "Transitional Metal Dichalcogenides" (TMD), alături de bisulfura de molibden (MoS_2 - studiat îndelung și larg utilizat), de teflon și de grafit (ce constituie lubrifianții uscați de top și care au un coeficient de frecare cu puțin mai mare decât al WS_2 , la sarcini ridicate, vezi figura), este folosită astăzi, în special, în industria auto și aerospațială, sub formă de strat subțire, singular, ca lubrifianț uscat, cu rol permanent, depus, din pulberi nanometrice, prin diverse metode.

Termenul de "permanent" indică faptul că acești lubrifianți aderă la suprafața de protejat (fiind "lipiți" de aceasta) prin legături chimice (Van der Waals, covalente, metalice etc.).

Pentru "lipirea" materialului lubrifianț, uscat precum WS_2 sau MoS_2 (sub formă de pulbere nanometrică), de piesa de protejat, s-au dezvoltat diferite procedee:

- acoperirea prin sprayerea cu aer (Spray Blasting);
- acoperirea prin lustruirea cu pastă de alcool și pulbere nanometrică de WS_2/MoS_2 ;
- acoperirea cu pulbere prin vibrație.

În brevetele **US 3632368** și **3644133**, este descrisă o metodă pentru "lipirea" permanentă a pulberii de WS_2 de piesa metalică, ce se bazează pe tehnica lipirii prin presare. Prin procedeele clasice de "lipire" a WS_2 (sub formă de pulbere sau de soluție coloidală) de suprafața piesei de acoperit, se pot realiza grosimi de maxim $0,5 \mu m$.

Singurul material uscat foarte studiat și bine cunoscut, și cu o largă utilizare industrială, este MoS_2 .

Dezavantajul esențial al peliculelor de MoS_2 îl constituie reducerea calităților lubrifiante, datorită umidității. O îmbunătățire a rezistenței la umiditate, dar și o creștere a aderenței, s-a obținut prin adăugarea, în pelicula de MoS_2 , a unui material dopant (vezi, brevet **GB 9514773.2**).

Dezavantajul unor lubrifianți uscați (precum teflonul sau grafitul) îl constituie faptul că aceștia sunt "soft" și au o aderență mai scăzută pe piesele metalice, iar la presiuni/sarcini mari, migrează de pe suprafață acoperită și din această cauză sunt mai puțin utilizați industrial.

Lubrifianții uscați au o structură lamelară (de tipul grafitului) și au fost inițial utilizați sub formă de pulbere sau în combinație cu lubrifianții lichizi. Astăzi, lubrifianții uscați se folosesc în industria auto și industria aerospațială, sub formă de straturi subțiri, depuse prin sprayere, dar și prin metode tip PVD (Physical Vapor Deposition) sau CVD (Chemical Vapor Deposition).

Pulverizarea de tip magnetron este metoda cea mai potrivită pentru depunerea simultană, în concentrațiile dorite și cu o aderență la substrat a lubrifianților uscați (precum: WS_2 , MoS_2 , PTFE, grafitul), mai bună decât în cazul acoperirilor clasice din pulbere nanometrică.

Pulverizarea magnetron cu ionizare (Ionised Magnetron Sputtering) este o metodă nouă de pulverizare magnetron, ce utilizează, pentru producerea materialului ionizat, un magnetron clasic (Catod de pulverizare Penning) și o sursă de putere în impuls, (High Power

RO 127962 B1

Impulse Magnetron Sputtering), și datorită gradului foarte înalt de ionizare al materialului de depunere (peste 90%), asigură, față de pulverizarea magnetron standard, realizarea de pelicule dense (fără porozitate) și cu aderență îmbunătățită la substrat.	1
Avantajele esențiale ale utilizării WS_2 , ca material lubrifiant, uscat, de acoperire, sunt:	3
- posibilitatea acoperirii cu o bună aderență a tuturor materialelor metalice de interes;	5
- asigurarea unui coeficient de frecare ultrascăzut ($CF = 0,03$);	7
- depunerea sub formă de pelicule cu grosimea maximă de $0,5 \mu m$, ce nu ridică probleme de toleranță pentru piesele de precizie;	9
- domeniu funcțional, larg, de temperatură, suportat: de la -188 până la $1316^\circ C$.	9
Dezavantajele esențiale ale utilizării WS_2 , ca material lubrifiant de acoperire, sunt:	11
- duritatea, deși este mai ridicată decât la celelalte materiale lubrifiante, uscate, permițând sarcini de până la 300.000 psi , îi limitează totuși utilizarea pentru sarcini mai mari;	11
- coeficientul de frecare, deși este cel mai scăzut dintre materialele cunoscute astăzi (vezi, figura) este totuși influențat de condițiile de mediu și, în special, de umiditate;	13
- aderența la toate metalele de interes tehnic, precum și rezistența la oxidare termică, deși sunt considerate ridicate, acestea pot fi totuși îmbunătățite, așa cum este dovedit și în cazul acoperirilor în vid cu produsul comercial MoST ($MoS_2 + \text{Metal}$), brevetat de compania Teer Coatings Ltd (vezi, brevet GB 9514773.2 , din 19.07.1995, "Methods for Deposition of Molybdenum Sulphide").	15
Este cunoscut faptul că, în anumite lucrări științifice, s-au raportat pelicule din DLC (Diamond Like Carbon) cu coeficient de frecare (CF) foarte scăzut (de $0,01$), dar CF al DLC este puternic influențat de raportul legăturilor chimice sp^3/sp^2 din compoziția peliculei depuse și din această cauză, în multe cazuri practice, CF ajunge până la $0,5$.	17
Dezavantajul esențial al peliculelor de DLC îl constituie aderența scăzută la substraturile metalice și transformarea termică în grafit a DLC la temperaturi relativ scăzute (trecerea la forma mai stabilă de grafit cu legături chimice sp^2 , la temperaturi mai mari de $250^\circ C$). Potrivit invenției, prin dozarea corespunzătoare a concentrației de C, în funcție de sarcina de lucru, se pot obține pelicule cu $CF < 0,03$.	19
Potrivit invenției, carbonul din noul compus ($WS_2 + \text{Carbon}$), acționează asupra WS_2 , pentru: reducerea influenței creșterii umidității mediului asupra creșterii coeficientului de frecare, reducerea coeficientului de frecare al stratului final: $WS_2 + \text{Carbon}$, sub $0,03$.	21
Din multitudinea de concentrații ale materialelor constituite din multistraturi, se dă mai jos un exemplu de realizare a invenției, pentru acoperirea multistrat cu structură "superlattice" (grosimea straturilor intermediare: între 2 și 10 nm), cu straturi subțiri lubrifiante și rezistente la uzură, pe bază de $WS_2 + C$, folosind copulverizarea magnetron standard sau în impuls de mare putere, din două ținte de pulverizare magnetron, realizate din WS_2 și Grafit (C), având concentrație crescătoare de WS_2 și descrescătoare de C:	23
- strat de aderență la substrat din titan, cu grosimea de $5...10 \text{ nm}$,	25
- strat intermediar din $WS_2 + C$, cu: WS_2 5%; C 95% și grosime de $5...10 \text{ nm}$;	27
- strat intermediar din $WS_2 + C$, cu: WS_2 10%; C 90% și grosime de $5...10 \text{ nm}$;	29
- strat intermediar din $WS_2 + C$, cu: WS_2 15%; C 85% și grosime de $5...10 \text{ nm}$;	31
- strat intermediar din $WS_2 + C$, cu: WS_2 20%; C 80% și grosime de $5...10 \text{ nm}$;	33
- strat intermediar din $WS_2 + C$, cu: WS_2 25%; C 75% și grosime de $5...10 \text{ nm}$;	35
- strat intermediar din $WS_2 + C$, cu: WS_2 30%; C 70% și grosime de $5...10 \text{ nm}$;	37
- strat intermediar din $WS_2 + C$, cu: WS_2 35%; C 65% și grosime de $5...10 \text{ nm}$;	39
- strat intermediar din $WS_2 + C$, cu: WS_2 40%; C 60% și grosime de $5...10 \text{ nm}$;	41
- strat intermediar din $WS_2 + C$, cu: WS_2 45%; C 55% și grosime de $5...10 \text{ nm}$;	43
- strat intermediar din $WS_2 + C$, cu: WS_2 50%; C 50% și grosime de $5...10 \text{ nm}$;	45

RO 127962 B1

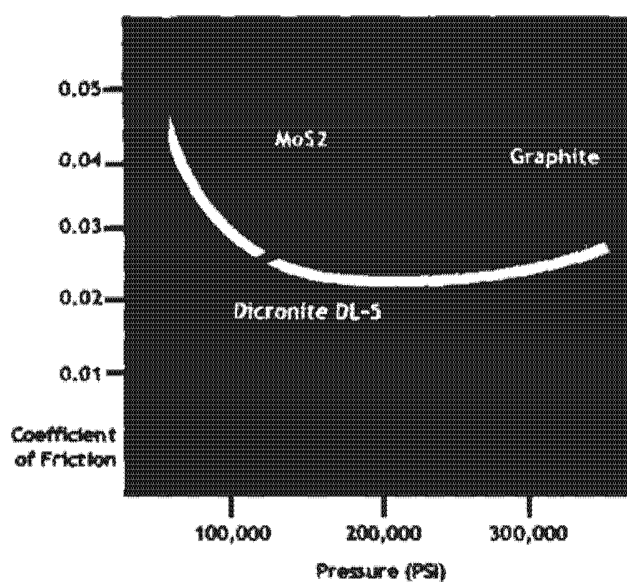
- 1 - strat intermediar din WS_2+C , cu: WS_2 55%; C 45% și grosime de 5...10 nm;
- strat intermediar din WS_2+C , cu: WS_2 60%; C 40% și grosime de 5...10 nm;
- 3 - strat intermediar din WS_2+C , cu: WS_2 65%; C 35% și grosime de 5...10 nm;
- strat intermediar din WS_2+C , cu: WS_2 70%; C 30% și grosime de 5...10 nm;
- 5 - strat intermediar din WS_2+C , cu: WS_2 75%; C 25% și grosime de 5...10 nm;
- strat intermediar din WS_2+C , cu: WS_2 80%; C 20% și grosime de 5...10 nm;
- 7 - strat intermediar din WS_2+C , cu: WS_2 85%; C 15% și grosime de 5...10 nm;
- strat intermediar din WS_2+C , cu: WS_2 90%; C 10% și grosime de 5...10 nm;
- 9 - strat intermediar din WS_2+C , cu: WS_2 95%; C 5% și grosime de 5...10 nm;
- strat final din WS_2+C , cu: WS_2 100%; C 0% și grosime de 5...500 nm.
- 11 Straturile intermediare (2...20) se pot repeta, pentru a se asigura grosimi totale mai mari.

RO 127962 B1

Revendicări

- | | |
|---|----------|
| | 1 |
| 1. Compus lubrifiant și antiuzură, pe bază de bisulfură de wolfram, de acoperire a unui substrat metalic, conținând carbon, obținut prin depunere în sistem magnetron, caracterizat prin aceea că procentul de carbon al compusului lubrifiant de acoperire variază de la 1 la 99%, pe direcția grosimii, în mod liniar sau în alt mod prestabilit. | 3
5 |
| 2. Compus lubrifiant, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că are grosimea totală mai mare de 0,5 μm și are variația, pe direcția grosimii, a proporției carbonului component, liniară, de la 1 la 99%. | 7
9 |
| 3. Compus lubrifiant, conform revendicării 1, caracterizat prin aceea că este de tip multistrat, cu grosimea totală mai mare de 0,5 μm și cu variația, pe direcția grosimii, a proporției carbonului component, prestabilită, cu compoziții și grosimi diferite, prestabilite. | 11 |
| 4. Compus lubrifiant, conform revendicării 3, caracterizat prin aceea că este de tip multistrat, cu structură "superlattice", formată din repetarea periodică a unei structuri cu straturi intermediare WS ₂ + C, nanometrice, de 2...10 nm grosime și cu variația, pe direcția grosimii, a proporției carbonului component, de la 1 la 99%, de la un strat intermediar la altul. | 13
15 |

(51) Int.Cl.
C23C 14/35 (2006.01),
C23C 26/00 (2006.01),
C23C 22/77 (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 659/2014