

**Tehnologie de realizare a acoperirilor multicomponent
cu caracteristici functionale imbunatatite,
prin utilizare a diverse structuri si compozitii
(Partea I)**

**Program NUCLEU
Proiect PN 19 06 01 03**

09.12.2020

**Gheorghe Mateescu
Alice Mateescu**

Cuprins

- ▶ **Obiectivul fazei**
- ▶ **Realizarea straturilor subțiri tribologice/ dure multicomponent, cu compozitie constanta, obținute prin pulverizare magnetron**
 - Introducere
 - Materiale utilizate in cadrul fazei
 - Parametrii tehnologici de proces utilizați pentru realizarea acoperirilor tribologice si grosimile masurate corespunzatoare acestora
- ▶ **Caracterizarea structurala si compozitionala a straturilor subtiri tribologice multicomponent, cu compozitie constanta, obtinute prin pulverizare magnetron in c.c. si RF**
- ▶ **Caracterizarea mecanica si tribologica a straturilor subtiri tribologice multicomponent, cu compozitie constanta, obtinute prin pulverizare magnetron in c.c. si RF**
- ▶ **Concluzii**

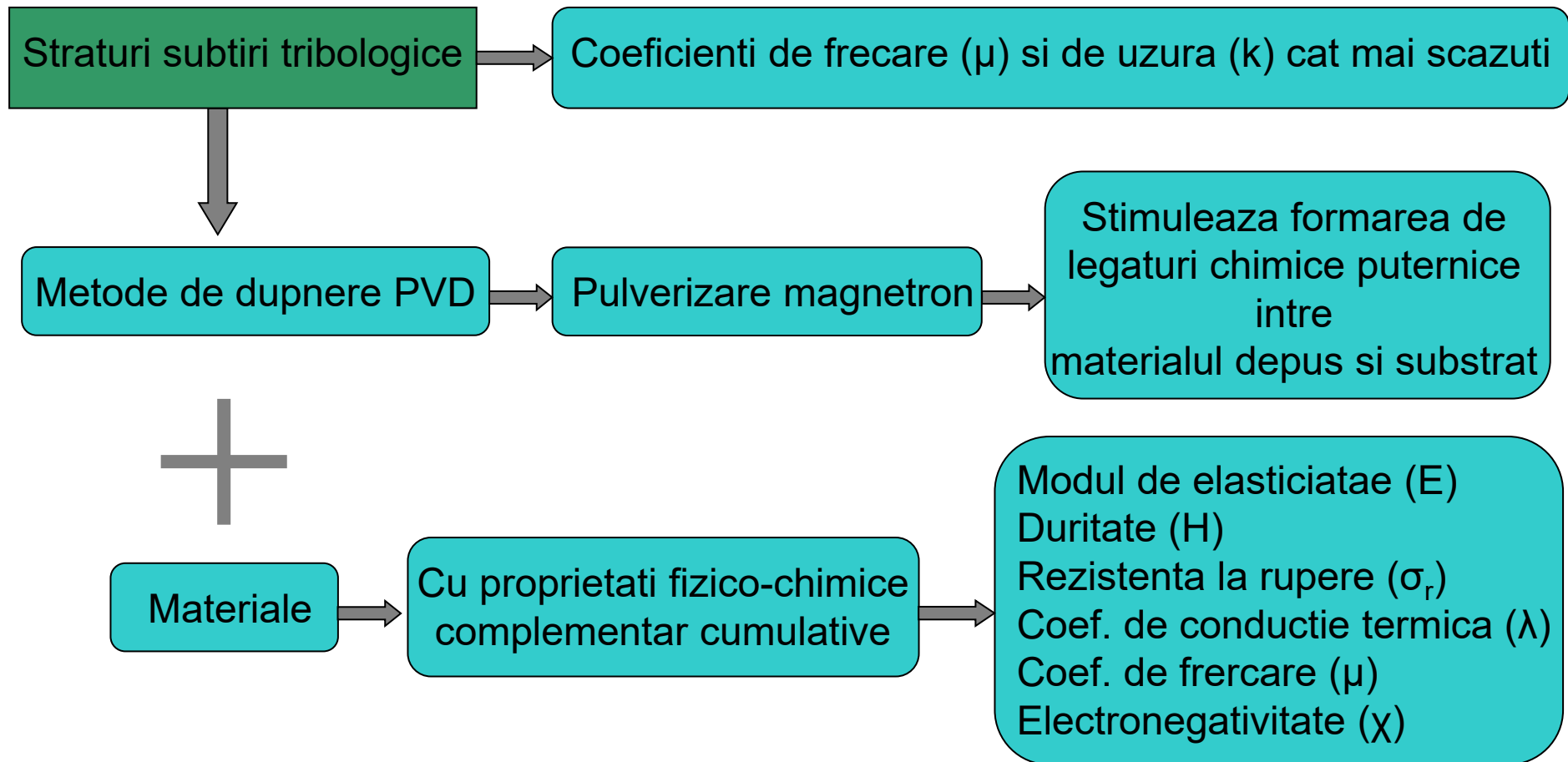
Obiectivul fazei

Realizarea de probe cu acoperiri tribologice uscate, cu structura de strat unic si compozitie constanta si evaluarea:

- ▶ proprietatilor compositionale (*SEM-EDS si RBS, IFIN-HH/DFNA*)
- ▶ proprietatilor mecanice si tribologice
 - *Aderenta la substrat - prin Scratch Test-UTBv,*
 - *Duritatea - prin Hardness Test-UTBv,*
 - *Caracteristicile tribologice - prin Ball on Disk Tribometer Test-UTBv.*

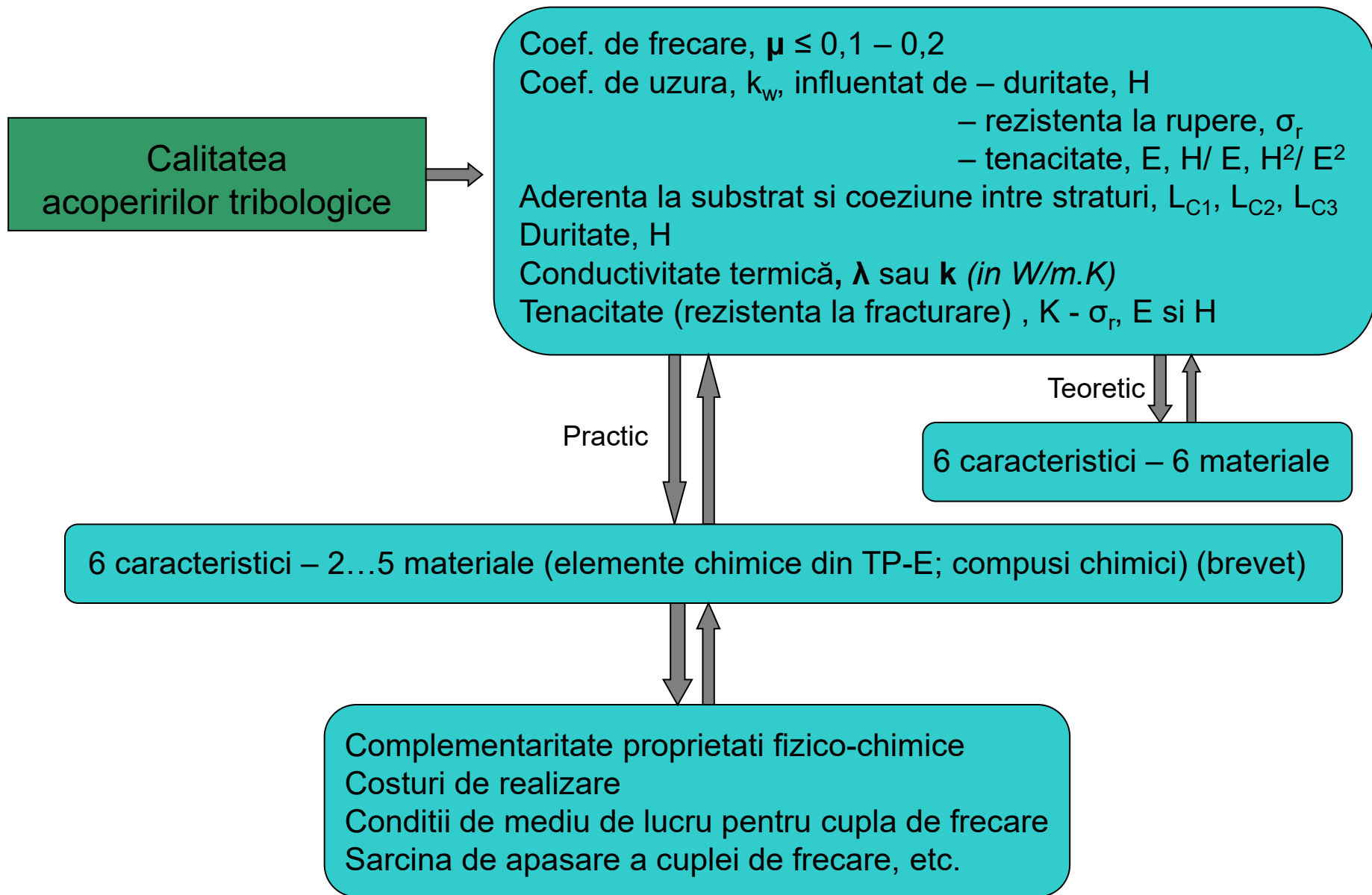
Realizarea straturilor subțiri tribologice multicomponent, cu compozitie constanta, obținute prin pulverizare magnetron in c.c si RF

Introducere - Capabilitatile IDSSV-PM pentru realizarea acoperirilor tribologice



Acoperiri tribologice – Caracteristici esentiale si parametrii de evaluare

- 1. Coeficient de frecare/COF scăzut**, determinat prin testul tribometric (*Pin/ball-on disk Tribometer Test*), in micro-tribologie este o masura a fortei de frecare (*respectiv a fortelor de abraziune si de adeziune in nano-tribologie*) ce se opune miscării unui obiect aflat in contact cu o suprafată (*previzionat de COF al materialelor utilizate si de structuri super-nanostructurate*)
 - 2. Duritate ridicată**, definita ca rezistenta la deformare (*prin zgariere sau indentare/ amprentare*) sub actiunea unui corp strain, este determinata uzual prin testul de indentare (*Hardness Indentation Test*) si se masoara in **GPa**. Pentru indentare: $H = P/\alpha_0 \cdot a^2$, unde: P = forta de amprentare; a = dimensiunea amprentei lasate de indenter; α_0 = constanta (*previzionat de H al materialelor utilizate si de structuri super-nanostructurate*)
 - 3. Tenacitate (*toughness = K_{IC}*) ridicată sau rezistenta la fracturare**, este data de relatia: $K_{IC} = \alpha_1(E/H)^{1/2}(P/c^{3/2})$, unde: P=sarcina de deformare; c= dimensiunea fisurii rezultate prin indentare; α_1 =coeficient numeric care tine cont de dimensiunile indenterului: $\alpha_1=0,016$ pentru varfurile de indentare, tip Berkovich si Vickers (*este previzionata de parametrii σ_p , E si H ai materialelor utilizate si de structure super-nanostructurate*)
 - 4. Aderență bună la substrat si coeziune ridicata intre straturi**, este determinata uzual prin testul de zgariere (*Scratch Test*) si este redată de sarcinile critice **L_{C1} , L_{C2} si L_{C3}** , ce reprezinta fortele (*in Newton*) la care apar la: Prima fisură (**L_{C1}**); Prima delaminare (**L_{C2}**); Delaminare totala (*Exfoliere a mai mult de 50% din strat* - **L_{C3}** , *previzionata de Electronegativitatea materialelor utilizate- χ si de parametrii procesului tehnologic*)
 - 5. Conductivitate termică ridicată**, notata prin λ sau **k** (*in W/m.K*) (*previzionata de coeficientul λ al materialelor utilizate si de combinarea lor sinergica, in cazul acoperirilor super-nanostructurate*);
 - 6. Rezistență înaltă la coroziune și oxidare termică/ stabilitate termică și chimică**, (*previzionata de parametrul χ al materialelor utilizate si de combinarea lor sinergica, in super-nano-structuri*).
- NOTA: *Combinarea sinergica a proprietatilor materialelor utilizate, conform CBI 00167/2016 are loc in cazul acoperirilor cu structuri super-nanostructurate, adica in **super-nano-structuri cu grosimi mai mici de 10 nm***



Stari cristline ale metalelor

Pornind de la cei 6 parametri tribologici si mecanici esentiali ai acoperirilor tribologice, definiti anterior, respectiv de la cele 6 proprietati fizice esentiale (μ , H , σ_p , E , λ , χ) ale materialelor (*elementelor chimice din Tabelul Periodic*) utilizate in mod frecvent la realizarea acoperirilor tribologice si **utilizand cate un material metalic de top** (*materiale solide cu legatura chimica de tip metalic intre atomii componentii, ce prezinta 3 stari cristaline: Cub cu Fete Centrate/ Face Centered Cubic/**FCC**; Cub cu Volum Centrat /Body Centered Cubic/**BCC**; Impachetare Hexagonala/ Hexagonal Close Packed/**HCP**) pentru fiecare proprietate fizica esentiala, rezulta ca o prima solutie o constituie acoperirile tribologice realizate cu 6 materiale metalice distincte, sub forma de solutie solida, cristalina sau amorfa, ce intra in categoria **Aliajelor cu Entropie Mare** (*High Entropy Alloys/HEAs*).*



Gruparea metalelor, nemetalelor si metaloizilor in TPE

Metals, Nonmetals, and Metalloids

The periodic table is color-coded to show the classification of elements:

- Metals (Red):** Includes all elements on the left side of the periodic table, including the alkali metals, alkaline earth metals, transition metals, and most of the inner transition metals (lanthanides and actinides).
- Metalloids (Yellow):** Includes elements like Boron (B), Silicon (Si), Germanium (Ge), Arsenic (As), Antimony (Sb), and Tellurium (Te).
- Nonmetals (Blue):** Includes elements like Hydrogen (H), Carbon (C), Nitrogen (N), Oxygen (O), Fluorine (F), Neon (Ne), and other elements on the right side of the periodic table.

The lanthanide and actinide series are shown below the main table:

Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

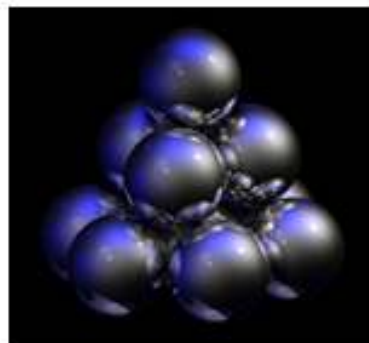
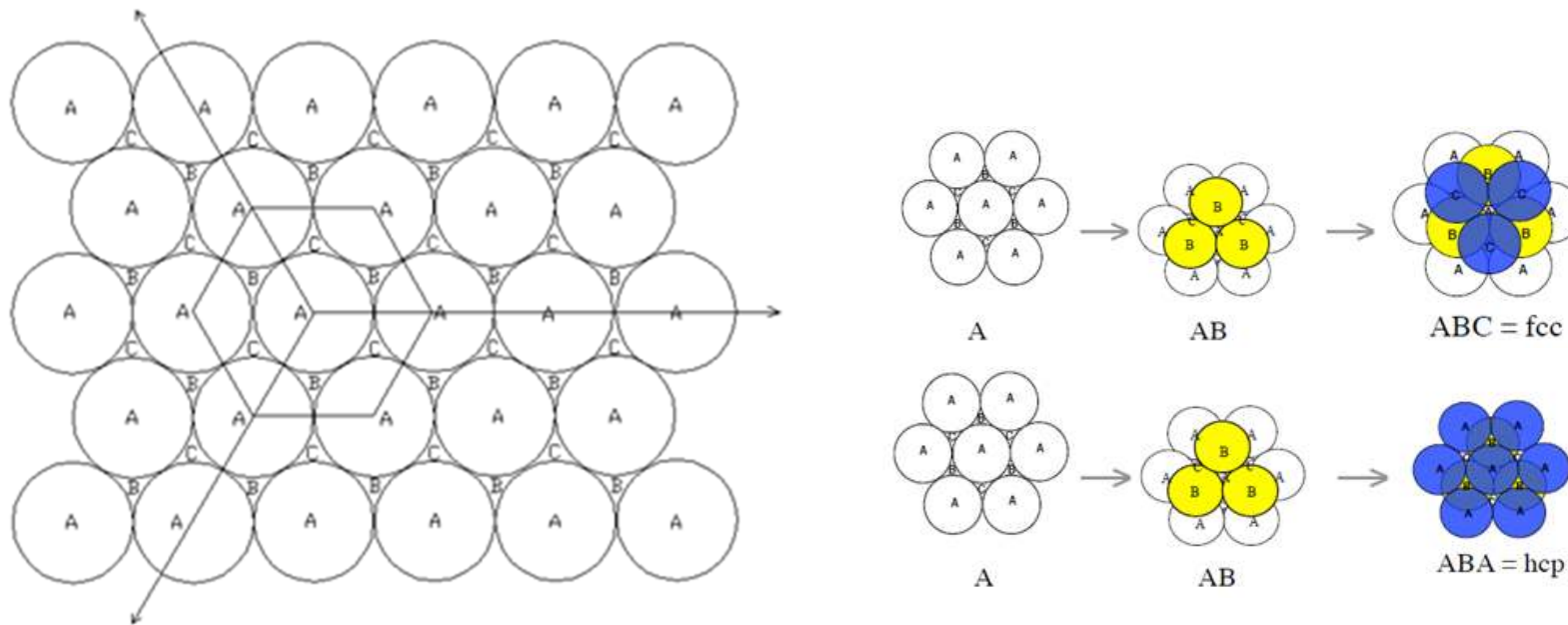
In conditii standard de presiune si temperatura toate metalele din TP-E, cu exceptia mercurului (Hg) care este lichid, cristalizeaza in una din cele 3 retele de cristalizare:

1. CVC = cub cu volum centrat (bcc = body centered cubic)-culoare galbena, in urmatorul slide
2. CFC = cub cu fete centrate (fcc = face centered cubic)– culoare portocalie, in urmatotul slide
3. HC = hexagon centrat (hcp = hexagonal close packet) - culoare caramizie, in urmatorul slide

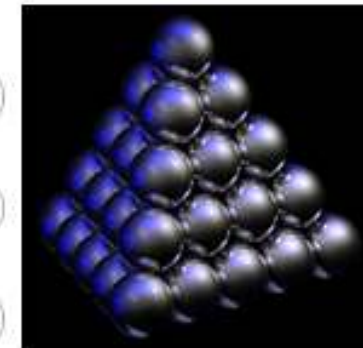
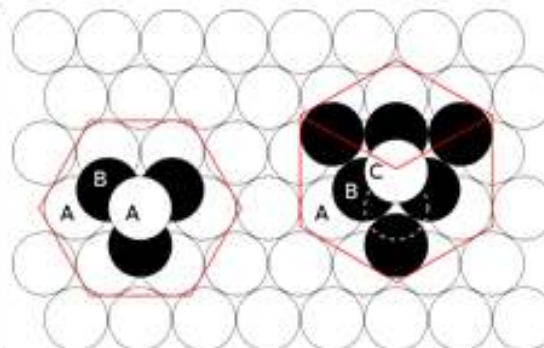
Structura cristalina a elementelor chimice din TP-E

H																		He	
453.69 <u>Li</u> bcc	1560 <u>Be</u> hcp													<u>B</u>	<u>C</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>F</u>	<u>Ne</u>
370.87 <u>Na</u> bcc	923 <u>Mg</u> hcp													933.47 <u>Al</u> fcc	<u>Si</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Cl</u>	<u>Ar</u>
336.53 <u>K</u> bcc	1115 <u>Ca</u> fcc	1814 <u>Sc</u> hcp	1941 <u>Ti</u> hcp	2183 <u>V</u> bcc	2180 <u>Cr</u> bcc	1519 <u>Mn</u>	1811 <u>Fe</u> bcc	1768 <u>Co</u> hcp	1728 <u>Ni</u> fcc	1357.8 <u>Cu</u> fcc	692.68 <u>Zn</u> hcp	302.91 <u>Ga</u>	<u>Ge</u>	<u>As</u>	<u>Se</u>	<u>Br</u>	<u>Kr</u>		
312.46 <u>Rb</u> bcc	1050 <u>Sr</u> fcc	1799 <u>Y</u> hcp	2128 <u>Zr</u> hcp	2750 <u>Nb</u> bcc	2896 <u>Mo</u> bcc	2430 <u>Tc</u> hcp	2607 <u>Ru</u> hcp	2237 <u>Rh</u> fcc	1828 <u>Pd</u> fcc	1235 <u>Ag</u> fcc	594 <u>Cd</u>	430 <u>In</u>	505 <u>Sn</u>	904 <u>Sb</u>	<u>Te</u>	<u>I</u>	<u>Xe</u>		
301.59 <u>Cs</u> bcc	1000 <u>Ba</u> bcc	*	2506 <u>Hf</u> hcp	3290 <u>Ta</u> bcc	3695 <u>W</u> bcc	3459 <u>Re</u> hcp	3306 <u>Os</u> hcp	2719 <u>Ir</u> fcc	2041.4 <u>Pt</u> fcc	1337.33 <u>Au</u> fcc	234.32 <u>Hg</u>	577 <u>Tl</u> hcp	600.61 <u>Pb</u> fcc	544.7 <u>Bi</u>	527 <u>Po</u>	<u>At</u>	<u>Rn</u>		
<u>Fr</u>	973 <u>Ra</u> bcc	**	<u>Rf</u>	<u>Db</u>	<u>Sg</u>	<u>Bh</u>	<u>Hs</u>	<u>Mt</u>	<u>Ds</u>	<u>Rg</u>	<u>Cn</u>	<u>Uut</u>	<u>Fl</u>	<u>Uup</u>	<u>Lv</u>	<u>Uus</u>	<u>Uuo</u>		
	*	1193 <u>La</u> dhcp	1068 <u>Ce</u> fcc	1208 <u>Pr</u> dhcp	1297 <u>Nd</u> dhcp	1315 <u>Pm</u> dhcp	1345 <u>Sm</u>	1099 <u>Eu</u> bcc	1585 <u>Gd</u> hcp	1629 <u>Tb</u> hcp	1680 <u>Dy</u> hcp	1734 <u>Ho</u> hcp	1802 <u>Er</u> hcp	1818 <u>Tm</u> hcp	1097 <u>Yb</u> fcc	1925 <u>Lu</u> hcp			
	**	1323 <u>Ac</u> fcc	2115 <u>Th</u> fcc	1841 <u>Pa</u>	1405.3 <u>U</u>	917 <u>Np</u>	912.5 <u>Pu</u>	1449 <u>Am</u> dhcp	1613 <u>Cm</u> dhcp	1323 <u>Bk</u> dhcp	1173 <u>Cf</u> dhcp	1133 <u>Es</u> fcc	<u>Fm</u>	<u>Md</u>	<u>No</u>	<u>Lr</u>			

Crearea prin impachetare a structurilor cristaline tip fcc si hcp



hcp/ABA



fcc/ABC

Nucleatia straturilor tribologice multicomponent

Materialele solide (*metale, nemetale si compusi chimici*) se depun pe substrat prin metode tip PVD sub forma unui amestec omogen de atomi/ molecule/ grupari de atomi ale: elementelor chimice/ compusilor organici/ compusilor anorganici.

Pulverizarea Magnetron/PM in CC sau RF, dintr-o singura tinta de pulverizare (*element chimic; compus anorganic/ organic*) pastreaza stoechiometria materialului tinteii.

Compusii chimici anorganici utilizati in aceasta lucrare: WC; TiB₂, B₄C, TiN si WS₂) atomii acestuia se pot regasi pe substrat cu aceeași structura cristalină (**faza structurala**) pe care o aveau și în tinta de pulverizare, dacă pulverizarea se face succesiv din fiecare tinta.

La depunerea simultana din mai multe tinte de pulverizare, sub acțiunea parametrilor termodinamici de proces ai PM (*temperatura; presiune de lucru, tensiune de polarizare, viteza/rata de depunere pe substrat a materialului, etc.*), atomii, moleculele și grupările de atomi și molecule din materialul depus pe substrat (*in mod similar cu ce se intampla si in cazul amestecului acelasii componente la formarea aliajelor din topitura*) **se pot:**

- **separa** de restul componentilor, fiind rejectati de rețeaua cristalină a celorlalte componente, nefiind miscibile și formand ceea ce se cheama un **amestec** sau o **mixtura**.
- **combina chimic**, formand **compusi chimici** sau **compusi intermetaici**, cu structura cristalină sau amorfă și cu formule chimice bine determinate;
- **dispersa sau „dizolva”** în rețeaua cristalină a unuia dintre componente (*care poate avea rol de matrice sau de solvent pentru materialul de adaos denumit solvit*), formand ceea ce se cheama **solutii solide**, cu structura cristalină sau amorfă.

De notat ca parametrii termodinamici ai procesului de nucleatie/ crestere ai stratului **depus prin PM** difera de parametrii termodinamici ai procesului de **producere a aliajelor prin topire si solidificare** (*temperatura, presiune, viteza de racire, etc.*) si ca atare este influentata si structurarea acestora, mai ales in ceea ce priveste posibilitatile crescute de nanostructurare.

In afara de faza structurala si faza compositionala, structura straturilor subtiri este caracterizata si de **gradul de structurare al acestora**, dat de dimensiunile unitatilor structurale cristaline: cristalite sau graunti de cristalizare si de **grosimea straturilor din structura unui strat multiplu** (*multistrat*).

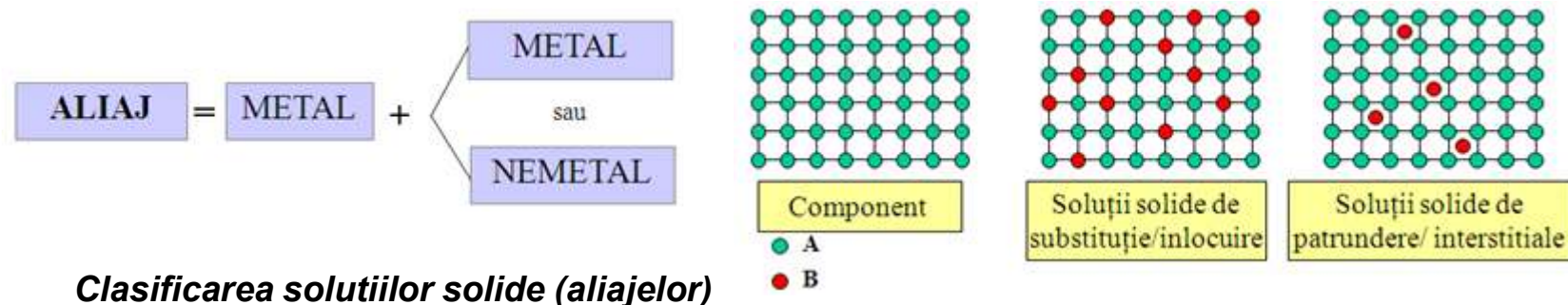
In functie de dimensiunile cristalitelor si a grosimii straturilor componente (*sub sau peste 100 nm*), straturile subtiri pot fi clasificate in:

- straturi subtiri **microstructurate** (*cu dimensiuni ale unitatilor structurale > 100nm*),
- straturi subtiri **nanostructurate** (*cu dimensiuni ale unitatilor structurale < 100nm*),
- straturi subtiri **super-nanostructurate** (*cu grosimi ale straturilor componente < 10 nm*)

Asadar, structura unui strat subtire depus prin metode tip PVD este redada prin:

1. **Faza structurala** (*cristalina sau amorfa*),
2. **Faza compositionala** (*amestec, compus chimic/ intermetalic, aliaj/ solutie solida*),
3. **Gradul de structurare** (*microstructurare/ nanostructurare/ super-nanostructurare*)

Aliaje, HEAs si HEMs



Aliajul poate fi definit și ca o **soluție solidă parțială** (când se obțin mai multe faze structurale) sau **completă** (când se obține o singură fază structurală) a unuia sau a mai multor elemente chimice (metale sau nemetale- cu rol de materiale secundare sau dopante) într-o matrice metalică (ce constituie materialul primar/ de bază), ce asigură o varietate mare de aliaje. După numărul de elemente chimice care participă la realizarea unui aliaj acestea pot fi clasificate în **aliaje: binare, ternare, cuaternare, ... pluri-ternare** (multi-ternare).

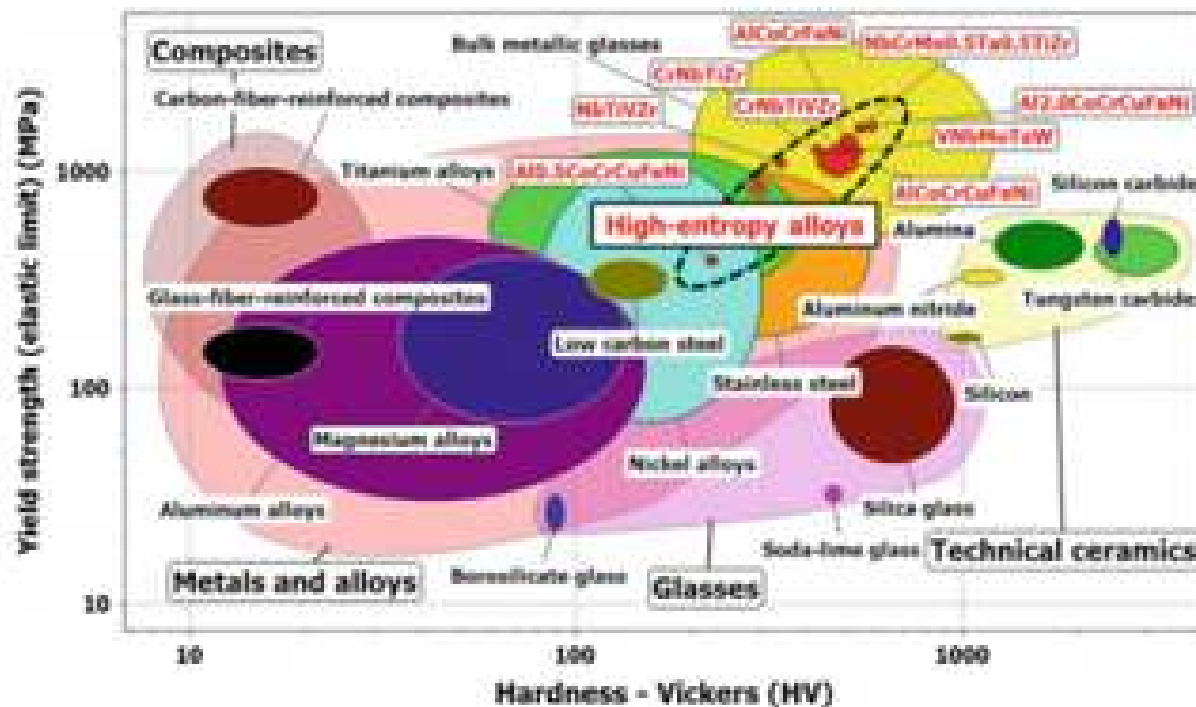
Aliajele cu entropie ridicată (**HEAs**) constituie o clasă nouă de materiale, cu cel puțin 5 elemente chimice distincte și **se caracterizează prin proprietăți mecanice, tribologice, chimice, magnetice, etc., deosebite** și sunt studiate intens în ultima perioadă pentru obținerea acestora (HEAs) și prin metoda depunerilor de straturi subțiri în vid.

HEMs, ce include și Acoperirile Tribologice/ Dure Multicomponent, sunt soluții solide cu cel puțin 5 elemente chimice diferite, care pe lângă metale conțin și material nemetalic, precum **B, C, N₂, O₂**, care atunci când au o concentrație suficientă conduc la formarea de compusi metalici: boruri, carburi, nitruri, oxizi

Raza atomica

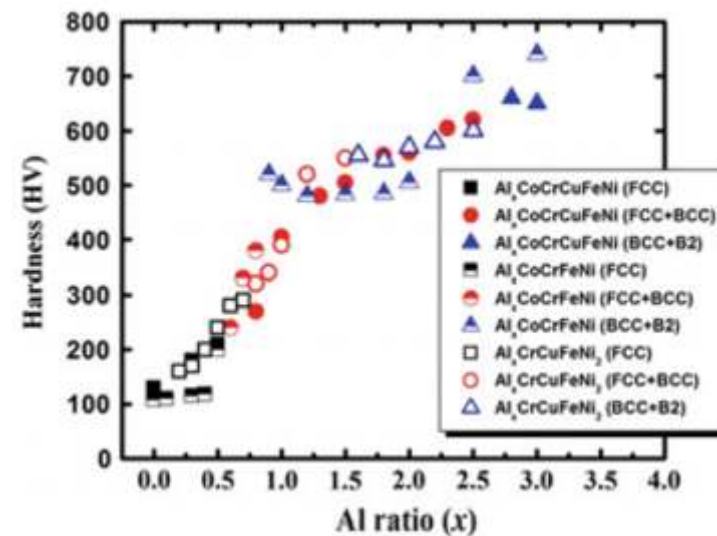
<u>Grupe</u>	<u>1</u>	<u>2</u>	<u>3</u>	<u>4</u>	<u>5</u>	<u>6</u>	<u>7</u>	<u>8</u>	<u>9</u>	<u>10</u>	<u>11</u>	<u>12</u>	<u>13</u>	<u>14</u>	<u>15</u>	<u>16</u>	<u>17</u>	<u>18</u>
<u>Perioade</u>																		
<u>1</u>	H 25																	He
<u>2</u>	Li 145	Be 105											B 85	C 70	N 65	O 60	F 50	Ne
<u>3</u>	Na 180	Mg 150											Al 125	Si 110	P 100	S 100	Cl 100	Ar
<u>4</u>	K 220	Ca 180	Sc 160	Ti 140	V 135	Cr 140	Mn 140	Fe 140	Co 135	Ni 135	Cu 135	Zn 135	Ga 130	Ge 125	As 115	Se 115	Br 115	Kr
<u>5</u>	Rb 235	Sr 200	Y 180	Zr 155	Nb 145	Mo 145	Tc 135	Ru 130	Rh 135	Pd 140	Ag 160	Cd 155	In 155	Sn 145	Sb 145	Te 140	I 140	Xe
<u>6</u>	Cs 260	Ba 215	*	Hf 155	Ta 145	W 135	Re 135	Os 130	Ir 135	Pt 135	Au 135	Hg 150	Tl 190	Pb 180	Bi 160	Po 190	At	Rn
<u>7</u>	Fr	Ra 215	**	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
<u>Lantanide</u>	*	La 195	Ce 185	Pr 185	Nd 185	Pm 185	Sm 185	Eu 185	Gd 180	Tb 175	Dy 175	Ho 175	Er 175	Tm 175	Yb 175	Lu 175		
<u>Actinide</u>	**	Ac 195	Th 180	Pa 180	U 175	Np 175	Pu 175	Am 175	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr		

HEAs



Variatia efortului elastic (*limita de elasticitate/curgere*) fata de Duritatea, in unitati Vickers [HV]

Variatia duritatii cu continutul de Aluminiu, in cateva Aliaje cu Entropie Mare/HEAs:
 $Al_xCoCrCuFeNi$
 $Al_xCoCrFeNi$
 $Al_xCrCuFeNi$



Proprietati fizice esentiale ale materialelor utilizabile la realizarea acoperirilor tribologice

Materialul	E – in GPa	H – in GPa	λ – in W/m.K	μ / COF (fata de otel)
Pb	16	-	35,3	0,43
Mg	45	-	156	-
Al	69	0,16 - 0,35	-	0,61- 0,47
Cu	110-128	0,343 - 0,369	401	0,53 - 0,36
Ni	170	0,638	91	0,64
Be	287	-	218	-
Ti	110.3	0,83 - 3,42	22	-
Zr	88	0,82 - 1,8	22,6	-
Nb	105	0,870 - 1,320	53,7	-
Si	130 - 185	-	-	-
Mo	329 - 330	1,4 - 2,74	138	-
W	400 - 410	3,43 - 4,6	174	-
Os	525 - 562	-	-	-
C-Diamant	1210	310	1000	0,1 - 0,15
C-Grafena	1000	-	500 - 600	-
C-Grafit	-	-	160 - 210	0,1
SiC	450	-	-	-
TiN	250 - 320	24 - 30	-	-
TiC	400 -450	30 - 32	-	-
ZrO2	110	13	2	-
TiO2	230 - 288	9,3 - 10,29	4,8 - 11,8	-
WC	450 - 650 (720)	2,1	80 - 100	0,4 - 0,6
MoS ₂	-	-	-	0,06 - 0,15
WS ₂	-	-	-	0,03 - 0,07
hBN	-	-	600	0,15 - 0,75
TiB ₂	510 - 550	-	25	-
Aliaj Cu-Sn (Bronz)	96 - 120	-	110	0,22
Aliaj Cu-ZN (Alama)	100 -125	-	109	0,3
Aliaje de Ti	105 - 120	-	-	-
Otel inox 304/316	189/193 - 205/210	-	16	-
CoCr	220 - 258	-	-	-
PTFE (Teflon)	0.4 - 0.552	-	-	0,04 - 0,2

Materiale utilizate in cadrul fazei

Tab. 1. Proprietățile Ti, TiB₂, WC, WS₂, TiN, B₄C

Materialul tintelor de pulverizare	E [GPa]	H [GPa]	λ [W/m.K]	μ/COF (fata de otel)	Date ale structurii nou create, tip HEM ₅		
					Elementul chimic	Structura cristalina	Raza atomica [pm]
Grupa Principala - 1							
WC	450 – 650	2,1	80-100	0,4-0,6	W	Cub cu fete centrate/ CFC	193
TiB ₂	510 - 550	33	25		Ti	hexagonal compact/ hcp	176
WS ₂	400 - 410	1	32 - 140	0,03-0,07	C	Hexagonal	67
Ti	110	0,83 - 3,42	22	0,4-0,6	B	Romboidal	87
					S	Ortorombic	88
					Date ale structurii nou create, tip HEM ₆		
Grupa Principala - 2							
B ₄ C	218-290	41-45	687		W	CFC	193
TiB ₂	510 - 550	33	25		Ti	hcp	176
WS ₂	400 - 410	1	32-140		C	Hexagonal	67
					B	Romboidal	87
					S	Ortorombic	88
TiN	250 - 320	31			N	-	56

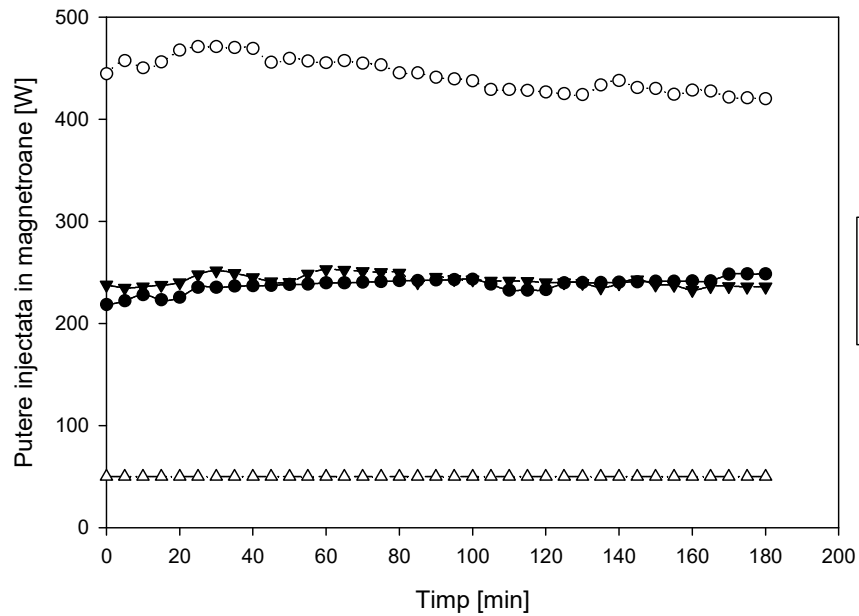
Parametrii tehnologici de proces utilizati pentru realizarea acoperirilor tribologice si grosimile masurate corespunzatoare acestor probe (*Calotest-UTBv*)

Tab. 2. Parametrii tehnologici (*puterea injectata in magnetroane*) utilizati si grosimile probelor realizate

Nr. Proba	Materialele depuse si puterile absorbite in procesul de pulverizare	Timp depunere [h]	Grosime (μm)
1	WC-30W + TiB2-30W + Ti-270W + WS2-100W	3,00	2
2	WC-60W + TiB2-180W + Ti-180W + WS2-100W	3,00	2,6
3	WC-120W + TiB2-270W + Ti-120W + WS2-100W	3,00	0,4
4	WC-180W + TiB2-180W + Ti-60W + WS2-100W	3,00	0,9
5	TiB2-30W + Ti-30W + WS2-110W	3,00	0,9
6	B4C-42W + TiN-60W	4,00	0,3
7	B4C-42W + TiN-60W + WS2-50W	2,50	1,2
8	B4C-42W + TiB2-90W + TiN-60W + WS2-50W	3,00	1,6
9	B4C-60W + TiB2-90W + TiN-60W + WS2-100W	3,00	2,6
10	B4C-xW + TiB₂-yW + TiN-zW + WS₂-100W	3,00	2,5
11	B4C-36W + TiB2-180W + TiN-36W + WS2-75W	3,00	2,2

Variatia in timp a puterii injectata in magnetrone

Proba 8



Parametrii tehnologici de depunere WS2 prin PM

Putere directa in descarcare: - 65 W

Tensiunea de autopolarizare a plasmei (DC BIAS): - 00 V

Valoare condensatori de adaptare a plasmei:

- CL=630 μ F; CT= 810 μ F

Rata de depunere

- Rdep = 0,50 \AA /s –cu senzorul 3

- Rdep = 0,37 \AA /s –cu senzorul 4

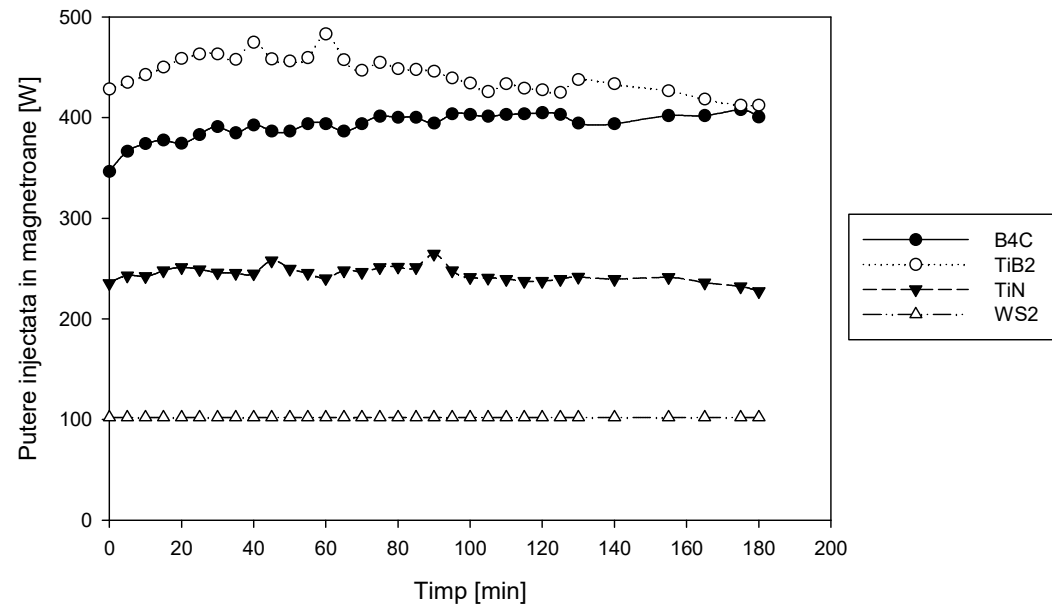
Gaz de lucru: Ar; $Q_{ar} = 100$ sccm

Temperatura de încălzire a substratului: 450 $^{\circ}$ C

Viteza de rotație a substratului: 20 rot / min

Variatia in timp a puterii injectata in magnetrone

Proba 9



Caracterizarea structurala si compositionala a straturilor subțiri tribologice multicomponent, cu compozitie constanta, obtinute prin pulverizare magnetron in c.c. si RF

- Pentru evaluarea compozitiei straturilor depuse s-a utilizat metoda: *Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectrometry/ SEM-EDS (IFIN-HH/DFNA)*
- Pentru evaluarea compoziției si grosimii straturilor depuse s-a utilizat metoda: *Rutherford Backscattering Spectrometry/ RBS (IFIN-HH/DFNA)* – erori mari la compozitie, din cauza grosimilor mari ale probelor (*pentru masuratori prin RBS*)

**Tab. 3. Rezultate privind compozitia materialelor depuse obtinute prin metoda SEM-EDS
(Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy)**

Materialele depuse si puterile absorbite in procesul de pulverizare	Timp de depunere [h]	Nr. Proba	Procentaj de atomi al Elementelor Chimice/EC de baza [%]							Alte EC			
			C	N	B	O	S	Ti	W	Ag	Al	P	Cu
WC-30W + TiB2-30W + Ti-270W + WS2-100W	3,00	1	21,96	19,63	?	20,34	11,01	15,64	11,41	-	-	-	-
WC-60W + TiB2-180W + Ti-180W + WS2-100W	3,00	2	21,80	23,26	?	15,51	12,87	13,83	12,59	0,14	-	-	-
WC-120W + TiB2-270W + Ti-120W + WS2-100W	3,00	3	19,31	22,50	?	15,56	15,86	12,77	13,73	0,27	-	-	-
WC-180W + TiB2-180W + Ti-60W + WS2-100W	3,00	4	35,43	21,28	?	8,85	7,19	8,78	18,47	-	-	-	-
TiB2-30W + Ti-30W + WS2-110W	3,00	5	34,97	-	?	15,98	22,95	4,07	21,78	0,25	-	-	-
B4C-42W + TiN-60W	4,00	6	-	15,01	?	26,84	0,00	57,11	-	-	0,05	-	-
B4C-42W + TiN-60W + WS2-50W	2,50	7	25,71	21,09	?	25,95	11,73	3,78	11,06	-	-	0,69	-
B4C-42W + TiB2-90W + TiN-60W + WS2-50W	3,00	8	22,35	18,32	?	29,76	11,39	9,07	9,11	-	-	-	-
B4C-60W + TiB2-90W + TiN-60W + WS2-100W	3,00	9	22,23	21,18	?	17,52	18,15	7,14	13,79	-	-	-	-
B4C-xW + TiB₂-yW + TiN-zW + WS₂-100W	3,00	10	26,59	20,72	?	11,69	17,49	11,04	12,09	-	-	-	0,39
B4C-36W + TiB2-180W + TiN-36W + WS2-75W	3,00	11	28,49	17,96	?	19,69	14,39	9,19	10,28	-	-	-	-
B4C-36W + TiB2-180W + TiN-36W + WS2-100W	2,00	12	24,85	18,43	?	15,26	19,33	9,62	12,51	-	-	-	-
B4C-36W + TiB2-180W + TiN-36W + WS2-30W	2,00	13	14,15	20,80	?	28,08	10,79	18,39	5,77	-	1,26	0,65	-
B4C-36W + TiB2-180W + TiN-36W	4,75	14	8,06		?	29,97	32,51	28,45	-	-	0,37	-	0,20

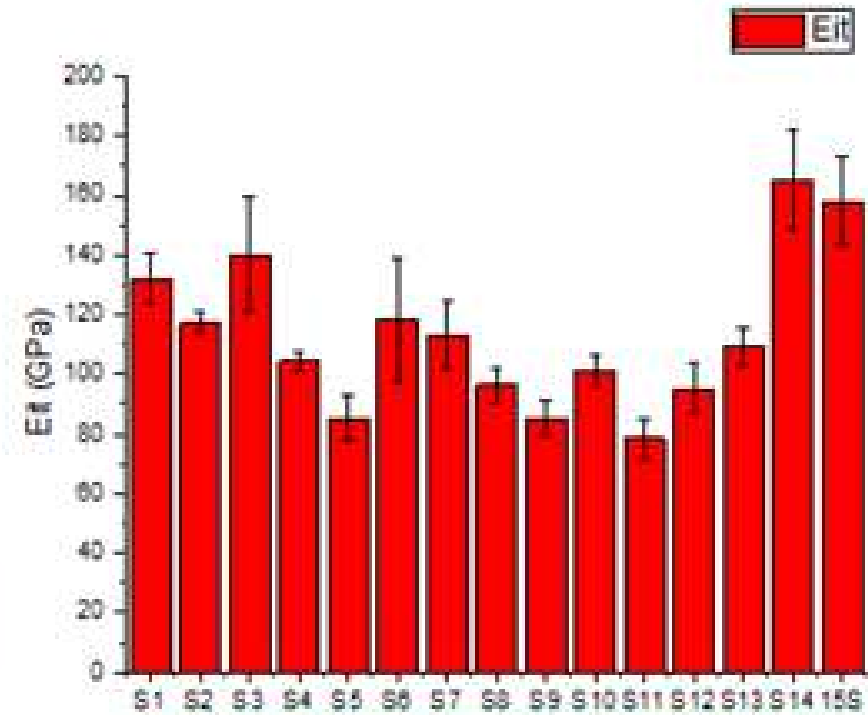
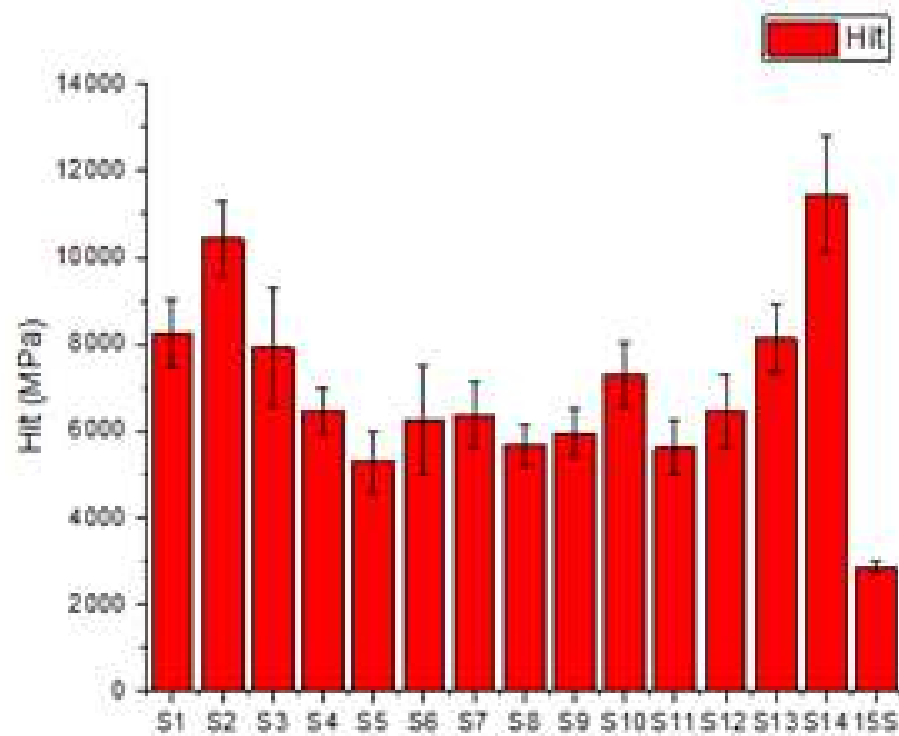
Proba Nr.	Formule Stoichiometrice in adancimea acoperiri	Grosimea
5	$W_{0.245}Ti_{0.06}B_{0.241}S_{0.225}C_{0.02}O_{0.12}N_{0.089}$	7555
9	$W_{0.185}Ti_{0.1}B_{0.231}S_{0.225}C_{0.02}O_{0.15}N_{0.089}$	10000
	$W_{0.17}Ti_{0.1}B_{0.234}S_{0.22}C_{0.02}O_{0.135}N_{0.121}$	4255
10	$W_{0.16}Ti_{0.11}B_{0.231}S_{0.25}C_{0.02}O_{0.14}N_{0.089}$	10000
	$W_{0.14}Ti_{0.11}B_{0.234}S_{0.25}C_{0.02}O_{0.125}N_{0.121}$	2600
	$W_{0.08}Ti_{0.11}B_{0.252}S_{0.19}C_{0.02}O_{0.277}N_{0.071}$	333
11	$W_{0.112}Ti_{0.11}B_{0.231}S_{0.1}C_{0.02}O_{0.287}N_{0.14}$	8800
	$W_{0.17}Ti_{0.11}B_{0.272}S_{0.07}C_{0.02}O_{0.217}N_{0.141}$	777
	$W_{0.1}Ti_{0.08}B_{0.254}S_{0.12}C_{0.02}O_{0.256}N_{0.17}$	3555
	$W_{0.074}Ti_{0.11}B_{0.272}S_{0.07}C_{0.02}O_{0.313}N_{0.141}$	3000
12	$W_{0.16}Ti_{0.11}B_{0.231}S_{0.25}C_{0.02}O_{0.14}N_{0.089}$	5780
	$W_{0.15}Ti_{0.11}B_{0.254}S_{0.25}C_{0.02}O_{0.095}N_{0.121}$	2755
	$W_{0.14}Ti_{0.11}B_{0.272}S_{0.19}C_{0.02}O_{0.197}N_{0.071}$	2111
13	$W_{0.051}Ti_{0.16}B_{0.304}S_{0.075}C_{0.02}O_{0.204}N_{0.186}$	6111
	$W_{0.048}Ti_{0.16}B_{0.304}S_{0.075}C_{0.02}O_{0.207}N_{0.186}$	4333
	$W_{0.043}Ti_{0.16}B_{0.304}S_{0.075}C_{0.02}O_{0.212}N_{0.186}$	2000
14	$W_{0.0}Ti_{0.22}B_{0.3}S_{0.01}C_{0.02}O_{0.25}N_{0.186}$	10000
	$W_{0.0}Ti_{0.12}B_{0.3}S_{0.01}C_{0.12}O_{0.25}N_{0.186}$	1755

Tab. 4. Rezultate RBS privind:
- Compozitia probelor
- Grosimea probelor

Caracterizarea mecanica si tribologica a **straturilor subțiri tribologice multicomponent, cu compozitie constanta, obtinute prin pulverizare magnetron in c.c. si RF**

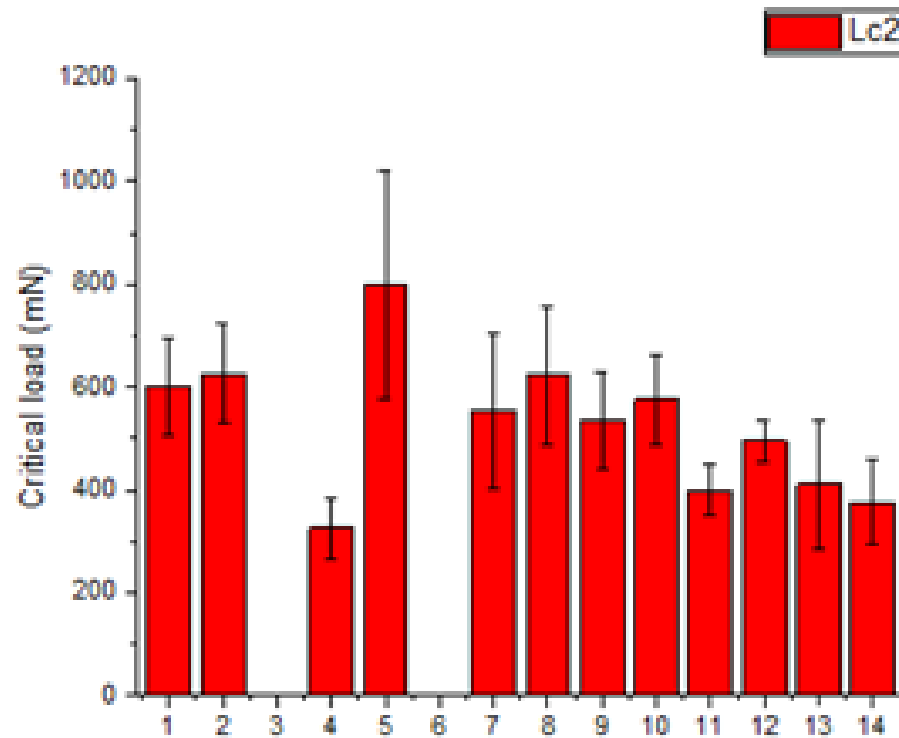
- Pentru evaluarea proprietatilor mecanice s-au utilizat metodele de: **indentare/ amprentare** (*pentru determinarea duritatii*), **scratch** (*pentru determinarea aderenței*) si metoda tribometrului/**Ball on Disk Tribometer** (*pentru evaluarea coeficientului de frecare si coeficientului de uzura*)_ (UTBv)
- Pentru masurarea grosimii s-a utilizat metoda zgarierii (UTBv)

Rezultatele testului de duritate (Hardness test)

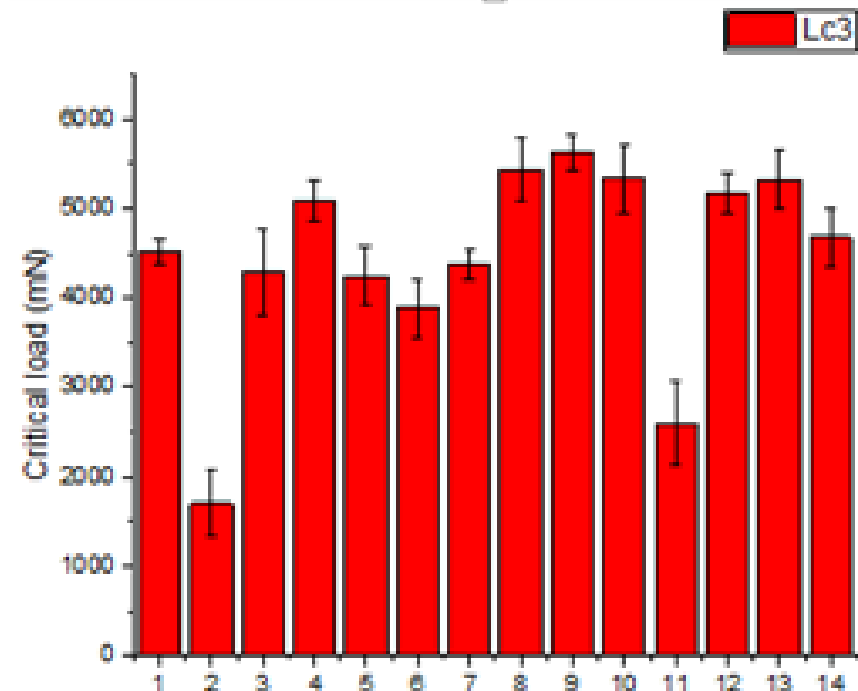


H_{it} si E_{it} sunt maxime la proba 14: B4C-36W + TiB2-180W + TiN-36W

Rezultatele testului de zgariere (Scratch test)



Variatia sarcinii critice 2 (delaminare partiala)



Variatia sarcinii critice 3 (delaminare totala)

Rezultatele testului de Tribometrie (Ball on Disk Tribometer Test)

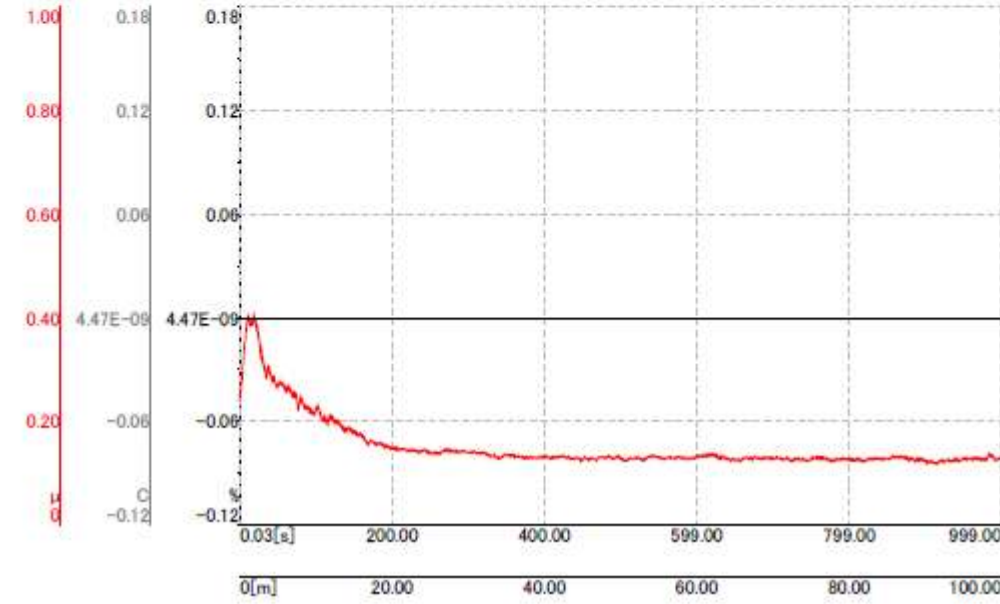
3

Tribo measurement1

Tribo parameters

Tribometer module / Version 4.4.K Acquisition - Radius : 3.00 [mm] - Lin. Speed : 10.00 [cm/s] - Normal load : 1.00 [N] - Stop condit. : 100.00 [m] - Effective Stop : Meters - Acquisition rate : 15.9 [hz]	Sample - Cleaning : etanol	Static partner - Coating : Al2O3 - Cleaning : etanol - Dimension : 6.00 [mm] - Geometry : Ball
Environment - Temperature : 0.00 [degC] - Humidity : 0.00 [%]		

Sample Worn track section : 0.0 um2 Young's modulus : 0.0 gpa Poisson ratio : 0.000	Static partner Worn cap diameter : 0.0 um Young's modulus : 0.0 gpa Poisson ratio : 0.000	Calculations Sample wear rate : 0 mm3/n/m Partner wear rate : 0 mm3/n/m Max Hertzian stress : 0 gpa
---	---	---



Tribometer1

Tribometer parameters

Tribometer module / Version 4.4.K

Acquisition

- Radius : 6.00 [mm]
- Lin. Speed : 10.00 [cm/s]
- Normal load : 1.00 [N]
- Stop condit. : 100.00 [m]
- Effective Stop : Meters
- Acquisition rate : 15.9 [hz]

Sample

- Cleaning : etanol

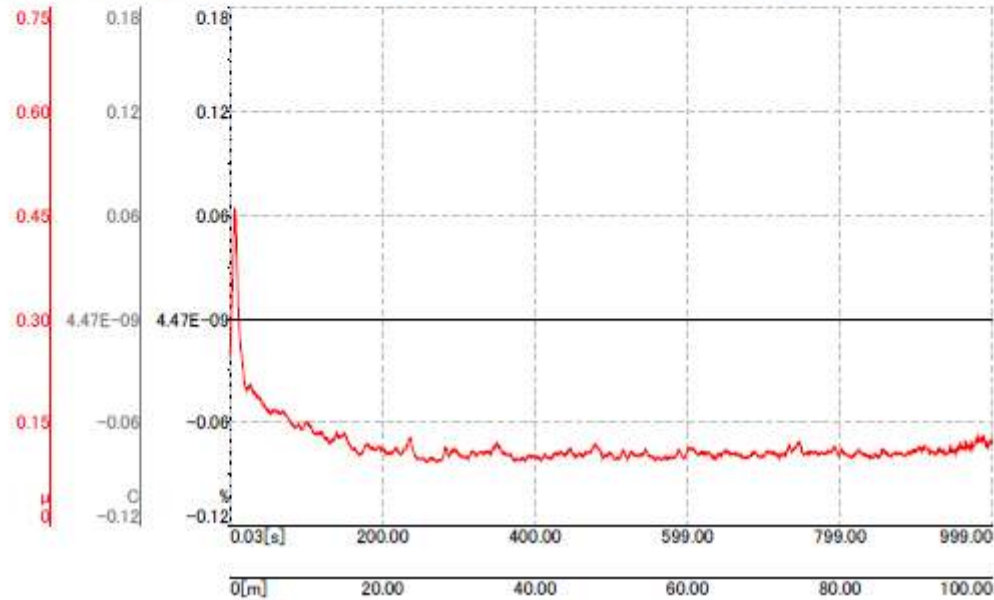
Static partner

- Coating : Al2O3
- Cleaning : etanol
- Dimension : 6.00 [mm]
- Geometry : Ball

Environment

- Temperature : 0.00 [<deg>C]
- Humidity : 0.00 [%]

Sample	Static partner	Calculations
Worn track section : 0.0 μm^2	Worn cap diameter : 0.0 μm	Sample wear rate : 0 $\text{mm}^3/\text{n/m}$
Young's modulus : 0.0 gpa	Young's modulus : 0.0 gpa	Partner wear rate : 0 $\text{mm}^3/\text{n/m}$
Poisson ratio : 0.000	Poisson ratio : 0.000	Max Hertzian stress : 0 gpa



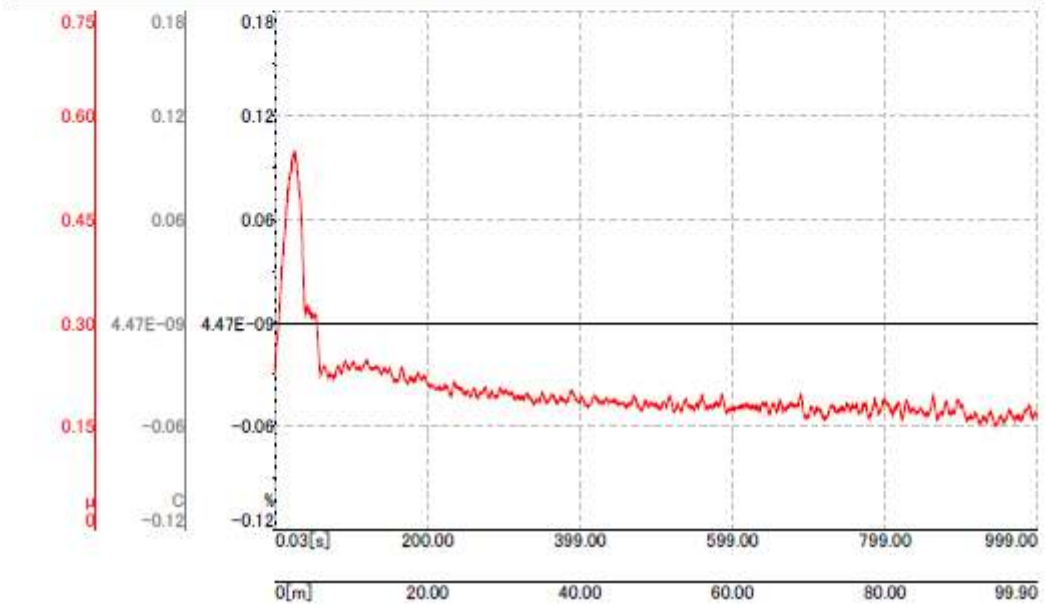
9

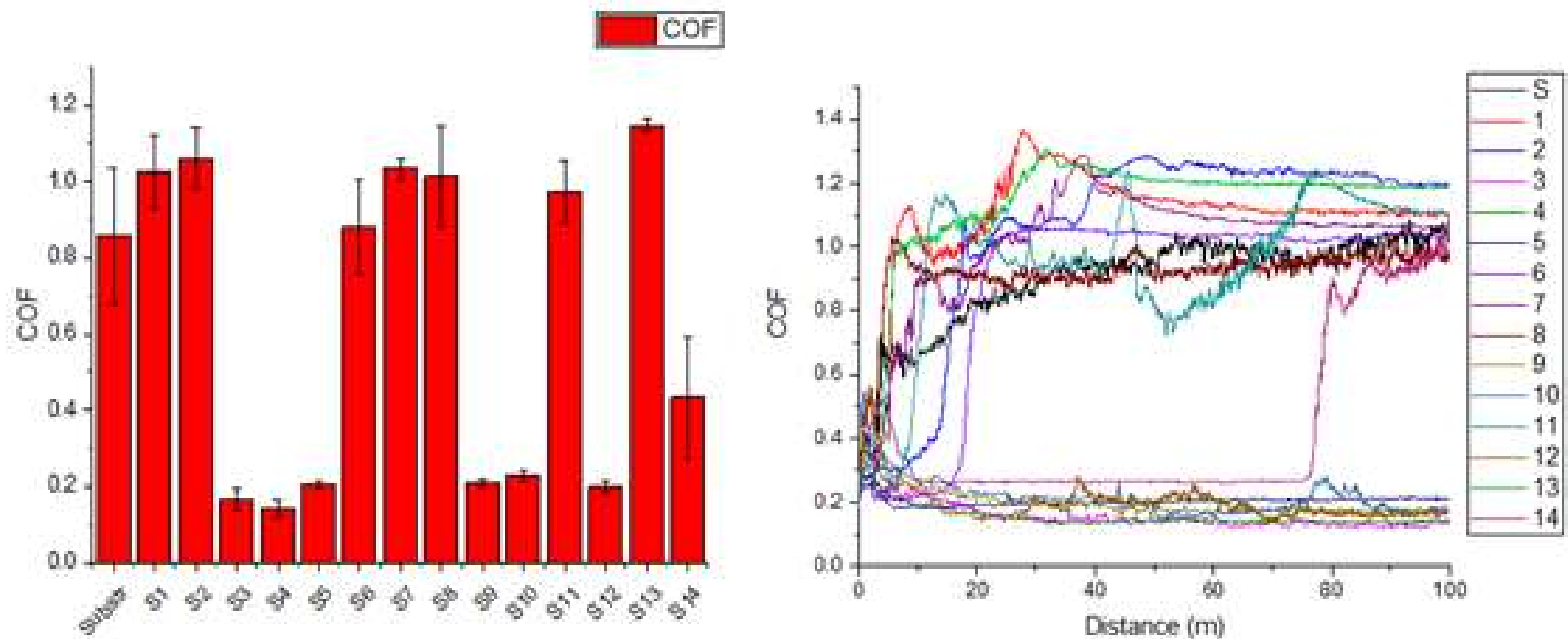
Tribo measurement1

Tribo parameters

Tribometer module / Version 4.4.K Acquisition - Radius : 11.00 [mm] - Lin. Speed : 10.00 [cm/s] - Normal load : 1.00 [N] - Stop condit. : 100.00 [m] - Effective Stop : Meters - Acquisition rate : 15.9 [hz]	Sample - Cleaning : etanol	Static partner - Coating : Al2O3 - Cleaning : etanol - Dimension : 6.00 [mm] - Geometry : Ball
Environment - Temperature : 0.00 [<deg>C] - Humidity : 0.00 [%]		

Sample Worn track section : 0.0 um2 Young's modulus : 0.0 gpa Poisson ratio : 0.000	Static partner Worn cap diameter : 0.0 um Young's modulus : 0.0 gpa Poisson ratio : 0.000	Calculations Sample wear rate : 0 mm3/n/m Partner wear rate : 0 mm3/n/m Max Hertzian stress : 0 gpa
---	---	---





Variatia Coeficientului de frecare mediu, pe 100m

Proba 3: **WC-120W + TiB₂-270W + Ti-120W + WS₂-100W**

Proba 4: **WC-180W + TiB₂-180W + Ti-60W + WS₂-100W**

Proba 5: **TiB₂-30W + Ti-30W + WS₂-110W**

Proba 9: **B₄C-60W + TiB₂-90W + TiN-60W + WS₂-100W**

Proba 10: **B₄C-xW + TiB₂-yW + TiN-zW + WS₂-100W**

Proba 12: **B₄C-36W + TiB₂-180W + TiN-36W + WS₂-100W**

Concluzii

Realizarea acoperirilor tribologice/ dure multicomponent:

- este o problema foarte complexa si multidisciplinara
- implica laboratoare de specialitate si bine dotate cu aparatura din domeniul fizicii, chimiei, stiintei materialelor, etc., pentru o caracterizare completa
- asigura dezvoltarea unei clase noi de materiale cu entropie ridicata (HEMs), care deja previzioneaza extinderea utilizarii materialelor nou create in conditii extreme de presiune si temperatura, ce nu pot fi suportate de materialele actuale (elemente chimice din TP-E, aliaje, compusi intermetalici)
- este o preocupare majora a cercetarilor din intreaga lume
- activitatea de cercetare in acest domeniu trebuie continuata

► 1 Cerere de Brevet inregistrata la OSIM

▣ [Cerere de Brevet de Inventie A00167/09.03.2016](#)

• *Procede, materiale, criterii de alegere a materialelelor și principii de optimizare, pentru realizarea acoperirilor tribologice cu structură repetitivă și compoziție modulată*

► 1 lucrare in pregatire cu UTBv pentru 2021 – pe baza rezultatelor actuale si viitoare

MULȚUMESC