



MINISTERUL EDUCAȚIEI
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI

B-dul. București nr. 39, 100680, Ploiești, România, www.upg-ploiesti.ro

Telefon +40 244 573 171

Fax +40 244 575 847



INSTITUȚIA ORGANIZATOARE DE STUDII UNIVERSITARE DE
DOCTORAT UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI
DOMENIUL FUNDAMENTAL – ȘTIINȚE INGINEREȘTI
DOMENIUL DE DOCTORAT – INGINERIE CHIMICĂ

TEZĂ DE DOCTORAT

Rezumat

Straturi funcționale cu structuri nanometrice
pentru aplicații tribologice

Autor: Ing. Giagkas Nikolaos

Conducător științific: Prof. dr. ing. habil. Cursaru Diana-Luciana

Ploiești 2024



MINISTERUL EDUCAȚIEI
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI

B-dul. București nr. 39, 100680, Ploiești, România, www.upg-ploiesti.ro

Telefon +40 244 573 171

Fax +40 244 575 847



INSTITUȚIA ORGANIZATOARE DE STUDII UNIVERSITARE DE DOCTORAT
UNIVERSITATEA PETROL-GAZE DIN PLOIEȘTI
DOMENIUL FUNDAMENTAL – ȘTIINȚE INGINEREȘTI
DOMENIUL DE DOCTORAT – INGINERIE CHIMICĂ

TEZĂ DE DOCTORAT

Rezumat

Straturi funcționale cu structuri nanometrice
pentru aplicații tribologice

Functional layers with nanometric structures
for tribological applications

Autor: Ing. Giagkas Nikolaos

Conducător științific: Prof.univ. dr.ing. habil. Cursaru Diana-Luciana

Nr. Decizie 517 din 28.06.2024

Comisia de doctorat:

Președinte	Prof. univ. dr.ing. habil. Petrescu Marius Gabriel	de la	Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești
Conducător științific	Prof. univ. dr.ing. habil. Cursaru Diana-Luciana	de la	Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești
Referent oficial	Prof. univ. dr.ing. Ciuparu Dragoș	de la	Universitatea Petrol-Gaze din Ploiești
Referent oficial	C.S.I. Vizireanu Sorin Ionuț	de la	Institutul National pentru Fizica Laserilor, Plasmei si Radiatiei
Referent oficial	Prof. univ. dr.ing.Chiru Anghel	de la	Universitatea Transilvania din Brașov

Ploiești 2024

CUPRINS

Introducere	5
CAPITOLUL 1. TEHNICI DE SINTEZĂ A STRATURILOR FUNCȚIONALE.....	10
1.1 Tehnici de sinteză.....	10
1.2.1 Depunerea fizică de vapori (PVD).....	11
1.2.2. Metode de depunere chimică în fază de vapori (CVD)	12
CAPITOLUL 2. TEHNICI DE CARACTERIZARE A STRATURILOR FUNCȚIONALE.....	13
2.1 Difrakția de raze X (DRD)	13
2.2 Microscopia electronică de baleaj (SEM)	13
2.3 Spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX).....	13
2.4 Spectroscopie fotoelectronică cu raze X (XPS)	14
2.5 Investigarea comportamentului la uzare	14
2.6 Investigarea topografiei și a rugozității suprafeței prin nanoindentare.....	15
CAPITOLUL 3. PROIECTAREA ȘI REALIZAREA INSTALAȚIEI DE DEPUERARE A STRATURILOR FUNCȚIONALE PRIN PULVERIZARE CU MAGNETRON	16
CAPITOLUL 4. DEPUERAREA ȘI CARACTERIZAREA STRATURILOR FUNCȚIONALE DE TIPUL Ti ȘI TiN. APLICAȚII TRIBOLOGICE.....	17
4.1.1. Detalii experimentale	18
4.1.2. Determinarea grosimii stratului/acoperirii prin investigații SEM/EDX	18
4.1.3. Caracterizarea straturilor prin spectroscopie electronică de raze X (XPS).....	20
4.1.4. Investigații de difracție de raze X (DRX)	21
4.1.5. Evaluarea comportării la uzare.....	22
4.2 Depunerea și caracterizarea straturilor funcționale de nitrură de titan (TiN)	23
4.2.1. Detalii experimentale	23
4.2.2. Determinarea grosimii stratului/acoperirii prin investigații SEM/EDX	24
4.2.3. Caracterizarea straturilor prin spectroscopie electronică de raze X (XPS).....	27
4.2.4. Investigații de difracție de raze X (DRX)	28
4.2.5. Evaluarea comportării la uzare.....	29
CAPITOLUL 5. DEPUERAREA ȘI CARACTERIZAREA STRATURILOR FUNCȚIONALE DE TIPUL Zr ȘI ZrN. APLICAȚII TRIBOLOGICE	31
5.1.1. Detalii experimentale	31
5.1.2. Determinarea grosimii stratului/acoperirii prin investigații SEM/EDX	32
5.1.3. Caracterizarea straturilor prin spectroscopie electronică de raze X (XPS).....	33
5.1.4. Investigații de difracție de raze X (DRX)	34
5.1.5. Evaluarea comportării la uzare.....	34
5.2.1. Detalii experimentale	36
5.2.3. Caracterizarea straturilor prin spectroscopie electronică de raze X (XPS).....	38

5.2.4. Investigații de difracție de raze X (DRX)	38
5.2.5. Evaluarea comportării la uzare.....	39
CAPITOLUL 6. DEPUNEREA ȘI CARACTERIZAREA MULTISTRATURILOR FUNCȚIONALE DE TIPUL ZrN/TiN ȘI TiN/ZrN. APLICAȚII TRIBOLOGICE.....	41
6.1.1. Detalii experimentale	42
6.1.2. Investigații EDX.....	42
6.1.3. Caracterizarea straturilor prin spectroscopie electronică de raze X (XPS).....	44
6.1.4. Investigații de difracție de raze X(DRX)	45
6.1.5. Evaluarea comportării la uzare.....	46
6.1.6. Evaluarea aderenței straturilor la suprafață	46
CAPITOLUL 7. CONCLUZII FINALE ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	49
REFERINȚE BIBLIOGRAFICE.....	54

Introducere

Contextul studiului

Ingineria suprafeței este procesul de modificare a proprietăților suprafeței unui material pentru a obține caracteristicile de performanță dorite. Importanța ingineriei suprafețelor în industria modernă nu poate fi subestimată. Aceasta joacă un rol critic în performanța, fiabilitatea și durata de viață a unei game largi de produse, de la implanturi medicale și electronice până la componente pentru aeronave și piese pentru automobile [1].

Suprafața unui material este adesea primul punct de contact cu mediul său și, prin urmare, este supusă unei game largi de factori externi, cum ar fi temperatura, umiditatea, coroziunea și uzura [2].

Există mai multe tehnici comune de inginerie a suprafețelor care sunt utilizate pentru a modifica proprietățile de suprafață ale materialelor. Acestea includ acoperirea, funcționalizarea, implantarea ionică, modelarea, rugozarea suprafeței, modificarea suprafeței prin laser, grefarea suprafeței, oxidarea, alierea și doparea suprafeței.

Descrierea contextului studiului

Ingineria suprafeței și modificarea suprafeței sunt două procese înrudite care sunt utilizate în mod obișnuit pentru a modifica proprietățile materialelor la nivelul suprafeței.

Ingineria suprafeței implică proiectarea și modificarea suprafeței unui material pentru a obține proprietăți sau funcții specifice. [7-8].

Modificarea suprafeței, pe de altă parte, se referă în mod specific la procesul de modificare a proprietăților chimice sau fizice ale suprafeței unui material.

Straturile funcționale reprezintă o componentă cheie a ingineriei suprafețelor și se referă la straturi subțiri de material care sunt depuse pe suprafața unui material pentru a modifica proprietățile acestuia.

Straturile funcționale pot fi depuse pe suprafața unui material folosind o varietate de tehnici, inclusiv depunerea chimică de vapori, depunerea fizică de vapori, electrodepunerea sau tehnicile de auto-asamblare [10].

Funcționalitatea nanostraturilor

Straturile funcționale din nanomateriale se referă la acoperiri subțiri sau straturi care sunt aplicate pe suprafața unei nanoparticule pentru a-i modifica proprietățile sau pentru a-și îmbunătăți funcționalitatea pentru o anumită aplicație.

O metodă comună pentru crearea de straturi funcționale din nanomateriale este cea prin tehnici de modificare a suprafeței, cum ar fi legarea covalentă sau necovalentă a stratului funcțional la suprafața nanoparticulelor.

Diferite tipuri de straturi funcționale care pot fi aplicate nanomaterialelor:

- *Straturi pentru îmbunătățirea stabilității*
- *Straturi de îmbunătățire a dispersabilității*
- *Straturi biocompatibile*
- *Straturi de direcționare*
- *Straturi catalitice*
- *Straturi de detecție*

Obiectivele tezei de doctorat

În cadrul prezentei teze de doctorat, s-a studiat creșterea și depunerea filmelor subțiri de Titan (Ti), Zirconiu (Zr), Nitrură de Titan (TiN) și Nitrură de Zirconiu (ZrN) pe suprafețe metalice din oțel inoxidabil 316L (SS316L). Aceste filme au fost obținute prin metoda depunerii fizice de vapori (PVD) folosind tehnica magnetronului, atât în sistem ne-reactiv cât și în sistem reactiv.

Depunerea filmelor subțiri de metale pe suprafețele unor cuple de frecare destinate aplicațiilor ce implică frecare mecanică, prezintă numeroase avantaje importante.

Principalul scop al aplicării filmelor subțiri este reducerea frecării. Frecarea este forța care rezistă mișcării relative a două suprafețe aflate în contact. În aplicațiile mecanice, frecarea excesivă poate duce la uzura componentelor, pierderea eficienței și, în cele din urmă, la defecțiunea mecanismului. Prin aplicarea unui strat subțire de Zr, Ti, ZrN sau TiN pe suprafețele metalice, frecarea poate fi redusă semnificativ.

Prin utilizarea lubrifierii și a unor parametri experimentali constanți, diferențele în ceea ce privește frecarea și uzura între suprafețele acoperite și neacoperite vor fi analizate și explicate. În testele efectuate, s-a observat că suprafețele acoperite cu filme subțiri de Zr, Ti, ZrN și TiN prezintă o reducere semnificativă a frecării și a uzurii comparativ cu suprafețele neacoperite. Acest lucru are ca efect o durată de viață mai lungă a componentelor și o eficiență operațională mai mare.

Filmele subțiri de Zr, Ti, ZrN și TiN formează o barieră protectoare pe suprafața metalică, prevenind contactul direct cu mediul coroziv și, astfel, protejează stratul metalic de oxidare și deteriorare.

Mai multe teste au fost realizate pentru a evalua rezistența la coroziune a filmelor subțiri depuse prin PVD. În aceste teste, straturile metalice acoperite cu filme subțiri de Zr, Ti, ZrN și TiN au fost expuse la medii corozive și s-a monitorizat gradul de deteriorare pe o perioadă de timp. Rezultatele au arătat că acoperirile oferă o protecție excelentă împotriva coroziunii, prelungind astfel durabilitatea componentelor metalice.

În prezenta teză de doctorat, grosimile filmelor depuse prin pulverizare magnetronică variază între 100 nm și 1000 nm. Rezultatele experimentale au arătat că, în funcție de aplicația specifică, grosimea optimă a filmului poate varia. Filmele mai groase tind să ofere o protecție mai mare împotriva uzurii și coroziunii, dar pot afecta proprietățile mecanice ale suportului. Pe de altă parte, filmele mai subțiri sunt mai ușor de aplicat și pot oferi performanțe adecvate în aplicații unde solicitările mecanice nu sunt extreme.

Titanul și nitrura de titan (TiN) sunt unele dintre cele mai utilizate acoperiri pentru minimizarea frecării mecanice. Cu toate acestea, experimentele descrise în această teză vor arăta că zirconiul și nitrura de zirconiu (ZrN) oferă rezultate similare și, uneori, chiar mai bune, în domenii unde TiN este considerat cea mai bună și singura opțiune.

Prin demonstrarea faptului că ZrN poate fi utilizat pentru aceleași aplicații, se pot obține rezultate mai bune în diverse industrii unde aceste acoperiri sunt utilizate. Zirconiul și nitrura de zirconiu au demonstrat o rezistență excelentă la uzură și coroziune, fiind capabile să îmbunătățească performanțele componentelor mecanice în aplicații solicitante. Aceasta deschide noi oportunități pentru utilizarea ZrN în diverse domenii industriale.

Componentele acoperite cu ZrN pot îmbunătăți performanța și durabilitatea motoarelor și cutiilor de viteze, reducând frecarea internă și uzura pieselor mobile. La aplicații aeronautice, lamele de turbină, trenul de aterizare și alte piese critice din industria aeronautică pot beneficia de proprietățile superioare ale ZrN și TiN, îmbunătățind rezistența la uzură și coroziune în condiții de funcționare extrem de solicitante.

Depunerea fizică de vapori (PVD) prin tehnica magnetronului este o metodă avansată utilizată pentru a aplica filme subțiri pe substraturi metalice. Aceasta implică bombardarea unui material țintă (de exemplu, Zr, Ti) cu ioni de gaz, determinând atomii de material să fie expulzați și depuși pe suport. Depunerea poate fi realizată în sistem ne-reactiv (în absența unui gaz reactiv) sau sistem reactiv (în prezența unui gaz reactiv, cum ar fi azotul). Prin utilizarea

magnetronului, grosimea filmului poate fi precis controlată. Grosimile nanometrice care se dezvoltă pe durata depunerii, produc toate efectele benefice prezentate anterior, fără însă a schimba geometria piesei sau suportului pe care se realizează depunerea.

Utilizarea magnetronului pentru depunerea straturilor subțiri prezintă câteva avantaje:

Control precis al grosimii filmului: Grosimea filmului poate fi controlată cu precizie, permițând obținerea unor straturi uniforme și consistente.

Aderență excelentă: Filmele depuse cu ajutorul magnetronului prezintă o aderență excelentă la substrat, asigurând o durată de viață mai lungă și o performanță superioară.

Versatilitate: Această tehnică poate fi utilizată pentru a depune o gamă largă de materiale pe diverse tipuri de suporturi, oferind flexibilitate în proiectarea componentelor. Obiectivele acestei teze sunt realizate prin atingerea următoarelor deziderate științifice și tehnice specifice:

- Realizarea instalației de depunere prin pulverizare ne-reactivă și reactivă în sistem magnetron,
- Depunerea și caracterizarea filmelor de Ti și TiN depuse pe suport,
- Depunerea și caracterizarea filmelor de Zr, și ZrN depuse pe suport,
- Depunerea și caracterizarea multistraturilor TiN/ZrN și ZrN/TiN.

Importanța cercetării

Această cercetare subliniază importanța continuării inovărilor din domeniul tehnologiilor de depunere a filmelor/straturilor funcționale, precum metoda de depunere fizică de vapori prin pulverizare cu magnetron, care oferă un control precis asupra grosimii și compoziției straturilor. Astfel, se deschid oportunități pentru optimizarea aplicațiilor tribologice a acoperirilor. Rezultatele obținute în urma acestor cercetări sugerează că parametrii de depunere, grosimea și modul de depunere (ne-reactiv vs. reactiv) sunt factori esențiali care influențează proprietățile finale ale straturilor subțiri.

În acest context, este esențial să subliniem superioritatea straturilor de Zr și ZrN prin comparație directă cu cele de Ti și TiN. Straturile de ZrN depuse în mod reactiv au prezentat coeficienți de frecare și diametre ale petelor de uzură mai mici comparativ cu straturile de TiN. Această constatare demonstrează că inovațiile în tehnologia de depunere pot avea un impact semnificativ asupra performanțelor finale ale materialelor acoperite.

De asemenea, la grosimi mari, straturile de Zr au demonstrat o performanță excelentă, având cele mai mici diametre ale petelor de uzură în comparație cu straturile de ZrN de aceeași

grosime. Această observație sugerează că straturile de Zr pot oferi o protecție mai bună împotriva uzurii în aplicațiile care necesită acoperiri durabile.

Un alt aspect important al cercetării a fost evaluarea coeficientului de frecare pentru diferite straturi subțiri. Straturile depuse în sistem reactiv au prezentat coeficienți de frecare semnificativ mai mici comparativ cu cele depuse în sistem ne-reactiv. Acest lucru indică o performanță tribologică superioară a straturilor de ZrN, care au avut prezentat un coeficient de frecare mai scăzut în comparație cu cele de TiN.

De asemenea, straturile de Zr și ZrN au oferit o protecție excelentă împotriva coroziunii, în special în mediile agresive.

Prin urmare, cercetarea acestor straturi subțiri nu doar aduce în prim-plan avantajele tehnologiilor de depunere moderne, ci și relevanța lor în îmbunătățirea performanței și durabilității componentelor utilizate în diferite domenii industriale și medicale. Este evident că inovațiile în tehnologia de depunere pot avea un impact semnificativ în dezvoltarea de materiale mai eficiente și mai fiabile pentru diverse aplicații practice.

CAPITOLUL 1. TEHNICI DE SINTEZĂ A STRATURILOR FUNCȚIONALE

1.1 Tehnici de sinteză

Studiul fenomenelor de la suprafață și interfață are o mare importanță în înțelegerea proprietăților materialelor solide, dar și lichide. În ultimul deceniu, cercetarea în acest domeniu a fost multidisciplinară, și a vizat domenii precum știința suprafețelor, ingineria suprafețelor, bio-interfețelor, filmelor subțiri, a structurilor la scară nanometrică și a materialelor electronice.

Tehnicile de caracterizare, cum ar fi microscopia electronică de baleiaj, spectroscopia fotoelectronică de raze X și spectrometria de masă sunt adesea folosite pentru a studia structura la scară atomică și moleculară și compoziția chimică a suprafețelor și interfețelor. Înțelegerea acestor fenomene este crucială pentru dezvoltarea de noi materiale cu proprietăți personalizate, care pot fi obținute prin tehnici de modificare a suprafeței, cum ar fi depunerea de film subțire, tratarea cu plasmă și introducerea de grupuri funcționale pe suprafață.

Tehnicile folosite pentru proiectarea caracteristicilor dorite pe suprafața unei componente pot fi clasificate în trei grupuri fundamentale [19]:

Prima grupă cuprinde procese care modifică suprafața existentă fără a-i modifica compoziția, cum ar fi consolidarea suprafeței prin transformare sau topirea suprafeței.

Al doilea grup cuprinde procese care modifică suprafața existentă, o caracteristică critică fiind modificarea compoziției stratului de suprafață.

Al treilea grup include procesele de acoperire în care un material este aplicat pe suprafață. Aceste procese implică proiectarea unui strat de suprafață pe material, mai degrabă decât modificarea materialului original în sine.

1.2 Clasificarea tehnicilor de depunere

Principalele metode de depunere în fază de vapori sunt:

- Metoda de depunere fizică în fază de vapori (PVD), care folosește drept sursă un lichid, solid sau vapori.
- Metoda de depunere chimică în fază de vapori (CVD), care folosește drept sursă de vapori substanțe chimice.

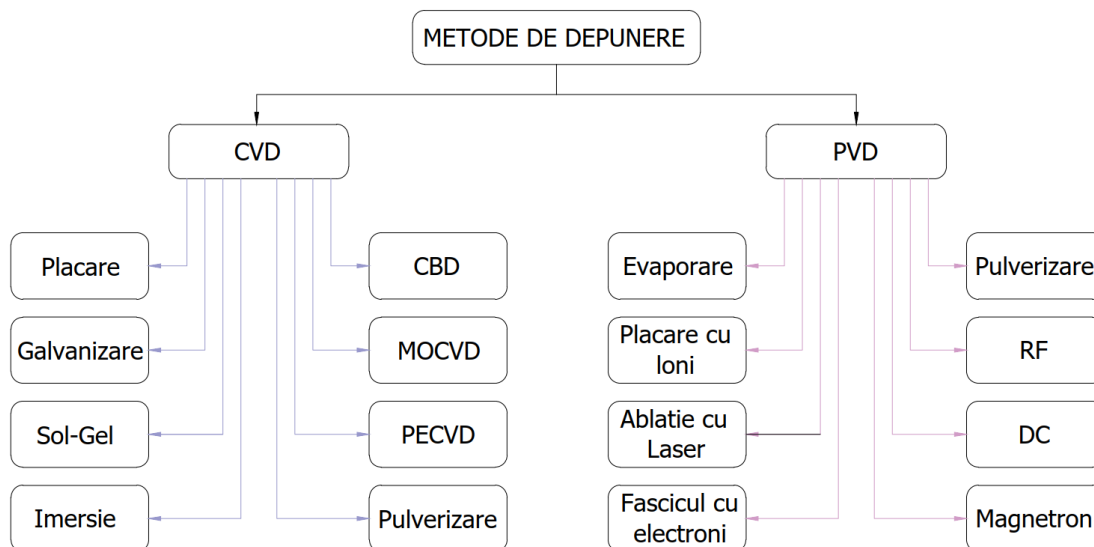


Figura 1.1. Metode de depunere CVD și PVD

(CVD – Depunerea chimică de vapori, CBD – Depunerea în baie chimică, MOCVD – Depunerea chimică organo-metalică de vapori, PECVD – Depunerea chimică de vapori îmbunătățită cu plasmă, PVD – Depunerea fizică de vapori, RF – Radiofrecvență, DC – curent continuu).

1.2.1 Depunerea fizică de vapori (PVD)

Depunerea fizică de vapori (PVD) este un proces utilizat pentru a depune pelicule subțiri de materiale pe suprafețe prin utilizarea unor procese fizice, cum ar fi evaporarea sau pulverizarea.

În ultimii ani, PVD a continuat să evolueze odată cu dezvoltarea de noi tehnici, cum ar fi pulverizarea cu magnetron și pulverizarea cu fascicul ionic. Aceste tehnici au permis depunerea de materiale și structuri mai complexe, cum ar fi filmele subțiri multistrat și materialele nanostructurate.

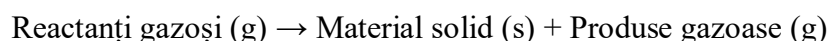
Depunerea fizică în vapori reprezintă o clasă largă de tehnici de depunere în vacuum utilizate pentru a produce pelicule subțiri sau acoperiri de materiale. Procesul implică transferul de atomi sau molecule dintr-un material sursă pe un substrat într-o cameră cu vacuum. Materialul sursă poate fi un solid, un lichid sau un gaz [21]. Procesul de depunere are loc la presiune scăzută, de obicei în intervalul 10^{-3} până la 10^{-7} Torr. Reacțiile chimice pot avea loc, dar nu sunt necesare, la suprafața substratului, care se află de obicei la o temperatură cuprinsă între 50°C și 500°C .

1.2.2. Metode de depunere chimică în fază de vapori (CVD)

Metodele de depunere chimică în fază de vapori reprezintă o clasă de procese prin care un material solid este transferat din vapori printr-o reacție chimică care are loc pe sau în vecinătatea unei suprafețe încălzite a unui suport/substrat [43]. Materialul solid rezultat este sub formă de peliculă subțire, pulbere sau un singur cristal.

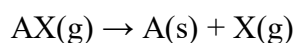
O caracteristică a tehnicii CVD este puterea sa excelentă de împrăștiere, permițând producerea de acoperiri de grosime și proprietăți uniforme cu porozitate scăzută chiar și pe substraturi de formă complicată. O altă caracteristică importantă este capacitatea de depunere localizată sau selectivă pe substraturile modelate. CVD și procesele conexe sunt utilizate în multe aplicații de depunere a peliculelor subțiri, inclusiv dielectrice, conductori, straturi de pasivare, bariere de oxidare, oxizi conductivi, acoperiri tribologice și rezistente la coroziune, acoperiri rezistente la căldură și straturi epitaxiale pentru microelectronică [44].

În fiecare proces CVD, reactanții gazoși sunt introduși într-un reactor lângă sau pe o suprafață a substratului încălzit și are loc următoarea reacție chimică:



Reacțiile eterogene apar la limita fazei de vapori/acoperire (zona 2). Aceste reacții determină de obicei viteza de depunere și proprietățile acoperirii. Temperaturi relativ ridicate pot fi utilizate în timpul CVD, ceea ce duce la diferite reacții în stare solidă (de exemplu, transformări de fază, precipitare, recristalizare, creșterea particulelor) care are loc în zonele 3-5. În zona 4, care este o zonă de difuzie, este posibil să se formeze diferite faze intermediare. Reacțiile din această zonă sunt importante pentru aderența stratului de acoperire la substrat [46]. Deoarece nu toate reactoarele sunt identice, fiecare experiment CVD este unic. Cu toate acestea, pot fi prezentate aspecte generale în proiectarea experimentelor CVD. Designul este de obicei un proces iterativ. De exemplu, alegerea amestecului de gaz de reacție afectează proiectarea sistemului CVD, procedura de curățare, aderența stratului de acoperire etc.

Procesele CVD sunt frecvent efectuate prin scheme complexe de reacție chimică. Cu toate acestea, se poate face o clasificare generală a utilizării reacțiilor CVD [47]. Reacțiile de descompunere termică sau reacțiile pirolitice sunt caracterizate prin disocierea termică a unui compus gazos în A (material solid) și X (produs de reacție gazoasă):



CAPITOLUL 2. TEHNICI DE CARACTERIZARE A STRATURILOR FUNCȚIONALE

2.1 Difracția de raze X (DRD)

Difracția de raze X este o tehnică de analiză rapidă utilizată în principal pentru a identifica fazele cristaline ale unui material sau a unei pelicule subțiri. Această tehnică permite analiza calitativă și cantitativă a fazelor cristaline, analiza microstructurală prin determinarea dimensiunilor cristalitelor, orientarea preferențială, a tensiunilor din rețea și a probabilităților de defecte structurale sau microtensiunilor celulei elementare, determinarea gradului de cristalinitate și determinarea structurii cristaline.

În cazul filmelor subțiri, se pot extrage următoarele informații: compoziție, orientare / textură, tensiunea din rețea, grosime sau rugozitate.

2.2 Microscopia electronică de baleaj (SEM)

Microscopia electronică reprezintă una dintre cele mai puternice metode de investigare și caracterizare morfologică și micro structurală a materialelor. Prin comparație cu microscopul optic, microscopul cu scanare electronică folosește ca „sursă de lumină” un fascicul de electroni care bombardează proba și sunt focalizați pe o suprafață foarte mică, iar lentilele nu sunt optice, ci electromagnetice.

2.3 Spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDX)

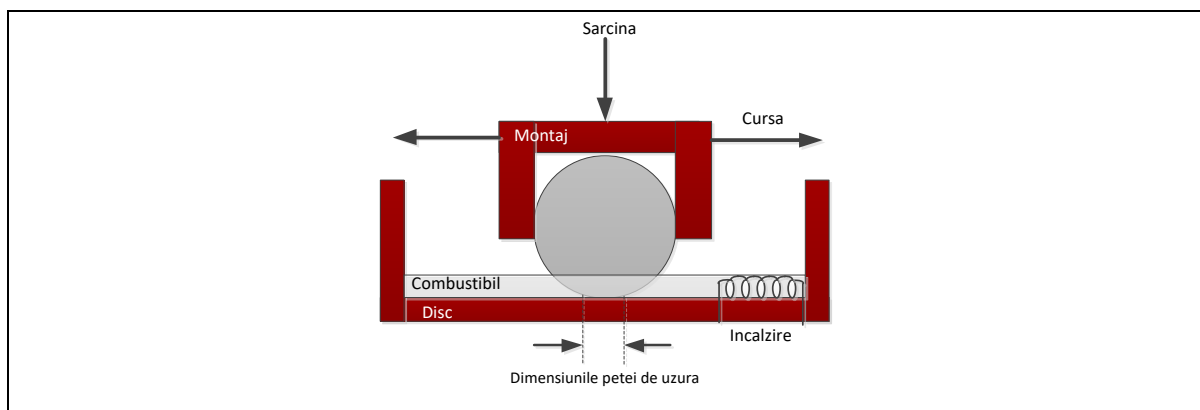
Spectroscopia de raze X cu dispersie de energie este o tehnică analitică utilizată pentru analiza elementală sau pentru determinarea structurii caracteristice a unei probe. EDX este o componentă a SEM și completează analiza de microscopie electronică de baleaj prin identificarea elementelor chimice existente în probele analizate. Prin această tehnică, pot fi determinate numai elemente cu un număr atomic mai mare de 5. Formarea imaginii se realizează cu ajutorul electronilor secundari sau reflectați, care iau naștere din bombardarea probei cu fasciculul de electroni primari.

2.4 Spectroscopie fotoelectronică cu raze X (XPS)

Spectroscopia de fotoelectroni cu raze X este o metodă de analiză nedistructivă a suprafețelor și a straturilor subțiri care permite determinarea compoziției atomice și a naturii legăturii chimice și electronice a elementelor care există într-un material. Spectroscopia de fotoelectroni cu radiații X se bazează pe fenomenul de efect fotoelectric. Tehnica XPS poate fi utilizată pentru a analiza compoziția chimică a suprafeței unui material în starea sa sau după ce aceasta a fost supusă unui anumit tratament, de exemplu: fracturare, tăiere sau zgâriere [67].

2.5 Investigarea comportamentului la uzare

Investigarea comportamentului la uzare a fost realizată cu ajutorul HFRR (High Frecvency Reciprocating Rig Test). Acesta este un echipament dedicat studiului proprietăților de lubrifiere a motorinelor sau lubrifianților, prevăzut cu o cuplă de frecare din clasa I cu contact punctiform de tip „bilă pe disc”. Echipamentul HFRR (fig.2.5) conține triboelemente precum o bilă și un disc aflate în mișcare de alunecare. Testul constă în frecarea unei bile din oțel AISI-E 52100/535A99 (cu o rugozitate $R_a = 0,050 \mu\text{m}$ și o duritate RC 58-66) pe un disc din oțel AISI-E 52100/535A99 (cu diametrul de 10 mm și rugozitatea $R_a = 0,020 \mu\text{m}$ și o duritate de RC 76-79) în prezența sau absența unui lubrifiant. Parametrii utilizați au fost: frecvența de 50 Hz, cursa de 200 μm , sarcina de 400 g și temperatura lubrifianțului a fost de 60 °C (conform ASTM D6079-22). Discurile utilizate pentru testele de uzare au fost utilizate în prealabil drept suport pentru depunerile de straturi funcționale.



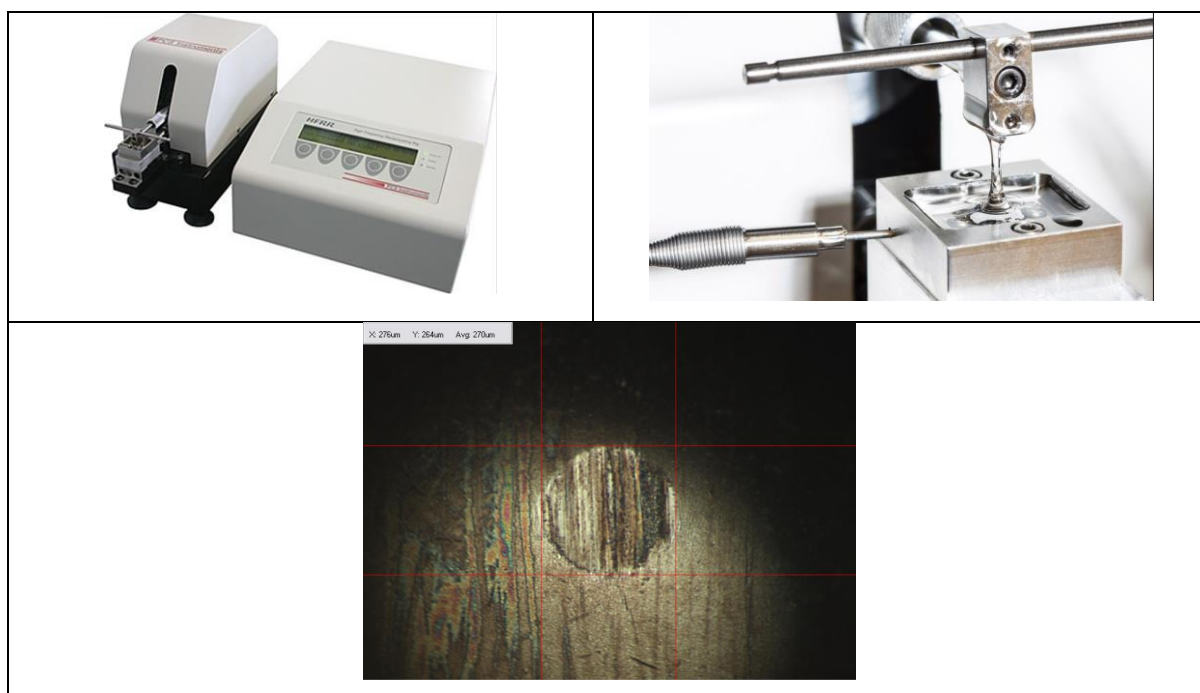


Figura 2.5. Schema echipamentului HFRR

Rezultatele investigațiilor HFRR constau în determinarea diametrului petei de uzură imprimată pe discul din oțel care este ca atare sau peste care a fost depus un strat funcțional. Testele de uzare au fost realizate în prezența a 2 ml de lubrifiant. Totodată, cu ajutorul echipamentului HFRR se poate determina coeficientul de frecare și grosimea peliculei de lubrifiant. Investigațiile HFRR au fost efectuate conform standardului ASTM D-6079.

2.6 Investigarea topografiei și a rugozității suprafeței prin nanoindentare

Nanoindentarea este una dintre metodele consacrate de determinare a proprietăților mecanice ale materialelor și ale sistemelor micro și nano dimensionale: pelicule, fibre, straturi subțiri, nanocristale, nanocomposite, etc.

Utilizarea tehnicii de nanoindentare ar permite înțelegerea proprietăților nano-structurilor, precum ar fi mecanismul de deformare și proprietățile mecanice (modulul de elasticitate și duritatea) și implicit va ajuta la controlul structurii finale.

CAPITOLUL 3. PROIECTAREA ȘI REALIZAREA INSTALAȚIEI DE DEPUNERE A STRATURILOR FUNCȚIONALE PRIN PULVERIZARE CU MAGNETRON

Pentru realizarea principalelor obiective ale acestei teze și anume obținerea straturilor funcționale de diferite metale sau nitruri ale metalelor pentru aplicații tribologice, a fost concepută și realizată o instalație de pulverizare cu magnetron pentru depuneri în sistem ne-reactiv și în sistem reactiv. Instalația de pulverizare cu magnetron aparține INFLPR.

Instalația de pulverizare are următoarele elemente componente: magnetron - componenta principală a instalației, sistem de pompare, debitmetru pentru gaze, aparatură de măsurare a vacuumului și anume sonde termice, sonde ionice și aparatură pentru reglarea presiunii argonului în timpul depunerii [71].

Sistemul de pompare al instalației este compus dintr-o pompă de vacuum preliminar în două trepte și o pompă turbomoleculară furnizată de compania Pfeiffer. Cu acest sistem de pompare în incinta magnetronului se obține un vacuum de bază de $2,75 \times 10^{-5}$ mbar. Pentru un control și o reglare cât mai precisă a admisiei gazelor în incinta de lucru, instalația de depunere este echipată cu debitmetru pentru argon (gazul inert) [72].

Magnetronul are următoarele elemente componente: anod, magneți, capul magnetronului, suport pentru montarea țintei, suport rotativ pentru montarea substratului, fereastră din cuarț.

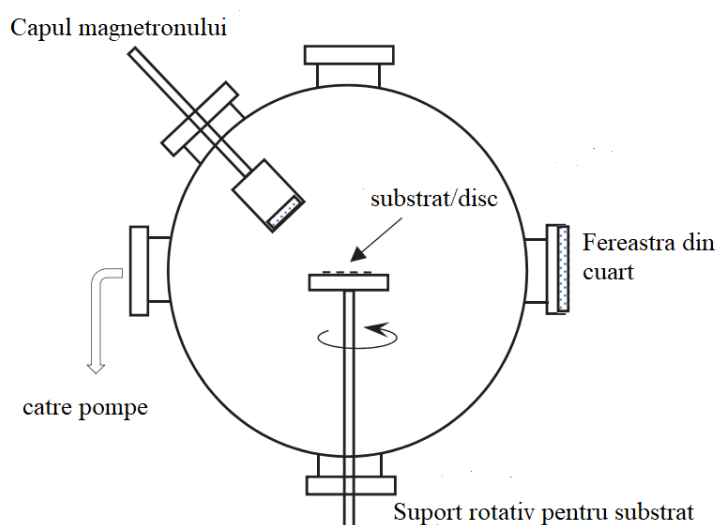


Figura 3.2. Schema configurației experimentale a magnetronului

CAPITOLUL 4. DEPUNEREA ȘI CARACTERIZAREA STRATURILOR FUNCȚIONALE DE TIPUL Ti ȘI TiN. APLICAȚII TRIBOLOGICE

Titanul (Ti) ca element chimic, este un metal gri argintiu din grupa 4 (IVb) din tabelul periodic. Titanul este un metal structural ușor, cu rezistență înaltă la coroziune și este utilizat sub formă de aliaj pentru piesele din aeronavele de mare viteză. Un compus din titan și oxigen a fost descoperit (1791) de chimistul și mineralogul englez William Gregor [74] și redescoperit independent (1795) de chimistul german Martin Heinrich Klaproth.

Titanul este distribuit pe scară largă și constituie 0,44% din scoarța Pământului. Metalul se găsește combinat practic în toate rocile, nisipul, argila și alte soluri [75].

Obținerea titanului pur este dificil de realizat din cauza reactivității sale [77]. Titanul nu poate fi obținut prin metoda obișnuită de reducere a oxidului de titan, deoarece se produce cu ușurință o carbură foarte stabilă și, în plus, metalul este destul de reactiv față de oxigen și azot la temperaturi ridicate [78].

Titanul pur este ductil, este cu aproximativ 50% mai puțin dens decât fierul și de două ori mai dens decât aluminiul; poate fi lustruit până la un luciu ridicat [79].

Straturile de titan pot fi aplicate pe diferite substraturi metalice pentru o gamă largă de aplicații, profitând de proprietățile unice ale titanului. Cele mai frecvente aplicații ale straturilor de titan pe metale se datorează comportamentului tribologic superior.

Acoperirile din titan pot îmbunătăți rezistența la uzură și protecția împotriva coroziunii pieselor auto, inclusiv a componentelor motorului, a sistemelor de evacuare și a pieselor de suspensie [83].

Există mai multe metode pentru depunerea straturilor Ti, depunerea referindu-se la procesul de depunere sau aplicare a unui strat subțire de material pe un substrat. Aceste tehnici de depunere pot fi de natură fizică și anume depunerea fizică de vapori (PVD) sau depunerea chimică de vapori (CVD).

Scopul acestei părți a cercetării este de a investiga și compara proprietățile tribologice ale acoperirilor de titan și nitură de titan depuse pe substraturi din oțel inoxidabil folosind pulverizarea cu magnetron. Scopul este de a evalua modul în care aceste acoperiri se comportă în diverse condiții de frecare și uzură, în special atunci când sunt lubrificate, pentru a înțelege potențialul lor de îmbunătățire a durabilității și performanței componentelor metalice în aplicații industriale și biomedicale. Ipoteza care stă la baza acestei cercetări este că acoperirile de titan și de nitură de titan pot îmbunătăți semnificativ proprietățile tribologice ale

substraturilor din oțel inoxidabil, reducând frecarea și uzura și îmbunătățind rezistența la coroziune.

Prin investigarea și compararea sistematică a comportamentului tribologic al acoperirilor de titan și de nitură de titan, această cercetare își propune să ofere perspective valoroase în ceea ce privește potențialul lor pentru diverse aplicații.

4.1 Depunerea și caracterizarea straturilor funcționale de Titan

4.1.1. Detalii experimentale

Filmele de Ti au fost depuse în plasmă prin metoda PVD utilizând o instalație care este descrisă detaliat în capitolul 3. Înainte de fiecare experiment, magnetronul a fost curățat pentru a îndepărta orice urme de praf sau depuneri anterioare. Experimentele au fost realizate utilizând o țintă din titan de puritate 99,97%, cu dimensiunile de 2" diametrul și grosime 0,125" „+/- 0.010" achiziționată de la Kurt J. Lesker Co.

Filmele Ti au fost depuse folosind un magnetron în interiorul căruia a fost introdus Ar. Grosimea filmului și timpul de depunere au fost optimizate pentru a obține grosimea dorită. Timpul optim de depunere a fost de 15 minute pentru a atinge grosimea de 125 nm și a fost determinat ca urmare a unor încercări repetate în care s-au efectuat mai multe depuneri pe sticlă de laborator.

Condițiile de depunere și grosimile acestora pot fi observate în tabelul 4.1, care conține rezultatele optimizate pentru toate depunerile.

Tabelul 4.1. Rezultatele testelor de depunere

Denumire proba	Presiune de lucru, mbar	Presiune de bază, mbar	Putere de radiofrecvență, Watt	Fluxul de Ar, sccm	Distanța țintă-substrat, cm	Timp de depunere, min	Grosimea obținută, nm
Ti 200	5,22x10 ⁻³	2,75x10 ⁻⁵	100	50	12	51	200
Ti 500						128	500
Ti1000						256	1000

4.1.2. Determinarea grosimii stratului/acoperirii prin investigații SEM/EDX

O comparație a imaginilor SEM arată că proba cu grosimea de 500 nm este cea mai uniformă. În figurile 4.3-4.5 sunt prezentate rezultatele EDX.

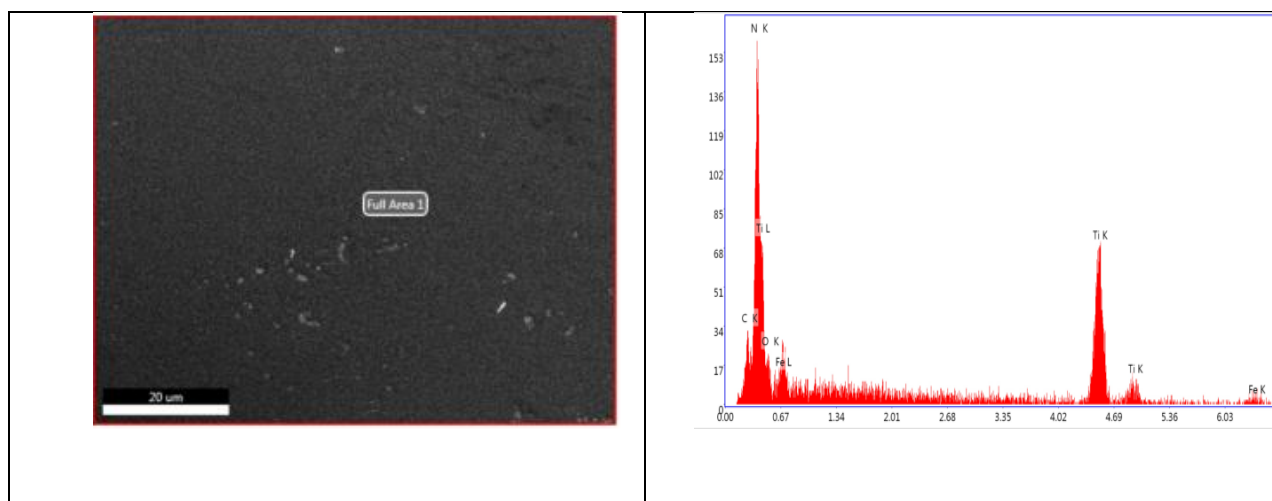


Figura 4.3. Analiza EDX pe disc cu depunere de Ti 200 (a) locul de analiză EDX, b) Picul corespunzător (Spectrul 1)

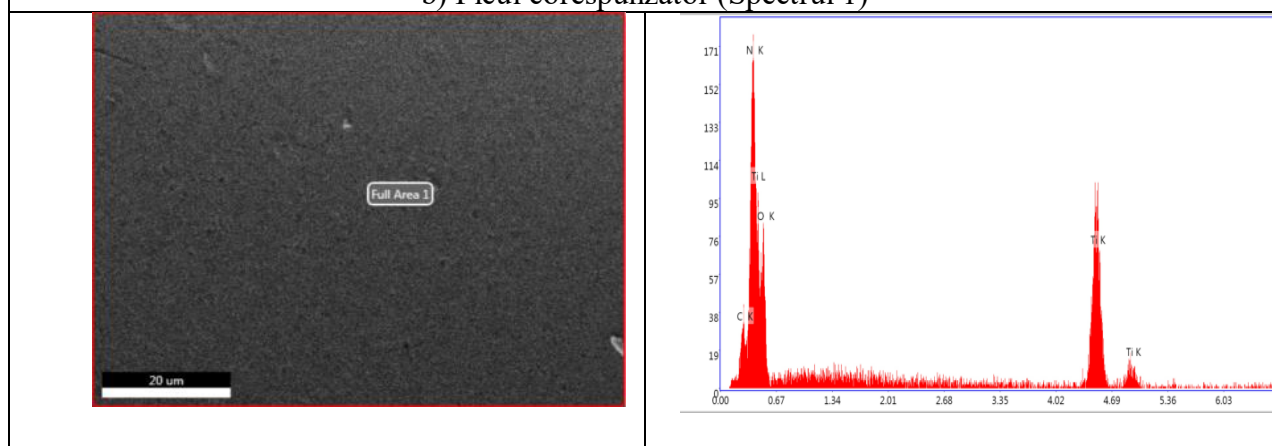


Figura 4.4. Analiza EDX pe disc cu depunere de Ti 500 (a) locul de analiză EDX, b) Picul corespunzător (Spectrul 2)

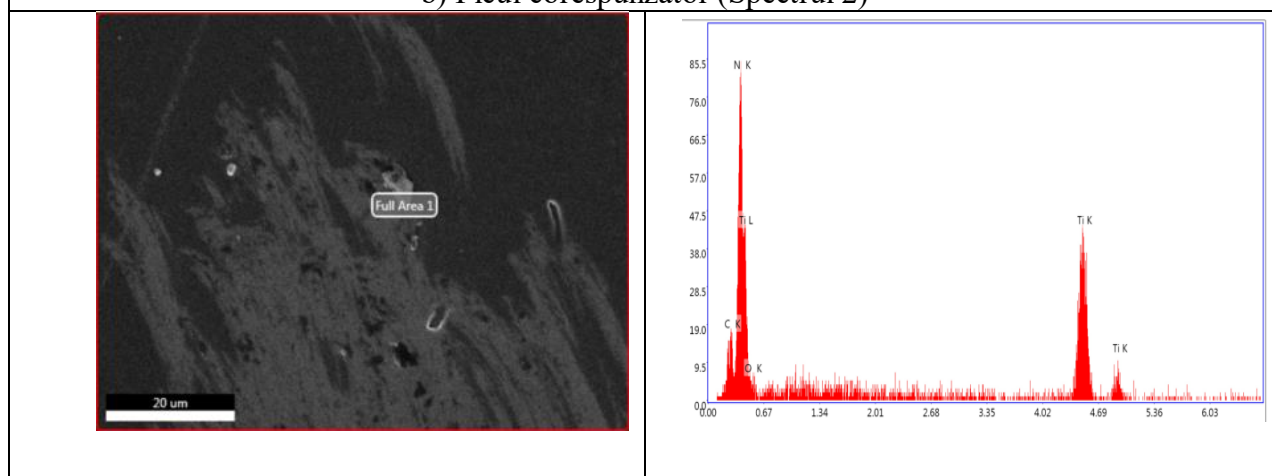


Figura 4.5. Analiza EDX pe disc cu depunere de Ti 1000 (a) locul de analiză EDX, b) Picul corespunzător (Spectrul 3)

Tabelul 4.2. Rezultatele investigațiilor EDX

Proba	% atomic				
	Ti	C	N	O	Fe
Ti200	55,35	10,4	27,94	3,98	2,32
Ti500	53,5	8,43	21,01	17,06	-
Ti1000	60,65	12,34	25,49	1,52	-

Putem observa că numai în spectrele corespunzătoare Ti200 a fost detectat elementul Fe. Probabil datorită grosimii mici a stratului de acoperire, pentru unele zone s-a detectat Fe, care este elementul principal al suportului din inox.

4.1.3. Caracterizarea straturilor prin spectroscopie electronică de raze X (XPS)

Investigațiile XPS au fost efectuate pe straturi, direct pe suprafața nemodificată și după ce aceasta a fost supusă unui test de coroziune de 60 de secunde pentru a demonstra prezența unui strat rezidual de carbon pe suprafețele probelor. Deoarece proba cu grosimea de 500 nm a fost cea mai omogenă, aceasta a fost supusă investigațiilor XPS.

În tabelul 4.3. sunt prezentate rezultatele investigațiilor XPS pentru proba necorodată cu grosimea de 500nm.

Tabelul 4.3. Spectrul general ale filmului de Ti 500

Denumire	Peak BE	% Atomic
Ti2p	458,6	29,2
O1s	530,2	48,5
N1s	396,5	3,2
C1s	284,6	19,1

Rezultatele investigațiilor EDX au arătat faptul că proba conține o cantitate semnificativă de carbon, care provine din expunerea inevitabilă și contactul cu mediul înconjurător. În figura 4.6 este prezentat spectrul XPS al probei de Ti 500nm necorodată, iar în figura 4.7 a-d sunt prezentate deconvoluțiile probei pentru fiecare component.

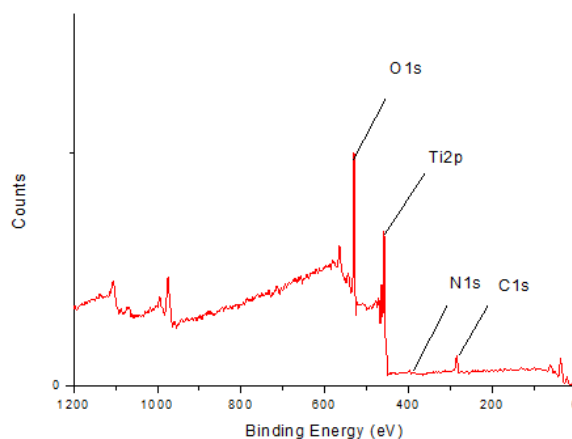


Figura 4.6. Spectrul XPS general ale probei de Ti500 (necorodată)

Se poate observa că picul-ul cu cea mai mare intensitate corespunde TiO_2 , care este atribuit prezenței oxigenului în procesul de depunere prin pulverizare a magnetronului. Un alt motiv pentru oxidarea rapidă a probelor este mediul înconjurător.

Investigații XPS pentru proba corodată

Sa observa că procentul de carbon continuă să scadă cu fiecare test de corodare. Este foarte probabil ca, dacă experimentul ar fi fost mai lung, am fi putut elimina complet prezența carbonului.

4.1.4. Investigații de difracție de raze X (DRX)

Analiza structurii cristaline a filmelor a fost efectuată utilizând difracția de raze X (DRX) cu un difractometru de înaltă rezoluție (Bruker Discovery) echipat cu un anod de cupru ($\text{CuK}\alpha 1 = 1,54056 \text{ \AA}$). Analiza XRD a fost efectuată pe filmul de titan depus cu grosimea de 500 nm.

Difractograma din Figura 4.10 indică faptul că în proba de Ti 500nm, există picuri caracteristice la $2\theta = 38^\circ$ și 45° care corespund titanului, precum și un pic mai mic la 65° asociat oxidului de Ti, care poate fi rezultatul reacțiilor de oxidare ce pot apărea în camera magnetronului.

4.1.5. Evaluarea comportării la uzare

Testul implică frecarea unei bile de oțel AISI-E 52100 / 535A99 (cu o rugozitate de $R_a = 0,050 \mu\text{m}$ și o duritate de RC 58-66) pe un disc de oțel AISI-E 52100 / 535A99 (cu un diametru de 10 mm, o rugozitate de $R_a = 0,020 \mu\text{m}$ și o duritate de RC 76-79) în prezența a 2 ml de lubrifiant (SAE 20).

Tabelul 4.6. Rezultatele testelor de uzură pe aparatul HFRR pentru discuri acoperite cu Ti de diferite grosimi

Nr crt	Denumire probă	Diametrul mediu al petei de uzură, μm	Coefficient de frecare
1	Disc fără depunere	254,5	0,110
2	Ti 200	192	0,103
3	Ti 500	171	0,100
4	Ti 1000	143	0,094

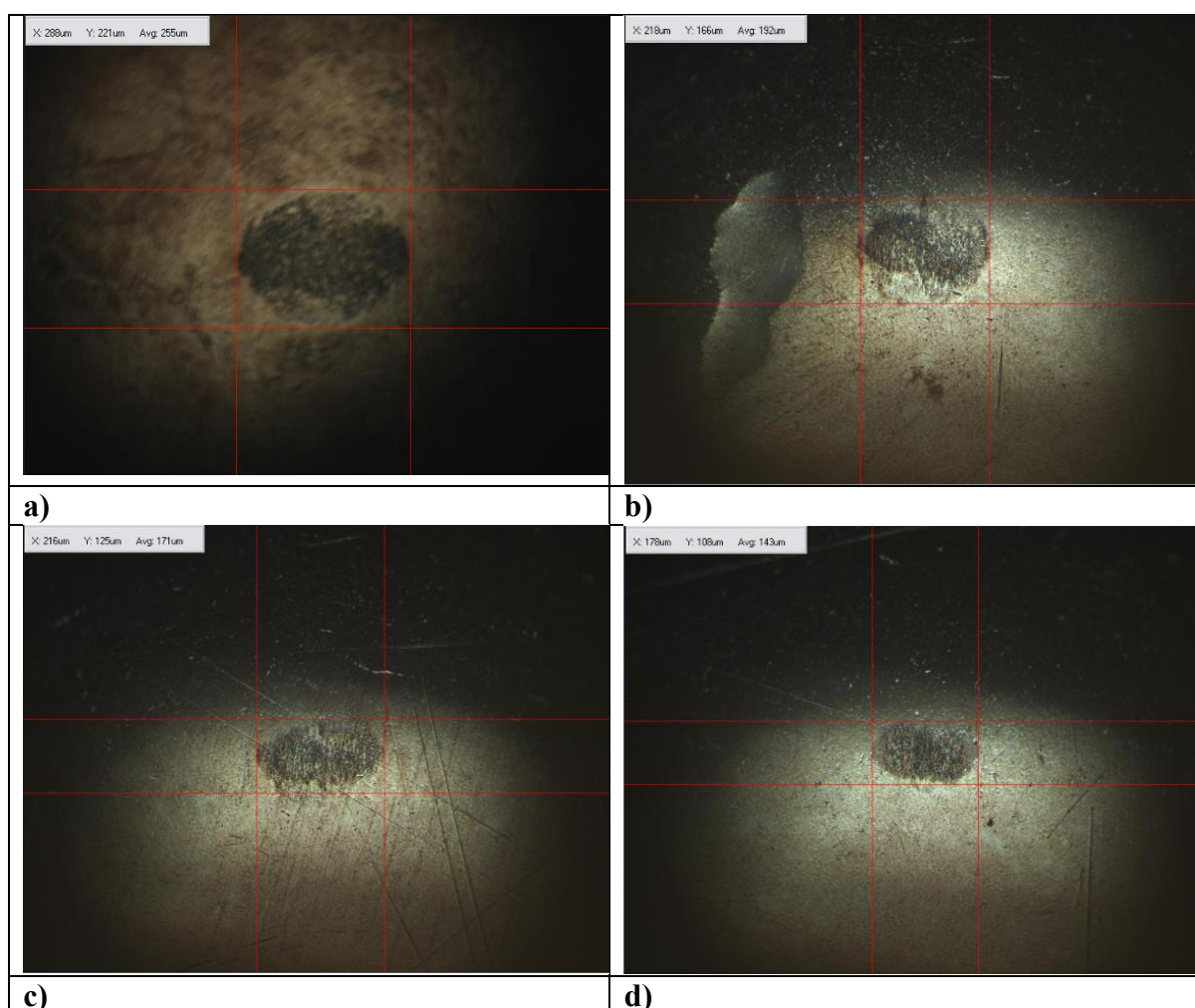


Figura 4.11. Diametrele petelor de uzură imprimate pe bilă pentru testele de frecare pe discurile pe care a fost depus Ti (a) discul de inox fără depunere (b) Ti200 nm, (c) Ti500 nm, (d) 1000

Cele mai bune rezultate din punct de vedere al proprietăților tribologice au fost înregistrate pentru proba cu depunerea de Ti cu grosimea de 1000 nm. S-a observat că diametrul petei de uzură și coeficientul de frecare descresc odată cu creșterea grosimii stratului depunerii de Ti. S-a observat că pentru eșantionul cu grosimea de 1000 nm, pata de uzură de pe bilă are valoarea cea mai scăzută. Aceeași tendință a fost observată și pentru coeficientul de frecare.

4.2 Depunerea și caracterizarea straturilor funcționale de nitrură de titan (TiN)

Nitrura de titan este un compus care are o serie de proprietăți valoroase, precum micro duritatea ridicată și stabilitatea chimică și termică. TiN se poate utiliza în diverse aplicații, precum componentă în materiale refractare speciale și ceramice, ca material pentru creuzete pentru turnarea anoxică a metalelor și ca precursor pentru acoperirea „asemănătoare cu aurul” rezistentă la uzură și depuneri pentru acoperirea bijuteriilor și ornamentelor auto în scopuri decorative datorită culorii aurii [85].

Acoperirile de TiN au fost, utilizate în protezare (în special pentru protezele de șold) și alte implanturi medicale. Filmele subțiri de nitrură de titan (TiN) sunt utilizate pe scară largă și servesc ca straturi rezistente la uzură, bariere de difuzie, straturi decorative și straturi rezistente la coroziune. Principalele proprietăți ale TiN sunt duritatea ridicată (~ 2300 HV) și stabilitatea chimică excepțională.

Filmele subțiri de nitrură de titan (TiN) depuse prin metoda depunerii fizice din vapori (PVD), datorită proprietăților lor remarcabile (duritate ridicată, rezistivitate electrică scăzută, rezistență ridicată la uzură, rezistență excelentă la coroziune și stabilitate termică ridicată [86].

Prin urmare, au fost efectuate unele studii pentru a evalua caracteristicile tribologice ale acoperirilor TiN în timpul frecării lubrificate.

Studiile publicate cu privire la proprietățile tribologice ale acoperirilor TiN sub lubrifiere, sunt limitate. Din acest motiv, în studiile de cercetare întreprinse filmele de TiN au fost depuse pe substraturi din oțel inoxidabil prin pulverizare cu magnetron și a fost investigată performanța tribologică a acestora în prezența de lubrifianț.

4.2.1. Detalii experimentale

Depunerea straturilor funcționale de nitrură de titan s-a realizat în două moduri și anume: prin depunere în sistem nereactiv și în sistem reactiv.

Depunerea în sistem ne-reactiv

În pulverizarea ne-reactivă, un material țintă, cum ar fi metalul, este bombardat cu ioni de gaz inert (de obicei argon) într-o cameră de vacuum de joasă presiune. Coliziunile dintre ioni și materialul țintă determină ejectarea atomilor din țintă (pulverizare) și depunerea pe un substrat, formând o peliculă subțire. Filmele TiN au fost depuse folosind un magnetron în prezența de Ar.

Depunerea în sistem reactiv

Metoda de pulverizare reactivă constă în introducerea unui gaz reactiv, azot în cazul în care se dorește sinteza nitrurilor, împreună cu gazul inert.

Filmele de TiN au fost depuse folosind un magnetron în prezența lui Ar și N₂.

Tabelul 4.7. Rezultatele testelor de depunere în sistem ne-reactiv

Denumire proba	Presiune de lucru, mbar	Presiune de bază, mbar	Putere de radiofrecvență, Watt	Fluxul de Ar, sccm	Distanța țintă-substrat, cm	Timp de depunere, min	Grosimea obținută, nm
TiN 200	5,22x10 ⁻³	2,75x10 ⁻⁵	100	50	12	51	200
TiN 500						128	500
TiN1000						256	1000

Tabelul 4.8. Rezultatele testelor de depunere în sistem reactiv

Denumire proba	Presiune de lucru, mbar	Presiune de bază, mbar	Putere de radiofrecvență, Watt	Fluxul de Ar, sccm	Fluxul de N ₂ , sccm	Distanța țintă-substrat, cm	Timp de depunere, min	Grosimea obținută, nm
TiNr 200	5,22x10 ⁻³	2,75x10 ⁻⁵	100	42,7	7,3	12	68	200
TiNr 500							164	500
TiNr1000							317	1000

Compoziția gazului (adică raportul dintre argon și azot) este de obicei ajustată prin controlul debitelor acestor gaze în camera de pulverizare. Pentru optimizarea parametrilor de depunere s-a testat inițial o compoziție de bază și apoi s-au realizat modificările incrementale în timp ce au fost monitorizate proprietățile filmului rezultat.

4.2.2. Determinarea grosimii stratului/acoperirii prin investigații SEM/EDX

Imaginile SEM au fost capturate pentru toate probele de TiN de diferite grosimi. Dacă comparăm depunerile obținute în sistem ne-reactiv și cele în sistem reactiv, se poate observa că toate probele depuse în sistem reactiv sunt uniforme comparativ cu probele depuse în sistem ne-reactiv

Pentru a confirma formarea stratului de TiN, au fost efectuate analize EDX în diferite zone ale suprafeței stratului funcțional. În figurile 4.14-4.16 sunt prezentate rezultatele EDX pentru depunerile în sistem ne-reactiv, iar în figurile 4.17-4.19 sunt prezentate rezultatele EDX pentru depunerile în sistem reactiv.

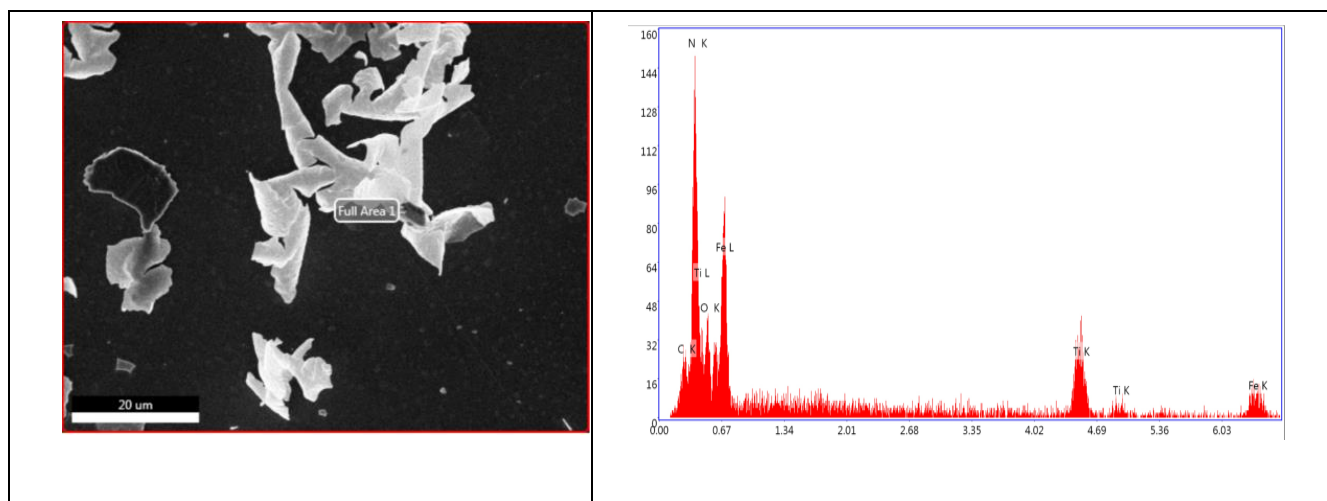


Figura 4.14. Analiza EDX pe disc cu depunere de TiN 200 ne-reactiv (a) locul de analiză EDX, b) Picul corespunzător (Spectrul 1)

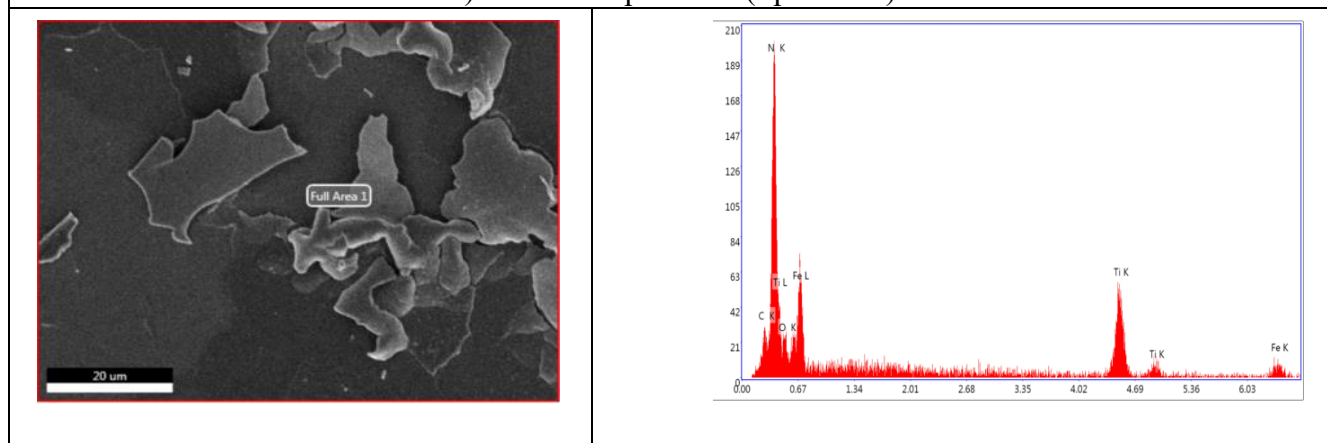


Figura 4.15. Analiza EDX pe disc cu depunere de TiN 500 ne-reactiv (a) locul de analiză EDX, b) Picul corespunzător (Spectrul 2)

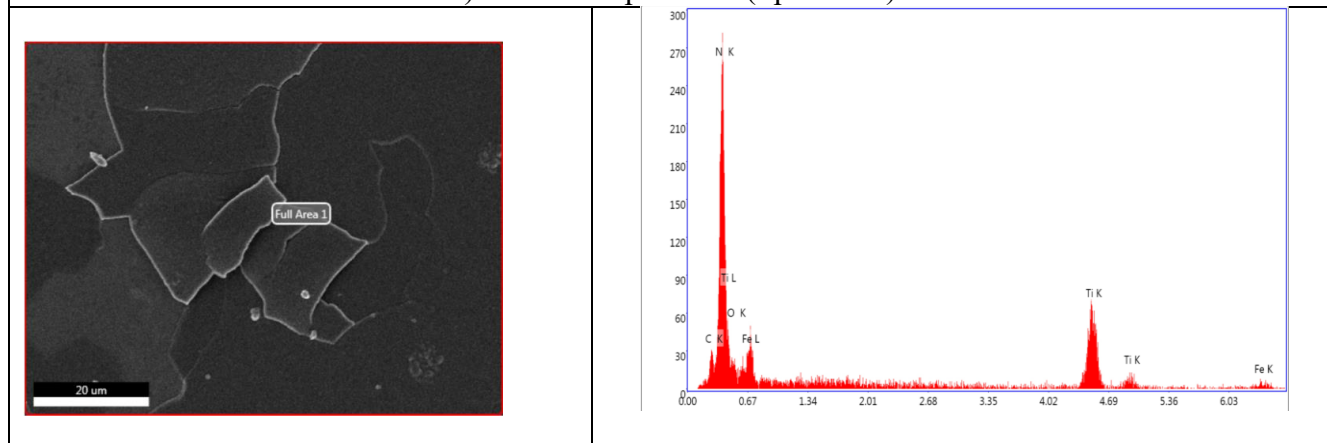


Figura 4.16. Analiza EDX pe disc cu depunere de TiN 1000 nereactiv (a) locul de analiză EDX, b) Picul corespunzător (Spectrul 3)

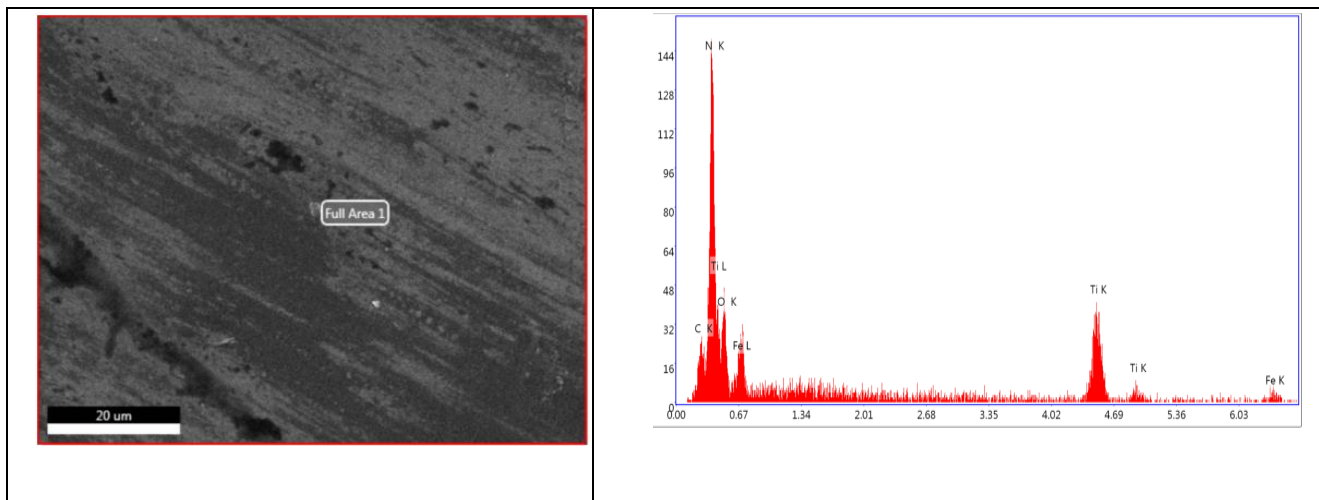


Figura 4.17. Analiza EDX pe disc cu depunere de TiNr 200 reactiv (a) locul de analiză EDX, b) Picul corespunzător (Spectrul 4)

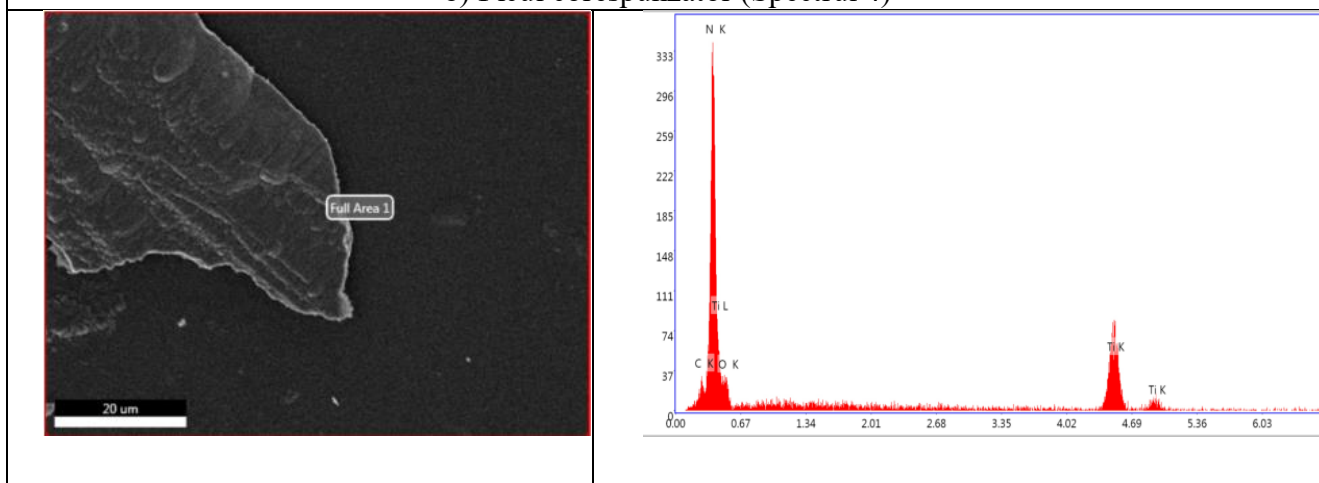


Figura 4.18. Analiza EDX pe disc cu depunere de TiNr 500 reactiv (a) locul de analiză EDX, b) Picul corespunzător (Spectrul 5)

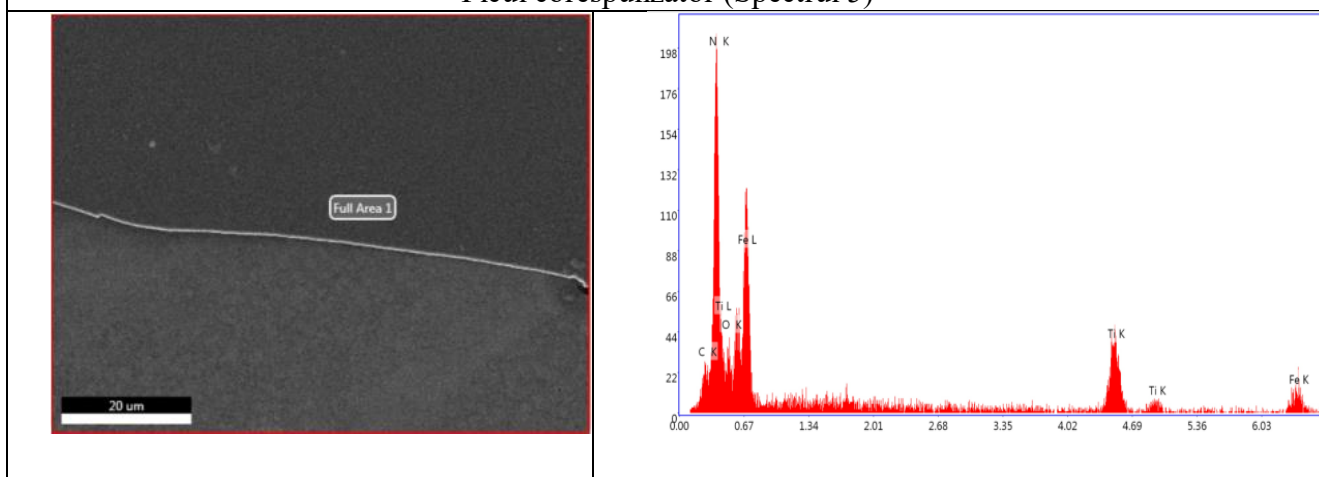


Figura 4.19. Analiza EDX pe disc cu depunere de TiNr 1000 reactiv (a) locul de analiză EDX, b) Picul corespunzător (Spectrul 6)

Detaliile spectrelor EDX pentru probele de TiN sunt prezentate în tabelul 4.9.

Tabelul 4.9. Rezultatele investigațiilor EDX pentru straturi de nitruri depune în sistem ne-reactiv și reactiv

Proba	Element	Ti	C	N	O	Fe
	Nr spectru	% Atomic				
TiN200	1	29,71	11,62	35,21	11,35	12,11
TiN500	2	36,29	9,32	41,44	5,57	7,38
TiN1000	3	38,38	6,74	48,12	3,49	3,27
TiNr200	4	30,06	10,79	35,34	10,27	13,54
TiNr500	5	39,05	5,86	46,47	5,10	3,52
TiNr1000	6	36,09	9,12	46,41	8,38	-

După cum se observă în spectrele din tabelul 4.9, fierul este prezent în compoziție. Cu toate acestea, procentul atomic este scăzut, variind de la 3% la 14%. Motivul prezenței Fe este că discul suport este fabricat din oțel inoxidabil și este probabil ca depunerea din zona în care a fost determinată compoziția chimică să fie neuniformă. Dacă variațiile compoziției chimice sunt semnificative și ar putea afecta performanța materialului sau calitatea procesului, pot fi necesare investigații și controale suplimentare pentru a asigura proprietățile consecvente ale materialului.

4.2.3. Caracterizarea straturilor prin spectroscopie electronică de raze X (XPS)

Rezultatele testelor XPS pe probe necorodate sunt prezentate în tabelul 4.10. Pentru investigații XPS au fost selectate probele cu suprafețele mai omogene și anume probele de nitrură de titan TiN 500 și TiNr 500. Rezultatele investigațiilor sunt prezentate în tabelul 4.10.

Tabelul 4.10. Rezultatele testelor XPS pentru probele TiN 500 și TiNr 500

TiN 500	Denumire	Peak BE	% Atomic
	Ti2p	455,9	16,6
	O1s	530,4	25,5
	N1s	397,2	14,0
	C1s	285,0	43,9
TiNr 500	Denumire	Peak BE	% Atomic
	Ti2p	458,1	16,8
	O1s	530,1	31,9`
	N1s	396,3	16,7
	C1s	284,6	34,60

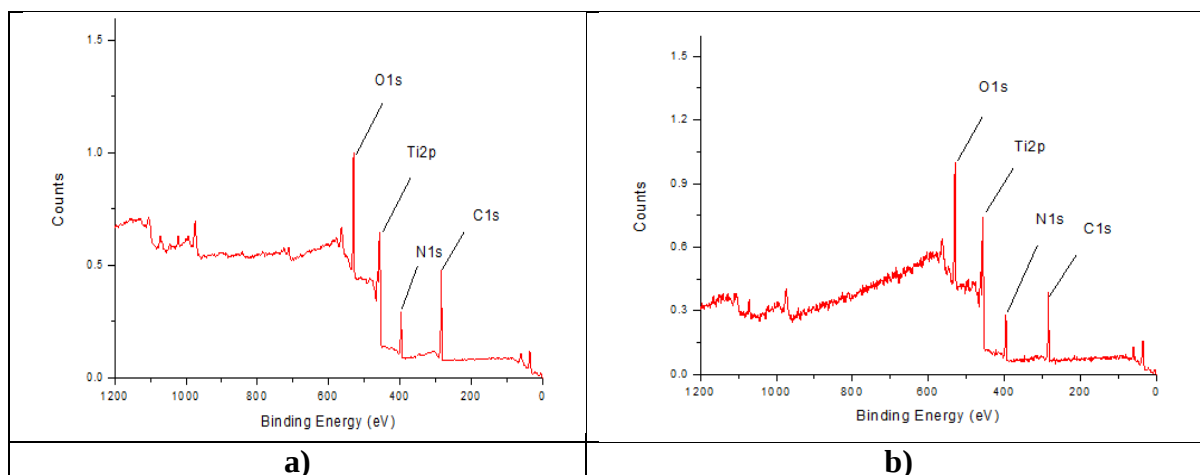


Figura 4.20. Spectrele XPS generale ale probelor (necorodate) a) TiN 500; b) TiNr 500

Spectrele XPS de înaltă rezoluție au fost înregistrate pentru fiecare element, iar unele dintre aceste spectre sunt prezentate mai jos. Toate spectrele au fost centrate folosind spectrul C1s la 284,6 eV.

Se observă că picul cu cea mai mare intensitate corespunde TiO_2 , care se datorează prezenței oxigenului în procesul de depunere reactivă în sistemul magnetron.

Atunci când titanul (Ti) interacționează cu oxigenul (O), acesta poate forma oxizi de titan, cum ar fi TiO_2 (dioxid de titan), TiO (monoxid de titan), TiCO_3 sau alți compuși oxidici.

Investigații XPS pentru probele corodate

În cazul probei de TiNr, conținutul de carbon a fost eliminat aproape complet după 60 de secunde de coroziune, în timp ce pentru proba depusă în sistem ne-reactiv, procentul de carbon atomic a rămas mai mare, la peste 20%.

4.2.4. Investigații de difracție de raze X (DRX)

Analiza de faze din filmele de nitruri de titan a fost efectuată prin difracția de raze X. Analiza XRD a fost efectuată pe straturile de titan depuse în sistem ne-reactiv și sistem reactiv, pentru probele cu grosimea de 500 nm.

Difractograma la proba de TiN 500 arată că există un pic de intensitate mare la $2\theta = 44^\circ$ care aparține TiN și încă un pic mai mic la 65° care aparține TiO_2 . În figura 4.27 este prezentată difractograma pentru proba de TiNr500.

Difractograma probei de TiN 500 indică prezența unor picuri semnificative la $2\theta = 44^\circ$ și 45° , corespunzătoare TiN, și alte picuri mai mici la 34° corespunzătoare TiN₂ și la 65° , care este atribuit TiO₂.

4.2.5. Evaluarea comportării la uzare

Investigațiile tribologice pentru depunerile de nitruri de titan au fost realizate pe echipamentul HFRR, în aceleași condiții experimentale ca pentru depunerile de Ti, în prezența aceluiași lubrifiant.

Tabelul 4.13. Rezultatele testelor de uzură pe aparatul HFRR pentru discuri acoperite cu TiN

Nr crt	Denumire probă	Diametrul mediu al petei de uzură, μm	Coefficient de frecare
0	Disc fără depunere	254,5	0,110
1	TiN 200	337,5	0,118
2	TiN 500	336,0	0,107
3	TiN 1000	162,0	0,100

În figura 4.28 sunt prezentate diametrele petelor de uzură înregistrate pe bilă pentru probele pe care a fost depus nitrura de titan în sistem ne-reactiv.

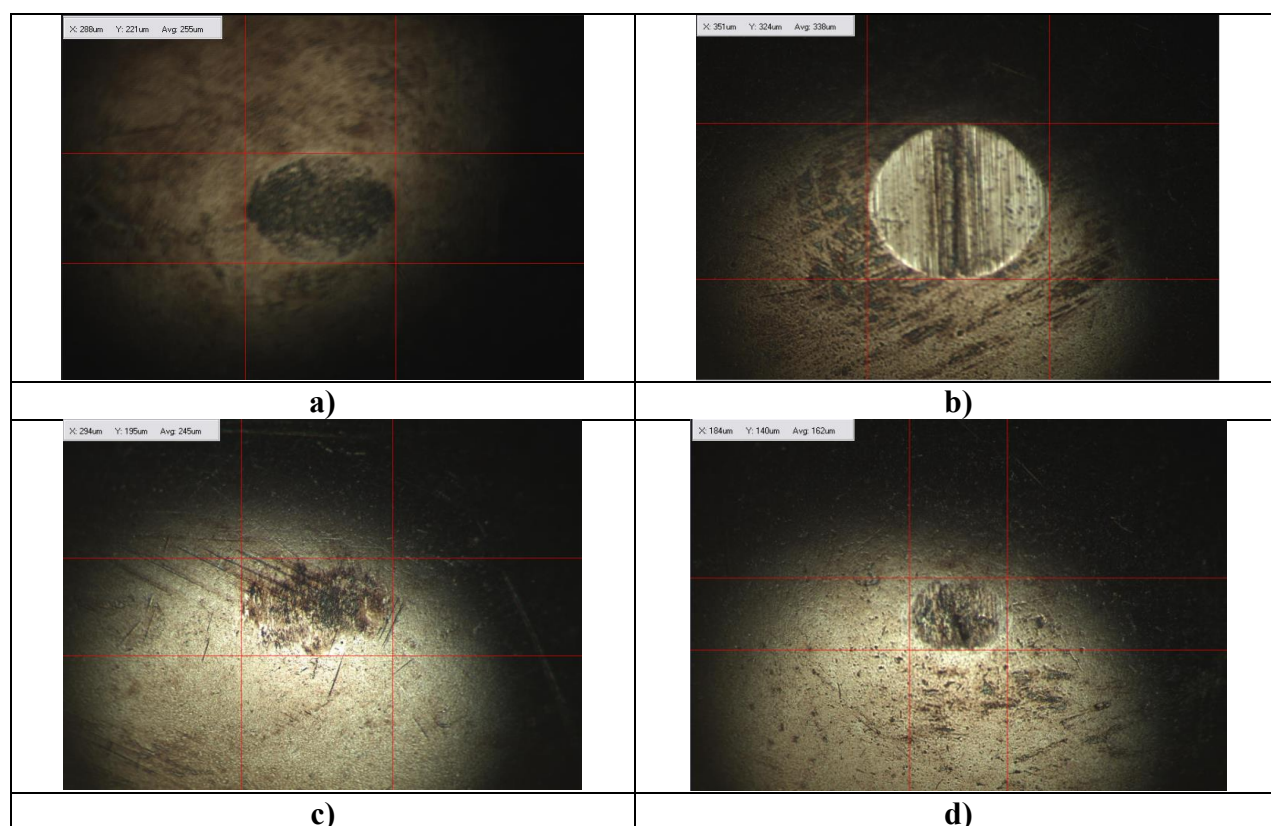


Figura 4.28. Diametrele petelor de uzură imprimate pe bilă pentru testele de frecare pe discurile pe care au fost depus TiN (a) discul de inox fără depunere, (b) 200 nm, (c) 500 nm, (d) 1000 nm

Tabelul 4.14. Rezultatele testelor de uzură pe aparatul HFRR pentru discuri acoperite cu TiNr

Nr crt	Denumire probă	Diametrul mediu al petei de uzură, μm	Coefficient de frecare
0	Disc fără depunere	254,5	0,110
1	TiNr 200	270,0	0,123
2	TiNr 500	203,5	0,111
3	TiNr 1000	144,5	0,096

În figura 4.29 sunt prezentate petele de uzură pentru probele pe care a fost depusă nitrura de titan în sistem reactiv.

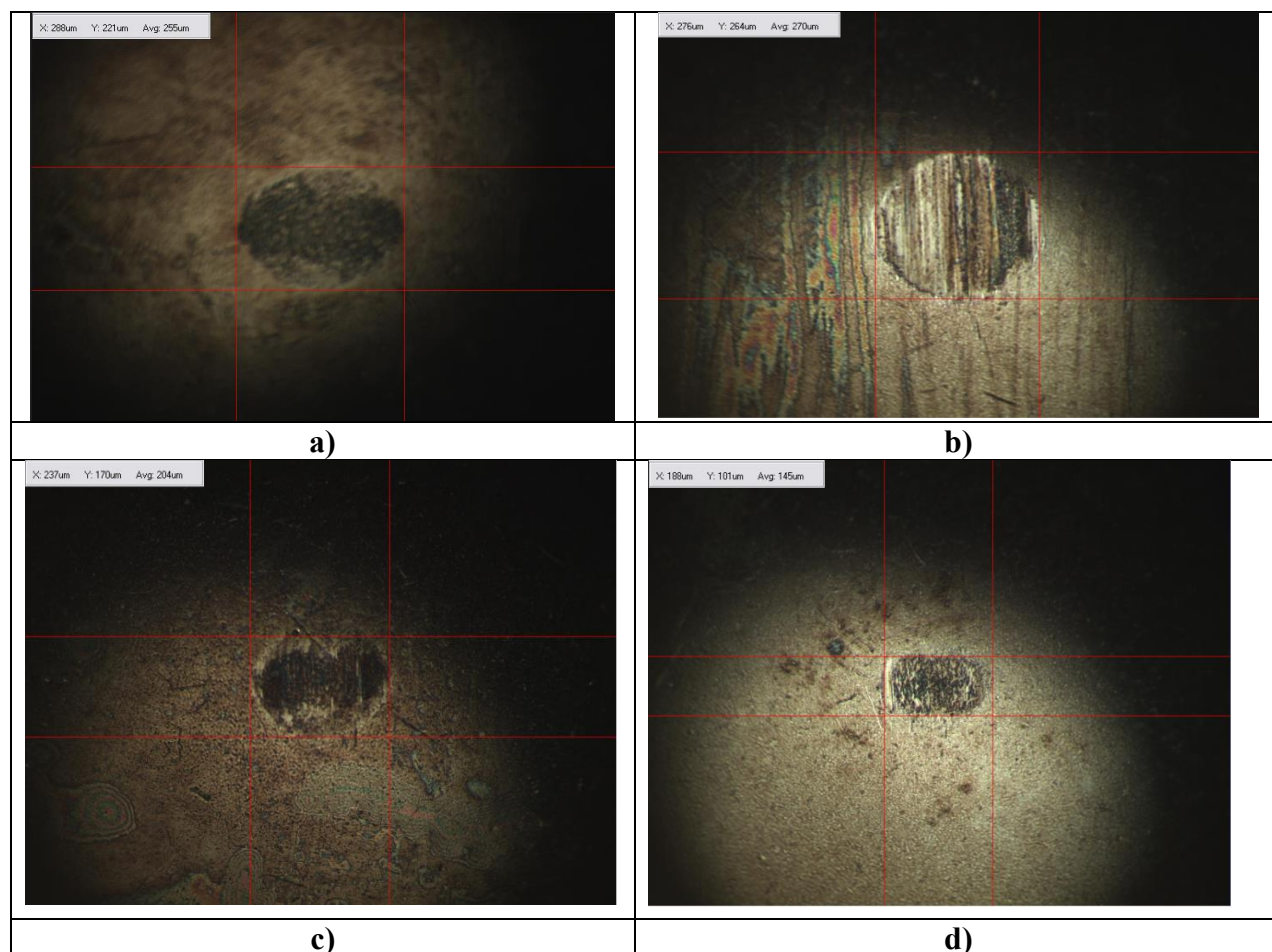


Figura 4.29. Diametrele petelor de uzură imprimate pe bilă pentru testele de frecare pe discurile pe care au fost depus TiNr (a) discul de inox fără depunere, (b) 200 nm, (c) 500 nm, (d) 1000 nm

Pentru discul neacoperit cu strat funcțional s-a obținut un diametru al petei de uzură de 254,5 μm . Suprafețele acoperite cu straturile funcționale au prezentat diametre mai mici ale petelor de uzură, comparativ cu valoarea obținută pentru discul neacoperit. Atât pentru probele depuse în sistem ne-reactiv cât și în sistem reactiv, se observă că diametrele petelor de uzură și coeficienții de frecare descresc odată cu creșterea grosimii stratului funcțional. Cele mai mari

pete de uzură au apărut pentru probele TiN obținute în sistemul ne-reactiv cu grosimile de 200 și 500 nm, probele depuse în sistem ne-reactiv prezentând exfoliere chiar înainte de a fi supuse testelor tribologice.

CAPITOLUL 5. DEPUNEREA ȘI CARACTERIZAREA STRATURILOR FUNCȚIONALE DE TIPUL Zr ȘI ZrN. APLICAȚII TRIBOLOGICE

Zirconi (Zr) este un metal argintiu așa cum este prezentat în fig 5.1, dur, cristalin cu o temperatură ridicată de topire (1852 °C) și o temperatură foarte ridicată de fierbere (4377 °C). Punctul de fierbere ridicat slăbește tendința de formare a picăturilor în timpul evaporării. Prin urmare, filmele subțiri de condensat din zirconiu și compușii chimici ai acestuia, cum ar fi de nitrură de zirconiu (ZrN), tind să fie mai fluide decât cele ale metalelor sau metaloidelor mai puțin refractare [104]. Una dintre caracteristicile cheie ale zirconiului este rezistența sa la coroziune [105-107]. Un alt aspect important al zirconiului este capacitatea sa de a forma aliaje cu alte metale, ceea ce îl face un material versatil pentru diverse aplicații [108].

În timpul procesului de pulverizare, atunci când ionii din plasmă lovesc suprafața țintei de zirconiu, ei transferă impulsul atomilor de zirconiu, determinându-i să fie ejectați de pe suprafața țintei. Acești atomi de zirconiu ejectați călătoresc apoi prin camera de vacuum și se depun pe substrat, formând un film subțire [115]. Rata de depunere și grosimea filmului subțire de zirconiu pot fi controlate prin ajustarea parametrilor cum ar fi tensiunea aplicată, presiunea gazului și distanța dintre țintă și substrat. După depunere, proprietățile filmului subțire de Zr, cum ar fi grosimea, compoziția, structura și morfologia, pot fi caracterizate folosind tehnici precum microscopia electronică cu baleaj de electroni (SEM), difracția cu raze X (XRD) și spectroscopie fotoelectronică de raze X (XPS).

5.1 Depunerea și caracterizarea straturilor funcționale de Zirconiu

5.1.1. Detalii experimentale

Sinteza stratului de Zr cu grosimea de 500 nm a fost repetată de câteva ori pentru a observa dacă rezultatele sunt reproductibile. Condițiile de depunere și grosimile acestora pot fi observate în tabelul 5.1, care conține rezultatele optimizate pentru toate depunerile.

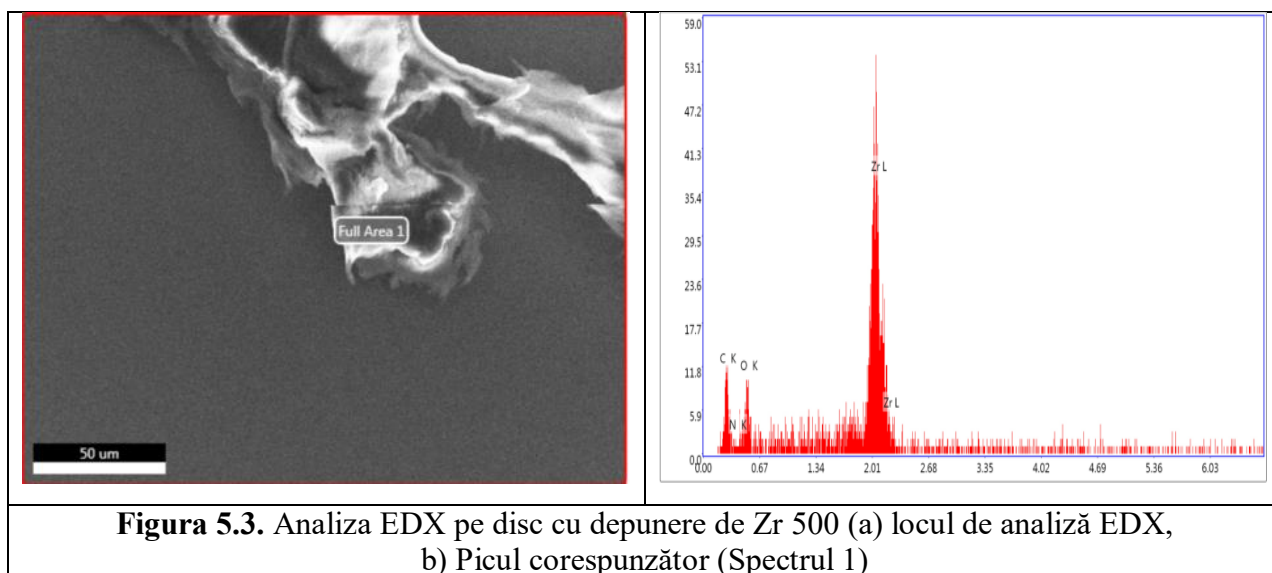
Tabelul 5.1. Rezultatele testelor de depunere

Denumire proba	Presiune de lucru, mbar	Presiune de bază, mbar	Putere de radiofrecvență, Watt	Fluxul de Ar, sccm	Distanța țintă-substrat, cm	Timp de depunere, min	Grosimea obținută, nm
Zr 200	5,22x10 ⁻³	2,75x10 ⁻⁵	100	50	12	22	200
Zr 500						55	500
Zr 1000						111	1000

5.1.2. Determinarea grosimii stratului/acoperirii prin investigații SEM/EDX

Imaginile SEM au fost capturate pentru toate straturile din zirconiu. Figura 5.2. corespunde probei cu grosimea de 500nm și arată că stratul depus este uniform, de grosime dorită.

Pentru a confirma formarea de substrat de Zr analizele EDX au fost efectuate în diferite zone ale suprafeței substratului. Picurile corespunzătoare se poate observa în imaginea 5.3.



Proba examinată este un disc acoperit cu un substrat de Zr cu grosime de 500 nm. Rezultatele analizei EDX sunt prezentate în tabelul 5.2.

Tabelul 5.2. Rezultatele investigațiilor EDX

Proba	% atomic			
	Zr	C	N	O
Zr 500	42,87	40,68	0,64	12,81

Procentul atomic de C este de 40,68 %. Cantitatea mare de C în probă este din cauza locului de analiză, iar acesta apare inherent în rezultate, prezența lui neputând fi evitată.

5.1.3. Caracterizarea straturilor prin spectroscopie electronică de raze X (XPS)

Investigațiile XPS au fost efectuate pe filme, direct pe suprafața nemodificată și ulterior după ce aceasta a fost supusă unui test de coroziune de 60 de secunde pentru a demonstra prezența unui strat rezidual de carbon pe suprafețele probelor. Deoarece proba cu grosimea de 500 nm a fost cea mai omogenă, aceasta a fost supusă investigațiilor XPS.

În tabelul 5.3. sunt prezentate rezultatele investigațiilor XPS pentru proba necorodată cu grosimea de 500nm.

Tabelul 5.3. Spectrul general ale filmului de Zr 500 (proba necorodată)

Denumire	Peak BE	% Atomic
Zr3d	181,9	22,6
O1s	530,1	40,4
N1s	396,1	15,4
C1s	285,0	21,6

Rezultatele investigațiilor EDX au arătat faptul că probele conțin o cantitate semnificativă de carbon, care provine din expunerea inevitabilă și contactul cu mediul înconjurător.

În fig. 5.4 este prezentat spectrul XPS al probei de Zr 500nm necorodată, iar în fig. 5.5 a-d sunt prezentate deconvoluțiile probei pentru fiecare component.

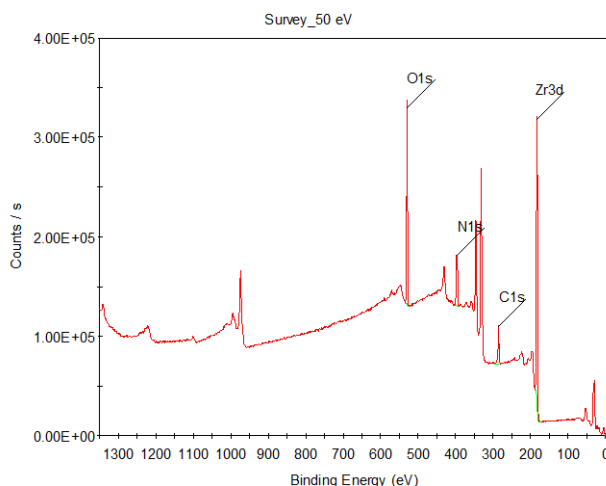


Figura 5.4. Spectrul XPS general ale probei de Zr 500 (necorodată)

Prezența picului Zr3d cu o energie de legătură de 181,9 eV demonstrează prezența zirconiului pe suprafața probei. Procentul atomic al oxigenului este de 40,4% din total, indicând o prezență semnificativă de oxigen pe suprafață. Oxigenul poate fi prezent sub formă de oxizi de suprafață, specii de oxigen adsorbite sau de compuși precum oxizii metalici, hidroxizii sau grupurile funcționale organice.

Investigații XPS pentru probele corodate

Se poate observa că nivelul carbonului continuă să scadă după primele 30 de secunde dar nu dispare, și se stabilizează la 1% după 60 de secunde. Este posibil ca proba să se fi pasivat, datorită formării pe suprafață a unor straturi de oxid, atunci când probele sunt expuse la medii corozive.

5.1.4. Investigații de difracție de raze X (DRX)

Conform difractogramei XRD, se observă câteva picuri caracteristice, fiecare corespunzând unei anumite faze cristaline. Picul corespunzător 2θ de 32° corespunde indicilor Miller (111), la 2θ de 45° corespunde indicilor Miller (021), 2θ de 66° (110) sunt specifice fazei monoclinice a zirconiului, iar la 75° (222) sunt specifice fazei ZrN.

5.1.5. Evaluarea comportării la uzare

Investigațiile tribologice au fost realizate pe echipamentul HFRR, în aceleași condiții fixate pentru filmele de Ti și în prezența aceluiași lubrifiant, iar rezultatele testelor de uzură pentru dicurile pe care au fost depuse straturi de Zr de diferite grosimi, sunt prezentate în tabelul 5.5.

Tabelul 5.5. Rezultatele testelor de uzură pe aparatul HFRR pentru discuri acoperite cu straturi de Zr de diferite grosimi

Nr crt	Denumire probă	Diametrul mediu al petei de uzură, μm	Coefficient de frecare
1	Disc fără depunere	254.5	0,110
2	Zr 200	161	0,097
3	Zr 500	148	0,096
4	Zr 1000	141	0,094

În imaginea 5.8 sunt prezentate diametrele petelor de uzură imprimate pe bilele supuse uzurii.

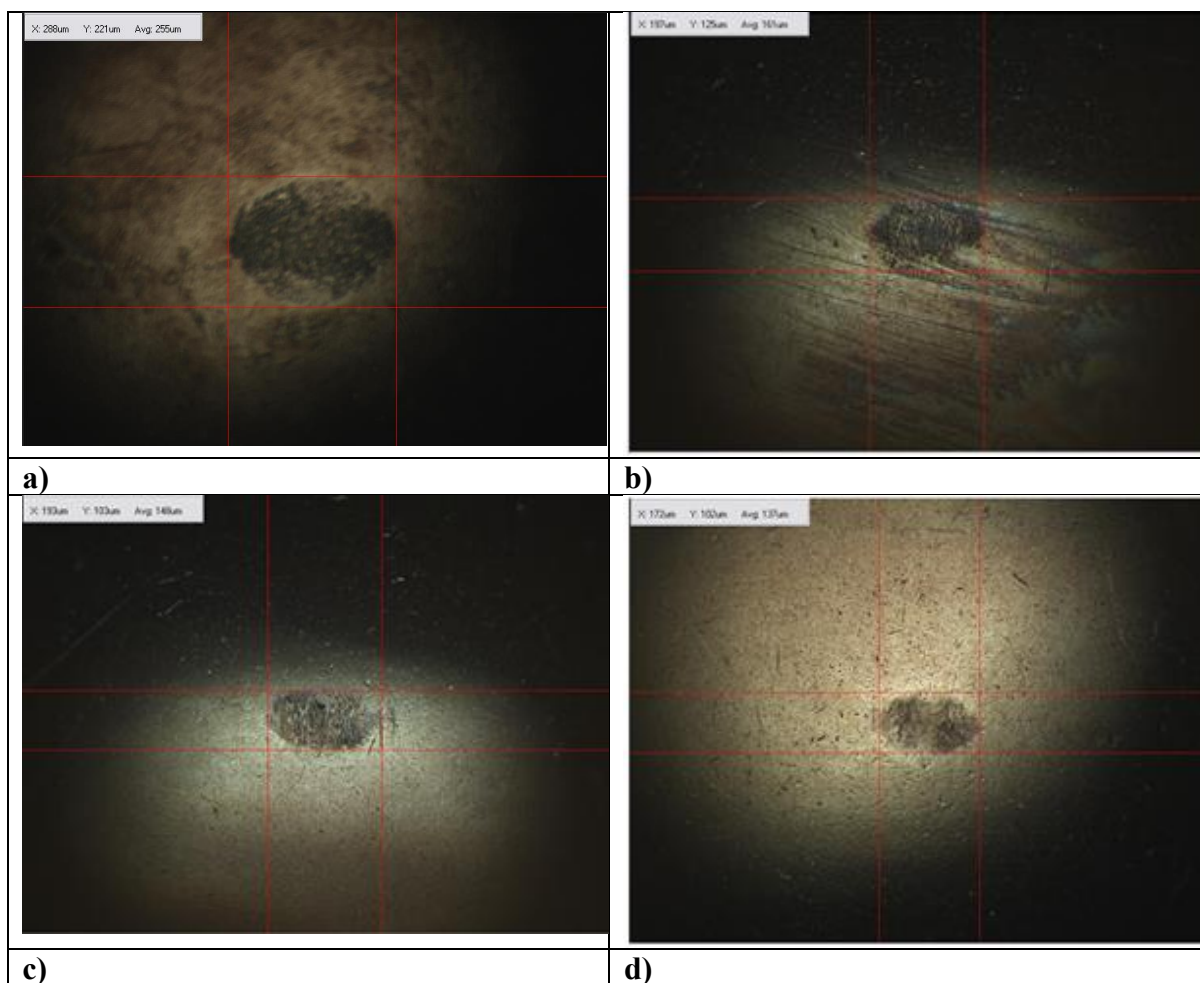


Figura 5.8. Diametrele petelor de uzură imprimate pe bilă pentru testele de frecare pe discurile pe care a fost depus Zr (a) discul de inox fără depunere, (b) 200 nm, (c) 500 nm, (d) 1000 nm

Se poate observa că diametrul petei de uzură scade cu creșterea grosimii stratului de Zr, cea mai mare pată de uzură fiind înregistrată pentru dicul fără depunere. Aceeași tendință a fost observată și pentru coeficientul de frecare.

5.2 Depunerea și caracterizarea straturilor funcționale de nitrură de Zirconiu (ZrN)

Stratul de nitrură de zirconiu (ZrN) depus prin metoda de depunere fizică în fază de vapori (PVD) are o culoare aurie deschisă similară cu aurul elemental.

Filmele subțiri de ZrN sunt utilizate pentru uneltele de tăiere, deoarece le îmbunătățește duritatea, rezistența la uzură și durata de viață. Acestea oferă o protecție excelentă împotriva abraziunii și a coroziunii, prelungind astfel intervalul între reascuțiri și întreținerea echipamentului [120]

ZrN este utilizat ca material de acoperire în componentele și sistemele din avioane și vehicule spațiale datorită rezistenței sale la temperaturi ridicate, coroziune și abraziune, dar și în aplicații medicale precum implanturile medicale și instrumentele chirurgicale datorită biocompatibilității acestora și a rezistenței la coroziune [121].

5.2.1. Detalii experimentale

Depunerea straturilor funcționale de nitrură de zirconiu s-a realizat în două moduri și anume: prin depunere în sistem ne-reactiv și în sistem reactiv.

Tabelul 5.6. Rezultatele testelor de depunere în sistem ne-reactiv

Denumire proba	Presiune de lucru, mbar	Presiune de bază, mbar	Putere de radiofrecvență, Watt	Fluxul de Ar, sccm	Distanța țintă-substrat, cm	Timp de depunere, min	Grosimea obținută, nm
ZrN 200	5,22x10 ⁻³	2,75x10 ⁻⁵	100	50	12	30	200
ZrN 500						55	500
ZrN 1000						110	1000

Tabelul 5.7. Rezultatele testelor de depunere în sistem reactiv

Denumire proba	Presiune de lucru, mbar	Presiune de bază, mbar	Putere de radiofrecvență, Watt	Fluxul de Ar, sccm	Fluxul de N ₂ , sccm	Distanța țintă-substrat, cm	Timp de depunere, min	Grosimea obținută, nm
ZrNr 200	5,22x10 ⁻³	2,75x10 ⁻⁵	100	42,7	7,3	12	38	200
ZrNr 500							72	500
ZrNr 1000							137	1000

Compoziția gazului (adică raportul dintre argon și azot) este de obicei ajustată prin controlul debitelor acestor gaze în camera de pulverizare. Natura reactivă a procesului poate conduce la viteze de depunere mai scăzute în comparație cu depunerea în sistem ne-reactiv a nitrurii de zirconiu.

5.2.2. Determinarea grosimii stratului/acoperirii prin investigații SEM/EDX

În imaginile 5.10 sunt prezentate imaginile SEM pentru proba de ZrNr 500 obținută în sistem reactiv.

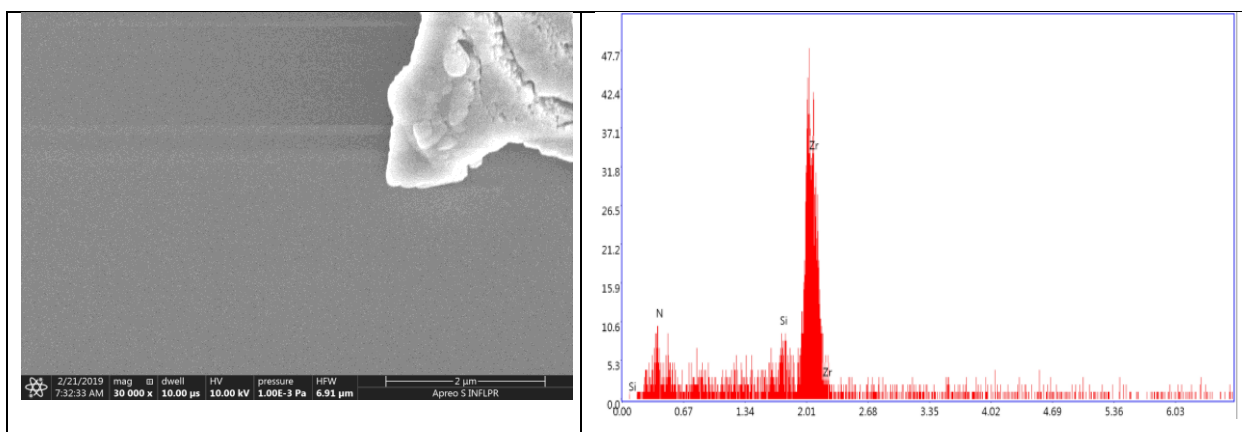


Figura 5.11. Analiza EDX pe disc cu depunere de ZrN 500 ne-reactiv (a) locul de analiza EDX, b) Picul corespunzător (Spectrul 1)

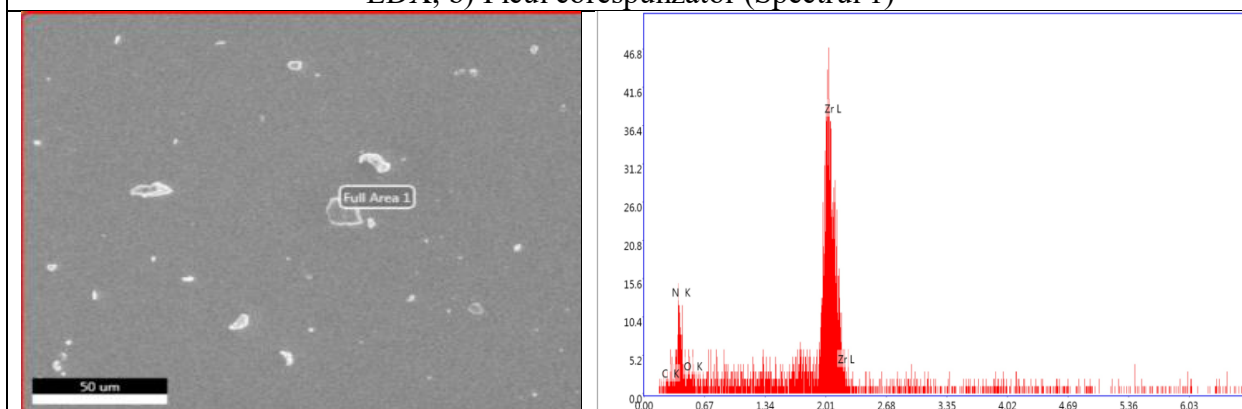


Figura 5.12. Analiza EDX pe disc cu depunere de ZrN 500 reactiv (a) locul de analiza EDX, b) Picul corespunzător (Spectrul 2)

Detaliile spectrelor EDX pentru probele de ZrN sunt prezentate în tabelul 5.8.

Tabelul 5.8. Rezultatele investigațiilor EDX

Proba	Element	Zr	C	N	O
	Nr spectru	% Atomic			
ZrN 500	1	22,6	21,6	15,4	40,4
ZrNr 500	2	44,95	7,86	40,57	6,62

Aceste rezultate evidențiază o schimbare semnificativă în compoziția elementală între proba reactivă și cea ne-reactivă. Procentele mai ridicate de zirconiu și azot în proba reactivă indică o prezență ridicată a compusului ZrN în timpul procesului reactiv.

5.2.3. Caracterizarea straturilor prin spectroscopie electronică de raze X (XPS)

Rezultatele testelor XPS pe probe necorodate sunt prezentate în tabelul 5.9. Pentru investigații XPS au fost selectate cele cu suprafețe mai omogene și anume probele de nitrură de zirconiu ZrN 500 și ZrNr 500.

Tabelul 5.9. Rezultatele testelor XPS pentru probele ZrN500 și ZrNr500

ZrN 500	Denumire	Peak BE	% Atomic
	Zr3d	181,9	22,6
	O1s	530,1	40,4
	N1s	396,1	15,4
	C1s	296,0	21,6
ZrNr 500	Denumire	Peak BE	% Atomic
	Zr3d	181,3	21,8
	O1s	529,9	39,0
	N1s	395,2	16,0
	C1s	274,1	7,86

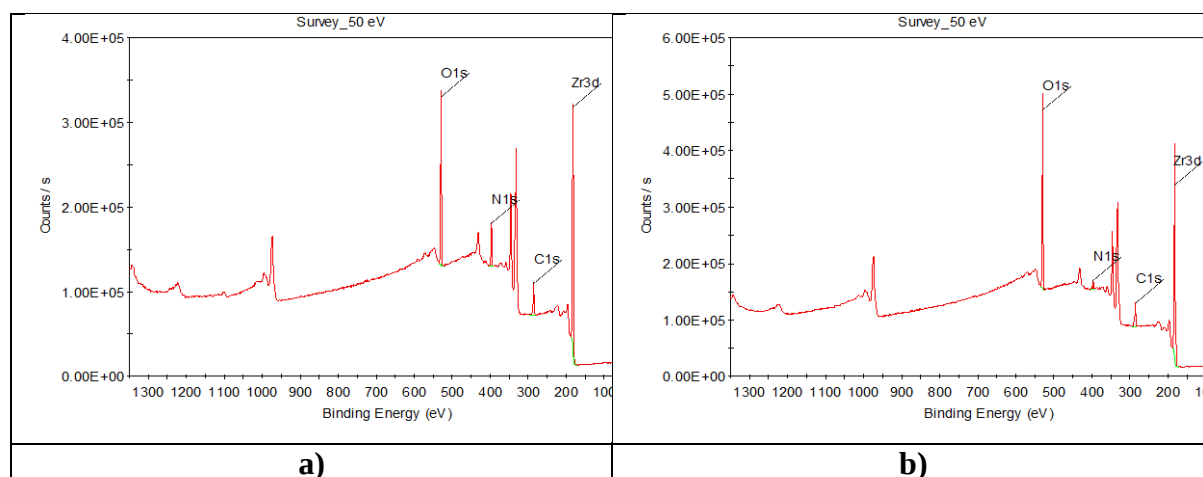


Figura 5.13. Spectrele XPS generale ale probelor a) ZrN 500; b) ZrNr 500

Spectrele XPS de înaltă rezoluție au fost înregistrate pentru fiecare element, iar unele dintre aceste spectre sunt prezentate mai jos.

Din aceste spectre se poate observa că indiferent de metoda de depunere, au fost înregistrate spectre specifice metalului din țintă.

5.2.4. Investigații de difracție de raze X (DRX)

Investigațiile de difracție de raze X ale probelor cu filme de nitrură de zirconiu au arătat că difractogramele (figurile 5.18-5.19) prezintă câteva picuri cu intensitate mare ($2\theta = 32$ și 45°), care se regăsesc în toate probele indiferent de grosimea acestora, fiind specifice fazei

monoclinice a zirconului. Picurile corespunzătoare $2\Theta=57^\circ$ indică prezența ZrN (220), iar cele de la $2\Theta=75^\circ$ indică prezența ZrN (222).

5.2.5. Evaluarea comportării la uzare

Investigațiile tribologice pentru depunerile de nitruri de zirconiu au fost realizate pe echipamentul HFRR, în aceleași condiții experimentale ca pentru depunerile de TiN, în prezența aceluiași lubrifiant.

Tabelul 5.10. Rezultatele testelor de uzură pe aparatul HFRR pentru discuri acoperite cu ZrN ne-reactiv

Nr crt	Denumire probă	Diametrul mediu al petei de uzură, μm	Coefficient de frecare
0	Disc fără depunere	254,5	0,110
1	ZrN 200	211	0,098
2	ZrN 500	175	0,096
3	ZrN 1000	143	0,094

În figura 5.20 sunt prezentate urmele petelor de uzură pentru probele pe care a fost depus nitrura de zirconiu în sistem ne-reactiv.

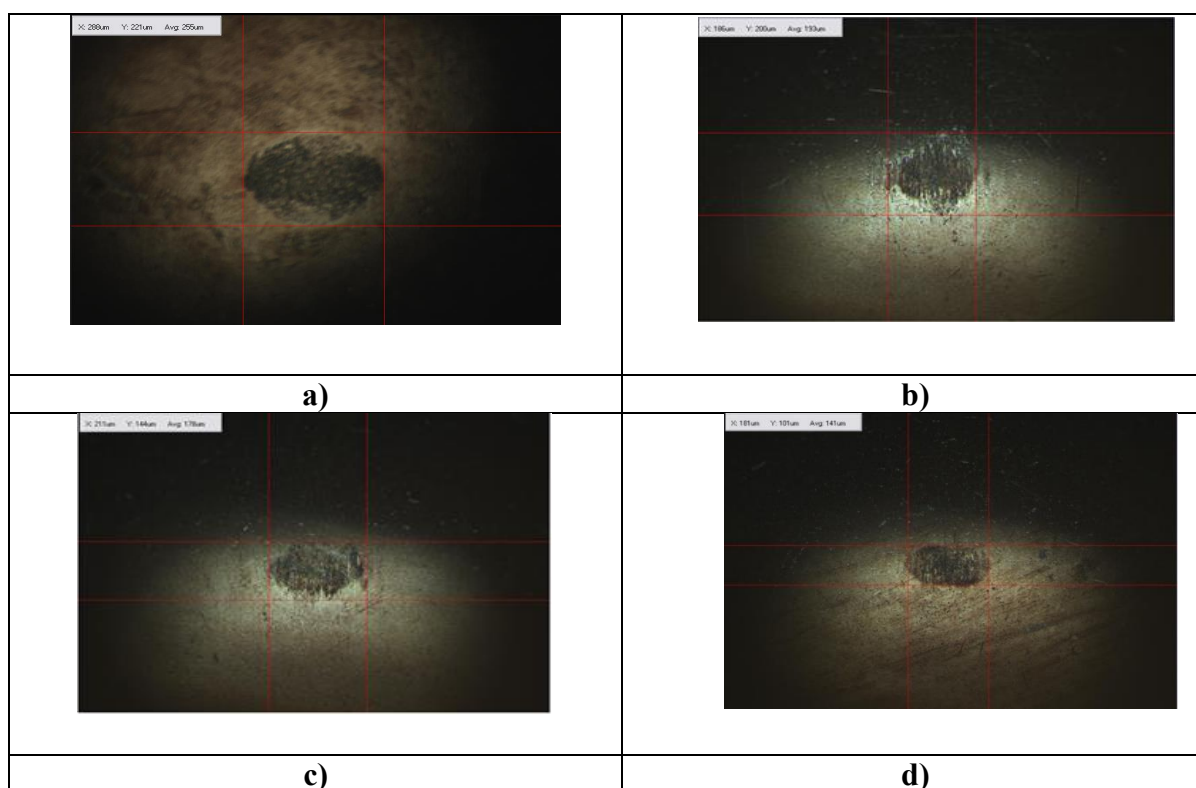


Figura 5.20. Diametrele petelor de uzură imprimare pe bilă pentru testele de frecare pe discurile pe care au fost depuse ZrN (a) discul de inox fără depunere, (b) 200 nm, (c) 500 nm, (d) 1000 nm

Tabelul 5.11. Rezultatele testelor de uzură pe aparatul HFRR pentru discuri acoperite cu ZrN reactiv

Nr crt	Denumire probă	Diametrul mediu al petei de uzură, μm	Coefficient de frecare
0	Disc fără depunere	254,5	0,110
1	ZrNr 200	193	0,095
2	ZrNr 500	164	0,094
3	ZrNr 1000	128	0,091

În figura 5.21 sunt prezentate petele de uzură pentru probele pe care a fost depusă nitrura de zirconiu în sistem reactiv.

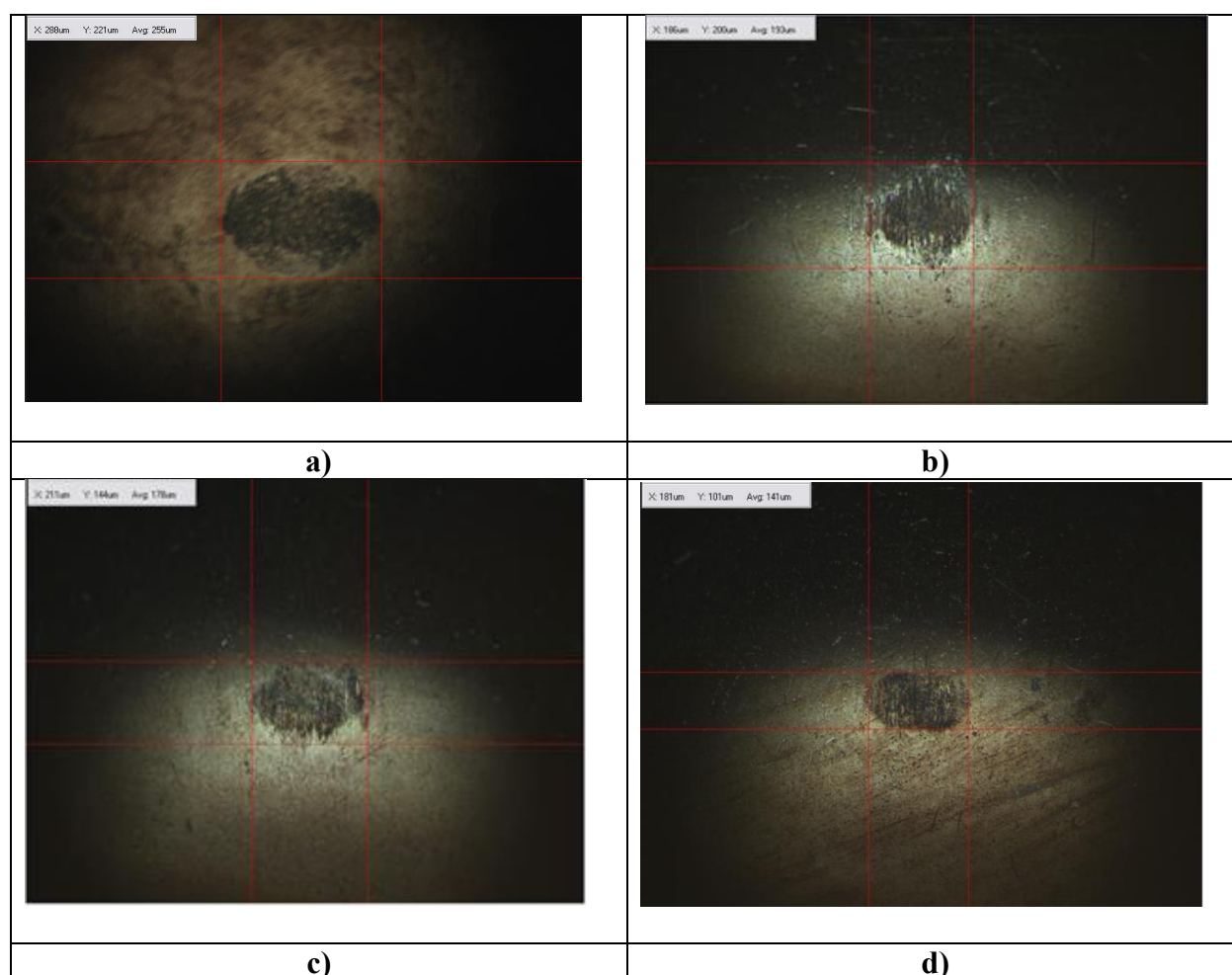


Figura 5.21. Diametrele petelor de uzură imprimate pe bilă pentru testele de frecare pe discurile pe care au fost depus ZrNr (a) discul de inox fără depunere, (b) 200 nm, (c) 500 nm, (d) 1000 nm

Atât pentru straturile de ZrN depuse în sistem ne-reactiv cât și în sistem reactiv, diametrele petelor de uzură și coeficienții de frecare scad odată cu creșterea grosimii stratului, cele mai bune rezultate obținându-se pentru probele de ZrN 1000 și ZrNr 1000.

CAPITOLUL 6. DEPUNEREA ȘI CARACTERIZAREA MULTISTRATURILOR FUNCȚIONALE DE TIPUL ZrN/TiN ȘI TiN/ZrN. APLICAȚII TRIBOLOGICE

De-a lungul anilor, multistraturile, în special cele cu metale, au devenit obiectul unor studii extinse datorită rezistenței lor superioare și performanței mecanice excelente. Acestea sunt de obicei pregătite printr-o tehnică de depunere strat cu strat [122-124]. Teoria straturilor multiple obținute prin pulverizare cu magnetron reprezintă o abordare sofisticată a depunerii de filme subțiri, cuprinzând o gamă largă de principii și tehnici menite să permită fabricarea unor structuri stratificate complexe cu proprietăți și funcționalități perfect adaptate [125-128].

Tehnica de depunere cu straturi multiple oferă o flexibilitate mare în proiectarea structurilor stratificate, inclusiv gradientele de compoziție sau proprietăți în grosimea filmului subțire [144]. Această flexibilitate permite crearea materialelor personalizate cu performanțe îmbunătățite și funcționalități specifice.

Atât straturile de titan, cât și cele de zirconiu sau nitrurile acestor elemente au prezentat proprietăți deosebite, inițial în aplicații medicale, mai târziu în diverse aplicații, precum și cele tribologice. Cu toate acestea, depunerile multiple de straturi au fost foarte puțin investigate, prin urmare, în acest capitol sunt prezentate rezultatele investigațiilor privind comportarea tribologică a multistraturilor de nitruri de titan sau zirconiu depuse alternativ și anume primul strat depus pe suprafața suportului a fost TiN, iar al doilea strat a fost ZrN (TiN/ZrN) sau primul strat a fost ZrN, iar al doilea strat TiN (ZrN/TiN), așa cum este prezentat în figura 6.2.

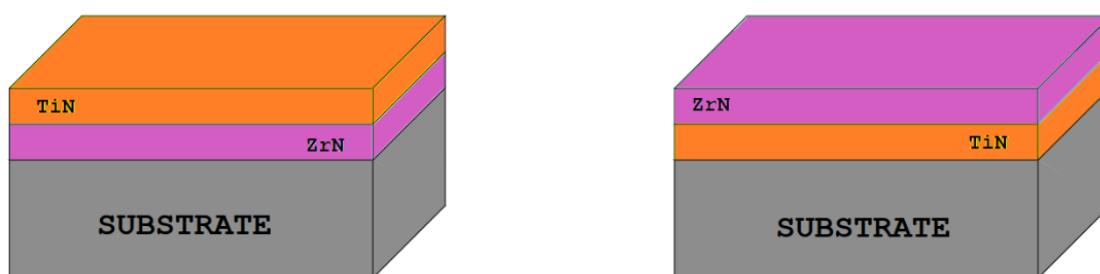


Figura 6.2. Depunere Multistrat ZrN/TiN și TiN/ZrN în magnetron

6.1 Depunerea și caracterizarea multistraturilor funcționale de ZrN/TiN și TiN/ZrN în sistem ne-reactiv și sistem reactiv

6.1.1. Detalii experimentale

Acoperirile multistrat TiN/ZrN sau ZrN/TiN au fost preparate prin pulverizare cu magnetron în prezența Ar pentru teste ne-reactive utilizând ținte de TiN și ZrN, iar pentru depunerile în sistem reactiv de multistraturi de nitrură s-au utilizat ținte de Ti și Zr, dar în incinta camerei de pulverizare s-au introdus și N₂.

Tabelul 6.1. Rezultatele testelor de depunere în sistem ne-reactiv

Denumire proba	Presiune de lucru, mbar	Presiune de bază, mbar	Putere de radiofrecvență, Watt	Fluxul de Ar, sccm	Distanța țintă-substrat, cm	Timp de depunere, min	Grosimea obținută, nm
TiN/ZrN 200	5,22x10 ⁻³	2,75x10 ⁻⁵	100	50	12	30	200
ZrN/TiN 200						30	200

Tabelul 6.2. Rezultatele testelor de depunere în sistem reactiv

Denumire proba	Presiune de lucru, mbar	Presiune de bază, mbar	Putere de radiofrecvență, Watt	Fluxul de Ar, sccm	Fluxul de N ₂ , sccm	Distanța țintă-substrat, cm	Timp de depunere, min ținta 1/ținta 2	Grosimea obținută, nm
TiNr/ZrNr 200	5,22x10 ⁻³	2,75x10 ⁻⁵	100	42,7	7,3	12	40'/50'	200
ZrNr/TiNr 200							50'/40'	200

6.1.2. Investigații EDX

Pentru a confirma formarea multistraturilor de ZrN și TiN în sistem ne-reactiv și reactiv, au fost efectuate investigații EDX în diferite zone ale suprafeței substratului. Picurile corespunzătoare se poate observa în imaginile 6.3-6.6.

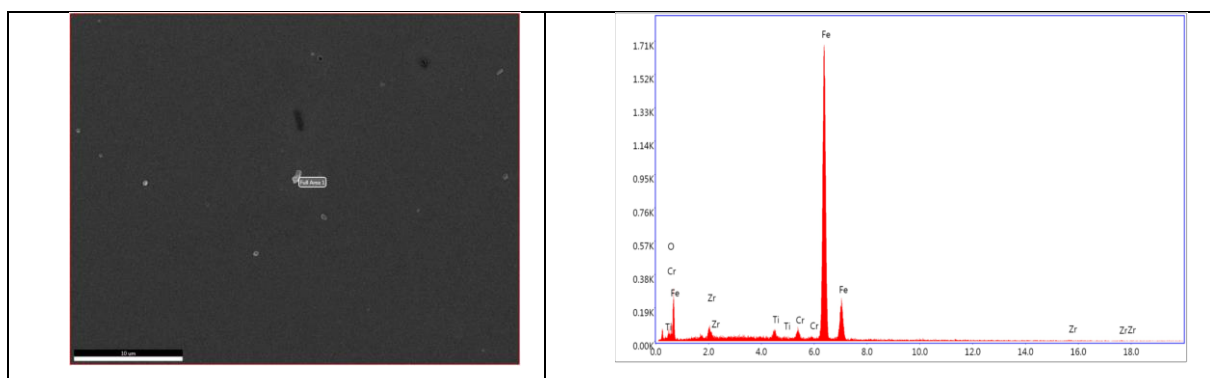


Figura 6.3. Analiza EDX pe disc cu depunere de ZrN/TiN 200nm (a) locul de analiză EDX, b) Picul corespunzător (Spectrul 1)

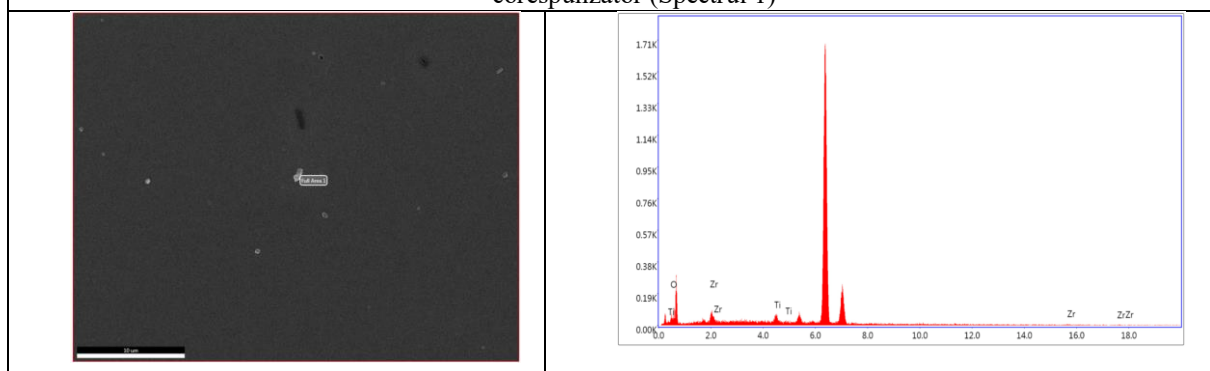


Figura 6.4. Analiza EDX pe disc cu depunere de TiN/ZrN 200nm (a) locul de analiză EDX, b) Picul corespunzător (Spectrul 2)

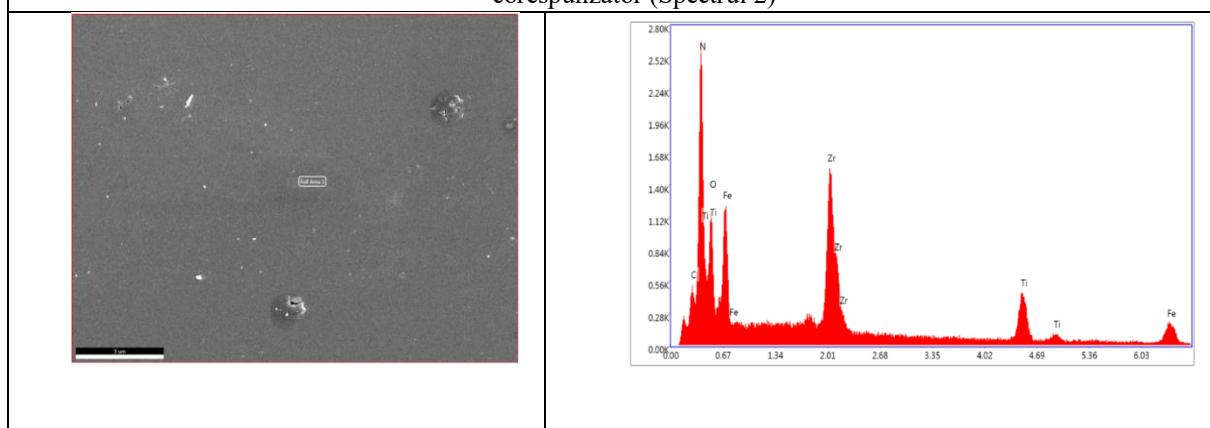


Figura 6.5. Analiza EDX pe disc cu depunere de ZrNr/TiNr 200nm (a) locul de analiză EDX, b) Picul corespunzător (Spectrul 3)

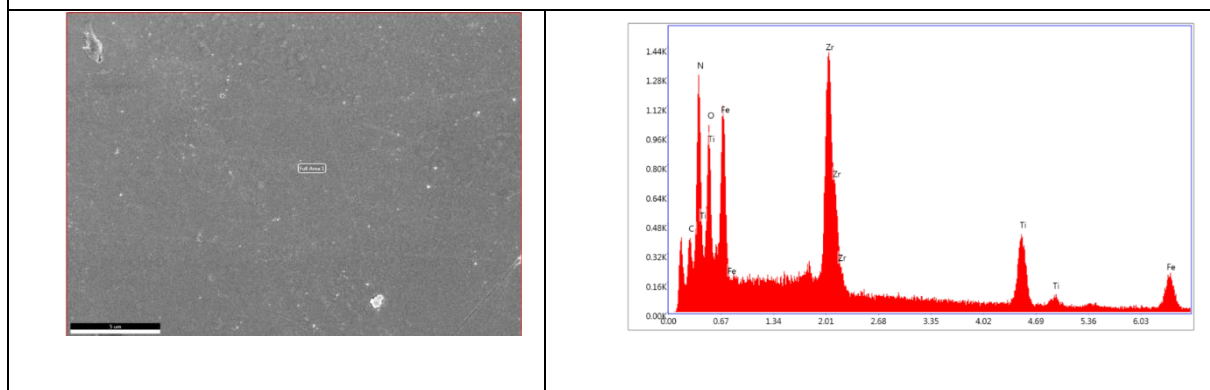


Figura 6.6. Analiza EDX pe disc cu depunere de TiNr/ZrNr (a) locul de analiză EDX, b) Picul corespunzător (Spectrul 4)

Detaliile corespunzătoare spectrelor EDX pentru probele de Zr și Ti în sistem ne-reactiv și reactiv sunt prezentate în tabelul 6.3.

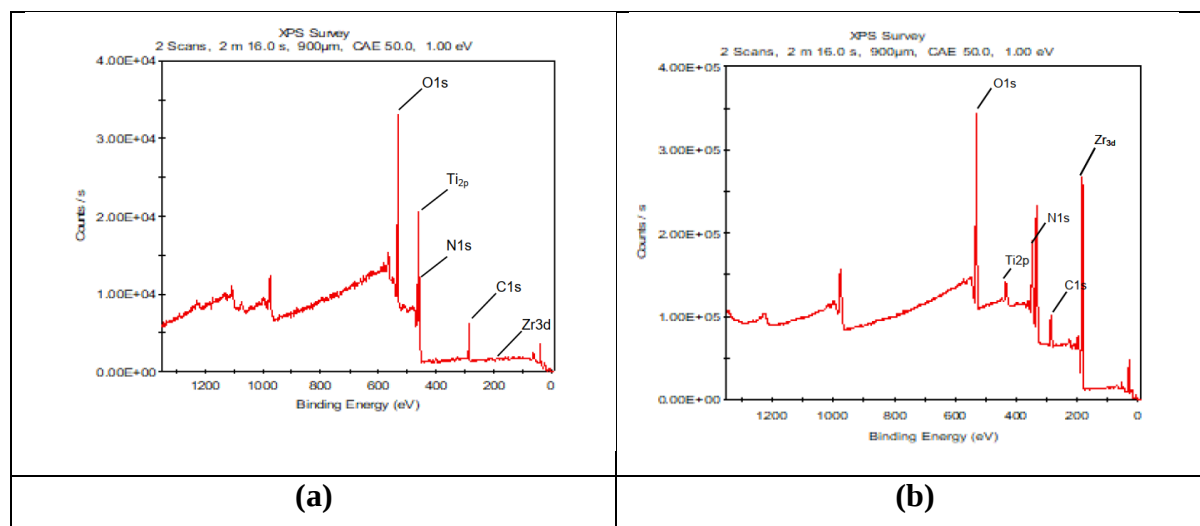
Tabelul 6.3. Rezultatele testelor EDX

Element	Ti	Cr	Fe	O	Zr	N ₂
	Atomic %					
ZrN/TiN 200	8,28	2,16	61,99	24,16	3,41	-
TiN/ZrN 200	2,05	-	6,23	79,87	11,85	-
ZrNr/TiNr 200	24,69	1,95	6,51	14,36	11,43	41,06
TiNr/ZrNr 200	10,98	1,99	8,72	17,96	25,53	34,82

Procentul atomic mai mare de Zr a fost înregistrat pentru probele cu ZrN ca strat superior, în timp ce procentul atomic mai mare de Ti a fost înregistrat pentru probele cu TiN ca strat superior. Spectrele corespunzătoare straturilor obținute prin depunerea prin pulverizare reactivă prezintă un procent atomic ridicat de N₂ datorită utilizării sale ca gaz inert împreună cu Ar în camera de depunere.

6.1.3. Caracterizarea straturilor prin spectroscopie electronică de raze X (XPS)

Spectrele XPS de înaltă rezoluție ale straturilor multistrat ZrN/TiN și TiN/ZrN sintetizate prin metode ne-reactive sau reactive sunt prezentate în figura 6.7.



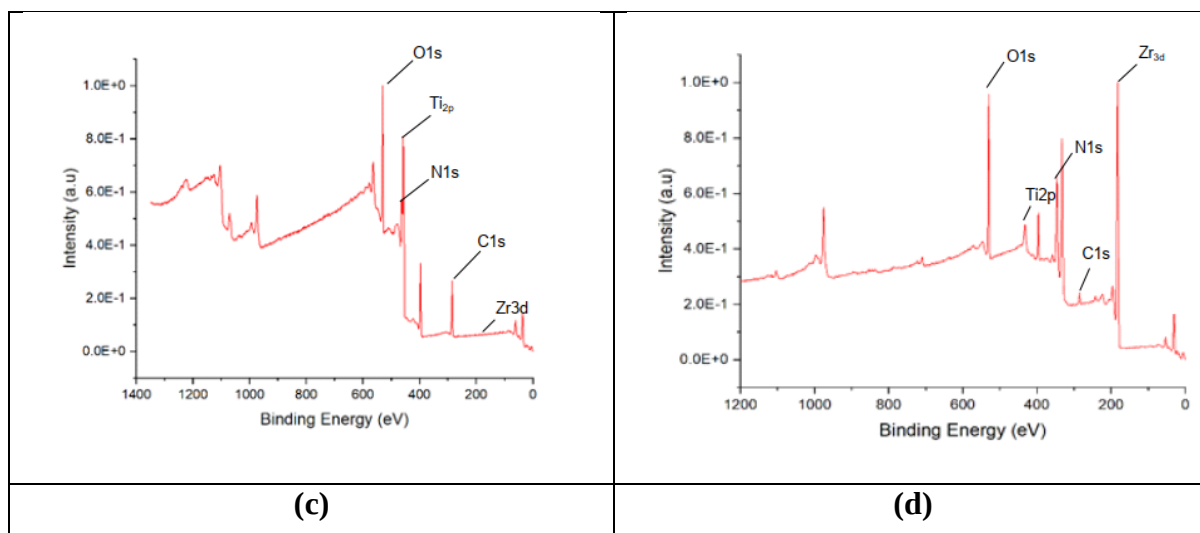


Figura 6.7. Spectre XPS pentru (a) ZrN/TiN 200 nm (b) TiN/ZrN 200nm (c) ZrNr/TiNr 200nm, (d) TiNr/ ZrNr 200 nm

Tabelul 6.4. Compoziția chimică a depunerilor în procente atomice relative

Spectrul	Proba			
	ZrN/TiN 200	TiN/ZrN 200	ZrNr/TiNr 200	TiNr/ ZrNr 200
Zr3d	-	21,78	-	13,72
Ti2p	23,0	-	25,3	-
O1s	49,06	55,98	29,17	21,84
C1s	27,94	22,24	20,61	4,79

Toate spectrele XPS prezintă picuri 284.8 eV corespunzătoare C1s alifatic.

Probele cu strat superior de nitrură de zirconiu (b și d) prezintă picuri Zr_{3d} la aproximativ 182 eV și 186 eV energie de legare, în timp ce probele cu strat superior de nitrură de titan (a și c) prezintă spectre Ti_{2p_{3/2}} la aproximativ 454 eV corespunzătoare metalului Ti, la 458 eV corespunzător Ti_{2p_{1/2}} corelat cu TiO₂ și la 464 eV pentru TiN. Picul N_{1s} este format din două componente la 397,2 și 399 eV și corespund legăturilor N-Metal și N-O.

6.1.4. Investigații de difracție de raze X(DRX)

Rezultatele analizei de difracție de raze X efectuate pe filmele TiN/ZrN și ZrN/TiN obținute prin metoda non-reactivă sunt prezentate în figurile 6.10-6.11. Figura 6.10 prezintă mai multe picuri cu intensitate ($2\theta = 44^\circ$), care aparțin ZrO₂(102), fiind specifice fazei monoclinice a

zirconiului. Picurile corespunzătoare $2\Theta=64^\circ$ indică prezența ZrN (311), iar cele de la $2\Theta=62^\circ$ indică prezența ZrN (222).

6.1.5. Evaluarea comportării la uzare

Investigațiile tribologice au fost efectuate în aceleași condiții ca și pentru monostraturi, în prezența aceluiași lubrifiant. Rezultatele investigațiilor tribologice sunt prezentate în tabelul 6.5, iar imaginile diametrelor petelor de uzură sunt prezentate în imaginile 6.12 (a-d).

Tabelul 6.5. Rezultatul investigațiilor tribologice

Proba	Diametrul petei de uzură, μm	Coefficient de frecare
ZrN/TiN 200 nm	135	0,085
TiN/ZrN 200 nm	130	0,081
ZrNr/TiNr 200 nm	146	0,063
TiNr/ZrNr 200 nm	127	0,054

Investigațiile tribologice au arătat că multistraturile depuse în sistemul reactiv par a fi mai eficiente din punct de vedere tribologic, deoarece atât diametrul petei de uzură, cât și coeficientul de frecare înregistrat sunt mai mici decât cele corespunzătoare multistratului depus în sistem ne-reactiv. De asemenea, rezultatele sunt superioare pentru probele pentru care stratul de nitrură de zirconiu este deasupra și, prin urmare, în contact direct cu bila cuplei de frecare, ceea ce înseamnă că ZrN este mai rezistent la uzură decât TiN, ceea ce s-a evidențiat și pentru depunerile monostrat.

6.1.6. Evaluarea aderenței straturilor la suprafață

Tehnica de nanoindentare permite cuantificarea relației dintre proprietăți, structură și performanță a materialelor și este unica metodă de determinare a proprietăților mecanice ale materialelor și sistemelor micro și nanodimensionale: pelicule, filme, straturi subțiri, nanocristale sau nanocomposite.

Probele supuse nanoindentării au fost cele pe care au fost depuse multistraturi în sistem reactiv ZrNr/TiNr, TiNr/ZrNr și proba martor (proba fără depunere). Rezultatele investigațiilor sunt prezentate în figura 6.13.

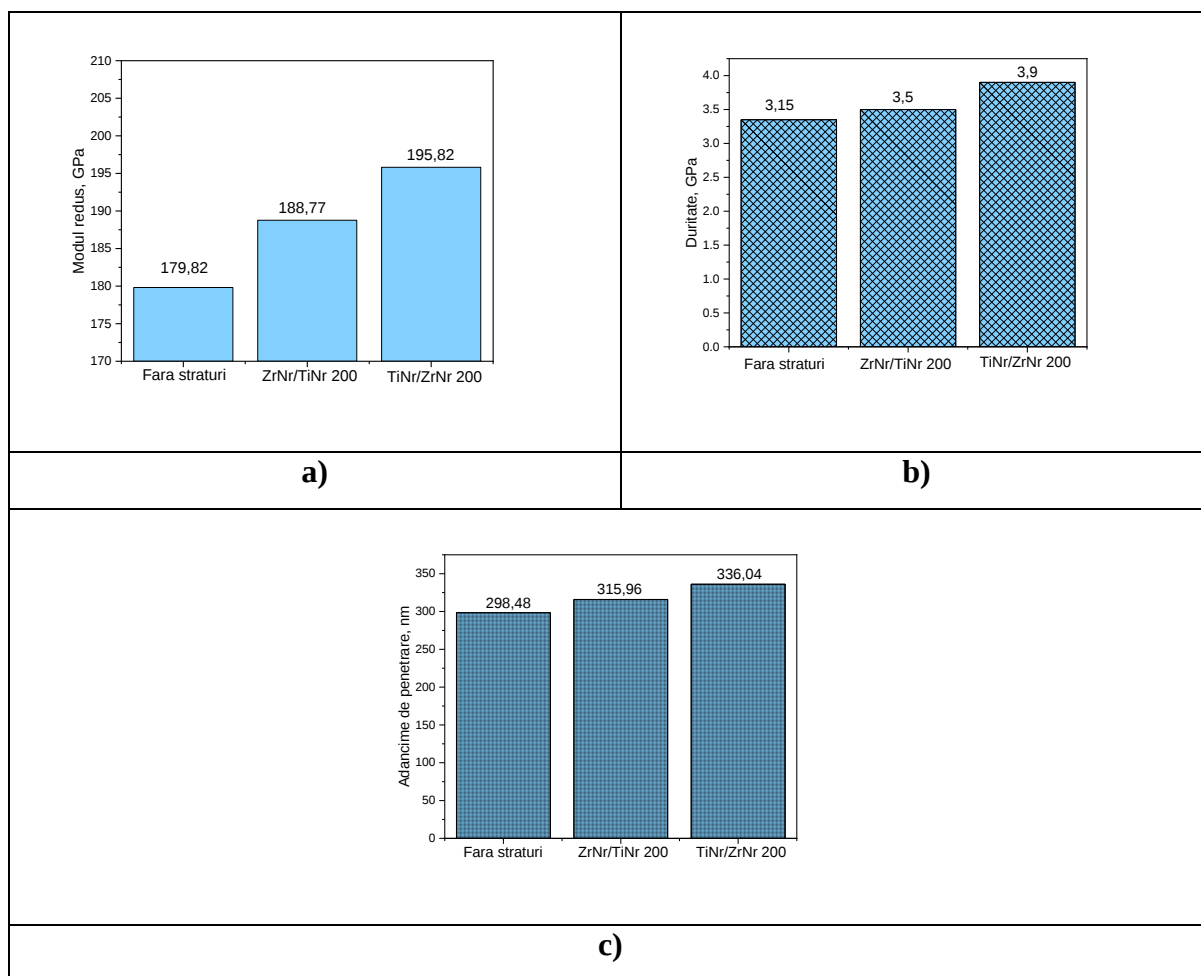


Figura 6.13. Modulul redus (a), duritatea (b), adâncimea de penetrare (c) pentru discurile cu depuneri ZrNr/TiNr 200nm; TiNr/ZrNr 200nm și disc fără depuneri

În urma nanozgârierii au fost determinate coeficientul de frecare (fig. 6.14 și tabelul 6.6) și rugozitatea probelor (tabelul 6.6). Graficele din fig 6.14 prezintă comportamentul probelor la zgâriere, iar media coeficientului a fost calculată și prezentată în tabelul 6.6.

Tabelul 6.6. Rezultatul investigațiilor de nanozgâriere

Denumire probă	Rugozitate (Rms, nm)			Coeficient de frecare (μ)
	Înainte de zgariere	După zgâriere	Diferența	
Proba martor	60,2425	57,5953	2,6472	0,303±0,005
ZrNr/TiNr	27,6629	29,3769	1,7140	0,297±0,004
TiNr/ZrNr	24,3134	27,6651	3,3517	0,275±0,005

Sistemul TI Premier system Triboindenter echipat cu modul SPM (Scanning Probe Microscopy) cu care au fost obținute imaginile topografice ale probelor studiate permit determinarea rugozitatea probelor a fost determinată folosind imaginile 3D (fig 6.15).

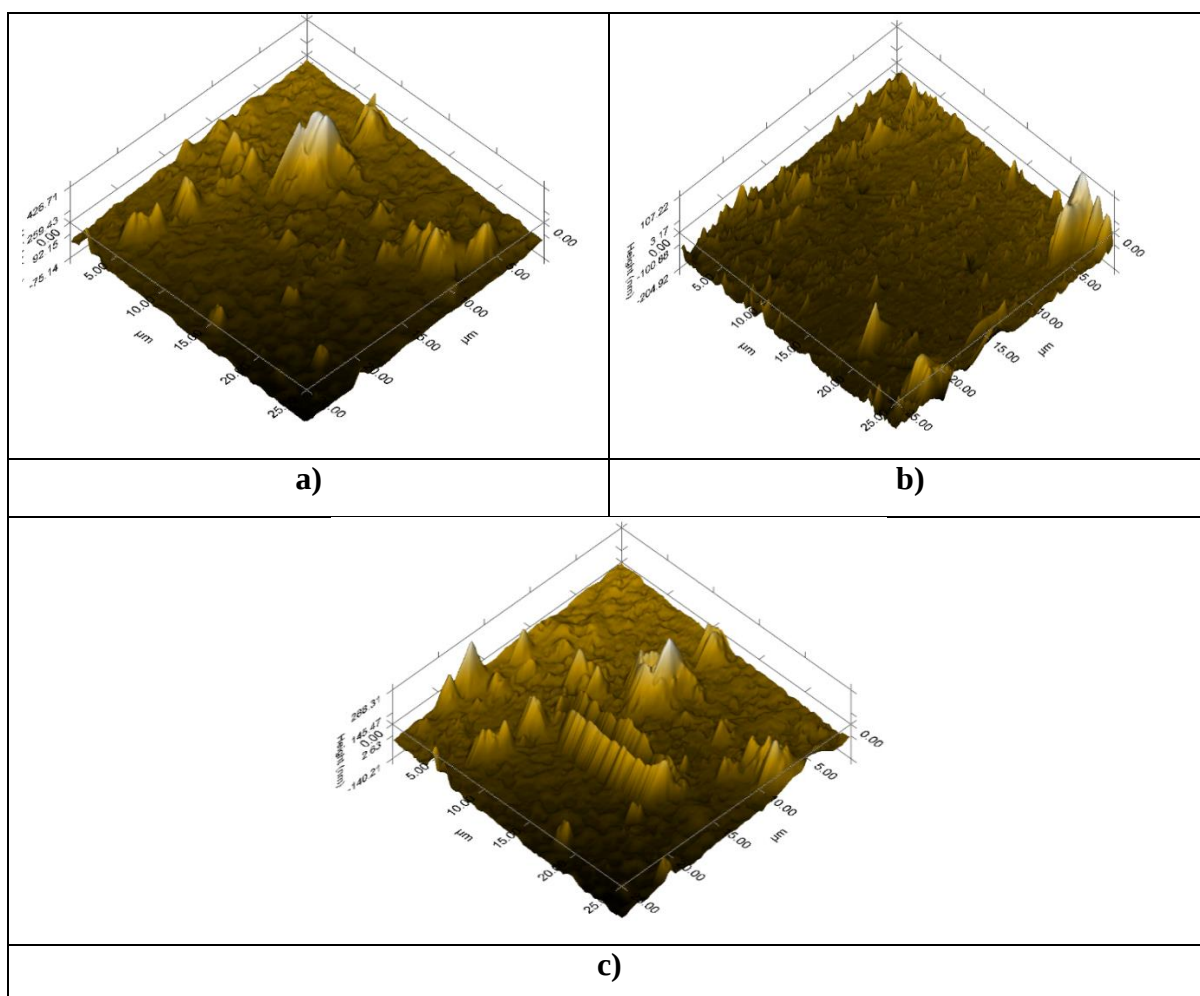


Figura 6.15. Rugozitatea suprafeței pentru discurile cu depuneri ZrNr/TiNr/ 200nm (a); TiNr/ZrNr 200nm (b) și disc fără depuneri (c)

CAPITOLUL 7. CONCLUZII FINALE ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE

Teza de doctorat cu titlul “Straturi funcționale cu structuri nanometrice pentru aplicații tribologice” și-a propus, pornind de la studiul literaturii de specialitate, dezvoltarea și optimizarea unei metode de depunere a straturilor funcționale, caracterizarea acestora și diversificarea aplicațiilor acestui tip de materiale. În primul capitol este prezentată motivația alegerii subiectului de studiu pentru teza de doctorat, importanța, actualitatea, precum și încadrarea acesteia în preocupările internaționale.

În cadrul acestei teze de doctorat, interesul nostru a fost focalizat pe obținerea unor straturi funcționale pentru îmbunătățirea proprietăților tribologice. În contextul aplicațiilor tribologice, ingineria suprafețelor servește unor obiective comune, care se pot urmări individual sau simultan și anume: creșterea rezistenței la uzură sau a rezistenței la deteriorare a suprafeței și modificarea comportamentului acesteia la frecare. Studiile experimentale dezvoltate în prezenta teză de doctorat au avut la bază o tehnică din a treia categorie, și anume pulverizarea cu magnetron în sistem ne-reactiv și în sistem reactiv. Chiar dacă această tehnică de depunere, nu este una facilă și ieftină, totuși prezintă câteva avantaje care o fac atractivă și anume: flexibilitate ridicată, timp relativ scăzut necesar obținerii unor straturi de grosimi controlabile, posibilitatea de a obține multistraturi și de a introduce în sistem gaze reactive pentru obținerea de straturi în sistem reactiv și ne-reactiv. Ipoteza studiului de cercetare constă în obținerea de straturi funcționale, din diferite materiale cu scopul declarat de a îmbunătăți proprietățile tribologice ale materialului suport.

De aproape șapte decenii, titanul a trecut de la a fi „o curiozitate de laborator” la un material cu proprietăți unice care l-au făcut de neînlocuit pentru mult timp în multe aplicații. În foarte multe aplicații s-a constatat că acoperirile din titan pot îmbunătăți rezistența la uzură și coroziune a pieselor metalice.

Primul capitol de studii experimentale al tezei de doctorat s-a concentrat pe obținerea de straturi funcționale de titan și nitrură de titan obținute prin diferite metode de pulverizare și aplicațiile tribologice ale acestora. Originalitatea acestei teze este susținută de faptul că publicațiile cu privire la aplicațiile tribologice ale acestor straturi funcționale sunt foarte puțin raportate. Rezultate investigațiilor au demonstrat faptul că utilizarea acestei tehnici de depunere reactivă are un impact semnificativ asupra proprietăților și compoziției straturilor rezultate, obținându-se straturi care ar putea conferi materialului suport o rezistență excelentă la uzură

pentru diverse aplicații tribologice. Investigațiile SEM au confirmat faptul că au fost depuse straturi de titan sau nitrură de titan de grosimi controlabile. Totodată, rezultatele investigațiilor XPS și DRX au evidențiat apariția fazelor de titan sau de nitrură corespunzătoare. În urma investigațiilor tribologice s-a demonstrat faptul că proprietățile tribologice pentru probele pe care au fost depuse straturi funcționale de titan sunt superioare celor pe care au fost depuse straturi de nitrură de titan, iar proprietățile tribologice ale straturilor de nitrură depuse în sistem reactiv sunt superioare celor corespunzătoare nitrurilor depuse în sistem ne-reactiv.

Creșterea grosimii stratului de titan și nitrură de titan are ca efect îmbunătățirea proprietăților tribologice. Cea mai mică valoare a diametrului petei de uzură și cel mai mic coeficient de frecare au fost obținute pentru stratul de titan cu grosimea de 1000 nm. Diametrul petei de uzură s-a diminuat cu 78%, iar coeficientul de frecare cu 17%, comparativ cu proba martor pe care nu a fost depus strat funcțional. Proba cu stratul de nitrură de titan obținută în sistem reactiv care a prezentat cele mai bune proprietăți tribologice a fost proba cu grosimea de 1000 nm, diametrul petei de uzură s-a diminuat cu 76%, iar coeficientul de frecare cu 15%, comparativ cu proba martor fără depuneri.

Proba cu stratul de nitrură de titan obținută în sistem ne-reactiv care a prezentat cele mai bune proprietăți tribologice este proba cu grosimea de 1000 nm, pentru care diametrul petei de uzură s-a diminuat cu 57%, iar coeficientul de frecare cu 10%, comparativ cu proba martor.

În ceea ce privește influența modului de depunere asupra proprietăților tribologice, s-a observat faptul că prin metoda de depunere reactivă se obțin straturi funcționale cu performanțe tribologice superioare celor depuse prin metoda ne-reactivă.

În ultimii ani, în foarte multe aplicații, mai ales cele din domeniul medical, titanul a fost înlocuit cu zirconiul, datorită proprietăților deosebite ale acestuia. Zirconiul este un metal puternic reactiv, prezintă o rezistență ridicată la coroziune și are potențial pentru aplicații tribologice.

Al doilea capitol de studii experimentale prezintă rezultatele investigațiilor privind depunerea, caracterizare și testarea straturilor funcționale de zirconiu și nitrură de zirconiu obținute prin pulverizare cu magnetron. Investigațiile SEM au evidențiat faptul că au fost depuse straturi de grosimi dorite, testele XRD au demonstrat prezența fazei zirconiu și nitrura de zirconiu. Investigațiile XPS evidențiază prezența picului Zr3d cu o energie de legătură de 181,9 eV ce demonstrează prezența zirconiului pe suprafața probelor.

Investigațiilor tribologice au fost promițătoare și au evidențiat faptul că straturile de zirconiu și nitrură de zirconiu prezintă proprietăți tribologice superioare, valorile diametrelor

petelor de uzură și ale coeficienților de frecare fiind scăzute, cele mai bune rezultate fiind obținute pentru straturile de nitrură de zirconiu depuse în sistem reactiv. Cea mai mică valoare a diametrului petei de uzură și cel mai mic coeficient de frecare au fost obținute pentru proba cu stratul de nitrură de zirconiu reactiv cu grosimea de 1000 nm. Diametrul petei de uzură s-a diminuat cu aproximativ 99%, iar coeficientul de frecare cu 21%, comparativ cu proba martor pe care nu a fost depus strat funcțional. Proba de zirconiu care a prezentat cele mai bune proprietăți tribologice este proba cu grosimea de 1000 nm, diametrul petei de uzură s-a diminuat cu 80%, iar coeficientul de frecare cu 18%, comparativ cu proba martor, iar proba de nitrură de zirconiu obținută în sistem ne-reactiv care a prezentat cele mai bune proprietăți tribologice este proba cu grosimea de 1000 nm, diametrul petei de uzură s-a diminuat cu 78%, iar coeficientul de frecare cu 17%, comparativ cu proba martor.

De asemenea, comparând performanțele tribologice pentru probele pe care au fost depuse straturi funcționale de zirconiu și nitrură de zirconiu cu cele pe care au fost depuse straturi de titan și nitrură de titan s-a observat că proprietățile tribologice ale straturilor de zirconiu și nitrură de zirconiu sunt superioare celor obținute pentru depunerile de titan și ale compușilor acestuia. Acest aspect, deschide „ușile” pentru noi aplicații pentru straturile funcționale de zirconiu și nitrură de zirconiu.

Din acest motiv, al treilea capitol al studiului experimental a avut la bază ipoteza că suportul pe care se depune stratul funcțional este esențial pentru stabilitatea stratului funcțional pe suprafață, din punct de vedere al aderenței sau rezistenței. Datorită aderenței ridicate a straturilor de zirconiu și nitrură de zirconiu au fost depuse pe suportul metalic multistraturi de nitruri, alternând nitrura de zirconiu cu nitrura de titan, depunerile realizându-se atât în sistem reactiv cât și în sistem ne-reactiv. Investigațiile tribologice au evidențiat faptul că utilizarea multistraturilor a dus la o îmbunătățire a proprietăților tribologice comparativ cu cele obținute pentru monostraturi, probabil datorită faptului că aderența la suprafață crește, iar atunci când nitrura de zirconiu este stratul superior, coeficientul de frecare și diametrul petei de uzură sunt mai mici decât atunci când nitrura de titan este stratul superior. Important de evidențiat este faptul că multistraturile depuse în sistemul reactiv sunt mai eficiente din punct de vedere tribologic decât cele corespunzătoare multistratului depus în sistem ne-reactiv.

Rezultate obținute și studiul de literatură prezentate în această teză de doctorat pot constitui un punct de plecare pentru evaluarea posibilității utilizării unor astfel de straturi funcționale în aplicații din domeniul medical, aplicații electronice pentru componente de

aeronave sau în industria auto, pentru care este esențială aderența la suprafață, obținerea unor coeficienți de frecare mici, fiabilitate mare și durată lungă de funcționare.

CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE

Contribuțiile personale și realizările științifice în domeniul temei de cercetare, care stau la baza tezei de doctorat cu titlul “ Straturi funcționale cu structuri nanometrice pentru aplicații tribologice”, au fost valorificate prin publicații în jurnale cotate ISI și prin lucrările prezentate în cadrul unor conferințe cu participare internațională.

În domeniul ingineriei suprafeței și implicit a straturilor funcționale, literatura de specialitate este ofertantă în studii despre straturile funcționale din titan și aplicațiile acestora. Din acest motiv, subiectul acestei teze de doctorat s-a concentrat pe sinteza și caracterizarea straturilor funcționale de zirconiu și nitrură de zirconiu, dar și de titan și nitrură de titan în vederea comparării proprietăților tribologice ale acestora.

Importanța și originalitatea acestei teze este susținută de faptul că publicațiile cu privire la aplicațiile tribologice ale straturilor de zirconiu și nitrură de zirconiu sunt foarte puține. Un alt aspect original al tezei de doctorat este utilizarea unei metode de sinteză a straturilor funcționale de nitruri în sistem reactiv, prin utilizarea unui gaz reactiv (azot în cazul nitrurilor) în camera de pulverizare împreună cu gazul inert, gazul reactiv reacționează chimic cu atomii de metal pulverizat și astfel se formează straturile funcționale de nitrură. Investigațiile au evidențiat faptul că proprietățile tribologice ale straturilor de zirconiu și nitrură de zirconiu sunt superioare celor de titan și ale compușilor acestuia, cu aproximativ 12% în ceea ce privește diametrul petei de uzură și cu aproximativ 5% pentru coeficientul de frecare.

Un alt rezultat original și foarte important este sinteza multistraturilor de nitrură, depuse atât în sistem ne-reactiv cât și în sistem reactiv. Prin utilizarea multistraturilor se obține îmbunătățire a proprietăților tribologice comparativ cu cele măsurate pentru monostraturi, datorită creșterii aderenței la suprafață, obținându-se o diminuare a diametrului petei de uzură cu 52 % și a coeficientului de frecare cu 76 %.

De asemenea, sinteza multistraturilor în sistem reactiv s-a dovedit mai eficientă din punct de vedere al proprietăților tribologice decât cea în sistem ne-reactiv, obținându-se o diminuare a diametrului petei de uzură cu aproximativ 8% și a coeficientului de frecare cu aproximativ 50%.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] A. Matthews, Surface Engineering Casebook || Overview of surface engineering technologies. (pp. 23–48).] 1996.
- [2] ASM, "Metals Handbook," 10th ed., Friction, Lubrication and Wear Technology, vol. 4, ASM International, 1991.
- [7] A. Erdemir, C. Donnet, "Tribology of diamond-like carbon films: recent progress and future prospects," J. Phys. D Appl. Phys. 39, R311–R327 (2006).
- [8] M.K. Gabel, D.M. Donovan, "Wear resistant coatings and treatments," in: M.B. Peterson, W.O. Winer (Eds.), "Wear Control Handbook," ASME, New York, pp. 343–371, 1980.
- [10] UK Department of Trade and Industry, "Wear Resistant Surfaces in Engineering: a guide to their production, properties, and selection", 1986, H.M.S.O.
- [19] W.D. Sproul, "Journal of Vacuum Science and Technology A," 12 (1994), p. 1595.
- [21] H. Bach, D. Krause, "Thin Films on Glass", Springer, Berlin Heidelberg, (2003).
- [43] B. Bhushan, "Adhesion and Stiction: Mechanisms, Measurement Techniques, and Methods for Reduction," J. Vac. Sci. Technol. B 21, 2262–2296 (2003).
- [44] B. Bhushan, "Springer Handbook of Nanotechnology," Third edition, Springer-Verlag, Heidelberg, Germany (2010).
- [46] B. Bhushan and B.K. Gupta, "Handbook of Tribology: Materials, Coatings and Surface Treatments," McGraw-Hill, New York (1991), reprint ed., Krieger Publishing Co., Malabar, FL (1997).
- [47] C. Rambo, N. Travitzky, K. Zimmermann, P. Greil, "Synthesis of TiC/Ti-Cu composites by pressureless reactive infiltration of TiCu alloy into carbon preforms fabricated by 3D-printing," Mater Lett. 59 (2005) 1028e1031.
- [67] V. Jain, M.C. Biesinger, M.R. Linford, "The Gaussian-Lorentzian Sum, Product, and Convolution (Voigt) functions in the context of peak fitting X-ray photoelectron spectroscopy (XPS) narrow scans," Appl. Surf. Sci. 447 (2018) 548–553.
- [71] P.J. Kelly, R.D. Arnell, "Magnetron sputtering: a review of recent developments and applications," Centre for Advanced Materials and Surface Engineering, University of Salford, Salford M5 4WT, Vacuum 56 (2000) 159–172.
- [72] I. Radulescu, C. Morari, L. Surdu, M. Costea, B. Mitu, N. Golovanov, "Conductive textile structures and their contribution to electromagnetic shielding effectiveness," Textile Industry, 2020, vol. 71, no. 5.
- [74] <https://www.britannica.com/science/titanium> [Accesat în 21.05.2023].

- [75] I. Borovinskaya, A. Gromov, E. Alexandrovich, "Titanium nitride, Overview, History, Theory, Technology, and Products 2017," Pages 398-401.
- [77] Merzhanov AG, Borovinskaya IP, Ratnikov VI, Prokudina VK. "Production of nitride and carbonitride of titanium on the pilot SHS-equipment; Preprint of BICPh AN SSSR, 31 p."
- [78] H. Holleck, "J. of Vacuum Science and Technology A, p. 2661 (1986)."
- [79] W.D. Sproul, "Surface and Coatings Technology, 81, p. 1. (1996)."
- [83] S. Schiller, K. Goedicke, J. Reschke, V. Kirchoff, S. Schneider, F. Milde, "Pulsed magnetron sputter technology," Surf. Coat. Technol., 61 (1993) 331-337.
- [85] R.A. Scholl, "Power systems for reactive sputtering of insulating films," Surf. Coat. Technol., 93 (1997) 7-13.
- [86] G. Wallace, "Design considerations for the AC/DC C-MAG® deposition source and power supply system," Thin Solid Films, 351 (1999) 21-26.
- [104] JW. Dini. Adhesion. In: Electrodeposition – the materials science of coatings and substrates. Park Ridge: Noyes Publications; 1993. p. 46–89.
- [105] PA. Steinmann, Y. Tardy, HE. Hintermann. Adhesion testing by the scratch test method: the influence of intrinsic and extrinsic parameters on the critical load. Thin Solid Films. 1987;154:333–349.
- [106] PR. Chalker, SJ. Bull, DS. Rickerby. A review of the methods for the evaluation of coating-substrate adhesion. Mater. Sci. Eng. A. 1991;140:583–592.
- [107] R. Westergård, N. Axén, U. Wiklund, S. Hogmark. An evaluation of plasma sprayed ceramic coatings by erosion, abrasion and bend testing. Wear. 2000;246:12–19.
- [108] CA. Bishop. Adhesion and adhesion tests. In: Vacuum deposition onto webs, films and foils. Oxford: William Andrew Publishing; 2011. p. 177–185.
- [115] A. Schulz, HR. Stock, P. Mayr. Physical vapour deposition of TiN hard coatings with additional electron beam heat treatment. Mater. Sci. Eng. A. 1991;140:639–646.
- [120] YK. Wang, Cheng XY, WM. Wang, XH. Gu, LF. Xia, TC. Lei, WH. Liu., Microstructure and properties of (Ti, Al)N coating on high-speed steel. Surf. Coat. Technol. 1995;72:71–77.
- [121] Gerth J, Wiklund U. The influence of metallic interlayers on the adhesion of PVD TiN coatings on high-speed steel. Wear. 2008;264:885–892.
- [122] AA. Voevodin, MA. Capano, SJP. Laube, MS. Donley, JS. Zabinski., Design of a Ti/TiC/DLC functionally gradient coating based on studies of structural transitions in Ti–C thin films. Thin Solid Films. 1997;298:107–115.

- [123] L. Karlsson, L. Hultman, M.P. Johansson, J.E. Sundgren, H. Ljungcrantz. Growth, microstructure, and mechanical properties of arc evaporated $\text{TiC}_x\text{N}_{1-x}$ ($0 \leq x \leq 1$) films. *Surf. Coat. Technol.* 2000;126:1–14.
- [124] Z. Sam, S. Deen, F. Yongqing, D. Hejun. Recent advances of superhard nanocomposite coatings: a review. *Surf. Coat. Technol.* 2003;167:113–119.
- [125] K. Fu, Leigh R. Sheppard, Li Chang, A. Xianghai, C. Yang, L. Ye. Length-scale-dependent nanoindentation creep behavior of Ti/Al multilayers by magnetron sputtering.
- [126] A. Misra, M.J. Demkowicz, X. Zhang, R.G. Hoagland. The radiation damage tolerance of ultra-high strength nanolayered composites. *JOM* 59 (2007) 62-65.
- [127] Y.X. Chen, E.G. Fu, K.Y. Yu, M. Song, Y. Liu, Y.Q. Wang, H.Y. Wang, X.H. Zhang. Enhanced radiation tolerance in immiscible Cu/Fe multilayers with coherent and incoherent layer interfaces. *J. Mater. Res.* 30 (2015) 1300-1309.
- [128] I. Kim, L. Jiao, F. Khatkhatay, M.S. Martin, J. Lee, L. Shao, X. Zhang, J.G. Swadener, Y.Q. Wang, J. Gan, J.I. Cole. Size-dependent radiation tolerance in ion irradiated TiN/AlN nanolayer films. *J. Nucl. Mater.* 441 (2013) 47-53.
- [144] W.-J. Chou, G.-P. Yu, J.-H. Huang, Corrosion resistance of ZrN films on AISI 304 stainless steel substrate, *Surf. Coating. Technol.* 167 (2003) 59–67