

RAPORT STIINTIFIC SI TEHNIC

Titlu proiect: Acoperiri tribologice multistrat anorganic/organic pentru aplicatii spatiale

Cuprins

1. Titlu proiect.....	3
2. Obiective generale/specifice proiect.....	3
3. Nr. etapa / Denumire etapa.....	3
4. Obiectivul etapei.....	3
5. Rezultate planificate etapa.....	3
6. RST - Raport stiintific si tehnic in extenso	3
Generalitati.....	3
Caracteristici esentiale ale spatiului extraterestru	4
Criterii de alegere a materialelor pentru acoperirile tribologice.....	7
Randament de pulverizare si rata de pulverizare pentru materialele uzuale	10
Metode de realizare a acoperirilor tribologice cu utilizari aerospatiale	11
Determinarea caracteristicilor tribologice esentiale ale acoperirilor tribologice.....	13
ANEXA RST.....	18

1. Titlu proiect

Acoperiri tribologice multistrat anorganic/organic pentru aplicatii spatiale
(*Multilayer inorganic/organic tribological coatings for space applications-SpaceCoat*)

2. Obiective generale/specifice proiect

Obiectivul general al proiectului este de a gasi si de a utiliza noi materiale pentru acoperirile tribologice precum si de a dezvolta tehnologia optima de acoperire a componentelor metalice ale cuplelor de frecare cu utilizare in aplicatii spatiale, in scopul cresterii duratei de viata a acestora.

Obiectivele specifice ale proiectului au in vedere:

1. Evaluarea cerintelor specifice ale acoperirilor tribologice pentru cuplele de frecare ale aplicatiilor spatiale.
2. Optimizarea protocoalelor/retetelor/tehnologiilor de depunere a noilor acoperiri tribologice.

3. Nr. etapa / Denumire etapa

Etapa 1/2013 - Activitatea 1.1: Definirea cerintelor pentru acoperirile tribologice destinate aplicatiilor spatiale cu referire la materiale utilizate si la metodele de realizare si de testare a acoperirilor tribologice

4. Obiectivul etapei

Realizarea unei analize sintetice a cerintelor specifice lucrului in conditii aerospatiale pentru acoperirile tribologice si a modului de alegere a materialelor ce vor fi utilizate si a tehnicilor de realizare a acoperirilor tribologice pentru aplicatii spatiale.

5. Rezultate planificate etapa

Raport de analiza a cerintelor- (Livrabil D1) .

6. RST - Raport stiintific si tehnic in extenso

Generalitati

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

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

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

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

Tot practica a demonstrat ca atunci cand suprafata materialului obiectului de contact se durifica, coeficientul de frecare se reduce. In baza acestui fapt, in cadrul inventiei, pentru cresterea duritatii acoperirii lubrifiante se utilizeaza intotdeauna ca prim strat, compusul WS_2 +Metal, cu concentratie descrescatoare a continutului de metal.

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

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

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

- teflonul (*poli-tetra-fluor-etilena*)-ca marca comerciala DuPont-cu coeficientul de frecare de 0,05-0,08 si temperatura maxima de lucru de 288 °C.
- compusii metalelor tranzitionale din grupa a 6-a a tabelului periodic al elementelor (*Mo/W*) cu materialele din grupa a 16-a a tabelului periodic (*denumite "chalcogenide"*), precum: sulful-**S**; Seleniul-**Se** si Telurul-**Te**, cu formula generala: MX_2 (*Me = Mo/W si X = S/ Se/Te*). Cele mai cunoscute si mai utilizate materiale lubrifiante uscate din aceasta categorie sunt **Bisulfura de Molibden (MoS_2)** -cu $CF=0,06$ static si 0,15 dinamic si **Bisulfura de W (WS_2)**, cu $CF=0,03$ static si 0,07 dinamic .
- grafitul sau carbonul de tip diamant (*Diamond Like Carbon-DLC*), de tipul: **a-C** (*carbon amorf*); **a-C:H** (*carbon amorf hidrogenat*); **ta-C** (*carbon amorf tetraedal*) sau **ta-C:H** (*carbon amorf hidrogenat, tetraedal*), cu $CF = 0,01 \dots 0,1/0,5$.
- carburile si nitrurile metalelor tranzitionale precum: TiN cu $CF=0,4$; TiCN cu $CF=0,3$; TiAlN cu $CF=0,35$; CrN cu $CF=0,45$.

Caracteristici esentiale ale spatiului extraterestru

Acoperirile tribologice destinate cuplelor de frecare utilizate la realizarea vehiculelor spatiale, satelitilor si echipamentelor care lucreaza in spatiul aerian extraterestru trebuie sa suporte un mediu ostil care difera foarte mult de mediul terestru

Principalii agenti de stress ai spatiului extraterestru, care actioneaza si asupra acoperirilor tribologice sunt: .

- Radiatia cosmica de tranzitie (transient radiation) de provenienta galactica (Galactic Cosmic Ray-GCR) sau de provenienta solara (Solar Cosmic Radiation-SCR) si radiatia captata/ remanenta (retinuta de campurile magnetice ale planetelor).
- Temperatura cosmica ambienta cu un domeniu foarte larg de variatie (de la peste 500 K si pana la 2,725K).
- Presiunea scazuta (vacuumul) din mediul cosmic ce poate atinge 10-14 Pa.
- Praf cosmic si micrometeorite.

GCR generata in Calea Lactee si in afara galaxiei contine in principal componente (peste 85% protoni, 12% nuclee de heliu si sub 1% ioni grei), circa 2% leptoni (electroni si pozitroni) si particule/fotoni electromagnetice (radiatii gama si X). Energia maxima a particulelor GCR depaseste $1.6 \cdot 10^{-7}$ J (1 TeV).

SCR este compusa din doua categorii de radiatii si anume: radiatii de joasa energie-de cativa keV (vantul solar-solar wind) ce contine protoni (95%), nuclee de heliu (~4%), ioni grei (sub 1%) si electroni (intr-un numar ce asigura neutralitatea electrica a vantului solar) si radiatii de inalta energie (**Particle Events** (SPE), generate de furtunile solare.

Este cunoscut faptul ca pe Pamant presiunea atmosferica la nivelul marii este de 1013,25 mbar sau 101,325Pa, (ceea ce corespunde la $2.69 \cdot 10^{25}$ molecule/m³, sau $2.69 \cdot 10^{19}$ molecules/cm³) si ca aceasta presiune variaza cu altitudinea conform urmatoarei formulei barometrice:

$$p = p_0 \cdot \exp\left(-\frac{h}{8,005 m}\right)$$

Din formula barometrica a presiunii se poate gasi ca:

- Presiunea atmosferica se injumatateste la fiecare 5,548 m,
- La o altitudine de zbor al avioanelor pentru pasageri de 10,000 m deasupra Pamantului, presiunea atmosferica se reduce la 290 hPa,
- La altitudinea de zbor a baloanelor meteorologice de 30 km presiunea scade la 24 hPa,
- la 800 km altitudine unde orbiteaza satelitul presiunea scade la aproximativ 10^{-6} hPa.

Datele de mai sus sunt prezentate sugestiv in figura de mai jos, preluata dupa Catalogul de vid al lui Pfeiffer Vacuum – Germania.

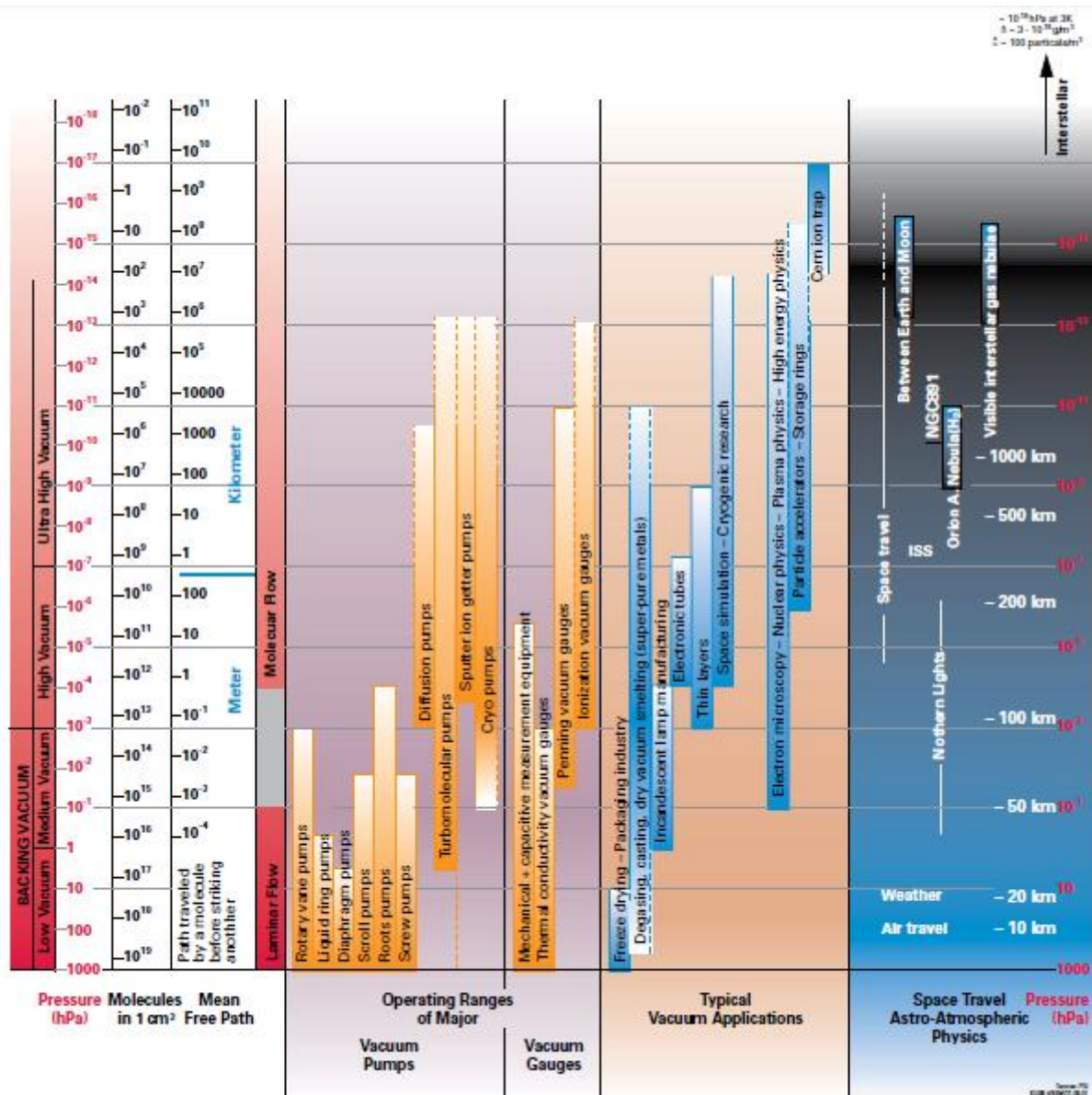


Figura 1 - Overview of vacuum-Catalog Pfeiffer Vacuum
Source: Paul Scherer Institut, CH

In spatiul extraterestru se pot atinge presiuni de sub 10^{-14} Pa, iar in sistemul solar datorita fortelor de gravitatie, presiunea are o larga variatie asa dupa cum rezulta si din figura de mai jos publicata de Miyoshi [x]

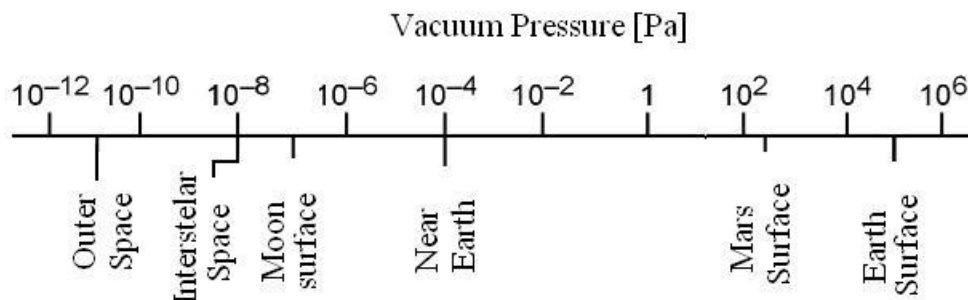


Figura 2 - Presiunea medie in sistemul solar

Criterii de alegere a materialelor pentru acoperirile tribologice

În acord cu Cererea de brevet de invenție a autorilor Alice-Ortansa Mateescu și Gheorghe Mateescu, înregistrată la OSIM cu nr. A00729/2011, materialele utilizate pentru realizarea acoperirilor tribologice trebuie să îndeplinească următoarele **cerințe/proprietăți esențiale (proprietăți complementar-cumulative)**:

1. aderență ridicată la substrat, precum și coeziunea ridicată între straturi - pentru a se preveni desprinderea de pe substrat sau "alunecarea" între straturi;
2. duritate și tenacitate ridicată a întregului ansamblu – pentru a se permite sarcini de apăsare ridicate ale cuplurilor de frecare;
3. porozitate redusă și stabilitate termică la temperaturi ridicate și rezistență la coroziune (stabilitate termică și chimică ridicată) - pentru a se preveni oxidarea termică sau corodarea cuplurilor de frecare la temperaturi ridicate, sau în prezența gazelor corozive;
4. coeficient de frecare cât mai redus – pentru a se preveni încălzirea excesivă și uzura accelerată a cuplurilor de frecare.

Alegerea materialelor cu proprietățile complementar-cumulative enumerate anterior pentru realizarea acoperirilor tribologice multiple se face:

1. pentru materialele simple (*metale sau nemetale*) din Tabelul Periodic al elementelor (*precum Al, Ti, W, Mo, C, Si, etc.*), pe baza proprietăților fizice și chimice ale acestora
2. pentru materialele complexe, pe baza legăturilor chimice și a proprietăților predominante ale acestora, prezentate schematic și sintetic în **Figura-1**

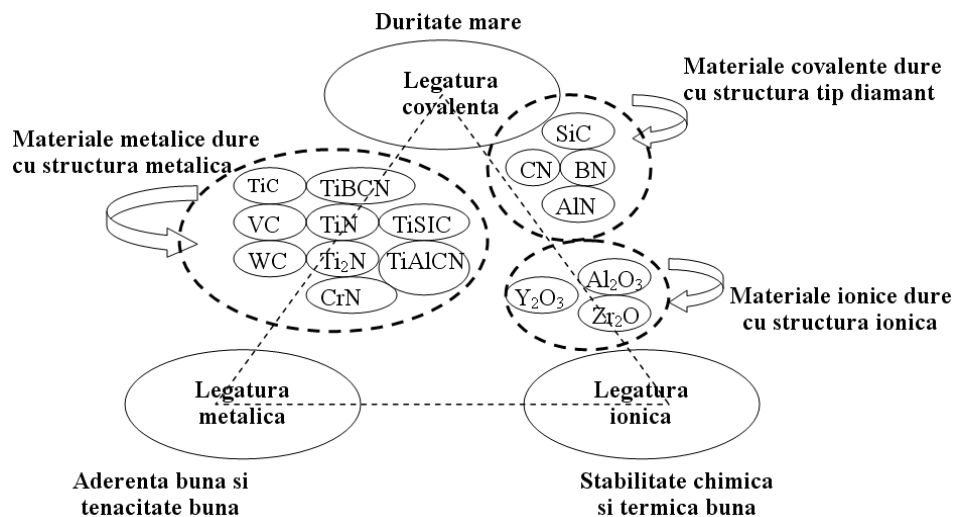


Figura 3 – Triunghiul legăturilor chimice și al proprietăților complementar-cumulative, pentru principalele materiale compuse cu utilizări în realizarea acoperirilor tribologice

În afara de îndeplinirea proprietăților complementar-cumulative, prezentate anterior, alegerea materialelor pentru realizarea acoperirilor tribologice multiple (*simple sau compuse*) trebuie să se facă ținând cont și de:

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

Materialele metalice precum Ti/Al/Nb, etc. sau semimetalice, precum WC/TiB₂, etc. dar și nitrurile acestor metale sunt utilizate conform cererilor de brevet amintite ca material dopant (2-10%) pentru materialele lubrifiante de top: WS₂; MoS₂; C; hBN; TaSe₂; TiSe₂; PTFE, etc., asigurând astfel realizarea de **materiale lubrifiante uscate de tip compozit**.

TiN poate fi obținută practic atât prin pulverizare magnetron în cc de tip reactiv (ce utilizează azotul drept gaz reactiv) a tintelor metalice din Ti cât și prin pulverizare magnetron standard în cc din tinte de TiN care sunt disponibile comercial. Utilizarea acestui material la realizarea acoperirilor tribologice se datorează următoarelor caracteristici esențiale ale acestora:

- asigură o bună aderență la substraturile metalice;
- are o bună rezistență la coroziune și la temperaturi moderate;
- are o bună tenacitate (suportă sarcini de încărcare relativ mari);
- are un coeficient de frecare față de oțel mai scăzut decât oțel pe oțel.

În tabelul de mai jos sunt prezentate principalele materiale de interes pentru realizarea acoperirilor tribologice prin metoda Pulverizării Magnetron Standard/ Reactiv în: c.c./ c.c. pulsant/ RF

Nr. Crt.	Materialul tinte de pulverizare	Temp. de topire - T _t (in °C)	Greutate specifică - γ (in g/cm ³)	Rezistivitate - ρ (in Ω.m)	Depunere prin Pulverizare Magnetron (PM)						Rezultate de interes pentru: -co-pulverizare cu Se ₂ - PMR-cu gaz reactiv
					Standard (S) în:			tip Reactiv (R) în:			
					CC	HPI MS	RF/cc pulsant	CC	HPI MS	RF/cc pulsant	
1	Ag	962	10,5	1,59.10 ⁻⁸	x	x	x	x	x	x	
2	Al	660	2,70	2,82.10 ⁻⁸	x	x	x	x	x	x	N ₂ → AlN
3	B	2300	2,34	1,06	-	-	x	-	-	x	CH ₄ → B ₄ C C ₂ H ₂ → B ₄ C C ₆ H ₆ → B ₄ C N ₂ → BN
4	C - Grafit	≈3625	1,8-2,1	3.10 ⁻³	x		x	-	-	-	
5	Mo	2610	10,2		x	x	x		x	x	Mo & Se → MoSe ₂
6	Nb	2468	8,57		x	x	x		x	x	Nb & Se → NbSe ₂

7	Se	1541	4,81	1,2.10 ⁻⁷	x	x	x		x	x	Se+Metal = Material lubrifiant
8	Ag	962	10,5	1,59.10 ⁻⁸	x	x	x	x	x	x	
9	Al	660	2,70	2,82.10 ⁻⁸	x	x	x	x	x	x	N ₂ → AlN
10	B	2300	2,34	1,06	-	-	x	-	-	x	CH ₄ → B ₄ C C ₂ H ₂ → B ₄ C C ₆ H ₆ → B ₄ C N ₂ → BN
11	C - Grafit	≈3625	1,8-2,1	3.10 ⁻³	x		x	-	-	-	
12	Mo	2610	10,2		x	x	x		x	x	Mo& Se→ MoSe ₂
13	Nb	2468	8,57		x	x	x		x	x	Nb& Se → NbSe ₂
14	Se	1541	4,81	1,2.10 ⁻⁷	x	x	x		x	x	Se+Metal= Material lubrifiant
15	Ta	2996	16,6		x	x	x		x	x	Ta& Se → TaSe ₂
16	Ti	1660	4,5	4,2.10 ⁻⁷	x	x	x	x	-	x	Ti& Se → TiSe ₂ CH ₄ → TiC C ₂ H ₂ → TiC C ₆ H ₆ → TiC N ₂ → TiN O ₂ → TiO ₂
17	V	1890	5,96		x	x	x				
18	Zn	420	7,14	5,9.10 ⁻⁸	x	x	x				
19	Zr	1852	6,49		x	x	x				
20	Y	1522	4,47		x	x	x				
21	W	3410	19,35	5,6.10 ⁻⁸	x	x	x				W& Se → WSe ₂ CH ₄ → W ₂ C C ₂ H ₂ → W ₂ C C ₆ H ₆ → W ₂ C
22	AlN	>2200	3,26	>10 ¹²	x	-	x				

23	Al₂O₃	2072	3,97	1,014.10¹	-	-	x			x	
24	B₄C	2350	2,52	10 ⁻ 3...10 ⁻⁴	-	-	x		-	x	
25	BN/hB N	≈3000	2,25	>10¹⁰	-	-	x		-		Proprietati de izolator electric
26	MoS₂	1185	4,80	5.10³	-	-	x		-	x	Proprietati de izolator electric
27	TaC	3880	13,93		x	-	x	x	-	x	N ₂ → TaCN
28	TaN	3360	16,30		-	-	x	-	-	x	CH ₄ → TaCN C ₂ H ₂ → TaCN C ₆ H ₆ → TaCN
29	TiO₂	1830	4,26		-	-	x	-	-	-	
30	Y₂O₃	2410	5,01		-	-	x	-	-	-	
31	W₂C	2860	17,15	8.10 ⁻⁷	x		x	-	-	-	
32	WS₂	1250	7,5		-		x	-	-		Proprietati de semiconductor
33	PTFE	330	2,9	10 ²³ ...10 ²⁵	-		x		-	-	

Randament de pulverizare si rata de pulverizare pentru materialele uzuale

R = Rata de pulverizare = $M/(\rho \cdot N_A \cdot e) \times S \cdot j_p$ [Å/s]

M = masa [kg/mol]

ρ = densitatea materialului [kg/m³]

$N_A = 6,02 \times 10^{26}$ (Nr. lui Avogadro)

$e = 1,6 \times 10^{-19}$ [As] = Sarcina electronului

S = randamentul de pulverizare [atomi/ion] = Nr. de atomi pulverizati/ Nr. de atomi incidenti

$S = 0 \dots 10$ [atomi/ion] si depinde de:

- masa si energia atomului incident
- unghiul de impact al atomului incident
- materialul tinteii de pulverizare

j_p = densitatea curentului de ioni incidenti [A/m²]

$R/2r$ = Nr. de monostraturi pe secunda

r = Raza atomului depus; $r-W = 1,37 \text{ \AA} = 0,137 \text{ nm}$; $r-Ag = 1,45 \text{ \AA} = 0,145 \text{ nm}$

In tabelul de mai jos se prezinta din literature randamentul de pulverizare si rata de pulverizare pentru materiale uzuale utilizate la realizarea acoperirilor tribologice prin pulverizare magnetron.

Material tinta	Densitate [g/cc]	Randamentul la 600 eV	Rata* (Å/sec)
Ag	10.5	3.4	380
Al	2.7	1.2	170
Au	19.31	2.8	320
Be	1.85	0.8	100
B4C	2.52		20
BN	2.25		20
C	2.25	0.2	20
Mo	10.2	0.9	120
MoS2	4.8		40
Nb	8.57	0.6	80
Ni	8.9	1.5	190
Pd	12.02	2.4	270
Pt	21.45	1.6	205
Si	2.33	0.5	80
SiC	3.22		50
SiO2	2.63		70
Sn	5.75		800
SnO	6.45		20
Ta	16.6	0.6	85
TaN	16.3		40
Ta2O5	8.2		40
Ti	4.5	0.6	80
TiN	5.22		40
TiO2	4.26		40
V	5.96	0.7	85
W	19.35	0.6	80

Metode de realizare a acoperirilor tribologice cu utilizari aerospatiale

Metodele de realizare a acoperirilor tribologice cu utilizari aerospatiale 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*).
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 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 permite depunerea acestor materiale ca straturi multiple cu grosime totala de pana la 40.000 μm .

In cadrul acestui proiect, pentru realizarea acoperirilor tribologice cu solutia optima din punct de vedere tehnico-economic, se va utiliza atat metoda clasica, bine cunoscuta si performanta a depunerii in vid prin Pulverizare Magnetron in cc/cc pulsat/RF cat si o metoda noua de depunere cu plasma in atmosfera deschisa din nanopulberi, denumita "Atmospheric Cold Plasma Powder Deposition-ACPPD". 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 plamei 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; Plasmatreat GmbH si Reinhausen Plasma GmbH.

In cadrul proiectului se va cerceta realizarea prin metoda ACPPD a 4 familii de materiale lubrifiante uscate (*Dry Lubricant Materials*) si complexe de tipul: **A**) $\text{WS}_2+\text{MoS}_2+\text{Me}$ ($\text{W}_x\text{Mo}_{1-x}\text{S}_y$); **B**) $\text{WS}_2+\text{hBN}+\text{Me}$ ($\text{W}_xB_{1-x}\text{S}_y\text{N}_{1-y}$); **C**) $\text{MoS}_2+\text{hBN}+\text{Me}$ ($\text{Mo}_xB_{1-x}\text{S}_y\text{N}_{1-y}$); **D**)

$(WS_2+MoS_2)+hBN+Me$ ($W_xMo_yB_{1-x-y}SzN_{1-z}$), (unde Me poate fi: **1. Metal**, precum: Ti; Al; Zn, Zr, Ni, Cu, Ag; Au, Mo, etc., **2. Compus metalic**, precum: TiC; TiN; WC; B_4C ; 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**.

Pulberile din MoS_2 ; WS_2 si hBN 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. Detalii suplimentare despre aceste pulberi nanometrice si despre metodele de depunere ale acestora se gasesc atat pe site-urile producatorilor de pulberi nanometrice sau micrometrice (*Lower Friction-Canada; Climax Molybdenum Company - USA, Industrial Supply Inc. - USA, etc.*) cat si pe site-urile producatorilor de acoperiri cu WS_2 ; MoS_2 si hBN (*Dynamic Coating Inc., BryCoat etc.*).

Acoperirile cu nanopulberi din 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 navelele 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*). Metalul (Ti; Ni, Ag; Al, Cu, Zn, Pb, etc.) din compozitia materialului complex ce face obiectul cererii de brevet de inventie A001074 din 28.12.2012 a autorilor Gheorghe Mateescu si Alice Mateescu 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 (*la firme din USA, China, Israel, Germania, etc.*

Determinarea caracteristicilor tribologice esentiale ale acoperirilor tribologice

Determinarea duritati si a modulului de elasticitate

Parametrul numit duritate este o proprietate importanta a materialelor utilizate in realizarea acoperirilor tribologice si reflecta ezistent la deformare plastica tunci cad un indenter este fortt in masa materialului de la suprafata probei.

Pentru determinarea comportamentului mecanic al unui strat subtire, datorita grosimii reduse a acestuia, se utilizeaza nanoindentarea.

Dificultatea principala in cazul acestui tip de determinare este evitarea obtinerii unui rezultat eronat datorat influentei substratului. Regula generala de baza in cadrul determinarii duritatii straturilor subairi este ca adancimea de indentare sa fie mai mica de 10% din grosimea totala a stratului subtire, cu toate ca materiale din literatura sugereaza ca aceasta regula nu ar avea acoperire si ca ar trebui sa se aplice in principal atunci cand se utilizeaza același tip de indenter.

ncercarea de nanoindentare permite masurarea adancimii de patrundere a penetratorului (h), sub o anumita forta aplicata (F), pe parcursul unui ciclu de încărcare-descarcare, furnizand graficele curbelor încărcarii/descarcarii comparativ cu adancimea de penetrare. Reprezentarea modului de determinare a duritatii straturilor se poate observa în figura de mai jos.

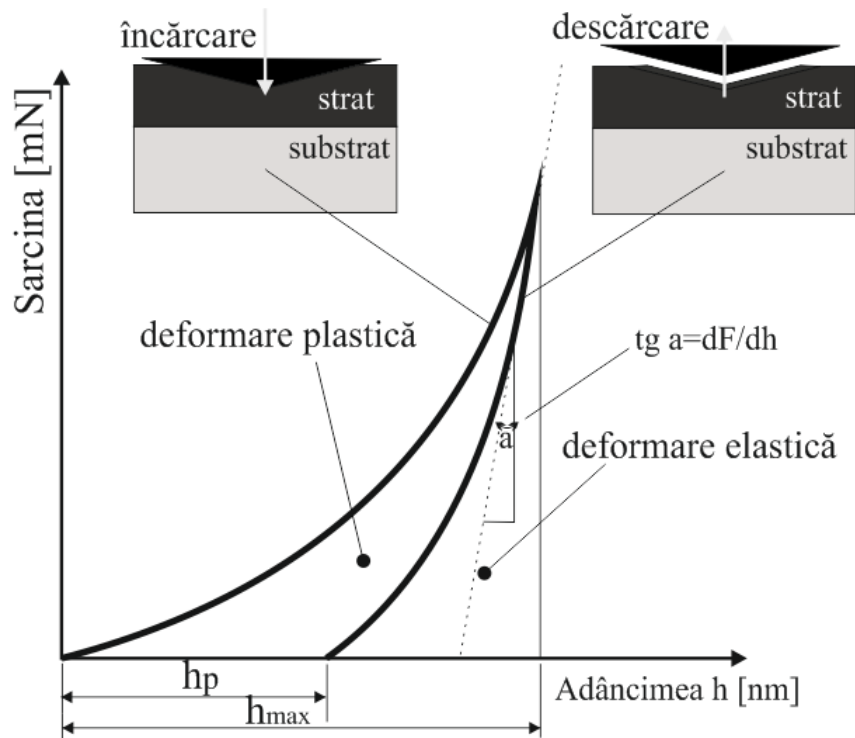


Figura 4 - Reprezentarea curbelor de sarcina incarcare-descarcare.

- h_{max} – adancimea maxim
- h_p – deformatia plastica remanenta.

Determinarea duritatii si a modului de elasticitate se va efectua utilizand un modul pentru nanoindentare, produs de către CSM Instruments aflat in dotarea P2 si prezentat in figura de mai jos.

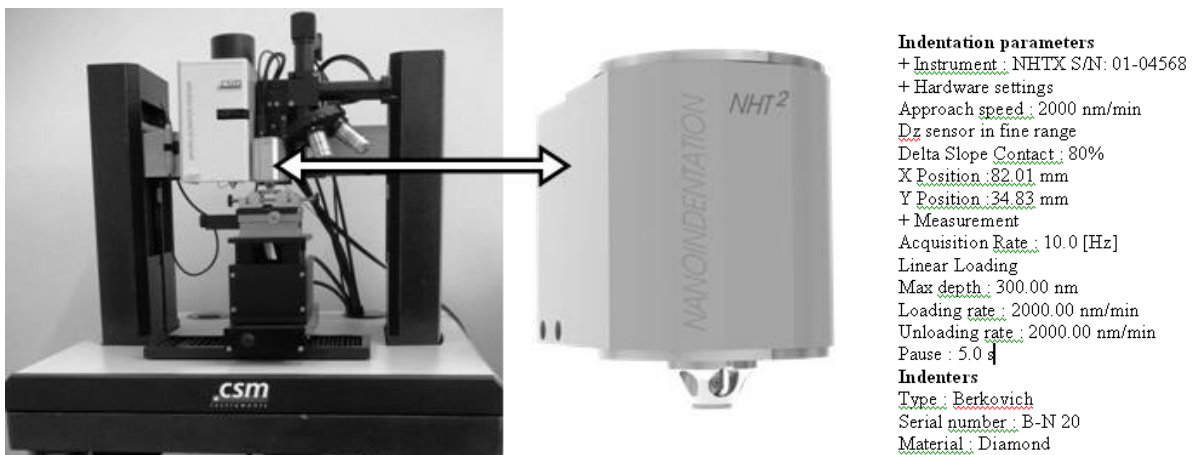


Figura 5 - Platforma compacta (stg.), modulul pentru nanoindentare (dr.).

Duritatea obținuts prin indentare (H_{IT}) este definita ca raportul dintre sarcina de indentare și aria de contact proiectata.

$$H_{IT} = \frac{F_{max}}{A_p}$$

unde F_{\max} este sarcina maxima aplicata asupra indentorului iar A_p reprezinta aria proiectata de contact rezultanta în urma aplicarii sarcinii F_{\max} .

Modulul obtinut in urma indentarii (E_{IT}) este calculat cu ajutorul pantei tangentei la curba de descarcare, dupa metoda Oliver&Pharr. Modulul obtinut in urma indentarii in general are valori similare cu modulul lui Young pentru materialul in cauza (diferente pot exista datorita “prabusirii” sau a “acumularii” de material, cauzate de actiunea indentorului. Modulul rezulta din formula:

$$E_{IT} = \frac{1 - (\nu_s)^2}{\frac{1}{E_r} - \frac{1 - (\nu_i)^2}{E_i}}$$

unde indicii s si i se refera la proprietatile specimenului (probei) si a indentorului, ν reprezinta coeficientului lui Poisson. In cazul probei, E_r reprezinta modulul redus (E^*), și este egal cu:

$$E_r = \frac{\sqrt{\pi}}{2C \sqrt{A_p}}$$

unde A_p reprezinta aria de contact proiectata, in cazul unui indentor de tip Berkovich, utilizat si in cadrul acestor teste si este egal cu:

$$\sqrt{A_p} = 4,950 h_c$$

Determinarea aderenței și a coeficientului de frecare

Determinarea aderenței și a coeficientului de frecare se va face in cadrul acestui proiect folosind testul zgarierii cu ajutorul unui dispozitiv de tip Micro-Scratch Tester (CSM Instruments), in cadrul Institutului De Cercetare – Dezvoltare al Universității Transilvania din Brașov, Centrul “Tehnologii și materiale avansate metalice, ceramice și compozite MMC”.

Testul zgarierii (Scratch Test) consta în deplasarea unui indentor confectionat dintr-un material foarte dur pe suprafata ce se dorește a fi analizata. Asupra acestui indentor se aplica o forta ce crește progresiv la fiecare zgariere, fie în trepte, fie continuu. Încarcarea verticala la care începe sa se produca distrugerea stratului se numește valoare critica. Schema acestui procedeu poate fi observată în figurile de mai jos.

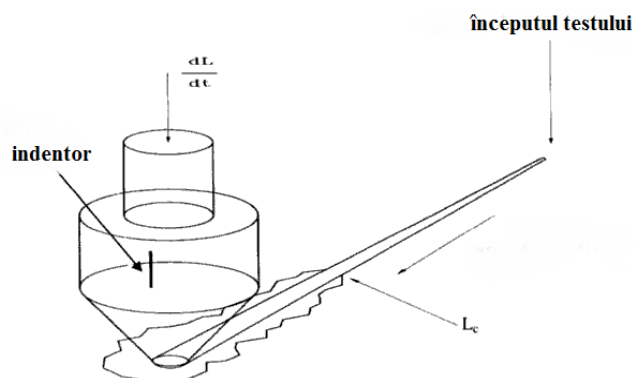
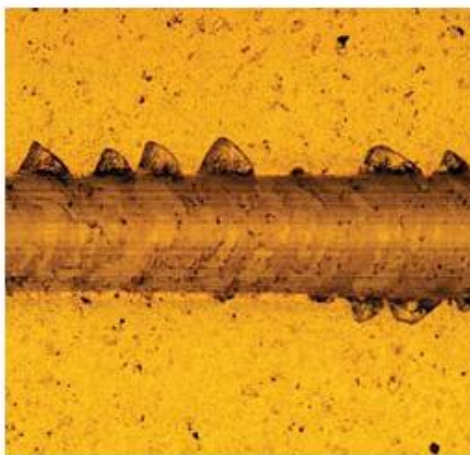
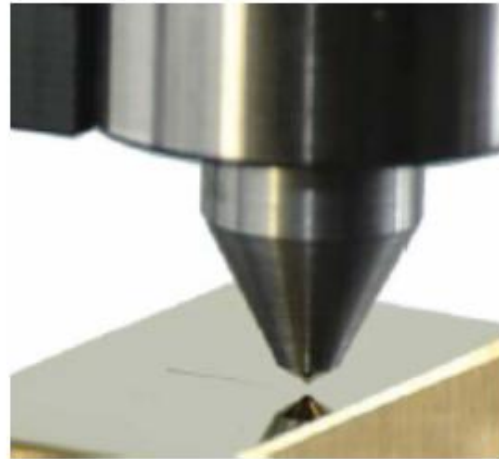
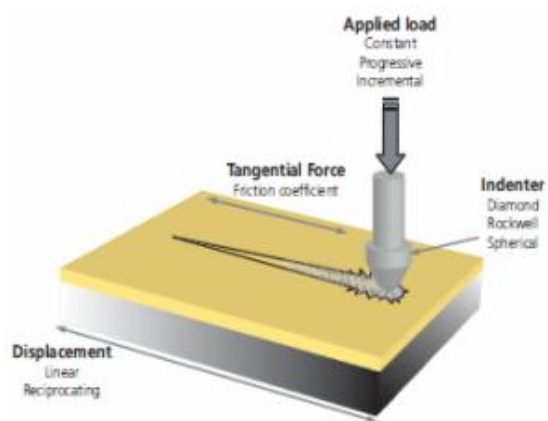


Figura 6 - Determinarea aderenței stratului la substrat prin metoda zgării.

L_c reprezintă sarcina critică la care pe suprafața stratului au apărut evenimentele distructive: fisuri minore, fisuri majore, delaminare parțială, delaminare totală. dL/dt reprezintă raportul de încărcare. Sarcina de încărcare critică este în general definită ca o distrugere observabilă de-a lungul direcției de zgărire, care este observată ulterior testului cu ajutorul microscopiei optice.

Parametrii de interes ai testului Micro-Scratch sunt următorii:

- L_{c1} este sarcina la care apare prima fisură

- Lc2 este sarcina la care apare prima delaminare
- Sarcina de start este de 30mN
- Lungimea de zgariere este de 5 mm

Parametrii prezentati in curbe sunt:

- forta normala (sarcina care se aplica asupra indentorului),
- forta de frecare
- coeficientul de frecare,
- adancimea de penetrare
- emisia acustica (aparitia fisurilor poate fi insotita si de semnale acustice).

Pentru unificarea testelor de metodele de determinare a aderenței și a coeficientului de frecare prin metoda Scratch Test, standardul EN 1071 stabilește următoarele 3 metode:

(1) Progressive load scratch test (PLST), ce corespunde unei sarcini de tip rampa cu o creștere de 100N/min (loading rate) și o viteză de deplasare laterală de 10 mm/min.

Prima zgariere este utilizată pentru determinarea sarcinii critice maxime (highest critical load -HLC) iar următoarele zgarieri pot fi limitate la HLC + 10 N, pentru a se preveni uzura indentorului.

(2) Constant load scratch test (CLST), la care sarcina este constantă în timpul zgarierii, dar crescută de la un test la altul. Viteza de deplasare pentru zgariere este 10mm/min iar lungimea zgarietorii este de 10mm. *crescuta*

(3) Multipass scratch test (MPST), ce corespunde la zgarieri repetate cu o sarcină constantă pe fiecare zgarietura.

Indicatori de monitorizare/rezultat

Nr. crt.	Denumirea indicatorului	
1	sume atrase prin participarea la programele ESA (EURO)	-
2	nr. de nise CDI identificate	-
3	nr. de programe opționale ESA la care se participă ¹	-
4	nr. de misiuni spațiale ESA la care participă entitățile implicate în realizarea proiectului ²	-
5	nr. de experimente și sarcini utile îmbarcabile la bordul misiunilor ESA	-
6	nr. de centre de profil nou înființate	-
7	nr. de institute naționale de CDI / entități de CDI / universități participante la realizarea proiectului	-
8	nr. entități din industrie participante la realizarea proiectului	-
9	nr. de companii naționale aflate în lanțul de furnizori pentru marii integratori de produse spațiale ³	-
10	ponderea participării diverselor entități în cadrul proiectului (industrie, institute naționale de CDI, entități de CDI, universități) (%) (se raportează bugetul total alocat entității pe etapă la bugetul total al proiectului)	0,55%- IMM 0,55% - CDI
11	nr. de cursuri de instruire/perfecționare organizate	-
12	nr. activități de diseminare organizate (workshopuri/seminarii/conferințe etc.)	-
13	nr. cereri brevete depuse național/internațional	-
14	nr. brevete înregistrate național/internațional	-
15	nr. articole publicate sau acceptate spre publicare ⁴	-
16	nr. cărți publicate sau acceptate spre publicare ⁵	-

¹) se vor preciza denumirile programelor opționale ale ESA la care se participă

²) se vor preciza denumirile misiunilor spațiale ESA la care se participă

³) se va preciza denumirea integratorului(lor) de produse spațiale

⁴) se anexeaza lista articole

⁵) se anexeaza lista carti