



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00603**

(22) Data de depozit: **27.06.2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.06.2014** BOPI nr. 6/2014

(41) Data publicării cererii:

28.02.2013

BOPI nr. 2/2013

(73) Titular:

• **AEG PROGRESIV S.R.L.**,
STR.NUCȘOARA NR.6, BL.42, SC.E, ET.1,
AP.70, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, 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:

JP 2002161371 (A); US 6423419 B1;

JPS 58164785 (A)

(54)

**METODĂ DE ACOPERIRE ÎN VID A PIESELOR METALICE
CU STRATURI SUBȚIRI LUBRIFIANTE**



Invenția se referă la o metodă de acoperire, în vid, a pieselor metalice, cu straturi subțiri, lubrifiante, conținând bisulfură de W sau Mo și nitrură de bor.

Frecarea este problema esențială a tuturor sistemelor mecanice, ce provoacă, prin uzură, zgomote și încălzire exagerată, și 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, rugozitate, aderența moleculară și de efectele de deformare a suprafețelor aflate în contact, de mediul în care se află obiectele (aerul ambiental, vacuum, mediu special) și de parametrii acestuia (compoziție, presiune, umiditate, temperatură etc.).

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, se utilizează întotdeauna, ca prim strat al acoperirilor lubrifiante, nitrura de bor (eventual cu un metal de adaos), ce acoperă o gamă foarte largă a scării de duritate (2...10 pe scara Mohs).

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 lubrifianților 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-etilena), 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 $CF = 0,01...0,1/0,5$;
- carburile și nitrurile metalelor tranziționale precum: TiN cu $CF = 0,4$, TiCN cu $CF = 0,3$, TiAlN cu $CF = 0,35$, CrN cu $CF = 0,45$.

Nitrura de bor hexagonală (hBN), cunoscută sub denumirea de "grafit alb", are: o structură cristalină similară grafitului, un coeficient de frecare în aer de 0,15...0,7, o stabilitate ridicată la temperatură (până la 1000°C, în aer, 1400°C, în vid și 1800°C, în atmosferă inertă) și o duritate Mohs 2, cu ceva mai mare decât cea a MoS₂ sau WS₂. Nitrura de bor cu structură cubică (cBN) are o duritate Mohs foarte mare (9,5...10) și un coeficient de frecare în aer de 0,35. Nitrura de bor hexagonală (hBN), sub formă de pulbere nanometrică, este utilizată, în prezent, pentru acoperirea, cu straturi subțiri, dure și lubrifiante, a gloanțelor și a țevelor pentru armament.

În documentul **JP 2002161371 A**, se prezintă o metodă de formare a unei acoperiri lubrifiante pe un substrat metalic, prin depunere prin spray-ere, cu un jet de amestec de particule, constând din particule de metal ușor fuzibil și particule de lubrifiant solid precum: MoS₂, WS₂, BN, fluororășină (PTFE) sau amestec ale acestora, iar în documentul **US 6423419 B1**, se prezintă o metodă de acoperire, în vid, a unui substrat metalic cu un compus: MoS₂ + Ti, prin rotirea substratului și pulverizarea, în sistem magnetron (PVD, IPVD), a două ținte, una de Ti și una de MoS₂ sau cu straturi de TiN + MoS₂, cu o grosime totală de la 0,1 la 10 μm, prin pulverizare în sistem magnetron, în atmosferă de azot, în diverse combinații de multistraturi: MoS₂/TiN/(MoS₂ + TiN). De asemenea, documentul **JPS 58164785 A** prezintă o pulbere compozită de formare a unei acoperiri lubrifiante pe un substrat metalic, prin pulverizare, compusă dintr-unul sau mai mulți dintre componenții: MoS₂, WS₂, grafit și BN și o carbură sau/și nitrură metalică.

Problema tehnică, pe care o rezolvă invenția, constă în prevederea unor elemente tehnice de metodă de depunere succesivă, pe suprafața unei piese metalice, a unui strat de nitrură de bor (BN) și a unui strat de bisulfură de W sau de Mo, cu proprietăți lubrifiante, astfel încât să se asigure o bună aderență a acoperirii lubrifiante la substrat.

Metoda de acoperire a pieselor metalice, cu straturi subțiri, lubrifiante și antiuzură, uscate, din bisulfură de W sau/și Mo și nitrură de bor, conform invenției, rezolvă această problemă tehnică, prin aceea că folosește materialul de depunere atât sub formă de pulberi nanometrice de nitrură de bor: hBN/cBN, cât și sub formă de ținte din bisulfură de W sau Mo, sau și de hBN/cBN, de pulverizare simultană, realizând depunerea de straturi subțiri, în concentrația dorită și la grosimi mai mari decât la utilizarea unui singur material de acoperire, în concentrații diferite, cu sau fără metal de adaos, și cu diferite puteri/rate de pulverizare, depunerea componenților chimici fiind realizată repetitiv, în sensul obținerii unei acoperiri lubrifiante, tip multistraturi, din cBN/hBN + WS₂, cBN/hBN + MoS₂, cBN/hBN + WS₂ + MoS₂. În particular, acoperirea lubrifiantă, menționată, de obținut este aleasă tip "superlattice", cu straturi subțiri, lubrifiante, nanometrice, repetate periodic.

Într-o variantă, toate straturile lubrifiante sunt depuse în vid, din stare de vapori, prin metoda PVD sau IPVD (din stare de vapori ionizați), iar în altă variantă, primul strat lubrifiant, dur, din hBN este depus în mediul ambiant, din pulberi nanometrice, printr-o metodă clasică, iar cel de-al doilea strat, din WS₂ sau MoS₂, fiind depus în vid, printr-o metodă tip PVD, de depunere din stare de vapori, sau IPVD, de depunere din stare de vapori ionizați.

Metoda conform invenției are ca avantaj principal adăugarea, prin metode PVD sau IPVD, de multistraturi lubrifiante, pe piesele metalice, acoperite cu hBN, prin metodele clasice de acoperire cu pulberi metalice, și realizarea practică, la costuri mai reduse, a acoperirilor multistrat, de tipul: hBN + WS₂; hBN + MoS₂.

Invenția este prezentată pe larg, în continuare.

Conform metodei revendicate, aceasta are drept scop îmbunătățirea coeficientului de frecare a celor mai utilizate materiale lubrifiante, uscate, WS₂ și MoS₂, prin utilizarea nitrurii de bor, cu structură hexagonală (hBN), ca pulbere nanometrică sau ca strat subțire,

cu duritatea Mohs 2 și $CF < 0,3$, sau cu structură cubică (cBN), ca strat subțire cu duritatea Mohs 9,5...10 și $CF < 0,3$, ca prim strat de acoperire, în acoperirile multistrat, sau ca material de adaos, în acoperirile monostrat, și care prezintă o duritate mai mare și o rezistență chimică și termică mai bună decât a materialelor de bază, WS_2 sau MoS_2 .

În acest scop, metoda folosește materialul de depunere atât sub formă de pulberi nanometrice de nitrură de bor: hBN/cBN, cât și sub formă de ținte din bisulfură de W sau Mo, sau și de hBN/cBN, de pulverizare simultană, realizând depunere de straturi subțiri, cu concentrația dorită și la grosimi mai mari, decât la utilizarea unui singur material de acoperire, în concentrații diferite, cu sau fără metal de adaos, și cu diferite puteri/rate de pulverizare, depunerea componentelor chimici fiind realizată repetitiv, în sensul obținerii unei acoperiri lubrifiante, tip multistraturi, din cBN/hBN + WS_2 , cBN/hBN + MoS_2 , cBN/hBN + WS_2 + MoS_2 . În particular, acoperirea lubrifiantă, menționată, de obținut este aleasă tip "superlattice", cu straturi subțiri, lubrifiante, nanometrice, repetate periodic.

Într-o variantă, toate straturile lubrifiante sunt depuse în vid, din stare de vapori, prin metoda PVD sau IPVD (din stare de vapori ionizați), iar în altă variantă, primul strat lubrifiant, dur, din hBN este depus în mediul ambiant, din pulberi nanometrice, printr-o metodă clasică, iar cel de-al doilea strat, din WS_2 sau MoS_2 , fiind depus în vid, printr-o metodă tip PVD, de depunere din stare de vapori, sau IPVD, de depunere din stare de vapori ionizați.

Varianta 1, utilizată pentru realizarea straturilor compozite din pulberi nanometrice de hBN, WS_2 și MoS_2

La utilizarea materialelor de acoperire, sub formă de pulberi nanometrice, procesul de acoperire se desfășoară în mediul ambiant, folosind tehnicile clasice, recomandate de producătorii acestor pulberi nanometrice (MK Impex-Canada, Micro Surface Corporation-USA, Qinhuangdao Eno High-Tech Material Development CO-China, Hanbyul Corporation-Korea etc.), pentru realizarea de monostraturi de hBN, WS_2 sau MoS_2 , prin metoda:

- a) - spray-ere pulbere (cu aerosoli sau cu aer comprimat);
- b) - presare și frecare cu pastă din alcool și pulbere;
- c) - placare cu pulbere prin impact în tambur vibrator.

Față de soluțiile cunoscute de acoperire a pieselor metalice, cu straturi subțiri, lubrifiante și antiuzură, uscate, din pulberi nanometrice ce prezintă numai realizarea de straturi subțiri, singulare (monostraturi), din bisulfură de wolfram (WS_2), bisulfură de molibden (MoS_2) sau din nitrură de bor hexagonală (hBN), și cu grosimi limitate de dimensiunile nanopulberilor și de forțele de legătură van der Waals dintre constituenții materialului de acoperire (maximum 0,5 μm , pentru WS_2 / MoS_2), potrivit invenției, noua metodă de acoperire, din pulberi nanometrice, a pieselor metalice, cu straturi lubrifiante și antiuzură, uscate, se caracterizează prin aceea că, datorită legăturilor covalente ce apar între constituenții celor două materiale, permite acoperirea pieselor metalice, cu:

- straturi subțiri, lubrifiante, singulare (monostraturi), din amestecuri de pulberi nanometrice, de hBN și WS_2 sau hBN și MoS_2 , cu concentrația dorită și cu grosimi mai mari decât la utilizarea unui singur material de acoperire;

- straturi subțiri, lubrifiante, multiple (multistraturi), din hBN + WS_2 , sau hBN + MoS_2 etc., cu grosimi mai mari decât la utilizarea unui singur material de acoperire.

Avantajele esențiale ale acestei metode sunt realizarea de:

- monostraturi compozite din hBN + WS_2 sau hBN + MoS_2 , cu concentrații diferite, multistraturi din hBN + WS_2 sau hBN + MoS_2 .

Varianta 2, utilizată pentru realizarea monostraturilor compozite sau a multistraturilor din ținte de pulverizare de BN (care este de tipul hBN)/B, WS_2 sau MoS_2

La utilizarea materialelor de acoperire sub formă de ținte de pulverizare (disponibile comercial), procesul de acoperire se desfășoară în vid, folosind metode tip Physical VaporDeposition (PVD) precum: pulverizarea magnetron în curent continuu sau alternativ

(RF), evaporarea catodică în arc electric, ablație laser clasică etc. sau Ionised Physical Vapor Deposition (IPVD) precum: pulverizarea magnetron în impuls de mare putere, evaporare prin ablație laser în impuls de mare putere și durată mică (femtosecunde) etc.	1 3
Pulverizarea de tip magnetron este metoda cea mai potrivită pentru depunerea simultană/succesivă, în concentrațiile dorite și cu o aderență îmbunătățită, la substrat, a lubrifianților uscați precum: BN, WS ₂ , MoS ₂ (mai bună decât în cazul acoperirilor clasice din pulbere nanometrică).	5 7
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 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.	9 11 13
Pentru refacerea compoziției stoichiometrice a țințelor din hBN, respectiv, din WS ₂ sau MoS ₂ , se poate utiliza un proces de tip reactiv, prin adăugarea gazului reactiv N ₂ , respectiv, HS ₂ (gaz care ridică însă probleme mari de coroziune și de toxicitate).	15
În acord cu ultimele studii și cercetări publicate, din țința de pulverizare hBN, se pot obține straturi subțiri atât de tipul cBN, cât și de tipul hBN. Peliculele de tipul cBN se pot obține doar când tensiunea negativă de polarizare a substratului, în descărcarea magnetron de tip reactiv (în atmosferă de Ar și N ₂), este suficient de scăzută. Pentru realizarea straturilor subțiri de tipul cBN sau hBN, se poate utiliza și pulverizarea magnetron de tip reactiv, cu utilizarea ținței de pulverizare din Bor (B) și a amoniacului (NH ₃) drept gaz reactiv.	17 19 21
Pentru îmbunătățirea aderenței și a durității stratului depus, este recomandată utilizarea unui metal dopant (de adaos) precum Ti, Al, Cr etc.	23
Față de soluțiile cunoscute de acoperire a pieselor metalice, numai cu straturi subțiri, lubrifiante și antiuzură, uscate, singulare (monostraturi) din țințe de pulverizare, ce prezintă numai realizarea de straturi subțiri, singulare (monostraturi), realizate din bisulfură de wolfram (WS ₂), bisulfură de molibden (MoS ₂) sau din nitrură de bor (BN)/Bor (B), potrivit invenției, noua metodă de acoperire a pieselor metalice, cu straturi lubrifiante și antiuzură, uscate, din țințe de pulverizare din BN/B, WS ₂ sau MoS ₂ , se caracterizează prin aceea că permite acoperirea pieselor metalice cu:	25 27 29 31
- straturi subțiri, lubrifiante, complexe/compozite din amestecuri ale materialelor prezentate anterior, în orice concentrație, sub formă de monostrat cu grosimea dorită, obținute prin pulverizarea simultană a țințelor de pulverizare, cu diferite puteri/rate de pulverizare;	33
- straturi subțiri, lubrifiante, multiple (multistraturi), din: cBN/hBNs + WS ₂ , cBN/hBN + MoS ₂ , cBN/hBN + WS ₂ + MoS ₂ , cu sau fără metal de adaos, pentru creșterea durității și a aderenței peliculelor depuse;	35 37
- multistraturi cu structuri nanometrice (multistraturi cu "superlatice structure").	
Tehnologiile tip PVD (evaporarea în arc catodic, pulverizarea magnetron standard, evaporare prin ablație laser standard etc.) sau IPVD (pulverizarea magnetron în impuls de mare putere, evaporare prin ablație laser în impuls de mare putere și durată mică etc.), recomandate a fi utilizate în cadrul invenției, la depunerea, în vid, a bisulfurii de wolfram sau a bisulfurii de molibden, elimină dificultățile enorme de toxicitate și coroziune, pentru depunerea, în vid, a acestui compus prin "sinteză", folosind pulverizare magnetron de tip reactiv (ce utilizează wolframul/molibdenul, ca țință de pulverizare și H ₂ S, ca gaz reactiv - extrem de toxic și de corosiv).	39 41 43 45

1 Metodele tip PVD sau IPVD, recomandate în cadrul invenției, permit depunerea
straturilor subțiri, combinate (de tip monostrat) din c/hBN + WS₂ + MoS₂, cu diverse
3 concentrații ale constituenților, sau succesive (de tip multistrat) din c/hBN, WS₂ și/sau MoS₂,
cu concentrații și cu grosimi variate (inclusiv cu "structura superlattice").

5 Straturile subțiri, combinate/compozite de tip monostrat se pot realiza cu o compoziție
constantă a constituenților (cBN/hBN, WS₂ și MoS₂) pe întreaga grosime sau cu o compoziție
7 graduală. Straturile intermediare din structura straturilor subțiri, multiple, depuse prin metode
PVD sau IPVD, pot avea:

9 - o concentrație graduală și uniformă a stratului dur și lubrifiant din c/hBN (de la 100%
BN și până la 0% BN, ce asigură o aderență sporită la substrat și o creștere a durității
11 peliculei depuse, precum și un coeficient de frecare foarte scăzut);

13 - o structură în straturi nanometrice, multiple (tip superlattice structure) și cu diverse
concentrații de c/hBN, în fiecare strat;

15 - o porozitate foarte scăzută, în cazul utilizării metodelor de acoperire tip IPVD;

17 - o aderență, la substrat sau între straturi, îmbunătățită, față de materialul de bază
(WS₂), prin utilizarea unui metal dopant, ce îmbunătățește aderența și duritatea;

19 - o duritate mai mare decât a materialului de bază, permițând sarcini mai mari;

21 - grosimi mai mari decât grosimea practică, maximă, de realizare a straturilor
lubrifiante din pulberi nanometrice de WS₂/MoS₂ (de 0,5 μm).

Avantajele esențiale ale acestei metode sunt:

23 - realizarea de monostraturi compozite din: c/hBN + WS₂, c/hBN + MoS₂, c/hBN +
WS₂ + MoS₂, Metal + hBN + WS₂ + MoS₂;

25 - realizarea de multistraturi din: Metal (Ti, Al etc.), hBN, cBN, WS₂, MoS₂, în diverse
combinații/compoziții și cu diverse grosimi.

Varianta 3, utilizată pentru realizarea multistraturilor din: 1)BN+WS₂ sau hBN+MoS₂

Potrivit invenției, straturile subțiri, lubrifiante și antiuzură, uscate, de tip multiplu se pot
realiza și printr-o a treia metodă, ce combină cele două metode prezentate anterior, în sensul
că primul strat cu duritate mai mare și bună aderență la substrat (de exemplu, stratul dur și
29 lubrifiant din hBN) se poate obține din pulberi nanometrice, iar stratul sau straturile următoare
se pot depune în vid, folosind metodele tip PVD sau IPVD, reducându-se în acest fel costurile
31 procesului de acoperire.

Față de soluțiile cunoscute, de acoperire a pieselor metalice, doar cu un singur strat
33 din pulberi nanometrice de hBN, WS₂ sau MoS₂, potrivit invenției, noua metodă se
caracterizează prin aceea că piesele metalice, acoperite cu pulberi nanometrice ce folosesc
35 tehnicile clasice, specificate de producătorii pulberilor, se acoperă cu un al doilea sau cu mai
multe straturi din WS₂ și MoS₂, folosind una dintre tehnicile PVD sau IPVD.

1. Metodă de acoperire, în vid, a pieselor metalice, cu straturi subțiri, lubrifiante, realizate prin pulverizarea simultană a unor ținte din amestecuri de pulberi nanometrice de hBN și WS_2 sau/și MoS_2 , pentru depunere de straturi subțiri cu concentrație prestabilită și cu grosimi mai mari decât la utilizarea unui singur material de acoperire, în concentrații diferite de la un strat la altul, cu sau fără metal de adaos și cu diferite puteri/rate de pulverizare, **caracterizată prin aceea că** depunerea componentilor chimici este realizată repetitiv, în sensul obținerii unei acoperiri lubrifiante tip multistraturi din cBN/hBN + WS_2 , cBN/hBN + MoS_2 , cBN/hBN + WS_2 + MoS_2 . 3 5 7 9
2. Metodă de acoperire, în vid, a pieselor metalice, cu straturi subțiri, lubrifiante, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că** acoperirea lubrifiantă, menționată, de obținut este aleasă tip “superlattice”, cu straturi subțiri, lubrifiante, nanometrice, repetate periodic. 11 13
3. Metodă de acoperire, în vid, a pieselor metalice, cu straturi subțiri, lubrifiante, incluzând o fază de formare, pe substrat metalic, a unei acoperiri conținând bisulfură de W sau Mo și BN, prin depunere, prin spray-ere, cu un jet de particule conținând bisulfură de W sau Mo, **caracterizată prin aceea că**, pentru realizarea de multistraturi din hBN+ WS_2 sau hBN + MoS_2 , primul strat lubrifiant, dur, din hBN este depus în mediul ambiant, din pulberi nanometrice, printr-o metodă clasică, iar cel de-al doilea strat din WS_2 sau MoS_2 este depus în vid, printr-o metodă tip PVD, de depunere din stare de vapori, sau IPVD, de depunere din stare de vapori ionizați. 15 17 19 21

