

(19) OFICIUL DE STAT
PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
București

ROMÂNIA



(11) **RO 130254 B1**

(51) Int.Cl.

C22C 29/02 (2006.01);

C23C 14/06 (2006.01);

A61F 2/02 (2006.01)

(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00893**

(22) Data de depozit: **25/11/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2019** BOPI nr. **11/2019**

(41) Data publicării cererii:
29/05/2015 BOPI nr. **5/2015**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,
STR.ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE,
IF, RO**

(72) Inventatori:

• **BRAIC MARIANA, STR. TELIȚA NR.4,
BL.66 B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **BRAIC VIOREL, STR. TELIȚA NR.4,
BL.66 B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 2012 00833; GB 894593

(54) **MATERIAL TIP MULTISTRAT, PENTRU APLICAȚII
TRIBOLOGICE LA TEMPERATURI ÎNALTE**

Examinator: ing. ARGHIRESCU MARIUS



Orice persoană are dreptul să formuleze în scris și motivat, la OSIM, o cerere de revocare a brevetului de invenție, în termen de 6 luni de la publicarea mențiunii hotărârii de acordare a acesteia

RO 130254 B1

RO 130254 B1

1 Invenția se referă la un material tip multistrat, pentru aplicații tribologice la temperaturi
înalte, sub formă de multistraturi subțiri, dure, rezistente la eroziune uscată, aderente la
3 suportul pe care au fost depuse, și care sunt utilizate pentru matrițele de injecție a
materialelor termoplastice care lucrează în condiții adverse de mediu, caracterizate prin
5 frecare la temperaturi înalte.

Dezvoltarea industriei de prelucrare a materialelor termoplastice și în special a celei
7 de prelucrare prin tehnologia de injectare a condus la apariția de piese injectate, cu forme
geometrice complexe, astfel că, pentru obținerea unei calități superioare a produselor finale,
9 matrițele utilizate sunt supuse unor solicitări crescute. Concomitent, a apărut și un progres
însemnat în calitatea și diversitatea materialelor termoplastice, fiind necesară creșterea
11 temperaturii de lucru a matrițelor în procesul de injectare a termoplasticilor. Matrițele de
injecție a termoplasticilor sunt întrebuintate într-o serie largă de aplicații, cum ar fi: producția
13 de piese pentru industria auto, producția de piese pentru uz casnic, producția de piese
pentru industria electronică și electrotehnică.

15 Pentru realizarea matrițelor pentru injecția termoplasticilor se folosesc materiale ușor
prelucrabile mecanic, cum ar fi oțelurile aliate, cu prelucrare la rece, de tip: W 1.2311
17 (40CrMnMo7), W 1.2312 (40CrMnMoS86), sau cu prelucrare la cald: W 1.2343
(X38CrMoV51), W1.2344 (X40CrMoV51).

19 Este cunoscut faptul că uzura matrițelor care trebuie să aibă un timp de funcționare
îndelungat, în condițiile în care temperatura de funcționare depășește 350°C, este
21 determinată în principal de procesele de frecare abrazivă. Având în vedere prețul mare al
matrițelor, precum și costurile legate de oprirea instalațiilor pentru înlocuirea lor în liniile de
23 producție, pentru creșterea timpului de viață a matrițelor s-au folosit diverse soluții pentru
creșterea rezistenței acestora, folosind materiale scumpe pentru execuție.

25 Din documentul **RO 2012 00833** este cunoscut un material din straturi subțiri,
biocompatibile, de carburi cvasistoichiometrice sau suprastoichiometrice ale aliajelor de
27 înaltă entropie, care includ, pe lângă carbon, un număr de 5...11 elemente biocompatibile,
aflate în concentrații atomice aproximativ egale, materialul fiind folosit pentru realizarea
29 endoprotezelor articulare, monostraturile de carburi cvasistoichiometrice sau suprastoichio-
metrice ale aliajelor de înaltă entropie fiind descrise prin formula generală $(E_1, E_2, \dots, E_n)C$,
31 unde $E_1 \dots E_n$ sunt elementele metalice și nemetalice: Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, V, Mo, Ag, Pt, Al și
Si, aflate în concentrații atomice aproximativ egale, numărul de elemente n fiind cuprins în
33 intervalul 5...11, straturile subțiri fiind obținute printr-o metodă de depunere fizică din vapori,
cum este pulverizarea magnetron sau arcul catodic, într-o plasmă reactivă care conține ioni
35 metalici și nemetalici, forțele normale critice măsurate la testul de aderență prin zgâriere fiind
de 30...50 N, microdurițiile fiind cuprinse în domeniul 18...32 GPa, rugozitatea medie fiind
37 <10 nm, coeficienții de frecare fiind cuprinși în domeniul 0,15...0,3, rata de uzură fiind
5×10^{-7} mm³N⁻¹m⁻¹, cu viteze de coroziune în soluție Ringer la 37°C cuprinse în domeniul
39 10⁻³...10⁻² mm/an, valorile factorilor de viabilitate celulară la testul de toxicitate fiind cuprinse
în domeniul 87...95%.

41 De asemenea, documentul **GB 894593 A/1962** prezintă un corp din carbură de Si,
(SiC), acoperit cu două straturi, dintre care primul strat este o carbură sau un amestec de
43 carburi ale elementelor: Ti, Cr, Mo, Si, Zr.

Problema pe care o rezolvă invenția este realizarea unui material sub formă de
45 straturi subțiri, cu mare stabilitate termică, și aderente la substrat metalic, material care să
poată fi folosit pentru îmbunătățirea calității matrițelor fără utilizarea de materiale scumpe
47 pentru execuția lor, prin protejarea suprafeței matriței cu materialul tip multistrat, astfel încât
să crească durata medie de exploatare a matriței cu peste 50%.

RO 130254 B1

Materialul de acoperire, conform invenției, rezolvă această problemă tehnică prin aceea că este realizat sub forma unor multistraturi de carburi, formate din repetarea a două straturi, unul fiind un strat de carburi cvasistoichiometrice ale aliajelor cu înaltă entropie, descrise prin formula generală $(E_1E_2...E_5)C$, unde $E_1...E_5$ sunt elemente metalice din seria Cr, Hf, Mo, Nb, Ni, Ta, Ti, Zr, Y, fiecare dintre elementele componente E_k aflându-se în concentrații atomice c_{E_k} aproximativ egale ($c_{E_k}/(\sum_{i=1}^5 c_{E_i}) \approx 1/5$), în acord cu definiția aliajelor cu înaltă entropie, iar celălalt strat fiind unul de carbură de siliciu - SiC. Materialul are o grosime totală cuprinsă între 2 și 5 μm , o duritate Vickers cuprinsă în domeniul 32...38 GPa și o bună aderență la substrat, forțele normale critice măsurate la testul de aderență prin zgâriere fiind de 42...50 N, și prezintă în mediu uscat un coeficient de frecare mai mic de 0,15, și o rată de uzare mai mică de $10^{-7} mm^3 N^{-1} m^{-1}$.

Materialul multistrat pentru acoperirea matrițelor utilizate în injecția termoplastice, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- este stabil și inert chimic;
- nu modifică tipodimensiunea matrițelor, și nu induce modificări funcționale ale acestora;
- are proprietăți mecanice și tribologice stabile în timp.

Invenția este prezentată pe larg în continuare, prin două exemple de realizare a acesteia.

Materialul tip multistrat, conform invenției, este format din dispunerea alternativă, repetată, a două carburi cvasi-stoichiometrice, unul dintre straturi fiind carbura unui aliaj cu înaltă entropie, cu formula generală $(E_1E_2...E_5)C$, elementele $(E_1...E_5)$ fiind din seria: Hf, Mo, Nb, Ta, Ti, Zr, Cr, Ni și/sau Y, iar al doilea strat fiind carbura de siliciu, SiC.

Materialul multistrat, conform invenției, este obținut printr-o metodă de depunere din fază fizică de vapori (pulverizare magnetron, arc catodic). Proprietățile superioare ale materialului care face obiectul invenției sunt generate de structura de tip multistrat, care împiedică propagarea fisurilor, crăpăturilor și spărturilor în adâncimea straturilor, rezultate în urma uzării, sporind astfel durabilitatea și performanțele materialelor acoperite.

Materialul de acoperire multistrat care face obiectul invenției prezintă, comparativ cu monostraturile, tensiuni mecanice reduse datorită alternării straturilor individuale din structura depunerii, o aderență sporită la substrat, duritate superioară și rezistență la uzură. Existența stratului de SiC determină creșterea rezistenței la oxidare și stabilitatea caracteristicilor tribologice la temperaturi înalte, specifice funcționării matrițelor de injecție a termoplastice. Materialul multistrat de carburi, conform invenției, este realizat din straturi subțiri individuale, alternate, cu grosimi totale cuprinse între 2 și 5 μm . Grosimile perechilor de straturi subțiri sunt cuprinse între 10 și 30 nm, având raportul grosimilor straturilor individuale $(E_1E_2...E_5)C/SiC$ cuprins între 1 și 4.

Straturile subțiri alternate sunt cvasistoichiometrice, astfel încât concentrația de carbon c_C și cea a metalelor $(E_{i=1}^5 \cdot c_{E_i})$, respectiv, a siliciului c_{Si} sunt cele din relațiile: $0,9 \leq c_C/(\sum_{i=1}^5 c_{E_i}) \leq 1,1$, respectiv: $0,9 \leq c_C/c_{Si} \leq 1,1$.

Un exemplu de realizare a materialului multistrat este cel constituit din 200 de straturi alternate de carburi cvasistoichiometrice de $(MoNbTaTiZr)C$ și de SiC, primul strat de $(MoNbTaTiZr)C$ fiind depus direct pe suportul metalic, iar ultimul strat depus fiind cel de SiC. Toate straturile individuale din componența multistratului sunt cvasistoichiometrice ($0,9 \leq c_C/(c_{Mo}+c_{Nb}+c_{Ta}+c_{Ti}+c_{Zr}) \leq 1,1$), respectiv, $0,9 \leq c_C/c_{Si} \leq 1,1$, având aproximativ aceeași grosime, grosimea totală a materialului multistrat fiind de 3 μm . Materialul multistrat prezintă o aderență la substratul metalic de 44 N, determinată prin testul de aderență prin zgâriere ("scratch test"), o microduritate Vickers de 34 GPa, un coeficient de frecare în mediu uscat de 0,1 și o rată de uzare în mediu uscat de $6 \cdot 10^{-8} mm^3 N^{-1} m^{-1}$.

RO 130254 B1

1 Un alt exemplu de realizare este cel constituit din 150 de straturi alternate de carburi
cvasistoichiometrice de $(\text{TiNbNiZrY})\text{C}$ și de SiC , primul strat de $(\text{TiNbNiZrY})\text{C}$ fiind depus
3 direct pe suportul metalic, iar ultimul strat depus fiind cel de SiC . Toate straturile individuale
din componența multistratului sunt cvasistoichiometrice ($0,9 \leq c_C / (c_{\text{Ti}} + c_{\text{Nb}} + c_{\text{Ni}} + c_{\text{Zr}} + c_{\text{Y}}) \leq 1,1$),
5 respectiv: $0,9 \leq c_C / c_{\text{Si}} \leq 1,1$, având raportul grosimilor $(\text{TiNbNiZrY})\text{C}/\text{SiC}$ de 3, grosimea totală
7 a materialului multistrat fiind de $3,6 \mu\text{m}$. Materialul multistrat prezintă o aderență la substratul
metalic de 48 N, determinată prin testul de aderență prin zgâriere ("scratch test"), o
9 microdurate Vickers de 36 GPa, un coeficient de frecare în mediu uscat de 0,12 și o rată
de uzare în mediu uscat de $10^{-7} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$.

11 Materialul multistrat este obținut într-o plasmă reactivă care conține atomi și ioni de
metale, siliciu și carbon, la presiuni cuprinse între 5×10^{-2} și 1 Pa, la temperaturi ale
13 substratului pe care se face depunerea cuprinse între 80° și 150°C , ceea ce nu determină
modificări structurale ale acestuia, timpul de depunere fiind cuprins în intervalul:
180...360 min.

15 Materialul multistrat prezintă aderență ridicată la substrat, forțele normale critice la
testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 42...50 N. Materialul multistrat
17 conform invenției are microdurate Vickers cuprinse în intervalul 32...38 GPa, coeficienți de
frecare în mediu uscat mai mici de 0,15, și rate de uzare în mediu uscat mai mici de
19 $2 \times 10^{-7} \text{mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$.

RO 130254 B1

Revendicări

1. Material tip multistrat, pentru aplicații tribologice la temperaturi înalte, format din
dispunerea alternativă, repetată, a două straturi subțiri dure, obținute prin metoda depunerii
din stare de vapori, formate din carburi cvasi-stoichiometrice, unul dintre straturi fiind carbura
unui aliaj cu înaltă entropie, cu formula generală $(E_1E_2...E_5)C$, elementele $(E_1...E_5)$ fiind din
seria: Hf, Mo, Nb, Ta, Ti, Zr, **caracterizat prin aceea că** stratul format din carbura unui aliaj
cu înaltă entropie mai poate conține și Cr, Ni și/sau Y, iar al doilea strat este carbura de
siliciu, SiC. 1
2. Material tip multistrat, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** are o
grosime totală cuprinsă între 2 și 5 μm , o duritate Vickers cuprinsă în domeniul 32...38 GPa
și o bună aderență la substrat, forțele normale critice măsurate la testul de aderență prin
zgâriere fiind de 42...50 N. 3 5 7 9 11 13
3. Material tip multistrat, conform revendicării 1 sau 2, **caracterizat prin aceea că**
prezintă în mediu uscat un coeficient de frecare mai mic de 0,15, și o rată de uzare mai mică
de $10^{-7}\text{mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$. 15



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 499/2019