

**Contractor: Institutul National de Cercetare-Dezvoltare
pentru Fizica si Inginerie Nucleara "Horia Hulubei"**

Cod fiscal : RO3321234 (anexa la procesul verbal de avizare interna nr.)

De acord,
DIRECTOR GENERAL
Dr. Nicolae Marius Marginean
Avizat,
DIRECTOR DE PROGRAM
Dr. Mihai Radu

RAPORT DE ACTIVITATE AL FAZEI

Contractul nr.: 10N/2019

Proiectul: PN 19 06 01 03

Activitati de cercetare si dezvoltare legate de studiul materiei in conditii extreme de temperatura si presiune si structura nucleara exotica

Faza: nr. 7

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

Termen de încheiere a fazei: 30.07.2021

1. Obiectivul proiectului:

Cercetari teoretice si experimentale in descrierea materiei subatomice.

2. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului:

Realizarea de acoperiri tribologice/ dure multicomponent cu structura de strat unic si compozitie constanta

3. Obiectivul fazei:

Realizarea de probe optimizate cu acoperiri tribologice uscate, cu structura de strat unic si compozitie constanta si evaluarea proprietatilor structurale si compositionale (*folosind testele SEM si RBS, dezvoltate in IFIN-HH/DFNA*) precum si a proprietatilor mecanice si tribologice (*folosind testele de: zgariere/ Scratch Test, Duritate/ Hardness Test si evaluare tribologica/ Pin or Ball Tribometer Test*) ale acestor probe.

4. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului fazei: Evaluarea caracteristicilor morfologice si compozitionale ale probelor realizate in Partea I a fazei de executie; Selectarea a 3 probe cu compozitie pseudo-cuaternara, realizate in Partea I a fazei de executie cu cele mai bune caracteristici tribologice (COF cat mai scazut) si realizarea de noi probe prin modificarea parametrilor tehnologici de realizare a acestora, pentru imbunatatirea pe cat posibil a caracteristicilor mecanice si tribologice optimizarea si tehnologiei de realizare; Prezentarea caracteristicilor morfologice, compozitionale, mecanice si tribologice pentru proba selectata/ optimizata.

5 Rezumatul fazei: (maxim 5 pagini)

a. Realizarea acoperirilor tribologice multicomponent si selectarea a 3 probe cu compozitie pseudo-cuaternara, realizate a in Partea I a fazei de excutie, cu cele mai bune caracteristici tribologice (COF cat mai scazut).

In acord cu Brevetul de Inventie RO 128094/ 2014 si Cererea de Brevet de Inventie/CBI, inregistrata la OSIM cu nr. A/00167/ 09.04.2016 – ale autorilor: Alice-Ortansa Mateescu si Gh. Mateescu), materialele utilizate la realizarea acoperirilor tribologice trebuie sa indeplineasca partial sau total, (in functie de conditiile concrete ale mediului de lucru) urmatoarele 6 caracteristici esentiale, ce definesc si caracterizeaza acoperirile tribologice:

1. Coeficient de frecare scazut (previzionat de COF al materialelor utilizate si de combinarea sinergica a proprietatilor materialelor utilizate, conform CBI 00167/2016 in cazul acoperirilor cu superstructuri nanostructurate, adica in super-nano-structuri cu grosimi mai mici de 10 nm)
2. Duritate ridicata (previzionat de parametrul H al materialelor utilizate si de combinarea sinergica a proprietatilor materialelor in super-nano-structuri)
3. Tenacitate ridicata (previzionata de parametrii σ_r , E si H ai materialelor utilizate si de combinarea lor sinergica in super-nano-structuri)
4. Aderență bună la substrat si coeziune ridicata intre straturi (previzionata de χ -Electronegativitatea materialelor utilizate, dar si de parametrii procesului tehnologic)
5. Conductivitate termică ridicată (previzionata de **coeficientul de conductie termica- λ** al materialelor utilizate si de combinarea lor sinergica, in super-nano-structuri);
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).

Pentru o evaluare cat mai corecta a calitatii acoperirilor tribologice trebuie sa se tina cont atat de cei 2 **parametrii tribologici** (COF si k) (obtinuti prin testul de tribologie), cat si de cei 4 **parametrii mecanici ai acoperirii**, prezentati si definiti sintetic mai jos:

1. **Coeficientul de frecare** (Coefficient of friction - **COF/ μ**), determinat prin testul tribometric (Pin/ball-on disk), este adimensional si in micro-tribologie reprezinta o masura a raportului dintre forta de tractiune si forta de frecare (respectiv fortele de abraziune si de adeziune in nano-tribologie) ce se opune miscării unui obiect aflat in contact cu o suprafata. Pentru acoperirile tribologice uscate, COF trebuie sa aibe valori mai mici de 0,2, iar in literatura de specialitate se gasesc valorile acestui coeficient de frecare fata de otel, pentru majoritatea elementelor chimice si compusilor chimici utilizabili in astfel de scopuri.
2. **Coeficientul de uzura-k** (Wear Coefficient), exprimat in **mm³/Nm**, reprezinta cantitatea de material indepartat prin testul tribometric (Pin/ball on disk tribometer) si ste puternic influentat de duritatea materialului (H), rezistenta la rupere (σ_r) si de tenacitatea acestuia (parametri: E; H/E; H³/E²)
3. **Aderenta la substrat si coeziunea dintre straturi** – este determinata uzual prin testul de zgariere (Scratch Test) si este redata de sarcinile critice **L_{C1}, L_{C2} si L_{C3}**, ce reprezinta fortele (masoarate in Newton) la care apar: Prima fisura (L_{C1}); Prima delaminare (L_{C2}); Exfoliere a mai mult de 50% din strat (L_{C3}). Aderenta la substrat si coeziunea dintre straturi este puternic influentata de: Rezistenta la rupere, Parametrul chimic denumit electronegativitatea (χ) al elementelor chimice din compozitia materialelor de depunere/substratului, gazelor de proces /reziduale, ce determina tipul de legaturi chimice (intramoleculare: covalente, metalice, ionice; intermoleculare sau de dispersie: van der Waals, interactii de tip ion-dipol, ion-

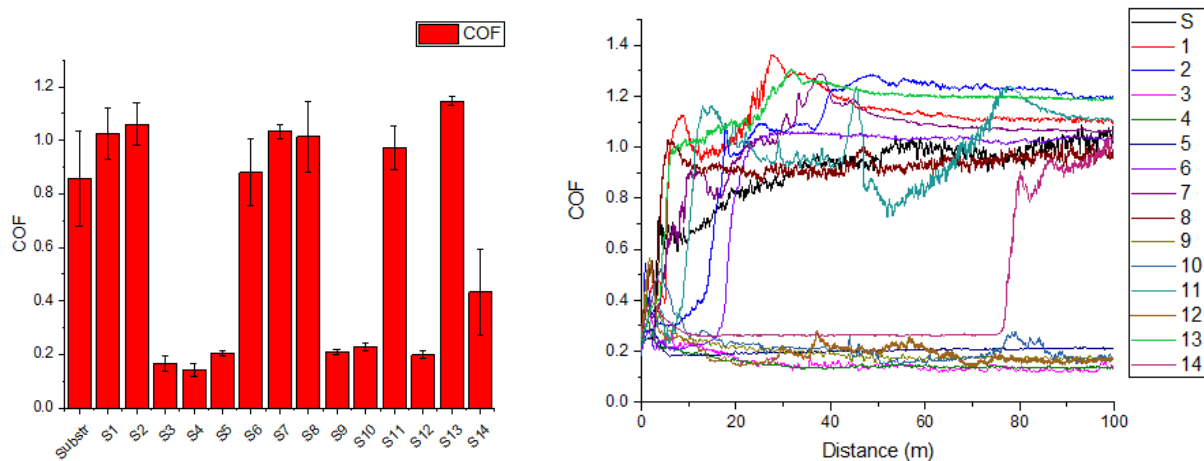
dipol indus), ce se creeaza atat la interfata strat depos-substrat, cat si in compozitia materialului de depunere, cu producerea de compusi chimici/intermetalici sau solutii solide.

4. **Duritatea - H**, 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 (cand $a = 1/2$ din diagonala amprentei, $\alpha_0=2$),
5. **Coeficientul/ modulul de elasticitate/ Young - E** (in GPa), definit de legea Hooke pentru curba de deformare elastica la alungire/ tractiune a unui material ca fiind raportul dintre efortul unitar de alungire/ intindere/ tractiune (σ_{tr} =tensile stress F/S) si alungirea relativa la tractiune (ϵ_{tr} = tensile strain=(L_0-L)/ L_0), este determinat uzual prin testul de determinare a duritatii prin indentare (*Hardness Indentation Test*)
6. **Tenacitatea (toughness = K_c) sau rezistenta la fracturare**, este data de relatia: $K_c = \alpha_1(E/H)^{1/2}(P/c^{3/2})$, unde: P=sarcina de deformare; c= dimensiunea (L) 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). **Tenacitatea ridicata**, exprima rezistenta acoperirii la: deformare elastica, elasto-plastica si rupere, respectiv abilitatea materialului de a absorbi energie si de a se deforma plastic fara a se fractura. O acoperire tenace trebuie sa aiba valori cat mai ridicate pentru: modul de elasticitate (**E**); rezistenta la rupere (**σ_r**); indicii de elasticitate (**H/E**) si plasticitate (**H^3/E^2**).

La selectarea materialelor pentru realizarea straturilor subtiri tribologice din faza precedenta s-a tinut cont de toate elementele prezentate anterior si s-au selectat 2 grupe de materiale cu caracteristici mecanice si tribologice de top, din care s-au realizat 14 probe care au fost testate si evaluate din punct de vedere mecanic si tribologic in faza anterioara.

Din Figura 1 se observa ca 3 probe din Grupa 1 (S3, S4 si S5 din WC+TiB2+Ti+WS2) si 3 probe din Grupa 2 (S9, S10 si S12 din B4C+TiB2+TiN+WS2) prezinta coeficienti de frecare foarte redusi (sub 0,2) pe intreaga durata a testului tribologic, care a avut o distanta totala de alunecare (sliding distance) de 100 m.

Am ales pentru optimizare grupa a 2-a de materiale (respectiv probele S9, S10 si S12), pentru care am dispus de tinte de pulverizare pentru efectuarea tuturor probelor din aceasta etapa.



a) Valoarea COF

b) Variatia COF cu distanta de alunecare

Fig. 1. Rezultatele testului de tribometrie (partea I)

b. Parametrii tehnologici si structura straturilor pentru realizarea depunerilor la probele selectate pentru optimizare si la probele realizate in cadrul acestei faze

Tab. 1. Parametrii tehnologii de realizare a probelor si structura straturilor de acoperire

Tip de proba	Nr. Proba	Tipul de strat, Structura si Compozitia stratului depus (Materialele depuse si puterile absorbite in procesul de pulverizare)	Timp depunere [h]
Selectate pentru optimizare	9	Strat unic cu compozitie constanta B4C/G1-60W + TiB2/G2-90W + TiN/G4-60W + WS2/G3-100W	3,00
	10	Multistrat din 8 pachete repetitive cu compozitie modulata in pachet [(B4C-24W + TiB2-240W + TiN-24W + WS2-100W) -5 minute + (B4C-36W + TiB2-180W + TiN-36W + WS2-100W) - 5 minute + (B4C-348W + TiB2-120W + TiN-72W + WS2-100W) - 5 minute]	3,00
	12	Strat unic cu compozitie constanta B4C-36W + TiB2-180W + TiN-36W + WS2-100W	2,00
Optimizate	15	Strat unic cu compozitie constanta B4C-36W + TiB2-60W + TiN-36W + WS2-60W	3,00
	16	Strat unic cu compozitie constanta B4C-36W + TiB2-60W + TiN-36W + WS2-80W	3,00
	17	Strat unic cu compozitie constanta B4C-36W + TiB2-60W + TiN-36W + WS2-120W	3,00
	18	Strat unic cu compozitie constanta B4C-36W + TiB2-180W + TiN-36W + WS2-120W	3,00
	19	Multistrat din 12 pachete identice si repetitive, cu compozitie modulata in pachet Pachet: [(B4C-36W + TiB2-180W + TiN-36W + WS2-120W)/-5 minute + (B4C-36W + TiB2-120W + TiN-36W + WS2-80W) - 5 minute + (B4C-36W + TiB2-60W + TiN-36W + WS2-40W) - 5 minute]	3,00
	20	Multistrat din 12 pachete identice si repetitive, cu compozitie modulata in pachet Pachet: [(B4C-36W + TiB2-180W + TiN-36W + WS2-40W)/-5minute + (B4C-36W + TiB2-180W + TiN-36W + WS2-80W)-5minute + (B4C-36W + TiB2-180W + TiN-36W + WS2-120W)]-5minute]	3,00

c. Evaluarea si prezentarea caracteristicilor compozitionale, mecanice si tribologice ale tuturor probelor realizate in aceasta faza

c1. Caracterizarea structurala si compozitionala a straturilor subtiri depuse

In Tabelul 1 au fost prezentate caracteristicile tehnologice de proces si structura straturilor selectate pentru optimizare precum si a celor noi, realizate in aceasta etapa, iar in Tabelul 2 si Tabelul 3 sunt prezentate rezultate privind compozitia si structura straturilor depuse, obtinute prin metoda SEM-EDS (Tabel 2), respectiv prin metoda RBS (Tabel 3).

Tabel 2. Rezultatele evaluarii SEM-EDS

Element chimic	Substrat	Proba 9	Proba 10	Proba 12	Proba 15	Proba 16	Proba 17	Proba 18	Proba 19	Proba 20
C	18,11	27,74	23,73	28,3	26,58	31,42	32,96	25,26	28,05	24,27
N		17,85		17,65	16,82	14,54	15,45	21,77	17,95	17,97
O	0,76	18,61	14,23	15,9	27,2	18,66	15,95	20,14	19,94	12,67
Al							0,95	0,3	0,47	0,44

Si	81,13		42,84							
S		16,85	8,25	17,4	13,23	16,66	16,65	14,55	15,7	20,25
Ti		6,5	5,7	8,65	4,04	3,89	2,8	6,13	6,44	10,2
W		12,45	5,25	12,1	12,13	14,83	15,24	11,85	11,45	13,02
Fe										1,18
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100

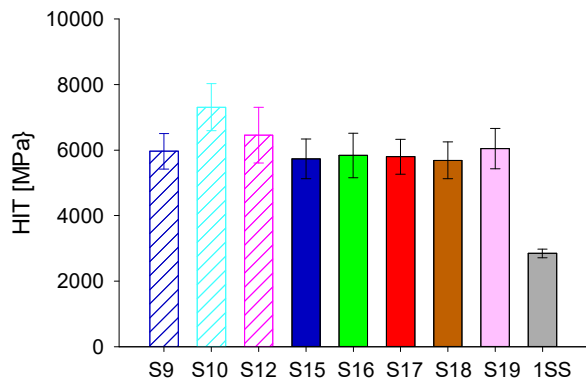
Analizand datele prezentate in tabel se constata ca prin metoda Scanning Electron Microscopy with Energy Dispersive Spectroscopy/SEM-EDS, elementul chimic Bor nu a putut fi detectat, desi acesta exista in cantitati suficient de mari asa cum rezulta si din analizele Rutherford Backscattering Spectroscopy/ RBS, prezentate sintetic in Tabelul 3, in care sunt redade formulele de compozitie stoechiometrica in adancimea stratului si grosimile in numar de straturi atomice.

Tabel 3 – Rezultatele evaluarii RBS

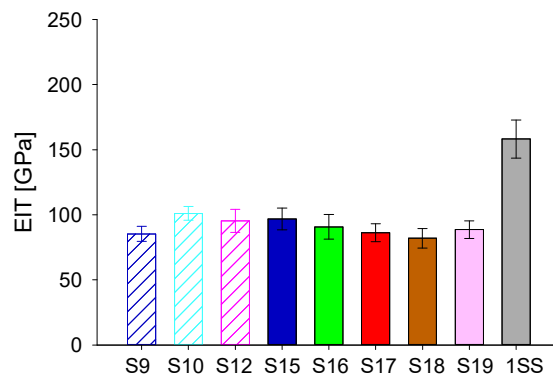
Proba Nr.	Formule Stoechiometrice in adancimea acoperirii	Grosimea - TFU
9	$W_{0.185}Ti_{0.1}B_{0.231}S_{0.225}C_{0.02}O_{0.15}N_{0.089}$	10000
	$W_{0.17}Ti_{0.1}B_{0.234}S_{0.22}C_{0.02}O_{0.135}N_{0.121}$	4255
10	$W_{0.16}Ti_{0.11}B_{0.231}S_{0.25}C_{0.02}O_{0.14}N_{0.089}$	10000
	$W_{0.14}Ti_{0.11}B_{0.234}S_{0.25}C_{0.02}O_{0.125}N_{0.121}$	2600
	$W_{0.08}Ti_{0.11}B_{0.252}S_{0.19}C_{0.02}O_{0.277}N_{0.071}$	333
	$W_{0.17}Ti_{0.11}B_{0.272}S_{0.07}C_{0.02}O_{0.217}N_{0.141}$	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
15	$W_{0.16}Ti_{0.1}S_{0.17}Al_{0.01}O_{0.34}N_{0.03}C_{0.04}B_{0.15}$	4500
	$W_{0.128}Ti_{0.02}S_{0.15}Al_{0.01}O_{0.44}N_{0.03}C_{0.04}B_{0.182}$	4000
16	$W_{0.19}Ti_{0.04}S_{0.22}Al_{0.05}O_{0.25}N_{0.03}C_{0.06}B_{0.16}$	4000
	$W_{0.19}Ti_{0.04}S_{0.22}Al_{0.05}O_{0.25}N_{0.03}C_{0.04}B_{0.18}$	4000
	$W_{0.18}Ti_{0.04}S_{0.18}Al_{0.05}O_{0.32}N_{0.03}C_{0.04}B_{0.16}$	2000
17	$W_{0.2}Ti_{0.05}S_{0.22}Al_{0.05}O_{0.23}N_{0.03}C_{0.09}B_{0.13}$	4000
	$W_{0.21}Ti_{0.07}S_{0.22}Al_{0.05}O_{0.22}N_{0.03}C_{0.04}B_{0.16}$	4000
	$W_{0.2}Ti_{0.05}S_{0.18}Al_{0.09}O_{0.28}N_{0.03}C_{0.04}B_{0.13}$	7000
18	$W_{0.14}Ti_{0.05}S_{0.17}Al_{0.05}O_{0.24}N_{0.03}C_{0.17}B_{0.15}$	8000
	$W_{0.15}Ti_{0.07}S_{0.22}Al_{0.01}O_{0.3}N_{0.03}C_{0.04}B_{0.18}$	6000
	$W_{0.145}Ti_{0.05}S_{0.18}Al_{0.01}O_{0.365}N_{0.03}C_{0.04}B_{0.18}$	7500
19	$W_{0.14}Ti_{0.08}S_{0.21}Al_{0.01}O_{0.25}N_{0.03}C_{0.08}B_{0.2}$	8000
	$W_{0.13}Ti_{0.06}S_{0.15}Al_{0.01}O_{0.39}N_{0.03}C_{0.04}B_{0.19}$	6500

c2. Caracterizarea mecanica si tribologica a straturilor depuse

Pentru caracterizarea functionala (*meccanica si tribologica*) s-au folosit echipamentele specializate pentru determinarea: duritatii (*Hardness Test*), aderenței (*Scratch Test*) si a coeficientului de frecare/COF (*Tribometer Test*), existente la Univesitatea Transilvania din Brasov, iar rezultatele testelor sunt prezentate sintetic in figurile de mai jos.

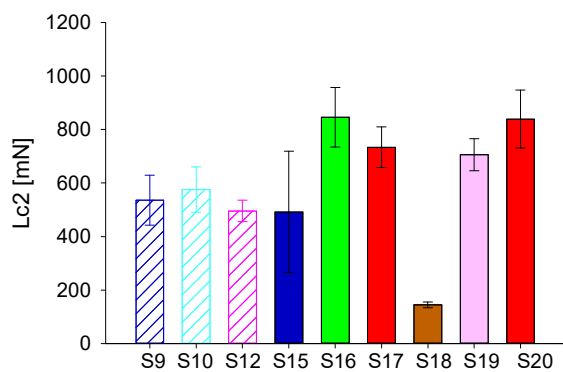


a) Valoarea duritatii

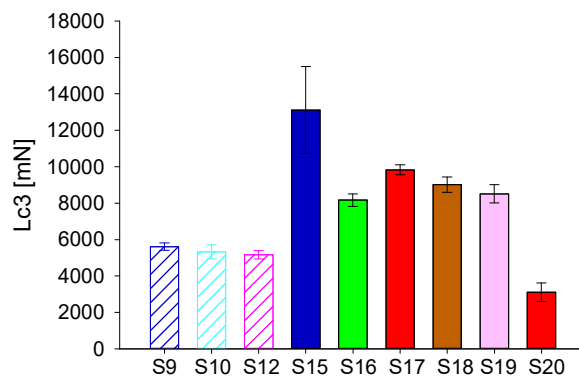


b) Valoare modulului de elasticitate

Fig. 2. Rezultatele testului de duritate (*Hardness Test*)

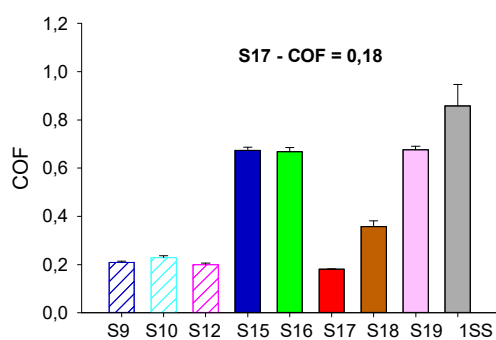


a) Valoarea sarcinii critice 2 (delaminare partiala)

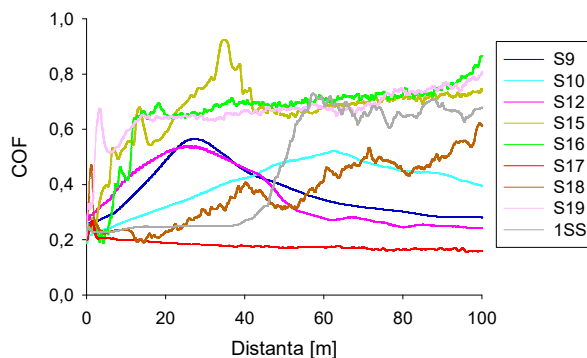


b) Valoarea sarcinii critice 3 (delaminare totala)

Fig. 3. Rezultatele Testului de zgarere (*Scratch Test*)



a) Coeficientul mediu de frecare



b) Variatia COF cu distanta de alunecare

Fig. 4. Rezultatele testului de Tribometrie (*Ball on Disc Tribometer Test*)

6. Rezultate, stadiul realizării obiectivului fazei, concluzii și propuneri pentru continuarea proiectului (se vor preciza stadiul de implementare a proiectului, gradul de indeplinire a obiectivului cu referire la tintele stabilite si indicatorii asociati pentru monitorizare si evaluare).

Faza constituie o noua etapa dintr-un program complex de cercetare aplicativa privind dezvoltarea tehnologiilor de realizare a acoperirilor lubrifiante uscate nanostructurate (*Nanostructured Dry Lubricant Coatings*), initiat de DFH din cadrul IFIN-HH si avand ca parteneri pentru caracterizarea acoperirilor, laboratoare specializate din: IFIN-HH, UTBv, UB, INCDFM, INFLPR si ICPE-CA.

Obiectivul fazei proiectului a constat in realizarea, caracterizarea si optimizarea straturilor subtiri depuse prin pulverizare magnetron in curent continu si radio frecventa si caracterizarea structurala, compositionala si functionala a acoperirilor tribologice obtinute prin depunerea simultana a mai multor materiale compuse, cu caracteristici mecanice, termice si tribologice de top, in vederea imbunatatirii caracteristicilor tribologice ale acestora (COF sub 0,2).

S-au realizat si optimizat in premiera acoperiri tribologice multicomponent din patru materiale compuse (*Grupa-1: WC, TiB₂, WS₂ si Ti si Grupa 2: B₄C, TiB₂, WS₂ si TiN*), ce au prezentat in final un COF mai mic de 0,2 si care va permite deschiderea unui domeniu nou de cercetare-dezvoltare pentru Romania si anume realizarea unei clase noi de materiale cu entropie ridicata, care sa raspunda conditiilor extreme de temperatura si presiune, mai bine decat materiale clasice, solicitate de economia mondiala in plina dezvoltare si expansiune.

Rezultatele obtinute in cadrul acestui proiect urmeaza a se disemina prin realizarea in comun cu partenerii de la UTBv si din DFNA al IFIN-HH, in cadrul unei lucrari stiintifice ce se va publica la o conferinta internationala si/sau intr-o revista cotate ISI si vor permite colectivului implicat in proiect sa participe la proiecte internationale

Tinand cont de complexitatea si noutatea tematicii abordate, de colaborarea fructuasa dintre entitatile de cercetare, de complementaritatea echipei de cercetare, precum si de indeplinirea obiectivului prezentei faze, se impune continuarea acestor cercetari in fazele ulterioare ale proiectului, in vederea cresterii performantelor acoperirilor tribologice pentru extinderea potentialului de aplicabilitate industrial.

Responsabil proiect
Prof. Dr. Mihai Petrovici