



(11) **RO 127961 B1**

(51) Int.Cl.  
**C23C 14/35** (2006.01),  
**C23C 26/00** (2006.01),  
**C23C 22/77** (2006.01)

(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 00621**

(22) Data de depozit: **30.06.2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.12.2013** BOPI nr. **12/2013**

(41) Data publicării cererii:  
**29.11.2012** BOPI nr. **11/2012**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE  
ȘI DEZVOLTARE PENTRU FIZICĂ ȘI  
INGINERIE NUCLEARĂ  
"HORIA HULUBEI", STR.REACTORULUI  
NR.30, MĂGURELE, IF, RO**

(72) Inventatori:  
• **MATEESCU GHEORGHE,  
STR.NUȘOARA NR.6, BL.42, SC.E, ET.1,  
AP.70, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **MATEESCU ALICE-ORTANSA,  
STR.ION MIHALACHE NR.187, BL.4, ET.6,  
AP.28, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**JP 2006322034 (A); RO 128144 A2;  
B.DEEPETHI ET.AL., "STRUCTURE,  
MORPHOLOGY AND CHEMICAL  
COMPOSITION OF SPUTTER DEPOSITED  
NANOSTRUCTURED CR-WS<sub>2</sub> SOLID  
LUBRICANT COATINGS", SURFACE AND  
COATINGS TECHNOLOGY, VOL.205,  
PP. 565-574, ISSUE 2, 15 OCT.2010;  
GB 1236954**

(54) **COMPUS LUBRIFIANT ȘI ANTIUZURĂ PE BAZĂ DE  
BISULFURĂ DE WOLFRAM, DE ACOPERIRE A UNUI  
SUBSTRAT METALIC**



# RO 127961 B1

1           Invenția se referă la un compus lubrifiant și antiuzură pe bază de bisulfură de  
wolfram, de acoperire a unui substrat metalic, obținut prin pulverizare în sistem magnetron  
3 standard sau pulverizare în sistem magnetron ionizată.

5           Frecarea este o problemă esențială a tuturor sistemelor mecanice, ce provoacă prin  
uzură, zgomote și încălzire exagerată, și distrugerea înainte de termen a acestora. Frecarea  
7 ca măsură a forței ce se opune mișcării unui obiect în contact cu alt material/obiect este re-  
dată prin coeficientul de frecare, ce reprezintă raportul dintre forța tangențială de punere în  
9 mișcare a unui obiect și sarcina normală pe care acesta o exercită asupra obiectului în  
contact.

11           În realitate, coeficientul de frecare este un parametru dependent de sistem ce este  
puternic influențat de: natura materialelor, rugozitatea, aderența moleculară și efectele de  
13 deformare a suprafețelor aflate în contact, mediul în care se află obiectele (aerul ambiental,  
vacuum, mediu special) și parametrii acestuia (compoziție, presiune, umiditate, temperatură).

15           Practica arată că există un coeficient de frecare static, ce apare la punerea în  
mișcare a obiectului și un coeficient de frecare dinamic (mult mai mic decât cel static), ce  
17 apare atunci când cel puțin unul dintre obiectele aflate în contact se găsește în mișcare.

Tot practica a demonstrat că atunci când suprafața materialului obiectului de contact  
se durifică, coeficientul de frecare se reduce. În baza acestui fapt, în cadrul invenției, pentru  
19 creșterea durității acoperirii lubrifiante se utilizează întotdeauna ca prim strat, compusul  $WS_2$   
+ Metal.

21           Spre exemplificare, conform studiilor efectuate recent, coeficientul de frecare pentru:

- 23 - fier-fier, în aer uscat este: 1,00 static;
- fier-fier, cu lubrifiant fluid (ulei/vaselină) este: 0,15...0,2;
- 25 - oțel-oțel, în aer uscat, cu suprafețe curate, este: 0,78 static și 0,42 dinamic;
- oțel-oțel, în aer uscat, cu suprafețe oxidate, este: 0,27 static;
- 27 - oțel-oțel, cu lubrifiant fluid (ulei/vaselină), este: 0,05...0,11 static și 0,029...0,12 dina-  
mic;
- oțel-grafit, în aer uscat este: 0,1 static;
- 29 - oțel dur-grafit, în aer uscat este: 0,09 static;
- oțel-grafit, cu lubrifiant fluid (ulei/vaselină) este: 0,1 static;
- 31 - oțel-bronz, cu lubrifiant fluid (ulei/vaselină) este: 0,16 static;
- oțel-carbură de wolfram, în aer uscat este: 0,4...0,6 static;
- 33 - oțel-carbură de wolfram, cu lubrifiant fluid (ulei/vaselină) este: 0,08...0,2 dinamic;
- oțel-teflon, în aer uscat este: 0,04 static.

35           Soluția radicală de reducere a frecării o constituie utilizarea lubrifianților uscați de top  
(cu: coeficient de frecare în aer față de oțel =  $CF < 0,1...0,4$ ; rezistență chimică și termică  
37 bună), ce permit funcționarea fără lubrifiant lichid, din care fac parte:

39           - teflonul (poli-tetra-fluor-etilena)-ca marcă comercială DuPont-cu coeficientul de  
frecare de 0,05...0,08 și temperatura maximă de lucru de 288°C;

41           - compușii metalelor tranziționale din grupa a 6-a a tabelului periodic al elementelor  
(Mo/ W) cu materialele din grupa a 16-a a tabelului periodic (denumite "chalcogenide")  
precum: sulfurul - S; seleniul - Se și telurul -Te, cu formula generala:  $MX_2$  (Me = Mo/W și  
43 X = S/Se/Te). Cele mai cunoscute și mai utilizate materiale lubrifiante uscate din aceasta  
categorie sunt bisulfura de molibden ( $MoS_2$ ) - cu  $CF = 0,06$  static și 0,15 dinamic și bisulfura  
45 de wolfram ( $WS_2$ ), cu  $CF = 0,03$  static și 0,07 dinamic;

47           - grafitul sau carbonul de tip diamant (Diamond Like Carbon-DLC), de tipul: a-C  
(carbon amorf); a-C:H (carbon amorf hidrogenat); ta-C (carbon amorf tetraedral) sau: ta-C:H  
(carbon amorf hidrogenat, tetraedral) cu coeficientul de frecare ( $CF$ ) = 0,01...0,1/0,5;

# RO 127961 B1

- carburile și nitrurile metalelor tranzitionale precum: TiN cu CF = 0,4; TiCN cu CF = 0,3; TiAlN cu CF = 0,35; CrN cu CF = 0,45. 1
- În documentul **JP 2006322034 (A)**, se prezintă un compus de acoperire a unui obiect, cu proprietăți lubrifiante, obținut prin depunere cu descărcare electrică, format din amestecul componentelor chimici ai unui electrod de descărcare pulsatorie care include un material lubrifiant, tip MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, NbS<sub>2</sub>, MoSeS<sub>2</sub>, WSeS<sub>2</sub>, NbSeS<sub>2</sub>, hBN, grafit, grafit fluorurat, în proporție de 2...40% și un material metalic selectat dintre: Mo, W, Ti, Fe, aliaj de Mo, aliaj de W, aliaj de Ti, aliaj de Fe sau similare, care reacționează ușor cu carbonul. 3  
5  
7
- De asemenea, în cererea de brevet **RO 2011-00603**, se prezintă un compus lubrifiant de acoperire a unor piese metalice și o metodă de obținere, realizat din materiale lubrifiante uscate precum: nitrură de bor hexagonală/cubică h/cBN și WS<sub>2</sub>, cu metoda PVD (pulverizare magnetron standard) sau IPVD (pulverizare magnetron ionizată) prin pulverizare simultană în sistem magnetron a minim două ținte conținând compușii chimici de depus. Compusul rezultat este tip monostrat, sau tip multistrat, în particular-tip "superlattice structure", cu straturi din: metal (Ti, Al etc.), hBN, WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, în diverse combinații, în particular, tip: Metal+ hBN + WS<sub>2</sub> + MoS<sub>2</sub>. 9  
11  
13  
15
- De asemenea, în lucrarea: B. Deepthi et al., "Structure, morphology and chemical composition of sputter deposited nanostructured Cr-WS<sub>2</sub> solid lubricant coatings", Surface and Coatings Technology Rev., Vol. 205, Issue 2, 15 Oct. (2010), p. 565-574, se prezintă un compus tip Cr-WS<sub>2</sub> cu 15...50% Cr, având proprietăți lubrifiante și antiuzură și o metodă de formare a acestuia pe un substrat de siliciu sau oțel prin depunere prin pulverizare în sistem magnetron iar în documentul **GB 1236954 A**, se prezintă o acoperire compozită pentru piese din metal sau din grafit și o metodă de realizare a acesteia prin electrodepunere simultană pe substrat a unui metal : Ni, Sn, Cr, Co, Cu, Au sau Ag sau aliaj: W-Co, Sn-Ni, Ni-Cr și a unui material lubrifiant tip WS<sub>2</sub>, MoS<sub>2</sub>, BN, grafit etc. 17  
19  
21  
23  
25
- Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unei acoperiri lubrifiante pe o piesă metalică care să conțină un metal aderent la substrat și un compus lubrifiant tip WS<sub>2</sub> cu o structură care să permită o bună aderență la substrat a lubrifiantului. 27
- Compusul lubrifiant și antiuzură pe bază de bisulfură de wolfram, conform invenției, de acoperire a unui substrat metalic, conținând un metal aderent la substrat și un material lubrifiant tip WS<sub>2</sub>, include ca metal în principal titanul, aluminiul, cromul sau argintul, în procente variind de la 99 la 1% pe direcția grosimii, în mod liniar sau în alt mod prestabil. Față de compușii similari cunoscuți, el se caracterizează prin faptul că are grosimea totală mai mare de 0,5 μm și are variația pe direcția grosimii a proporției metalului component fie liniară, de la 99 la 1%, fie prestabilă, cu compoziții și grosimi diferite, prestabile. 29  
31  
33  
35
- În particular, compusul conform invenției este de tip multistrat cu structură "superlattice", formată din repetarea periodică a unei structuri cu straturi intermediare WS<sub>2</sub>+metal nanometrice de 2...10 nm grosime și cu variația pe direcția grosimii a proporției metalului component de la 99 la 1% pe direcția grosimii, de la un strat intermediar la altul. 37  
39
- Compusul lubrifiant și antiuzură, conform invenției, prezintă avantajul că permite obținerea unei acoperiri lubrifiante pe o piesă metalică cu o bună aderență la substrat a lubrifiantului component. Alte avantaje sunt următoarele: 41
- creșterea durității peliculei lubrifiante și prin urmare - rezistență la sarcini mai mari; 43
  - rezistență îmbunătățită la oxidare la temperaturi înalte;
  - reducerea influenței creșterii umidității asupra creșterii coeficientului de frecare; 45
  - densificarea stratului depus, cu eliminarea porozității;
  - rezistență la uzura îmbunătățită și prin urmare și durată de viață mai mare; 47
  - nu afectează lipsa de toxicitate a produsului de bază.

# RO 127961 B1

1 Inventția este prezentată pe larg în continuare, în legătură și cu figura, care prezintă variația coeficientului de frecare cu presiunea pentru lubrifianții uscați de top.

3 Conform invenției, compusul lubrifiant și antiuzură pe bază de bisulfură de wolfram, de acoperire a unui substrat metalic, conține un metal aderent la substrat și un material  
5 lubrifiant tip  $WS_2$  și include ca metal în principal titanul, aluminiul, cromul sau argintul, în procente variind de la 99 la 1% pe direcția grosimii, în mod liniar sau în alt mod prestabilit.

7 Față de compușii similari cunoscuți, el se caracterizează prin faptul că are grosimea totală mai mare de  $0,5 \mu m$  și are variația pe direcția grosimii a proporției metalului component  
9 fie liniară, de la 99 la 1%, fie prestabilită, cu compoziții și grosimi diferite, prestabilite.

11 În particular, compusul conform invenției este de tip multistrat cu structură "superlattice", formată din repetarea periodică a unei structuri cu straturi intermediare  $WS_2$ +metal nanometrice de 2...10 nm grosime și cu variația pe direcția grosimii a proporției metalului component de  
13 la 99 la 1% pe direcția grosimii, de la un strat intermediar la altul.

15 Compusul lubrifiant de acoperire este obținut prin metode tip PVD-"Physical Vapor Deposition" (evaporare în arc catodic, cu pulverizarea tip magnetron), sau prin metodă tip  
17 IPVD, (pulverizare magnetron ionizată), utilizând pulverizarea simultană a două ținte, una din bisulfură de wolfram (livrabilă comercial ca ținta de pulverizare) și una din metalul de  
19 depus (de exemplu: Titan/ Molibden/ Crom/ Aluminiu etc.), țintele de pulverizare independente fiind dispuse pe două dispozitive de pulverizare de tip magnetron.

21 Bisulfura de wolfram ( $WS_2$ ), cu proprietăți lubrifiante ușor superioare bisulfurii de molibden ( $MoS_2$ ), este astăzi materialul cu cel mai scăzut coeficient de frecare ( $CF = 0,03$ ,  
23 în stare dinamică), atât în condiții normale de mediu cât și în vid și a fost utilizat la început de către NASA ca lubrifiant pentru sonda spațială Mariner în spațiul cosmic, unde vidul  
înaintat și temperatura creează condiții inacceptabile pentru lubrifianții convenționali.

25 Bisulfura de wolfram (cunoscută ca strat subțire cu denumirea comercială de Dicronite DL-5) ce face parte din categoria "Transitional Metal Dichalcogenides" (TMD),  
27 alături de bisulfură de molibden ( $MoS_2$  - studiată îndelung și larg utilizată), teflonul și grafitul (ce constituie lubrifianții uscați de top și care au un coeficient de frecare cu puțin mai mare  
29 decât al  $WS_2$ , la sarcini ridicate - vezi figura), este folosită astăzi în special în industria auto și aerospațială sub formă de strat subțire singular ca lubrifiant uscat, cu rol permanent,  
31 obținut din pulberi nanometrice prin diverse metode.

33 Termenul de "permanent" indică faptul că acești lubrifianți aderă la suprafața de protejat (fiind "lipiți" de aceasta) prin legături chimice (Van der Waals, covalente etc.).

35 Pentru "lipirea" materialului lubrifiant uscat precum  $WS_2$  sau  $MoS_2$  (sub formă de pulbere nanometrică) de piesa de protejat, s-au dezvoltat diferite procedee:

- 37 - acoperirea prin spray-erea cu aer (Spray Blasting);
- acoperirea prin lustruirea cu pastă de alcool și pulbere nanometrică de  $WS_2/ MoS_2$ ;
- acoperirea cu pulbere prin vibrație.

39 În brevetele **US 3632368** și **3644133**, este descrisă o metodă pentru "lipirea" permanentă a pulberii de  $WS_2$  de piesa metalică, ce se bazează pe tehnica lipirii prin presare  
41 prin procedeele clasice de "lipire" a  $WS_2$  (sub formă de pulbere sau de soluție coloidală) de suprafața piesei de acoperit se pot realiza grosimi de maximum  $0,5 \mu m$ .

43 Singurul material uscat foarte studiat și bine cunoscut și cu o largă utilizare industrială este  $MoS_2$ . Dezavantajul major al  $MoS_2$  este dat de oxidarea rapidă în aer umed, ce duce  
45 la creșterea sensibilă a coeficientului de frecare. O îmbunătățire sensibilă a rezistenței la oxidare în aer umed s-a adus prin combinarea  $MoS_2$  cu un metal (vezi brevet **GB 2303380 B**,  
47 prioritate din 1995).

# RO 127961 B1

Dezavantajul celorlalți lubrifianți uscați de top (precum teflonul sau grafitul) îl constituie faptul că sunt "soft" și au o aderență mai scăzută pe piesele metalice, iar la presiuni/sarcini mari migrează de pe suprafața acoperită și din această cauză sunt mai puțin utilizați industrial. 1  
3

Lubrifianții uscați au o structură lamelară (de tipul grafitului) și au fost inițial utilizați sub formă de pulbere, sau în combinație cu lubrifianții lichizi. Astăzi lubrifianții uscați se folosesc în industria auto și industria aerospațială sub formă de straturi subțiri depuse prin sprayere, dar și prin metode tip PVD (Physical Vapor Deposition) sau CVD (Chemical Vapor Deposition). 5  
7  
9

Pulverizarea de tip magnetron este metoda cea mai potrivită pentru depunerea simultană, în concentrațiile dorite și cu o aderență la substrat a lubrifianților uscați, precum:  $WS_2$ ,  $MoS_2$ , PTFE, grafitul, mai bună decât în cazul acoperirilor clasice din pulbere nanometrică. Pulverizarea magnetron cu ionizare (Ionised Magnetron Sputtering) este o metodă nouă de pulverizare magnetron ce utilizează pentru producerea materialului ionizat un magnetron clasic (Catod de pulverizare Penning) și o sursă de putere în impuls, (High Power Impulse Magnetron Sputtering) și datorită gradului foarte înalt de ionizare al materialului de depunere (peste 90%) asigură față de pulverizarea magnetron standard, realizarea de pelicule dense (fără porozitate) și cu aderența îmbunătățită la substrat. 11  
13  
15  
17

Avantajele esențiale ale utilizării  $WS_2$  ca material lubrifiant de acoperire sunt: 19

- posibilitatea acoperirii cu o bună aderență a tuturor materialelor metalice de interes; 21
- asigurarea unui coeficient de frecare ultra scăzut ( $CF = 0,03$ );
- depunerea sub formă de pelicule cu grosimea maximă de  $0,5 \mu m$ , ce nu ridică probleme de toleranță pentru piesele de precizie; 23
- domeniu funcțional larg de temperatură suportat: de la  $-188^\circ C$  până la  $1316^\circ C$ .

Dezavantajele esențiale ale utilizării  $WS_2$  ca material lubrifiant de acoperire sunt: 25

- duritatea - deși este mai ridicată decât la celelalte materiale lubrifianțe uscate, permițând sarcini de până la 300.000 psi, îi limitează totuși utilizarea pentru sarcini mai mari; 27
- coeficientul de frecare deși este cel mai scăzut dintre materialele cunoscute astăzi (vezi figura) este totuși influențat de condițiile de mediu și în special de umiditate; 29
- aderența la toate metalele de interes tehnic, precum și rezistența la oxidare termică, deși sunt considerate ridicate, acestea pot fi totuși îmbunătățite, așa cum este dovedit și în cazul acoperirilor în vid cu produsul comercial MoST ( $MoS_2 + Metal$ ), brevetat de compania Teer Cotings Ltd (brevet **GB 2303380 B** - prioritate din 19.07.1995-Methods for Deposition of Molybdenum Sulphide). 31  
33

Potrivit invenției, metalul din noul compus pe baza de bisulfura de wolfram are rol de dopant, cu diverse concentrații (0...100%) și acționează asupra materialului de baza ( $WS_2$ ) pentru: 35  
37

- îmbunătățirea aderenței la substrat; 39
- creșterea durității peliculei și prin urmare sarcini mai mari;
- rezistență îmbunătățită la oxidare la temperaturi înalte;
- reducerea influenței creșterii umidității asupra creșterii coeficientului de frecare; 41
- densificarea stratului depus, cu eliminarea porozității;
- rezistență la uzura îmbunătățită și prin urmare și durata de viață mai mare. 43

Se dă mai jos un exemplu de realizare a invenției, pentru cazul obținerii unui compus lubrifiant de acoperire tip multistrat cu "structură superlattice" (grosime strat intermediar între 2 și 10 nm), cu straturi subțiri lubrifianțe și rezistență la uzură, pe bază de  $WS_2 + Ti$ , folosind copulverizarea magnetron standard, sau în impuls de mare putere, din două ținte de pulverizare din  $WS_2$  și, respectiv, din Ti: 45  
47

# RO 127961 B1

- 1 - strat de aderență la substrat din titan, cu grosimea de 5...10 nm;  
- strat intermediar din  $WS_2+Ti$ , cu concentrație de Ti de 95% și grosime de 5...10 nm;
- 3 - strat intermediar din  $WS_2+Ti$ , cu concentrație de Ti de 90% și grosime de 5...10 nm;  
- strat intermediar din  $WS_2+Ti$ , cu concentrație de Ti de 85% și grosime de 5...10 nm;
- 5 - strat intermediar din  $WS_2+Ti$ , cu concentrație de Ti de 80% și grosime de 5...10 nm;  
- strat intermediar din  $WS_2+Ti$ , cu concentrație de Ti de 75% și grosime de 5...10 nm;
- 7 - strat intermediar din  $WS_2+Ti$ , cu concentrație de Ti de 70% și grosime de 5...10 nm,  
- strat intermediar din  $WS_2+Ti$ , cu concentrație de Ti de 65% și grosime de 5...10 nm;
- 9 - strat intermediar din  $WS_2+Ti$ , cu concentrație de Ti de 60% și grosime de 5...10 nm;  
- strat intermediar din  $WS_2+Ti$ , cu concentrație de Ti de 55% și grosime de 5...10 nm;
- 11 - strat intermediar din  $WS_2+Ti$ , cu concentrație de Ti de 50% și grosime de 5...10 nm;  
- strat intermediar din  $WS_2+Ti$ , cu concentrație de Ti de 45% și grosime de 5...10 nm;
- 13 - strat intermediar din  $WS_2+Ti$ , cu concentrație de Ti de 40% și grosime de 5...10 nm;  
- strat intermediar din  $WS_2+Ti$ , cu concentrație de Ti de 35% și grosime de 5...10 nm;
- 15 - strat intermediar din  $WS_2+Ti$ , cu concentrație de Ti de 30% și grosime de 5...10 nm;  
- strat intermediar din  $WS_2+Ti$ , cu concentrație de Ti de 25% și grosime de 5...10 nm;
- 17 - strat intermediar din  $WS_2+Ti$ , cu concentrație de Ti de 20% și grosime de 5...10 nm;  
- strat intermediar din  $WS_2+Ti$ , cu concentrație de Ti de 15% și grosime de 5...10 nm;
- 19 - strat intermediar din  $WS_2+Ti$ , cu concentrație de Ti de 10% și grosime de 5...10 nm;  
- strat intermediar din  $WS_2+Ti$ , cu concentrație de Ti de 5% și grosime de 5...10 nm,
- 21 strat final din  $WS_2$ , (fără Ti) cu grosime de 10...500 nm.  
Pentru creșterea grosimii totale a acoperirii cu implicații directe asupra creșterii
- 23 duratei de viață a acoperirii, straturile intermediare 2...20 se repetă.

# RO 127961 B1

## Revendicări

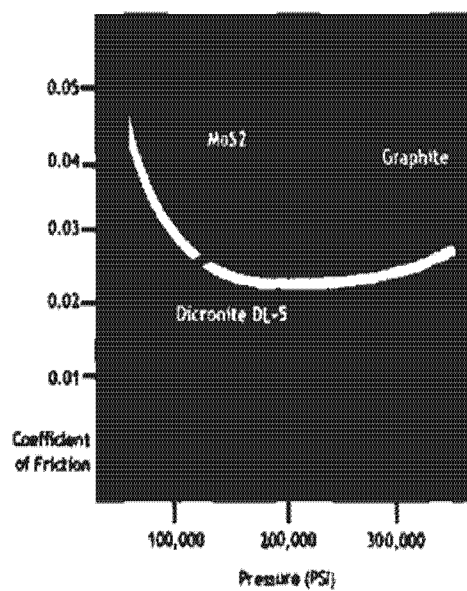
- |  |                |
|--|----------------|
|  | 1              |
| 1. Compus lubrifiant și antiuzură pe bază de bisulfură de wolfram, de acoperire a unui substrat metalic, conținând un metal aderent la substrat și un material lubrifiant tip $WS_2$ , <b>caracterizat prin aceea că</b> include ca metal în principal titanul, aluminiul, cromul sau argintul, în procente variind de la 99 la 1% pe direcția grosimii, în mod liniar sau în alt mod prestabilit.           | 3<br>5         |
| 2. Compus lubrifiant, conform revendicării 1, <b>caracterizat prin aceea că</b> are grosimea totală mai mare de $0,5 \mu m$ și are variația pe direcția grosimii a proporției metalului component liniară, de la 99 la 1%.   | 7<br>9         |
| 3. Compus lubrifiant, conform revendicării 1, <b>caracterizat prin aceea că</b> este de tip multistrat cu grosimea totală mai mare de $0,5 \mu m$ și cu variația pe direcția grosimii a proporției metalului component prestabilită, cu compoziții și grosimi diferite, prestabilite.  | 11             |
| 4. Compus lubrifiant, conform revendicării 3, <b>caracterizat prin aceea că</b> este de tip multistrat cu structură "superlattice", formată din repetarea periodică a unei structuri cu straturi intermediare $WS_2$ + metal nanometrice de 2...10 nm grosime și cu variația pe direcția grosimii a proporției metalului component de la 99 la 1% pe direcția grosimii, de la un strat intermediar la altul. | 13<br>15<br>17 |

(51) Int.Cl.

**C23C 14/35** (2006.01),

**C23C 26/00** (2006.01),

**C23C 22/77** (2006.01)



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM  
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci  
sub comanda nr. 1169/2013