

Contractor: IFIN-HH
Cod fiscal : RO 3321234

Anexa 10 la Contract nr. 21N/2023
(anexa la procesul verbal de avizare interna nr. 1500/12.09.2024)

De acord,
DIRECTOR GENERAL
Dr. Nicolae Marius Mărginean



Avizat,
DIRECTOR DE PROGRAM
Dr. Mihai Radu

RAPORT DE ACTIVITATE AL FAZEI

Contractul nr.: 21N/01.01.2023

Proiectul: PN 23 21 01 03

Cercetare fundamentala a dinamicii si structurii materiei nucleare pe domenii largi de temperatura, presiune, densitati de energie si cercetare aplicativa a straturilor subtiri.

Faza: Nr. 3

Tehnologie de realizare a acoperirilor cu proprietati functionale imbunatatite, cu structura de strat unic, pe baza de materiale

Termen de încheiere a fazei: 12.09.2024

1. Obiectivul proiectului:

Dezvoltarea activitatilor de cercetare fundamentala in fizica atomica si nucleara si domenii conexe

2. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului:

Realizarea de acoperiri cu proprietati functionale imbunatatite, cu structura de strat unic, pe baza de materiale lubrifiante de top si de un material metalic

3. Obiectivul fazei:

Imbunatatirea proprietatilor mecanice, tribologie si anticorozive ale straturilor subtiri depuse prin pulverizare magetron dintr-un material lubrifiant de top dopat cu un material metalic

4. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului fazei:

Realizarea de acoperiri cu proprietati functionale imbunatatite, cu structura de strat unic, pe baza de materiale lubrifiante de top (WS₂) si de un material metalic cu proprietati anti-corozive/ mecanice, tratate si netratate in plasma de azot. Evaluarea caracteristicilor morfologice, compositionale si functionale (anticorozive, mecanice si tribologice) ale probelor realizate. Analiza comparativa a rezultatelor obtinute.

5. Rezumatul fazei: (maxim 5 pagini)

S-a pornit de la materialele existente in laborator si de la caracteristicile acestora, care prezentau interes pentru activitatile desfasurate. S-a ales WS_2 datorita caracteristicilor sale foarte bune din punct de vedere al lubrifierii uscate, fiind si un material mult mai putin studiat si utilizat in comparatie cu MoS_2 , care are proprietati similare dar usor inferioare WS_2 -ului. Uniditatea si temperara ridcate deterioreaza in sa calitatea acoperirilor cu WS_2 scazand performatele acestora. Doparea cu diverse metale (cum ar fi Ti, Ni, Cu, Al, Au) reprezinta o metoda de imbunatatire a proprietatilor mecanice, tribologice si de rezistenta la oxidare a straturilor subtiri de WS_2 . Ta este un metal refractar rar, care pe langa alte proprietati ce-i asigura utilizare in diverse domenii, prezinta si o buna rezistenta la coroziune, si pentru aceasta proprietate a fost ales ca dopant al WS_2 , in vederea imbunatatirii proprietatilor mecanice, tribologice si anticorozive ale straturilor subtiri depuse prin pulverizare magnetron.

Pentru fiecare tip de strat subtire au fost depuse mai multe probe pentru toate investigatiile pe care ni le-am propus. S-a folosit Si pentru evaluarea depunerilor prin RBS si Inox 304 pentru celelalte investigatii. Avand nevoie de diferite dimensiuni specifice fiecarui echipament de caracterizare, s-a folosit, pe langa substratul cumparat déjà slefuit cu rugozitate de maxim 50 Å, si substraturi slefuite manual pe platforma, in INFLPR si INCDFM. In cazul acestor substraturi rugozitatea a fost chiar mai mica pe suprafetele masurate, dar se pare ca pe intrega suprafata a unui substrat nu a prezentat o uniformitate prea buna. In Figura 1 sunt prezentate imagini ale probelor realizate cu cea mai mare concentratie de Ta si investigatiile care au fost facute pe aceste probe.

Toate probele au fost depuse in acelaesi conditii de lucru. Camera tehnologica a fost vidata de fiecare data pana in domeniul 10^{-6} mbar, s-a introdus apoi argon ca gaz de bombardare a tintelor in pocesul de pulverizare magnetron standard la un debit de 100 sccm, iar presiunea de lucru s-a mentinut constanta in timpul procesului de depunere la valoarea de $1,1-1,2 \times 10^{-3}$ mbar. Temperatura de incalzire a port-substratului a variat usor, valoarea medie fiind sub 450°C . Au fost depuse mai multe probe, avand compozitia WS_2 dopat cu Ta, pastrand aceeasi putere injectata de 100 W in tinta de WS_2 (prin sursa de RF) si modificand-o pe cea injectata in tinta de Ta (prin sursa de c.c). Avand in vedere ca sursa RF este prevazuta si cu o boxa de adaptare care asigura mentinerea constanta a puterii absorbite de tinta de WS_2 , aceasta a fost constanta in timpul procesului de depunere in timp ce, puterea absorbita de tinta de Ta prin sursa de c.c a variat usor, variatii mai mari inregistrand odata cu cresterea concentratiei de Ta, din cauza incalzirii tinteii ca urmare a cresterii puterii in magnetron. Parametrii procesului de depunere pentru fiecare proba sunt mentionati in Tabelul 1, iar in Figura 12 este prezentata variatia in timp a puterii abosorite in tinta de Ta.

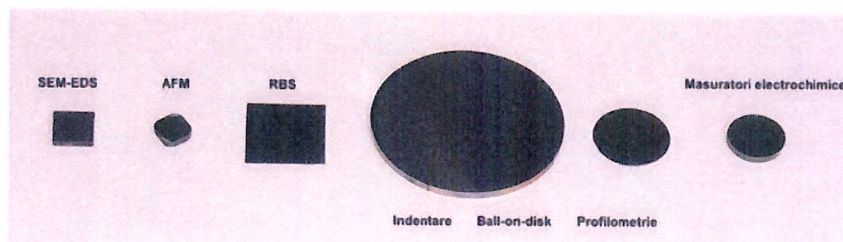


Figura 1 – Probe depuse cu WS_2 dopat cu 12% Ta

Proba	Puterea injectată în tîntă de Ta [W]	Puterea absorbită de tîntă de Ta [W]	Procent Ta rezultat în stratul subțire [%]
WS ₂	0	0	0
WS ₂ - Ta 0,2%	12	4,16	0,2
WS ₂ - Ta 2,5%	24	9,35	2,5
WS ₂ - Ta 6%	36	13,40	6
WS ₂ - Ta 12%	60	25,14	12,7

Tabelul 1 - Parametrii procesului de depunere

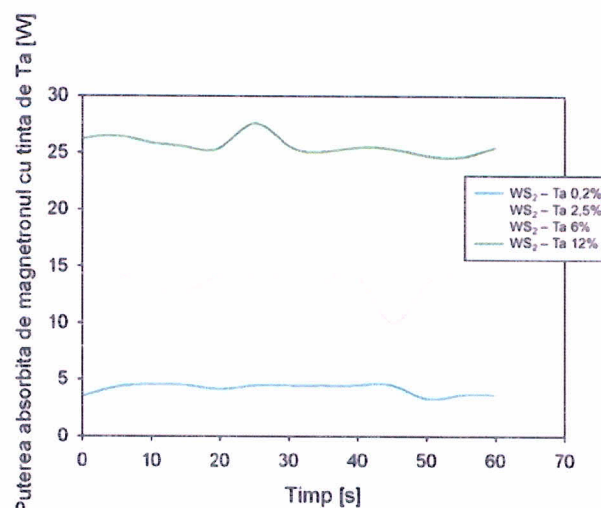


Figura 2 - Variația în timp a puterii absorbite în tîntă de Ta

Pe substratul utilizat (*Inox 304*) tratarea în plasmă de azot în vid nu a adus modificări notabile asupra caracteristicilor funcționale măsurate, probabil din cauza durității ridicate a substratului. În viitor se are în vedere utilizarea ca substrat de depunere și a altor tipuri de materiale, precum și utilizarea plasmă de azot la presiune atmosferică în vederea comparării rezultatelor obținute.

Din analiza imaginilor SEM s-a observat o compactare a stratului depus odată cu creșterea concentrației de Ta. De asemenea, s-a constatat că toate depunerile prezentau o aderență bună la substratul metalic. Odată cu creșterea concentrației de Ta în stratul depus s-a observat apariția de aglomerări și o oarecare neuniformitate a depunerii.

Imaginile AFM, ca și cele SEM, au evidențiat apariția de aglomerări de materiale și aceeași ușoară neuniformitate a depunerii odată cu creșterea concentrației de Ta, așa cum este prezentat în Figura 3.

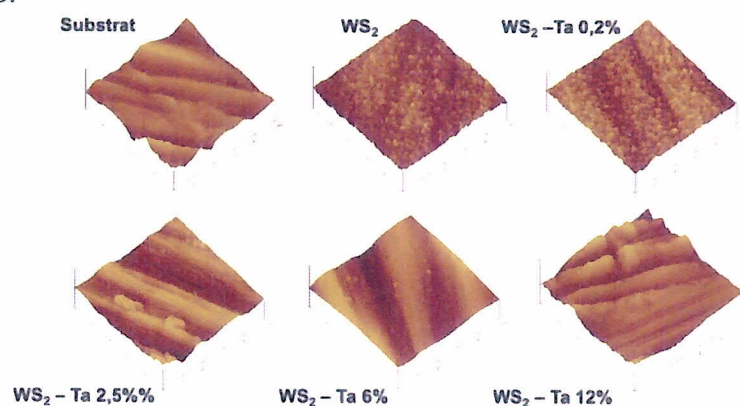


Figura 3 – Imagini AFM ale probelor depuse

În urma analizei elementale EDX s-a observat o păstrare a raportului între W și S și în principiu și a elementelor substratului, iar pentru proba cu cea mai mare concentrație de Ta, s-a înregistrat o scădere a concentrației de S, așa cum este prezentat și în Figura 4. Apariția oxigenului în stratul subțire, se poate datora, atât expunerii acoperirii în atmosferă, cât și formării unui strat de oxid de Ta (Ta_2O_5) care protejează împotriva coroziunii. Prezenta

oxigenului a fost detectata atat prin analiza EDS cat si prin investigatia RBS, dar formarea oxidului de Ta (Ta_2O_5) la suprafata stratului subtire nu poate fi identificata decat ulterior prin alte investigatii de tipul XPS sau Raman.

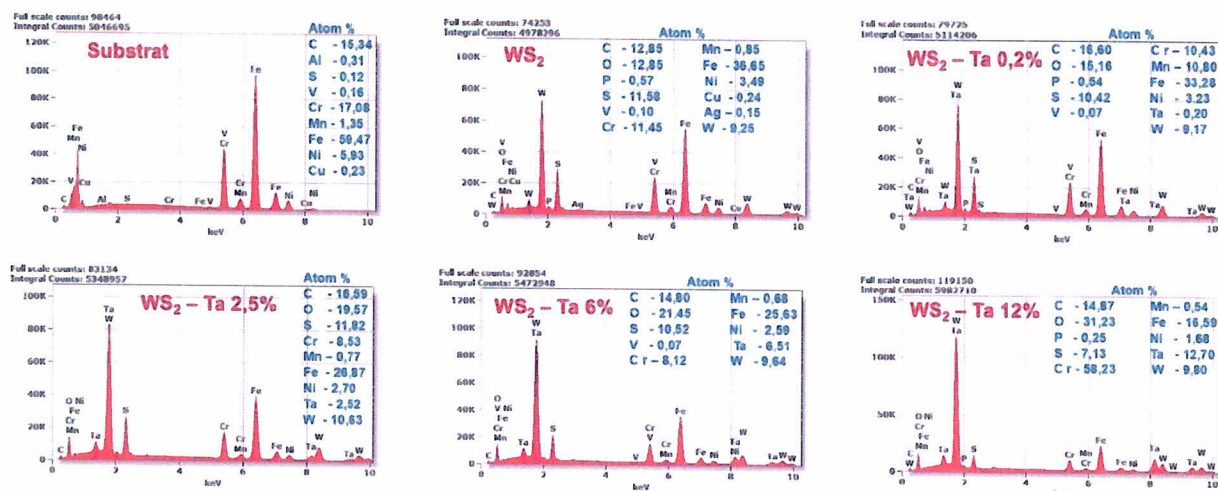


Figura 4 – Analiza elementală EDS

În ceea ce privește analiza RBS, aceasta nu poate separa semnalul Ta de cel al W. Prin urmare, concentrația de W cuprinde implicit și conținutul de Ta. S-a observat că, toate concentrațiile de Ta de la 0,2 până la 6 % nu schimbă peak-ul de W. Pentru depunerea cu procent de 12% Ta, apare o mică modificare în spectru dar insuficientă pentru a da o valoare corectă a concentrației de Ta. În Figura 5 sunt prezentate spectrele RBS pentru proba depusă cu WS₂ și cea mai mare concentrație de Ta.

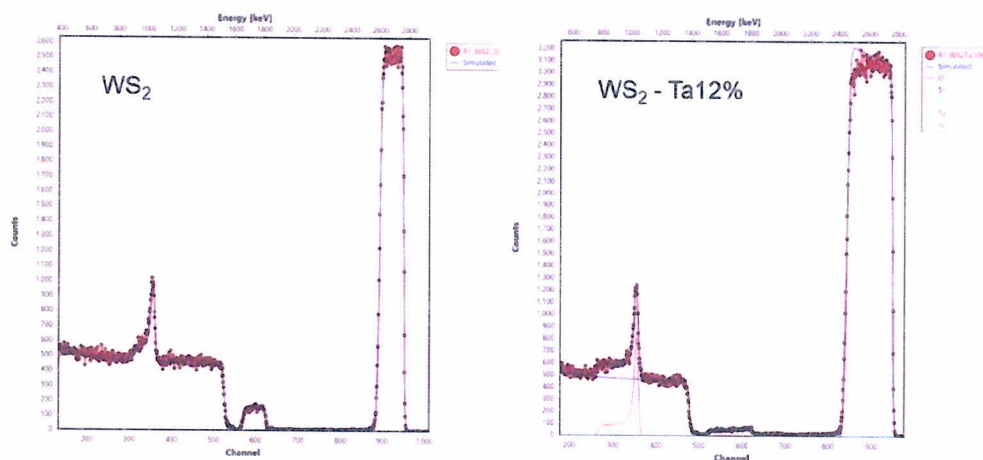


Figura 5 – Spectrele RBS pentru proba depusă cu WS₂ și proba depusă cu WS₂ - Ta12%

RBS calculează grosimea stratului depus în atomi pe unitatea de suprafață. Pornind de la o valoare teoretică a densității, calculată folosind codul SRIM, s-a estimat prin RBS grosimea în "nm" a fiecărui strat subtire depus, așa cum este prezentat și în Tabelul 2, cu mențiunea că, valorile reale ale densităților straturilor subțiri depuse pot fi diferite față de acest calcul.

Sample no.	Layer no.	Stoichiometry	Thickness (x 10 ¹⁵ atoms/cm ²)	Thickness (nm) *
WS ₂	1	W _{0.27} S _{0.38} O _{0.35}	1600	275 nm @ 6.51 g/cm ³
WS ₂ Ta 2%	1	W _{0.27} S _{0.34} O _{0.39}	1744	298 nm @ 6.48 g/cm ³
WS ₂ Ta 4%	1	W _{0.27} S _{0.25} O _{0.48}	2055	348 nm @ 6.42 g/cm ³
WS ₂ Ta 6%	1	W _{0.3} S _{0.21} O _{0.49}	2255	376 nm @ 6.94 g/cm ³
WS ₂ Ta 8%	1	W _{0.32} S _{0.17} O _{0.51}	2744	454 nm @ 7.27 g/cm ³
WS ₂ Ta 100%	1	W _{0.34} S _{0.14} O _{0.52}	2970	488 nm @ 7.61 g/cm ³

*Values given in nm use the calculated value for the mass density. The densities were calculated using SRIM code taking into account the stoichiometry for each sample. (<http://srim.org>).

Table 2 – Stoichiometria si grosimea probelor depuse cu WS₂ si Ta obtinute prin RBS

In urma testului de indentarea s-au obtinut valori ale duritatii semnificativ mai mari pentru straturile subtiri depuse cu WS₂ dopat cu Ta si aceeași tendință de creștere a avut și modulul de elasticitate pentru straturile depuse cu WS₂ dopat cu Ta, rezultatele obtinute fiind prezentate in Figura 6.

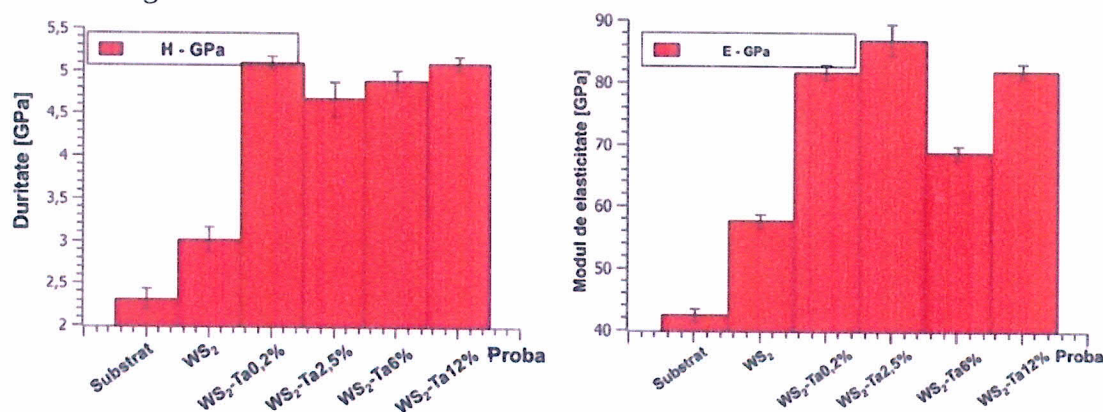


Figura 6 – Rezultatele testului de indentare

Pe baza valorilor duritatii (H) si modulului de elasticitate (E) obtinute in urma testului de indentare s-au calculat 2 parametri, ale caror rezultate sunt prezentate in Figura7: H/E pentru evaluarea comportarii la deformare elastica a stratului subtire si H^3/E^2 pentru a indica rezistenta acoperirii la deformare plastica si capacitatea de a rezista solicitarilor de tractiune in situatii de alunecare sau contact abraziv. Raportul dintre duritatea H si modulul de elasticitate E reprezinta deci o masura a elasticitatii la deformare si rupere si cu cat valoarea acestuia este mai ridicata cu atat crește capacitatea stratului subtire de a suferi deformari elastice si implicit de a rezista la deformari prin rupere. Valori mai mari ale acestui raport s-au inregistrat la acoperirile cu concentratii mai mari de Ta. Cu cat raportul H^3/E^2 este mai mare cu atat crește capacitatea stratului subtire de a suporta sarcini de apasare mai mari si de a rezista la deformari plastice. Toate acoperirile cu WS₂ dopat cu Ta au avut valori mai mari ale acestui raport comparativ cu depunerea doar cu WS₂ care a fost ușor superioara substratului d.p.d.v. al rezistenței la deformare plastica.

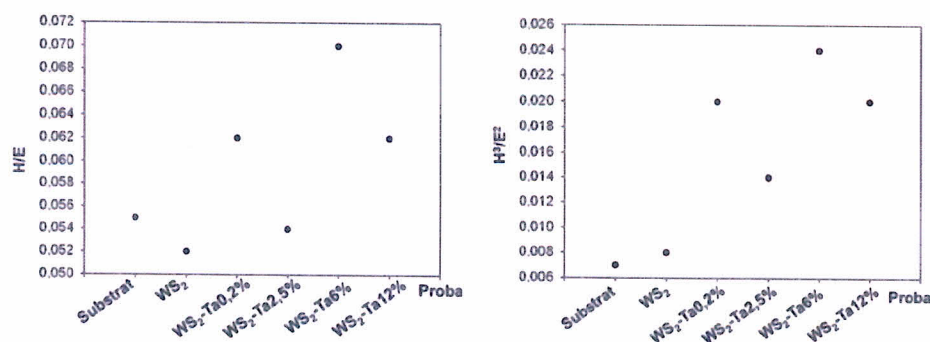


Figura 7 – Reprezentarea valorilor parametrilor E/H si H^3/E^2

Fata de coeficientul de frecare al substratului de inox, s-a observat o scadere semnificativa in cazul doparii WS_2 cu Ta, caz in care coeficientul de frecare a avut o variatie relativ mica pe toata distanta de alunecare de 100 m (care este distanta standard pentru masurarea COF), asa cum este prezentat in Figura 8. – [Se va inlocui figura, sper](#)

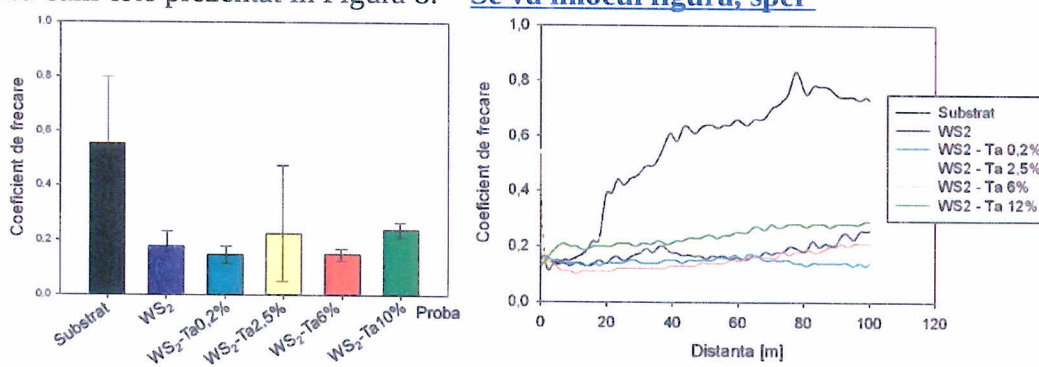


Figura 8 – COF

In ceea ce priveste uzura, s-a observat ca dupa 100 m, distanta standard pentru masurarea COF, dupa cum am mentionat déjà, probele nu prezentau un canal masurabil de uzura, iar dupa 300 m aria suprafetei de uzura a scazut in cazul tuturor straturilor subtiri depuse.

In urma testului de coroziune s-au determinat potentialul de coroziune, densitatea curentului de coroziune si rezistenta de polarizare, asa cumeste prezentat in Tabelul 3.

Proba	E_{corr} [mV _{SCE}]	I_{corr} [μA/cm²]	R_p [kΩ/cm²]
WS ₂	-170	0.029	148.40
WS ₂ – Ta 0,2%	-136	0.334	41.46
WS ₂ – Ta 2,5%	-168	0.014	864.85
WS ₂ – Ta 6%	-101	0.05	1135.15
WS ₂ – Ta 12%	-163	0.05	1560.95

Tabel 3 – Rezultatele testului de coroziune

La doparea cu Ta s-a observat o scadere a rezistentei de polarizare la concentratii mici ale acestui element, rezistenta ce o crescut odata cu cresterea concentratiei de Ta in stratul subtire. Rezistenta la polarizare mai mare a probelor dopate cu Ta indica, de, o eficienta mai mare in protectia impotriva coroziunii.

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.

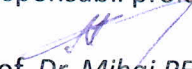
Obiectivul fazei proiectului a constat in realizarea de straturi subtiri dintr-un material lubrifiant de top (WS_2) dopat cu un material metallic cu proprietati anticorozive (Ta), in vederea obtinerii unor suprafete cu proprietati mecanice, tribologice si anticorozive imbunatatite.

S-au realizat acoperiri avand compozitia WS_2 dopat cu Ta in diverse concentratii si s-au investigat straturile subtiri imagistic prin SEM si AFM, compozitional prin EDS si RBS si functional prin indentare, ball-on-disk si masuratori electrochimice in vederea compararii caracteristicilor morfologice, compozitionale, mecanice, tribologice si anticorozive, obtinandu-se rezultate imbunatatite semnificativ pentru aceste proprietati.

O parte din rezultatele obtinute au fost prezentate la IBWAP 2024 si in momentul de fata se afla in faza de editare o lucrare cu toate rezultatele din cadrul fazei, ce va fi trimisa in curand spre publicare.

Obiectivul fazei a fost indeplinit cu succes.

Responsabil proiect


Prof. Dr. Mihai PETROVICI