



(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.NUCȘOARA NR.6, BL.42, SC.E, ET.1,
AP.70, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO

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

(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 compoziție 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:

- $WS_2 + MoS_2 + Me$;
- $WS_2 + hBN + Me$;
- $MoS_2 + hBN + Me$;
- $(WS_2 + MoS_2) + hBN + Me$, 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, B_4C , AlN sau altele asemenea, realizate sub forma unui strat subțire unic cu $g_{ssu} < 10 \mu m$ sau strat gros unic $g_{gsu} > 10 \mu m$ cu compoziție graduală sau constantă de tipul:
 - $W_xMo_{1-x}S_y (WS_2 + MoS_2 + Me)$,
 - $W_xB_{1-x}S_yN_{1-y} (WS_2 + hBN + Me)$,
 - $Mo_xB_{1-x}S_yN_{1-y} (MoS_2 + hBN + Me)$,
 - $W_xMo_yB_{1-x-y}S_zN_{1-z} [(WS_2 + MoS_2) + hBN + Me]$, 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 matrită, 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 ambiant, 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



**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 variatia liniara (graduala sau constanta) a concentratiei materialelor componente in structura stratului unic, si la metodele sau procedeele de realizare cu aceste materiale a acoperirilor lubrifiante uscate cu proprietati tribologice imbunatatite (coeficient de frecare; rezistenta la uzura; stabilitate termica si chimica), pentru cuplele 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 Vaporii (*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 Vaporii Ionizati (*Ionized PVD*) ce contine **procedee** precum:

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

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENTII SI MARCI Cerere de brevet de inventie Nr. <u>a 2012 01073</u> Data depozit <u>2.8.12.2012</u>
--

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*).

Thermal Spray Deposition - TSD). ce 5 surse depunerea acestor materiale ca straturi multiple cu grosime totală de până la 10 000 μm .

Conform invenției, cu cele 4 categorii de materiale lubrifiante uscate și complexe, ce fac obiectul invenției: **A)** $\text{WS}_2 + \text{MoS}_2 + \text{Me}$ ($\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_y$); **B)** $\text{WS}_2 + \text{hBN} + \text{Me}$ ($\text{W}_x\text{B}_{1-x}\text{S}_y\text{N}_{1-y}$); **C)** $\text{MoS}_2 + \text{hBN} + \text{Me}$ ($\text{Mo}_x\text{B}_{1-x}\text{S}_y\text{N}_{1-y}$); **D)** $(\text{WS}_2 + \text{MoS}_2) + \text{hBN} + \text{Me}$ ($\text{W}_x\text{Mo}_y\text{B}_{1-x-y}\text{S}_z\text{N}_{1-z}$) și funcție de metodele și procedeele de realizare a acoperirilor lubrifiante uscate (*Dry Lubricant Coatings*) graduale prezentate anterior, se pot realiza 12 tipuri de straturi subțiri/groase cu compoziție constantă sau graduală, sub forma de:

1. strat subțire complex și compozit din: **A)** $\text{WS}_2 + \text{MoS}_2 + \text{Me}$ ($\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_y$); **B)** $\text{WS}_2 + \text{hBN} + \text{Me}$ ($\text{W}_x\text{B}_{1-x}\text{S}_y\text{N}_{1-y}$); **C)** $\text{MoS}_2 + \text{hBN} + \text{Me}$ ($\text{Mo}_x\text{B}_{1-x}\text{S}_y\text{N}_{1-y}$), cu compoziție constantă din 3 materiale (asa cum se prezintă ca exemplu în Figurile 1-a ...f) și grosime de 0,6-6 μm , realizat din 2 materiale lubrifiante de bază (WS_2 și MoS_2 ; WS_2 și hBN ; MoS_2 și hBN) și a unui metal/compus metalic (Ti ; Ni ; Ag ; Al ; Cu ; Zn ; Pb ; Cu ; TiN ; TiC , etc.), folosind metodele de depunere în vid, sau în atmosfera deschisă.
2. strat subțire complex și compozit din $(\text{WS}_2 + \text{MoS}_2) + \text{hBN} + \text{Me}$ ($\text{W}_x\text{Mo}_y\text{B}_{1-x-y}\text{S}_z\text{N}_{1-z}$) cu compoziție constantă din 4 materiale (asa cum se prezintă ca exemplu în Figurile 3-a; b) și grosime de 0,6-6 μm , realizat din 3 materiale lubrifiante de bază (WS_2 ; MoS_2 și hBN), dopate cu un metal (Ti ; Ni ; Ag ; Al ; Cu ; Zn ; Pb ; Cu , etc.), folosind metodele de depunere în vid (tip PVD sau IPVD), sau în atmosfera deschisă.
3. strat subțire complex și compozit din: **A)** $\text{WS}_2 + \text{MoS}_2 + \text{Me}$ ($\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_y$); **B)** $\text{WS}_2 + \text{hBN} + \text{Me}$ ($\text{W}_x\text{B}_{1-x}\text{S}_y\text{N}_{1-y}$); **C)** $\text{MoS}_2 + \text{hBN} + \text{Me}$ ($\text{Mo}_x\text{B}_{1-x}\text{S}_y\text{N}_{1-y}$), cu compoziție graduală din 3 materiale (asa cum se prezintă ca exemplu în Figurile: 2-a ...f) și grosime de 0,6-6 μm , realizat din tinte de pulverizare a 2 materiale lubrifiante de bază (WS_2 și MoS_2 ; WS_2 și hBN ; MoS_2 și hBN) și a unui metal/compus metalic (Ti ; Ni ; Ag ; Al ; Cu ; Zn ; Pb ; Cu ; TiN ; TiC , etc.), folosind metodele de depunere în vid, tip PVD sau IPVD, prezentate anterior.
4. strat subțire complex și compozit din $(\text{WS}_2 + \text{MoS}_2) + \text{hBN} + \text{Me}$ ($\text{W}_x\text{Mo}_y\text{B}_{1-x-y}\text{S}_z\text{N}_{1-z}$) cu compoziție graduală din 4 materiale (asa cum se prezintă ca exemplu în Figurile 4-a ...d) și grosime de 0,6-6 μm , realizat din tinte de pulverizare a 3 materiale lubrifiante de bază (WS_2 ; MoS_2 și hBN), și a unui metal/compus metalic (Ti ; Ni ; Ag ; Al ; Cu ; Zn ; Pb ; Cu ; TiN ; TiC , etc.), folosind metodele de depunere în vid, tip PVD sau IPVD.
5. strat subțire complex și compozit din pulberi nanometrice de: **A)** $\text{WS}_2 + \text{MoS}_2 + \text{Me}$ ($\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_y$); **B)** $\text{WS}_2 + \text{hBN} + \text{Me}$ ($\text{W}_x\text{B}_{1-x}\text{S}_y\text{N}_{1-y}$); **C)** $\text{MoS}_2 + \text{hBN} + \text{Me}$ ($\text{Mo}_x\text{B}_{1-x}\text{S}_y\text{N}_{1-y}$), cu compoziție constantă din 3 materiale (asa cum se prezintă ca exemplu în Figurile: 1-a ...f) și grosime totală de 0,6-6 μm , realizat din pulberi nanometrice a 2 materiale lubrifiante de bază (WS_2 și MoS_2 ; WS_2 și hBN ; MoS_2 și hBN) și a unui metal (Ti ; Ni ; Ag ; Al ; Cu ; Zn ; Pb ; Cu , etc.), folosind metodele mecanice clasice de depunere în atmosfera deschisă, prezentate anterior.
6. strat subțire complex și compozit din $(\text{WS}_2 + \text{MoS}_2) + \text{hBN} + \text{Me}$ ($\text{W}_x\text{Mo}_y\text{B}_{1-x-y}\text{S}_z\text{N}_{1-z}$) cu compoziție constantă din 4 materiale (asa cum se prezintă ca exemplu în Figurile 3-a; b) și grosime de 0,6-6 μm , realizat din pulberi nanometrice a 3 materiale lubrifiante de bază (WS_2 ; MoS_2 și hBN) și a unui metal/compus metalic (Ti ; Ni ; Ag ; Al ; Cu ; Zn ; Pb ; Cu ; TiN ; TiC , etc.), folosind metodele mecanice clasice de depunere în atmosfera deschisă, prezentate anterior.
7. strat subțire/gros complex și compozit din pulberi nanometrice de: **A)** $\text{WS}_2 + \text{MoS}_2 + \text{Me}$ ($\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_y$); **B)** $\text{WS}_2 + \text{hBN} + \text{Me}$ ($\text{W}_x\text{B}_{1-x}\text{S}_y\text{N}_{1-y}$); **C)** $\text{MoS}_2 + \text{hBN} + \text{Me}$ ($\text{Mo}_x\text{B}_{1-x}\text{S}_y\text{N}_{1-y}$), cu compoziție constantă din 3 materiale (asa cum se prezintă ca exemplu în Figurile: 1-a ...f) și grosime de 0,6-200 μm , realizat din pulberi nanometrice a 2 materiale lubrifiante de bază (WS_2 și MoS_2 ; WS_2 și hBN ; MoS_2 și hBN) și a unui metal (Ti ; Ni ; Ag ; Al ; Cu ; Zn ; Pb ; Cu , etc.), folosind metoda APCPPD.
8. strat subțire complex și compozit din $(\text{WS}_2 + \text{MoS}_2) + \text{hBN} + \text{Me}$ ($\text{W}_x\text{Mo}_y\text{B}_{1-x-y}\text{S}_z\text{N}_{1-z}$) cu compoziție constantă din 4 materiale (asa cum se prezintă ca exemplu în Figurile 3-a; b) și 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 compozitie 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 , 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 compozitie 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 compozitie 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 compozitie 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 realizate conform inventiei se adreseaza in primul rand componentelor din industriile: auto, aerospaciala 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 hexagonala- 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-uscalt; 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 cuplelor 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-chimica în vid din faza de vapori, 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 pulberi cu dimensiuni nanometrice (*în acord de exemplu cu recomandările producătorilor de pulberi nanometrice din WS₂; MoS₂ și hBN-divizia Lower Friction - ca parte a companiei M. K. Impex Corp - Canada*), prin:
 - A. presare mecanică a pulberii pe piesa de acoperit folosind:
 - a) presarea unei paste din pulbere amestecată 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 tumbler*);
 - 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 cunoaște ca materialele constituente de bază (WS₂; MoS₂ și hBN), ale materialelor lubrifiante, uscate și complexe, ce fac obiectul invenției, sunt prezentate de mult timp în literatura de specialitate, dar sunt încă studiate și astăzi și au largi utilizări, în principal ca materiale lubrifiante uscate, singulare.

De asemenea se cunoaște ca cele 2 materiale lubrifiante de bază (WS₂ și MoS₂) din compoziția materialelor lubrifiante uscate și complexe de top, ce fac obiectul invenției, au o structură cristalină în straturi atomice lamelare tip S-Mo/W-S (*structura tip "sandwich"*), cu legături chimice puternice de tip covalent între atomii aceluiași strat atomic (*de metal sau de S*) și între straturile adiacente atomice (S-Mo/W), dar legături slabe de tip van der Waals între straturile moleculare adiacente (*vezi Figura 6-a*).

Legătura slabă de tip van der Waals dintre straturile moleculare, ce permite alunecarea ușoară a straturilor moleculare între ele, este o caracteristică specifică materialelor lubrifiante uscate, din care în afara materialelor precizate anterior (WS₂ și MoS₂) mai fac parte și celelalte "dichalcogenide" ale metalelor tranzitoriale (*Transition Metal Dichalcogenides -TMD*), cu formula generală MeX₂ (*unde Me este: molibdenul-Mo; wolframul-W; niobiul-Nb iar X este: sulfur-S; seleniul-Se; teluriiu-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 Centrat (HC)**, cu formarea de goluri de tip B sau de tip C, așa cum se prezintă în **Figura 5-a**, în care este prezentat un strat atomic de sulf (*cau strat de început al cristalinului 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 împachetare/ stivuire cât mai compactă a următorului strat atomic de Me acesta se poate așeza fie pe goluri de tip B (*cu denumirea de strat B*) fie pe goluri de tip C (*cu denumirea de strat C*), iar următorul strat atomic de S din structura stratului molecular, urmând aceleași reguli de împachetare compactă, va avea atomii de S dispusi similar cu primul strat atomic de S, sau pe direcția axei golurilor neocupate de atomii de Me.

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

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

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

ML

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:

- a) Trigonal Prismatic (*specific politipurilor 2H-WS₂/MoS₂ si 3R-WS₂/MoS₂*), asa cum se prezinta in **Figura 6-b**, ce corespunde **impachetarii tip AbA**;
- b) Trigonal Antiprismatic/Octaedral (*specific politipului 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_I; 4Hd_{II}; 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_000000000349/03....

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:

- a) Structura cristalina tip Hexagon Centrat (HC), ce contine: unitati piramidale 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);
- 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);
- c) Impachetare tip **AbA BaB** = Hexagonal Close-Packing -vezi Fig. 6-a; 10-c si 6-d;
- 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**;
- e) Posibilitati de realizare pe cale artificiala, dar si din minerale naturale (Tungstenit, respectiv Molibdenit).

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

- A) forma alotropa instabila 3R-WS₂/ 3R-MoS₂ (care prin incalzire se transforma in politipul 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**).
- B) 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 hexagonala compacta (HCP), tip AbA.

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

del

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

Schemele structurale pentru MoS_2 si WS_2 (din figurile 6-a ... f) sunt similare (*difera foarte putin numai constantele de retea*) si au ca principal ca referinta lucrarile:

1. Datele tehnice pentru MoS_2 si Grafit-publicate de compania Dynamic Coating Inc.;
2. Properties of MoS_2 , publicat de Climax Molybdenum Company-USA;
3. MoS_2 -Ti Composite Film Having (002) Orientation and Low Ti Content-Ferhat Bülbül si İhsan Efeoglu;
4. Growth, structure and tribological behaviour of atomic layer-deposited tungsten disulphide solid lubricant coatings with applications to MEMS-T.W. Scharf si altii;
5. Tribological Properties of Composite Multilayer Coatings - D. W. Gebretsadik;
6. Fundamental Aspects of the Electronic Structure, Material Properties and Lubrication Performance of Sputtered MoS_2 Films-Paul D. Fleischauer;
7. Electronic structure of layer type tungsten metal dichalcogenides WX_2 (X=S, Se) using Compton spectroscopy: Theory and Experiment-Gunjan Arora si altii;
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 si 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.uio.no/./Kap5_Spherepacking_1;
12. Structures of simple inorganic solids - University of Oxford, de pe site-ul: www.chem.ox.ac.uk/./structure...solids/Str...

Se cunoaste din literatura de specialitate ca utilizarea singulara a celui mai cunoscut si totodata si cel mai folosit material lubrifiant uscat (MoS_2), procurabil sub forma de tinte de pulverizare, pentru depunere in vid prin metode tip PVD sau IPVD sau sub forma de pulberi cu dimensiuni nanometrice (8-100 nm), pentru depunere in atmosfera deschisa prin metode clasice (*antrenarea pulberii cu jet de aer comprimat sau prin spraziere; presare mecanica a pulberii sub forma de pasta cu alcool, sau prin vibratie si rotire a pulberii si pieselor cu un vibrator*), prezinta urmatoarele caracteristici:

- coeficient de frecare $CF < 0,1$, dar puternic influenat de vaporii de apa din mediul de lucru (*de umezeala*), care-i asigura proprietatile lubrifiante;
- temperatura uzuala de lucru: $-185^\circ\text{C} \dots 350^\circ\text{C}$ pentru atmosfera normala si $-185^\circ\text{C} \dots 1100^\circ\text{C}$ in vid;
- sarcina maxima de apasare: 250.000 psi (*ASTM 262S B*);
- duritate pe scara Mohs: 1-1,5;
- caracter de dielectric sau de semiconductor deoarece in structura sa nu sunt electroni liberi;
- coeficientul de frecare descreste cand sarcina de apasare creste, sau cand vidul se imbunatateste,
- coeficientul de frecare nu este dependent de dimensiunea particulelor de pulbere utilizata.

Cercetari recente au demonstrat ca prin cocurarea acestui material cu metale (*Au, Ag, Ni, Ti, etc.*) in proportii corecte caracteristicile tribologice ale acestui material (*rezistenta la uzura si coeficientul de frecare*), ca si aderenta la substratul metalic se imbunatatesc, asa cum se prezinta in articolele:

- MoS_2 -Ti Composite Film Having (002) Orientation and Low Ti Content - Ferhat Bülbül si İhsan Efeoglu;
- A study of the structural and mechanical properties of Ti- MoS_2 coatings deposited by closed field unbalanced magnetron sputter ion plating - V. Rigatto, si altii;
- MOST low friction coating for gear application-R.I. Ariaro si altii.

[Signature]

Si prin produsul comercial MoST ($\text{MoS}_2 + \text{Ti}$), brevetat de compania Teer Coating Ltd. (vezi brevet GB2303380 din 19.02.1997-*Methods for Deposition of Molybdenum Sulphide with Titanium*) se demonstreaza ca prin adaugarea intr-o anumita proportie a Ti, noul produs ($\text{MoS}_2 + \text{Ti}$) 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 antifricțiune din nanopulberi de WS_2 (92-98%) si Ag (2-8%), cu proprietati tribologice imbunatatite.

Imbunatatirea proprietatilor tribologice prezentate anterior pentru produsul $\text{MoS}_2 + \text{Ti}$ se datoreaza faptului ca atomii de Ti se interpun intre atomii de Sulf a doua planuri adiacente (intre care exista legaturi slabe 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 Grafitolui.

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 (Dxg) de $2''/4''/6'' \times 0,125''/0,25''$, 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 imbunatatesc, asa cum se arata de X.H. Zhenga 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 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 navele aerospatiale, 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 compozitia 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 (α -BN) sau sub forma cristalina (mai des utilizata). El se intalneste in practica sub 4 forme/faze cristaline (stari polimorfe), ce depind de metoda si parametrii tehnologici de realizare:

1. Nitrura de bor hexagonala-hBN/HBN, cunoscuta si ca α -BN sau g-BN (graphitic BN), ce corespunde structurii grafitului (starea polimorfa α -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 dispusi intr-o retea hexagonala de B_3N_3 ,

in care hibridizarea tip sp^2 a orbitalilor atomici asigura legaturi covalente puternice in acelasi plan (*intre atomii vecini de B si N*), asa cum se prezinta in Schema structurala planara (*in plan orizontal*) a hBN din Figura 10-b si cu succesiunea de impachetare a straturilor de tipul AA'AA'..., intre care exista forte slabe de tip van der Waals, asa cum se prezinta in Figurile 10-a (*Schema structurala spatiala a hBN*). In contrast cu grafitul care este inalt conductiv electric, hBN este un material izolant si are: conductivitate termica foarte buna; stabilitate chimica excelenta; temperatura de topire foarte mare (2973°C); coeficient scazut la dilatarea termica si excelente posibilitati de dopare de tip n sau p.

Nitrura de bor slab cristalizata (*Turbostatic Boron Nitride-tBN*) este o modificare instabila a hBN prin transformarea structurii unidimensionale a hBN (*prin sinterizarea fara presiune*), in structura bidimensionala, ceea ce duce la marirea spatiilor dintre straturile stivuite pe axa c, cu 3-4 % fata de ordinea perfecta, intalnita la hBN.

2. Nitrura de bor cubica c-BN, cunoscuta si ca β -BN, corespunde diamantului, este o faza de echilibru, dar mai putin stabila decat h-BN si are o structura cristalina de tip sfalerit (*sphalerite cristal structure- din grupa spatiala $Fd\bar{3}m$, caracteristica diamantului*), cu retea spatiala cu legaturi covalente intre atomii de B si N, cerute de hibridizarea sp^3 si cu succesiunea de impachetare a straturilor de tipul ABC ABC asa cum se prezinta in Figura 10-c; d. Nitrura de bor cubica se obtine prin presarea/comprimarea hBN la presiuni si temperaturi foarte mari (5-18 GPa, respectiv $1730-3230^\circ\text{C}$), dar poate fi obtinuta si prin metode tip PVD/CVD cu anumiti parametri tehnologici.
3. Nitrura de bor de tip wurzit wBN (*wurtzite BN form VI, cu atomii de B si N grupati intr-un tetraedru*), nu este o faza de echilibru, corespunde politipului $2H'$ -BN cu impachetarea straturilor hexagonale in succesiunea AB'AB.... si este o forma rara de nitrura de bor ce corespunde unei forme polimorfe rare de carbon (*londasleite*). Nitrura de bor de tip wurzit se obtine prin presarea/comprimarea hBN la presiuni statice mari si temperaturi de cca. 1700°C .
4. Nitrura de bor de tip romboidal (rBN) are retea cristalina similara cu a grafitului romboidal, nu este o faza de echilibru (*stabila*), si corespunde politipului $3R$ -BN, cu succesiunea de impachetare a straturilor de tipul ABC ABC...

Structurile polimorfe hBN si wBN sunt caracterizate de legaturi sp^2 si fac parte din categoria polimorfilor cu densitate scazuta ($2,34\text{ g/cm}^3$, respectiv $2,2\text{ g/cm}^3$) si duritate scazuta (10 GPa), in timp ce structurile polimorfe cBN si rBN sunt caracterizate de legaturi sp^3 si fac parte din categoria polimorfilor cu densitate mare ($3,49\text{ g/cm}^3$, respectiv $3,45\text{ g/cm}^3$) si duritate mare ($40-60\text{ GPa}$), intocmai ca si structurile polimorfe ale carbonului.

Schema structurala pentru nitrura de bor hexagonala (h-BN) seamana perfect cu structura cristalina a grafitului-C, care este de tip hexagonal, fiind o structura tipic lamelara si planara si este prezentata in Figura 10-a si 10-b.

Nitrura de bor hexagonala (hBN) este un lubrifiant solid, sintetic ce prezinta calitati lubrifiante bune la temperaturi ridicate, precum si o stabilitate chimica si termica foarte buna (*pana la 1000°C oxidarea este neglijabila*). Este inert chimic, rezista la atacul materialelor topite de tipul metalelor, oxizilor, sticlei si serurilor topite. Coeficientul de frecare in aer este de 0,2-0,3 pana la peste 700°C .

hBN denumit si grafit alb (*White Graphite*) are ca si grafitul o structura cristalina lamelara (*de tip "sandwich"*), cu straturi planare in care atomii de carbon si de azot (*intre care se stabilesc legaturi covalente puternice*), sunt asezati intr-o retea hexagonala cu latura de $1,45\text{\AA}$ (*constanta de retea -a*), iar straturile planare sunt distantate cu $6,661\text{\AA}$ (*constanta de retea -c*), asa cum se prezinta in Figura 10-a si c.

hBN este un inlocuitor al grafitului atunci cand conductivitatea electrica si reactivitatea chimica a acestuia ridica probleme. In plus fata de grafit, hBN asigura un coeficient de frecare redus in lipsa moleculelor de apa sau gaz ceea ce-l face potrivit pentru a fi utilizat in vid, dar il depaseste pe acesta din urma.

Nitrura de bor hexagonala (hBN) nu reactioneaza cu umezeala precum WS_2 si MoS_2 .

Nitrura de bor hexagonala (hBN) este disponibila comercial sub forma de:

- tinte de pulverizare cu dimensiuni ($D \times g$) de: $2''/4''/6'' \times 0,125''/0,250''$
- pulberi cu dimensiuni micrometrice ($0,5-10 \text{ micrometri}$) sau nanometrice ($70-137 \text{ nm}$).

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

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 pulberi 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 navele aerospatiale, 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 componentele militare ale armamentului de tragere (*gloante, tevilor 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 compozitie fixa sau graduala, intercalare perfecta (*fara dislocatii sau goluri*) a retelelor cristaline si cumulara sinergica a proprietatilor materialelor constituinte in noul material complex.

Metalul (Ti ; Ni , Ag ; Al , Cu , Zn , Pb , *etc.*) din compozitia materialului complex ce face obiectul inventiei are rol de material dopant (*concentratia sa fiind intre 0 % si 30,33% din compozitia materialelor lubrifiante uscate si complexe realizate*) 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 compozitia 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 pulberi 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 adiacent 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. Fleischauer: "Fundamental Aspects of the Electronic Structure, Materials Properties, and Lubrication Performance of Sputtered MoS_2 Films".

Metalul dopant din compozitia 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 WS_2 -Ag composite films deposited by RF magnetron sputtering"-X.H. Zhenga 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, așa cum se prezintă în Figura 5-5 (vezi și articolul "Intercalation compounds of graphite", de M.S. Dresselhaus și G. Dresselhaus).

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

- a) tinte de pulverizare (*disponibile comercial spre exemplu la compania J. F. Lesker*), atunci când pentru realizarea materialelor lubrifiante, uscate și complexe se folosesc metodele tip PVD sau IPVD.
- b) pulberi micrometrice (*disponibile comercial la firmele ce folosesc metodele Thermal Spray sau CGDS*), atunci când se folosește metoda CGDS.
- c) pulberi nanometrice (*recent disponibile comercial la firme din USA, China, Israel, Germania, etc.*), atunci când se folosește metoda APCPPD.

Pulberile nanometrice din metale pure sau din diferiți compusi metalici), ce se utilizează potrivit invenției ca material dopant în cazul utilizării metodei APCPPD, sunt produse în prezent prin: metode plasmă chimică; reducerea fluxurilor de gaze; sinteza la temperatură joasă, încălzirea rapidă a sărurilor organice; metode bazate pe tehnologia plasmă și evaporare urmată de procese de condensare.

La utilizarea materialelor de acoperire sub forma de tinte de pulverizare (*disponibile comercial*), procesul de acoperire se desfășoară în vid, folosind metode tip **Physical Vapor Deposition (PVD)** precum: Pulverizarea magnetron în cc; cc pulsat RF; Evaporarea catodică în arc electric, Ablatie laser clasică, etc., sau **Ionised Physical Vapor Deposition (IPVD)** precum: Pulverizarea Magnetron în Impuls de Mare Putere, Evaporare prin ablatie laser în impuls de mare putere și durată mică (*femtosecunde*), Evaporarea în Arc Catodic, etc.

Pulverizarea de tip magnetron este metoda cea mai potrivită pentru depunerea simultană, în concentrațiile dorite și cu o aderență îmbunătățită la substrat a lubrifianților uscați, precum: WS_2 , MoS_2 , hBN (*mai bună decât în cazul acoperirilor clasice din pulbere nanometrică, utilizată până în prezent*).

Pulverizarea magnetron cu ionizare (*Ionized Magnetron Sputtering*) este o metoda nouă de pulverizare magnetron ce utilizează pentru producerea materialului ionizat un magnetron clasic (*Catod de pulverizare Penning*) și o sursă de putere în impuls (*High Power Impulse Magnetron Sputtering*) și datorită gradului foarte înalt de ionizare al materialului de depunere (*peste 90%*) asigură, față de pulverizarea magnetron standard, realizarea de pelicule dense (*fără porozitate*) și cu aderență îmbunătățită la substrat.

Pentru refacerea compoziției stoechiometrice a tintelor din hBN, respectiv din WS_2 sau MoS_2 se poate utiliza un proces de tip reactiv, prin adăugarea gazului reactiv N_2 , respectiv H_2S – hidrogen sulfurat (*gaz care ridică însă probleme mari de coroziune și toxicitate și nu este indicat să fie folosit atunci când se dorește un proces de depunere ecologică*).

În acord cu ultimele studii și cercetări publicate, din tinta de pulverizare hBN se pot obține straturi subțiri atât de tipul cBN cât și de tipul hBN.

Peliclele de tipul cBN se pot obține doar când tensiunea negativă de polarizare a substratului în descărcarea magnetron de tip reactiv (*în atmosfera de Ar și N_2*) este suficient de scăzută. Pentru realizarea straturilor subțiri de tipul cBN sau hBN se poate utiliza și pulverizarea magnetron de tip reactiv, cu utilizarea întregii de pulverizare din Bor (B) și a amoniacului (NH_3) drept gaz reactiv.

Față de soluțiile cunoscute de acoperire a pieselor metalice numai cu **straturi subțiri lubrifiante și antiuzura, uscate, simple** (*straturi subțiri unice/monostraturi, cu $g_{su} < 10 \mu m$*), realizate din unul din cele 3 materiale lubrifiante de top (WS_2 , MoS_2 , hBN), folosind metodele tip PVD sau IPVD, potrivit invenției se asigură acoperirea pieselor metalice cu straturi lubrifiante și antiuzura uscate și complexe (*straturi subțiri unice graduale, cu $g_{ssm} < 10 \mu m$*), folosind tot metodele de depunere tip PVD sau IPVD, dar caracterizate prin aceea că straturile subțiri sunt realizate din: 3 materiale, cu compoziție constantă – conform Figurii 1-a ... f; 4 materiale cu compoziție constantă – conform Figurii 5-a-b; 4 materiale cu compoziție graduală – conform Figurii 2-a ... f; 4 materiale cu compoziție graduală – conform Figurii 4 - a ... d.

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

16

A

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 WS_2 , sau a MoS_2 , elimina dificultatile 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 H_2S 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:** WS_2+MoS_2+Me ; **B:** $WS_2+hBN+Me$; **C:** $MoS_2+hBN+Me$; **D:** $WS_2+MoS_2+hBN+Me$), sunt in acord cu recomandarile producatorului de pulberi nanometrice din WS_2 ; MoS_2 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 WS_2 a componentelor aeronautice, cu denumirea comerciala de DICRONITE-DL-5 (www.dicronite.com), sau pentru realizarea acoperirilor lubrifiante cu Grafite-C/ Bisulfura de molibden- MoS_2 / Bisulfura de tungsten- WS_2 , 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 ideala pentru depunerea: materialelor sensibile la temperatura (*materiale amorfe 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 ajutorul 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 compozite (*metal-metal ca de exemplu Cu-W; metal-carburi, ca de exemplu Al - SiC; metal-oxizi, ca de exemplu Al - Al_2O_3*) 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 concurenta "Thermal Spray":

- Nu se produce oxidarea pulberii nici in timpul transportului si nici in timpul depunerii;
- Proprietatile originale ale pulberii se transfera acoperirii;
- Exista posibilitatea depunerii materialelor sensibile la oxygen;
- Se pot obtine acoperiri cu densitate inalta / Porozitate scazuta (*<0,5%*);
- Pregatirea suprafetei inaintea acoperirii este minima;
- 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 trai fi necesari 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 CCSDS 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 plasmelor 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: Plasma & Surface GmbH; Plasmatec GmbH si Reinhausen Plasma GmbH.

Dispozitivul de productie a plasmelor (*Plasma torch/plasma nozzle*) si de alimentare cu pulbere nanometrica este descris in Brevetul nr. US 6.800.336 B1 din 5. Octombrie 2004, autor Förnsel si altii.

Avantajele acestei noi tehnologii fata de tehnologia concurenta Therman 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 scazuta (*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 nanometrice decat al pulberilor micrometrice, dar pe masura dezvoltarii tehnologiilor de productie a pulberilor nanometrice 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 metale 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. aderența la substraturile metalice a celor 3 materiale de baza este mult mai redusa decat aderența la substraturile metalice a materialului complex;
4. grosimile maxime pentru peliculele din WS_2 , MoS_2 si hBN , realizate din pulberi nanometrice prin metodele clasice de acoperire sunt limitate la 0,5 micrometri;
5. aderența la substraturile metalice nu este totusi foarte ridicata si de aceea durata de viata a acestor acoperiri este limitata.

Potrivit inventiei, pentru realizarea acoperirilor lubrifiante 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 vid metode tip "Physical Vapor Deposition- PVD" sau Ionized PVD*) din materiale solide sub forma de tinte de pulverizare, dar si metode clasice de depunere in atmosfera deschisa (*la presiune atmosferica*), din materiale sub forma de pulberi nanometrice, folosind metode clasice de depunere din pulberi cu dimensiuni nanometrice (*in acord cu recomandarile producatorului de pulberi nanometrice 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 si utilizata 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 WS_2 ; MoS_2 ; hBN si Metal;
- metoda "Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition", pentru realizarea noilor materiale din pulberi nanometrice de WS_2 ; MoS_2 ; hBN si Metal.

Toate metodele de depunere la presiune atmosferica din pulberi nanometrice (APCPD) sau din pulberi micrometrice (TS si CGDSD) nu au fost inca utilizate pentru realizarea acoperirilor lubrifiante uscate, multiistrat, 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** ($g_{ssu} < 10 \mu m$), 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 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 $200 \mu m$.

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

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

Cele 4 materiale lubrifiante si complexe, realizate 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

fil

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 uzura; 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 realizarea 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 compozitie constanta din 3 sau 4 materiale (*asa cum se prezinta ca exemplu in Figurile 1-a..f; 3-a; b*), respectiv cu compozitie 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 compozitie constanta sau graduala au o structura cristalina cvasi-pefecta (*fara defecte: goluri, incluziuni, etc.*).

Utilizarea straturilor subtiri unice cu compozitie graduala asigura cumulara sinergica a proprietatilor materialelor constituate, 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 compozitie 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 compozitii, 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 compozitie de strat unic (*cu compozitie constanta sau cu compozitie 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 compozitie 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 cc, astfel incat compozitia 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 cc*), 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 *magnetron*), 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 tinte 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 compozitie 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 cc, astfel incat compozitia 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 magnetroane*), 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 tinte de pulverizare si de rata de pulverizare a acestuia, dar si cu posibilitati de asigurare a unei rate liniare de crestere/descrere a puterii, pentru a se asigura realizarea de straturi subtiri cu compozitii graduale.

3. **Material lubrifiant uscat si complex, tip strat unic cu compozitie constanta din WS₂+hBN+Ti si grosime totala (g) 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-plasma.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 compozitie constanta din WS₂+hBN+Ti si grosime totala (g) 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-CGDSD".

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)** 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; B_4C ; AlN, etc; are o structura de strat unic (*monostrat*) complex cu compozitie 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 pulsata; c) RF*; **2.** *Pulverizarea Magnetron Reactiva, in: a) cc; b) cc pulsata; 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 (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; B_4C ; AlN, etc; are o structura de strat unic (*monostrat*) complex cu compozitie 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 pulsata; c) RF*; **2.** *Pulverizarea Magnetron Reactiva, in: a) cc; b) cc pulsata; 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)** 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; B_4C ; AlN, etc; are o structura de strat unic (*monostrat*) complex cu compozitie 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 pulsata; c) RF*; **2.** *Pulverizarea Magnetron Reactiva, in: a) cc; b) cc pulsata; 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 (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; B_4C ; AlN, etc; are o structura de strat unic (*monostrat*) complex cu compozitie 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 pulsata; c) RF*; **2.** *Pulverizarea Magnetron Reactiva, in: a) cc; b) cc pulsata; 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)** 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; B_4C ; AlN, etc; are o structura de strat unic (*monostrat*) complex cu compozitie 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 constituinte sub forma de pulbere nanometrica in compozitie 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/liant (*powder coating by buffing with paste from alcohol/binder and powder*);
 - b) vibrarea si retirea cu un vibrator a pulberilor si a pieselor (*powders coating with vibratory tumbler*).
2. Suflarea pulberilor nanometrice pe presa de acoperit 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; B_4C ; AlN, etc; are o structura de strat unic (*monostrat*) complex cu compozitie 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 constituinte sub forma de pulbere nanometrica in compozitie 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, ce au fost prezentate anterior (*republicarea 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; B_4C ; AlN, etc; are o structura de strat unic (*monostrat*) complex cu compozitie 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 constituinte sub forma de pulbere nanometrica in compozitie 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; B_4C ; AlN, etc; are o structura de strat unic (*monostrat*) complex cu compozitie 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 constituinte sub forma de pulbere nanometrica in compozitie constanta prin folosirea metodei "Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition"-APCPD.
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; B_4C ; AlN, etc; are o structura de strat unic (*monostrat*) complex cu compozitie 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 constituinte sub forma de pulbere micrometrica in compozitie 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; B_4C ; AlN, etc; are o structura de strat unic (*monostrat*) complex cu compozitie 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 constituinte sub forma de pulbere micrometrica in compozitie 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;

- WC; B₄C; AlN, etc; are o structura de strat unic (*monostrat*) complex cu compozitie 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 constituinte sub forma de pulbere micrometrica in compozitie 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 compozitie 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 constituinte sub forma de pulbere micrometrica in compozitie 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-APCPPD", 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 micrometrice, 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 micrometrice, prezentate in revendicarile 9 si 10, folosind noul procedeu denumit "Cold Gas Dynamic Spray Deposition-CGDSD", 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 micrometrice, 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 micrometrice, 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

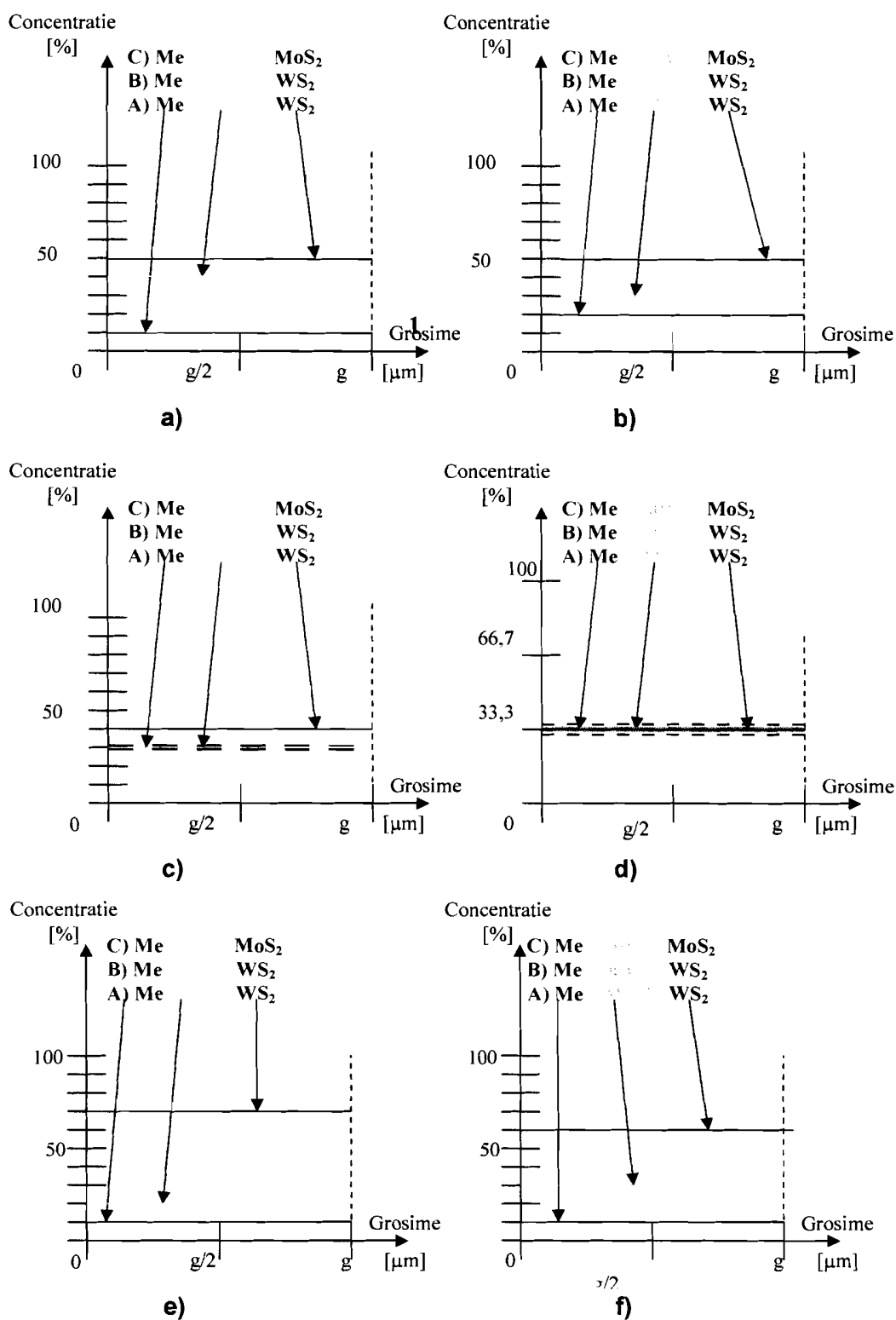


Figura 1

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

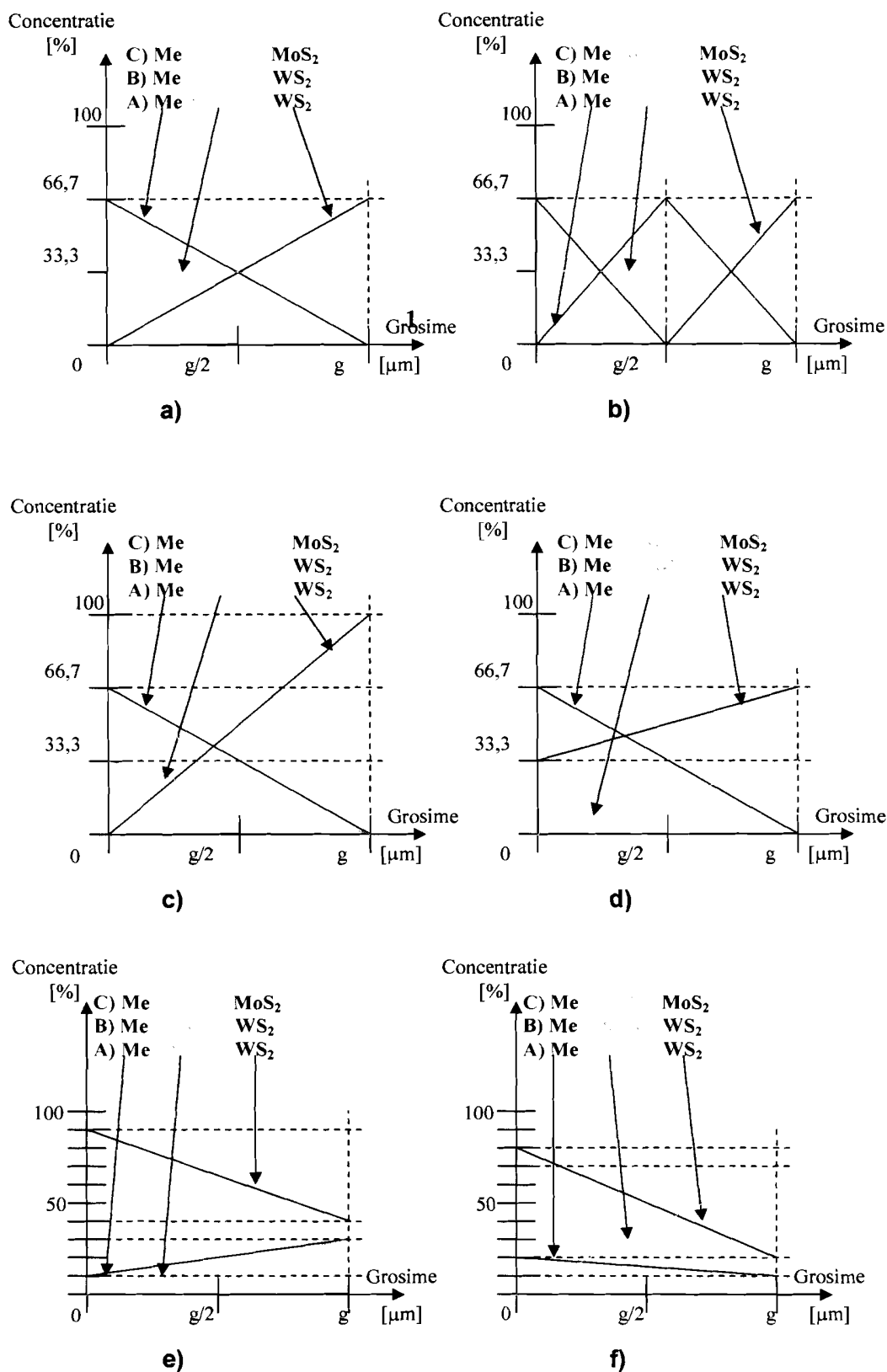


Figura 2

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

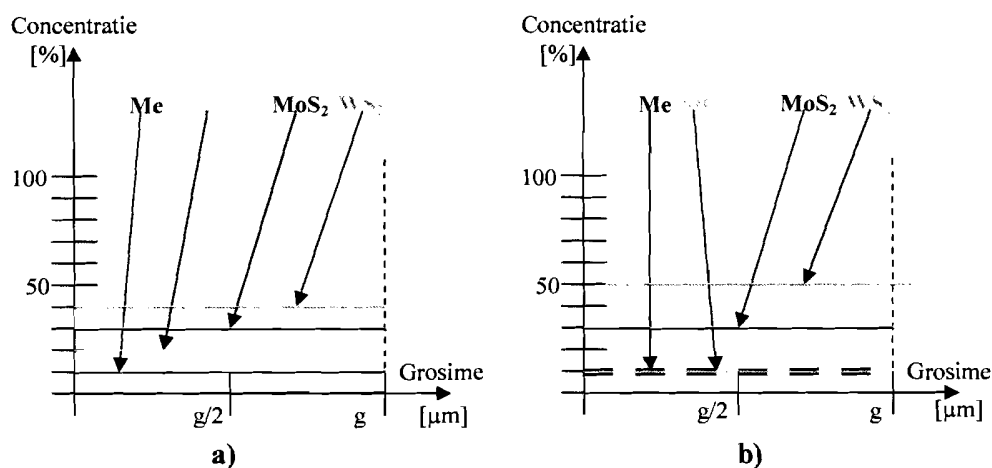


Figura 3

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

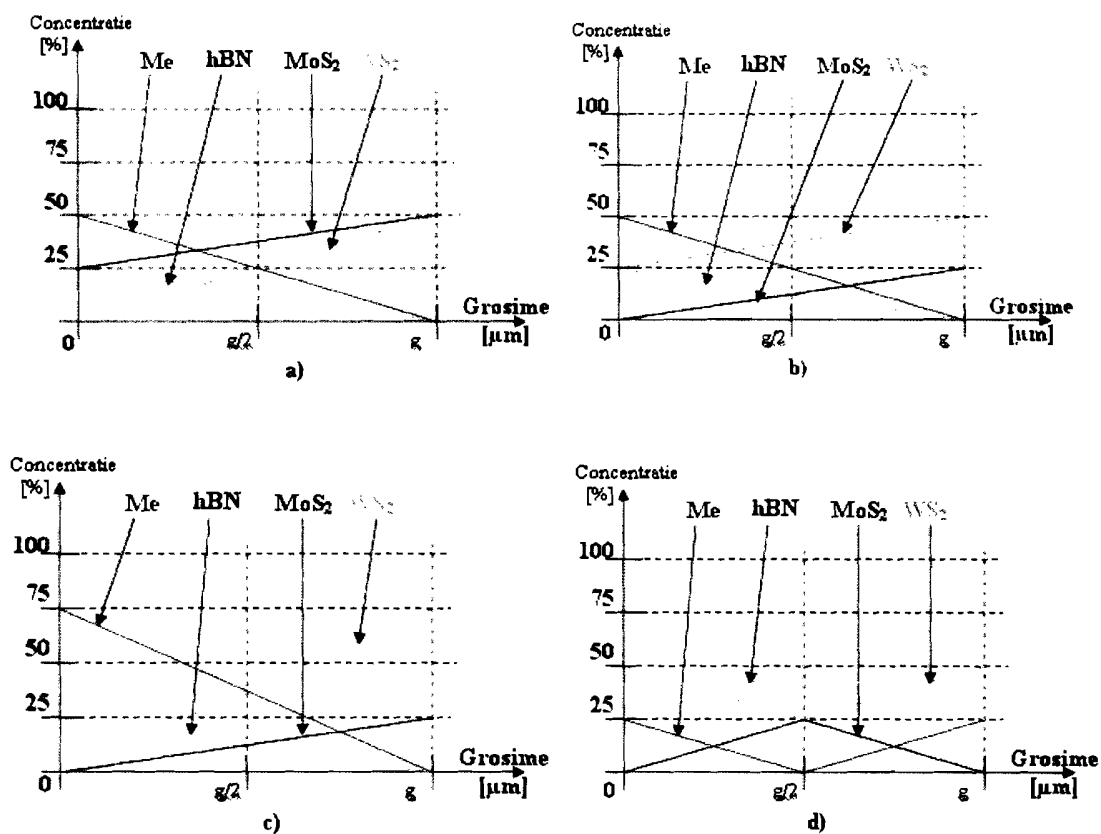


Figura 4

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

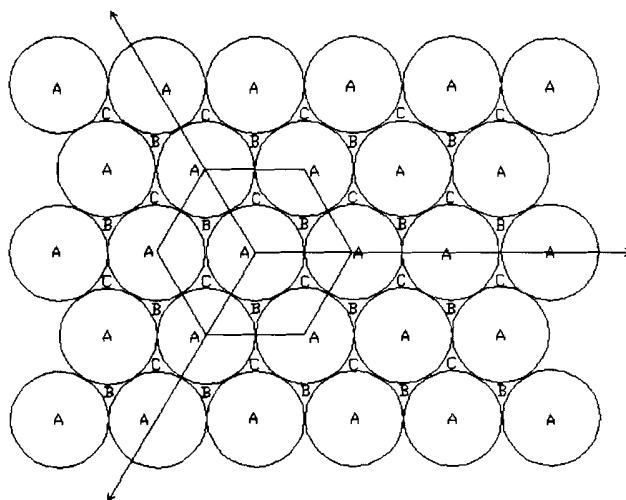


Figura 5-a

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

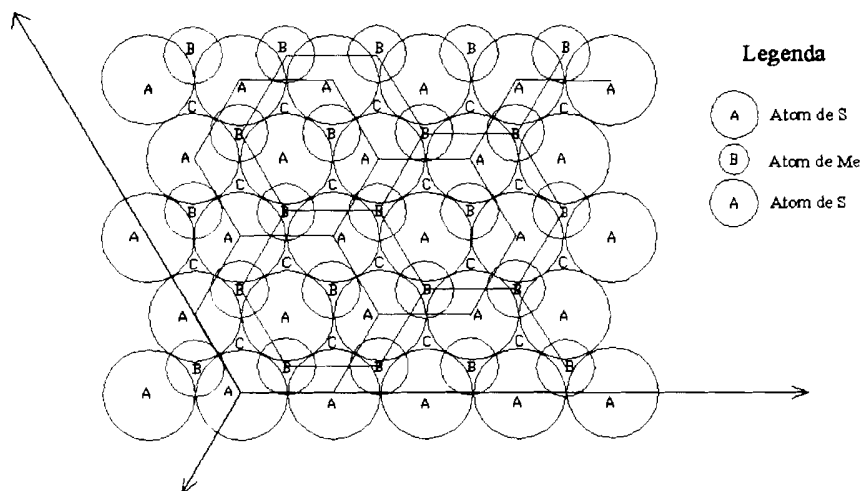


Figura 5-b

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

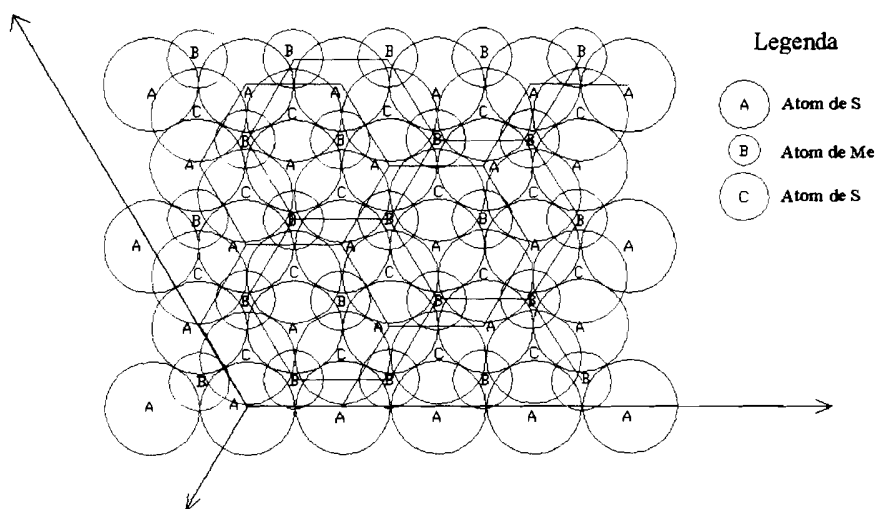


Figura 5-c

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

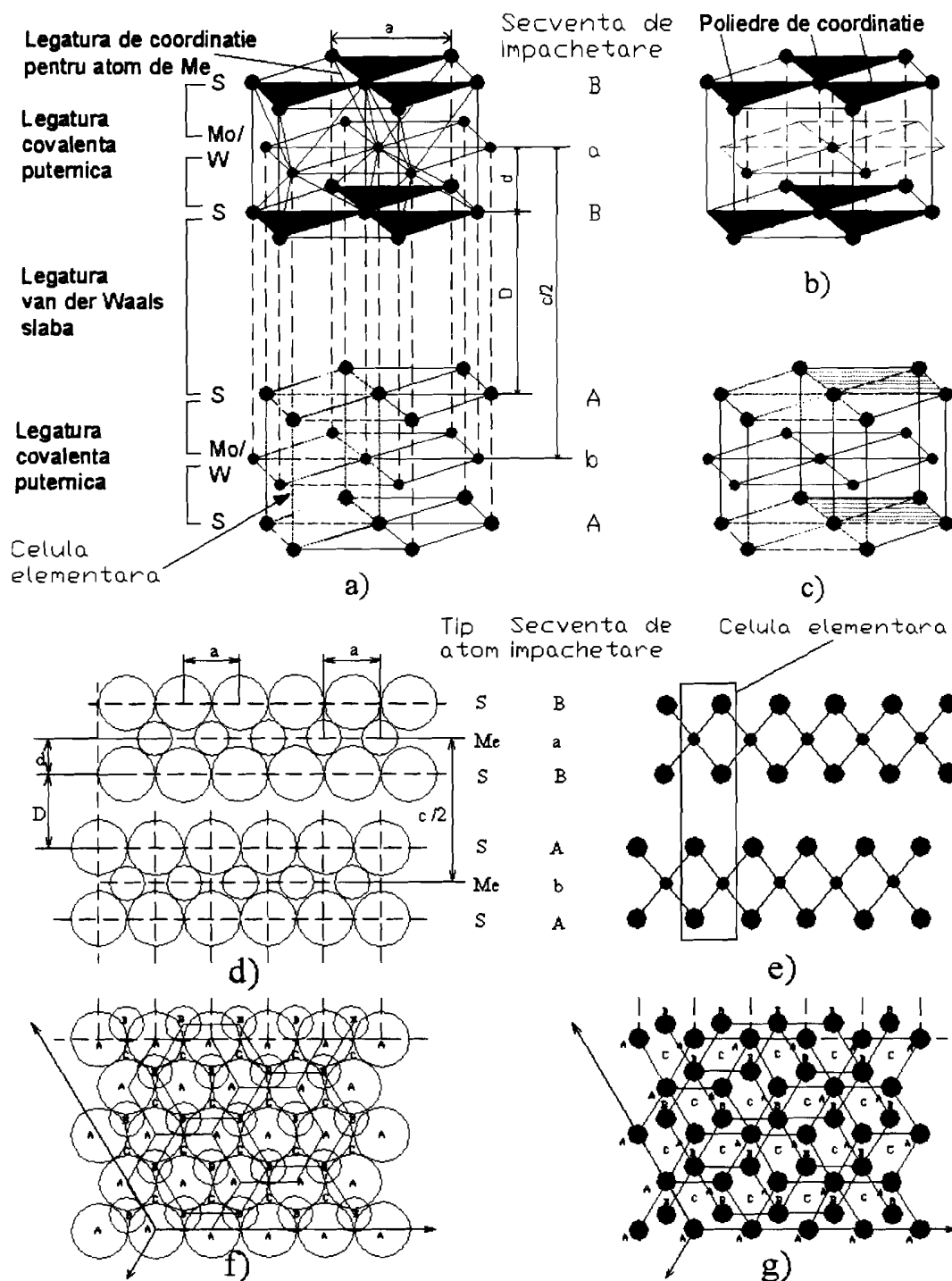


Figura 6.

Structura cristalină a politipurilor 2Hc-WS₂ și 2Hc-MoS₂, cu detaliere pentru:

- Planurile atomice; Legăturile chimice dintre planurile atomice; Legăturile de coordinație, ale atomilor metalici (W sau Mo); Constantele de rețea; Celula elementară,
 - Poliedrele de coordinație (*prisme triunghiulare*) ale atomilor metalici (W sau Mo),
 - Celulele elementare și poliedrele de coordinație ale structurii cristaline,
 - Secvența de impachetare compactă (AbA BaB) a planurilor atomice de S și Me în plan vertical,
 - Secvența de impachetare schematică (AbA BaB) a planurilor atomice de S și Me în plan vertical,
 - Secvența de impachetare compactă (AbA BaB) a planurilor atomice de S și Me în plan orizontal,
 - Secvența de impachetare schematică (AbA BaB) a planurilor atomice de S și Me în plan orizontal,
- Constantele de rețea pentru WS₂: $a = 3,154\text{\AA}$; $c/2 = 6,181\text{\AA}$; $c = 12,362\text{\AA}$;
Constantele de rețea pentru MoS₂: $a = 3,16\text{\AA}$; $c/2 = 6,15\text{\AA}$; $c = 12,30\text{\AA}$;

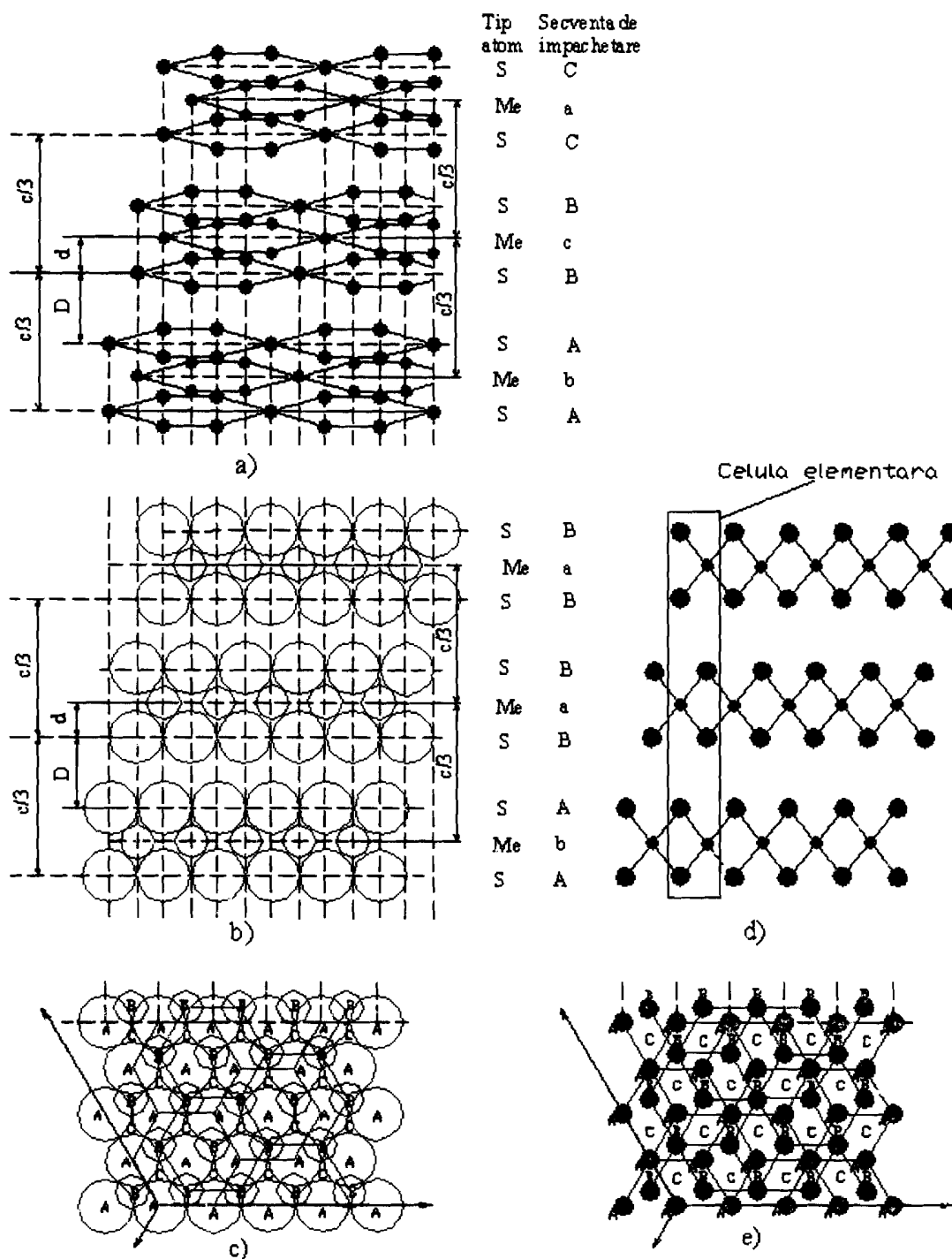


Figura 7

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

- Planurile atomice; Legaturile chimice dintre planurile atomice; Legaturile de coordonatie, ale atomilor metalici (W sau Mo); Constantele de retea; Celula elementara,
 - Secventa de impachetare compacta (AbA BcB CaC) a planurilor atomice de S si Me in plan vertical,
 - Secventa de impachetare schematica (AbA BcB CaC) a planurilor atomice de S si Me in plan orizontal,
 - Secventa de impachetare compacte (AbA BaB) a planurilor atomice de S si Me in plan vertical,
 - Secventa de impachetare schematica (AbA BcB CaC) a planurilor atomice de S si Me in 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: $a=3,162\text{\AA}$; $c/2=9,145\text{\AA}$; $c=18,39\text{\AA}$;

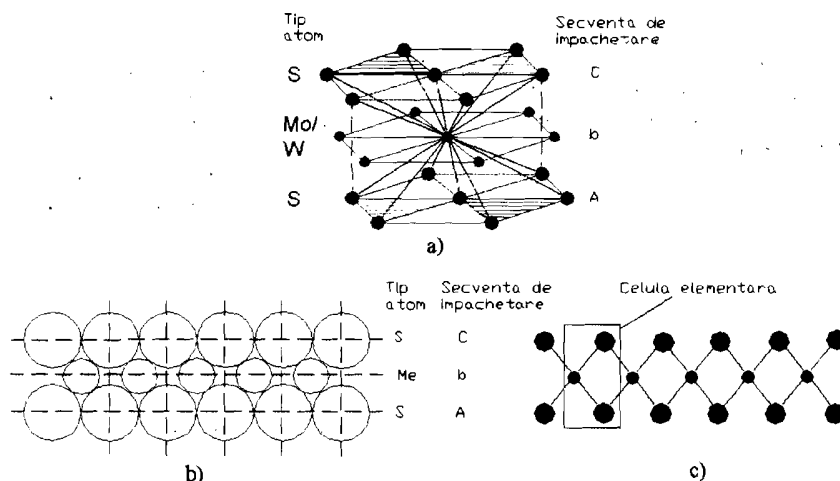


Figura 8

Structura cristalină a politipurilor 1T-WS₂ și 1T-MoS₂, cu detaliere pentru:

- Planurile atomice; poliedrele de coordonare și secvența de împachetare
- Vizualizarea în plan vertical a împachetării compacte a atomilor de S și Me cu secvența de împachetare AbC
- Vizualizarea în plan vertical a împachetării schematice a atomilor de S și Me cu secvența de împachetare AbC

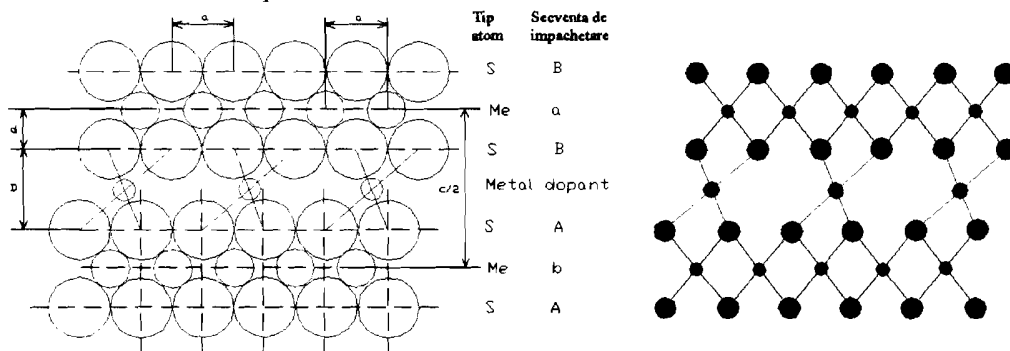


Figura 9-a

Localizarea probabilă a metalului dopant ($Me=Ag; Cu; Ti, etc.$) în structura 2H-MeS₂ (respectiv între 2 straturi de sulf ale 2H-WS₂ sau 2H-MoS₂)

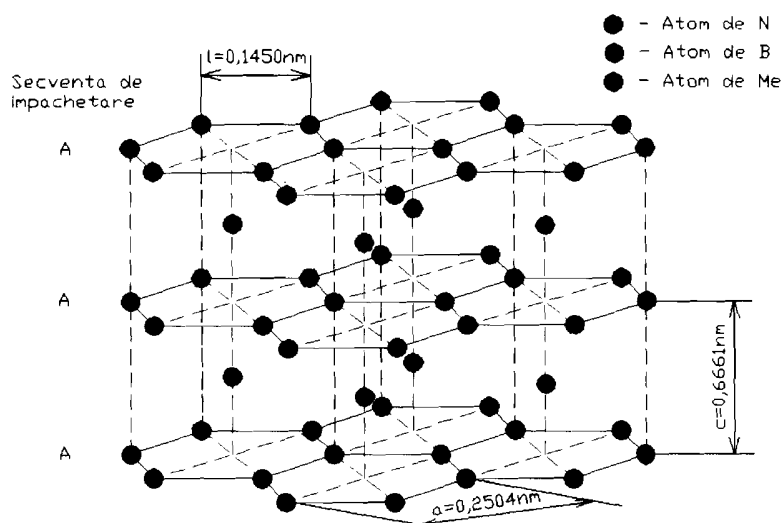


Figura 9-b

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

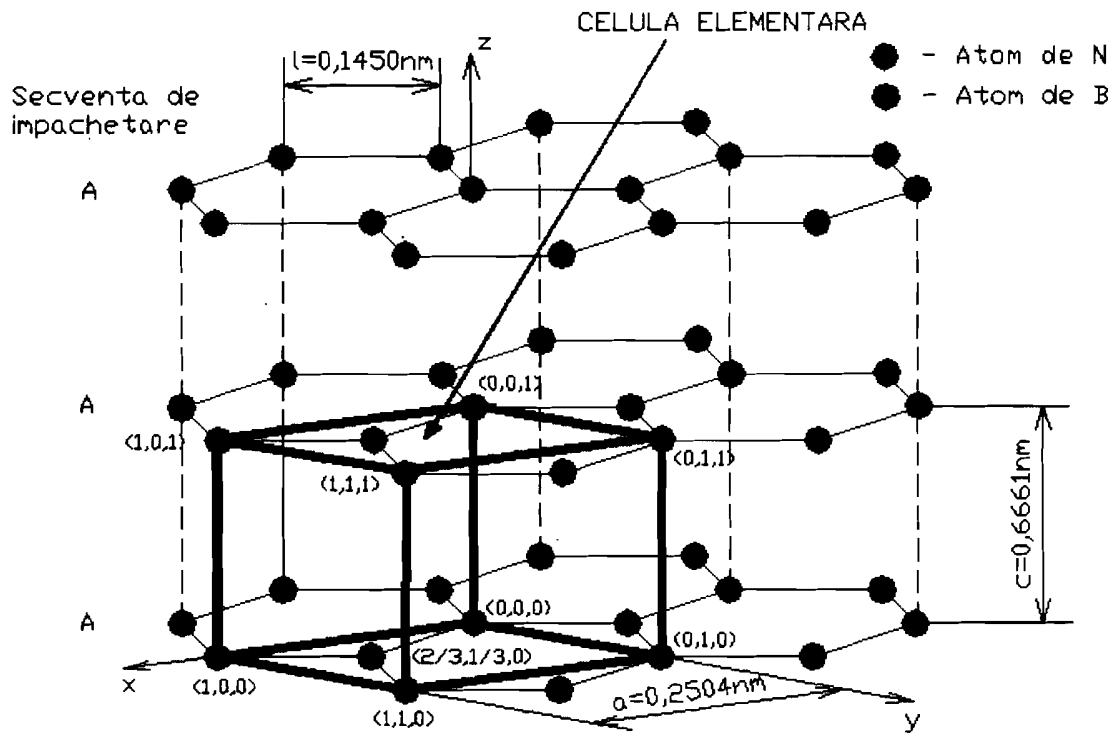


Figura 10-a

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

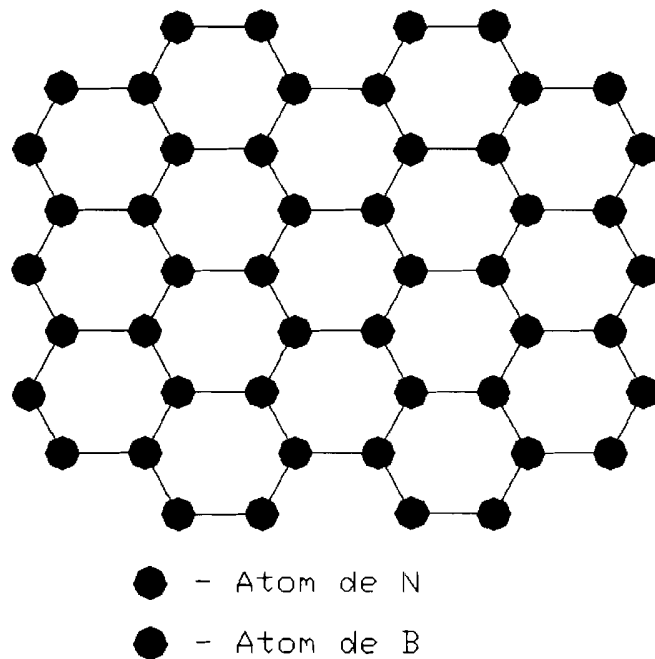


Figura 10-b

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

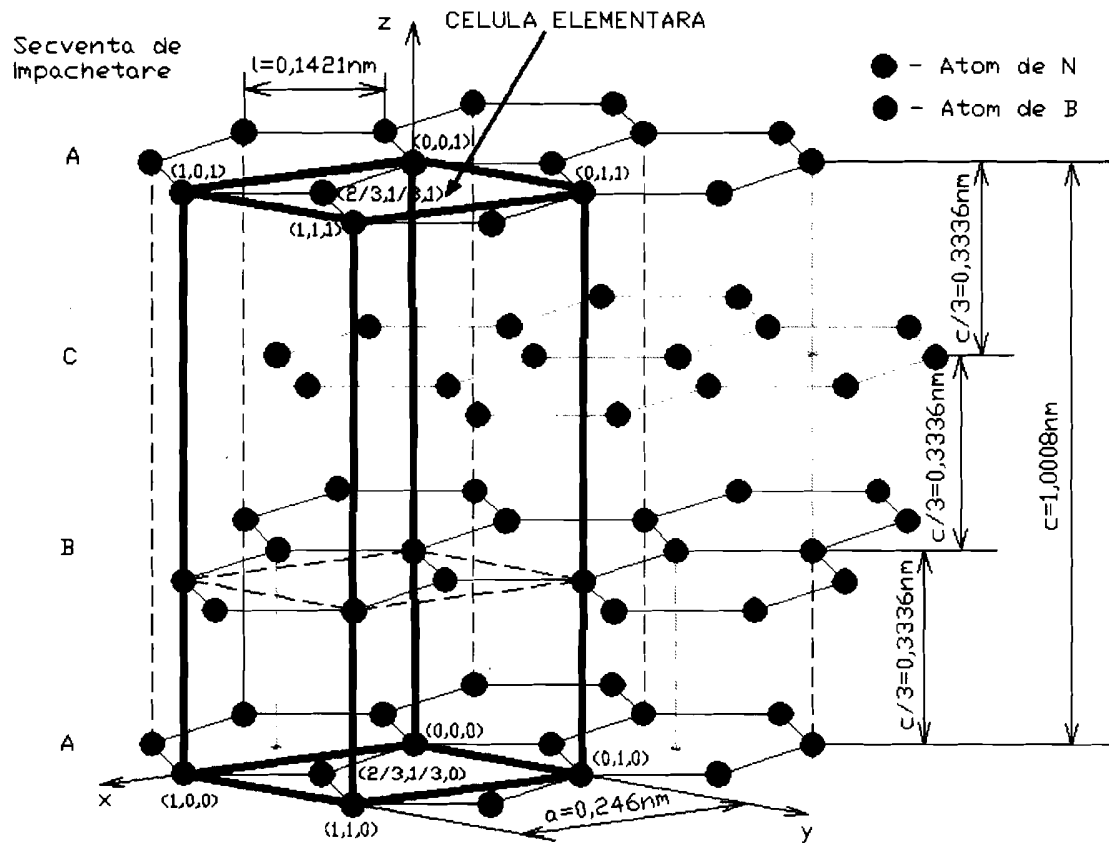


Figura 10-c
Schema structurală spațială pentru nitrura de bor hexagonală (*h-BN*), cu împachetare AB AB

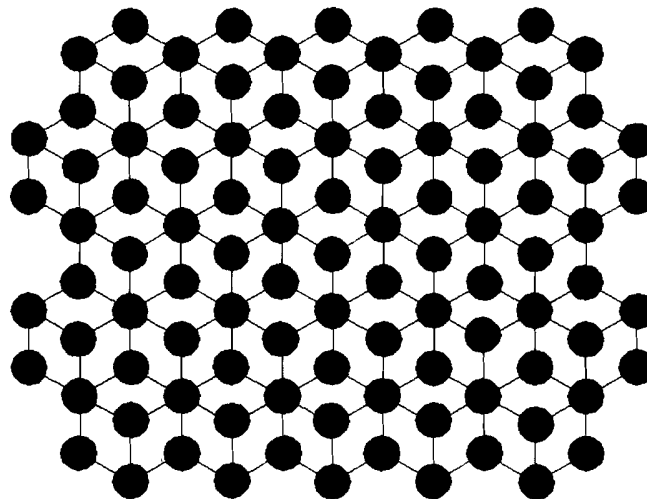


Fig 10-d
Schema structurală în plan orizontal pentru nitrura de bor hexagonală (*h-BN*),
cu împachetare ABC ABC