



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 01074**

(22) Data de depozit: **28.12.2012**

(41) Data publicării cererii:
30.07.2014 BOPI nr. **7/2014**

(71) Solicitant:
• **AEG PROGRESIV S.R.L.**,
STR.NUCŞOARA NR.6, BL.42, SC.E, ET.1,
AP.70, SECTOR 6, BUCUREŞTI, B, RO

(72) Inventatori:
• **MATEESCU GHEORGHE**,
STR.NUCŞOARA NR.6, BL.42, SC.E, ET.1,
AP.70, SECTOR 6, BUCUREŞTI, B, RO;
• **MATEESCU ALICE-ORTANSA**,
STR.ION MIHALACHE NR.187, BL.4, ET.6,
AP.28, SECTOR 1, BUCUREŞTI, B, RO

(54) **MATERIALE LUBRIFIANTE, USCATE ȘI COMPLEXE, CU STRUCTURĂ DE STRAT UNIC ȘI COMPOZIȚIE GRADUALĂ/CONSTANTĂ ȘI METODE SAU PROCEDEE DE REALIZARE CU ACESTE MATERIALE A ACOPERIRILOR LUBRIFIANTE GRADUALE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale lubrifiante uscate și complexe, cu structură de strat unic și compozitie graduală/constantă, și la procedee de realizare a acoperirilor lubrifiante cu aceste materiale, straturile realizate din aceste materiale, folosite la cuplurile de frecare, dobândind proprietăți tribologice îmbunătățite. Materialele conform invenției fac parte din patru familii după cum urmează:

- WS₂ + MoS₂ + Me;
- WS₂ + hBN + Me;
- MoS₂ + hBN + Me;
- (WS₂ + MoS₂) + hBN + Me, unde Me poate fi:
 - un metal precum Ti, Al, Zr, Ni, Cu, Ag, Au, Mo sau altele asemenea,
 - un compus metalic precum: TiC, TiN, WC, B₄C, AlN sau altele asemenea, realizate sub forma unui strat subțire unic cu g_{ssu} < 10 µm sau strat gros unic g_{gsu} > 10 µm cu compozitie graduală sau constantă de tipul:
 - W_xMo_{1-x}S_y (WS₂+MoS₂+Me),
 - W_xB_{1-x}S_yN_{1-y} (WS₂+hBN+Me),
 - Mo_xB_{1-x}S_yN_{1-y} (MoS₂+hBN+Me),
 - W_xMo_yB_{1-x-y}S_zN_{1-z} [(WS₂+MoS₂)+hBN+Me], obținute prin variația liniară a concentrației materialelor componente în structura stratului unic.

Procedeele conform invenției sunt procedee de acoperire/ depunere

1. În vid, prin depunere fizică de vapori folosind pulverizarea magnetron standard sau pulverizarea magnetron reactivă,

2. la presiune atmosferică, folosind presarea mecanică în matriță, cu sau fără vibrație, a pastei de pulberi cu dimensiuni nanometrice în amestec cu alcool/liant sau prin suflarea pulberilor nanometrice, pe piesa de acoperit, cu aer comprimat sau cu aerosoli,

3. folosind metode noi sau clasice, care permit realizarea de acoperiri multistrat cu grosimi mari de până la 40 mm, cum sunt: spreierea la rece, în mediul ambient, folosind un gaz de antrenare la viteză supersonică, depunere din pulberi nanometrice folosind plasmă rece sau prin spreierea la cald, folosind plasmă pentru topirea pulberilor și un gaz de antrenare ce permite depunerea unor straturi multiple de până la 40 mm grosime.

Revendicări: 17
Figuri: 10

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 conjuinate în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



**MATERIALE LUBRIFIANTE, USCATE SI COMPLEXE,
CU STRUCTURA DE STRAT UNIC SI COMPOZITIE GRADUALA / CONSTANTA
SI METODE SAU PROCEDEE DE REALIZARE CU ACESTE MATERIALE
A ACOPERIRILOR LUBRIFIANTE GRADUALE**

Inventia se refera la 4 familii de materiale lubrifiante uscate (*Dry Lubricant Materials*) si complexe de tipul: **A)** WS_2+MoS_2+Me ($W_xMo_{1-x}S_y$); **B)** $WS_2+hBN+Me$ ($W_xB_{1-x}S_yN_{1-y}$); **C)** $MoS_2+hBN+Me$ ($Mo_xB_{1-x}S_yN_{1-y}$); **D)** $(WS_2+MoS_2)+hBN+Me$ ($W_xMo_yB_{1-x-y}S_zN_{1-z}$), (unde *Me* poate fi: 1. Metal, precum: *Ti*; *Al*; *Zn*, *Zr*, *Ni*, *Cu*, *Ag*; *Au*, *Mo*, etc., 2. Compus metalic, precum: *TiC*; *TiN*; *WC*; *B₄C*; *AlN*, etc.), realizate sub forma de **strat subtire unic** ($g_{ssu} < 10 \mu m$), sau **strat gros unic** ($g_{sgu} > 10 \mu m$), cu **compozitie constanta** (conform Figurilor 1-a; b; c; d; e; f – pentru materiale complexe din 3 materiale de tipul A; B si C si Figurilor 3-a; b – pentru materiale complexe de tipul D) sau **graduala** (conform Figurilor 2-a; b; c; d; e; f – pentru materiale complexe din 3 materiale de tipul A; B si C si Figurilor 4-a; b; c; d - pentru materiale complexe din 4 materiale de tipul D) obtinute prin variația liniara (graduala sau constanta) a concentrației materialelor componente în structura stratului unic, și la metodele sau procedeele de realizare cu aceste materiale a acoperirilor lubrifiante uscate cu proprietăți tribologice îmbunătățite (coeficient de frecare; rezistența la uzură; stabilitate termică și chimică), pentru couplele de frecare.

Metodele de realizare a celor 4 categorii de materiale la care se refera inventia sunt metode de acoperire/depunere cu desfasurare:

1. in vid, din tinte de pulverizare prin metode tip:

A. Depunere Fizica din Vapori (*Physical Vapor Deposition*), ce contine **procedee** precum:

1. Pulverizarea Magnetron Standard in: **a** cc; **b** cc pulsat; **c** RF,
2. Pulverizarea Magnetron Reactiva in: **a** cc; **b** cc pulsat; **c** RF.

B. Depunerea Fizica din Vapori Ionizati (*Ionized PVD*) ce contine **procedee** precum:

1. Pulverizare Magnetron in Impuls de Mare Putere (*High Power Impulse Magnetron Sputtering - HPIMS*);
2. Depunere cu Laser Pulsat (*Pulsed Laser Deposition - PLD*);
3. Evaporare in Arc Catodic (*Cathodic Arc Evaporation - CAE*).

2. in atmosfera deschisa (*la presiune atmosferica*), din pulberi cu dimensiuni nanometrice sau micrometrice, cu preturi de realizare a acoperirilor mult mai reduse decat in vid, prin:

A. metode clasice, ce permit realizarea de acoperiri monostrat, sau multistrat, cu grosimea monostratului limitata de dimensiunea pulberilor, folosind diferite procedee:

1. Presare mecanica a pulberilor nanometrice pe piesa de acoperit prin:

- a) presarea pastei din pulberi amestecata cu alcool (*powder coating by buffing with paste from alcohol and powder*);
- b) vibrarea si rotirea cu un vibrator a pulberilor si a pieselor (*powder coating with vibratory tumbler*),

2. Suflarea pulberilor nanometrice pe piesa de acoperit cu:

- a) aer comprimat (*compressed air powder blasting*);
- b) spreiere de aerosoli (*aerosol powder spray blasting*).

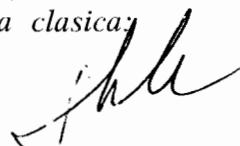
B. metode noi, dar si metode clasice ce permit realizarea de acoperiri complexe, cu grosimi mari, dar care nu au fost utilizate inca pentru astfel de aplicatii:

1. Spreiere la rece, in mediul ambiant, a pulberilor cu dimensiuni micrometrice, folosind un gaz de antrenare la viteza supersonica (*Cold Gas Dynamic Spray Deposition - CGDSD*) ce permite depunerea acestor materiale ca straturi complexe cu grosime totala de pana la 40.000 μm ,

2. Depunere din pulberi nanometrice, cu plasma rece la presiune atmosferica (*Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition - APCPPD*), ce permite depunerea acestor materiale ca straturi multiple cu grosime totala de pana la 200 μm .

3. Spreierea la cald cu plasma a pulberilor cu dimensiuni micrometrice, folosind plasma pentru topirea pulberilor si un gaz de antrenare (*metoda clasica*;

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII SI
Cerere de brevet de inventie
Nr. a 2012 01073
Data depozit 28-12-2012



Thermal Spray Deposition - TSD), ce pot fi depunute acestor materiale ca straturi multiple cu grosime totală de până la 40 000 µm.

Conform inventiei, cu cele 4 categorii de materiale lubrifiante, uscate si complexe, ce fac obiectul inventiei: **A) WS₂+MoS₂+Me (W_xMo_yS_z); B) WS₂+hBN+Me (W_xB_{1-x}S_yN_{1-y}); C) MoS₂+hBN+Me (Mo_xB_{1-x}S_yN_{1-y}); D) (WS₂+MoS₂)+hBN+Me (W_xMo_yB_{1-x}S_zN_{1-y}) si functie de metodele si procedeele de realizare a acoperirilor lubrifiante uscate (*Dry Lubricant Coatings*) graduale prezentate anterior, se pot realiza 12 tipuri de straturi sub lip/groase cu componitie constanta sau graduala, sub forma de:**

1. strat subtire complex si compozit din: **A) WS₂+MoS₂+Me (W_xMo_yS_z); B) WS₂+hBN+Me (W_xB_{1-x}S_yN_{1-y}); C) MoS₂+hBN+Me (Mo_xB_{1-x}S_yN_{1-y}), cu compozitie constanta din 3 materiale (asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile: 1-a ...f) si grosime de 0,6-6 µm, realizat din 2 materiale lubrifiante de baza (WS₂ si MoS₂; WS₂ si hBN; MoS₂ si hBN) si a unui metal/compus metalic (Ti; Ni, Ag; Al, Cu, Zn, Pb, Cu, TiN; TiC, etc.), folosind metodele de depunere in vid, sau in atmosfera deschisa.**
2. strat subtire complex si compozit din (WS₂+MoS₂)+hBN+Me (W_xMo_yB_{1-x}S_zN_{1-y}) cu compozitie constanta din 4 materiale (asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile 3-a; b) si grosime de 0,6-6 µm, realizat din 3 materiale lubrifiante de baza (WS₂; MoS₂ si hBN), dopate cu un metal (Ti; Ni, Ag; Al, Cu, Zn, Pb, Cu, etc.), folosind metodele de depunere in vid (tip PVD sau IPVD), sau in atmosfera deschisa.
3. strat subtire complex si compozit din: **A) WS₂+MoS₂+Me (W_xMo_yS_z); B) WS₂+hBN+Me (W_xB_{1-x}S_yN_{1-y}); C) MoS₂+hBN+Me (Mo_xB_{1-x}S_yN_{1-y}), cu compozitie graduala din 3 materiale (asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile: 2-a ...f) si grosime de 0,6-6 µm, realizat din tinte de pulverizare a 2 materiale lubrifiante de baza (WS₂ si MoS₂; WS₂ si hBN; MoS₂ si hBN) si a unui metal/compus metalic (Ti; Ni, Ag; Al, Cu, Zn, Pb, Cu, TiN; TiC; etc.), folosind metodele de depunere in vid, tip PVD sau IPVD, prezentate anterior.**
4. strat subtire complex si compozit din (WS₂+MoS₂)+hBN+Me (W_xMo_yB_{1-x}S_zN_{1-y}) cu compozitie graduala din 4 materiale (asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile 4-a ...d) si grosime de 0,6-6 µm, realizat din tinte de pulverizare a 3 materiale lubrifiante de baza (WS₂; MoS₂ si hBN), si a unui metal/compus metalic (Ti; Ni, Ag; Al, Cu, Zn, Pb, Cu, etc.), folosind metodele de depunere in vid, tip PVD sau IPVD.
5. strat subtire complex si compozit din pulberi nanometrice de: **A) WS₂+MoS₂+Me (W_xMo_yS_z); B) WS₂+hBN+Me (W_xB_{1-x}S_yN_{1-y}); C) MoS₂+hBN+Me (Mo_xB_{1-x}S_yN_{1-y}), cu compozitie constanta din 3 materiale (asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile: 1-a ...f) si grosime totala de 0,6-6 µm, realizat din pulberi nanometrice a 2 materiale lubrifiante de baza (WS₂ si MoS₂; WS₂ si hBN; MoS₂ si hBN) si a unui metal (Ti; Ni, Ag; Al, Cu, Zn, Pb, Cu, etc.), folosind metodele mecanice clasice de depunere in atmosfera deschisa, prezentate anterior.**
6. strat subtire complex si compozit din (WS₂+MoS₂)+hBN+Me (W_xMo_yB_{1-x}S_zN_{1-y}) cu compozitie constanta din 4 materiale (asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile 3-a; b) si grosime de 0,6-6 µm, realizat din pulberi nanometrice a 3 materiale lubrifiante de baza (WS₂; MoS₂ si hBN) si a unui metal/compus metalic (Ti; Ni, Ag; Al, Cu, Zn, Pb, Cu, TiN, TiC, etc.), folosind metodele mecanice clasice de depunere in atmosfera deschisa, prezentate anterior.
7. strat subtire/gros complex si compozit din pulberi nanometrice de: **A) WS₂+MoS₂+Me (W_xMo_yS_z); B) WS₂+hBN+Me (W_xB_{1-x}S_yN_{1-y}); C) MoS₂+hBN+Me (Mo_xB_{1-x}S_yN_{1-y}), cu compozitie constanta din 3 materiale (asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile: 1-a ...f) si grosime de 0,6-200 µm, realizat din pulberi nanometrice a 2 materiale lubrifiante de baza (WS₂ si MoS₂; WS₂ si hBN; MoS₂ si hBN) si a unui metal (Ti; Ni, Ag; Al, Cu, Zn, Pb, Cu, etc.), folosind metoda APCPPD.**
8. strat subtire complex si compozit din (WS₂+MoS₂)+hBN+Me (W_xMo_yB_{1-x}S_zN_{1-y}) cu compozitie constanta din 4 materiale (asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile 3-a; b) si grosime de 0,6-200 µm, realizat din pulberi nanometrice a 3 materiale lubrifiante



de baza (WS_2 ; MoS_2 si hBN) si a unui metal/compus metalic (Ti ; Ni , Ag ; Al , Cu , Zn , Pb , Cu , TiN , TiC , etc.), folosind metoda APCPPD.

9. strat subtire/gros complex si compozit din pulberi micrometrice de: A) WS_2+MoS_2+Me ($W_xMo_{1-x}S_y$); B) $WS_2+hBN+Me$ ($W_xB_{1-x}S_yN_{1-y}$); C) $MoS_2+hBN+Me$ ($Mo_xB_{1-x}S_yN_{1-y}$) cu componitie constanta din 3 materiale (asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile: 1-a ...f) si grosime de 0,6-4.000 μm , realizat din pulberi micrometrice a 2 materiale lubrifiante de baza (WS_2 si MoS_2 ; WS_2 si hBN ; MoS_2 si hBN) si a unui metal (Ti ; Ni , Ag ; Al , Cu , Zn , Pb , Cu , TiN , TiC , etc.), folosind metoda CGDSD.
10. strat subtire complex si compozit din (WS_2+MoS_2)+ $hBN+Me$ ($W_xMo_yB_{1-x-y}S_zN_{1-z}$) cu componitie constanta din 4 materiale (asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile 3-a; b) si grosime de 0,6-4.000 μm , realizat din pulberi micrometrice a 3 materiale lubrifiante de baza (WS_2 ; MoS_2 si hBN) si a unui metal/compus metalic (Ti ; Ni , Ag ; Al , Cu , Zn , Pb , Cu , TiN , TiC , etc.), folosind metoda CGDSD.
11. strat subtire/gros complex si compozit din pulberi micrometrice de: A) WS_2+MoS_2+Me ($W_xMo_{1-x}S_y$); B) $WS_2+hBN+Me$ ($W_xB_{1-x}S_yN_{1-y}$); C) $MoS_2+hBN+Me$ ($Mo_xB_{1-x}S_yN_{1-y}$), cu componitie constanta din 3 materiale (asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile: 1-a ...f) si grosime de 0,6-4.000 μm , realizat din pulberi micrometrice a 2 materiale lubrifiante de baza (WS_2 si MoS_2 ; WS_2 si hBN ; MoS_2 si hBN) si a unui metal/compus metalic (Ti ; Ni , Ag ; Al , Cu , Zn , Pb , Cu , TiN , TiC , etc.), folosind metoda Thermal Spray Deposition - TSD.
12. strat subtire complex si compozit din (WS_2+MoS_2)+ $hBN+Me$ ($W_xMo_yB_{1-x-y}S_zN_{1-z}$) cu componitie constanta din 4 materiale (asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile 3-a; b) si grosime de 0,6-4.000 μm , realizat din pulberi micrometrice a 3 materiale lubrifiante de baza (WS_2 ; MoS_2 si hBN) si a unui metal/compus metalic (Ti ; Ni , Ag ; Al , Cu , Zn , Pb , Cu , TiN , TiC , etc.), folosind metoda Thermal Spray Deposition-TSD.

Acoperirile lubrifiante uscate realizeate conform inventiei se adreseaza in primul rand componentelor din industriile: auto, aerospatiala si militara, care lucreaza in diferite medii, dar mai ales in mediu uscat (fara lubrifiant lichid) sau in vid (unde frecarea creste si lubrifiantii lichizi nu mai pot fi folositi) dar pot fi utilizate si in multe alte domenii ale constructiei de masini.

Sunt cunoscute o multime de materiale lubrifiante uscate, ce au de cele mai multe ori o utilizare singulara (fara combinatii intre ele sau cu alte materiale) pentru realizarea acoperirilor lubrifiante in diferite medii de lucru, intre care cele mai reprezentative sunt:

1. **Bisulfura de wolfram- WS_2** (Duritate Mohs: 1-1,5; Coeficient de Frecare= $CF=0,03 \dots 0,07$; Temperatura de lucru: $-188/273^{\circ}C \dots 538/630^{\circ}C$ - in atmosfera si pana la $1316^{\circ}C$ in vid; Sarcina maxima de apasare la alunecare: 350.000 psi);
2. **Bisulfura de molibden- MoS_2** (Duritate Mohs: 1-1,5; $CF=0,06 \dots 0,15$; Temperatura de lucru: $-185^{\circ}C \dots 350^{\circ}C$ - in atmosfera si pana la $1100^{\circ}C$ in vid; Sarcina maxima de apasare la alunecare: 50.000 psi – in mediu uscat si 200.000 psi – in mediu umed);
3. **Nitrura de bor hexagonală-hBN** (Duritate Mohs: 1-2; $CF=0,02 \dots 0,9$ - in general; $0,15-0,7$ - depus din pulberi; Temperatura maxima de lucru: $1000^{\circ}C$ - in aer; $1400^{\circ}C$ - in vid; $1800^{\circ}C$ - in gaze inerte);
4. **Grafitul-C si Carbonul de tip diamant-DLC**, cu diferite stari functie de continutul de hidrogen si de raportul legaturilor chimice sp^2/sp^3 : **a-C**_carbon amorf; **a-C-H**_carbon amorf hidrogenat; **ta-C**_carbon amorf tetraedal; **ta-C:H**_carbon amorf tetraedal, hidrogenat (Duritate Mohs: 1- 1,5 pentru grafit si ≤ 10 pentru DLC; $CF=0,03 \dots 0,07$ pentru grafit si $0,01 - 0,03$ pentru DLC; Temperatura maxima de lucru: $450^{\circ}C$ - in atmosfera, impusa de oxidare; nu este bun in vid; Sarcina maxima de apasare la alunecare pentru grafit: 25.000 psi-uscat; 100.000 psi-umed);
5. **Teflonul-PTFE** (sarcina maxima de apasare la alunecare: 5.000 psi; temperatura maxima de lucru: $-188^{\circ}C \dots 250^{\circ}C$; $CF = 0,05 \dots 0,08/0,1$);

Pentru acoperirea cuprelor de frecare cu materialele lubrifiante uscate se cunosc si se folosesc in mod uzual, pentru realizarea de acoperiri lubrifiante simple (din 1-2 materiale):

1. metodele de depunere fizico-chimice în viață din fază de vaporii, din tinte de pulverizare, prin utilizarea procedeelor tip PVD (*Pulverizare Magnetron Standard sau Reactiva în: cc; cc-pulsat; RF*) sau IPVD (*High Power impulse Magnetron Sputtering; Pulsed Laser Deposition; Cathodic Arc Evaporation*);
2. metode clasice de depunere din pulberii cu dimensiuni nanometrice (*in acord cu exemplu cu recomandările producătorului de pulberi nanometrice din WS₂; MoS₂ și hBN-divizia Lower Friction ca parte a companiei M. K. Impex Corp - Canada*), prin:
 - A. presare mecanica a pulberii pe piesa de acoperit folosind:
 - a) presarea unei paste din pulbere amestecata cu alcool (*powder coating by buffing with paste from alcohol and powder*);
 - b) vibrarea și rotirea cu un vibrator a pulberii și pieselor (*powder coating with vibratory (vibrator)*).
 - B. suflarea pulberii cu dimensiuni nanometrice pe piesa de acoperit cu:
 - a) aer comprimat (*compressed air powder blasting*);
 - b) spreiere de aerosoli (*aerosol powder spray blasting*).

Se cunoaste ca materialele constitutive de baza (WS₂; MoS₂ și hBN), ale materialelor lubrifiante, uscate și complexe, ce fac obiectul inventiei, sunt prezентate de mult timp în literatura de specialitate, dar sunt inca studiate și astazi și au largi utilizari, în principal ca materiale lubrifiante uscate, singulare.

De asemenea se cunoaste ca cele 2 materiale lubrifiante de baza (WS₂ și MoS₂) din compozitia materialelor lubrifiante uscate și complexe de top, ce fac obiectul inventiei, au o structura cristalina în straturi atomice lăsată lip S-Mo/W-S (structura tip "sandwich"), cu legături chimice puternice de tip covalent între atomi, aceleiasi strat atomic (*de metal sau de S*) și între straturile adiacente atomice (S-Mo/W), dar legături slabă ce tip van der Waals între straturile moleculare adiacente (vezi Figura 6-a).

Legatura slabă de tip van der Waals dintre straturile moleculare, ce permite alunecarea usoara a straturilor moleculare între ele, este o caracteristica specifica materialelor lubrifiante uscate, din care în afara materialelor precizate anterior (WS₂ și MoS₂) mai fac parte și celelalte "dihalcogenide" ale metalelor tranzitionale (*Transition Metal Dichalcogenides -TMD*), cu formula generală MeX₂ (*unde Me este: molibdenul-Mo; wolframul-W; niobiul-Nb iar X este: sulful-S; seleniul-Se; teluriu-Te*).

Dispunerea atomilor de S și Me în planurile atomice se face pe principiul ocupării maxime a spațiului, care este cel mai bine îndeplinit de dispunerea atomilor într-un **Hexagon Central (HC)**, cu formarea de goluri de tip B sau de tip C, asa cum se prezinta în **Figura 5-a**, în care este prezentat un strat atomic de sulf *(cea mai înaintată strat de inceput al cristalului MeX₂)* cu un atom în centrul axelor de coordonate x-y ale hexagonului (denumit prin convenție strat A) și cu formarea de goluri de tip B și C.

Pentru o impachetare/ stivuire cat mai compactă a urmatorului strat atomic de Me acesta se poate aseza fie pe goluri de tip B (*cu denumirea de strat B*) fie pe goluri de tip C (*cu denumirea de strat C*), iar urmatorul strat atomic cu S din structura stratului molecular, urmand aceleasi reguli de impachetare compactă și evită atomii de S dispuși similar cu primul strat atomic de S, sau pe directia axei golurilor neocupate de atomii de Me.

Notând cu A, B, C pozițiile pe care le poate ocupa în impachetare/ stivuire atomii din planurile atomice de S și cu a, b, c pozițiile pe care le poate ocupa atomii de metal (Mo sau W) din planul atomic al unui strat molecular (*c. MeX₂*), rezulta că succesiunea celor 3 planuri atomice poate fi:

- a) **AbA**, pentru **impachetarea hexagonală compactă a unui strat molecular de MeX₂ (WS₂/MoS₂)**, asa cum se prezinta în **Figura 5-b**;
- b) **AbC**, pentru **impachetarea cubică compactă a unui strat molecular de MeX₂ (WS₂/MoS₂)**, asa cum se prezinta în **Figura 5-c**.

Atomii metalici ai MeX₂ (Mo sau W) sunt impachetați compact în structuri hexagonale situate în planul atomic median al stratului molecular (vezi **Figura 6-a**), și sunt întotdeauna coordonati cu 6 atomi de Sulf (3 atomi din planul atomic superior de S și 3 atomi din planul atomic inferior de S, impachetati de ascunzătoare compuse în structuri hexagonale în straturile

atomice), cu care, in functie de modul de impachetare a straturilor atomice si de distantele dintre straturile atomice, poate sa formeze numai 2 tipuri de poliedre de coordinatie si anume:

- Trigonal Prismatic (*specific politipurilor 2H-WS₂/MoS₂ si 3R-WS₂/MoS₂*), asa cum se prezinta in **Figura 6-b**, ce corespunde **impachetarii tip AbA**;
- Trigonal Antiprismatic/Octaedral (*specific politipurui 1H-WS₂/MoS₂*), asa cum se prezinta in **Figura 8-b**, ce corespunde **impachetarii tip AbC**.

Coordinatia preferata de structura MeX₂ este dictata de gradul de ionizare al legaturii dintre sulf si metal. Coordinarea octaedrala este preferata de compusii mai ionizati, deoarece in acest caz se maximizeaza distanta dintre ionii de sulf incarcati negativ, iar coordinatia trigonal prismatica este preferata de compusi cu legaturi predominant covalente.

In functie de aranjamentul de impachetare/ stivuire compacta a straturilor atomice S-Mo/W-S si de numarul de straturi atomice intr-o celula elementara unitara sunt posibile teoretic 11 stari alotrope ale WS₂/ MoS₂: 1T; 2Ha; 2Hb; 2Hc; 3R; 4Ha; 4Hb; 4Hc; 4Hd_{II}; 4Hd_{III}; 6R (vezi *Capitolul 2 al lucrarii "Fundamentals_Transition metal dichalcogenides"* publicata pe site-ul Universitatii Libere (Freie Universität) din Berlin: http://www.diss.fu-berlin.de/diss/servlets/MCRFileNodeServlet/FUDISS_derivate_00000000349/03...).

In mod practic si de interes pentru utilizare in cadrul brevetului este forma alotropa stabila, 2H_c-WS₂/ 2H_c-MoS₂, cu structura cristalina ce face parte din grupa spatiala - P6₃/mmc, cu numarul 194, conform "International Tables for Crystallography" si este redata in Figura 6-a; b; c; d; e; f, ce prezinta:

- Structura cristalina tip Hexagon Centrat (HC), ce contine: unitati piramidele **D_{3h}-MoS₆/WS₆**, avand clasa de simetrie **D_{3h}**, conform sistemului de simboluri Schoenflies, adoptat in fizica moleculara (vezi *Figura 6-a*) si poliedre de coordinatie tip Prisma Triunghiulara (vezi *Figura 6-b*);
- Celula Unitate Elementara de tip Hexagonal, avand: a=b; c≠a; α = β = 90° si γ = 120°, ce contine doua Poliedre de Coordinatie ale atomilor metalici (*coordination polyhedrons*) de tipul Prisma Triunghiulara (*Trigonal Prismatic* - pentru *impachetare de tip Tetraedral*), generate de structura cristalina de tip **Hexagon Centrat** (HC) a straturilor atomice de S si coordinarea unui atom metalic cu 6 atomi de S (*3 din planul atomic superior de S si 3 din planul atomic inferior de S*);
- Impachetare tip **AbA Bab** =Hexagonal Close-Packing -vezi Fig. 6-a; 10-c si 6-d;
- Doua molecule MoS₂/WS₂ intr-o celula elementara, respectiv doua straturi moleculare intr-o structura cristalina HC – vezi **Figura 6-a; 6-e si 6-f**;
- Posibilitati de realizare pe cale artificiala, dar si din minerale naturale (*Tungstenit, repectiv Molibdenit*).

De un interes mai scazut sunt si alte doua forme alotrope intalnite in practica:

- forma alotropa instabila 3R-WS₂/ 3R-MoS₂ (*care prin incalzire se transforma in politipurul 2H*) cu: trei molecule MoS₂/WS₂ intr-o celula elementara, respectiv cu trei straturi moleculare intr-o structura cristalina hexagonal compacta (HC), asa cum se prezinta in **Figura 7-a; b; c; d; e**, coordinatie de tipul Prisma Triunghiulara (*pentru impachetare de tip AbA BcB CaC*).
- Forma alotropa stabila 1T-WS₂/MoS₂ cu coordinatie Octaedrala (*Trigonal Antiprismatic*-vezi *Figura 6-c*), obtinuta doar artificial cu celula elementara continand un singur strat molecular, asa cum se prezinta in **Figura 8-a ; 8-b** si avand: structura cristalina tip Cub Centrat, ce contine unitati octaedrice **O_h-MoS₆/WS₆**, clasa de simetrie **O_h**, conform sistemului de simboluri Schoenflies, adoptat in fizica moleculara; Impachetare hexagonalala compacta (*HCP*), tip AbA.

Atat MoS₂ cat si WS₂ se gasesc in stare naturala ca materiale minerale anorganice cu structura cristalina hexagonalala si denumirea de Molibdenit (ce contine: *politipurul 2H-MoS₂ cu constantele de retea: a = 3,16 Å, c = 12,30 Å si politipurul 3R-MoS₂ cu constantele de retea: a = 3,164 Å, c = 18,39 Å*) respectiv de Tungstenit (ce contine: *politipurul 2H- WS₂ cu constantele de retea: a = 3,154 Å, c = 12,362 Å si politipurul 3R-WS₂ cu constantele de retea: a = 3,162 Å, c = 18,50 Å*) dar ambele materiale se obtin si artificial prin metode fizico-chimice pentru

utilizari tehnologice ca materiale lubrifiante uscate, sub forma de micropulberi/ nanopulberi sau sub forma de straturi subtiri/ groase.

Schemele structurale pentru MoS₂ si WS₂ (din figurile 6-a ... f) sunt similare (*diferă foarte putin numai constantele de retea*) și astăzi în principal ca referinte lucrările:

1. Datele tehnice pentru MoS₂ și Grafit-pubilate de compania Dynamic Coating Inc.;
2. Properties of MoS₂, publicat de Climax Molybdenum Company-USA;
3. MoS₂-Ti Composite Film Having (002) Orientation and Low Ti Content-Ferhat Bülbül și İhsan Efeoglu;
4. Growth, structure and tribological behaviour of atomic layer-deposited tungsten disulphide solid lubricant coatings with applications to MEMS-T.W. Scharf și alii;
5. Tribological Properties of Composite Multilayer Coatings - D. W. Gebretsadik;
6. Fundamental Aspects of the Electronic Structure, Material Properties and Lubrication Performance of Sputtered MoS₂ Films-Paul D. Fieischauer;
7. Electronic structure of layer type tungsten molybdenum dichalcogenides WX₂ (X=S, Se) using Compton spectroscopy: Theory and Experiment-Gunjan Arora și alii;
8. Fundamentals_Transition metal dichalcogenides, lucrare publicata pe site-ul Universitatii Libere (*Freie Universität*) din Berlin;
9. The Crystal Structure of Molybdenite, articol publicat in Journal of the American Chemical Society de Linus Pauling și Dickinson;
10. Structures of Simple Inorganic Solids, Dr. S.J. Heyes, Four Lectures in the 1st Year Inorganic Chemistry Course-Oxford University;
11. Crystallography and crystal structures-Kap.5: www.eio.no/..Kap5_Spherepacking_1;
12. Structures of simple inorganic solids - University of Oxford, de pe site-ul: www.chem.ox.ac.uk/..structure..solids/St....

Se cunoaste din literatura de specialitate că utilizarea singulară a celui mai cunoscut și totodata și cel mai folosit material lubrifiant uscat (*MoS₂*), procurabil sub forma de tinte de pulverizare, pentru depunere în vid prin metode tip PVD sau IPVD sau sub forma de pulberi cu dimensiuni nanometrice (8-100 nm), pentru depunere în atmosfera deschisă prin metode clasice (*antrenarea pulberii cu jet de aer comprimat sau prin spraiere; presare mecanică a pulberii sub forma de pasta cu alcool, sau prin vibratie și rotire a pulberii și pieselor cu un vibrator*), prezinta urmatoarele caracteristici:

- coeficient de fricare CF< 0,1, cără puternic influențat de vaporii de apă din mediul de lucru (*de umezeala*), care-i asigura proprietate lubrifiantă;
- temperatura uzuala de lucru: -185 °C ... 350 °C pentru atmosfera normală și -185 °C ... 1100 °C în vid;
- sarcina maxima de apasare: 250.000 psi (ASTM 2625 B);
- duritate pe scara Mohs: 1-1.5;
- caracter de dielectric sau de semiconductoare în structura sa nu sunt electroni liberi;
- coeficientul de fricție descrește când sarcina de apasare crește, sau când vidul se imbunatatestă,
- coeficientul de fricție nu este dependent de dimensiunea particulelor de pulbere utilizată.

Cercetari recente au demonstrat că prin doararea acestui material cu metale (Au, Ag, Ni, Ti, etc.) în proporții corecte caracteristicile tribologice ale acestui material (*rezistența la uzură și coeficientul de fricare*), ca și aderența la substratul metalic se imbunatatesc, asa cum se prezinta în articolele:

- MoS₂-Ti Composite Film Having (002) Orientation and Low Ti Content - Ferhat Bülbül și İhsan Efeoglu;
- A study of the structural and mechanical properties of Ti-MoS₂ coatings deposited by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating - V. Rigatto, și alii;
- MOST low friction coating for gear application-R.I. Ariaro și alii.



Si prin produsul comercial MoST ($MoS_2 + Ti$), brevetat de compania Teer Coating Ltd. (vezi brevet GB2303380 din 19.02.1997-*Methods for Deposition of Molibdenum Sulphide with Titanium*) se demonstreaza ca prin adaugarea intr-o anumita proportie a Ti, noul produs (MoS_2+Ti) este mai dur, mai rezistent la uzura, mai aderent la substraturile metalice si mai putin sensibil la umezeala decat produsul de baza MoS_2 .

De asemenea, prin brevetul nr. 200510060659 al inventatorilor Tu Jianping, He Dannong si Yang Youzhi de la Universitatea Zhejiang din China, se demonstreaza ca se obtine un compus antifrictiune din nanopulberi de WS_2 (92-98%) si Ag (2-8%), cu proprietati tribologice imbunatatite.

Imbunatatirea proprietatilor tribologice prezentate anterior pentru produsul MoS_2+Ti se datoreaza faptului ca atomii de Ti se interpun intre atomii de Sulf a doua planuri adiacente (*intre care exista legaturi slabde de tip van der Waals*), asa cum s-a prezentat pentru prima data in lucrarea: "Tribological Properties of Composite Multilayer Coatings" – de catre D. W. Gebretsadik si cum este prezentat si in Figura 9.

Bisulfura de wolfram (WS_2) este unul dintre materialele cu cel mai scazut coeficient de frecare cunoscut de stiinta, avand un coeficient de frecare dinamic de 0,03 si de 0,07 static, mai scazut decat al Bisulfurii de Molibden sau al Grafitului.

WS_2 isi pastreaza calitatile lubrifiante pentru un domeniu foarte larg de temperaturi (*intre -270 °C si 650 °C in atmosfera si intre -188 °C si 1316 °C in vid*) si poate suporta sarcini de lucru mai ridicate decat MoS_2 (*de pana la 350.000 psi*).

WS_2 este de asemenea un material netoxic care se utilizeaza pentru acoperirea dispozitivelor medicale sau a celor din domeniul procesarii alimentelor.

Bisulfura de Wolfram (WS_2) ce poate fi utilizata in cadrul inventiei este disponibila comercial sub forma de:

- tinte de pulverizare cu dimensiuni (D_{xg}) de 2"/4"/6"x 0,125"/0,25", ce pot fi utilizate in procese de depunere in vid, tip PVD sau IPVD (vezi catalogul J. K. Lesker),
- pulberi nanometrice cu dimensiuni de 50 nm (*disponibile comercial la divizia Lower Friction ca parte a companiei M. K. Impex Corp. – Canada*)
- pulberi micrometrice cu dimensiuni de 0,5 ... 30 microni.

Prin doparea WS_2 cu un metal (*ca de exemplu cu Ag*) calitatile tribologice ale WS_2 se imbunatasesc, asa cum se arata de X.H. Zheng si J.P. Tua in articolul "Microstructure and tribological behaviour of WS_2 -Ag composite films deposited by RF magnetron sputtering", precum si de Tu Jianping, He Dannong si Yang Youzhi de la Universitatea Zhejiang din China in brevetul nr. 200510060659, amintit anterior.

Din literatura de specialitate; site-urile producatorilor de pulberi nanometrice sau micrometrice (*Lower Friction-Canada; Climax Molibdenum Company - USA, Industrial Supply Inc. - USA, etc.*); site-urile producatorilor de acoperiri cu WS_2 ; MoS_2 si hBN (*Dynamic Coating Inc., BryCoat etc.*), se cunoaste ca acoperirile cu MoS_2 sau cu WS_2 au fost dezvoltate si aplicate pentru prima data de catre NASA pentru acoperirea componentelor supuse uzurii din statiile si navetele aerospaciale, dar s-au extins acum si in multe alte domenii industriale foarte importante, precum industriile: aeronautica, auto, militara, etc., folosind in principal metodele mecanice clasice (*presare mecanica a pulberii pe piesa de acoperit cu pasta/ liant sau prin vibratie; suflarea pulberii pe piesa de acoperit cu aer comprimat sau cu aerosoli*).

Pulberile din WS_2 sunt disponibile comercial astazi la firme din Canada, USA, China, India, Israel, Rusia, etc. la dimensiuni de la 8 nm si pana la 2.000 nm.

Nitrura de bor (BN), ce constituie al trei-lea material de baza din compositia materialelor lubrifiante si uscate ce fac obiectul inventiei, este un compus chimic sintetic care nu se gaseste in natura, dar se poate produce artificial sub forma amorfa ($a\text{-}BN$) sau sub forma cristalina (*mai des utilizata*). El se intalneste in practica sub 4 forme/faze cristaline (*stari polimorfice*), ce depind de metoda si parametrii tehnologici de realizare:

1. Nitrura de bor hexagonală-hBN/HBN, cunosuta si ca $\alpha\text{-}BN$ sau g-BN (*graphitic BN*), ce corespunde structurii grafitului (*starea polimorfa a-C, de tip 1H-C*) si este forma cea mai stabila si mai uzuala a nitrurii de bor (BN), ce corespunde politipului 1H-BN, ce contine straturi planare cu atomi de B si N dispuși intr-o retea hexagonală de B_3N_3 ,

28-12-2012

în care hibridizarea tip sp^2 a orbitalilor atomici asigură legături covalente puternice în același plan (*intre atomii vecini de B și N*), astă cum se prezintă în Schema structurală planară (*in plan orizontal*) a hBN din Figura 10-b și cu succesiunea de impachetare a straturilor de tipul AA'AA'..., între care există forțe slabă de tip van der Waals, astă cum se prezintă în Figurile 10-a (*Schema structurală spatială a hBN*). În contrast cu grafitul care este înalt conductiv electric, hBN este un material izolant și are conductivitate termică foarte bună; stabilitate chimică excelentă; temperatură de topire foarte mare ($2973\text{ }^\circ\text{C}$); coeficient scăzut la dilatărea termică și excelente posibilități de dopare de tip n sau p.

Nitrura de bor slab cristalizată (*Turbostatic Boron Nitride-tBN*) este o modificare instabilă a hBN prin transformarea structurii unidimensionale a hBN (*prin sinterizarea fără presiune*), în structură bidimensională, ceea ce duce la marirea spațiilor dintre straturile stivuite pe axa c, cu 3-4 % față de ordinea perfectă, întâlnită la hBN.

2. Nitrura de bor cubică c-Bn, cunoscută și ca β -BN, corespunde diamantului, este o fază de echilibru, dar mai puțin stabila decât h-BN și are o structură cristalină de tip sfalerit (*sphalerite cristal structure- din grupa spațială Fd3m, caracteristica diamantului*), cu rețea spatială cu legături covalente între atomii de B și N, cerute de hibridizarea sp^3 și cu succesiunea de impachetare a straturilor de tipul ABC ABC ..., astă cum se prezintă în Figura 10-c; d. Nitrura de bor cubică se obține printr. presarea/comprimarea hBN la presiuni și temperaturi foarte mari (5-18 GPa, respectiv $1730\text{-}3230\text{ }^\circ\text{C}$), dar poate fi obținuta și prin metode tip PVD/CVD cu anumite parametrii tehnologici.
3. Nitrura de bor de tip wurzit wBN (*wurzite BN form V, cu atomii de B și N grupați într-un tetraedru*), nu este o fază de echilibru, corespunde politipului 2H'-BN cu impachetarea straturilor hexagonale în succesiunea AB'AB... și este o formă rara de nitrura de bor ce corespunde unei forme polimorfe rare de carbon (*lonsdaleite*). Nitrura de bor de tip wurzit se obține prin presarea/comprimarea hBN la presiuni statice mari și temperaturi de cca. $1730\text{ }^\circ\text{C}$.
4. Nitrura de bor de tip romboidal (rBN) are o rețea cristalină similară cu a grafitului romboidal, nu este o fază de echilibru (*instabilă*, și corespunde politipului 3R-BN, cu succesiunea de impachetare a straturilor de tipul ABC ABC...).

Structurile polimorfe hBN și wBN sunt caracterizate de legături sp^2 și fac parte din categoria polimorfilor cu densitate scăzută ($2,34\text{ g/cm}^3$, respectiv $2,2\text{ g/cm}^3$) și duritate scăzută (10 GPa), în timp ce structurile polimorfe cBN și rBN sunt caracterizate de legături sp^3 și fac parte din categoria polimorfilor cu densitate mare ($3,49\text{ g/cm}^3$, respectiv $3,45\text{ g/cm}^3$) și duritate mare ($40\text{-}60\text{ Gpa}$), înțocmai că și structurile polimorfe ale carbonului.

Schema structurală pentru nitrura de bor hexagonală (*h-BN*) seamănă perfect cu structura cristalină a grafitului-C, care este de tip hexagonal, fiind o structură tipic lamelată și planară și este prezentată în Figura 10-a și 10-b.

Nitrura de bor hexagonală (*hBN*) este un lubrifiant solid, sintetic ce prezintă calități lubrifianti bune la temperaturi ridicate, precum și o stabilitate chimică și termică foarte bună (*până la $1000\text{ }^\circ\text{C}$ oxidarea este neglijabilă*). Este lejer, chimic, rezistă la atacul materialelor topite de tipul metalelor, oxizilor, sticlei și serușilor toprie. Coeficientul de frecare în aer este de 0,2-0,3 până la peste $700\text{ }^\circ\text{C}$.

HBN denumit și grafit alb (*White graphite*) are ca și grafitul o structură cristalină lamelată (*de tip "sandwich"*), cu straturi planare în care atomii de carbon și de azot (*intre care se stabilesc legături covalente puternice*), sunt țesuți într-o rețea hexagonală cu latura de $1,45\text{\AA}$ (*constanta de rețea -a*), iar straturile planare sunt distanțate cu $6,661\text{\AA}$ (*constanta de rețea -c*), astă cum se prezintă în Figura 10-a și 10-b.

HBN este un înlocuitor al grafitului atunci când conductivitatea electrică și reactivitatea chimică a acestuia ridică probleme. În plus față de grafit, hBN asigură un coeficient de frecare redus în lipsa moleculelor de apă sau gaz ceea ce-l face potrivit pentru a fi utilizat în vid, dar îl depășește pe acesta din urmă.

Nitrura de bor hexagonală (hBN) nu reacționează cu umezeala orecum WS_2 și MoS_2 .

Nitrura de bor hexagonală (hBN) este disponibilă comercial sub forma de:



- tinte de pulverizare cu dimensiuni ($D \times g$) de: 2"/4"/6" x 0,125"/0,250"
- pulperi cu dimensiuni micrometrice (0,5-10 microni) sau nanometrice (70-137 nm).

Spre exemplu divizia Lower friction a firmei MK Impex-Canada livreaza pulperi de hBN cu dimensiunile de: 70nm; 150 nm; 0,5micron; 1,5 micron; 5 micron si 30 microni.

Nitrura de bor cu structura cubica (cBN) are o duritate Mohs foarte mare (9,5-10) si un coeficient de frecare in aer de 0,35.

Din: literatura de specialitate; site-urile producatorilor de pulperi nanometrice sau micrometrice (*Lower Friction-Canada; Climax Molybdenum Company - USA, Industrial Supply Inc. - USA, etc.*); site-urile producatorilor de acoperiri cu WS_2 ; MoS_2 si hBN (*Dynamic Coating Inc., BryCoat, etc.*), se cunoaste ca:

- acoperirile cu MoS_2 sau cu WS_2 au fost dezvoltate si aplicate pentru prima data de catre NASA pentru acoperirea componentelor supuse uzurii din statiile si navetele aerosp spatiale, dar s-au extins acum si in multe alte domenii industriale foarte importante, precum industriile: aeronautica, automobilelor; militara, etc.

- pulberea nanometrica de hBN este folosita pentru realizarea acoperirilor lubrifiante uscate pentru componente militare ale armamentului de tragere (*gloante, tevile de ghidare ale armamentului de tragere, etc.*), folosind in principal metodele mecanice clasice (*presare mecanica a pulberii pe piesa de acoperit cu pasta sau prin vibratie; suflarea pulberii pe piesa de acoperit cu aer comprimat sau cu aerosoli*).

Structura cristalina aproape identica a WS_2 cu MoS_2 , permite mixarea usoara a acestora pentru realizarea materialului complex $W_xMo_{1-x}S_y$, cu componitie fixa sau graduala, intercalare perfecta (*fara dislocatii sau goluri*) a retelelor cristaline si cumularea sinergica a proprietatilor materialelor constitutive in noul material complex.

Metalul (*Ti; Ni, Ag; Al, Cu, Zn, Pb, etc.*) din componitie materialului complex ce face obiectul inventiei are rol de material dopant (*concentratia sa fiind intre 0 % si 30,33% din componitie materialelor lubrifiante uscate si complexe realizeate*) si asigura imbunatatirea proprietatilor de: aderenta (*in special pentru grafit care are o aderenta mai scazuta la substraturile metalice*); duritate; stabilitate termica si chimica, etc. a celor 3 materiale de baza (WS_2 ; MoS_2 si hBN) din componitie materialului complex si este disponibil comercial atat ca tinte de pulverizare cat si ca pulbere cu dimensiuni nanometrice (*recent*) sau micrometrice.

Asa dupa cum rezulta din publicatiile companiilor specializate pe acoperirea unor piese din industriile: aeronautica, automobilelor si militara (*Dynamic Coating Inc., BryCoat*), cu pulperi micrometrice de WS_2 sau MoS_2 , prin metode clasice, straturile de WS_2 ca si cele de MoS_2 au o buna aderenta la substratul metalic, datorita legaturilor cu preponderenta covalente care se creeaza in interfata pelicula-substrat (*intre atomii de sulf ai stratului lubrifiant adjacent si cei de metal ai substratului*), asa cum se prezinta si din articolul “Designing electrical contact to MoS_2 monolayers: A computational study”, de Igor Popov si altii.

Se cunoaste ca in procesele de depunere in vid a materialelor lubrifiante, prin procedee tip PVD (*mai ales in procese reactive in care substratul este bombardat continuu in timpul depunerii*) pot sa apara vacante (*locuri libere fara S*), iar materialul metalic dopant se poate localiza in locurile vacante, imbunatatind astfel aderenta la substrat si coeziunea dintre straturi, asa cum se prezinta si in lucrarea lui Paul D. Fleischauser: “Fundamental Aspects of the Electronic Structure, Materials Properties, and Lubrication Performance of Sputtered MoS_2 Films”.

Metalul dopant din componitie materialului complex, realizat conform inventiei, se va localiza intre planurile de separatie a 2 straturi S din structura de multistrat a WS_2 sau MoS_2 , asa cum se prezinta in Figura 9-a (vezi si lucrarea “*Tribological Properties of Composite Multilayer Coatings*”- D. W. Gebretsadik) si va asigura imbunatatirea proprietatilor de uzura a materialului prin cresterea: coeziunii dintre straturi; duritatii si stabilitatii termice si chimice, asa cum se prezinta si in lucrarea ”*Microstructure and tribological behavior of WS2-Ag composite films deposited by RF magnetron sputtering*”-X.H. Zheng si altii.

Pentru hBN (*ca si pentru grafit - C, care are o structura cristalina asemanatoare*), materialul dopant se intercaleaza intre planurile de separatie a straturilor lamelare din



structura acestor materiale, asa cum se prezinta in Figura 5-5 (vezi si articolul "Intercalation compounds of graphite", de M.S. Dresselhaus si G. Dresselhaus).

Materialul metalic sau aliajul metalic din compozitia celor 4 familii de materiale ce fac obiectul prezentei inventii poate fi utilizat sub forma de:

- tinte de pulverizare (*disponibile comercial spre exemplu la compania J. F. Lesker*), atunci cand pentru realizarea materialului lubrifiant, uscate si complexe se folosesc metodele tip PVD sau IPVD;
- pulberi micrometrice (*disponibile comerciale firmele ce folosesc metodele Thermal Spray sau CGDS*), atunci cand se folosesc metoda CGDS;
- pulberi nanometrice (*recent disponibile comercial la firme din USA, China, Israel, Germania, etc.*), atunci cand se folosesc metoda APCPPD.

Pulberile nanometrice din metale pure (*sau din diferiti compusi metalici*), ce se utilizeaza potrivit inventiei ca material dopant in cazul utilizarii metodei APCPPD, sunt produse in prezent prin: metode plasma chimice; reducerea fluxurilor de gaze; sinteza la temperatura joasa, incalzirea rapida a sarurilor organice; metode bazate pe tehnologia plasmei si evaporare urmata de procese de condensare.

La utilizarea materialelor de acoperire sub forma de tinte de pulverizare (*disponibile comercial*), procesul de acoperire se desfasoara in vid, folosind metode tip **Physical Vapor Deposition (PVD)** precum: Pulverizarea magnetron in: cc; cc pulsat; RF; Evaporarea catodica in arc electric, Ablatie laser clasica, etc., sau **Ionized Physical Vapor Deposition (IPVD)** precum: Pulverizarea Magnetron in Impuls de Mare Putere, Evaporare prin ablatie laser in impuls de mare putere si durata mica (*femtoseconde*), Evaporarea in Arc Catodic, etc.

Pulverizarea de tip magnetron este metoda cea mai potrivita pentru depunera simultana, in concentratiile dorite si cu o aderenca imbunatatita la substrat a lubrifiantilor uscati, precum: WS₂, MoS₂, hBN (*mai buna decat in cazul acoperirilor clasice din pulbere nanometrica, utilizata pana in prezent*).

Pulverizarea magnetron cu ionizare (*Ionized 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 aderenca imbinatata la substrat.

Pentru refacerea compozitiei stoichiometrice a tintelor din hBN, respectiv din WS₂ sau MoS₂ se poate utiliza un proces de tip reactiv, prin adaugarea gazului reactiv N₂, respectiv H₂S - hidrogen sulfurat (*gaz care ridica insa probleme mari de corozione si toxicitate si nu este indicat sa fie folosit atunci cand se doresc un proces de depunere ecologic*).

In acord cu ultimele studii si cercetari publicate, din tinta de pulverizare hBN se pot obtine straturi subtiri atat de tipul cBN cat si de tipul hBN.

Peliculele de tipul cBN se pot obtine doar cand tensiunea negativa de polarizare a substratului in descarcarea magnetron de tip reactiv (*in atmosfera de Ar si N₂*) este suficient de scaduta. Pentru realizarea straturilor subtiri de tipul cBN sau hBN se poate utiliza si pulverizarea magnetron de tip reactiv, cu utilizarea tintei de pulverizare din Bor (B) si a amoniacului (NH₃) drept gaz reactiv.

Fata de solutiile cunoscute de acoperire a pieselor metalice numai cu **straturi subtiri lubrifiante si antiuzura, uscate, simple** (*straturi subtiri unice/monostraturi, cu g_{su}<10µm*), realizate din unul din cele 3 materiale lubrifiante de top (WS₂, MoS₂, hBN), folosind metodele tip PVD sau IPVD, potrivit inventiei se asigura acoperirea pieselor metalice cu straturi lubrifiante si antiuzura uscate si complexe (*straturi subtiri unice graduale, cu g_{ssm}<10µm*), folosind tot metodele de depunere tip PVD sau IPVD, dar caracterizate prin aceea ca straturile subtiri sunt realizate din: 3 materiale, cu compozitie constanta - conform Figurii 1-a ... f; 4 materiale cu compozitie constanta- conform Figurii 3-a...f; 4 materiale cu compozitie graduala-conform Figurii 2-a .. f; 4 materiale cu compozitie graduala-conform Figurii 4 - a ... d.

Tehnologiile tip **PVD** (*Evaporarea in arc catodic, Pulverizarea magnetron standard, Evaporare prin ablatie laser standard, etc.*), sau **IPVD** (*Pulverizarea magnetron in impuls de*

mare putere; Evaporare prin ablatie laser in impuls de mare putere si durata mica, etc.) recomandate a fi utilizate in cadrul inventiei la depunerea in vid a WS₂, sau a MoS₂, elibera difficultatile enorme de toxicitate si coroziune, pentru depunerea in vid a acestor compusi prin "sinteza", folosind pulverizare magnetron de tip reactiv (ce utilizeaza wolframul/ molibdenul ca tinta de pulverizare si H₂S drept gaz reactiv – extrem de toxic si de coroziv).

Metodele tip PVD sau IPVD recomandate in cadrul inventiei permit depunerea straturilor subtiri complexe, cu concentratii si grosimi variate asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile 1-a...f; 2-a...f; 3-a; b si 4-a...d.

Metodele clasice de depunere din pulberi cu dimensiuni nanometrice, recomandate potrivit inventiei pentru a fi utilizate in realizarea celor 4 familii de materiale lubrifiante uscate si complexe noi (**A**: WS₂+MoS₂+Me; **B**: WS₂+hBN+Me; **C**: MoS₂+hBN+Me; **D**: WS₂+MoS₂+hBN+Me), sunt in acord cu recomandarile producatorului de pulberi nanometrice din WS₂; MoS₂ si hBN - divizia Lower Friction ca parte a companiei M. K. Impex Corp. – Canada (www.lowerfriction.com), dar si cu tehnologiile utilizate pentru realizarea acoperirilor cu WS₂ a componentelor aeronautice, cu denumirea comerciala de DICRONITE-DL-5 (www.dicronite.com), sau pentru realizarea acoperirilor lubrifiante cu Grafit-C/ Bisulfura de molibden- MoS₂/ Bisulfura de tungsten-WS₂, cu denumirile comerciale de: DYNALLOY-G/ M/ T (www.dynamiccoatingsinc.com).

Cu aceste metode se poate realiza acoperirea pieselor metalice cu cele 4 familii de materiale, intr-un singur strat, a carui grosime este limitata de dimensiunea pulberilor nanometrice.

Din literatura de specialitate se cunoste ca noua metoda Cold Gas Dynamic Spray Deposition-CGDSD (*Cold Spray-CS*), descoperita in anul 1980 in fosta Uniune Sovietica, la Institutul de Mecanica Teoretica Aplicata, de catre profesorul A. N. Papirin si colaboratorii sai, este un proces de depunere in mediul ambiant a pulberilor cu dimensiuni micrometrice (*1 - 50 microni*), aflate in stare solida si la viteze supersonice, ce permite realizarea in mediul ambiant a acoperirilor functionale (*de protectie sau decorative*), la costuri mult mai reduse decat metodele tip: PVD; "Thermal Spray" sau Electrochimice (*Galvanizarea*), pe care tinde sa le inlocuiasca treptat in multe aplicatii.

Deoarece temperatura de depunere este scazuta (*de la temperatura mediului ambiant si pana sub temperatura de topire a materialului*), metoda Cold Spray este ideală pentru depunerea: materialelor sensibile la temperatura (*materiale amorfă si monofazice*); materialelor sensibile la oxygen, precum Al, Cu, Ti si materialelor sensibile la transformari de faza (*precum carburile*).

Deoarece spatiul de evacuare a pulberilor micrometrice din ajutajul convergent-divergent tip de Laval (*10-15 mm²*) asigura viteze supersonice de deplasare a acestora iar distanta pana la piesa de acoperit este mica (*5-25 mm*) si diametrul fasciculului de particule este foarte mic (*tipic in jur de 5 mm in diametru*), procesul permite un control precis a suprafetei de acoperit.

Metoda Cold Spray a fost utilizata pana in prezent cu success pentru acoperirea cu: metale (Al, Cu, Ni, Ti, Ag, Zn), aliaje (SS, Inconels, Hastalloys, MCrAlYs, unde M=Fe; Co; Ni) si composit (metal-metal ca de exemplu Cu-W; metal-carburi, ca de exemplu Al - SiC; metal-oxizi, ca de exemplu Al - Al₂O₃) si a permis realizarea de acoperiri cu: rezistenta la uzura; rezistenta la coroziune; conductivitate electrica si termica ridicata; aderenta buna la substrat (*Bonding Strength > 5 kpsi*), etc.

Metoda CGDSD ce se poate utiliza potrivit inventiei la realizarea celor 4 familii de materiale lubrifiante uscate si complexe, are urmatoarele avantaje fata de vechea si clasica metoda concurrenta "Thermal Spray":

- a. Nu se produce oxidarea pulberii nici in timpul transportului si nici in timpul depunerii;
- b. Proprietatile originale ale pulberii se transfera acoperirii;
- c. Exista posibilitatea depunerii materialelor sensibile la oxygen;
- d. Se pot obtine acoperiri cu densitate inalta / Porozitate scazuta (<0,5%);
- e. Pregatirea suprafetei inaintea acoperirii este minima;
- f. Nu se produce distorsionarea substratului;

- g. Straturile depuse sunt fara stressuri reziduale, ce permite realizarea de straturi foarte groase si fara defecte (*pana la 50mm*), imposibil de realizat prin alte metode;
- h. Se pot depune materiale plastice fara a trei fi necessari solventi volatili;
- i. Se pot realiza acoperiri pe materiale sensibile la temperatura: plastice; sticla; ceramica;
- j. Costurile operationale (*pentru gaze si materiale*) sunt reduse;
- k. Lucrand in atmosfera deschisa metoda CCDS-D poate fi usor integrata in orice flux tehnologic cu costuri reduse si este compatibila de a lucra cu roboti.

Metoda de depunere a pulberilor nanometrice la presiune atmosferica, folosind plasma rece (*Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition- APCPPD*) este o metoda foarte recenta de depunere a straturilor subtiri in mediul ambiant, ce combina tehnologia producerii plasmei reci cu tehnologia antrenarii si depunerii nanopulberilor.

Aceasta tehnologie se afla in stadiu de transfer tehnologic si de utilizare incipienta in aplicatii industriale de catre companiile: Piastra & Surface GmbH; Plasmatreat GmbH si Reinhause Plasma GmbH.

Dispozitivul de producere a plasmei (*Plasma torch/ plasma nozzle*) si de alimentare cu pulbere nanometrica este descris in Brevetul nr. US 6.860.336 B1 din 5. Octombrie 2004, autor Försel si altii.

Avantajele noii tehnologii fata de tehnologia concurenta Therma Spray si fata de celelalte tehnologii utilizabile in cadrul brevetului, sunt:

1. consumurile energetice sunt mult mai reduse;
2. temperatura materialului de depunere este foarte scasa (*nu depaseste 70 °C*);
3. permite depunerea nanopulberilor pe materiale sensibile la temperatura, dar si a nanopulberilor din materiale sensibile la temperatura;
4. costurile de realizare a acoperirilor sunt foarte reduse.

Un dezavantaj al acestei metode este legat de costul mai ridicat al pulberilor nanometrici decat al pulberilor micrometrici, dar pe măsura dezvoltarii tehnologiilor de producere a pulberilor nanometrici aceste costuri se reduc continuu.

Un alt dezavantaj al metodei APCPPD este legat de masurile de protectie care trebuie asigurate pentru lucrul in siguranta cu pulberile nanometrice.

Dezavantajele esentiale ale utilizarii singulare ca materiale tribologice a celor 3 materiale de baza (WS_2 ; MoS_2 si hBN), fara a fi in combinatie intre ele sau cu metaie sunt:

1. duritatea celor 3 materiale este limitata la maxim 2 pe scara Mohs si implicit si sarcinile admise de cele 3 materiale de baza sunt limitate la: 250.000 psi pentru MoS_2 ; 350.000 psi pentru WS_2 si 100.000 psi pentru hBN ;
2. stabilitatea termica si stabilitatea chimica individuala a celor 3 materiale de baza este mai redusa decat stabilitatea termica si chimica a materialului complex;
3. aderenta la substraturile metalice a celor 3 materiale de baza este mult mai redusa decat aderenta la substraturile metalice a materialului complex;
4. grosimile maxime pentru peliculele din WS_2 ; MoS_2 si hBN , realizate din pulberi nanometrici prin metodele clasice de acoperire sunt limitate la 0,5 microni;
5. aderenta la substraturile metalice nu este totusi foarte ridicata si de aceea durata de viata a acestor acoperiri este limitata.

Potrivit inventiei, pentru realizarea acoperirilor lucifante cu: **A.** WS_2+MoS_2+Me ; **B.** $WS_2+hBN+Me$; **C.** $MoS_2+hBN+Me$; **D.** $(WS_2+MoS_2)+hBN+Me$, se pot utiliza atat metode clasice de depunere fizica din faza de vapori in viu (reia "Physical Vapor Deposition-PVD" sau "Ionized PVD") din materiale solide sub forma de sinte de pulverizare, dar si metode clasice de depunere in atmosfera deschisa (la presiune atmosferica), din materiale sub forma de pulberi nanometrici, folosind metode clasice de depunere din pulberi cu dimensiuni nanometrice (in acord cu recomandarile producatorului de pulberi nanometrici din WS_2 ; MoS_2 si hBN -divizia Lower Friction ca parte a companiei M. K. Impex Corp - Canada), prezentate anterior.

In plus, potrivit inventiei, pentru realizarea noului material, in afara metodelor clasice precizate anterior, sau a metodei clasice Thermal Spray "cuilizata pana in prezent pentru depunerea materialelor ce fac obiectul inventiei", se pot folosi si metode noi de depunere la



presiune atmosferica, care nu au mai fost utilizate pana in prezent pentru realizarea acoperirilor lubrifiante uscate cu proprietati tribologice, precum:

- metoda "Cold Gas Dynamic Spray Deposition", pentru realizarea noului material din pulberi micrometrice de WS₂; MoS₂; hBN si Metal;
- metoda "Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition", pentru realizarea noilor materiale din pulberi nanometrice de WS₂; MoS₂; hBN si Metal.

Toate metodele de depunere la presiune atmosferica din pulberi nanometrice (APCOPD) sau din pulberi micrometrice (TS si CGDSD) nu au fost inca utilizate pentru realizarea acoperirilor lubrifiante uscate, multistrat, ce fac obiectul inventiei.

Problema tehnica pe care o rezolva inventia este aceea ca permite realizarea a 4 familii de materiale complexe noi, ca structura si compozitie, sub forma de strat complex cu proprietati tribologice imbunatatite fata de materialele componente (*rezistenta la uzura; coeficient de frecare; stabilitate termica si chimica; sarcina de apasare maxima*)

O alta problema tehnica pe care o rezolva inventia este aceea ca pentru realizarea conform inventiei a familiei de materiale complexe cu proprietati tribologice imbunatatite fata de materialele componente (*care sunt materiale lubrifiante de top*) dar utilizate in mod singular, se folosesc atat metode clasice cat si metode noi, ce pot fi grupate, in scopul inventiei, in urmatoarele categorii:

I) metode pentru realizarea de **straturi subtiri cu structura de strat unic ($g_{ssu} < 10 \mu\text{m}$)**, cu compozitie constanta din 3 sau 4 materiale, sau cu compozitie variabila liniar (graduala):

1. metode clasice de depunere in vid, tip PVD sau IPVD. Aceste metode si procedee au avantajul ca permit realizarea de straturi subtiri multiple cu cu compozitie constanta din 3 sau 4 materiale, sau cu compozitie variabila liniar (graduala);
2. metode clasice de depunere la presiune atmosferica din pulberi nanometrice prin: presare mecanica a pulberii pe piesa de acoperit (*a-powder coating by buffing with paste from alcohol and powder; b-powder coating with vibratory tumbler*), sau prin suflarea pulberii cu dimensiuni nanometrice pe piesa de acoperit (*c-compressed air powder blasting; d-aerosol powder spray blasting*). Aceste metode si procedee au avantajul ca permit realizarea de straturi subtiri cu structura de strat unic si cu compozitie constanta din 3 sau 4 materiale;
3. metoda noua de depunere la presiune atmosferica din pulberi nanometrice, denumita Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition. Aceasta metoda are avantajul ca permite realizarea de straturi subtiri cu structura de strat unic si cu compozitie constanta din 3 sau 4 materiale si cu grosime de pana la 200 μm .

II) metode pentru realizarea de **straturi groase cu structura de strat unic/monostrat ($10 \mu\text{m} < g_{sgm} < 200 \mu\text{m} \dots 40 \text{mm}$)**, cu compozitie constanta din 3 sau 4 materiale:

1. metoda noua denumita "Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition" pentru depuneri de straturi subtiri/groase ($g_{sgm} < 200 \mu\text{m}$) din pulberi nanometrice (1-100 nm) si in mediul ambiant;
2. metoda clasica de depunere la presiune atmosferica din pulberi micrometrice (1-50 μm) si plasma, denumita "Thermal Spray Deposition" ($g_{sgm} < 40 \text{mm}$);
3. metoda noua de depunere la presiune atmosferica din pulberi micrometrice (1-50 μm) si viteza supersonica, denumita "Cold Gas Dynamic Spray Deposition" ($g_{sgm} < 40 \text{mm}$).

Cele 4 materiale lubrifiante si complexe, realizeate conform inventiei au urmatoarele avantaje:

- permit realizarea unei multitudini de tipuri de acoperiri, din punct de vedere al compozitiei si structurii, (*sub forma de strat unic cu compozitie graduala*), dar cu un domeniu larg de costuri de executie care sa asigure proprietatile de uzura si frecare impuse de fiecare situatie concreta si de limitarile de cost;
- acoperirile cu oricare din cele 4 tipuri de materiale se pot realiza prin metode clasice: in vid (*din tinte de pulverizare*), sau la presiune atmosferica (*din pulberi micrometrice sau nanometrice*), dar cu preturi mult mai reduse decat in vid;
- acoperirile cu oricare din cele 4 familii de materiale pot fi realizate prin noile metode Cold Gas Dynamic Spray Deposition (*din pulberi micrometrice*) si Atmospheric

Pressure Cold Plasma Powder Deposition (*din pulberi nanometrice*), cu avantajele asigurate de aceste noi metode, ca si prin metoda clasica denumita Thermal Spray;

- * noile materiale au calitati: lubrifiante; de azura; de aderenta la substraturile metalice si de stabilitate termica si chimica, mai bune decat ale materialelor componente, ca urmare a insumarii sinergice a proprietatilor materialelor componente.

De asemenea, pentru realizarea celor 4 familii de materiale, toate metodele care se folosesc sunt metode ecologice, iar procesele de realizare a acestora sunt curate si ecologice.

Conform inventiei, cu cele 3 materiale lubrifiante de top (WS_2 ; MoS_2 si hBN) si cu un metal (precum: Ti ; Al ; Zn , Zr , Ni , Cu , Ag ; Au , Mo , etc.), sau chiar cu un aliaj metalic, cu rol de material dopant, se pot realiza 4 familii de materiale noi (A) WS_2+MoS_2+Me ; (B) $WS_2+hBN+Me$; (C) $MoS_2+hBN+Me$; (D) $WS_2+MoS_2+hBN+Me$), cu structura de strat unic cu componitie constanta din 3 sau 4 materiale (asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile 1-a...f; 3-a; b), respectiv cu componitie graduala din 3 sau 4 materiale (asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile 2-a...f; 4 - a...d).

Amestecul din WS_2+MoS_2 contine materiale lubrifiante de baza cu structura cristalina similara si potrivit inventiei, straturile subtiri din WS_2+MoS_2+Me cu structura de strat unic cu componitie constanta sau graduala au o structura cristalina evasi-pefecta (fara defecte: goluri, inclusiuni, etc.).

Utilizarea straturilor subtiri unice cu componitie graduala asigura cumularea sinergica a proprietatilor materialelor constituente, asa cum se arata in literatura de specialitate recenta, dar costurile de realizare a acestor structuri cresc semnificativ, in principal datorita cresterii semnificative a costurilor utilajelor, dar si a duratei de realizare a acestor tipuri de straturi.

Noile metode propuse in aceasta inventie a fi utilizate la realizarea materialelor lubrifiante uscate in atmosfera deschisa (*la presiune atmosferica*), din pulberi micrometrice (metoda CGDSD) sau din pulberi nanometrice (metoda APCPPD), asigura costuri mai reduse de realizare decat metodele de depunere in vid, tip PVD sau IPVD.

Din multitudinea de combinatii posibile de structura si de componitie de materiale ce fac obiectul inventiei (1. WS_2+MoS_2+Me 2. $WS_2+hBN+Me$ 3. $MoS_2+hBN+Me$ 4. $WS_2+MoS_2+hBN+Me$), precum si de procedee de obtinere a acestor structuri si componitii, ce permit conform inventiei realizarea celor 12 categorii de materiale lubrifiante, uscate si complexe ce au fost prezentate anterior, se dau mai jos patru exemple semnificative, corespunzator celor 2 tipuri de structuri de strat unic (*din 3 sau 4 materiale*) si celor 2 tipuri de componitie de strat unic (*cu componitie constanta sau cu componitie graduala*), care acopera si exemplifica cele 12 categorii de materiale lubrifiante, uscate si complexe si cele 5 grupuri de metode de realizare a acoperirilor lubrifiante uscate, ce au fost prezentate anterior:

1. Material lubrifiant uscat si complex, tip strat unic cu componitie constanta din $WS_2-50\%+hBN-30\%-Ti-20\%$ si grosime totala (g) de 0,6-10 μm

realizat in vid prin depunere concomitenta din 3 tinte de pulverizare de WS_2 ; hBN si Ti , folosind procedeul Pulverizare magnetron standard in ec, astfel incat componitia stratului unic sa fie constanta asa cum se prezinta ca exemplu in Figura 1-b.

Depunerea in vid prin metode tip PVD sau IPVD (respectiv folosind procedeul de pulverizare magnetron standard in ec), a stratului unic din $WS_2-50\%+hBN-30\%-Ti-20\%$, se poate face potrivit inventiei intr-un singur ciclu tehnologic de lucru, cu ajutorul unei instalatii pentru depuneri de straturi subtiri in vid, dotata cu 3 surse de pulverizare catodica in camp magnetic (3 magnetroane) prevazute cu 3 tinte de pulverizare din WS_2 ; hBN si Ti , disponibile comercial (vezi catalogul Lesker-www.lesker.com), prin pulverizarea simultana si cu puteri diferite functie de materialul tintei de pulverizare si de rata de pulverizare a acestuia (pentru a se asigura concentratiile de 50% pentru WS_2 ; 30% pentru hBN si respectiv de 20% pentru Ti).

2. Material lubrifiant uscat si complex, tip strat unic cu componitie graduala din $WS_2-(0\%-66,7\%)+hBN-33,3\%+Ti-(66,7\%-0\%)$ si grosime totala (g) de 0,6-10 μm

realizat in vid prin depunere concomitenta din 3 tinte de pulverizare de WS_2 ; hBN si Ti , folosind procedeul Pulverizare magnetron standard in ec, astfel incat componitia stratului unic sa fie variabila gradual asa cum se prezinta ca exemplu in Figura 2-a.

Depunerea in vid prin metode tip PVD sau IPVD (*respectiv folosind procedeul de pulverizare magnetron standard in cc*), a stratului unic din **WS₂-(0%-66,7%)+hBN-33,3% + Ti -(66,7%-0%)**, se poate face potrivit inventiei intr-un singur ciclu tehnologic de lucru, cu ajutorul unei instalatii pentru depuneri de straturi subtiri in vid, dotata cu 3 surse de pulverizare catodica in camp magnetic (*3 magнетроane*), prevazute cu 3 tinte de pulverizare din WS₂; hBN si Ti, disponibile comercial (*vezi catalogul Lesker- www.lesker.com*), prin pulverizarea simultana si cu puteri diferite functie de materialul tintei de pulverizare si de rata de pulverizare a acestuia, dar si cu posibilitati de asigurare a unei rate liniare de crestere/descrescere a puterii, pentru a se asigura realizarea de straturi subtiri cu compozitii graduale.

- 3. Material lubrifiant uscat si complex, tip strat unic cu componetie constanta din WS₂+hBN+Ti si grosime totala (g_v) de 0,6-200 µm**, realizat in mediul ambiant din amestec de pulberi nanometrice de WS₂; hBN si Ti, (WS₂-55nm; hBN-70nm; Ti -75nm), in concentratiile specificate de exemplu in Figura 1-a, folosind procedeul "Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition".

Depunerea in mediul ambiant prin metoda tip APCPPD a amestecului din nanopulberi din: WS₂; hBN si Ti, se poate face potrivit inventiei intr-un singur ciclu tehnologic de lucru, cu ajutorul unei instalatii pentru depuneri de pulberi nanometrice, disponibile comercial (*vezi instalatiile: PLASMADUST® - www.reinhausen-plama.com*), dotata cu o sursa de alimentare cu pulberi nanometrice de tip IMPAKT® (*www.powderandsurface.de*), pentru depunerea simultana a materialelor din compozitia stratului unic.

- 4. Material lubrifiant uscat si complex, tip strat unic cu componetie constanta din WS₂+hBN+Ti si grosime totala (g_v) de 0,6-40.000 µm**, realizat in mediul ambiant din amestec de pulberi micrometrice de WS₂; hBN si Ti, (WS₂-5µm; hBN-5µm; Ti -2µm), in concentratiile specificate de exemplu in Figura 1-b, folosind procedeul "Cold Gas Dynamic Spray Deposition-CGDS".

Depunerea in mediul ambiant prin metoda tip CGDS a straturilor repetitive din WS₂+Ti, respectiv hBN+Ti se poate face potrivit inventiei intr-un singur ciclu tehnologic de lucru, cu ajutorul unei instalatii pentru depuneri de pulberi micrometrice (*dotata cu o sursa de alimentare cu amestec de pulberi micrometrice*), disponibila comercial (*vezi instalatiile: Dymet 432- Obninsk Center for Powder Spraying sau K204/405- www.rusonic.com*).

REVENDICARI

1. Material lubrifiant uscat si complex, **caracterizat prin aceea ca:** este compus din: A) WS₂+MoS₂+Me B) WS₂+hBN+Me C) MoS₂+hBN+Me, unde Me poate fi: 1. Metal, precum:: Ti; Al; Zn, Zr, Ni, Cu, Ag; Au, Mo, etc., 2. Compus metalic, precum: TiC; TiN; WC; B₄C; AlN, etc; are o structura de strat unic (*monostrat*) complex cu compositie constanta a celor 3 materiale componente (*asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile: 1-a ...f*) si grosime de 0,6-6 µm; se obtine prin depuneri in vid, folosind oricare din procedeele din cadrul metodelor tip: PVD (*cu procedeele: 1. Pulverizarea Magnetron Standard in: a) cc; b) cc pulsat; c) RF ; 2. Pulverizarea Magnetron Reactiva, in: a) cc; b) cc pulsat; c) RF*), sau IPVD (*cu procedeele: 1. High Power Impuls Magnetron Sputtering-HPIMS 2. Pulsed Laser Deposition-PLD; 3. Cathodic Arc Evaporation-CAE*).
2. Material lubrifiant uscat si complex, **caracterizat prin aceea ca:** este compus din (WS₂+MoS₂)+hBN+Me, unde Me poate fi: 1. Metal, precum:: Ti; Al; Zn, Zr, Ni, Cu, Ag; Au, Mo, etc., 2. Compus metalic, precum: TiC; TiN; WC; B₄C; AlN, etc; are o structura de strat unic (*monostrat*) complex cu compositie constanta a celor 4 materiale componente (*asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile: 3-a; b*) si grosime de de 0,6-6 µm; se obtine prin depuneri in vid, folosind oricare din procedeele din cadrul metodelor tip: PVD (*cu procedeele: 1. Pulverizarea Magnetron Standard in: a) cc; b) cc pulsat; c) RF ; 2. Pulverizarea Magnetron Reactiva, in: a) cc; b) cc pulsat; c) RF*), sau IPVD (*cu procedeele: 1. High Power Impuls Magnetron Sputtering-HPIMS; 2. Pulsed Laser Deposition-PLD; 3. Cathodic Arc Evaporation-CAE*).
3. Material lubrifiant uscat si complex, **caracterizat prin aceea ca:** este compus din: A) WS₂+MoS₂+Me B) WS₂+hBN+Me C) MoS₂+hBN+Me, unde Me poate fi: 1. Metal, precum:: Ti; Al; Zn, Zr, Ni, Cu, Ag; Au, Mo, etc., 2. Compus metalic, precum: TiC; TiN; WC; B₄C; AlN, etc; are o structura de strat unic (*monostrat*) complex cu compositie graduala cu variatie liniara a celor 3 materiale componente (*asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile: 2-a ...f*) si grosime de 0,6-6 µm; se obtine prin depuneri in vid, folosind oricare din procedeele din cadrul metodelor tip: PVD (*cu procedeele: 1. Pulverizarea Magnetron Standard in: a) cc; b) cc pulsat; c) RF ; 2. Pulverizarea Magnetron Reactiva, in: a) cc; b) cc pulsat; c) RF*), sau IPVD (*cu procedeele: 1. High Power Impuls Magnetron Sputtering-HPIMS; 2. Pulsed Laser Deposition-PLD; 3. Cathodic Arc Evaporation-CAE*).
4. Material lubrifiant uscat si complex, **caracterizat prin aceea ca:** este compus din (WS₂+MoS₂)+hBN+Me, unde Me poate fi: 1. Metal, precum:: Ti; Al; Zn, Zr, Ni, Cu, Ag; Au, Mo, etc., 2. Compus metalic, precum: TiC; TiN; WC; B₄C; AlN, etc; are o structura de strat unic (*monostrat*) complex cu compositie graduala cu variatie liniara a celor 4 materiale componente (*asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile: 4-a ...d*); se obtine prin depuneri in vid, folosind oricare din procedeele din cadrul metodelor tip: PVD (*cu procedeele: 1. Pulverizarea Magnetron Standard in: a) cc; b) cc pulsat; c) RF ; 2. Pulverizarea Magnetron Reactiva, in: a) cc; b) cc pulsat; c) RF*), sau IPVD (*cu procedeele: 1. High Power Impuls Magnetron Sputtering-HPIMS; 2. Pulsed Laser Deposition-PLD; 3. Cathodic Arc Evaporation-CAE*).
5. Material lubrifiant uscat si complex, **caracterizat prin aceea ca:** este compus din A) WS₂+MoS₂+Me B) WS₂+hBN+Me C) MoS₂+hBN+Me, unde Me poate fi: 1. Metal, precum:: Ti; Al; Zn, Zr, Ni, Cu, Ag; Au, Mo, etc., 2. Compus metalic, precum: TiC; TiN; WC; B₄C; AlN, etc; are o structura de strat unic (*monostrat*) complex cu compositie constanta a celor 3 materiale componente (*asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile: 1-a ...f*) si grosime de 0,6-6 µm; se obtine prin depunere in atmosfera deschisa (*la presiune atmosferica*) din amestecul celor 3 materiale constituente sub forma de pulbere nanometrica in compositie constanta prin folosirea metodelor mecanice clasice, ce permit realizarea de acoperiri monostrat, sau multistrat, cu grosimea monostratului limitata de dimensiunea pulberilor, ce contine diferite procedee:
 1. Presare mecanica a pulberilor nanometrice pe piesa de acoperit prin:



- a) presarea pastei din pulberi amestecata cu alcool/lifiant (*powder coating by buffing with paste from alcohol/binder and powder*);
- b) vibrarea si rotirea cu un vibrator a pulberilor si a pieselor (*powders coating with vibratory tumbler*).

2. Suflarea pulberilor nanometrice pe presa de acoperat cu:

- a) aer comprimat (*compressed air powders blasting*);
- b) spraiere de aerosoli (*aerosol powders spray blasting*).

6. Material lubrifiant uscat si complex, caracterizat prin aceea ca: este compus din $(WS_2+MoS_2)+hBN+Me$, unde Me poate fi: 1. Metal, precum: Ti; Al; Zn, Zr, Ni, Cu, Ag; Au, Mo, etc., 2. Compus metalic, precum: TiC; TiN; WC; B₄C; AlN, etc; are o structura de strat unic (*monostrat*) complex cu componitie constanta a celor 4 materiale componente (*asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile: 3-a; b; si grosime de 0.6-6 μm* ; se obtine prin depunere in atmosfera deschisa (*la presiune atmosferica*) din amestecul celor 3 materiale constituente sub forma de pulbere nanometrica in componitie constanta prin folosirea metodelor mecanice clasice, ce termen realizeaza de acoperiri monostrat, sau multistrat, cu grosimea monostratului limitata de dimensiunea pulberilor, ce contine diferite procedee, ce au fost prezentate anterior (*treburile creare* 5).
7. Material lubrifiant uscat si complex, caracterizat prin aceea ca: este compus din A) WS_2+MoS_2+Me B) $WS_2+hBN+Me$ C) $MoS_2+hBN+Me$, unde Me poate fi: 1. Metal, precum: Ti; Al; Zn, Zr, Ni, Cu, Ag; Au, Mo, etc., 2. Compus metalic, precum: TiC; TiN; WC; B₄C; AlN, etc; are o structura de strat unic (*monostrat*) complex cu componitie constanta a celor 3 materiale componente (*asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile: 1-a ...f*) si grosime de 0.6-200 μm ; se obtine prin depunere in atmosfera deschisa (*la presiune atmosferica*) din amestecul celor 3 materiale constituente sub forma de pulbere nanometrica in componitie constanta prin folosirea metodei "Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition"-APCPD.
8. Material lubrifiant uscat si complex, caracterizat prin aceea ca: este compus din $(WS_2+MoS_2)+hBN+Me$, unde Me poate fi: 1. Metal, precum: Ti; Al; Zn, Zr, Ni, Cu, Ag; Au, Mo, etc., 2. Compus metalic, precum: TiC; TiN; WC; B₄C; AlN, etc; are o structura de strat unic (*monostrat*) complex cu componitie constanta a celor 4 materiale componente (*asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile: 3-a; b; si grosime de 0.6-200 μm* ; se obtine prin depunere in mediul ambiant (*la presiune atmosferica*) din amestecul celor 4 materiale constituente sub forma de pulbere nanometrica in componitie constanta prin folosirea metodei "Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition"-APCPPD).
9. Material lubrifiant uscat si complex, caracterizat prin aceea ca: este compus din A) WS_2+MoS_2+Me B) $WS_2+hBN+Me$ C) $MoS_2+hBN+Me$, unde Me poate fi: 1. Metal, precum: Ti; Al; Zn, Zr, Ni, Cu, Ag; Au, Mo, etc., 2. Compus metalic, precum: TiC; TiN; WC; B₄C; AlN, etc; are o structura de strat unic (*monostrat*) complex cu componitie constanta a celor 3 materiale componente (*asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile: 1-a ...f*) si grosime de 0.6-40.000 μm ; se obtine prin depunere in mediul ambiant (*la presiune atmosferica*) din amestecul celor 3 materiale constituente sub forma de pulbere micrometrica in componitie constanta prin folosirea metodei "Cold Gas Dynamic Spray Deposition"-CGDSD.
10. Material lubrifiant uscat si complex, caracterizat prin aceea ca: este compus din $(WS_2+MoS_2)+hBN+Me$, unde Me poate fi: 1. Metal, precum: Ti; Al; Zn, Zr, Ni, Cu, Ag; Au, Mo, etc., 2. Compus metalic, precum: TiC; TiN; WC; B₄C; AlN, etc; are o structura de strat unic (*monostrat*) complex cu componitie constanta a celor 4 materiale componente (*asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile: 3-a; b; si grosime de 0.6-40.000 μm* ; se obtine prin depunere in atmosfera deschisa (*la presiune atmosferica*) din amestecul celor 4 materiale constituente sub forma de pulbere micrometrica in componitie constanta prin folosirea metodei "Cold Gas Dynamic Spray Deposition"-CGDSD).
11. Material lubrifiant uscat si complex, caracterizat prin aceea ca: este compus din A) WS_2+MoS_2+Me B) $WS_2+hBN+Me$ C) $MoS_2+hBN-Me$, unde Me poate fi: 1. Metal, precum: Ti; Al; Zn, Zr, Ni, Cu, Ag; Au, Mo, etc., 2. Compus metalic, precum: TiC; TiN;



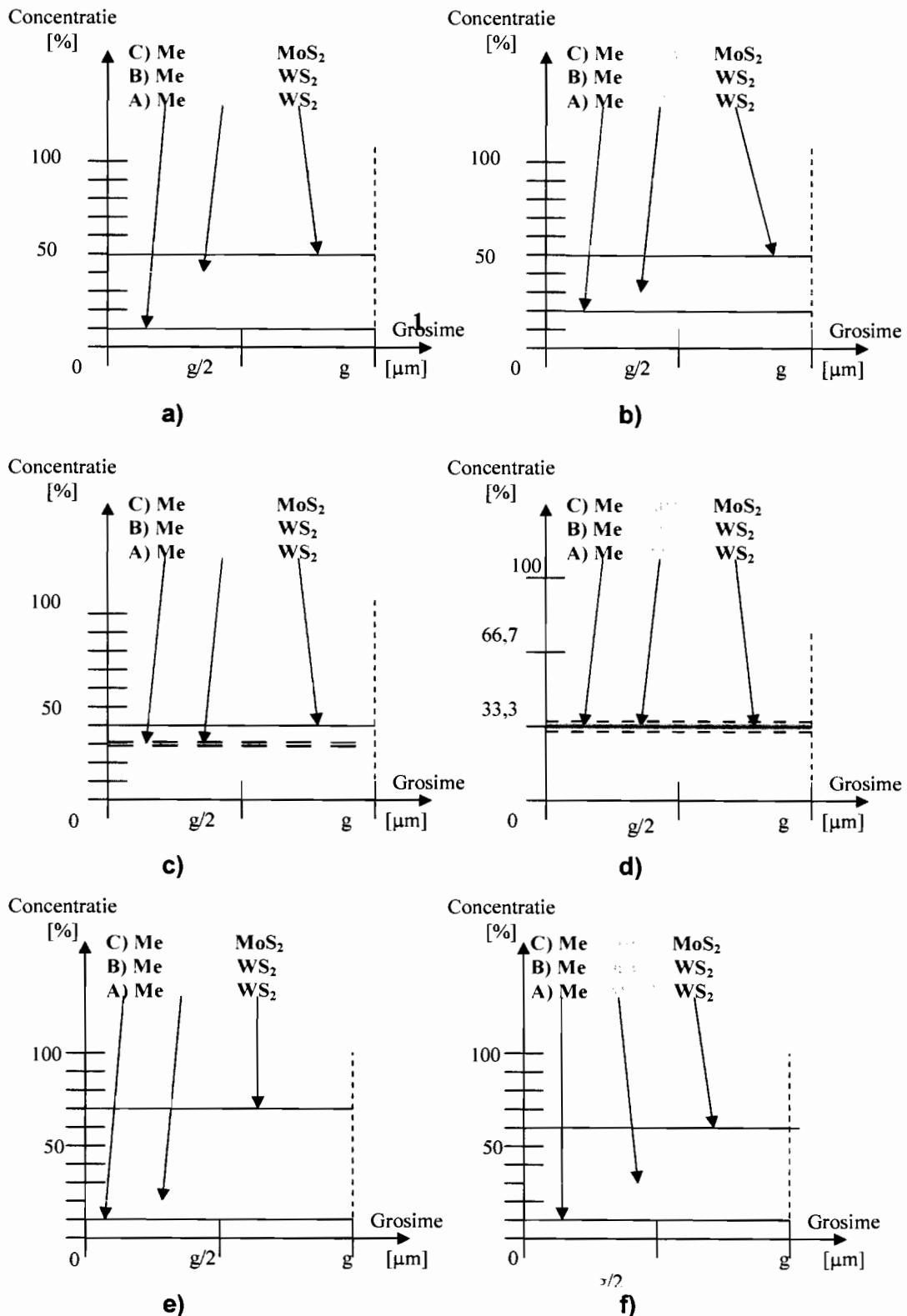
28-12-2012

WC; B₄C; AlN, etc; are o structura de strat unic (*monostrat*) complex cu compositie constanta a celor 3 materiale componente (*asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile: 1-a...f*) si grosime de 0,6-40.000 µm; se obtine prin depunere in atmosfera deschisa, din amestecul celor 3 materiale constituente sub forma de pulbere micrometrica in compositie constanta prin folosirea metodei “Thermal Spray Deposition”-TSD.

12. Material lubrifiant uscat si complex, **caracterizat prin aceea ca:** este compus din (WS₂+MoS₂)+hBN+Me, unde Me poate fi: 1. Metal, precum:: Ti; Al; Zn, Zr, Ni, Cu, Ag; Au, Mo, etc., 2. Compus metalic, precum: TiC; TiN; WC; B₄C; AlN, etc; are o structura de strat unic (*monostrat*) complex cu compositie constanta a celor 4 materiale componente (*asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile: 3-a; b*) si grosime de 0,6-40.000 µm; se obtine prin depunere in mediul ambiant (*la presiune atmosferica*) din amestecul celor 4 materiale constituente sub forma de pulbere micrometrica in compositie constanta prin folosirea metodei “Thermal Spray Deposition”-TSD.
13. Procedeu de obtinere in vid a materialelor lubrifiante cu proprietatile tehnologice de la revendicarile 1- 4, **caracterizat prin aceea ca** realizarea acestor materiale se face prin depunerea simultana a celor 3 sau 4 materiale din componenta straturilor subtiri prezentate in revendicarile 1-4, folosind procedee tip Physical Vapor Deposition - PVD (*1. Pulverizarea Magnetron Standard in: a) cc; b) cc pulsat; c) RF ; 2. Pulverizarea Magnetron Reactiva, in: a) cc; b) cc pulsat; c) RF*), sau IPVD (*1. High Power Impuls Magnetron Sputtering-HPIMS; 2. Pulsed Laser Deposition-PLD; 3. Cathodic Arc Evaporation-CAE*), intr-un singur ciclu tehnologic de lucru, cu o instalatie pentru depuneri de straturi subtiri in vid, echipata cu 3 magnetroane, pentru revendicarile 1 si 3 si respectiv cu 4 magnetroane pentru revendicarile 2 si 4.
14. Procedeu de obtinere in mediul ambiant, din pulberi cu dimensiuni nanometrice, a materialelor lubrifiante cu proprietatile tehnologice de la revendicarile 5 si 6, **caracterizat prin aceea ca**, realizarea acestor materiale se face prin depunerea simultana sau ca amesc a 3 sau 4 nanopulberi de materiale prezentate in revendicarile 5 si 6, folosind procedee mecanice prezentate la revendicarea 5.
15. Procedeu de obtinere in mediul ambiant, din pulberi cu dimensiuni nanometrice, a materialelor lubrifiante cu proprietatile tehnologice de la revendicarile 7 si 8, **caracterizat prin aceea ca** realizarea acestor materiale se face prin depunerea simultana sau ca amestec a 3 sau 4 nanopulberi de materiale prezentate in revendicarile 7 si 8, folosind noul procedeu denumit “Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition-APCPD”, ce permite depunerea de straturi multiple cu grosime totala de pana la 200 µm.
16. Procedeu de obtinere in mediul ambiant, din pulberi cu dimensiuni micrometriche, a materialelor lubrifiante cu proprietatile tehnologice de la revendicarile 9 si 10, **caracterizat prin aceea ca** realizarea acestor materiale se face prin depunerea simultana sau ca amestec, a 3 sau 4 materiale pulverulente cu dimensiuni micrometriche, prezentate in revendicarile 9 si 10, folosind noul procedeu denumit “Cold Gas Dynamic Spray Deposition-CGDS”, ce permite depunerea de straturi multiple cu grosime totala de pana la 40 mm.
17. Procedeu de obtinere in mediul ambiant, din pulberi cu dimensiuni micrometriche, a materialelor multistrat cu proprietatile tehnologice de la revendicarile: 11-12, **caracterizat prin aceea ca** realizarea acestor materiale se face prin depunerea simultana sau ca amestec, a 3 sau 4 materiale pulverulente cu dimensiuni micrometriche, prezentate in revendicarile 11-12, folosind procedeul clasic denumit “Thermal Spray Deposition-TSD”, ce permite teoretic depunerea de straturi multiple cu grosime totala de pana la 40 mm.



DESENELE INVENTIEI

**Figura 1**

Valori posibile ale materialelor componente dintr-un strat unic cu componitie constanta si complexa, din 3 materiale: A) Me; MoS₂; WS₂; B) Me; hBN; WS₂ C) Me; hBN; MoS₂.

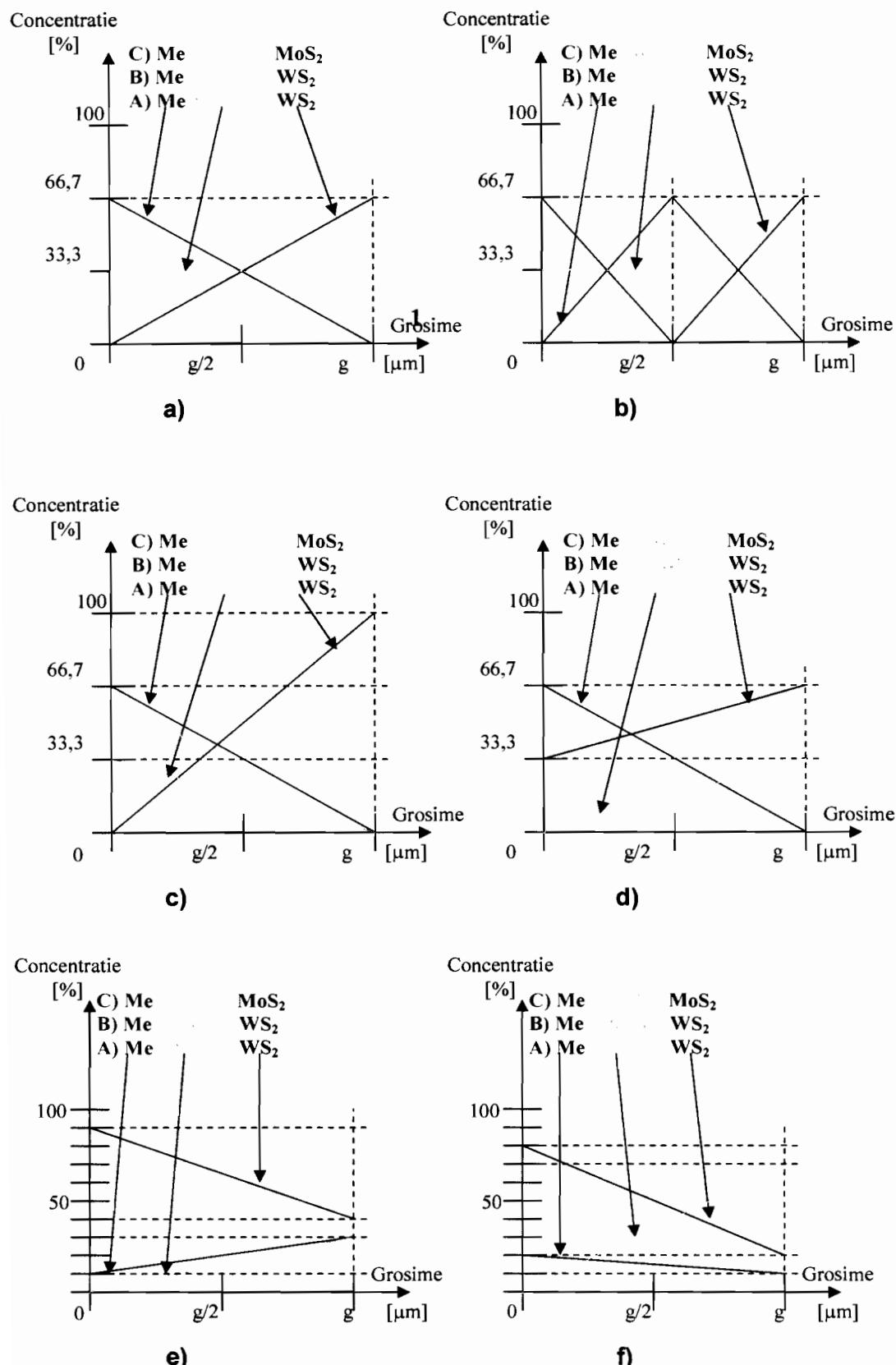
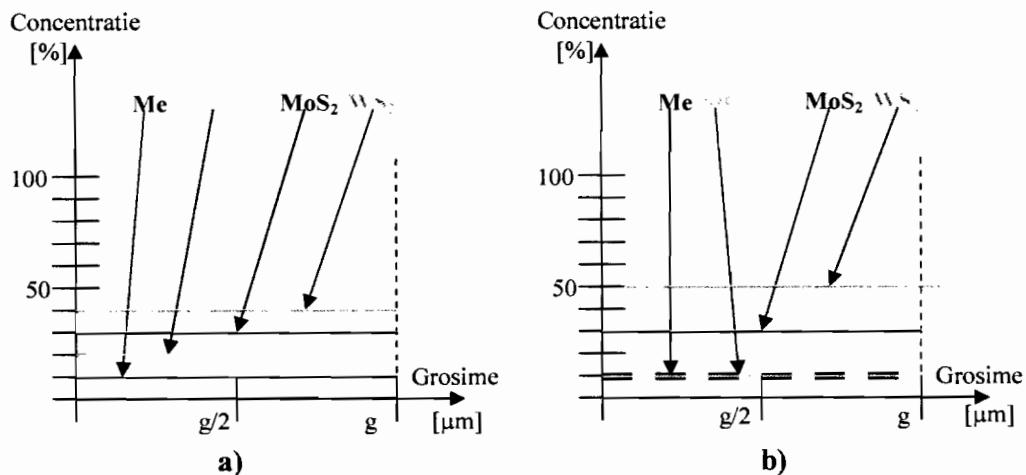


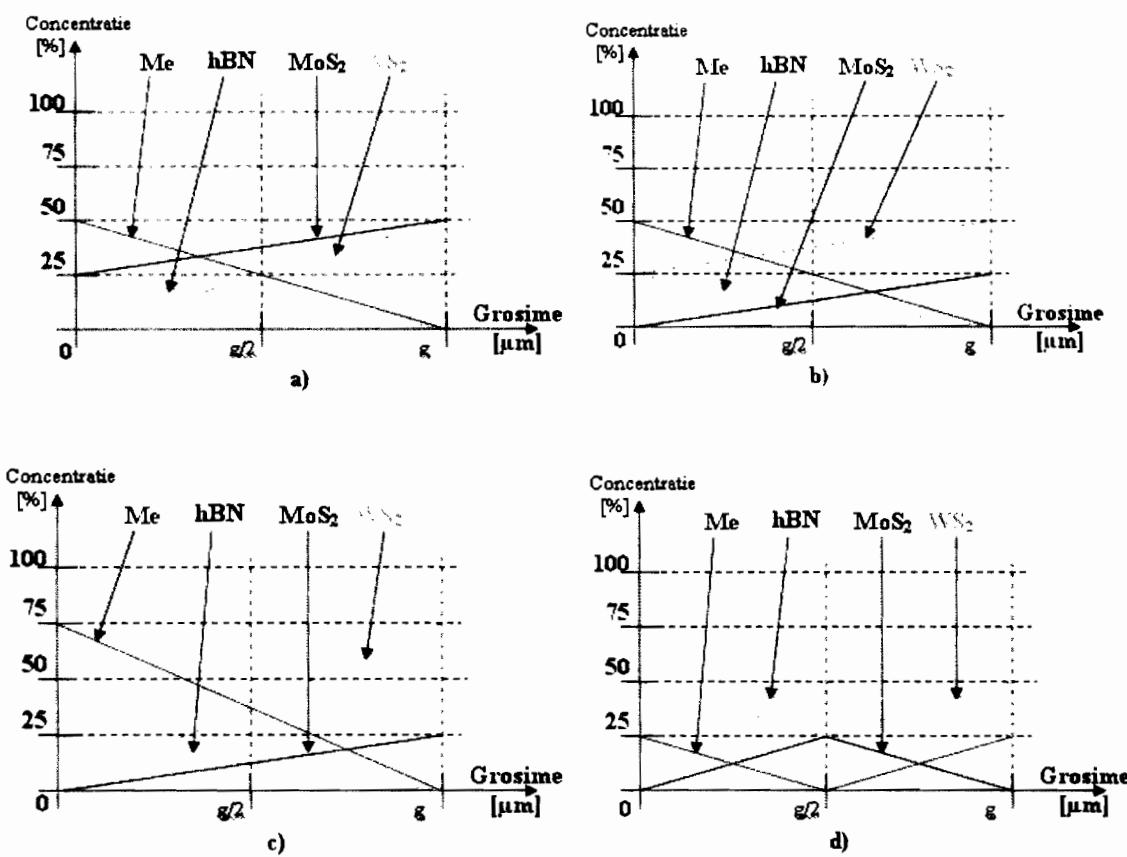
Figura 2

Variatia posibila a concentratiei materialelor componente dintr-un strat unic cu componitie graduala si complexa, din 3 materiale: **A)** Me; MoS₂; WS₂; **B)** Me; hBN; WS₂ **C)** Me; hBN; MoS₂.

Silf

**Figura 3**

Valori posibile ale concentratiei materialelor componente, dintr-un strat unic cu compositie constanta, din 4 materiale: WS₂+MoS₂+hBN+Me ($W_xMo_yB_{1-x-y}S_zN_{1-z}$)

**Figura 4**

Variatia posibila a concentratiei materialelor componente dintr-un strat unic cu compositie graduala si complexa, din 4 materiale: WS₂+MoS₂+hBN+Me ($W_xMo_yB_{1-x-y}S_zN_{1-z}$)

det

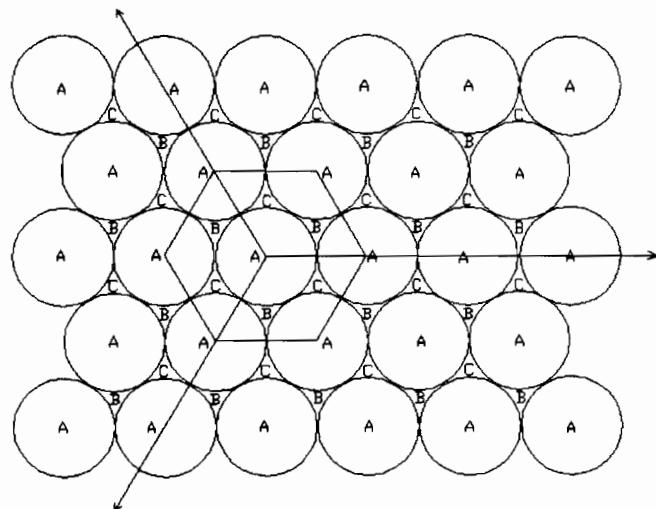


Figura 5-a

Impachetarea Hexagonal Compacta a atomilor, cu formarea de goluri tip B si tip C.

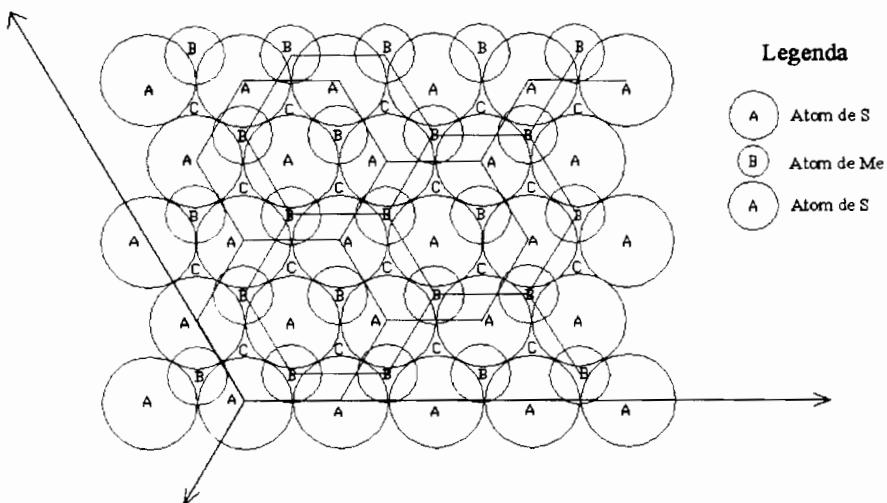


Figura 5-b

Impachetarea hexagonal compacta a atomilor de S si Metal, cu secventa de impachetare AbA

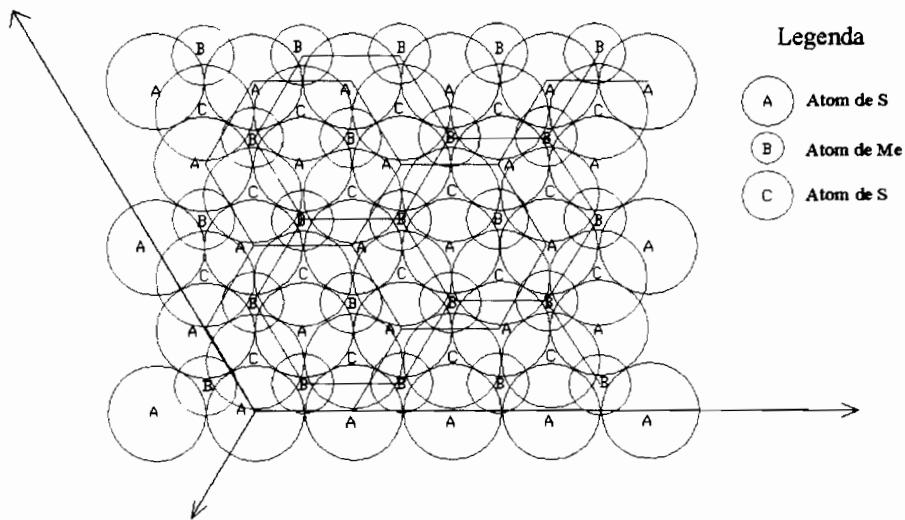
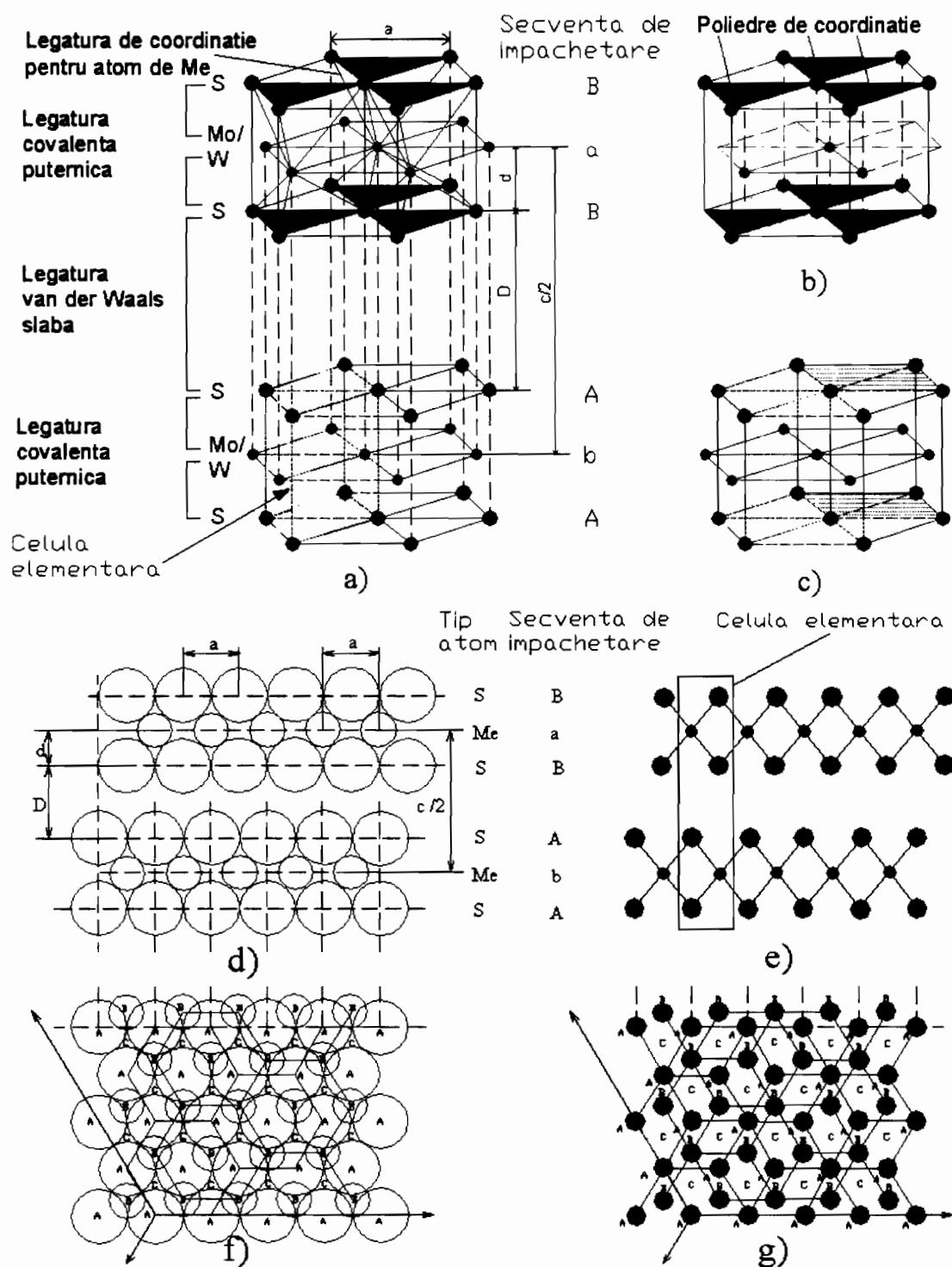


Figura 5-c

Impachetarea hexagonal compacta a atomilor de S si Metal, cu secventa de impachetare AbC

Sili

**Figura 6.**

Structura cristalina a politipurilor 2Hc-WS_2 si 2Hc-MoS_2 , cu detalieri pentru:

- Planurile atomice; Legaturile chimice dintre planurile atomice; Legaturile de coordinatie, ale atomilor metalici (W sau Mo); Constantele de retea; Celula elementara,
- Poliedrele de coordinatie (*prisme triunghiulare*) ale atomilor metalici (W sau Mo),
- Celulele elementare si poliedrele de coordinatie ale structurii cristaline,
- Secventa de impachetare compacta (AbA BaB) a planurilor atomice de S si Me in plan vertical,
- Secventa de impachetare schematica (AbA BaB) a planurilor atomice de S si Me in plan vertical,
- Secventa de impachetare compacta (AbA BaB) a planurilor atomice de S si Me in plan orizontal,
- Secventa de impachetare schematica (AbA BaB) a planurilor atomice de S si Me in plan orizontal,
Constantele de retea pentru WS_2 : $a = 3,154\text{\AA}$; $c/2 = 6,181\text{\AA}$; $c = 12,362\text{\AA}$;
Constantele de retea pentru MoS_2 : $a = 3,16\text{\AA}$; $c/2 = 6,15\text{\AA}$; $c = 12,30\text{\AA}$;

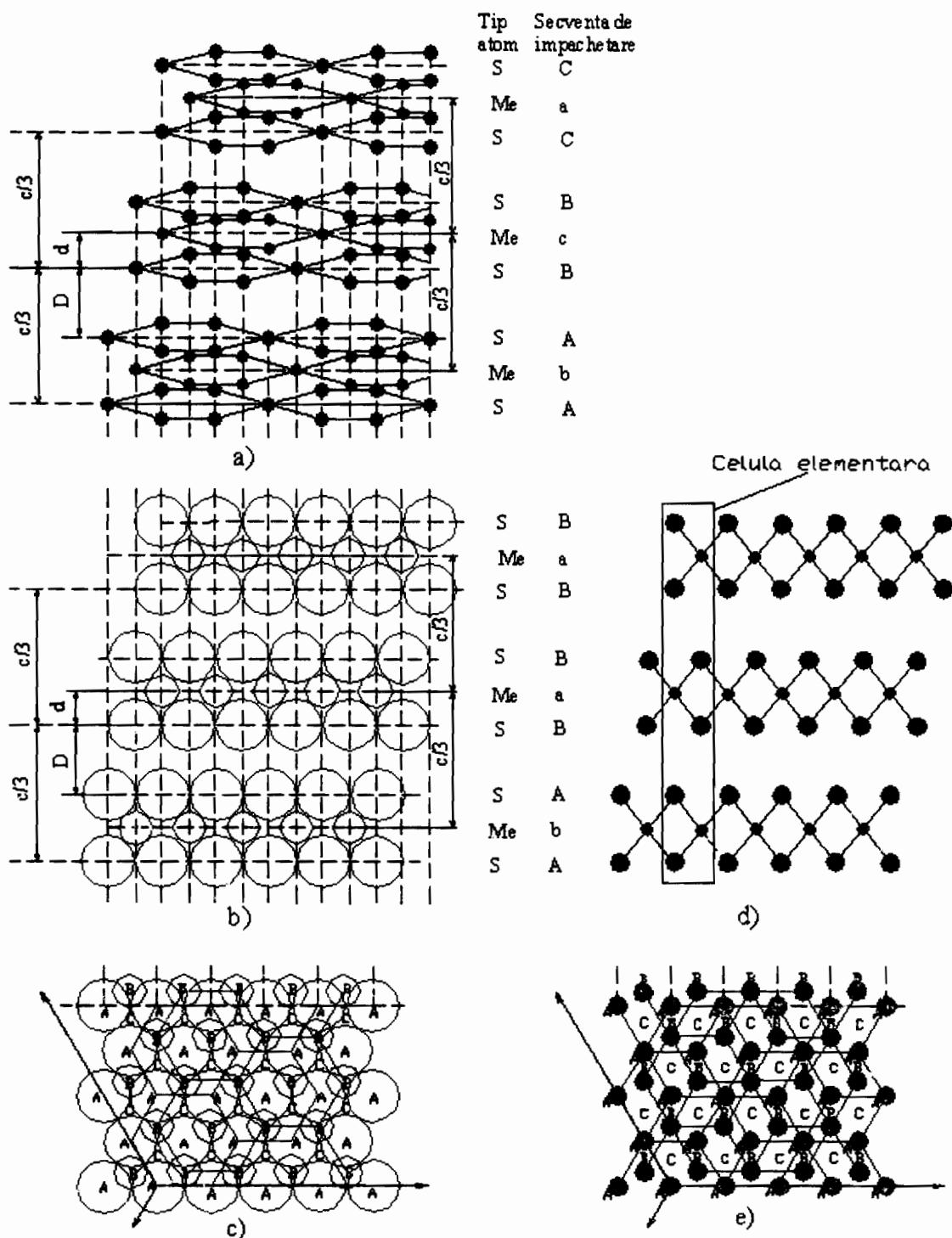
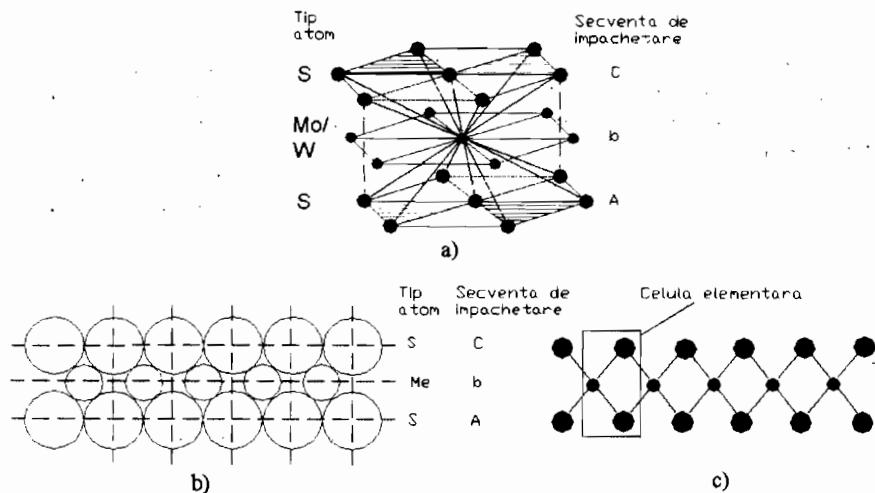


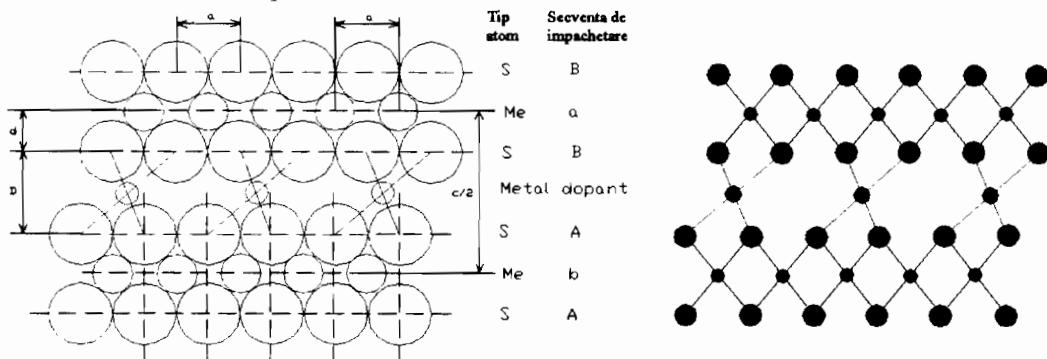
Figura 7

Structura cristalina a politipurilor 3R-WS₂ si 3R-MoS₂, cu detalieri pentru:

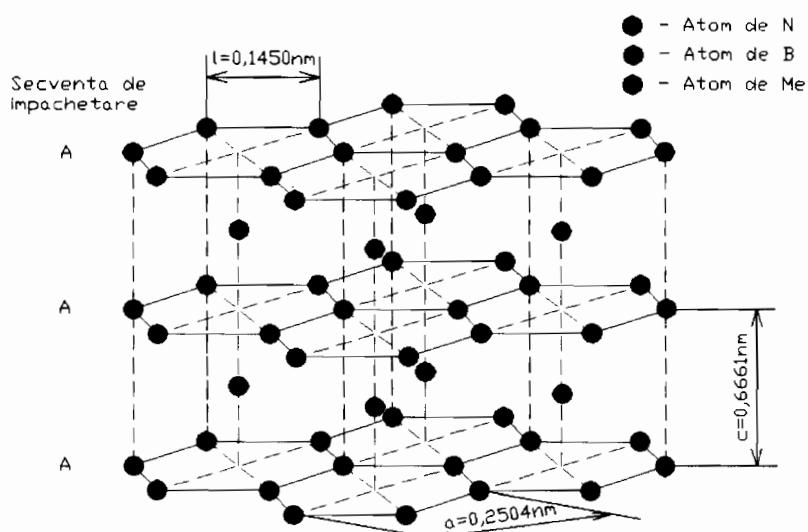
- Planurile atomice; Legaturile chimice dintre planurile atomice; Legaturile de coordinatie, ale atomilor metalici (W sau Mo); Constantele de retea; Celula elementara,
- Secvența de impachetare compactă (AbA BcB CaC) a planurilor atomice de S și Me în plan vertical,
- Secvența de impachetare schematică (AbA BcB CaC) a planurilor atomice de S și Me în plan orizontal.
- Secvența de impachetare compactă (AbA BaB) a planurilor atomice de S și Me în plan vertical.
- Secvența de impachetare schematică (AbA BcB CaC) a planurilor atomice de S și Me în plan orizontal, Constantele de retea pentru WS₂; $a = 3,162\text{ \AA}$; $c/2 = 9,25\text{ \AA}$; $c = 18,50\text{ \AA}$;
- Constantele de retea pentru MoS₂; $a = 3,162\text{ \AA}$; $c/2 = 9,145\text{ \AA}$; $c = 18,39\text{ \AA}$;

**Figura 8**

- Structura cristalina a politipurilor 1T-WS₂ si 1T-MoS₂, cu detalieri pentru:
- Planurile atomice; poliedrele de coordinatie si secventa de impachetare
 - Vizualizarea in plan vertical a impachetarii compacte a atomilor de S si Me cu secventa de impachetare AbC
 - Vizualizarea in plan vertical a impachetarii schematice a atomilor de S si Me cu secventa de impachetare AbC

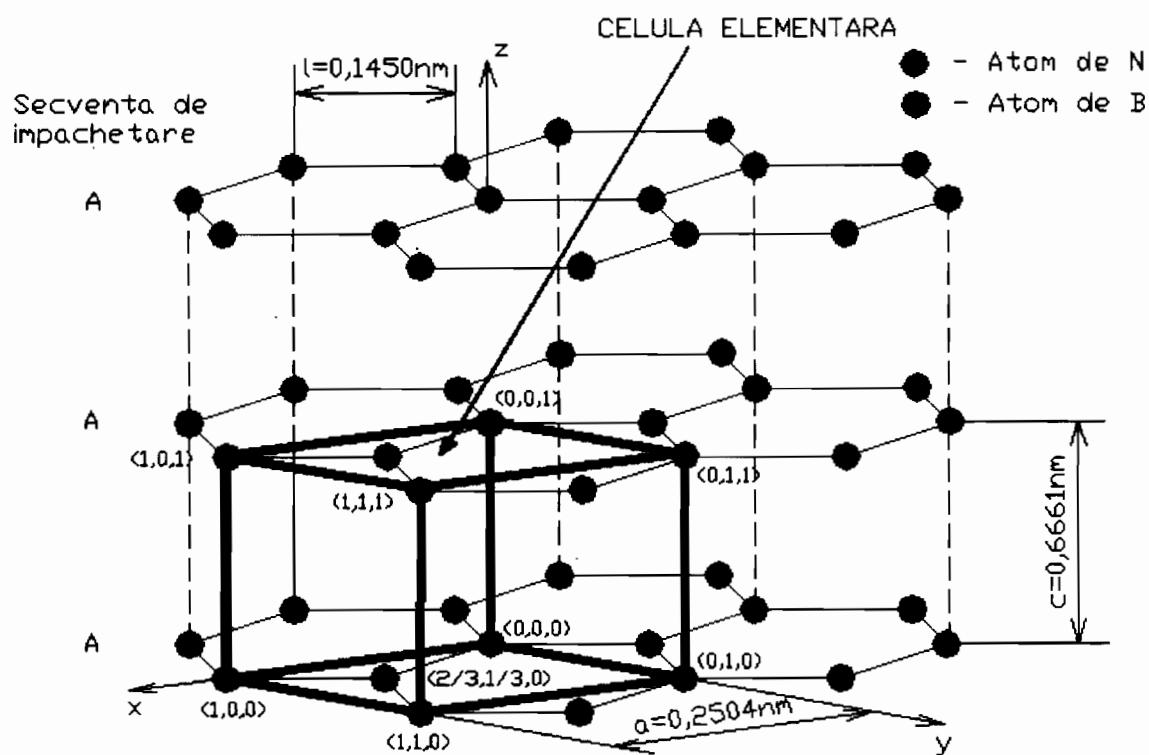
**Figura 9-a**

Localizarea probabila a metalului dopant ($Me=Ag; Cu; Ti, etc.$) in structura 2H-MeS₂ (respectiv intre 2 straturi de sulfale 2H-WS₂ sau 2H-MoS₂)

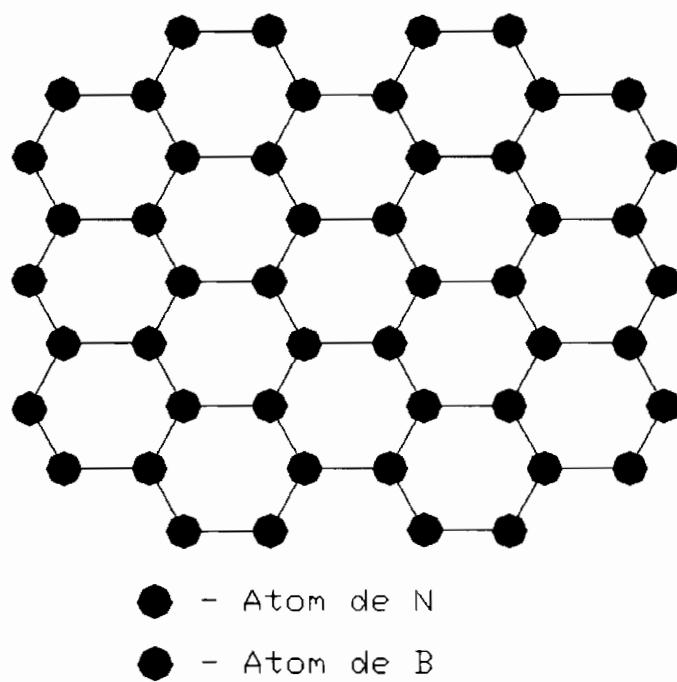
**Figura 9-b**

Localizarea metalului dopant ($Me=Ag; Cu; Ti, etc.$) in structura h-BN

Ghe

**Figura 10-a**

Schema structurala spatiala pentru nitrura de bor hexagonal (*h-BN*), cu impachetare AA AA

**Figura 10-b**

Schema structurala in plan orizontal pentru nitrura de bor hexagonal (*h-BN*), cu impachetare AA AA

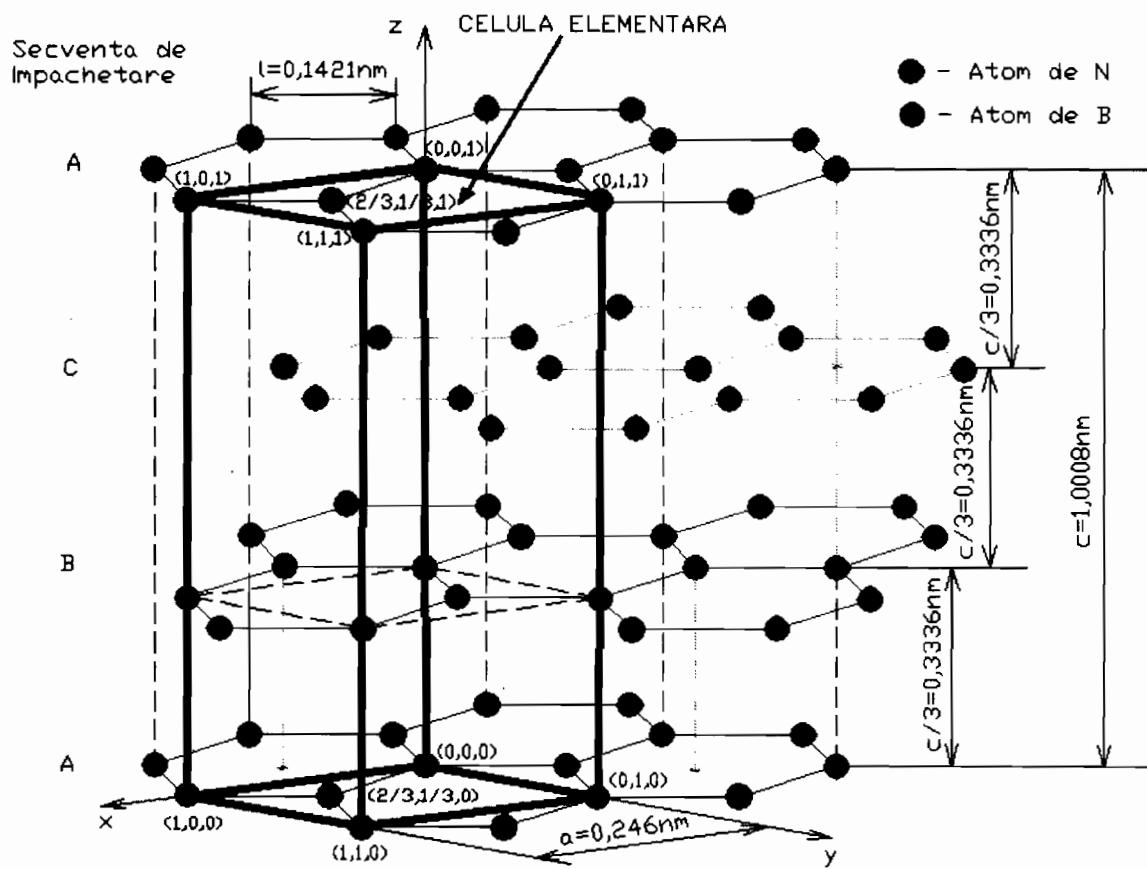


Figura 10-c
Schema structurala spatiala pentru nitrura de bor hexagonală (*h-BN*), cu impachetare AB AB

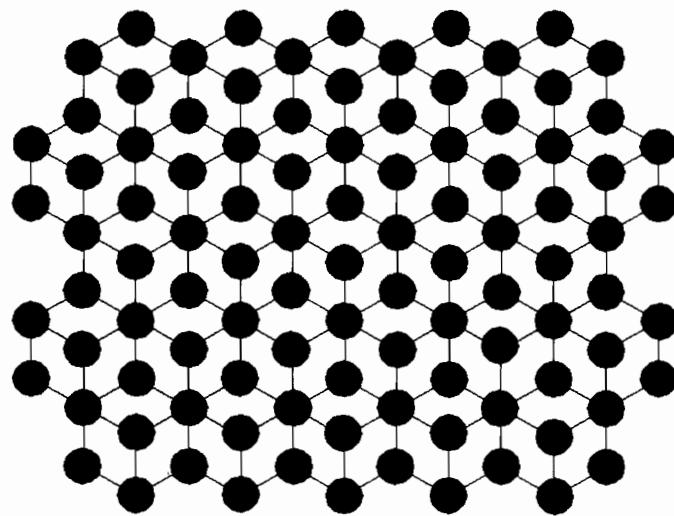


Fig 10-d
Schema structurala in plan orizontal pentru nitrura de bor hexagonală (*h-BN*),
cu impachetare ABC ABC

Stef