

(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2011 00729

(22) Data de depozit: 25.07.2011

(41) Data publicării cererii:
30.01.2013 BOPI nr. 1/2013

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE
ȘI DEZVOLTARE PENTRU FIZICĂ ȘI
INGINERIE NUCLEARĂ "HORIA HULUBEI"
(IFIN-HH), STR. REACTORULUI NR. 30, PO
BOX MG-6, MĂGURELE, IF, RO

(72) Inventatori:
• MATEESCU ALICE ORTANSA,
STR. ION MIHALACHE NR. 187, BL. 4,
ET. 6, AP. 28, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO;

• MATEESCU GHEORGHE,
STR. NUCȘOARA NR. 6, BL. 42, SC. E,
ET. 1, AP. 70, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO

*Această publicație include și modificările descrierii,
revendicărilor și desenelor depuse, conform art. 35,
alin. (20), din HG nr. 547/2008.*

(54) **METODĂ DE REALIZARE ÎN VID, A STRATURILOR SUBȚIRI
TRIBOLOGICE MULTIPLE, CU PROPRIETĂȚI
COMPLEMENTAR-CUMULATIVE, PRIN METODE DE TIP
"PHYSICAL VAPOR DEPOSITION" (PVD) SAU "IONIZED
PHYSICAL VAPOR DEPOSITION" (IPVD)**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un material cu straturi multiple de acoperire, și la un procedeu de obținere în vid a acestuia, utilizat pentru realizarea depunerilor în vid a straturilor subțiri multiple, pentru îmbunătățirea proprietăților tribologice ale pieselor metalice supuse frecării, care provoacă, prin uzură, zgomote și încălzire exagerată, ceea ce conduce la distrugerea înainte de termen a acestora. Materialul conform invenției conține 4 straturi cu grosimi individuale ale fiecărui strat $100 \text{ nm} < h_i < 125 \text{ nm}$ și grosime totală de $0,6 \mu < H < 5 \mu$, obținute prin depunere de tip magnetron într-un singur ciclu tehnologic de lucru, fiecare strat fiind alcătuit din: materiale dure, care sunt incompresibile și au microdurețea Vickers mai mare de 10 GPa, sau superdure, care sunt superincompresibile și au microdurețea Vickers mai mare de 40 GPa, și care prezintă legătura chimică covalentă, pentru un strat inițial (1); materiale cu tenacitate, compresibilitate ridicată, proprietăți care asigură înmagazinarea energiei la care sunt supuse straturile subțiri tribologice, pentru un alt strat (2); materiale cu legătură ionică având proprietăți de stabilitate chimică

și termică ridicată, pentru un strat intermediar (3); sau materiale cu coeficient de frecare cât mai scăzut, în special materiale lubrifiante uscate, cu coeficient de frecare foarte redus, pentru un strat final (4).

Revendicări inițiale: 11
Revendicări amendate: 10
Figuri: 3

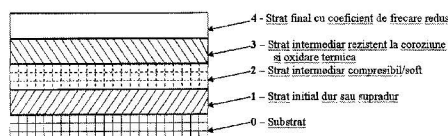


Fig. 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



DESCRIEREA INVENȚIEI

Metoda de realizare in vid, a straturilor subtiri tribologice multiple, cu proprietati complementar-cumulative, prin metode tip "Physical Vapor Deposition" (PVD) sau "Ionized Physical Vapor Deposition" (IPVD)

Frecarea este problema esentiala a tuturor sistemelor mecanice, ce provoaca prin uzura, zgomote si incalzire exagerata, distrugerea inainte de termen a acestora.

Frecarea este o masura a fortei ce se opune miscarii in contact a doua materiale/obiecte si este redata prin Coeficientul de Frecare (CF), ce reprezinta raportul dintre forta tangentiala de punere in miscare a unui obiect si sarcina normala pe care acesta o exercita asupra obiectului in contact.

In realitate coeficientul de frecare este un parametru dependent de sistem ce este puternic influentat de: natura materialelor, rugozitatea, aderența moleculara si efectele de deformare a suprafetelor aflate in contact; mediul in care se afla obiectele (*aer ambiental, vacuum, etc.*) si parametrii acestuia (*compozitie, presiune, umiditate, temperatura, etc.*).

Practica arata ca exista un **coeficient de frecare static**, ce apare la punerea in miscare a obiectului si un **coeficient de frecare dinamic** (*mult mai mic decat cel static*), ce apare atunci cand cel puțin unul dintre obiectele aflate in contact se gaseste in miscare.

Tot practica a demonstrat ca atunci cand suprafata materialului obiectului de contact se durifica, coeficientul de frecare se reduce. In baza acestui fapt, in cadrul inventiei, pentru imbunatatirea proprietatilor lubrifiante se utilizeaza intotdeauna un strat dur sau supradur.

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

- fier-fier, in aer uscat este: 1,00 static
- fier-fier, cu lubrifiant fluid (*ulei/vaselina*) este: 0,15-0,2
- otel-otel, in aer uscat, cu suprafete curate este: 0,78 static si 0,42 dinamic
- otel-otel, in aer uscat, cu suprafete oxidate este: 0,27 static
- otel-otel, cu lubrifiant fluid (*ulei/vaselina*) este: 0,05-0,11 static si 0,029-0,12 dinamic
- otel-grafit, in aer uscat este: 0,1 static
- otel dur-grafit, in aer uscat este: 0,09 static
- otel-grafit, cu lubrifiant fluid (*ulei/vaselina*) este: 0,1 static
- otel-bronz, cu lubrifiant fluid (*ulei/vaselina*) este: 0,16 static
- otel-carbura de wolfram, in aer uscat este: 0,4-0,6 static
- otel-carbura de wolfram, cu lubrifiant fluid (*ulei/vaselina*) este: 0,08-0,2 dinamic
- otel-teflon, in aer uscat este: 0,04 static

Solutia radicala de reducere a frecarii o constituie utilizarea lubrifiantilor uscati de top (*cu: coeficient de frecare in aer fata de otel = $CF < 0,1-0,4$; rezistenta chimica si termica buna*), ce permit functionarea fara lubrifiant lichid, din care fac parte:

- teflonul (*poli-tetra-fluor-etilena*)-ca marca comerciala DuPont-cu coeficientul de frecare de 0,05-0,08 si temperatura maxima de lucru de 288 °C.
- compusii metalelor tranzitionale 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 si Telurul-Te, cu formula generala: MX_2 ($M = Mo/W$ si $X = S/ Se/Te$). Cele mai utilizate materiale lubrifiante uscate din aceasta categorie sunt **Bisulfura de Molibden (MoS_2)** cu $CF = 0,06$ static si 0,15 dinamic si **Bisulfura de wolfram (WS_2)**, cu $CF = 0,03$ static si 0,07 dinamic.
- 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 tetraedal*) sau **ta-C:H** (*carbon amorf hidrogenat, tetraedal*), cu $CF = 0,01 \dots 0,1/0,5$.
- carburile si nitrurile metalelor tranzitionale precum: TiN cu $CF=0,4$; TiCN cu $CF=0,3$; TiAlN cu $CF=0,35$; CrN cu $CF=0,45$.

Lubrifiantii uscati au o structura lamelara (*de tipul grafitului*) si au fost initial utilizati sub forma de pulbere, sau in combinatie cu lubrifiantii lichizi. Astazi lubrifiantii uscati se folosec in industria auto si industria aerospaciala sub forma de straturi subtiri depuse prin sprayere, dar si prin metode tip PVD (*Physical Vapor Deposition*) sau CVD (*Chemical Vapor Deposition*). Dezavantajul unor lubrifianti uscati (*precum teflonul sau grafitul*) il constituie faptul ca acestia sunt "soft" si au o aderenza mai scazuta pe piesele metalice, iar la presiuni/sarcini mari migreaza de pe suprafata acoperita si din aceasta cauza sunt mai putin utilizati industrial. Variatia coeficientilor de frecare cu sarcina/presiunea pentru Teflon, grafit si bisulfura de W/ Mo este prezentata in Fig. 1.

Este cunoscut faptul ca in anumite lucrari stiintifice s-au raportat pelicule din DLC (*Diamond Like Carbon*) cu coeficient de frecare (*CF*) foarte scazut (*de 0,01*), dar *CF* al DLC este puternic influentat de raportul legaturilor chimice sp^3/sp^2 din compozitia peliculei depuse si din aceasta cauza in multe cazuri practice *CF* ajunge pana la 0,5.

Dezavantajul esential al peliculelor de DLC il constituie aderenza scazuta la substraturile metalice si transformarea termica in grafit a DLC la temperaturi relativ scazute (*trecerea la forma mai stabila de grafit cu legaturi chimice sp^2 , la temperaturi > de 250 °C*).

Bisulfura de wolfram (*WS₂*), cu proprietati lubrifiante usor superioare bisulfurii de molibden (*MoS₂*), este astazi materialul cu cel mai scazut coeficient de frecare (*CF=0,03, in stare dinamica*), atat in conditii normale de mediu cat si in vid si a fost utilizat la inceput de catre NASA ca lubrifiant pentru sonda spatiala Mariner in spatiul cosmic, unde vidul inaintat si temperatura creaza conditii inacceptabile pentru lubrifiantii conventionali.

Singurul material uscat foarte studiat si bine cunoscut, si cu o larga utilizare industriala este *MoS₂*. Dezavantajul esential al peliculelor de *MoS₂* il constituie reducerea calitatilor lubrifiante datorita umiditatii, dar o imbunatatire a rezistentei la umiditate si a aderenței s-a obtinut prin adaugarea unui material dopant (*vezi brevet 9514773.2 – GB*).

Bisulfura de wolfram (*cunoscuta ca strat subtire cu denumirea comerciala de Dicronite DL-5*) ce face parte din categoria "Transitional Metal Dichalcogenides" (TMD), alaturi de bisulfura de molibden (*MoS₂- studiata indelung si larg utilizata*), teflonul si grafitul (*ce constituie lubrifiantii uscati de top si care au un coeficient de frecare cu putin mai mare decat al WS₂, la sarcini ridicate-vezi fig. 1*), este folosita astazi in special in industria auto si aerospaciala sub forma de strat subtire singular ca **lubrifiant uscat, cu rol permanent**, obtinut din pulberi nanometrice prin diverse metode.

Borura de magneziu si aluminiu (*AlMgB₁₄*), cunoscuta si sub denumirea de **BAM** este un compus chimic (*aliaj ceramic*) din aluminiu, magneziu si bor, care depus impreuna cu diborura de titan (*TiB₂*) asigura unul din cei mai scazuti coeficienti de frecare dinamici (*CF=0,02*), dar si o duritate foarte mare (*40-46 GPa*) intre materialele cunoscute, dupa diamant, carbonitrura de bor cubica (*c-BC₂N*) si nitrura de bor cubica (*c-BN*).

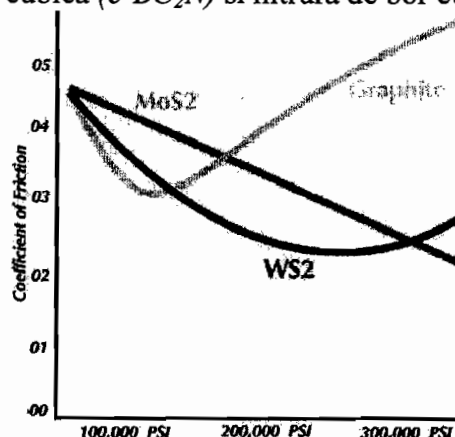


Figura 1- Variatia coeficientului de frecare cu presiunea, pentru Lubrifiantii uscati de top [1]

Coeficientul de frecare scazut nu este singura proprietate esentiala pe care straturile subtiri tribologice trebuie sa o indeplineasca.

Duritatea si tenacitatea ridicata, aderența buna la substrat si aderența dintre straturi, precum si rezistenta la oxidare si coroziiune sunt de asemenea proprietati foarte importante pentru straturile subtiri tribologice.

Potrivit inventiei, aderența la substrat ca si aderența intre straturi este asigurata prin utilizarea metodelor tip PVD, dar mai ales a celor tip IPVD, care prin energia ridicata a particulelor in timpul depunerii asigura o foarte buna aderența

Pulverizarea de tip magnetron este metoda cea mai potrivita pentru depunera simultana sau succesiva, in concentratiile dorite si cu o buna aderența la substrat a straturilor subtiri tribologice, ce fac obiectul prezentei inventii.

Pulverizarea magnetron cu ionizare (*Ionised Magnetron Sputtering*) este o metoda noua de pulverizare magnetron ce utilizeaza pentru producerea materialului ionizat un magnetron clasic (*Catod de pulverizare Penning*) si o sursa de putere in impuls, (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*) si datorita gradului foarte inalt de ionizare al materialului de depunere (*peste 90%*) asigura fata de pulverizarea magnetron standard, realizarea de pelicule dense (*fara porozitate*) si cu aderența imbunatatita la substrat.

Aderența la substrat ca si aderența dintre straturi se asigura si prin alegerea corespunzatoare a materialelor pentru straturile depuse. Este cunoscut faptul ca materialele cu legaturi metalice au o buna aderența la substraturile metalice si de aceea pentru o buna aderența la substrat, potrivit inventiei se recomanda pentru stratul initial utilizarea materialelor dure cu legatura metalica, precum: TiN, TiC, TiCN, TiAlN, TiAlNC, etc.

Duritatea si tenacitatea sunt la fel de importante pentru straturile subtiri tribologice. Straturi subtiri superdure (*cu duritate de la 40 la 115 GPa*) au fost raportate in diverse lucrari stiintifice publicate, dar utilizarea cu bune rezultate in practica este inca redusa.

Rezistenta la coroziiune si la corodare este asigurata atat prin realizarea de pelicule fara porozitate (*prin utilizarea metodelor IPVD*), dar si prin alegerea materialelor cu legaturi ionice (*ce prezinta o buna stabilitate termica si chimica*), precum: Al₂O₃, ZrO₂, Y₂O₃, etc.

In vederea alegerii corecte a materialelor potrivit inventiei, in Fig. 2 este prezentat triunghiul legaturilor chimice pentru acoperirile tribologice (*dure si antiuzura*) [2].

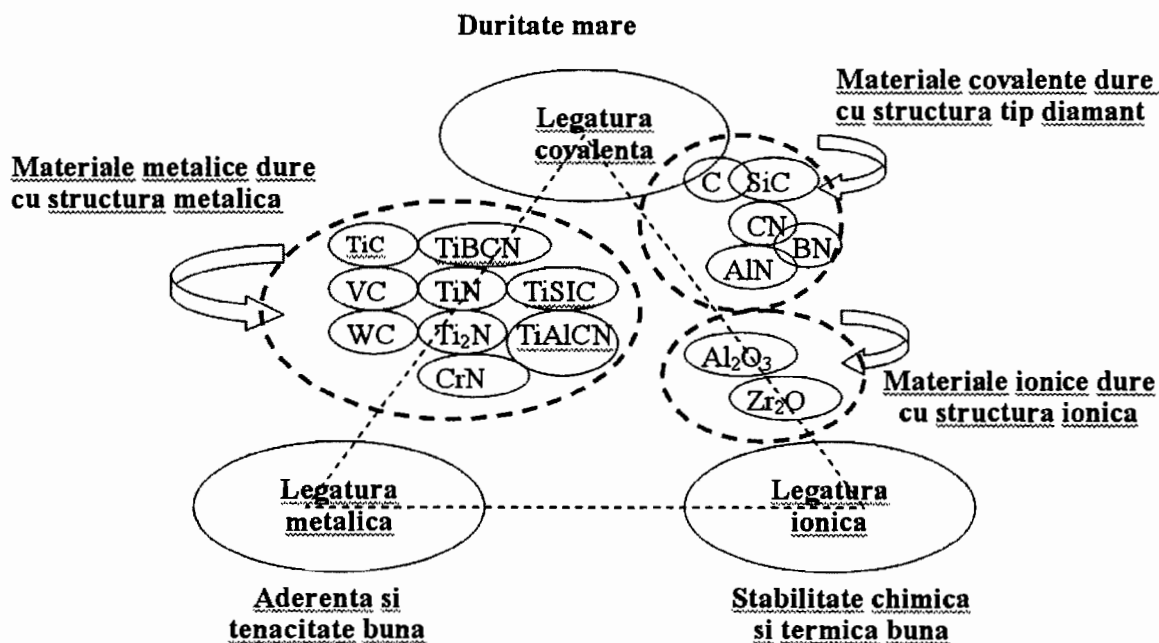


Figura 2 – Triunghiul legaturilor chimice pentru acoperirile tribologice (*dure si antiuzura*)

Inventia se refera la o metoda de acoperire in vid a pieselor metalice, cu straturi subtiri multiple, cu sau fara structura nano, cu proprietati complementar-cumulative, asa cum sunt prezentate ca exemplu in Fig. 3, folosind metode tip "PVD-Physical Vapor Deposition" (*pulverizarea magnetron standard sau reactiva*), sau "IPVD-Ionised Physical Vapor Deposition" (*evaporarea in arc catodic, pulverizare magnetron ionizata*) pentru realizarea celor 4 straturi subtiri distincte.

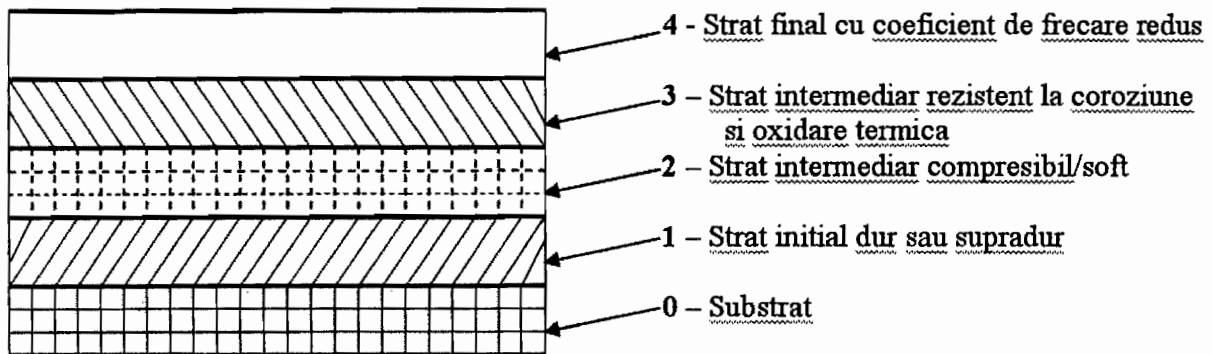


Figura 3 - Structura multistraturilor tribologice cu proprietati complementar-cumulative

Avand in vedere efectul cumulativ-sinergic al proprietatilor straturilor constituinte asupra comportarii straturilor tribologice multiple din 4 straturi, sau pachete de cate 4 straturi (*straturile tribologice nanostructurate, cu grosimi individuale de 10-100 nm, dar mai ales pentru cele cu structura "superlatice", la care efectul siergic este mult mai evident*), ordinea primelor 3 straturi intermediare poate fi modificata, fara efecte semnificative asupra proprietatilor tribologice ale intregului ansamblu.

Pentru stratul initial, potrivit inventiei, se pot utiliza **materiale dure** (*ce sunt "incompresibile" si au microdureitatea Vickers mai mare de 10 GPa*) sau **supradure** (*ce sunt "supra-incompresibile" si au microdureitatea Vickers mai mare de 40 GPa*) si care conform Fig. 2 prezinta legatura chimica covalenta.

Un material este considerat dur daca rezista la deformare plastica, (*redata prin gradul de compresibilitate acceptat al acestuia*) si acest lucru este asigurat de legaturile covalente pe distante scurte intre atomii constituinti.

Dupa cum se stie diamantul este materialul cunoscut cu cea mai mare duritate Vikers (*80-115 GPa*). Din categoria materialelor supradure mai fac parte: carbonitrura de bor cubica $c\text{-BC}_2\text{N}$ (*76 GPa*); nitrura de bor cubica $c\text{-BN}$ (*45-50 GPa*); diborura de magneziu si aluminiu, cunoscuta si sub numele de materialul $\text{BAM_AlMgB}_{14} + \text{TiB}_2$ (*40-46 GPa*), carbura de bor B_4C (*30 GPa*), precum si nanocompozitele de tipul: $\text{nc-MeN/a-Si}_3\text{N}_4$ ($\text{Me} = \text{Ti, V}$); $\text{nc-TiN/a-BN/a-TiB}_2$, sau $\text{nc-(Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{)N/a-Si}_3\text{N}_4$ ce asigura microdureitati $H \geq 50 \text{ GPa}$.

Din categoria materialelor dure fac parte: tetraborura de wolfram WB_4 (*36-40 GPa*); diborura de osmiu OsB_2 (*37 GPa*); diborura de titan TiB_2 (*30-33 GPa*); carbura de wolfram WC (*23-30 GPa*); diborura de Rheniu ReB_2 (*20-48 GPa*), carburile si nitrurile materialelor tranzitionale (TiN , TiC , TiCN , etc.) precum si acoperirile multifunctionale nanostructurate ce asigura microdureitati Vikers: $20 \text{ GPa} \leq \text{HV} \leq 35 \text{ GPa}$.

Pentru stratul intermediar 2, potrivit inventiei, se vor utiliza materiale cu tenacitate si compresibilitate ridicata, proprietati ce asigura inmagazinarea energiei la care sunt supuse straturile subtiri tribologice.

Un material este considerat tenace daca, sub actiunea unei sollicitari, se deformeaza foarte mult, absorbind o mare cantitate de energie inainte de a se rupe.

Asa cum se prezinta in Fig. 2 materialele cu legaturi metalice, precum: TiN, TiC, TiAlN, TiAlCN, WC, CrN, etc. au tenacitate ridicata.

Ca material cu compresibilitate ridicata si proprietati lubrifiante foarte bune, care sa acumuleze energia la care sunt supuse straturile subtiri tribologice este recomandat teflonul (PTFE), dar problemele de aderenta scazuta la aceasta a urmatorului strat nu-l recomanda potrivit inventiei de a fi folosit ca strat intermediar singular in straturile subtiri multiple ci numai ca material dopant pentru materialele cu legaturi metalice.

Potrivit inventiei pentru al doilea strat se recomanda utilizarea carburilor, nitrurilor si carbonitrurilor metalelor tranzitionale (*eventual dopate cu Teflon ca de ex. TiN+PTFE; TiCN+PTFE; TiAlN+PTFE*); hexanitrura de bor (*hBN*), bisulfura de W/ Mo (*WS₂, MoS₂*), dopate cu un metal sau cu carbon (*hBN+Ti; WS₂+Ti; WS₂+W; WS₂+C*), etc

Pentru stratul intermediar 3, potrivit inventiei, se vor utiliza materiale cu legatura ionica, care au stabilitate termica si chimica ridicata, precum: Al₂O₃, Zr₂O, Y₂O₃, etc.

Pentru stratul final 4, potrivit inventiei se utilizeaza materiale lubrifiante uscate, cu coeficient de frecare foarte redus, precum: BAM (*AlMgB₁₄ + TiB₂*)-cu coeficient de frecare de 0,02; MX₂ (*unde M = Mo/W si X = S/ Se/Te*), precum WS₂ cu coeficient de frecare dinamic de 0,03, sau MoS₂ cu coeficient de frecare dinamic de 0,06; Carbon de tip diamante 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 coeficient de frecare dinamic de 0,01 ... 0,1/0,5; hBN cu coeficient de frecare dinamic de 0,15, sau combinatii ale acestor materiale intre ele sau cu alte materiale (*vezi si cererile de brevet de inventie depuse la OSIM, de autorii acestei inventi, cu nr. A/00621/30.06.2011; A/00622/30.06.2011; A/00623/30.06.2011*)

Potrivit inventiei, multistraturile tribologice cu proprietati complementar-cumulative si grosimi totale uzuale de 1-3 μm (*ca si grosimile acoperirile clasice depuse prin metode tip PVD sau IPVD*), pot contine numai cele 4 straturi cu grosimi individuale mai mari de 100 nm, sau pot contine un numar multiplu de pachete cu cate 4 straturi, cu o structura nanometrica (*cu grosimi individuale mai mici de 100 nm, sau de tip "superlatice", adica cu grosimi individuale mai mici de 10 nm*), ce asigura proprietati sinergice.

Potrivit inventiei cele 4 straturi sinergice cu proprietati complementar-cumulative se realizeaza intr-un singur ciclu tehnologic prin depuneri succesive, intr-o instalatie dotata cu minim 4 surse de pulverizare de tip magnetron ce utilizeaza metode tip Physical Vapor Deposition (*pulverizare magnetron standard, sau de tip reactiv, in cc, RF, sau cc pulsat*) sau metode tip Ionised Physical Vapor Deposition (*pulverizarea magnetron standard sau de tip reactive, in impuls de mare putere*), care sunt in fapt metode de placare ionica, datorita gradului ridicat de ionizare a materialului de depunere (*peste 90%*).

Acoperirile tribologice realizate conform inventiei se adreseaza in primul rand componentelor din industriile: auto, aerospaciala si militara.

Avantajele esentiale ale utilizarii straturilor tribologice multiple cu proprietati complementar-cumulative conform inventiei sunt:

1. realizarea de multistraturi tribologice sinergice din 4 straturi, cu repetitia acestor pachete de 4 straturi (*cu sau fara structura nanometrica*), sau fara repetitia celor 4 straturi, cu proprietati obtinute prin cumulara proprietatilor straturilor componente: duritate ridicata, tenacitate si compresibilitate buna, rezistenta la coroziune si la oxidare termica ridicata, coeficient de frecare cat mai redus,
2. realizarea de multistraturi tribologice cu 3 categorii de structura: fara structura nanometrica (*grosimi individuale a straturilor intermediare > 100 nm*), cu structura nanometrica (*grosimi individuale a straturilor intermediare > 10 nm*), cu structura nanometrica superlatice (*grosimi individuale a straturilor intermediare de 2-10 nm*),
3. realizarea succesiva intr-un singur ciclu de lucru a celor 4 straturi componente a multistraturilor tribologice folosind metode tip PVD sau IPVD,

4. realizarea straturilor tribologice prin utilizarea metodelor nepoluante si eficiente economic, de tip PVD sau IPVD ce permit realizarea succesiva de pelicule lipsite de porozitate, cu o buna aderenta si de compozitie dorita,
5. realizarea de straturi subtiri tribologice nanostructurate repetitive, cu grosimea straturilor componente mai mica de 100 nm, ce permite cumulara proprietatilor straturilor constituente,
6. realizarea de straturi subtiri tribologice nanostructurate repetitive, cu structura "superlattice", la care fiecare strat are o grosime de 2-10 nm, ce permite cumulara sinergica a proprietatilor straturilor constituente si obtinerea de acoperiri tribologice cu calitati extrem de ridicate.
7. realizarea de acoperiri tribologice cu coeficient de frecare ultrascazut ($CF \leq 0,05$)
8. realizarea de acoperiri tribologice cu un domeniu functional foarte larg de temperaturi de lucru: de la -188°C pana la 1316°C
9. realizarea de acoperiri tribologice cu grosimea maxima mai mare de 0,5 microni, cat se poate realiza prin depunerea straturilor lubrifiante uscate din WS_2 sau MoS_2 .
10. realizarea de acoperiri tribologice cu un strat final din material lubrifiant uscat cu coeficient de frecare extrem de scazut (WS_2 , MoS_2 , *Carbonul de tip diamant, BAM sau compusi ai acestor materiale*).

Dezavantajele esentiale ale utilizarii singulare a materialelor lubrifiante uscate de top, precum WS_2 , MoS_2 , **BAM**, ca material tribologic, fata de noua metoda prevazuta in inventie:

1. duritatea materialelor lubrifiante de top este mult mai redusa decat a combinatiei prezentata in inventie si de aceea sarcinile admise la materialele lubrifiante uscate de top sunt limitate la maxim 300.000 psi.
2. coeficientul de frecare al materialelor lubrifiante de top desi este foarte scazut (*vezi fig. 1*) este totusi influentat de conditiile de mediu si in special de temperatura si umiditate,
3. aderenta la toate metalele de interes tehnic, precum si rezistenta la oxidare termica, desi sunt considerate ridicate, acestea pot fi totusi imbunatatite, asa cum este dovedit si in cazul acoperirilor in vid cu produsul comercial MoST ($\text{MoS}_2 + \text{Metal}$), brevetat de compania Teer Cotings Ltd (*vezi brevet 9514773.2 -GB din 19.07.1995-Methods for Deposition of Molybdenum Sulphide*), sau a cererilor de brevet de inventie depuse la OSIM, cu nr. A/00621/30.06.2011; A/00622/30.06.2011; A/00623/30.06.2011, de autorii acestei inventii.

Conform inventiei se pot realiza o multime de combinatii de materiale, numar si grosimi de straturi intermediare, metode de depunere utilizate, din care se dau mai jos trei exemple semnificative de realizare a straturilor subtiri tribologice, din 3 cele categorii de structuri:

- A) Strat tribologic multiplu din 4 straturi successive, cu grosime totala de 0,8-3 μm :
1. primul strat: strat dur din c-BN cu $\text{HV} = 45-50 \text{ GPa}$ si grosime de 200-750 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial,
 2. stratul nr. 2: strat tenace din TiCN, cu $\text{HV} = 38-32 \text{ GPa}$ si grosime de 200-750 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial,
 3. stratul nr. 3: strat rezistent la temperatura si coroziune din Al_2O_3 , cu grosime de 200-750 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial,
 4. stratul nr. 4: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $\text{CF}=0,05$ si grosime de 200-750nm, obtinut prin pulverizare magnetron stantard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.

B) Strat tribologic multiplu nanostructurat, cu grosime totala de 0,2-2 μ m, realizat din 20 de straturi succesive cu grosimi individuale de 20-100 nm, din pachete repetitive de 4 straturi.

1. stratul nr.1: strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa si grosime de 20-100 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
2. stratul nr. 2: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa si grosime de 20-100 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.
3. stratul nr. 3: strat rezistent la temperatura si coroziune din Al₂O₃, cu grosime de 20-100 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al₂O₃, disponibila comercial.
4. stratul nr. 4: strat lubrifiant uscat din WS₂ cu CF=0,05 si grosime de 20-100 nm, obtinut prin pulverizare magnetron stantard din tinta sinterizata de WS₂, disponibila comercial.
5. stratul nr.5: strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa si grosime de 20-100 nm, obtinut prin pulverizare magnetron stantard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial
6. stratul nr. 6: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32GPa si grosime de 20-100 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.
7. stratul nr. 7: strat rezistent la temperatura si coroziune din Al₂O₃, cu grosime de 20-100 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al₂O₃, disponibila comercial.
8. stratul nr. 8: strat lubrifiant uscat din WS₂ cu CF=0,05 si grosime de 20-100 nm, obtinut prin pulverizare magnetron stantard din tinta sinterizata de WS₂, disponibila comercial.
9. stratul nr.9: strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa si grosime de 50 nm, obtinut prin pulverizare magnetron stantard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
10. stratul nr. 10: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa si grosime de 20-100 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.
11. stratul nr. 11: strat rezistent la temperatura si coroziune din Al₂O₃, cu grosime de 20-100 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al₂O₃, disponibila comercial.
12. stratul nr. 12: strat lubrifiant uscat din WS₂ cu CF=0,05 si grosime de 20-100 nm, obtinut prin pulverizare magnetron stantard din tinta sinterizata de WS₂, disponibila comercial.
13. stratul nr.13: strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa si grosime de 20-100 nm, obtinut prin pulverizare magnetron stantard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
14. stratul nr. 14: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa si grosime de 20-100 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.
15. stratul nr. 15: strat rezistent la temperatura si coroziune din Al₂O₃, cu grosime de 20-100 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al₂O₃, disponibila comercial.

16. stratul nr. 16: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 20-100 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standart din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
 17. stratul nr.17: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 20-100 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standart din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
 18. stratul nr. 18: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 20-100 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.
 19. stratul nr. 19: strat rezistent la temperatura si coroziune din Al_2O_3 , cu grosime de 20-100 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
 20. stratul nr. 20: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 20-100 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
- C) Strat tribologic multiplu nanostructurat cu structura "superlatice" si proprietati sinergice, cu grosime totala de 0,5-1 μ m (1000nm), realizat din 100 de straturi successive cu grosimi individuale de 5-10 nm si cu repetarea primelor 4 straturi.
1. stratul nr.1: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
 2. stratul nr. 2: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibila comercial.
 3. stratul nr. 3: strat rezistent la temperatura si coroziune din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
 4. stratul nr. 4: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
 5. stratul nr.5: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
 6. stratul nr. 6: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.
 7. stratul nr. 7: strat rezistent la temperatura si coroziune din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
 8. stratul nr. 8: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standart din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
 9. stratul nr.9: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
 10. stratul nr. 10: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.

11. stratul nr. 11: strat rezistent la temperatura si coroziune din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
12. stratul nr. 12: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
13. stratul nr.13: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
14. stratul nr. 14: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.
15. stratul nr. 15: strat rezistent la temperatura si coroziune din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
16. stratul nr. 16: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 15-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
17. stratul nr.17: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
18. stratul nr. 18: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.
19. stratul nr. 19: strat rezistent la temperatura si coroziune din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
20. stratul nr. 20: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
21. stratul nr.21: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron stantard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
22. stratul nr. 22: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.
23. stratul nr. 23: strat rezistent la temperatura si coroziune din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
24. stratul nr. 24: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron stantard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
25. stratul nr.25: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
26. stratul nr. 26: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.

27. stratul nr. 27: strat rezistent la temperatura si corozione din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
28. stratul nr. 28: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
29. stratul nr.29: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron stanard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
30. stratul nr. 30: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.
31. stratul nr. 31: strat rezistent la temperatura si corozione din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
32. stratul nr. 32: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
33. stratul nr.33: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron stantard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
34. stratul nr. 34: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.
35. stratul nr. 35: strat rezistent la temperatura si corozione din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
36. stratul nr. 36: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
37. stratul nr.37: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron stantard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
38. stratul nr. 38: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.
39. stratul nr. 39: strat rezistent la temperatura si corozione din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
40. stratul nr. 40: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron stantard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
41. stratul nr.41: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
42. stratul nr. 42: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.

43. stratul nr. 43: strat rezistent la temperatura si corozieune din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
44. stratul nr. 44: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
45. stratul nr.45: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
46. stratul nr. 46: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.
47. stratul nr. 47: strat rezistent la temperatura si corozieune din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
48. stratul nr. 48: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron stantard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
49. stratul nr. 49: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
50. stratul nr. 50: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.
51. stratul nr. 51: strat rezistent la temperatura si corozieune din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
52. stratul nr. 52: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
53. stratul nr.53: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron stantard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
54. stratul nr. 54: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.
55. stratul nr. 55: strat rezistent la temperatura si corozieune din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
56. stratul nr. 56: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
57. stratul nr.57: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
58. stratul nr. 58: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.

59. stratul nr. 59: strat rezistent la temperatura si corozione din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
60. stratul nr. 60: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
61. stratul nr.61: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
62. stratul nr. 62: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.
63. stratul nr. 63: strat rezistent la temperatura si corozione din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
64. stratul nr. 64: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
65. stratul nr. 65: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
66. stratul nr. 66: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.
67. stratul nr. 67: strat rezistent la temperatura si corozione din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
68. stratul nr. 68: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standtard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
69. stratul nr. 69: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
70. stratul nr. 70: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.
71. stratul nr. 71: strat rezistent la temperatura si corozione din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
72. stratul nr. 72: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 10nm, obtinut prin pulverizare magnetron stantard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
73. stratul nr.73: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
74. stratul nr. 74: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.



75. stratul nr. 75: strat rezistent la temperatura si corozione din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
76. stratul nr. 76: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10nm, obtinut prin pulverizare magnetron stantard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
77. stratul nr.77: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
78. stratul nr. 78: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.
79. stratul nr. 79: strat rezistent la temperatura si corozione din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
80. stratul nr. 70: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
81. stratul nr.81: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron stantard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
82. stratul nr. 82: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.
83. stratul nr. 83: strat rezistent la temperatura si corozione din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
84. stratul nr. 84: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
85. stratul nr. 85: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
86. stratul nr. 86: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.
87. stratul nr. 87: strat rezistent la temperatura si corozione din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
88. stratul nr. 88: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
89. stratul nr. 89: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
90. stratul nr. 90: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.

Ali *Shale*

91. stratul nr. 91: strat rezistent la temperatura si corozione din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
92. stratul nr. 92: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
93. stratul nr.93: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
94. stratul nr. 94: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.
95. stratul nr. 95: strat rezistent la temperatura si corozione din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
96. stratul nr. 96: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.
97. stratul nr. 97: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de BN, disponibila comercial.
98. stratul nr. 98: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizarea magnetron reactiva din tinta de TiN sau TiC, disponibile comercial.
99. stratul nr. 99: strat rezistent la temperatura si corozione din Al_2O_3 , cu grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta de Al_2O_3 , disponibila comercial.
- 100.stratul nr. 100: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obtinut prin pulverizare magnetron standard din tinta sinterizata de WS_2 , disponibila comercial.

REFERENCES

1. Prospect DL-5 DICRONITE_ Lubrication Science International 2009, www.dicronite.com
2. Sam Zhang, Dean Sun, Yongqing Fu, Hejun Du; Toughening of hard nanostructural thin films: a critical review; Surface & Coatings Technology 198 (2005) 2-8; www.elsevier.com/locate/surfcoat

REVENDICARILE INVENTIEI

Metoda de realizare in vid, a multistraturilor subtiri tribologice, cu proprietati complementare-cumulative, prin metode tip "Physical Vapor Deposition" (PVD) sau "Ionized Physical Vapor Deposition" (IPVD)

1. Realizarea de multistraturi tribologice din 4 straturi sinergice, cu repetitia acestor pachete de 4 straturi (*cu sau fara structura nanometrica*), sau fara repetitia celor 4 straturi, cu proprietati obtinute prin cumularea proprietatilor straturilor componente: duritate ridicata, tenacitate si compresibilitate buna, rezistenta la coroziune si la oxidare termica ridicata, coeficient de frecare cat mai redus.
2. Realizarea de multistraturi tribologice din 4 straturi sau pachete de cate 4 straturi, la care ordinea primelor 3 straturi poate fi modificata, fara a influenta semnificativ proprietatile cumulative ale multistraturilor tribologice.
3. Realizarea de multistraturi tribologice cu structura de 3 categorii: fara structura nanometrica (*grosimi individuale a straturilor intermediare > 100 nm*), cu structura nanometrica (*grosimi individuale a straturilor intermediare > 10 nm*), cu structura nanometrica "superlatice" (*grosimi individuale a straturilor intermediare de 2-10 nm*).
4. Realizarea succesiva intr-un singur ciclu de lucru a celor 4 straturi componente a multistraturilor tribologice folosind metode tip PVD sau IPVD.
5. Realizarea straturilor tribologice prin utilizarea metodelor nepoluante si eficiente economic, de tip PVD sau IPVD ce permit realizarea succesiva de pelicule lipsite de porozitate, cu o buna aderenta si de compozitie dorita.
6. Realizarea de straturi subtiri tribologice nanostructurate repetitive, cu grosimea straturilor componente mai mica de 100 nm, ce permite cumularea proprietatilor straturilor constituinte.
7. Realizarea de straturi subtiri tribologice nanostructurate repetitive, cu structura "superlattice", la care fiecare strat are o grosime de 2-10 nm, ce permite cumularea sinergica a proprietatilor straturilor constituinte si obtinerea de acoperiri tribologice cu calitati extrem de ridicate.
8. Realizarea de acoperiri tribologice cu coeficient de frecare ultrasczut ($CF \leq 0,05$)
9. Realizarea de acoperiri tribologice cu un domeniu functional foarte larg de temperaturi de lucru: de la $-188^{\circ}C$ pana la $1316^{\circ}C$.
10. Realizarea de acoperiri tribologice cu grosimea maxima mai mare de 0,5 micrometri, cat se poate realiza prin depunerea straturilor lubrifiante uscate din WS_2 sau MoS_2 .
11. Realizarea de acoperiri tribologice cu un strat final din material lubrifiant uscat de top, cu coeficient de frecare extrem de scazut (*WS_2 , MoS_2 , Carbonul de tip diamant, BAM sau compusi ai acestor materiale cu alte materiale sau combinatii intre ele*).

DESENELE INVENTIEI

Metoda de realizare in vid, a multistraturilor subtiri tribologice, cu proprietati complementar-cumulative, prin metode tip "Physical Vapor Deposition" (PVD) sau "Ionized Physical Vapor Deposition" (IPVD)

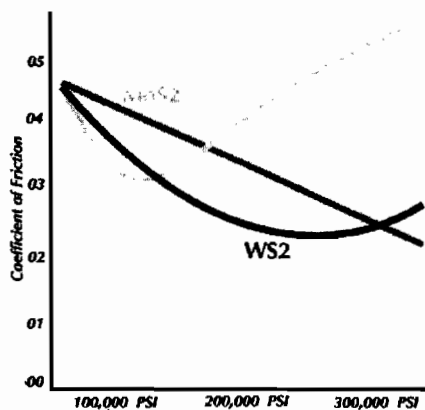


Figura 1- Variatia coeficientului de frecare cu presiunea, pentru Lubrifantii uscati de top [1]

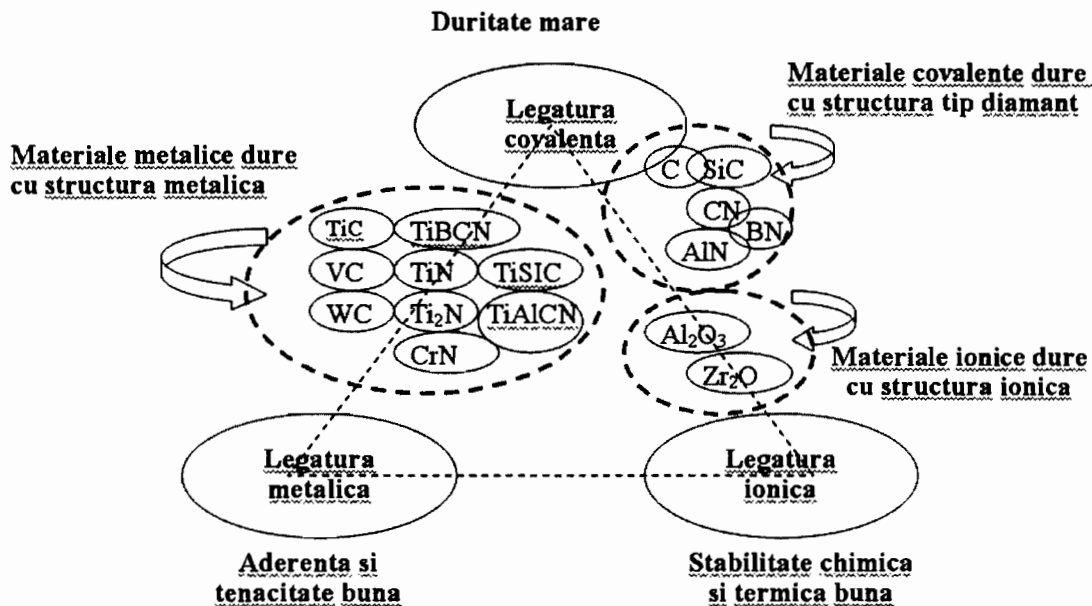


Figura 2 – Triunghiul legaturilor chimice pentru acoperirile tribologice (dure si antiuzura) [2]

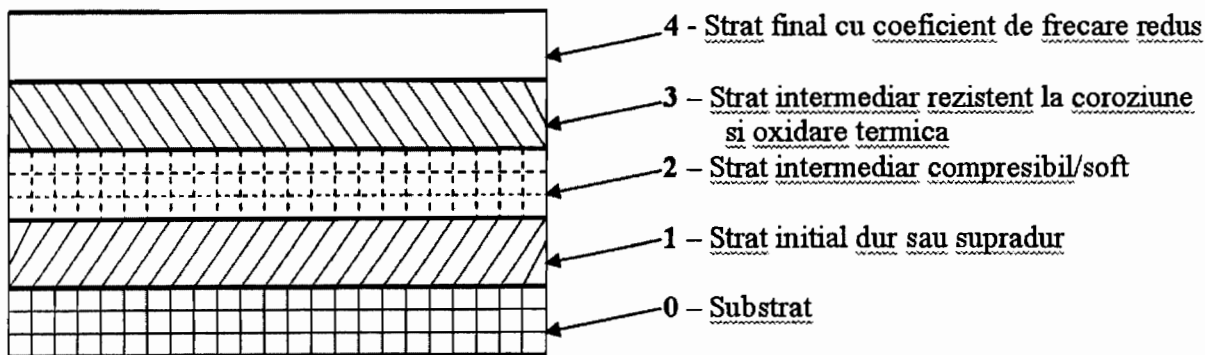


Figura 3 - Structura multistraturilor tribologice cu proprietati complementar-cumulative

Handwritten signatures: Alu and Jhb

MATERIAL MULTISTRAT CU PROPRIETATI TRIBOLOGICE SI PROCEDEU DE OBȚINERE A ACESTUIA

Inventia se refera la un material de acoperire cu straturi multiple avand proprietati tribologice si la un procedeu de obținere in vid a acestuia, utilizate pentru realizarea depunerilor in vid a straturilor subțiri multiple, pentru imbunatatirea proprietăților tribologice a pieselor metalice supuse frecării (a cuplelor de frecare) ce provoacă prin uzura, zgomote si incalzire exagerata, distrugerea inainte de termen a acestora. Acoperirile tribologice realizate conform invenției se adresează in primul rând componentelor din industria auto, aerospatiale si militare, dar pot fi utilizate si in multe alte domenii ale construcției de mașini.

Sunt cunoscute o multitudine de metode si de materiale pentru realizarea in vid a acoperirilor multiple cu proprietăți tribologice pentru cuplele de frecare, care se diversifica continuu. Piese mecanice supuse frecării lucrează in medii diferite (atmosfera uscata sau umeda; vacuum; medii lubrifiante lichide, etc.) si pentru imbunatatirea rezistentei la uzura sunt acoperite cu straturi subțiri tribologice care in afara de un coeficient de frecare -CF (static si dinamic) cat mai redus si care sa nu fie influențat negativ de anumiți factori ai mediului de lucru (temperatura; umiditate; presiune; prezenta gazelor corozive; etc.) sau de sarcina de apăsare a cuplei de frecare, trebuie sa prezinte si:

- duritate ridicata si tenacitate/compresibilitate buna (care sa permită sarcini de lucru ridicate);
- rezistenta la coroziune si la oxidare termica la temperaturi inalte, sau la prezenta umidității in mediul de lucru;
- aderența la substrat cat mai ridicata.

Sarcina de apăsare a cuplei de frecare si factorii de mediu au o mare influenta asupra cuplelor de frecare si reduc drastic durata de utilizare a acestora. Spre exemplu, in vid unde coeficientul de frecare al cuplelor de frecare creste sensibil fata de coeficientul de frecare in mediul ambiant, iar utilizarea lubrifiantilor este drastic limitata, s-au dezvoltat acoperirile lubrifiante uscate (dry lubricant coatings) cu un singur strat subțire, sau cu straturi subțiri multiple.

Soluția radicală de reducere a frecării a constituit-o mult timp utilizarea lubrifianților uscați de top cu coeficientul de frecare în aer față de oțel = $CF_{\text{static/dinamic}} < 0,1 - 0,4$, din care fac parte:

- Teflonul (Poli-Tetra-Fluor-Etilena = PTFE) - ca marca comercială DuPont- cu coeficientul de frecare de 0,05-0,08 și temperatura maximă de lucru de 288 °C.
- Compușii metalelor tranzitionale 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: sulful-S; Seleniul-Se și Telurul-Te, cu formula generală: MX_2 (M = Mo/W și X= S/ Se/Te). Cele mai utilizate materiale lubrifiante uscate din această categorie sunt Bisulfura de Molibden (MoS_2) cu $CF = 0,06$ static și 0,15 dinamic și Bisulfura de wolfram (WS_2), cu $CF_{\text{static}} = 0,03$ și $CF_{\text{dinamic}} = 0,07$.
- 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 tetradal) sau ta-C:H (carbon amorf hidrogenat, tetradal), cu $CF = 0,01 \dots 0,1/0,5$.
- Carburile și nitrurile metalelor tranzitionale, precum: TiN cu $CF=0,4$; TiCN cu $CF=0,3$; TiAlN cu $CF=0,35$; CrN cu $CF=0,45$.
- Borura de magneziu și aluminiu ($AlMgB_{14}$), cunoscută și sub denumirea de BAM este un compus chimic (aliaj ceramic) din aluminiu, magneziu și bor, care depus împreună cu diborura de titan (TiB_2) asigură unul din cei mai scăzuți coeficienți de frecare dinamici ($CF=0,02$), dar și o duritate foarte mare (40-46 GPa.), fiind după diamant, carbonitrura de bor cubică (c- BC_2N) și nitrura de bor cubică (c-BN).

Se cunoaște de exemplu un material cu proprietăți tribologice, din cererea de brevet internațională WO2006/020619 din 23 februarie 2006, care este un material compozit cu proprietăți tribologice superioare care include un prim polimer care este un film de transfer și un al doilea polimer amestecat cu primul polimer. Se menționează că primul polimer este PTFE (teflonul) și al doilea polimer este o polyaryletherketonă.

Mai este cunoscut, tot din domeniul utilizării singulare a materialelor lubrifiante uscate de top, brevetul RU20091444010 un material cu proprietăți îmbunătățite, un material compozit pe bază de carbură de siliciu ramforsată cu fibre de carbon. Metoda de producere a materialului compozit implică etape pentru formarea unei piese,

întărirea, carbonizarea și impregnarea cu siliciu; Înainte de laminare, pachetul cu armatura de fibra de carbon este tratat cu o suspensie ce conține particule de carbură de siliciu. Procedul de obținere este laborios și necesita mult timp.

Dezavantajele esențiale ale utilizării singulare (fara a fi in combinație cu alte materiale) a materialelor lubrifiante uscate de top, precum WS_2 , MoS_2 , BAM, C, ca materiale tribologice sunt:

1. duritatea materialelor lubrifiante de top este mult mai redusa decât a combinației prezentata in invenție si de aceea sarcinile admise la materialele lubrifiante uscate de top sunt limitate la maxim 300.000 psi.
2. coeficientul de frecare al materialelor lubrifiante de top deși este foarte scăzut este totuși influențat de condițiile de mediu si in special de temperatura si umiditate.

Exista si solutii imbunatatite referitoare la aderență la toate metalele de interes tehnic, precum si la rezistenta la oxidare termica, chiar daca sunt considerate ridicate, asa cum se cunoaste si in cazul acoperirilor in vid cu produsul comercial MoST (MoS_2 + Metal), brevetat de compania Teer Cotings Ltd (vezi brevet GB2303380 din 19.02.1997- Methods for Deposition of Molybdenum Sulphide care tratează depunerea de Bisulfură de molibden într-un strat pe obiectul care urmează să fie tratat printr-un proces, pentru îmbunătățirea proprietăților tribologice. Procedeele utilizate sunt de depunere fizica din vapori (PVD) sau chimic de depunere de vapori (CVD).

Bisulfura de molibden se aplica la mai multe parti glisante pentru a imbunatati profilele de rezistenta, datorita proprietatilor sale superioare de alunecare si de faptul ca poate mentine un coefficient de frecare redus, chiar intr-o atmosfera de aer de pana la cateva sute de grade Celsius.

Se cunoaște depunerea de bisulfura de molibden, pe un strat tare cum ar fi o nitrura sau o carbonitrură care au rezistenta excelenta la uzura, putând fi produs un strat de acoperire multi-strat cu proprietati excelente de alunecare, care are o rezistență mare la uzura. De asemenea prin încorporarea unui element de metal în bisulfura de molibden se îmbunătățește aderența dintre straturi, dar și rezistența la frecare (JP-A-2000-001768).

Cu toate acestea, bisulfura de molibden are dezavantajul de a fi o substanță extrem de moale, situație în care atunci când a format un strat, nu are întotdeauna suficientă aderență cu obiectul de tratat. Din acest motiv, dacă un strat de bisulfura de molibden este aplicat pe o parte glisanta, acoperirea este sensibilă la o utilizare îndelungată. În plus, bisulfura de molibden, de asemenea, are dezavantaj că este extrem de higroscopică, ceea ce determină ca performanța de lubrifiere să se deterioreze. Cererea de brevet japoneză menționată mai sus JP-A-2000 - 001768 descrie unele măsuri împotriva unor astfel de probleme. Anume, că bisulfura de molibden în cazul în care se interesează încorporează un element de metal, se întărește și aderența se va îmbunătăți cu siguranță față de atunci când este într-un strat. Cu toate acestea, soluția cu încorporarea unui element metalic nu oferă o puternică aderență pentru a fi aplicată la o parte care este supusă puternic alunecării, iar în cazul în care raportul dintre elementul de metal este prea mare, proprietățile excelente de lubrifiere a disulfurii de molibden se deteriorează.

De asemenea, pentru mediile de lucru dure/agresive ale cuplelor de frecare (cu: umiditate ridicată, temperatura de lucru ridicată; conținut mare de gaze corozive, presiuni scăzute, etc.) s-au dezvoltat acoperiri tribologice multistrat, fără însă a se ține cont de toate cerințele esențiale/de bază ale acoperirilor tribologice:

- aderența la substrat;
- coeziunea dintre straturi ridicată - pentru a se preveni desprinderea de pe substrat sau "alunecarea" între straturi;
- duritate;
- tenacitate ridicată a întregului ansamblu - pentru a se permite sarcini de apăsare ridicate ale cuplelor de frecare;
- porozitate redusă;
- stabilitate termică la temperaturi ridicate și rezistență la coroziune - pentru a se preveni oxidarea termică sau corodarea cuplelor de frecare mai ales la temperaturi ridicate/ prezenta gaze corozive;
- coeficient de frecare cât mai redus - pentru a se preveni încălzirea excesivă și uzura accelerată a cuplelor de frecare.

Problema tehnica pe care o rezolva invenția o constituie imbunatatirea aderenței la substrat; si a coeziunii dintre straturi pentru a se preveni desprinderea de pe substrat sau "alunecarea" intre straturi.

Materialul multistrat cu proprietati tribologice, rezolvă problema tehnică menționată prin aceea ca pentru atingerea unei grosimi totale uzuale de 0,4-4 microni ca si grosime a acoperirilor clasice cu materiale multistrat cu proprietăți complementar-cumulative, contine 4 straturi cu grosimi individuale ale fiecărui strat $100 \text{ nm} < h_t < 1250 \text{ nm}$ si grosime totala de 0,6 microni $< H < 5$ microni, obținute prin depunere de tip magnetron intr-un singur ciclu tehnologic de lucru, fiecare strat fiind alcătuit:

- materiale dure, ce sunt incompresibile si au microduritatea Vickers mai mare de 10 GPa sau superdure ce sunt super-incompresibile si au microduritatea Vickers mai mare de 40 GPa si care prezintă legătura chimica covalenta, pentru stratul inițial;

- materiale cu tenacitate, compresibilitate ridicata, proprietăți ce asigura inmagazinarea energiei la care sunt supuse straturile subțiri tribologice, pentru stratul al doilea;

- materiale cu legatura ionica cu proprietăți de stabilitate termica si chimica ridicata pentru stratul al treilea intermediar;

- materiale cu coeficient de frecare cat mai scăzut in special materiale lubrifiante uscate, cu coeficient de frecare foarte redus, pentru stratul final .

Procedeul de obținere in vid a materialului multistrat cu proprietati tribologice, conform invenției, constă în depunere de tip magnetron intr-un singur ciclu tehnologic de lucru, cu o instalație pentru depuneri de straturi subțiri in vid cu 4 magnetroane, a:

- primului strat prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de BN.
- a doilea strat prin pulverizarea magnetron reactiva din ținta de TiC sau TiN;
- a stratului al treilea prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al_2O_3 ;
- stratului al patrulea, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de WS_2 .

Avantajele esențiale ale utilizării materialelor cu straturi tribologice multiple cu proprietăți complementar-cumulative conform invenției sunt:

1. duritate ridicata, tenacitate mare, rezistenta la coroziune si la oxidare termica ridicata, coeficient de frecare cat mai redus;

3. se utilizează metode nepoluante și eficiente economic, de tip PVD sau IPVD (Ionized PVD) ce permit realizarea succesivă de pelicule lipsite de porozitate, cu o bună aderență și de compoziție dorită;
4. permite cumularea proprietăților straturilor constituente;
5. permite cumularea sinergică a proprietăților straturilor constituente și obținerea de acoperiri tribologice cu calități extrem de ridicate;
6. realizarea de acoperiri tribologice cu coeficient de frecare ultrascazut ($CF < 0,05$)
7. realizarea de acoperiri tribologice cu un domeniu funcțional foarte larg de temperaturi de lucru: de la $-188\text{ }^{\circ}\text{C}$ până la $1316\text{ }^{\circ}\text{C}$;

Se dau în continuare 3 exemple de straturi multiple cu proprietăți tribologice și a procedurii de realizare, conform invenției, care reprezintă:

- figura 1 – schema triunghiului legăturilor chimice și al proprietăților complementar-cumulative pentru principalele materiale complexe, cu utilizări în realizarea acoperirilor tribologice;

- figura 2- schema componentei structurale a multistraturilor tribologice fără structura nanometrică, cu grosimi individuale ale straturilor componente mai mari de 100 nm și grosime uzuală totală de 0,4-4 micrometri în 4 straturi diferite cu compoziție constantă a fiecărui strat și proprietăți complementar-cumulative;

- figura 3 – schema componentei structurale a multistraturilor tribologice nanostructurate, din pachete repetitive de câte 4 straturi cu proprietăți complementar-cumulative și cu structura nanometrică, cu grosimi ale straturilor componente de 10-100 nm sau "superlattice", cu grosimi ale straturilor componente de 2-10 nm

Potrivit invenției, alegerea materialelor cu proprietățile complementar-cumulative enumerate anterior pentru realizarea acoperirilor tribologice multiple se face dintre:

1. materialele simple (metale sau nemetale) din Tabelul Periodic al elementelor (precum Al, Ti, W, Mo, C, Si, etc.), pe baza proprietăților fizice și chimice ale acestora;

2. materialele complexe, pe baza legaturilor chimice si a proprietăților predominante ale acestora, prezentate schematic si sintetic in Figura 1 (Triunghiul legaturilor chimice si al proprietăților complementar-cumulative pentru principalele materiale complexe, cu utilizări in realizarea acoperirilor tribologice).

Alegerea materialelor pentru realizarea acoperirilor tribologice multiple (simple sau compuse) se face si pe baza proprietăților complementar-cumulative, prezentate anterior, dar tinand cont si de:

- a) condițiile de mediu ale cuplei de frecare: temperatura; umiditate; presiune; prezenta gaze corozive, etc,
- b) sarcina de apăsare a cuplei de frecare,
- c) prețul de cost al materialului utilizat si al metodei de realizare a acoperirii.

Materialul multistrat cu proprietati tribologice avand proprietăți complementar-cumulative si grosimi totale uzuale de 0,4-4 micrometri (ca si grosime a acoperirilor clasice de multistraturi cu proprietăți complementar-cumulative, depuse prin procedee tip PVD/IPVD) pot conține:

- numai 4 straturi cu grosimi individuale mai mari de 100 nm si proprietăți complementar-cumulative, (exemplul 1) – figura 2

- pachete repetitive de cate 4 straturi, cu proprietăți complementar-cumulative, cu structura nanometrica ce se repeta succesiv pentru realizarea grosimii optime (uzual in domeniul 0,4-4 micrometri), cu grosimi individuale mai mici de 100 nm, sau de tip "superlattice", adică cu grosimi individuale mai mici de 10 nm) si cu proprietăți complementar-cumulative, sinergice; exemplul 2 - figura 3.

Pentru materialul cu straturi tribologice multiple din 4 straturi subțiri fara structura nanometrica, prezentate in Figura-2, ca si pentru straturile tribologice materialul din pachete de cate 4 straturi subțiri cu grosime nanometrica (clasica sau superlattice) prezentate in Figura-3, potrivit invenției, cele 4 straturi sau pachete de cate 4 straturi cu proprietăți complementar-cumulative, se realizează intr-un singur ciclu tehnologic prin depuneri succesive, intr-o instalație dotata cu minim 4 surse de pulverizare de tip magnetron ce utilizează metode tip "Physical Vapor Deposition" (pulverizare magnetron standard, sau de tip reactiv, in RF, cc, sau cc pulsat) sau procedee tip "Ionised PVD (pulverizarea magnetron in impuls de mare putere; evaporarea in arc catodic filtrat).

Potrivit invenției, alegerea materialelor pentru cele 4 straturi ale fiecărui pachet din Fig. 3, ce se repeta, sau ale stratului tribologic multiplu cu 4 straturi din Fig. 2, se face astfel:

Pentru stratul inițial 1, potrivit invenției, se pot utiliza materiale dure (ce sunt "incompresibile" și au microduratea Vickers mai mare de 10 GPa) sau superdure (ce sunt "super-incompresibile" și au microduratea Vickers mai mare de 40 GPa) și care conform Fig. 1 prezintă legătura chimică covalentă.

Un material este considerat dur dacă rezistă la deformare plastică (redată prin gradul de compresibilitate acceptat al acestuia) și acest lucru este asigurat de legăturile covalente pe distanțe scurte între atomii constituenți.

După cum se știe diamantul este materialul cunoscut cu cea mai mare duritate Vickers (80-115 GPa). Din categoria materialelor superdure posibil de utilizat fac parte carbonitrura de bor cubică $c\text{-BC}_2\text{N}$ (76 GPa); nitrura de bor cubică $c\text{-BN}$ (45-50 GPa); diborura de magneziu și aluminiu, cunoscută și sub numele de materialul BAM $\text{AlMgBi}_4\text{TiB}_2$ (40-46 GPa), carbura de bor B_4C (30 GPa), precum și nanocompozitele de tipul: $\text{nc-MeN/a-Si}_3\text{N}_4$ (Me=Ti, V); $\text{nc-TiN/a-BN/a-TiB}_2$, sau $\text{nc-(Ti}_{1-x}\text{Al}_x\text{)N/a-Si}_3\text{N}_4$ ce asigură microdurități $H > 50$ GPa.

Din categoria materialelor dure, posibil de utilizat, fac parte și: tetraborura de wolfram WB_4 (36-40 GPa); diborura de osmiu OsB_2 (37 GPa); diborura de titan TiB_2 (33 GPa); carbura de wolfram WC (23-30 GPa); diborura de Rheniu ReB_2 (20-48 GPa); carburile și nitrurile materialelor tranzitionale (TiN, TiC, TiCN, etc.) precum și acoperiri multifuncționale nanostructurate ce asigură microdurități Vickers: $20 \text{ GPa} < \text{HV} < 35 \text{ GPa}$.

Pentru stratul intermediar 2 cu proprietăți de tenacitate/compresibilitate ridicată (stratul intermediar 2), potrivit invenției, se vor utiliza materiale cu tenacitate, compresibilitate ridicată, proprietăți ce asigură înmagazinarea energiei la care sunt supuse straturile subțiri tribologice. Un material este considerat tenace dacă, sub acțiunea unei solicitări se deformează foarte mult absorbind o mare cantitate de energie înainte de a se rupe.

Așa cum se prezintă în Figura-1 materialele cu legături metalice, precum: TiN, TiC, TiAlN, TiAlCN, WC, CrN, etc. au tenacitate ridicată și sunt recomandate a fi utilizate.

Ca material cu compresibilitate ridicata si proprietăți lubrifiante foarte bune, care sa acumuleze energia la care sunt supuse straturile subțiri tribologice este recomandat teflonul (PTFE), dar problemele de aderenta scăzuta la aceasta a următorului strat si de "curgere" sub presiune, nu-l recomanda potrivit invenției de a fi folosit ca strat intermediar singular in straturile subțiri multiple ci numai ca material dopant pentru materialele cu legaturi metalice.

Așadar, potrivit invenției pentru al doilea strat cu tenacitate si compresibilitate ridicat se recomanda utilizarea si a unor materiale noi (ca de ex: TiN+PTFE; hBN+Ti), obținute prin metodele clasice de depunere a straturilor subțiri in vid de tip PVD sau IPVD, folosind:

- d) doparea cu Teflon a carburilor, nitrurilor si carboniturilor metalelor tranzitionale (ca de ex. TiN+PTFE; TiCN+PTFE; TiAlN+PTFE);
- e) doparea cu un metal a materialelor lubrifiante de top (ca de exemplu: hBN+Ti; WS₂+Ti; WS₂+W; WS₂+C, etc.)

Pentru stratul intermediar 3 cu proprietăți de stabilitate termica si chimica ridicata (stratul intermediar 3), potrivit invenției, se utilizeaza materiale cu legătura ionica, care au stabilitate termica si chimica ridicata, precum: Al₂O₃, ZrO₂, Y₂O₃, etc.

Pentru stratul final 4, cu coeficient de frecare cat mai scăzut, se utilizează materiale lubrifiante uscate, cu coeficient de frecare foarte redus, precum: BAM (AlMgB₄ + TiB₂) - cu coeficient de frecare de 0,02; MX₂ (unde M = Mo/W si X= S/Se/Te), precum WS₂ cu coeficient de frecare dinamic de 0,03, sau MoS₂ cu coeficient de frecare dinamic de 0,06; Carbon de tip diamant de tipul a-C (carbon amorf), a-C:H (carbon amorf hidrogenat); ta-C (carbon amorf tetraedal) sau ta-C:H (carbon amorf hidrogenat, tetraedal) cu coeficient de frecare dinamic de 0,01 ... 0,1/0,5; hBN cu coeficient de frecare dinamic de 0,15, sau combinații ale acestor materiale intre ele (WS₂+C; MoS₂+C; hBN+WS₂, etc.) sau cu alte materiale.

Aderenta la substrat ca si aderenta intre straturi este asigurata prin utilizarea procedeelor tip PVD, dar mai ales a celor de tip IPVD (care sunt in fapt procedee de placare ionica, datorita gradului ridicat de ionizare a materialului de depunere - de peste 90%), care prin energia ridicata a particulelor in timpul depunerii asigura: o foarte buna aderenta la substrat; o buna coeziune intre straturi; o porozitate foarte redusa a

straturilor.

Pulverizarea de tip magnetron este cea mai potrivita metoda tip PVD pentru depunera simultana sau succesiva, in concentrațiile dorite si cu o buna aderenza la substrat, sau la un strat intermediar, a straturilor subțiri tribologice, ce fac obiectul prezentei invenții.

Pulverizarea magnetron cu ionizare (Ionised Magnetron Sputtering) recomandata in invenție a fi utilizata la realizarea multistraturilor tribologice, este un procedeu nou de pulverizare magnetron (tip IPVD) ce utilizează pentru producerea materialului ionizat un magnetron clasic (Catod de pulverizare Penning) si o sursa de putere in impuls (High Power Impulse Magnetron Sputtering), care datorita gradului foarte inalt de ionizare al materialului de depunere (peste 90%) asigura fata de pulverizarea magnetron standard, realizarea de pelicule dense (fara porozitate) si cu aderenza imbunatatita la substrat.

Evaporarea in arc catodic (Cathodic Arc Evaporation) este un al doilea procedeu tip IPVD recomandat potrivit invenției pentru realizarea multistraturilor tribologice, iar Evaporarea in arc catodic filtrat (Filtered Cathodic Arc Evaporation) este o noua metoda care are avantajul fata de evaporarea clasica in arc catodic ca elimina apariția "stropilor" in timpul depunerii.

Aderenta la substrat ca si aderenza dintre straturi, potrivit invenției, se asigura si prin alegerea corespunzătoare a materialelor pentru straturile depuse. Este cunoscut faptul ca materialele cu legaturi metalice au o buna aderenza la substraturile metalice si de aceea pentru o buna aderenza la substrat, potrivit invenției se recomanda pentru stratul inițial utilizarea materialelor dure cu legătura metalica, precum: TiN, TiC, TiCN, TiAlN, TiAlNC, etc.

Duritatea si tenacitatea sunt la fel de importante pentru straturile subțiri tribologice. Straturi subțiri super dure (cu duritate de la 40 la 115 GPa) au fost raportate in diverse lucrari de specialitate, dar utilizarea cu bune rezultate in practica este inca redusa.

Rezistenta la coroziune si la corodare este asigurata atât prin realizarea de pelicule fara porozitate (prin utilizarea metodelor IPVD), dar si prin alegerea materialelor cu legaturi ionice (ce prezintă o buna stabilitate termica si chimica), precum:

Al_2O_3 ; ZrO_2 ; Y_2O_3 ; etc.

Materialul tribologic multistrat in toate cele 3 variante prezentate anterior (fara structura nanometrica; cu structura nanometrica clasica; cu structura "superlattice") este obținut printr-o metoda de depunere in vid din faza fizica de vapori (uzual prin metode tip PVD- Physical Vapor Deposition, sau pentru a obține caracteristici de cea mai buna calitate prin metode tip IPVD - Ionized Physical Vapor Deposition).

Asa cum rezulta de mai sus, pentru realizarea straturilor subțiri multiple cu proprietăți tribologice se pot utiliza o mulțime de combinații de: materiale (simple sau compuse); structuri de straturi (grosimi de straturi intermediare; număr de pachete de cate 4 straturi repetitive) si de metode de depunere a straturilor subțiri in vid.

Din multitudinea de combinații posibile de: materiale utilizabile ($\text{TiN}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{C}+\text{WS}_2$; $\text{TiAlN}+\text{BN}+\text{Al}_2\text{O}_3+\text{WS}_2$; etc), procedee de depunere a straturilor subțiri in vid (tip PVD sau IPVD) si structuri de straturi multiple (cu: 4 straturi cu grosimi individuale $h_t > 100\text{nm}$; multiplu de pachete de cate 4 straturi cu grosimi individuale $10\text{ nm} < h_t < 100\text{ nm}$; multiplu de pachete de cate 4 straturi cu grosimi individuale $2\text{ nm} < h_t < 10\text{ nm}$) se dau mai jos trei exemple semnificative de realizare a materialelor multistrat cu proprietati tribologice, realizate prin Pulverizare Magnetron Standard/Reactiva si folosind in toate cele 3 cazuri aceleași 4 materiale cu proprietăți complementar-cumulative:

A) Materialul multistrat tribologic multiplu din 4 straturi succesive, cu grosimi individuale ale fiecărui strat $100\text{ nm} < h_t < 1250\text{ nm}$ si grosime totala de 0,6 microni $< H < 5$ microni, (figura 2) obținut prin depunere de tip magnetron (standard sau reactiv) intr-un singur ciclu tehnologic de lucru, cu o instalație pentru depuneri de straturi subțiri in vid, prevăzuta cu 4 magnetroane:

1. primul strat: strat dur din c-BN cu $\text{HV} = 45\text{-}50\text{ GPa}$ si grosime de 150-1250 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de BN.
2. stratul nr. 2: strat tenace din TiCN, cu $\text{HV} = 38\text{-}32\text{ GPa}$ si grosime de 150-1250 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactiva din ținta de TiC sau TiN;

3. stratul nr. 3: strat rezistent la temperatura si coroziune din Al_2O_3 , cu grosime de 150-1250 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al_2O_3 ,
4. stratul nr. 4: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF = 0,05$ si grosime de 150-1250 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de WS_2 .

B) Materialul multistrat tribologic multiplu nanostructurat, cu grosime totala de 0,4-2 micrometri, (figura 3) este realizat din 5 pachete repetitive de 4 cate straturi, adică din 20 de straturi succesive cu grosimi individuale de 20-100 nm si obținut prin depunere de tip magnetron (standard sau reactiv) intr-un singur ciclu tehnologic de lucru, cu o instalație pentru depuneri de straturi subțiri in vid, prevăzuta cu 4 magnetronuri, după cum urmează:

Pachetul-1

1. stratul nr.1: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 20-100 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de BN,.
2. stratul nr. 2: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 20-100 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactiva din ținta de TiN sau TiC,.
3. stratul nr. 3: strat rezistent la temperatura si coroziune din Al_2O_3 , cu grosime de 20-100 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al_2O_3 .
4. stratul nr. 4: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF = 0,05$ si grosime de 20-100 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de WS_2 .

Pachetul-2

5. stratul nr.5: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 20-100 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de BN;
6. stratul nr. 6: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 20-100 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactiva din ținta de TiN sau TiC,.
7. stratul nr. 7: strat rezistent la temperatura si coroziune din Al_2O_3 , cu grosime de 20-100 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al_2O_3 ,.
8. stratul nr. 8: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF = 0,05$ si grosime de 20-100 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de WS_2 .

Pachetul-3

9. stratul nr.9: strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa si grosime de 20-100 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de BN,
10. stratul nr. 10: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa si grosime de 20-100 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactiva din ținta de TiN sau TiC,
11. stratul nr. 11: strat rezistent la temperatura si coroziune din Al₂O₃, cu grosime de 20-100 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al₂O₃,
12. stratul nr. 12: strat lubrifiant uscat din WS₂ cu CF = 0,05 si grosime de 20-100 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de WS₂, disponibila comercial.

Pachetul-4

13. stratul nr.13: strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa si grosime de 20-100 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de BN,
14. stratul nr. 14: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa si grosime de 20-100 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactiva din ținta de TiN sau TiC,
15. stratul nr. 15: strat rezistent la temperatura si coroziune din Al₂O₃, cu grosime de 20-100 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al₂O₃, .
16. stratul nr. 16: strat lubrifiant uscat din WS₂ cu CF = 0,05 si grosime de 20-100 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de WS₂.

Pachetul-5

17. stratul nr.17: strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa si grosime de 20-100 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de BN,
18. stratul nr. 18: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa si grosime de 20-100 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactiva din ținta de TiN sau TiC,
19. stratul nr. 19: strat rezistent la temperatura si coroziune din Al₂O₃, cu grosime de 20-100 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al₂O₃,
20. stratul nr. 20: strat lubrifiant uscat din WS₂ cu CF = 0,05 si grosime de 20-100 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de WS₂, disponibila comercial.

C) Stratul tribologic multiplu nanostructurat cu structura "superlattice" si proprietăți sinergice, cu grosime totala de 0,5-1 microni, in exemplul 3 de realizare, este

realizat din 25 pachete repetitive de cate 4 straturi, adică din 100 de straturi succesive cu grosimi individuale ($h_1...h_4$) de 5-10 nm si obținut prin depunere de tip magnetron (standard sau reactiv), intr-un singur ciclu tehnologic de lucru, cu o instalație pentru depuneri de straturi subțiri in vid, prevăzuta cu 4 magnetroane, după cum urmează

Pachetul-1

1. stratul nr.1: strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de BN,.
2. stratul nr. 2: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactiva din ținta de TiN sau TiC,.
3. stratul nr. 3: strat rezistent la temperatura si coroziune Al_2O_3 cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al_2O_3 ,
4. stratul nr. 4: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu CF=0,05 si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de WS_2 ,.

Pachetui nr. 2

5. stratul nr.5: strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de BN,.
6. stratul nr. 6: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactiva din ținta de TiN sau TiC,.
7. stratul nr. 7: strat rezistent la temperatura si coroziune Al_2O_3 cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al_2O_3 ,
8. stratul nr. 8: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu CF=0,05 si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de WS_2 ,.

Pachetul nr. 3

9. stratul nr.9: strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de BN,.
10. stratul nr. 10: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactiva din ținta de TiN sau TiC,.
11. stratul nr. 11: strat rezistent la temperatura si coroziune Al_2O_3 cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al_2O_3 ,
12. stratul nr. 12: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu CF=0,05 si grosime de 5-10 nm,

obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de WS_2 .

Pachetul nr. 4

13. stratul nr.13: strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de BN,.
14. stratul nr. 14: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactivă din ținta de TiN sau TiC,.
15. stratul nr. 15: strat rezistent la temperatura și coroziune Al_2O_3 cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al_2O_3 ,
16. stratul nr. 16: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu CF=0,05 și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de WS_2 .

Pachetul nr. 5

17. stratul nr.17: strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de BN,.
18. stratul nr. 18: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactivă din ținta de TiN sau TiC,.
19. stratul nr. 19: strat rezistent la temperatura și coroziune Al_2O_3 cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al_2O_3 ,
20. stratul nr. 20: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu CF=0,05 și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de WS_2 .

Pachetul nr 6

21. stratul nr.21: strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de BN,.
22. stratul nr. 22: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactivă din ținta de TiN sau TiC,.
23. stratul nr. 23: strat rezistent la temperatura și coroziune Al_2O_3 cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al_2O_3 ,
24. stratul nr. 24: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu CF=0,05 și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de WS_2 .

Pachetul 7

25. stratul nr.25: strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de BN,.

26. stratul nr. 26: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactiva din ținta de TiN sau TiC,.
27. stratul nr. 27: strat rezistent la temperatura si coroziune Al₂O₃ cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al₂O₃,
28. stratul nr. 28: strat lubrifiant uscat din WS₂ cu CF=0,05 si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de WS₂.

Pachetul 8

29. stratul nr.28: strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de BN,.
30. stratul nr. 30: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactiva din ținta de TiN sau TiC,.
31. stratul nr. 31: strat rezistent la temperatura si coroziune Al₂O₃ cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al₂O₃,
32. stratul nr. 32: strat lubrifiant uscat din WS₂ cu CF=0,05 si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de WS₂.

Pachetul 9

33. stratul nr.33: strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de BN,.
34. stratul nr. 34: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactiva din ținta de TiN sau TiC,.
35. stratul nr. 35: strat rezistent la temperatura si coroziune Al₂O₃ cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al₂O₃,
36. stratul nr. 36: strat lubrifiant uscat din WS₂ cu CF=0,05 si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de WS₂.

Pachetul 10

37. stratul nr.37: strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de BN,.
38. stratul nr. 38: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactiva din ținta de TiN sau TiC,.
39. stratul nr. 39: strat rezistent la temperatura si coroziune Al₂O₃ cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al₂O₃,

40. stratul nr. 40: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de WS_2 .

Pachetul-11

41. stratul nr.41: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de BN,.
42. stratul nr. 42: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactiva din ținta de TiN sau TiC,.
43. stratul nr. 43: strat rezistent la temperatura si coroziune Al_2O_3 cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al_2O_3 ,
44. stratul nr. 44: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de WS_2 .

Pachetul 12

45. stratul nr.45: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata
46. stratul nr.46 strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactiva din ținta de TiN sau TiC,.
47. stratul nr. 47: strat rezistent la temperatura si coroziune Al_2O_3 cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al_2O_3 ,
48. stratul nr. 48: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de WS_2 .

Pachetul-13

49. stratul nr.49: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de BN,.
50. stratul nr. 59: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactiva din ținta de TiN sau TiC,.
51. stratul nr. 51: strat rezistent la temperatura si coroziune Al_2O_3 cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al_2O_3 ,
52. stratul nr. 52: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de WS_2 .

Pachetul-14

53. stratul nr.53: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm,

- obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de BN,.
54. stratul nr. 54: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactivă din ținta de TiN sau TiC,.
 55. stratul nr. 55: strat rezistent la temperatura și coroziune Al₂O₃ cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al₂O₃,
 56. stratul nr. 56: strat lubrifiant uscat din WS₂ cu CF=0,05 și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de WS₂.

Pachetul-15

57. stratul nr.57: strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de BN,.
58. stratul nr. 58: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactivă din ținta de TiN sau TiC,.
59. stratul nr. 59: strat rezistent la temperatura și coroziune Al₂O₃ cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al₂O₃,
60. stratul nr. 60: strat lubrifiant uscat din WS₂ cu CF=0,05 și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de WS₂.

Pachetul-16

61. stratul nr.61: strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de BN,.
62. stratul nr. 62: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactivă din ținta de TiN sau TiC,.
63. stratul nr. 63: strat rezistent la temperatura și coroziune Al₂O₃ cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al₂O₃,
64. stratul nr. 64: strat lubrifiant uscat din WS₂ cu CF=0,05 și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de WS₂.

Pachetul-17

65. stratul nr.65: strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de BN,.
66. stratul nr. 66: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactivă din ținta de TiN sau TiC,.
67. stratul nr. 67: strat rezistent la temperatura și coroziune Al₂O₃ cu grosime de 5-

- 10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al_2O_3 ,
68. stratul nr. 68: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $\text{CF}=0,05$ și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de WS_2 .

Pachetul-18

69. stratul nr.69: strat dur din c-BN cu $\text{HV} = 45-50$ GPa și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de BN,.
70. stratul nr. 70: strat tenace din TiCN, cu $\text{HV} = 38-32$ GPa și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactivă din ținta de TiN sau TiC,.
71. stratul nr. 71: strat rezistent la temperatura și coroziune Al_2O_3 cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al_2O_3 ,
72. stratul nr. 72: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $\text{CF}=0,05$ și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de WS_2 .

Pachetul-19

73. stratul nr.73: strat dur din c-BN cu $\text{HV} = 45-50$ GPa și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de BN,.
74. stratul nr. 74: strat tenace din TiCN, cu $\text{HV} = 38-32$ GPa și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactivă din ținta de TiN sau TiC,.
75. stratul nr. 75: strat rezistent la temperatura și coroziune Al_2O_3 cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al_2O_3 ,
76. stratul nr. 76: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $\text{CF}=0,05$ și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de WS_2 .

Pachetul-20

77. stratul nr.77: strat dur din c-BN cu $\text{HV} = 45-50$ GPa și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de BN,.
78. stratul nr. 78: strat tenace din TiCN, cu $\text{HV} = 38-32$ GPa și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactivă din ținta de TiN sau TiC,.
79. stratul nr. 79: strat rezistent la temperatura și coroziune Al_2O_3 cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al_2O_3 ,
80. stratul nr. 80: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $\text{CF}=0,05$ și grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de WS_2 .

Pachetul-21

81. stratul nr.81: strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de BN,.
82. stratul nr. 82: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactiva din ținta de TiN sau TiC,.
83. stratul nr. 3: strat rezistent la temperatura si coroziune Al₂O₃ cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al₂O₃,
84. stratul nr. 84: strat lubrifiant uscat din WS₂ cu CF=0,05 si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de WS₂.

Pachetul-22

85. stratul nr.85: strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de BN,.
86. stratul nr. 86: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactiva din ținta de TiN sau TiC,.
87. stratul nr. 87: strat rezistent la temperatura si coroziune Al₂O₃ cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al₂O₃,
88. stratul nr. 88: strat lubrifiant uscat din WS₂ cu CF=0,05 si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de WS₂.

Pachetul-23

89. stratul nr.89: strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de BN,.
90. stratul nr. 90: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactiva din ținta de TiN sau TiC,.
91. stratul nr. 91: strat rezistent la temperatura si coroziune Al₂O₃ cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al₂O₃,
92. stratul nr. 92: strat lubrifiant uscat din WS₂ cu CF=0,05 si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de WS₂.

Pachetul-24

93. stratul nr.93 strat dur din c-BN cu HV = 45-50 GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de BN,.
94. stratul nr. 84: strat tenace din TiCN, cu HV = 38-32 GPa si grosime de 5-10

nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactiva din ținta de TiN sau TiC,.

95. stratul nr. 95: strat rezistent la temperatura si coroziune Al_2O_3 cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al_2O_3 ,
96. stratul nr. 96: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de WS_2 .

Pachetul-25

97. stratul nr.97: strat dur din c-BN cu $HV = 45-50$ GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de BN,.
98. stratul nr. 98: strat tenace din TiCN, cu $HV = 38-32$ GPa si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizarea magnetron reactiva din ținta de TiN sau TiC,.
99. stratul nr. 99: strat rezistent la temperatura si coroziune Al_2O_3 cu grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta de Al_2O_3 ,
100. stratul nr. 100: strat lubrifiant uscat din WS_2 cu $CF=0,05$ si grosime de 5-10 nm, obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizata de WS_2 .

Ordinea primelor 3 straturi (1; 2 si 3) ale pachetului de 4 straturi pentru acoperirile tribologice fara structura nanometrica, respectiv ale pachetelor repetitive de 4 straturi, pentru acoperirile nanostructurate poate fi modificata, fara efecte semnificative asupra proprietăților tribologice ale intregului ansamblu, daca se asigura prin efectul sinergic cumulativ al proprietăților straturilor componente si prin procedeele de tip PVD sau IPVD utilizate cele 4 cerințe de baza-esentiale ale acoperirilor tribologice, prezentate anterior.

REVEDICĂRI

1. Material multistrat cu proprietati tribologice **caracterizat prin aceea ca** pentru atingerea unei grosimi totale uzuale de 0,4-4 micrometri ca si grosime a acoperirilor clasice cu materiale multistrat cu proprietăți complementar-cumulative, contine 4 straturi cu grosimi individuale ale fiecărui strat $100 \text{ nm} < h_t < 1250 \text{ nm}$ si grosime totala de 0,6 micrometri $<H< 5$ micrometri, obținute prin depunere de tip magnetron intr-un singur ciclu tehnologic de lucru, fiecare strat fiind alcătuit:

- materiale dure, ce sunt incompresibile si au microduritatea Vickers mai mare de 10 GPa sau superdure ce sunt super-incompresibile si au microduritatea Vickers mai mare de 40 GPa si care prezintă legătura chimica covalenta, pentru stratul inițial (1);

- materiale cu tenacitate, compresibilitate ridicata, proprietăți ce asigura inmagazinarea energiei la care sunt supuse straturile subțiri tribologice, pentru stratul (2);

- materiale cu legatura ionica cu proprietăți de stabilitate termica si chimica ridicata pentru stratul intermediar (3);

- materiale cu coeficient de frecare cat mai scăzut in special materiale lubrifiante uscate, cu coeficient de frecare foarte redus, pentru stratul final (4).

2. Material, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** din categoria materialelor superdure care se utilizează pentru stratul initial (1) sunt: diamantul, carbonitrura de bor cubica c-BC₂N, nitrura de bor cubica c-BN, diborura de magneziu si aluminiu AlMgBi₄-TiB₂, carbura de bor B₄C, precum si nanocompozitele de tipul: MeN/a-Si₃N₄ (Me = Ti, V); nc-TiN/a-BN/a-TiB₂, sau nc- (Ti_{1-x}Al_x)N/a-Si₃N₄.

3. Material, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** din categoria materialelor dure care sunt utilizate pentru stratul initial (1) sunt: tetraborura de wolfram WB₄, diborura de osmiu OsB₂, diborura de titan TiB₂, carbura de wolfram WC, diborura de Rheniu ReB₂, carburile, nitrurile si carbonitrurile materialelor tranzitionale TiN, TiC, ZrN, ZrC, TiCN, ZrCN, precum si acoperirile multifuncționale nanostructurate ce asigura microduritati Vikers: 20 GPa $<HV< 35$ GPa.

4. Material, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** materialele cu legaturi metalice recomandate a fi utilizate pentru stratul (2) sunt TiN, TiC TiAlN, TiAlCN, WC, CrN, ZrN, ZrC.

5. Material, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** materialele cu legătura ionica, care au stabilitate termica si chimica ridicata utilizate pentru stratul intermediar (3) sunt: oxid de aluminiu Al_2O_3 , oxid de zirconiu ZrO_2 , oxid de itrium Y_2O_3 .

6. Material, conform revendicarii 1, **caracterizat prin aceea ca** materialele lubrifiante uscate, cu coeficient de frecare foarte redus utilizate pentru stratul final (4), poate fi una dintre: borura de magneziu și aluminiu depusă împreună cu diborura de titan ($AlMgB_{14} + TiB_2$), compușii metalelor tranzitionale din grupa a 6 a a tabelului periodic al elementelor (Mo/W) cu materialele din grupa a 16-a a tabelului periodic cu formula generala: MX_2 (M = Mo/W si X= S/ Se/Te), bisulfura de Molibden (MoS_2), Bisulfura de wolfram (WS_2), grafitul sau carbonul de tip diamant de tipul carbon amorf, carbon amorf hidrogenat, carbon amorf tetradedal și carbon amorf hidrogenat si tetraedal, carburile si nitrurile metalelor tranzitionale, precum: TiN, TiCN, TiAlN, CrN.

7. Material, conform revendicarii 1-6, **caracterizat prin aceea ca** este realizat din 5 pachete repetitive multiplu nanostructurate de 4 cate straturi, cu grosime totala de 0,4-2 micrometri, cele 20 de straturi succesive având grosimi individuale de 20-100 nm, fiind obținute prin depunere de tip magnetron

8. Material, conform revendicarii 1-6, **caracterizat prin aceea ca** este realizat din 25 pachete nanostructurat cu structura "superlattice" repetitive de cate 4 straturi, cu grosime totala de 0,5-1 micrometri, cele 100 de straturi succesive având grosimi individuale ($h_1...h_4$) de 5-10 nm, fiind obținute prin depunere de tip magnetron (standard sau reactiv), intr-un singur ciclu tehnologic de lucru.

9. Procedeu de obținere in vid a materialului multistrat cu proprietati tribologice

de la revendicarea 1, **caracterizat prin aceea ca**, constă în depunere de tip magnetron într-un singur ciclu tehnologic de lucru, cu o instalație pentru depuneri de straturi subțiri în vid, prevăzută cu 4 magnetroane a:

- stratului (1) prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de material dur, precum BN.

- stratului (2): prin pulverizarea magnetron reactivă din ținta de material tenace, precum TiC sau TiN;

- stratului (3) prin pulverizare magnetron standard din ținta de material cu stabilitate chimică și termică ridicată, precum Al_2O_3 ;

- stratului (4), obținut prin pulverizare magnetron standard din ținta sinterizată de material lubrifiant, precum WS_2 .

10. Procedeu, conform revendicării 9, **caracterizat prin aceea ca în cazul** multiplu de pachete de câte 4 straturi cu grosimi individuale $10\text{ nm} < h_t < 100\text{ nm}$ și multiplu de pachete de câte 4 straturi cu grosimi individuale $2\text{ nm} < h_t < 10\text{ nm}$, constă în depunere de tip magnetron într-un singur ciclu tehnologic de lucru, cu o instalație pentru depuneri de straturi subțiri în vid, prevăzută cu 4 magnetroane, a fiecărui pachet de câte 4 straturi.

DESENELE INVENTIEI

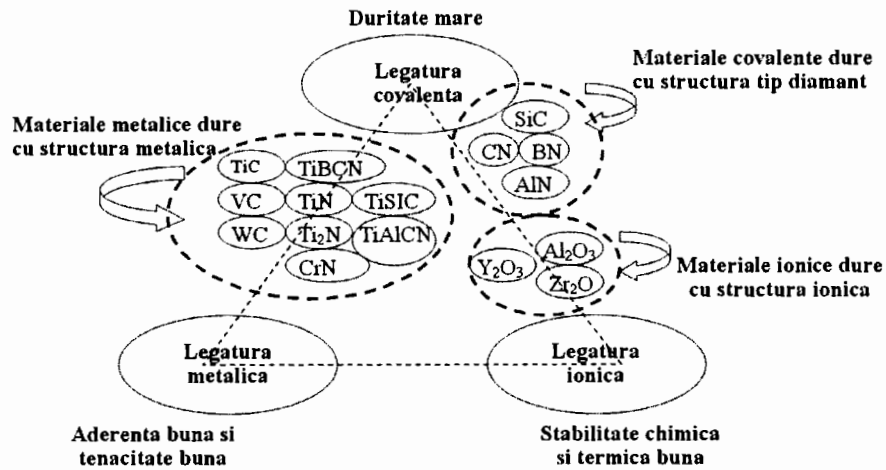


Figura 1 – Triunghiul legaturilor chimice si al proprietatilor complementar-cumulative, pentru principalele materiale compuse cu utilizari in realizarea acoperirile tribologice

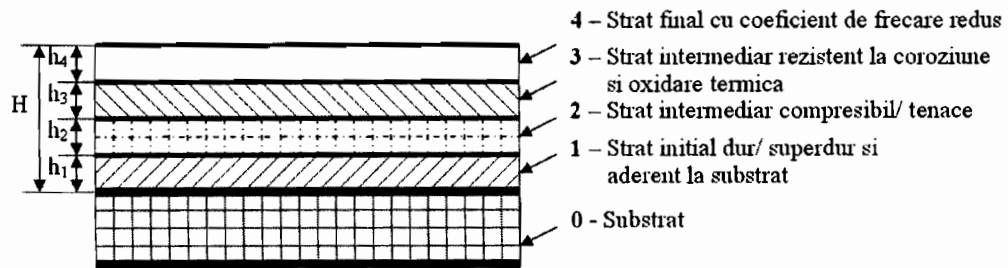


Figura 2: Componenta straturilor subtiri tribologice multiple fara structura naometrica, realizate din 1 pachet de 4 straturi cu grosimi individuale: $h_i > 100 \text{ nm}$

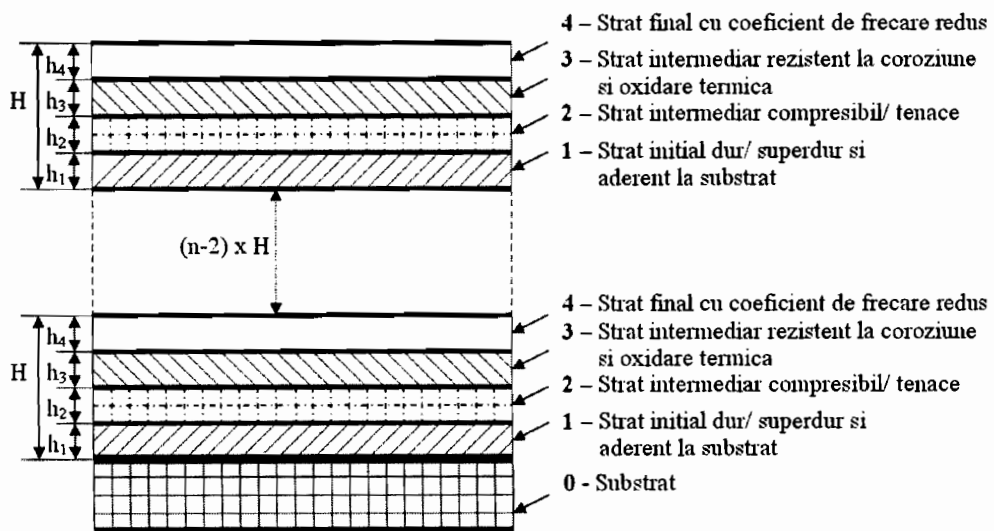


Figura 3: Componenta straturilor subtiri tribologice multiple cu structura nanometrica, realizate din n pachete repetitive de cate 4 straturi cu grosimi individuale: $2 \text{ nm} < h_i < 100 \text{ nm}$