



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

(22) Data de depozit: **28/12/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/01/2017** BOPI nr. 1/2017

(41) Data publicării cererii:
30/07/2014 BOPI nr. 7/2014

(73) Titular:
• **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

(56) Documente din stadiul tehnicii:
DE 102009036343 A1; JPS 58164785 (A);
JPH 0593282 (A); JPH 10330774 (A);
WO 2012135974 A1; US 6423419 B1

(54) **PROCEDEU DE REALIZARE A UNEI ACOPERIRI DIN
MATERIAL LUBRIFIANT SOLID**



RO 129649 B1

Invenția se referă la un procedeu de realizare a unui material lubrifiant solid, prin depunere pe substrat, aplicabil, în primul rând, la realizarea unei acoperiri lubrifiante solide la componente din industriile auto, aerospațială, și militară, care lucrează în diferite medii, dar mai ales în mediu uscat (fără lubrifiant lichid), sau în vid (unde frecarea crește și lubrifiții lichizi nu mai pot fi folosiți), cu posibilități de utilizare și în multe alte domenii ale construcției de mașini.

Sunt cunoscute mai multe materiale lubrifiante uscate, ce au de cele mai multe ori o utilizare singulară (fără combinații între ele sau cu alte materiale), pentru realizarea acoperirilor lubrifiante în diferite medii de lucru, dintre care cele mai reprezentative sunt:

- bisulfura de wolfram- WS_2 (duritate Mohs: 1...1,5; coeficient de frecare = $CF = 0,03...0,07$; temperatura de lucru: $-188/273...538/630^\circ C$ - în atmosferă, și până la $1316^\circ C$ în vid; sarcina maximă de apăsare la alunecare: 350000 psi);

- bisulfura de molibden- MoS_2 (duritate Mohs: 1...1,5; $CF = 0,06...0,15$; temperatura de lucru: $-185...350^\circ C$ - în atmosferă, și până la $1100^\circ C$ în vid; sarcina maximă de apăsare la alunecare: 50.000 psi - în mediu uscat, și 200.000 psi - în mediu umed);

- nitrura de bor hexagonală - hBN (duritate Mohs: 1...2; $CF = 0,02...0,9$ - în general; 0,15...0,7 - depus din pulberi; temperatura maximă de lucru: $1000^\circ C$ - în aer; $1400^\circ C$ - în vid; $1800^\circ C$ - în gaze inerte);

- grafitul-C și carbonul de tip diamant-DLC, cu diferite stări, în funcție de conținutul de hidrogen și de raportul legăturilor 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, și ≤ 10 pentru DLC; $CF = 0,03...0,07$ pentru grafit, și 0,01...0,03 pentru DLC; temperatura maximă de lucru: $450^\circ C$ - în atmosfera impusă de oxidare; (nu este bun în vid); sarcina maximă de apăsare la alunecare pentru grafit: 25.000 psi - uscat, și 100.000 psi - umed);

- teflonul - PTFE (sarcina maximă de apăsare la alunecare: 5000 psi; temperatura maximă de lucru: $-188^\circ C...250^\circ C$; $CF = 0,05...0,08/0,1$).

Pentru acoperirea cuplelor de frecare cu materialele lubrifiante uscate se cunosc și se folosesc, în mod uzual, pentru realizarea de acoperiri lubrifiante simple (din 1 sau 2 materiale), diverse metode:

1. Metode de depunere fizico-chimică în vid din faza de vapori, din ținte de pulverizare, prin utilizarea procedeelor tip PVD (Pulverizare Magnetron Standard, sau Reactivă 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 producătorului de pulberi nanometrice din WS_2 , MoS_2 , 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) sprayere de aerosoli (aerosol powder spray blasting).

Se cunoaște că materialele constitutive de bază (WS_2 , MoS_2 , 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 că cele două materiale lubrifiante de bază (WS_2 și MoS_2)	1
din compoziția materialelor lubrifiante, uscate și complexe, de top, ce fac obiectul invenției,	3
au o structură cristalină, în straturi atomice lamelare tip S-Mo/W-S (structura tip "sandwich"),	5
cu legături chimice puternice de tip covalent între atomii aceluiasi strat atomic (de metal sau	
de S) și între straturile adiacente atomice (S-Mo/W), dar legături slabe de tip van der Waals	7
între straturile moleculare adiacente (vezi fig. 6-a).	9
Legătura slabă de tip van der Waals dintre straturile moleculare, ce permite alunecarea	11
ușoară a straturilor moleculare între ele, este o caracteristică specifică materialelor lubrifiante	
uscate, din care, în afara materialelor precizate anterior (WS_2 și MoS_2), mai fac parte și celelalte	13
"dichalcogenide" ale metalelor tranzitionale (Transition Metal Dichalcogenides - TMD), cu formula	15
generală MeX_2 (unde Me este molibdenul - Mo, wolframul - W, niobiul - Nb, iar X este sulful - S,	17
seleniul - Se, telurul - Te).	
Disponerea atomilor de S și Me în planurile atomice se face pe principiul ocupării	19
maxime a spațiului, care este cel mai bine îndeplinit de disponerea atomilor într-un Hexagon	21
Centrat (HC), cu formarea de goluri de tip B sau de tip C , așa cum se prezintă în fig. 5-a, în	23
care este prezentat un strat atomic de sulf (ca strat de început al cristalului MeX_2), cu un	
atom în centrul axelor de coordonate x-y ale hexagonului (denumit, prin convenție, strat A),	25
și cu formarea de goluri de tip B și C .	27
Pentru o împachetare/stivuire cât mai compactă a următorului strat atomic de Me,	29
acesta se poate așeza fie pe goluri de tip B (cu denumirea de strat B), fie pe goluri de tip C	31
(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 dispuși similar cu	33
primul strat atomic de S, sau pe direcția axei golurilor neocupate de atomii de Me.	35
Notând cu A, B, C pozițiile pe care le pot ocupa, prin împachetare/stivuire, atomii din	37
planurile atomice de S, și cu a, b, c pozițiile pe care le pot ocupa atomii de metal (Mo sau W)	39
din planul atomic al unui strat molecular de MeX_2 , rezultă că succesiunea celor 3 planuri	41
atomice poate fi:	
a) AbA, pentru împachetarea hexagonală compactă a unui strat molecular de MeX_2	43
(WS_2/MoS_2), așa cum se prezintă în fig. 5-b;	45
b) AbC, pentru împachetarea cubică compactă a unui strat molecular de MeX_2	47
(WS_2/MoS_2), așa cum se prezintă în fig. 5-c.	49
Atomii metalici ai MeX_2 (Mo sau W) sunt împachetați compact, în structuri hexagonale	
situate în planul atomic median al stratului molecular (vezi fig. 6-a), și sunt întotdeauna	1
coordinați cu 6 atomi de Sulf (3 atomi din planul atomic superior de S și 3 atomi din planul	3
atomic inferior de S, împachetați, de asemenea compact, în structuri hexagonale, în straturile	5
atomice), cu care, în funcție de modul de împachetare a straturilor atomice și de distanțele	7
dintre straturile atomice, pot să formeze numai 2 tipuri de poliedre de coordinație, și anume:	9
a) Trigonal Prismatic (specific politipurilor 2H- WS_2/MoS_2 și 3R- WS_2/MoS_2), așa cum	11
se prezintă în fig. 6-b, ce corespunde împachetării tip AbA;	13
b) Trigonal Antiprismatic/Octaedral (specific politipului 1H- WS_2/MoS_2), așa cum se	15
prezintă în fig. 8-b, ce corespunde împachetării tip AbC.	17
Coordinația preferată de structura MeX_2 este dictată de gradul de ionizare al legăturii	19
dintre sulf și metal. Coordinarea octaedrală este preferată de compușii mai ionizați, deoa-	21
rece, în acest caz, se maximizează distanța dintre ionii de sulf încărcăți negativ, iar coordina-	23
ția trigonal prismatică este preferată de compușii cu legături predominant covalente.	25
În funcție de aranjamentul de împachetare/stivuire compactă a straturilor atomice S-Mo/W-S	27
și de numărul de straturi atomice, într-o celulă elementară unitară sunt posibile, teoretic, 11	29
stări alotrope ale WS_2/MoS_2 : 1T, 2Ha, 2Hb, 2Hc, 3R, 4Ha, 4Hb, 4Hc, 4Hd, 4Hd _{II} , 6R (Capitolul 2	31
al lucrării "Fundamentals Transition Metal Dichalcogenides", Freie Universität, Berlin).	33

În mod practic, și de interes pentru utilizare în cadrul invenției, este forma alotropă stabilă $2H_C\text{-}WS_2/2H_C\text{-}MoS_2$, cu structură cristalină ce face parte din grupa spațială - $P6_3/mmc$, cu numărul 194, conform "International Tables for Crystallography", și este redată în fig. 6-a...f, ce prezintă:

a) Structura cristalină tip Hexagon Centrat (HC), ce conține: unități piramidale $D_{3h}\text{-}MoS_6/WS_6$, având clasa de simetrie D_{3h} , conform sistemului de simboluri Schoenflies, adoptat în fizica moleculară (vezi fig. 6-a), și poliedre de coordinație tip Prismă Triunghiulară (vezi fig. 6-b);

b) Celula Unitate Elementară de tip Hexagonal, având: $a = b$; $c \neq a$; $\alpha = \beta = 90^\circ$ și $\gamma = 120^\circ$, ce conține două Poliedre de Coordinație ale atomilor metalici (coordination polyhedrons), de tipul Prismă Triunghiulară (Trigonal Prismatic - pentru împachetare de tip Tetraedral), generate de structura cristalină de tip Hexagon Centrat (HC) a straturilor atomice de S, și coordonarea unui atom metalic cu 6 atomi de S (3 din planul atomic superior de S și 3 din planul atomic inferior de S);

c) Împachetare de tip AbA BaB = Hexagonal Close-Packing - vezi fig. 6-a, 10-c, și 6-d;

d) Două molecule MoS_2/WS_2 într-o celulă elementară, respectiv două straturi moleculare într-o structură cristalină HC - vezi fig. 6-a, 6-e, și 6-f;

e) Posibilități de realizare pe cale artificială, dar și din minerale naturale (Tungstenit, respectiv Molibdenit).

De un interes mai scăzut sunt și alte două forme alotrope, întâlnite în practică:

A) Forma alotropă instabilă $3R\text{-}WS_2/3R\text{-}MoS_2$ (care, prin încălzire, se transformă în politipul 2H), cu trei molecule MoS_2/WS_2 într-o celulă elementară, respectiv cu trei straturi moleculare într-o structură cristalină hexagonală compactă (HC), așa cum se prezintă în fig. 7-a...e, coordinație de tipul Prismă Triunghiulară (pentru împachetare de tip AbA BcB CaC).

B) Forma alotropă stabilă $1T\text{-}WS_2/MoS_2$, cu coordinație Octaedrală (Trigonal Antiprismatic - vezi fig. 6-c), obținută doar artificial, cu celula elementară conținând un singur strat molecular, așa cum se prezintă în fig. 8-a și 8-b, și având: structură cristalină tip Cub Centrat, ce conține unități octaedrice $O_h\text{-}MoS_6/WS_6$, clasa de simetrie O_h , conform sistemului de simboluri Schoenflies, adoptat în fizica moleculară; împachetare hexagonală compactă (HCP), tip AbA.

Atât MoS_2 , cât și WS_2 se găsesc în stare naturală ca materiale minerale anorganice, cu structură cristalină hexagonală și denumirea de Molibdenit (ce conține: politipul $2H\text{-}MoS_2$, cu constantele de rețea: $a = 3,16 \text{ \AA}$, $c = 12,30 \text{ \AA}$, și politipul $3R\text{-}MoS_2$, cu constantele de rețea: $a = 3,164 \text{ \AA}$, $c = 18,39 \text{ \AA}$), respectiv de Tungstenit (ce conține: politipul $2H\text{-}WS_2$, cu constantele de rețea: $a = 3,154 \text{ \AA}$, $c = 12,362 \text{ \AA}$, și politipul $3R\text{-}WS_2$, cu constantele de rețea: $a = 3,162 \text{ \AA}$, $c = 18,50 \text{ \AA}$), dar ambele materiale se obțin și artificial, prin metode fizico-chimice, pentru utilizări tehnologice ca materiale lubrifiante uscate, sub formă de micropulberi/nanopulberi, sau sub formă de straturi subțiri/groase.

Schemele structurale pentru MoS_2 și WS_2 (din fig. 6-a...f) sunt similare (diferă foarte puțin numai constantele de rețea) și au, în principal, ca referință lucrările:

- Datele tehnice pentru MoS_2 și grafit, publicate de compania Dynamic Coating Inc.;
- Lucrarea "Properties of MoS_2 ", publicată de Climax Molibdenum Company - SUA;
- " $MoS_2\text{-}Ti$ Composite Film Having (002) Orientation and Low Ti Content", de Ferhat Bălbă și İhsan Efeoglu;
- "Growth, Structure, and Tribological Behaviour of Atomic Layer-deposited Tungsten Disulphide Solid Lubricant Coatings with Applications to MEMS" - T.W. Scharf și alții;
- "Tribological Properties of Composite Multilayer Coatings", de D. W. Gebretsadik;
- "Fundamental Aspects of the Electronic Structure, Material Properties, and Lubrication Performance of Sputtered MoS_2 Films", de Paul D. Fleischauer;

RO 129649 B1

- "Electronic Structure of Layer Type Tungsten Metal Dichalcogenides WX_2 ($X = S, Se$) using Compton Spectroscopy: Theory and Experiment", de Gunjan Arora și alții;	1
- "Fundamentals Transition Metal Dichalcogenides", publicată pe site-ul Universității Libere (Freie Universität) din Berlin;	3
- "The Crystal Structure of Molybdenite", de Linus Pauling și Dickinson, publicat în Journal of the American Chemical Society;	5
- "Structures of Simple Inorganic Solids - Four Lectures in the 1st Year" de Dr. S. J. Heyes, Inorganic Chemistry, Course - Oxford University;	7
- "Crystallography and Crystal Structures - Kap. 5": www.uio.no/./Kap5_Spherepacking_1 ;	9
- "Structures of Simple Inorganic Solids" - University of Oxford, de pe site-ul: www.chem.ox.ac.uk/structure .	11
Se cunoaște, din literatura de specialitate, că utilizarea singulară a celui mai cunoscut, și totodată și cel mai folosit, material lubrifiant uscat, MoS_2 , procurabil sub formă de țințe de pulverizare, pentru depunere în vid prin metode tip PVD sau IPVD, sau sub formă de pulberi cu dimensiuni nanometrice (8...100 nm), pentru depunere în atmosferă deschisă prin metode clasice (antrenarea pulberii cu jet de aer comprimat, sau prin sprayere; presarea mecanică a pulberii sub formă de pastă cu alcool, sau prin vibrația și rotirea pulberii și pieselor cu un vibrator), prezintă următoarele caracteristici:	13
- coeficient de frecare $CF < 0,1$, dar puternic influențat de vaporii de apă din mediul de lucru (de umezeală), care-i asigură proprietățile lubrifiante;	15
- temperatura uzuală de lucru: - 185...350°C pentru atmosfera normală, și - 185...1100°C în vid;	17
- sarcina maximă de apăsare: 250000 psi (ASTM 2625 B);	19
- duritate pe scara Mohs: 1...1,5;	21
- caracter de dielectric sau de semiconductor, deoarece în structura sa nu sunt electroni liberi;	23
- coeficientul de frecare descrește atunci când sarcina de apăsare crește, sau când vidul se îmbunătățește;	25
- coeficientul de frecare nu este dependent de dimensiunea particulelor de pulbere utilizată.	27
Cercetări recente au demonstrat că, prin doparea acestui material cu metale (Au, Ag, Ni, Ti, etc.) în proporții corecte, caracteristicile tribologice ale acestui material (rezistența la uzură și coeficientul de frecare), cât și aderența la substratul metalic, se îmbunătățesc, așa cum se prezintă în articolele:	29
- "MoS ₂ -Ti Composite Film Having (002) Orientation and Low Ti Content", de Ferhat Bülbül și İhsan Efeoglu;	31
- "A Study of the Structural and Mechanical Properties of Ti-MoS ₂ Coatings Deposited by Closed Field Unbalanced Magnetron Sputter Ion Plating", de V. Rigatto et al.;	33
- "MOST Low Friction Coating for Gear Application", de R.I. Amaro și alții.	35
Și prin produsul comercial MoST ($MoS_2 + Ti$), brevetat de compania Teer Coating Ltd. (brevetul GB 2303380 , din 19.02.1997 - "Methods for Deposition of Molybdenum Sulphide with Titanium") se demonstrează că, prin adăugarea, într-o anumită proporție, a Ti, noul produs ($MoS_2 + Ti$) este mai dur, mai rezistent la uzură, mai aderent la substraturile metalice, și mai puțin sensibil la umezeală decât produsul de bază MoS_2 .	37
De asemenea, prin brevetul nr. 200510060659 al inventatorilor Tu Jianping, He Dannong, și Yang Youzhi, de la Universitatea Zhejiang din China, se demonstrează că se obține un compus antifricțiune din nanopulberi de WS_2 (92...98%) și Ag (2...8%), cu proprietăți tribologice îmbunătățite.	39
	41
	43
	45
	47

Îmbunătățirea proprietăților tribologice prezentate anterior pentru produsul $\text{MoS}_2 + \text{Ti}$ se datorează faptului că atomii de Ti se interpun între atomii de Sulf a două planuri adiacente (între care există legături slabe de tip van der Waals), așa cum s-a prezentat, pentru prima dată, în lucrarea "Tribological Properties of Composite Multilayer Coatings", de către D. W. Gebretsadik, și cum este prezentat și în fig. 9.

Bisulfura de wolfram (WS_2) este unul dintre materialele cu cel mai scăzut coeficient de frecare cunoscut de știință, având un coeficient de frecare dinamic de 0,03 și de 0,07 static, mai scăzut decât al Bisulfurii de Molibden sau al Grafritului.

WS_2 își păstrează calitățile lubrifiante pentru un domeniu foarte larg de temperaturi (între -270°C și 650°C în atmosferă, și între -188°C și 1316°C în vid), și poate suporta sarcini de lucru mai ridicate decât MoS_2 (de până la 350000 psi).

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

Bisulfura de Wolfram (WS_2), ce poate fi utilizată în cadrul invenției, este disponibilă comercial sub formă de:

- ținte de pulverizare, cu dimensiuni ($D \times g$) de $2''/4''/6'' \times 0,125''/0,25''$, ce pot fi utilizate în procese de depunere în 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 micrometri.

Prin doparea WS_2 cu un metal (ca, de exemplu, Ag), calitățile tribologice ale WS_2 se îmbunătățesc, așa cum arată X. H. Zhenga și J. P. Tua în articolul "*Microstructure and Tribological Behaviour of WS_2 - Ag Composite Films Deposited by RF Magnetron Sputtering*", precum și Tu Jianping, He Dannong, și Yang Youzhi, de la Universitatea Zhejiang din China, în brevetul nr. **200510060659**, amintit anterior.

Din literatura de specialitate, site-urile producătorilor de pulberi nanometrice sau micrometrice (Lower Friction - Canada; Climax Molibdenum Company - SUA, Industrial Supply Inc. - SUA, etc.), site-urile producătorilor de acoperiri cu WS_2 , MoS_2 , și hBN (Dynamic Coating Inc., BryCoat, etc.), se cunoaște că acoperirile cu MoS_2 sau cu WS_2 au fost dezvoltate și aplicate pentru prima dată de către NASA, pentru acoperirea componentelor supuse uzurii din stațiile și navele spațiale, dar s-au extins acum și în multe alte domenii industriale foarte importante, precum industriile: aeronautică, auto, militară, etc., folosind, în principal, metodele mecanice clasice (presare mecanică a pulberii pe piesa de acoperit cu pastă/liant sau prin vibrație; suflarea pulberii pe piesa de acoperit cu aer comprimat sau cu aerosoli).

Pulberile din WS_2 sunt disponibile comercial astăzi la firme din Canada, SUA, China, India, Israel, Rusia, etc., la dimensiuni de la 8 nm și până la 2000 nm.

Nitrura de bor (BN), ce constituie al treilea material de bază din compoziția materialelor lubrifiante și uscate ce fac obiectul invenției, este un compus chimic sintetic care nu se găsește în natură, dar care se poate produce artificial, sub formă amorfă (a-BN), sau sub formă cristalină (mai des utilizată). El se întâlnește, în practică, sub 4 forme/faze cristaline (stări polimorfe), ce depind de metoda și parametrii tehnologici de realizare:

1. Nitrura de bor hexagonală - hBN/HBN, cunoscută și ca α -BN sau g-BN (graphitic BN), ce corespunde structurii grafritului (starea polimorfă a-C, de tip 1H-C) și este forma cea mai stabilă și mai uzuală a nitrurii de bor (BN), ce corespunde poltipului 1H-BN, ce conține straturi planare cu atomi de B și N dispuși într-o rețea hexagonală de B_3N_3 , în care hibridizarea tip sp^2 a orbitalilor atomici asigură legături covalente puternice în același plan (între atomii vecini de B și N), așa cum se prezintă în schema structurală planară (în plan orizontal) a hBN din fig. 10-b, și cu succesiunea de împachetare a straturilor de tipul AA' AA'..., între care există

forțe slabe de tip van der Waals, așa cum se prezintă în fig. 10-a (schema structurală spațială 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°C), coeficient scăzut la dilatarea 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 mărirea spațiilor dintre straturile stivuite pe axa c, cu 3...4% față de ordinea perfectă, întâlnită la hBN.	1
2. Nitrura de bor cubică c-Bn, cunoscută și ca β -BN, corespunde diamantului, este o fază de echilibru, dar mai puțin stabilă decât h-BN, și are o structură cristalină de tip sfalerit (sphalerite crystal structure - din grupa spațială Fd3m, caracteristică diamantului), cu rețea spațială cu legături covalente între atomii de B și N, cerute de hibridizarea sp^3 , și cu succesiunea de împachetare a straturilor de tipul ABC ABC..., așa cum se prezintă în fig. 10-c; d. Nitrura de bor cubică se obține prin presarea/comprimarea hBN la presiuni și temperaturi foarte mari (5...18 GPa, respectiv 1730...3230°C), dar poate fi obținută și prin metode tip PVD/CVD, cu anumiți parametri tehnologici.	3
3. Nitrura de bor de tip wurzit wBN (wurzite BN form W, cu atomii de B și N grupați într-un tetraedru), nu este o fază de echilibru, corespunde politipului 2H'-BN, cu împachetarea straturilor hexagonale în succesiunea AB'AB..., și este o formă rară de nitrură de bor, ce corespunde unei forme polimorfe rare de carbon (londasleite). Nitrura de bor de tip wurzit se obține prin presarea/comprimarea hBN la presiuni statice mari și temperaturi de circa 1700°C.	5
4. Nitrura de bor de tip romboidal (rBN) are rețeaua cristalină similară cu a grafitului romboidal, nu este o fază de echilibru (stabilă), și corespunde politipului 3R-BN, cu succesiunea de împachetare a straturilor de tipul ABC ABC.	7
Structurile polimorfe hBN și wBN sunt caracterizate de legături sp^2 și fac parte din categoria polimorfilor cu densitate scăzută (2,34 g/cm ³ , respectiv 2,2 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 g/cm ³ , respectiv 3,45 g/cm ³) și duritate mare (40...60 GPa), întocmai ca structurile polimorfe ale carbonului.	9
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 lamelară și planară, și este prezentată în fig. 10-a și 10-b.	11
Nitrura de bor hexagonală (hBN) este un lubrifiant solid, sintetic, ce prezintă calități lubrifiante bune la temperaturi ridicate, precum și o stabilitate chimică și termică foarte bună (până la 1000°C oxidarea este neglijabilă). Este inert chimic, rezistă la atacul materialelor topite de tipul metalelor, oxizilor, sticlei, și sărurilor topite. Coeficientul de frecare în aer este de 0,2...0,3 până la peste 700°C.	13
HBN, denumit și grafit alb (White Graphite), are, ca și grafitul, o structură cristalină lamelară (de tip "sandwich"), cu straturi planare, în care atomii de carbon și de azot (între care se stabilesc legături covalente puternice) sunt așezați într-o rețea hexagonală cu latura de 1,45 Å (constanta de rețea -a), iar straturile planare sunt distanțate cu 6,661 Å (constanta de rețea -c), așa cum se prezintă în fig. 10-a; b.	15
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.	17
Nitrura de bor hexagonală (hBN) nu reacționează cu umezeala precum WS ₂ și MoS ₂ .	19

RO 129649 B1

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

- ținte de pulverizare, cu dimensiuni (D x g) de: 2"/4"/6" x 0,125"/0,250";

- pulberi cu dimensiuni micrometrice (0,5...10 microni) sau nanometrice (70...137 nm).

Spre exemplu, divizia Lower Friction a firmei MK Impex - Canada livrează pulberi de hBN cu dimensiunile de: 70 nm, 150 nm, 0,5 microni, 1,5 microni, 5 microni, și 30 microni.

Nitrura de bor cu structură cubică (cBN) are o duritate Mohs foarte mare (9,5...10), și un coeficient de frecare în aer de 0,35.

Din literatura de specialitate, site-urile producătorilor de pulberi nanometrice sau micrometrice (Lower Friction - Canada; Climax Molybdenum Company - SUA, Industrial Supply Inc. - SUA, etc.), site-urile producătorilor de acoperiri cu WS₂, MoS₂, și hBN (Dynamic Coating Inc., BryCoat, etc.), se cunoaște că:

- acoperirile cu MoS₂ sau cu WS₂ au fost dezvoltate și aplicate pentru prima dată de către NASA, pentru acoperirea componentelor supuse uzurii din stațiile și navele spațiale, dar s-au extins acum și în multe alte domenii industriale foarte importante, precum industriile: aeronautică, automobilelor, militară, etc.;

- pulberea nanometrică de hBN este folosită pentru realizarea acoperirilor lubrifiante uscate pentru componentele militare ale armamentului de tragere (gloanțe, țevele de ghidare ale armamentului de tragere, etc.), folosind, în principal, metodele mecanice clasice (presare mecanică a pulberii pe piesa de acoperit cu pastă sau prin vibrație; suflarea pulberii pe piesa de acoperit cu aer comprimat sau cu aerosoli).

Structura cristalină aproape identică a WS₂ cu MoS₂ permite mixarea ușoară a acestora, pentru realizarea materialului complex W_xMo_{1-x}S_y, cu compoziție fixă sau graduală, intercalare perfectă (fără dislocații sau goluri) a rețelelor cristaline, și cumulara sinergică a proprietăților materialelor constituențe în noul material complex.

Metalul (Ti, Ni, Ag, Al, Cu, Zn, Pb, etc.) din compoziția materialului complex ce face obiectul invenției are rol de material dopant (concentrația sa fiind între 0% și 30,33% din compoziția materialelor lubrifiante uscate și complexe realizate) și asigură îmbunătățirea proprietăților de aderență (în special pentru grafit, care are o aderență mai scăzută la substraturile metalice), duritate, stabilitate termică și chimică, etc., a celor 3 materiale de bază (WS₂, MoS₂, și hBN) din compoziția materialului complex, și este disponibil comercial, atât ca ținte de pulverizare, cât și ca pulbere cu dimensiuni nanometrice (recent) sau micrometrice.

Așa cum rezultă din publicațiile companiilor specializate pe acoperirea unor piese din industriile aeronautică, automobilelor, și militară (Dynamic Coating Inc., BryCoat), cu pulberi micrometrice de WS₂ sau MoS₂, prin metode clasice, straturile de WS₂, ca și cele de MoS₂, au o bună aderență la substratul metalic, datorită legăturilor cu preponderență covalente care se creează în interfața peliculă-substrat (între atomii de sulf ai stratului lubrifiant adiacent și cei de metal ai substratului), așa cum se prezintă și din articolul "*Designing Electrical Contact to MoS₂ Monolayers: A Computational Study*", de Igor Popov și alții.

Se cunoaște că, în procesele de depunere în vid a materialelor lubrifiante, prin procedee tip PVD (mai ales în procese reactive, în care substratul este bombardat continuu în timpul depunerii), pot să apară vacanțe (locuri libere fără S), iar materialul metalic dopant se poate localiza în locurile vacante, îmbunătățind, astfel, aderența la substrat și coeziunea dintre straturi, așa cum se prezintă și în lucrarea lui Paul D. Fleischauer: "*Fundamental Aspects of the Electronic Structure, Materials Properties, and Lubrication Performance of Sputtered MoS₂ Films*".

Metalul dopant din compoziția materialului complex, realizat conform invenției, se va localiza între planurile de separație a 2 straturi S din structura de multistrat a WS₂ sau MoS₂, așa cum se prezintă în fig. 9-a (vezi și lucrarea "Tribological Properties of Composite

Multilayer Coatings" - D. W. Gebretsadik), și va asigura îmbunătățirea proprietăților de uzură a materialului prin creșterea coeziunii dintre straturi, durității, și stabilității termice și chimice, așa cum se prezintă și în lucrarea <i>"Microstructure and Tribological Behavior of WS₂-Ag Composite Films Deposited by RF Magnetron Sputtering"</i> , de X. H. Zhenga și alții.	1 3
Pentru hBN (ca și pentru grafit - C, care are o structură cristalină asemănătoare), materialul dopant se intercalează între planurile de separație a straturilor lamelare din structura acestor materiale, așa cum se prezintă în fig. 9-b (vezi și aricolul <i>"Intercalation Compounds of Graphite"</i> , de M. S. Dresselhaust și G. Dresselhaust).	5 7
Materialul metalic sau aliajul metalic din compoziția celor 4 familii de materiale ce fac obiectul prezentei invenții poate fi utilizat sub formă de:	9
- ținte de pulverizare (disponibile comercial, de exemplu, la compania J. F. Lesker), atunci când, pentru realizarea materialelor lubrifiante, uscate și complexe, se folosesc metodele tip PVD sau IPVD;	11 13
- pulberi micrometrice (disponibile comercial la firmele ce folosesc metodele Thermal Spray sau CGDS), atunci când se folosește metoda CGDS;	15
- pulberi nanometrice (recent disponibile comercial la firme din SUA, China, Israel, Germania, etc.), atunci când se folosește metoda APCPPD.	17
Pulberile nanometrice din metale pure (sau din diferiți compuși metalici), ce se utilizează, potrivit invenției, ca material dopant, în cazul utilizării metodei APCPPD, sunt produse în prezent prin: metode plasmă chimice; 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.	19 21
La utilizarea materialelor de acoperire sub formă de ținte 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, Ablația laser clasică etc.; sau tip Ionised Physical Vapor Deposition (IPVD), precum: Pulverizarea magnetron în impuls de mare putere, Evaporarea prin ablație laser în impuls de mare putere și durată mică (femtosecunde), Evaporarea în arc catodic, etc.	23 25 27
Pulverizarea de tip magnetron este metoda cea mai potrivită pentru depunerea simultană, în concentrațiile dorite și cu o aderență îmbunătățită la substrat, a lubrifiantilor uscați, precum WS ₂ , MoS ₂ , și hBN (mai bună decât în cazul acoperirilor clasice din pulbere nanometrică, utilizată până în prezent).	29 31
Pulverizarea magnetron cu ionizare (Ionized Magnetron Sputtering) este o metodă nouă de pulverizare magnetron, ce utilizează, pentru producerea materialului ionizat, un magnetron clasic (Catod de pulverizare Penning) și o sursă de putere în impuls (High Power Impulse Magnetron Sputtering), și, datorită gradului foarte înalt de ionizare al materialului de depunere (peste 90%), asigură, față de pulverizarea magnetron standard, realizarea de pelicule dense (fără porozitate) și cu aderență îmbunătățită la substrat.	33 35 37
Pentru refacerea compoziției stoechiometrice a țintelor 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 ₂ S - 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 ecologic).	39 41
În acord cu ultimele studii și cercetări publicate, din ținta de pulverizare hBN se pot obține straturi subțiri, atât de tipul cBN, cât și de tipul hBN.	43
Peliculele de tipul cBN se pot obține doar când tensiunea negativă de polarizare a substratului, în descărcarea magnetron de tip reactiv (în atmosferă 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 țintei de pulverizare din Bor (B), și a amoniacului (NH ₃) drept gaz reactiv.	45 47 49

Din literatura de specialitate se cunoaște că noua metodă Cold Gas Dynamic Spray Deposition - CGDSD (Cold Spray - CS), descoperită în anul 1980, în fosta Uniune Sovietică, la Institutul de Mecanică Teoretică Aplicată, de către profesorul A. N. Papirin și colaboratorii săi, este un proces de depunere în mediul ambiant a pulberilor cu dimensiuni micrometrice (1...50 microni), aflate în stare solidă și la viteze supersonice, ce permite realizarea în mediul ambiant a acoperirilor funcționale (de protecție sau decorative), la costuri mult mai reduse decât metodele tip PVD, "Thermal Spray", sau Electrochimice (Galvanizare), pe care tinde să le înlocuiască treptat în multe aplicații.

Deoarece temperatura de depunere este scăzută (de la temperatura mediului ambiant și până sub temperatura de topire a materialului), metoda Cold Spray este ideală pentru depunerea materialelor sensibile la temperatură (materiale amorfe și monofazice), materialelor sensibile la oxigen, precum Al, Cu, Ti, și materialelor sensibile la transformări de fază (precum carburile).

Deoarece spațiul de evacuare a pulberilor micrometrice din ajutorul convergent-divergent de tip Laval (10...15 mm²) asigură viteze supersonice de deplasare a acestora, iar distanța până la piesa de acoperit este mică (5...25 mm) și diametrul fasciculului de particule este foarte mic (tipic, în jur de 5 mm în diametru), procesul permite un control precis al suprafeței de acoperit.

Metoda Cold Spray a fost utilizată cu succes, până în prezent, pentru acoperirea cu metale (Al, Cu, Ni, Ti, Ag, Zn), aliaje (SS, Inconels, Hastalloys, MCrAlYs, unde M = Fe, Co, Ni), și compozite (metal-metal ca, de exemplu, Cu - W; metal-carburi ca, de exemplu, Al - SiC; metal-oxizi ca, de exemplu, Al - Al₂O₃), și a permis realizarea de acoperiri cu rezistență la uzură, rezistență la coroziune, conductivitate electrică și termică ridicată, aderență bună la substrat (Bonding Strength > 5 kpsi), etc.

Metoda CGDSD ce se poate utiliza, potrivit invenției, la realizarea celor 4 familii de materiale lubrifiante, uscate și complexe, are următoarele avantaje față de vechea și clasică metodă concurentă "Thermal Spray":

- a. nu se produce oxidarea pulberii nici în timpul transportului, nici în timpul depunerii;
- b. proprietățile originale ale pulberii se transferă acoperirii;
- c. există posibilitatea depunerii materialelor sensibile la oxigen;
- d. se pot obține acoperiri cu densitate înaltă/porozitate scăzută (< 0,5%);
- e. pregătirea suprafeței înaintea acoperirii este minimă;
- f. nu se produce distorsionarea substratului;
- g. straturile depuse sunt fără stresuri reziduale, ceea ce permite realizarea de straturi foarte groase și fără defecte (până la 50 mm), imposibil de realizat prin alte metode;
- h. se pot depune materiale plastice fără a mai fi necesari solvenți volatili;
- i. se pot realiza acoperiri pe materiale sensibile la temperatură: plastice, sticlă, ceramică;
- j. costurile operaționale (pentru gaze și materiale) sunt reduse;
- k. lucrând în atmosferă deschisă, metoda CGDSD poate fi ușor integrată în orice flux tehnologic, cu costuri reduse, și este compatibilă de a lucra cu roboți.

Metoda de depunere a pulberilor nanometrice la presiune atmosferică, folosind plasma rece (Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition - APCPPD), este o metodă foarte recentă de depunere a straturilor subțiri în mediul ambiant, ce combină tehnologia producerii plamei reci cu tehnologia antrenării și depunerii nanopulberilor.

Această tehnologie se află în stadiu de transfer tehnologic și de utilizare incipientă în aplicații industriale de către companiile Plasma & Surface GmbH, Plasmatreat GmbH, și Reinhausen Plasma GmbH.

RO 129649 B1

Dispozitivul de producere a plamei (Plasma torch/plama nozzle) și de alimentare cu pulbere nanometrică este descris în brevetul nr. US 6800336 B1 din 5 octombrie 2004, autor Förnsel, și alții.	1 3
Avantajele acestei noi tehnologii, față de tehnologia concurentă, Therma Spray, și față de celelalte tehnologii utilizabile în cadrul brevetului, sunt:	5
- consumurile energetice sunt mult mai reduse;	7
- temperatura materialului de depunere este foarte scăzută (nu depășește 70°C);	9
- permite depunerea nanopulberilor pe materiale sensibile la temperatură, dar și a nanopulberilor din materiale sensibile la temperatură;	11
- costurile de realizare a acoperirilor sunt foarte reduse.	13
Un dezavantaj al acestei metode este legat de costul mai ridicat al pulberilor nanometrice decât cel al pulberilor micrometrice; dar, pe măsura dezvoltării tehnologiilor de producere a pulberilor nanometrice, aceste costuri se reduc continuu.	15
Un alt dezavantaj al metodei APCPPD este legat de măsurile de protecție care trebuie asigurate pentru lucrul în siguranță cu pulberile nanometrice.	17
Dezavantajele esențiale ale utilizării singulare, ca materiale tribologice, a celor 3 materiale de bază (WS_2 , MoS_2 , și hBN), fără a fi în combinație între ele sau cu metale, sunt:	19
- duritatea celor 3 materiale este limitată la maximum 2 pe scara Mohs și, implicit, și sarcinile admise de cele 3 materiale de bază sunt limitate la: 250000 psi pentru MoS_2 , 350000 psi pentru WS_2 , și 100000 psi pentru hBN;	21
- stabilitatea termică și stabilitatea chimică individuală a celor 3 materiale de bază este mai redusă decât stabilitatea termică și chimică a materialului complex;	23
- aderența la substraturile metalice a celor 3 materiale de bază este mult mai redusă decât aderența la substraturile metalice a materialului complex;	25
- grosimile maxime pentru peliculele din WS_2 , MoS_2 , și hBN, realizate din pulberi nanometrice, prin metodele clasice de acoperire, sunt limitate la 0,5 micrometri;	27
- aderența la substraturile metalice nu este, totuși, foarte ridicată, și de aceea durata de viață a acestor acoperiri este limitată.	29
În stadiul tehnicii, mai sunt cunoscute și următoarele documente:	31
- DE 102009036343 A1 , care prezintă un compozit cu particule de lubrifiant distribuite într-o matrice metalică a unui metal sau a unui aliaj metalic, particulele de lubrifiant fiind unul sau mai mulți compuși de tipul V_2O_5 , MoO_3 , MoS_2 , BN, hBN, și WS_2 , iar matricea metalică cuprinzând un metal sau un aliaj metalic, în particular - minimum unul dintre metalele Fe, Ni, Co, Ti, Cu, Cr, Al, In, și/sau aliaje ale acestora, distribuția particulelor de lubrifiant solid în matricea metalică fiind arbitrară sau uniformă, depunerea pe substrat a stratului compozit fiind realizată prin pulverizare cu gaz rece (revendicări 1...14);	33 35
- JPS 58164785 (A) , care prezintă o pulbere compozită de realizare a unei acoperiri lubrifiante prin pulverizare termică, alcătuită din minimum un compus chimic tip lubrifiant solid de tip MoS_2 , WS_2 , grafit, sau BN, și minimum o substanță rezistentă la uzură, tip carbură metalică sau nitrură metalică, în particular - carbură de Cr, W, Mo și/sau nitrură de Cr, Ti, sau metal tip Co, Ni, Fe, Mo, Cu;	37 39 41
- JPH 0593282 (A) , care prezintă un material compozit, format dintr-un lubrifiant solid: MoS_2 , WS_2 , grafit, BN, dispersat într-un metal topit cu arc electric în plasmă, depus pe un substrat;	43
- JPH 10330774 (A) , care prezintă un material de lubrifiere compus din minimum un compus tip lubrifiant solid: WS_2 , MoS_2 , BN, C, și minimum un metal, preferabil tip: W, Fe, Ni, Cr, Mo, Ag, Cu, Sn, Pb, și Zn, și/sau minimum o borură metalică: CrB, TiB, MoB, WB, și un	45 47

RO 129649 B1

procedeu de obținere a acestuia prin amestecarea componentelor, presare și formare de peleti, sinterizare la cca 1100°C în vid, măcinare în formă de pulbere micrometrică, și depunere mecanică pe substrat, cu ajutorul unui mixer tip moară cu bile;

- **WO 2012135974 A1**, care prezintă o metodă de depunere pe un substrat a unei acoperiri de lubrifian solid prin placare cu laser, acoperirea fiind constituită dintr-un strat compozit tip Ni - ceramică, și un strat lubrifian sulfurat, conținând FeS, WS₂, și MoS₂;

- **US 6423419 B1**, care prezintă un procedeu de placare cu un material compozit lubrifian, compus dintr-o sulfură metalică și un metal sau o nitrură metalică, prin pulverizare în câmp magnetron cu două ținte de pulverizat: una din sulfura metalică aleasă și una din metalul ales, utilizate succesiv sau simultan.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în stabilirea unor faze de obținere a unui material lubrifian care include două sau trei substanțe tip lubrifian solid și un component metalic, cu proprietăți adecvate pentru realizarea unei acoperiri lubrifiante, dar rezistentă la uzură, sub formă de strat complex, cu proprietăți tribologice îmbunătățite față de materialele componente (rezistență la uzură ridicată și coeficient de frecare scăzut; stabilitate termică și chimică; sarcină de apăsare maximă).

Procedeu conform invenției, de realizare a unui material lubrifian solid prin depunere simultană pe un substrat, rezolvă această problemă tehnică prin aceea că realizează depunerea, într-un singur ciclu de lucru, de atomi de compus chimic tip lubrifian solid și de component metalic, rezultați prin pulverizarea în vid, în câmp tip magnetron, a unor ținte distincte din compus lubrifian din MoS₂, sau/și WS₂, și hBN, și din componentul metalic selectat, tip metal: Ti, Al, Zn, Zr, Ni, Cu, Ag, Au, Mo, sau carbură sau nitrură a unuia dintre aceste metale, cu o instalație pentru depunere de straturi subțiri în vid, echipată cu 3 sau 4 magnetronuri, pentru pulverizarea simultană a țintelor.

Într-un exemplu de realizare a procedurii, atomii de lubrifian solid sunt depuși dintr-o țintă de MoS₂ sau de WS₂ și dintr-o țintă de hBN, iar, în alt exemplu de realizare, atomii de lubrifian solid sunt depuși dintr-o țintă de MoS₂, o țintă de WS₂, și o țintă de hBN.

Procedeu conform invenției prezintă avantajul că permite obținerea unui material lubrifian care include două sau trei substanțe tip lubrifian solid și un component metalic, cu proprietăți adecvate pentru realizarea unei acoperiri lubrifiante, dar rezistentă la uzură, sub formă de strat complex, cu proprietăți tribologice îmbunătățite față de materialele componente.

Invenția este prezentată pe larg în continuare, în legătură și cu fig. 1...10 care reprezintă:

- fig. 1, valori posibile ale materialelor componente dintr-un strat unic, cu compoziție constantă și complexă, din 3 materiale: A) Me; MoS₂; WS₂; B) Me; hBN; WS₂; C) Me; hBN; MoS₂.

- fig. 2, variația posibilă a concentrației materialelor componente dintr-un strat unic, cu compoziție graduală și complexă, din 3 materiale: A) Me; MoS₂; WS₂; B) Me; hBN; WS₂; C) Me; hBN; MoS₂;

- fig. 3, variația posibilă a concentrației materialelor componente dintr-un strat unic, cu compoziție graduală și complexă, din material: WS₂ + MoS₂ + hBN + Me;

- fig. 4, variația posibilă a concentrației materialelor componente dintr-un strat unic, cu compoziție graduală și complexă, din material: (W_xMo_yBi_{x-y}S_zNi);

- fig. 5-a, împachetarea compactă H_C a atomilor, cu formarea de goluri tip **B** și tip **C**;

- fig. 5-b; c, împachetarea hexagonală compactă a atomilor de S și Metal, cu secvența de împachetare AbA și AbC;

- fig. 6, structura cristalină a politipurilor $2H_C\text{-WS}_2$ și $2H_C\text{-MoS}_2$, cu detalieri pentru:	1
a) Planurile atomice; Legăturile chimice dintre planurile atomice; Legăturile de coordinație ale atomilor metalici (W sau Mo); Constantele de rețea; Celula elementară;	3
b) Poliedrele de coordinație (prisme triunghiulare) ale atomilor metalici (W sau Mo);	
c) Celulele elementare și poliedrele de coordinație ale structurii cristaline;	5
d) Secvența de împachetare compactă (AbA BaB) a planurilor atomice de S și Me, în plan vertical;	7
e) Secvența de împachetare schematică (AbA BaB) a planurilor atomice de S și Me, în plan vertical;	9
f) Secvența de împachetare compactă (AbA BaB) a planurilor atomice de S și Me, în plan orizontal;	11
g) Secvența de împachetare schematică (AbA BaB) a planurilor atomice de S și Me, în plan orizontal; constantele de rețea pentru WS_2 : $a = 3,154 \text{ \AA}$; $c/2 = 6,181 \text{ \AA}$; $c = 12,362 \text{ \AA}$; constantele de rețea pentru MoS_2 : $a = 3,16 \text{ \AA}$; $c/2 = 6,15 \text{ \AA}$; $c = 12,30 \text{ \AA}$;	13
- fig. 7, structura cristalină a politipurilor $3R\text{-WS}_2$ și $3R\text{-MoS}_2$, cu detalieri pentru:	15
Planurile atomice; Legăturile chimice dintre planurile atomice; Legăturile de coordinație ale atomilor metalici (W sau Mo); Constantele de rețea; Celula elementară;	17
Secvența de împachetare compactă (AbA BcB CaC) a planurilor atomice de S și Me, în plan vertical;	19
Secvența de împachetare schematică (AbA BcB CaC) a planurilor atomice de S și Me, în plan orizontal;	21
Secvența de împachetare compactă (AbA BaB) a planurilor atomice de S și Me, în plan vertical;	23
Secvența de împachetare schematică (AbA BcB CaC) a planurilor atomice de S și Me, în plan orizontal; constantele de rețea la WS_2 : $a = 3,162 \text{ \AA}$; $c/2 = 9,25 \text{ \AA}$; $c = 18,50 \text{ \AA}$; constantele de rețea pentru MoS_2 : $a = 3,162 \text{ \AA}$; $c/2 = 9,145 \text{ \AA}$; $c = 18,39 \text{ \AA}$;	25
- fig. 8, structura cristalină a politipurilor $1T\text{-WS}_2$ și $1T\text{-MoS}_2$, cu detalieri pentru:	27
a) Planurile atomice, poliedrele de coordinație, și secvența de împachetare;	
b) Vizualizarea în plan vertical a împachetării compacte a atomilor de S și Me, cu secvența de împachetare AbC;	29
c) Vizualizarea în plan vertical a împachetării schematice a atomilor de S și Me, cu secvența de împachetare AbC;	31
- fig. 9-a, localizarea probabilă a metalului dopant (Me = Ag; Cu; Ti, etc.), în structura $2H\text{-MeS}_2$ (respectiv între 2 straturi de sulf ale $2H\text{-WS}_2$ sau $2H\text{-MoS}_2$);	33
- fig. 9-b, localizarea metalului dopant (Me = Ag; Cu; Ti, etc.), în structura h-BN;	35
- fig.10-a; b, schema structurală spațială (a), și în plan orizontal (b), pentru nitrura de bor hexagonală (h-BN), cu împachetare AA AA;	37
- fig. 10-c, schema structurală spațială pentru nitrura de bor hexagonală (h-BN), cu împachetare AB AB;	39
- fig.10-d, schema structurală, în plan orizontal, pentru nitrura de bor hexagonală (h-BN), cu împachetare ABC ABC.	41
Conform invenției, procedeul de realizare a unui material lubrifiant solid realizează depunerea, într-un singur ciclu de lucru, de atomi de compus chimic tip lubrifiant solid și de component metalic, rezultați prin pulverizarea în vid, în câmp tip magnetron, a unor ținte distincte din compus lubrifiant din MoS_2 , sau/și WS_2 , și hBN, și din componentul metalic selectat, tip metal: Ti, Al, Zn, Zr, Ni, Cu, Ag, Au, Mo, sau carbură sau nitrură a unuia dintre aceste metale, cu o instalație pentru depunere de straturi subțiri în vid echipată cu 3 sau 4 magnetroane, pentru pulverizarea simultană a țintelor.	43 45 47

RO 129649 B1

Materialul obținut cu ajutorul procedurii este un material lubrifiant solid (Dry Lubricant Material) și complex, de tipul: A) $WS_2 + MoS_2 + Me (W_x Mo_{1-x} S_y)$; B) $WS_2 + hBN + Me (W_x B_{1-x} S_y N_{1-y})$; C) $MoS_2 + hBN + Me (Mo_x B_{1-x} S_y N_{1-y})$; D) $(WS_2 + MoS_2) + hBN + Me (W_x Mo_y B_{1-x-y} S_z N_{1-z})$, unde Me poate fi:

a) metal, precum: Ti, Al, Zn, Zr, Ni, Cu, Ag, Au, Mo, etc.;

b) compus metalic, precum: TiC, TiN, WC, B_4C , AlN, etc., realizat sub formă de strat subțire unic ($g_{sgu} < 10 \mu m$), sau strat gros unic ($g_{sgu} > 10 \mu m$), cu compoziție constantă (conform fig. 1-a...f - pentru materiale complexe, din 3 materiale de tipul A, B, și C, și fig. 3-a; b - pentru materiale complexe de tipul D) sau graduală (conform fig. 2-a...f - pentru materiale complexe din 3 materiale de tipul A, B, și C, și fig. 4-a...d - pentru materiale complexe din 4 materiale de tipul D), obținute prin variația liniară (graduală sau constantă) 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; rezistență la uzură; stabilitate termică și chimică), pentru cuplurile de frecare.

Metodele de realizare a celor 4 categorii de materiale sunt metode de acoperire/depunere cu desfășurare:

1. În vid, din ținte de pulverizare, prin metode tip:

A) Depunere Fizică din Vaporii (Physical Vapor Deposition), ce conține procedee precum:

- pulverizarea Magnetron Standard în: a) cc; b) cc pulsant; c) RF;

- pulverizarea Magnetron Reactivă în: a) cc; b) cc pulsant; c) RF.

B) Depunerea Fizică din Vaporii Ionizați (Ionized PVD), ce conține procedee precum:

- pulverizare Magnetron în Impuls de Mare Putere (High Power Impulse Magnetron Sputtering - HPIMS);

- depunere cu Laser Pulsant (Pulsed Laser Deposition - PLD);

- evaporare în Arc Catodic (Cathodic Arc Evaporation - CAE).

2. În atmosferă deschisă (la presiune atmosferică), din pulberi cu dimensiuni nanometrice sau micrometrice, cu prețuri de realizare a acoperirilor mult mai reduse decât în vid, prin:

A. Metode clasice, ce permit realizarea de acoperiri monostrat sau multistrat, cu grosimea monostratului limitată de dimensiunea pulberilor, folosind diferite tehnici:

- presare mecanică a pulberilor nanometrice pe piesa de acoperit, prin:

a) presarea pastei din pulbere amestecată cu alcool (powder coating by buffing with paste from alcohol and powder);

b) vibrarea și rotirea cu un vibrator a pulberilor și a pieselor (powder coating with vibratory tumbler),

- suflarea pulberilor nanometrice pe piesa de acoperit, cu:

a) aer comprimat (compressed air powder blasting);

b) sprayere de aerosoli (aerosol powder spray blasting).

B. Metode relativ noi, dar și metode clasice ce permit realizarea de acoperiri complexe, cu grosimi mari, dar care nu au fost utilizate încă pentru astfel de aplicații:

- sprayere la rece, în mediul ambiant, a pulberilor cu dimensiuni micrometrice, folosind un gaz de antrenare la viteză supersonică (Cold Gas Dynamic Spray Deposition - CGDSD) ce permite depunerea acestor materiale ca straturi complexe cu grosime totală de până la 40000 μm ;

- depunere din pulberi nanometrice, cu plasmă rece, la presiune atmosferică (Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition - APCPPD), ce permite depunerea acestor materiale ca straturi multiple, cu grosime totală de până la 200 μm ;

- sprayere la cald, cu plasmă, a pulberilor cu dimensiuni micrometrice, folosind plasma pentru topirea pulberilor, și un gaz de antrenare (metoda clasică: Thermal Spray Deposition - TSD), ce permite depunerea acestor materiale ca straturi multiple cu grosime totală de până la 40000 μm . 1 3
- 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 în 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 formă de: 5 7 9
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 (așa cum se prezintă ca exemplu în fig. 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 un metal/compus metalic (Ti, Ni, Ag, Al, Cu, Zn, Pb, Cu, TiN, TiC, etc.), folosind metodele de depunere în vid, sau în atmosferă deschisă. 11 13 15
 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 (așa cum se prezintă ca exemplu în fig. 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 atmosferă deschisă. 17 19 21
 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 (așa cum se prezintă ca exemplu în fig. 2-a...f), și grosime de 0,6...6 μm , realizat din ținte 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. 23 25 27
 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 (așa cum se prezintă ca exemplu în fig. 4-a...d) și grosime de 0,6...6 μm , realizat din ținte 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. 29 31
 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 (așa cum se prezintă ca exemplu în fig. 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 atmosferă deschisă, prezentate anterior. 33 35 37 39
 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 (așa cum se prezintă ca exemplu în fig. 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 atmosferă deschisă, prezentate anterior. 41 43
 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 (așa cum se prezintă ca exemplu în fig. 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. 45 47 49

8. Strat subțire complex și compozit din $WS_2 + MoS_2 + hBN + Me (W_xMo_yB_{1-x-y}S_zN_{1-z})$ cu compoziție constantă din 4 materiale (așa cum se prezintă ca exemplu în fig. 3-a; b), și grosime de 0,6...200 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 metoda APCPPD.

9. Strat subțire/gros complex și 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 compoziție constantă din 3 materiale (așa cum se prezintă ca exemplu în fig. 1-a...f), și grosime de 0,6...4000 μm , realizat din pulberi micrometrice 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 CGDSD.

10. Strat subțire complex și compozit din $(WS_2 + MoS_2) + hBN + Me (W_xMo_yB_{1-x-y}S_zN_{1-z})$, cu compoziție constantă din 4 materiale (așa cum se prezintă ca exemplu în fig. 3-a; b) și grosime de 0,6...4000 μm , realizat din pulberi micrometrice 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 metoda CGDSD.

11. Strat subțire/gros complex și 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 compoziție constantă din 3 materiale (așa cum se prezintă ca exemplu în fig. 1-a ...f), și grosime de 0,6...4000 μm , realizat din pulberi micrometrice 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 metoda Thermal Spray Deposition - TSD.

12. Strat subțire complex și compozit din $(WS_2 + MoS_2) + hBN + Me (W_xMo_yB_{1-x-y}S_zN_{1-z})$, cu compoziție constantă din 4 materiale (așa cum se prezintă ca exemplu în fig. 3-a; b), și grosime de 0,6...4000 μm , realizat din pulberi micrometrice 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 metoda Thermal Spray Deposition - TSD.

Straturile subțiri obținute prin procedeul conform invenției sunt realizate din: 3 materiale, cu compoziție constantă - conform fig. 1-a...f; 4 materiale, cu compoziție constantă - conform fig. 3-a; b; 4 materiale, cu compoziție graduală - conform fig. 2-a...f; 4 materiale, cu compoziție graduală - conform fig. 4-a...d.

Tehnologiile tip PVD (Evaporarea în arc catodic, Pulverizarea magnetron standard, Evaporare prin ablație laser standard, etc.) sau IPVD (Pulverizarea magnetron în impuls de mare putere; Evaporare prin ablație laser în impuls de mare putere și durată mică, etc.), recomandate a fi utilizate, în cadrul invenției, la depunerea în vid a WS_2 , sau a MoS_2 , elimină dificultățile enorme de toxicitate și coroziune pentru depunerea în vid a acestor compuși prin "sinteză", folosind pulverizare magnetron de tip reactiv (ce utilizează wolframul/molibdenul ca țintă de pulverizare, și H_2S drept gaz reactiv - extrem de toxic și de coroziv).

Metodele tip PVD sau IPVD, recomandate în cadrul invenției, permit depunerea straturilor subțiri complexe, cu concentrații și grosimi variate, așa cum se prezintă ca exemplu în fig. 1-a...f; 2-a...f; 3-a; b, și 4-a...d.

Metodele clasice de depunere din pulberi cu dimensiuni nanometrice, recomandate, potrivit invenției, pentru a fi utilizate în realizarea celor 4 familii de materiale lubrifiante, uscate și 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 în acord cu recomandările producătorului de pulberi nanometrice din WS_2 , MoS_2 , și hBN - divizia Lower Friction, ca parte a companiei M. K. Impex Corp. - Canada (www.lowerfriction.com), dar și cu tehnologiile utilizate pentru realizarea acoperirilor cu WS_2 a componentelor aeronautice, cu denumirea comercială de DICRONITE-DL-5 (www.dicronite.com),

sau pentru realizarea acoperirilor lubrifiante cu Grafit-C/Bisulfură de molibden - MoS_2 /Bisulfură de tungsten- WS_2 , cu denumirile comerciale de: DYNALLOY-G/M/T (www.dynamiccoatingsinc.com).	1
Cu aceste metode se poate realiza acoperirea pieselor metalice cu cele 4 familii de materiale, într-un singur strat, a cărui grosime este limitată de dimensiunea pulberilor nanometrice.	3
Potrivit invenției, pentru realizarea acoperirilor lubrifiante cu: A. $\text{WS}_2 + \text{MoS}_2 + \text{Me}$; B. $\text{WS}_2 + \text{hBN} + \text{Me}$; C. $\text{MoS}_2 + \text{hBN} + \text{Me}$; D. $(\text{WS}_2 + \text{MoS}_2) + \text{hBN} + \text{Me}$, se pot utiliza atât metode clasice de depunere fizică din faza de vapori în vid (metode tip "Physical Vapor Deposition-PVD" sau Ionized PVD), din materiale solide sub formă de ținte de pulverizare, cât și metode clasice de depunere în atmosferă deschisă (la presiune atmosferică), din materiale sub formă de pulberi nanometrice, folosind metode clasice de depunere din pulberi cu dimensiuni nanometrice (în acord cu recomandările producătorului de pulberi nanometrice din WS_2 , MoS_2 , și hBN - divizia Lower Friction, ca parte a companiei M. K. Impex Corp - Canada), prezentate anterior.	5 7 9 11 13
În plus, potrivit invenției, pentru realizarea noului material, în afara metodelor clasice precizate anterior sau a metodei clasice Thermal Spray, se pot folosi și metode noi, de depunere la presiune atmosferică, precum:	15
- metoda "Cold Gas Dynamic Spray Deposition", pentru realizarea noului material din pulberi micrometrice de WS_2 , MoS_2 , hBN, și Metal;	17
- metoda "Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition", pentru realizarea noilor materiale din pulberi nanometrice de WS_2 , MoS_2 , hBN, și Metal.	19
Toate metodele de depunere la presiune atmosferică, din pulberi nanometrice (APCPPD) sau din pulberi micrometrice (TS și CGDSD), nu au fost încă utilizate pentru realizarea acoperirilor lubrifiante uscate, multistrat, ce fac obiectul invenției.	21 23
Pentru realizarea, conform invenției, a familiei de materiale complexe, cu proprietăți tribologice îmbunătățite față de materialele componente (care sunt materiale lubrifiante de top), dar utilizate în mod singular, se folosesc atât metode clasice, cât și metode noi, ce pot fi grupate, în scopul invenției, în următoarele categorii:	25 27
I. Metode pentru realizarea de straturi subțiri cu structură de strat unic ($g_{ssu} < 10 \mu\text{m}$), cu compoziție constantă din 3 sau 4 materiale, sau cu compoziție variabilă liniar (graduală):	29
1. metode clasice de depunere în vid, tip PVD sau IPVD. Aceste metode și procedee au avantajul că permit realizarea de straturi subțiri multiple, cu compoziție constantă din 3 sau 4 materiale, sau cu compoziție variabilă liniar (graduală);	31
2. metode clasice de depunere la presiune atmosferică din pulberi nanometrice, prin presarea mecanică 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 și procedee au avantajul că permit realizarea de straturi subțiri cu structură de strat unic și cu compoziție constantă din 3 sau 4 materiale;	33 35 37 39
3. metoda nouă de depunere la presiune atmosferică din pulberi nanometrice, denumită Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition. Această metodă are avantajul că permite realizarea de straturi subțiri cu structură de strat unic și cu compoziție constantă din 3 sau 4 materiale, și cu grosime de până la $200 \mu\text{m}$.	41 43
II. Metode pentru realizarea de straturi groase cu structură de strat unic/monostrat ($10 \mu\text{m} < g_{sgm} < 200 \mu\text{m} \dots 40 \text{mm}$), cu compoziție constantă din 3 sau 4 materiale:	45
1. metoda nouă, denumită "Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition", pentru depuneri de straturi subțiri/groase ($g_{sgm} < 200 \mu\text{m}$) din pulberi nanometrice ($1 \dots 100 \text{nm}$), și în mediul ambiant;	47

RO 129649 B1

2. metoda clasică de depunere la presiune atmosferică din pulberi micrometrice (1...50 μm) și plasmă, denumită "Thermal Spray Deposition" ($g_{\text{sgm}} < 40 \text{ mm}$);

3. metoda nouă de depunere la presiune atmosferică din pulberi micrometrice (1...50 μm), și viteză supersonică, denumită "Cold Gas Dynamic Spray Deposition" ($g_{\text{sgm}} < 40 \text{ mm}$).

Cele 4 materiale lubrifiante și complexe, realizate conform invenției, au următoarele avantaje:

- permit realizarea unei multitudini de tipuri de acoperiri, din punct de vedere al compoziției și structurii (sub formă de strat unic, cu compoziție graduală), dar cu un domeniu larg de costuri de execuție, care să asigure proprietățile de uzură și frecare impuse de fiecare situație concretă și de limitările de cost;

- acoperirile cu oricare dintre cele 4 tipuri de materiale se pot realiza prin metode clasice: în vid (din ținte de pulverizare), sau la presiune atmosferică (din pulberi micrometrice sau nanometrice), dar cu prețuri mult mai reduse decât în vid;

- acoperirile cu oricare din cele 4 familii de materiale pot fi realizate prin noile metode, Cold Gas Dynamic Spray Deposition (din pulberi micrometrice) și Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition (din pulberi nanometrice), cu avantajele asigurate de aceste noi metode, cât și prin metoda clasică, denumită Thermal Spray;

- noile materiale au calități lubrifiante, de uzură, de aderență la substraturile metalice, și de stabilitate termică și chimică, mai bune decât ale materialelor componente, ca urmare a însumării sinergice a proprietăților 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 și ecologice.

Conform invenției, cu cele 3 materiale lubrifiante de top (WS_2 , MoS_2 , și hBN) și 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) $\text{WS}_2 + \text{MoS}_2 + \text{Me}$; B) $\text{WS}_2 + \text{hBN} + \text{Me}$; C) $\text{MoS}_2 + \text{hBN} + \text{Me}$; D) $\text{WS}_2 + \text{MoS}_2 + \text{hBN} + \text{Me}$), cu structură de strat unic, cu compoziție constantă din 3 sau 4 materiale (așa cum se prezintă ca exemplu în fig. 1-a...f; 3-a; b), respectiv cu compoziție graduală din 3 sau 4 materiale (așa cum se prezintă ca exemplu în fig. 2-a...f; 4-a...d).

Amestecul din $\text{WS}_2 + \text{MoS}_2$ conține materiale lubrifiante de bază, cu structură cristalină similară, și, potrivit invenției, straturile subțiri din $\text{WS}_2 + \text{MoS}_2 + \text{Me}$, cu structură de strat unic, cu compoziție constantă sau graduală, au o structură cristalină cvasi-perfectă (fără defecte: goluri, incluziuni, etc.).

Utilizarea straturilor subțiri unice, cu compoziție graduală, asigură cumulara sinergică a proprietăților materialelor constituate, așa cum se arată în literatura de specialitate recentă, dar costurile de realizare a acestor structuri cresc semnificativ, în principal datorită creșterii semnificative a costurilor utilajelor, dar și a duratei de realizare a acestor tipuri de straturi.

Noile metode propuse în această invenție pentru a fi utilizate la realizarea materialelor lubrifiante uscate în atmosferă deschisă (la presiune atmosferică), din pulberi micrometrice (metoda CGDSD), sau din pulberi nanometrice (metoda APCPPD), asigură costuri mai reduse de realizare decât metodele de depunere în vid, tip PVD sau IPVD.

Din multitudinea de combinații posibile, de structură și de compoziție, de materiale produse prin procedeul conform invenției (1. $\text{WS}_2 + \text{MoS}_2 + \text{Me}$; 2. $\text{WS}_2 + \text{hBN} + \text{Me}$; 3. $\text{MoS}_2 + \text{hBN} + \text{Me}$; 4. $\text{WS}_2 + \text{MoS}_2 + \text{hBN} + \text{Me}$), precum și de procedee de obținere a acestor structuri și compoziții, ce permit, conform invenției, realizarea celor 12 categorii de materiale lubrifiante, uscate și complexe, ce au fost prezentate anterior, se dau mai jos patru exemple semnificative,

corespunzător celor 2 tipuri de structuri de strat unic (din 3 sau 4 materiale) și celor 2 tipuri de compoziție de strat unic (cu compoziție constantă sau cu compoziție graduală), care acoperă și exemplifică cele 12 categorii de materiale lubrifiante, uscate și complexe, și cele 5 grupuri de metode de realizare a acoperirilor lubrifiante uscate, ce au fost prezentate anterior.

Exemple

1. Material lubrifiant uscat și complex, tip strat unic, cu compoziție constantă din WS_2 -50% + hBN-30% + Ti-20%, și grosime totală (g_t) de 0,6...10 μm , realizat, în vid, prin depunere concomitentă din 3 ținte de pulverizare de WS_2 , hBN, și Ti, folosind procedeul Pulverizare magnetron standard în curent continuu, astfel încât compoziția stratului unic să fie constantă, așa cum se prezintă ca exemplu în fig. 1-b. Depunerea în vid, prin metode tip PVD sau IPVD (respectiv - folosind procedeul de pulverizare magnetron standard în cc), a stratului unic din WS_2 -50% + hBN-30% + Ti-20%, se poate face, potrivit invenției, într-un singur ciclu tehnologic de lucru, cu ajutorul unei instalații pentru depuneri de straturi subțiri în vid, dotată cu 3 surse de pulverizare catodică în câmp magnetic (3 magnetronane), prevăzute cu 3 ținte de pulverizare din WS_2 , hBN, și Ti, disponibile comercial (vezi catalogul Lesker - www.lesker.com), prin pulverizare simultană, și cu puteri diferite, în funcție de materialul țintei de pulverizare și de rata de pulverizare a acestuia (pentru a se asigura concentrațiile de 50% pentru WS_2 , 30% pentru hBN, și, respectiv, de 20% pentru Ti).

2. Material lubrifiant uscat și complex, tip strat unic, cu compoziție graduală, din WS_2 -(0...66,7%) + hBN-33,3% + Ti-(66,7...0%) și grosime totală (g_t) de 0,6...10 μm , realizat în vid, prin depunere concomitentă din 3 ținte de pulverizare de WS_2 , hBN, și Ti, folosind procedeul Pulverizare magnetron standard în curent continuu, astfel încât compoziția stratului unic să fie variabilă gradual, așa cum se prezintă ca exemplu în fig. 2-a. Depunerea în vid, prin metode tip PVD sau IPVD (respectiv folosind procedeul de pulverizare magnetron standard în cc), a stratului unic din WS_2 -(0...66,7%) + hBN-33,3% + Ti-(66,7...0%), se poate face, potrivit invenției, într-un singur ciclu tehnologic de lucru, cu ajutorul unei instalații pentru depuneri de straturi subțiri în vid, dotată cu 3 surse de pulverizare catodică în câmp magnetic (3 magnetronane), prevăzute cu 3 ținte de pulverizare din WS_2 , hBN, și Ti, disponibile comercial (vezi catalogul Lesker - www.lesker.com), prin pulverizare simultană, și cu puteri diferite, în funcție de materialul țintei de pulverizare și de rata de pulverizare a acestuia, dar și cu posibilități de asigurare a unei rate liniare de creștere/descrere a puterii, pentru a se asigura realizarea de straturi subțiri cu compoziții graduale.

3. Material lubrifiant uscat și complex, tip strat unic, cu compoziție constantă din WS_2 + hBN + Ti, și grosime totală (g_t) de 0,6...200 μm , realizat, în mediul ambiant, din amestec de pulberi nanometrice de WS_2 , hBN, și Ti, (WS_2 -55 nm; hBN-70 nm; Ti-75 nm), în concentrațiile specificate, de exemplu, în fig. 1-a, folosind procedeul "Atmospheric Pressure Cold Plasma Powder Deposition". Depunerea în mediul ambiant, prin metoda tip APCPPD, a amestecului din nanopulberi din WS_2 , hBN, și Ti, se poate face, potrivit invenției, într-un singur ciclu tehnologic de lucru, cu ajutorul unei instalații pentru depuneri de pulberi nanometrice, disponibile comercial (vezi instalațiile: PLASMADUST® - www.reinhausen-plasma.com), dotată cu o sursă de alimentare cu pulberi nanometrice de tip IMPAKT® (www.powderandsurface.de), pentru depunerea simultană a materialelor din compoziția stratului unic.

4. Material lubrifiant, uscat și complex, tip strat unic, cu compoziție constantă din WS_2 + hBN + Ti, și grosime totală (g_t) de 0,6...40.000 μm , realizat, în mediul ambiant, din amestec de pulberi micrometrice de WS_2 , hBN, și Ti, (WS_2 -5 μm ; hBN-5 μm ; Ti-2 μm), în concentrațiile specificate, de exemplu, în fig. 1-b, folosind procedeul "Cold Gas Dynamic Spray Deposition - CGDSD". Depunerea în mediul ambiant, prin metoda tip CGDS, a straturilor repetitive din WS_2 + Ti, respectiv hBN + Ti, se poate face, potrivit invenției, într-un singur ciclu tehnologic de lucru, cu ajutorul unei instalații pentru depuneri de pulberi micrometrice (dotată cu o sursă de alimentare cu amestec de pulberi micrometrice), disponibilă comercial (vezi instalațiile: Dymet 432 - Obninsk Center for Powder Spraying, sau K204/405 - www.rusonic.com).

- 3 1. Procedeu de realizare a unui material lubrifiant solid, prin depunere simultană pe
un substrat, într-un singur ciclu de lucru, de atomi de compus chimic tip lubrifiant solid și de
5 component metalic, rezultați prin pulverizarea în vid, în câmp tip magnetron, a unor ținte
distincte, din compus lubrifiant și din componentul metalic selectat, **caracterizat prin aceea**
7 **că** componentul metalic menționat este din Ti, Al, Zn, Zr, Ni, Cu, Ag, Au, Mo, sau carbură
sau nitrură a unuia dintre aceste metale, iar lubrifiantul solid este depus simultan, într-un
9 singur ciclu de lucru, din două sau trei ținte diferite, din MoS₂, sau/și WS₂, și hBN, cu o
instalație pentru depunere de straturi subțiri în vid, echipată cu 3 sau 4 magnetron, pentru
11 pulverizarea simultană a țintelor.
- 13 2. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** atomii de lubrifiant
solid sunt depuși dintr-o țintă de sulfură de Mo sau W, și dintr-o țintă de hBN.
- 15 3. Procedeu, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** atomii de lubrifiant
solid sunt depuși dintr-o țintă de MoS₂, o țintă de WS₂, și o țintă de hBN.

(51) Int.Cl.

C23C 4/06 (2006.01);
C23C 14/34 (2006.01);
C22C 21/04 (2006.01)

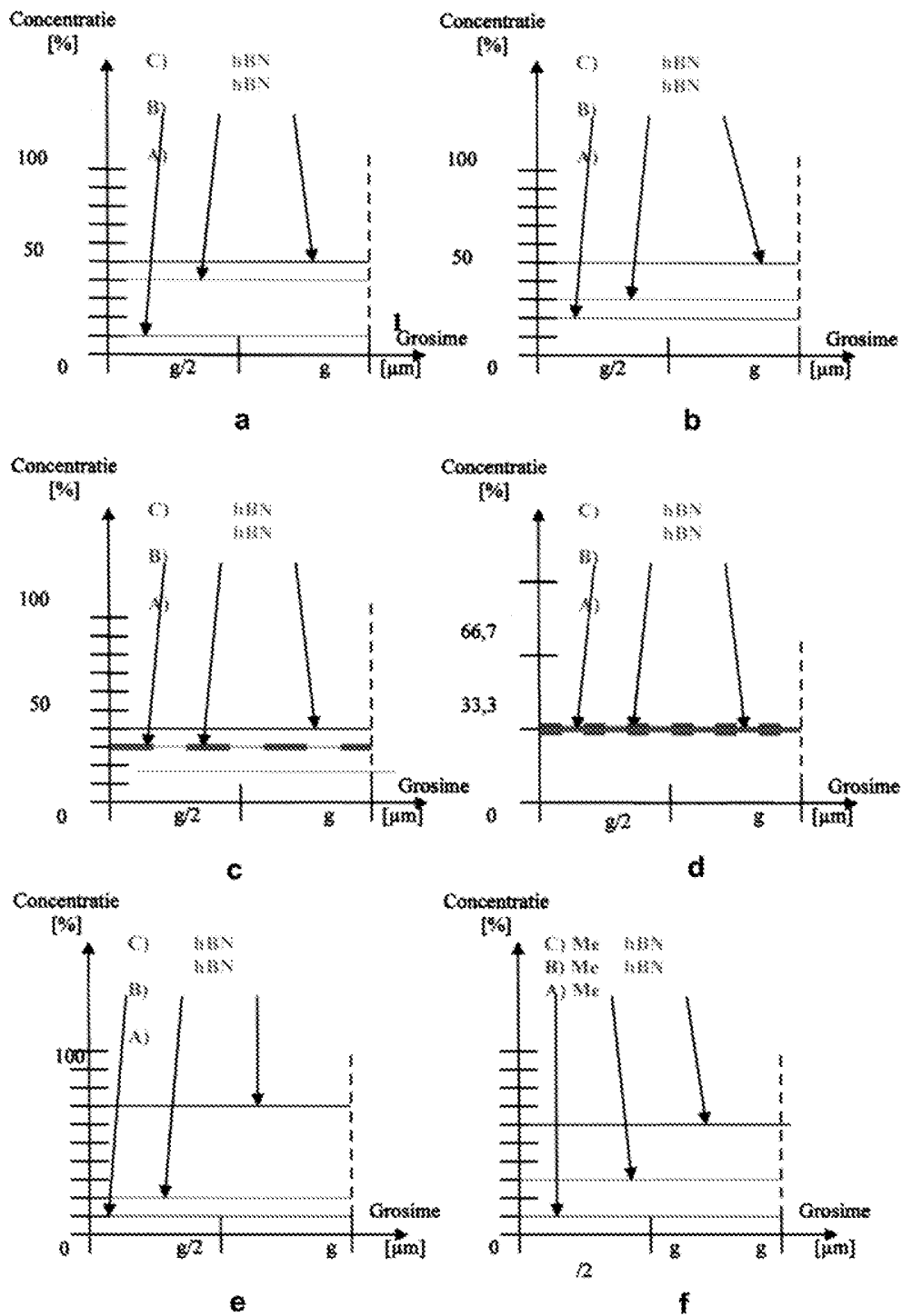


Fig. 1

(51) Int.Cl.
 C23C 4/06 (2006.01),
 C23C 14/34 (2006.01),
 C22C 21/04 (2006.01)

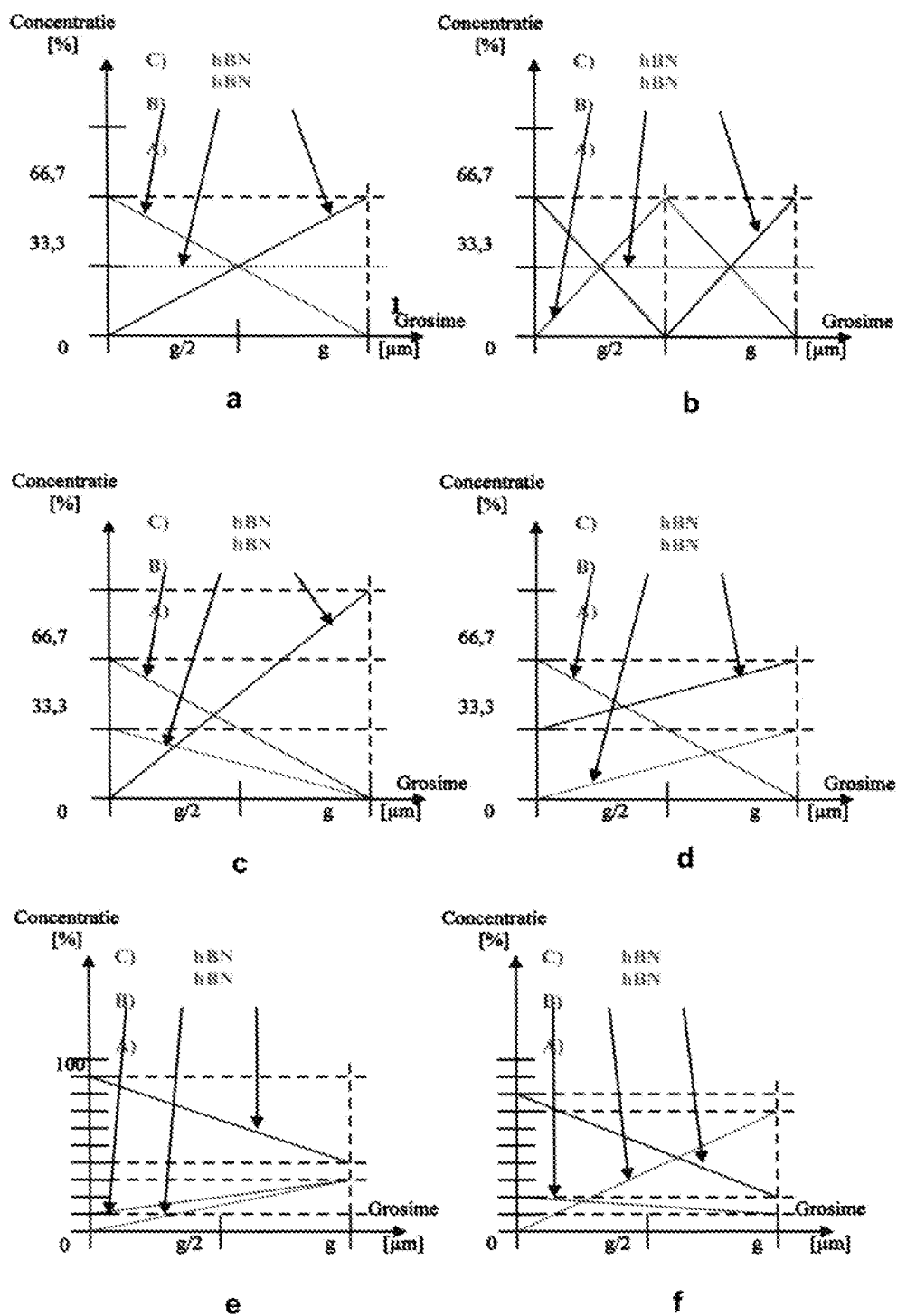


Fig. 2

(51) Int.Cl.

C23C 4/06 (2006.01);
 C23C 14/34 (2006.01);
 C22C 21/04 (2006.01)

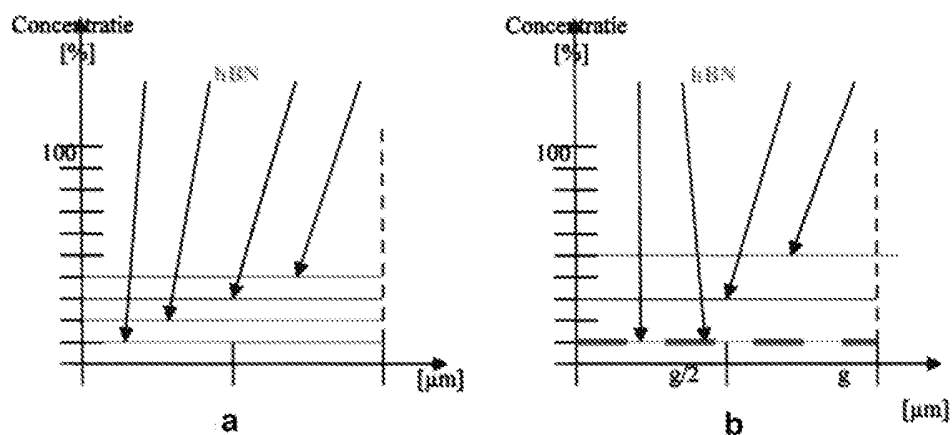


Fig. 3

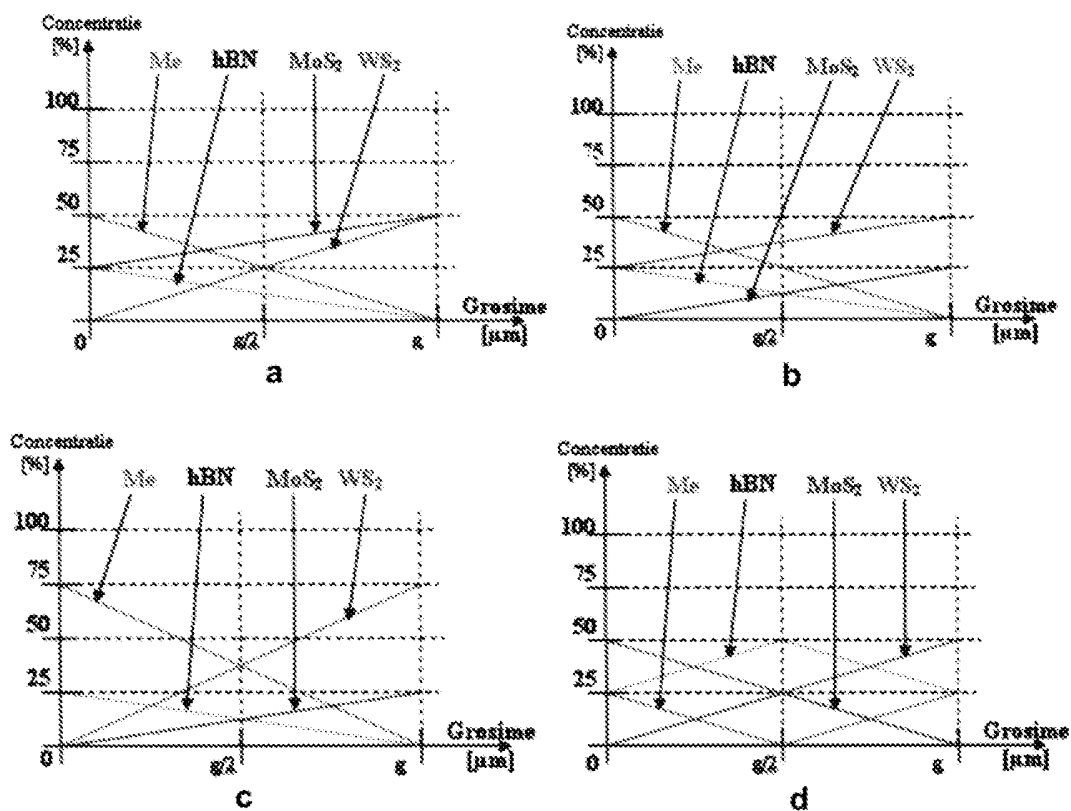


Fig. 4

(51) Int.Cl.
C23C 4/06 (2006.01),
C23C 14/34 (2006.01),
C22C 21/04 (2006.01)

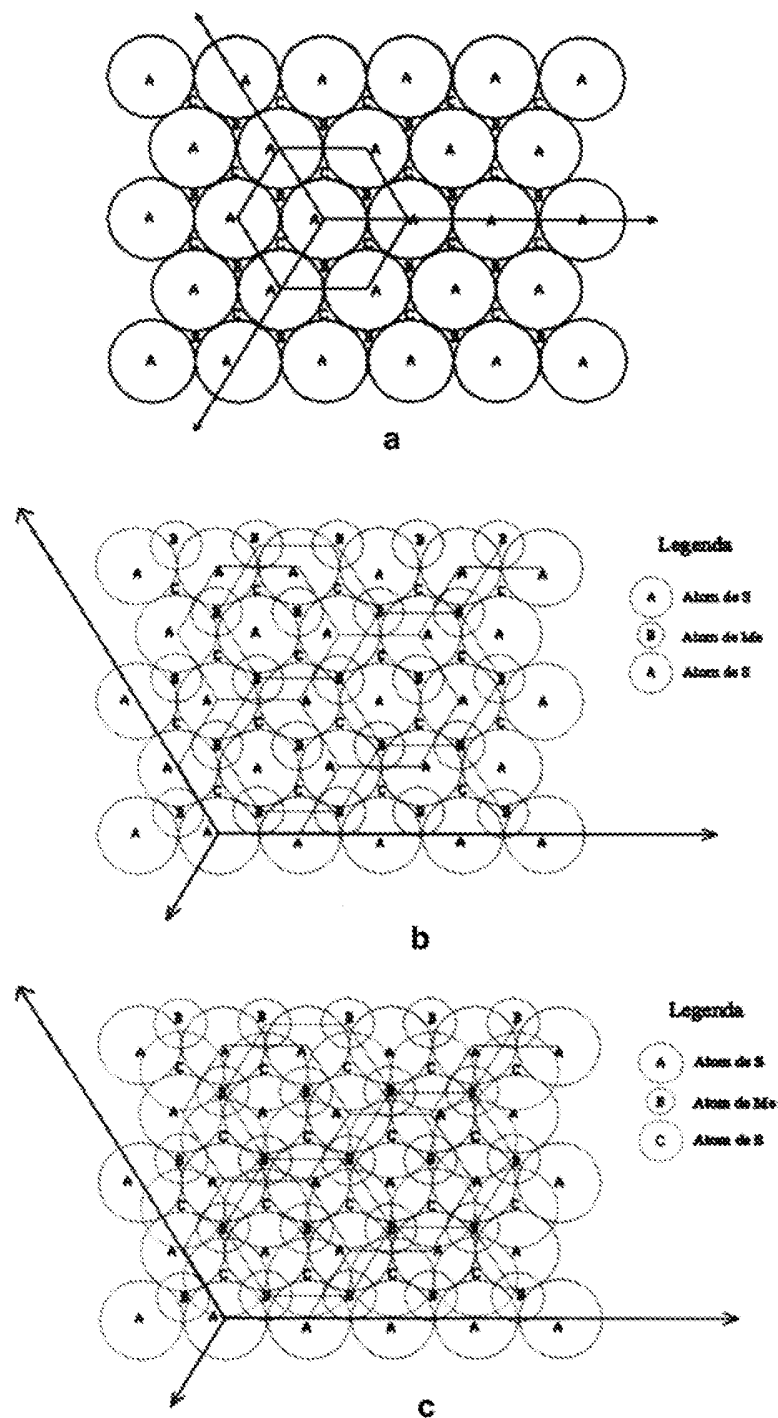


Fig. 5

(51) Int.Cl.

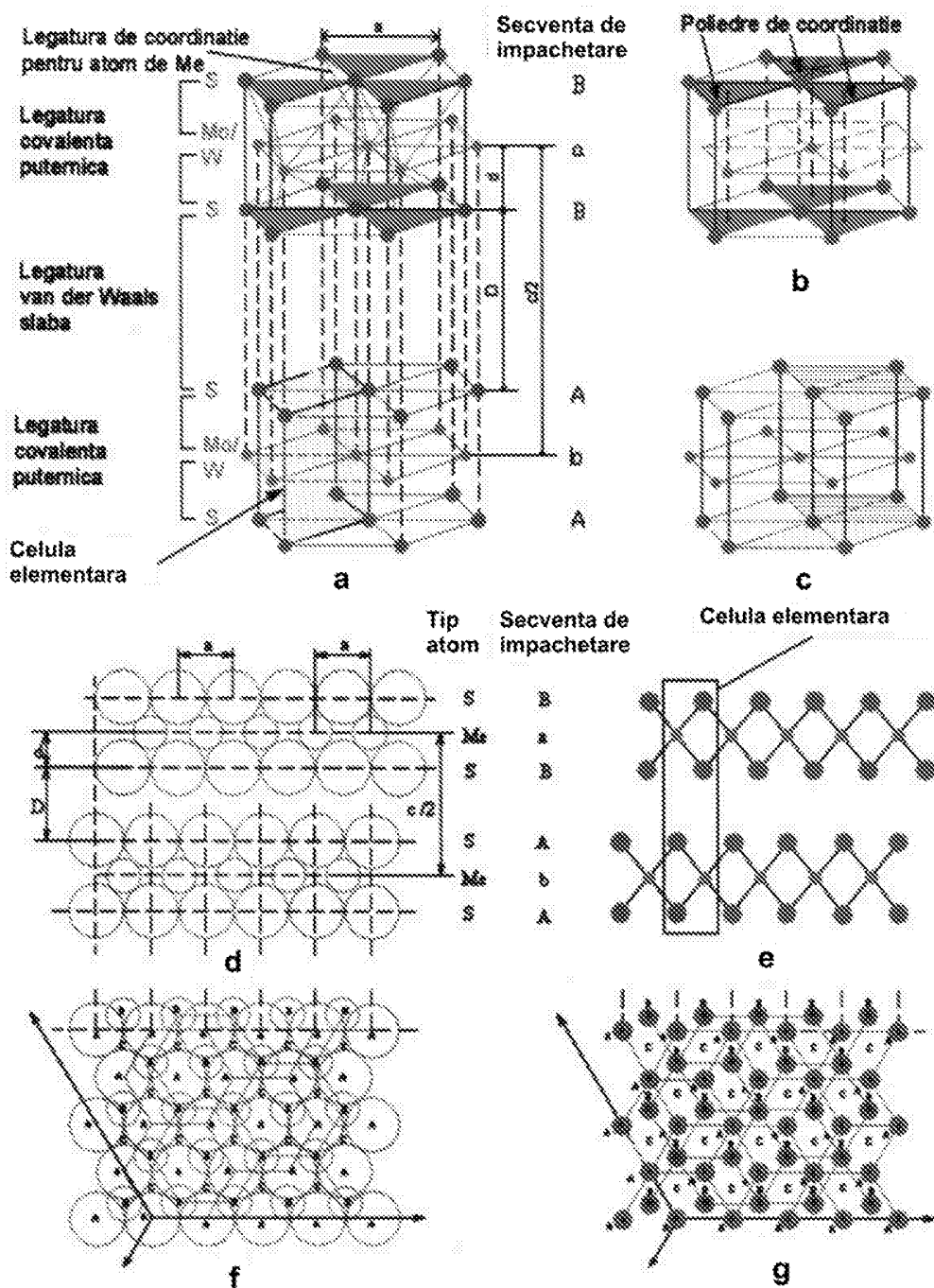
C23C 4/06 (2006.01);*C23C 14/34* (2006.01);*C22C 21/04* (2006.01)

Fig. 6

(51) Int.Cl.
C23C 4/06 (2006.01),
C23C 14/34 (2006.01),
C22C 21/04 (2006.01)

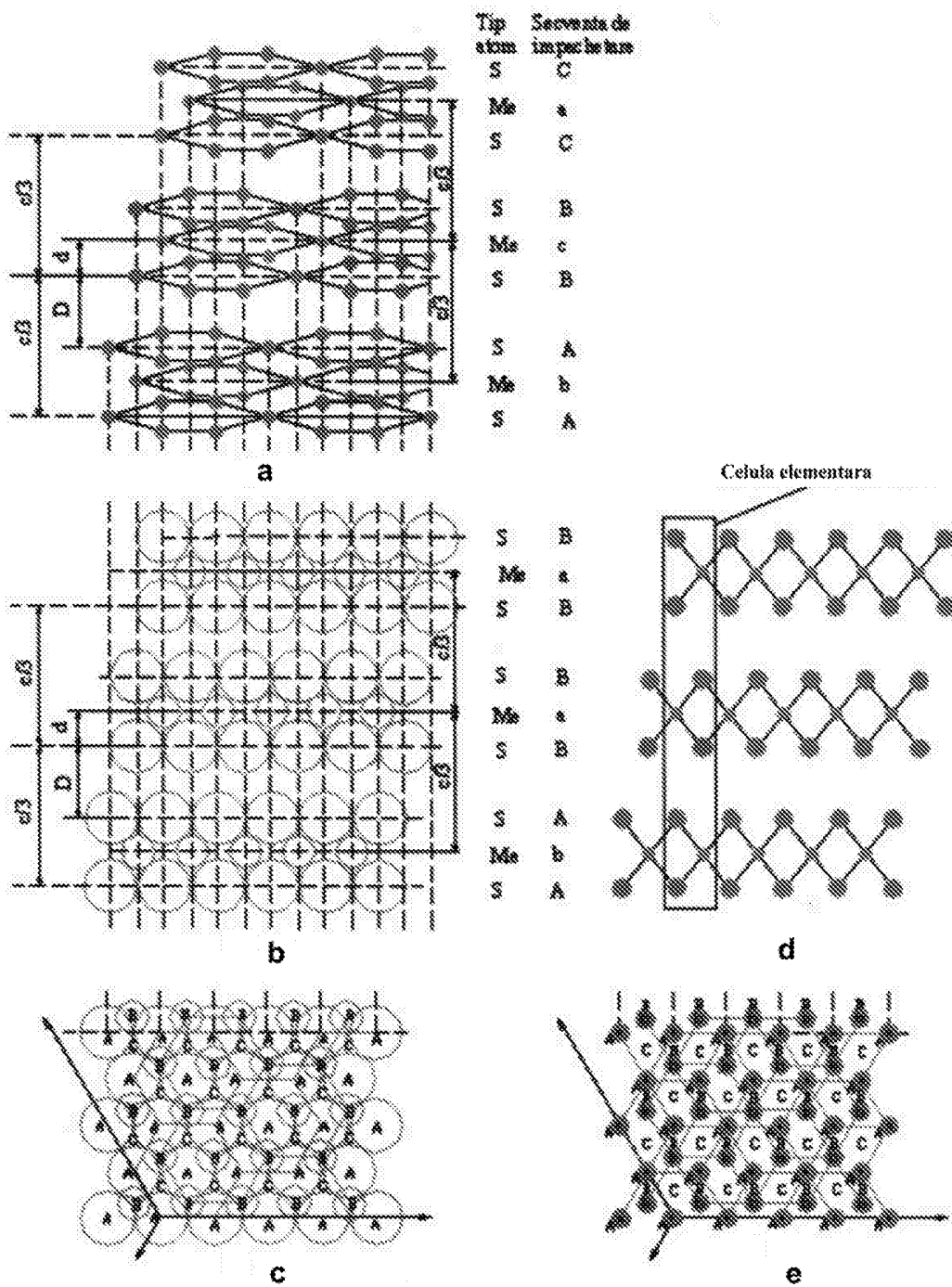
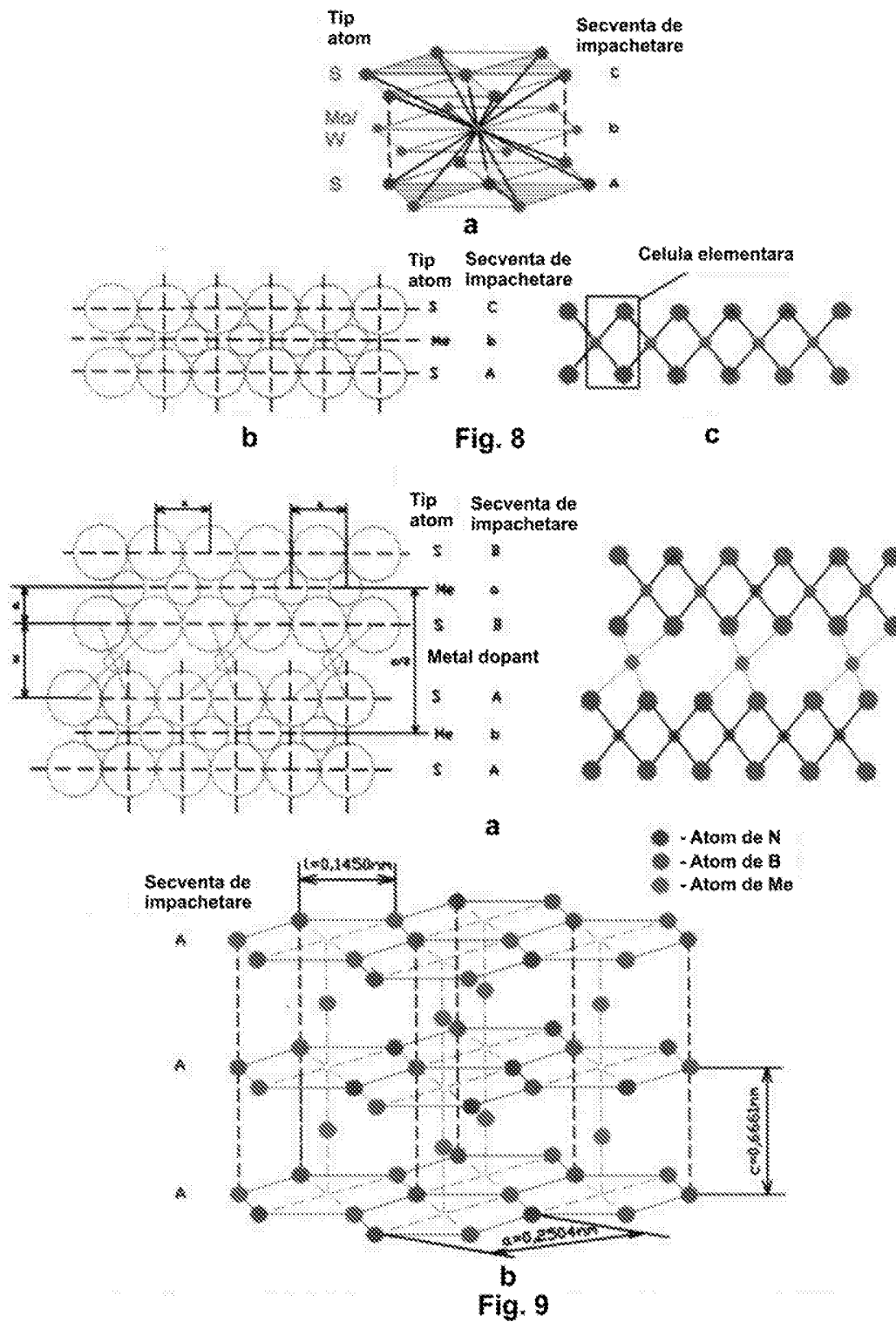


Fig. 7

(51) Int.Cl.
C23C 4/06 (2006.01);
C23C 14/34 (2006.01);
C22C 21/04 (2006.01)



(51) Int.Cl.
C23C 4/06 (2006.01),
C23C 14/34 (2006.01),
C22C 21/04 (2006.01)

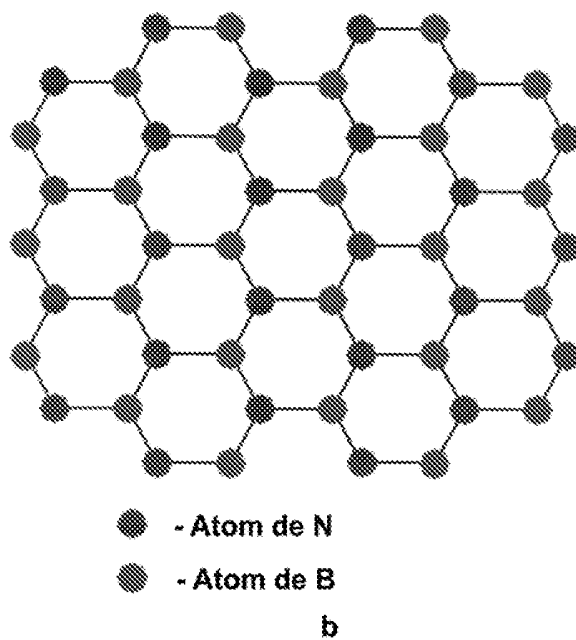
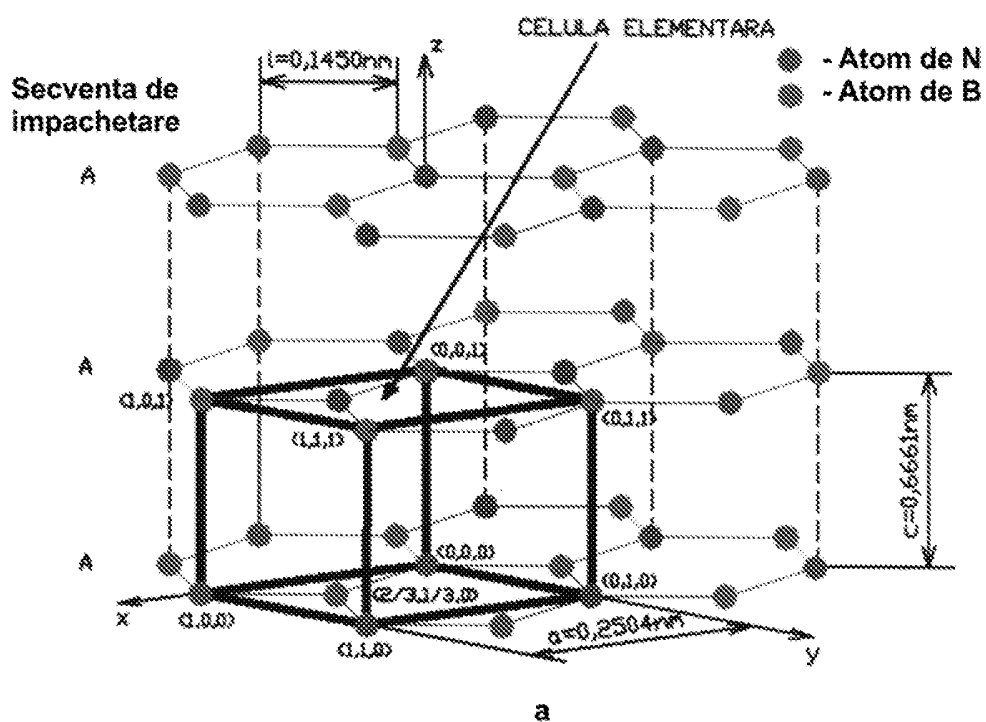
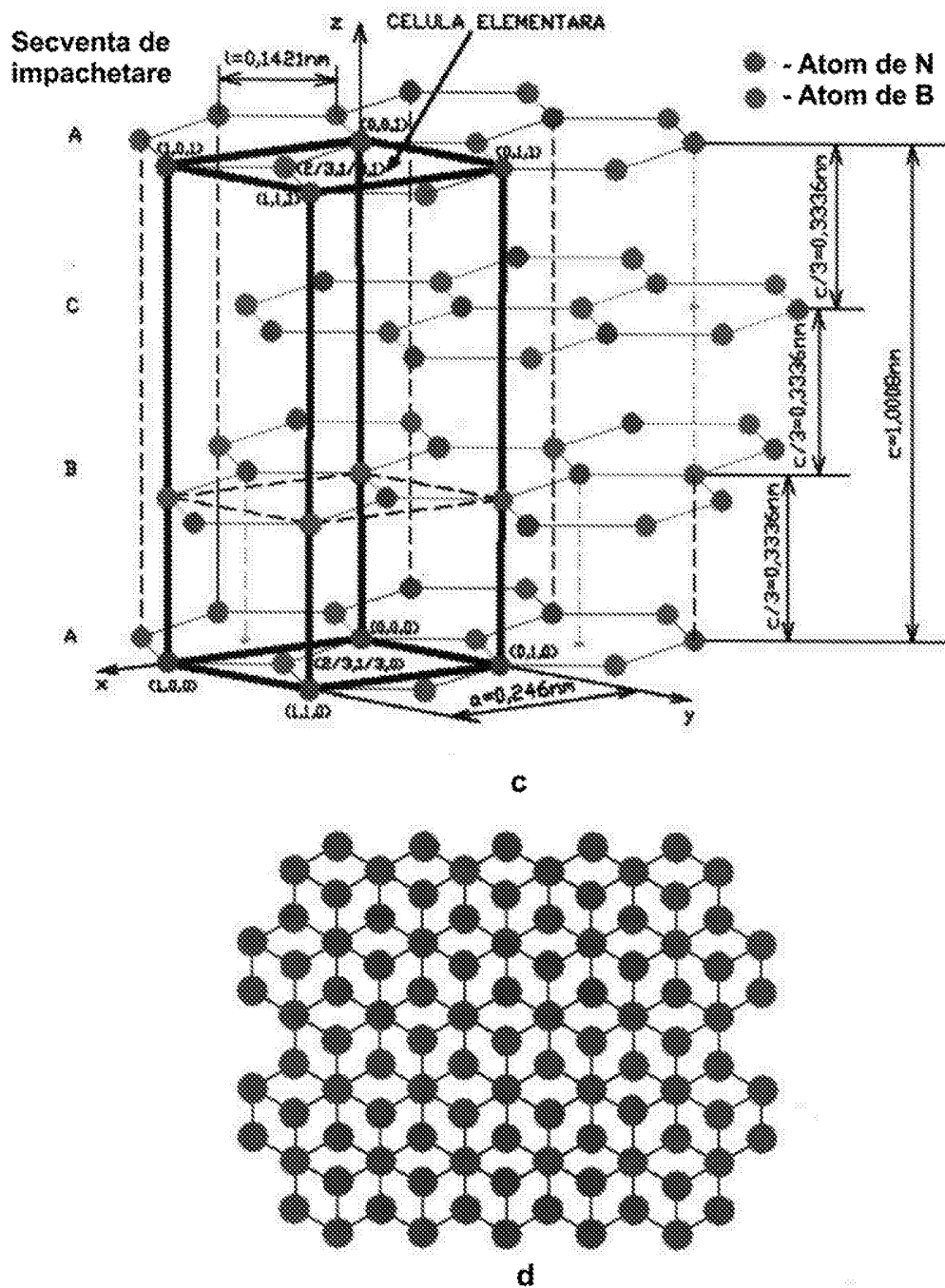


Fig. 10

(51) Int.Cl.

C23C 4/06 (2006.01);*C23C 14/34* (2006.01);*C22C 21/04* (2006.01)

Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
 Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
 sub comanda nr. 16/2017