



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00558**

(22) Data de depozit: **04/08/2016**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/06/2020** BOPI nr. **6/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2017 BOPI nr. **1/2017**

(73) Titular:
• **UNIVERSITATEA "TRANSILVANIA" DIN
BRAȘOV, BD.EROILOR NR.29, BRAȘOV,
BV, RO**

(72) Inventatori:
• **LUCA MIHAI ALEXANDRU, STR. BERZEI
NR. 2, SC. B, ET. 9, AP. 26, BRAȘOV, BV,
RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
WO 2013101907 A1; US 20110162674 A1

(54) **METODĂ ȘI INSTALAȚIE DE ÎNLĂTURARE CHIMICĂ
ACCELERATĂ A PELICULELOR REZISTENTE LA UZARE
DIN TiN SAU TiAIN**



RO 131623 B1

1 Invenția se referă la o metodă și la o instalație de înlăturare chimică accelerată a crustei
ceramice degradate, compusă din nitruri TiN sau TiAlN, de pe suprafețele pieselor destinate
3 recondiționării, prin depunerea unui nou strat rezistent la uzură. Procesul de înlăturare chimică
a peliculei de nitruri se desfășoară în mediu lichid în care sunt generate oscilații mecanice cu
5 frecvență și amplitudine reglabile.

7 Pentru sporirea durabilității unor produse intens solicitate la uzare (de exemplu, scule
așchietoare, matrițe, poansoane, instrumente chirurgicale, arbori etc.), pe suprafața acestora
se depune o peliculă ceramică de TiN sau TiAlN. Stratul antiuzură poate fi depus prin diverse
9 procedee tehnologice: CVD (Chemical Vapour Deposition), PVD (Physical Vapour Deposition)
sau în plasmă, rezultând pelicule cu diverse compoziții chimice, grosime de 5...15 μm și o
11 durate de peste 1000 HV.

13 În timpul exploatării, stratul rezistent la uzură se erodează neuniform, și astfel se produc
modificări dimensionale inacceptabile, sau local se produce eliminarea totală a stratului, lucru
care determină afectarea integrității materialului de bază. Pentru prelungirea duratei de utilizare
15 a pieselor, periodic este necesară eliminarea peliculei ceramice degradate, urmată de
depunerea unui nou strat rezistent la uzură.

17 Din literatura de specialitate sunt cunoscute diverse metode de îndepărtare a stratului
ceramic pe bază de TiN sau TiAlN. Înlăturarea stratului poate fi realizată printr-un procedeu
19 chimic, electrochimic, cu laser sau plasmă.

21 În următoarele lucrări sunt descrise și analizate pe larg diferite procedee de înlăturare
chimică a stratului ceramic rezistent la uzură, prin utilizarea unor soluții lichide cu diverse
23 compoziții chimice:

25 - **Bonacchi, D., ș.a., Chemical stripping of ceramic films of titanium aluminum
nitride from hard metal substrates. Surface and Coatings Technology, 2003. 165: pp.
35-39;**

27 - **Bastien, S. Selective chemical stripping of thin film coatings using hydrogen
peroxide and potassium oxalate. McGill University, Thesis, 2011;**

29 - **Rabib C, Selective wet chemical etching of erosion resistant coatings from
titanium alloy substrates. Thesis, Department of Chemical Engineering McGill University
Montreal, Quebec, Canada, 2013.**

31 Referitor la eliminarea chimică a stratului ceramic format din nitruri de titan, au fost
analizate mai multe brevete de invenție:

33 - **WO 2013101907 A1**, Compositions and methods for selectively etching titanium nitride;

35 - **US 20070087580 A1**, Composition for removing an insulation material, method of
removing an insulation layer and method of recycling a substrate using the same;

37 - **US 20090017636 A1**, Titanium nitride-stripping liquid, and method for stripping titanium
nitride coating film;

39 - **KP 1019960079325**, Titanium nitride coating laser stripper.

41 În aceste brevete de invenție sunt revendicate diferite compoziții chimice și diferite
intervale de temperaturi optime ale mediilor de lucru utilizate pentru eliminarea stratului ceramic.
43 În general, soluțiile utilizate au la bază apa oxigenată în care sunt adăugate diverse combinații
de substanțe chimice. Prin utilizarea diverselor medii lichide de lucru, se realizează o curățare
corespunzătoare a suprafețelor, dar timpul în care se desfășoară procesul este foarte lung,
respectiv, 2...5 h.

45 Cu scopul reducerii timpului de procesare au fost dezvoltate și brevetate alte procedee,
respectiv, procedeul electrochimic, cu laser sau plasmă.

RO 131623 B1

Următoarele invenții se referă la eliminarea stratului de nitruri, prin aplicarea unor procedee electrochimice:	1
US 6531049 B1 , 2003, Method of removing Ti film and apparatus.	3
WO 2008138301 A1 , Verfahren zur Entschichtung eines Bauteils.	
US 20110256807 A1 , Method for stripping nitride coatings.	5
WO 2011130135 A3 , Method for stripping nitride coatings.	
Aplicarea procedeelelor electrochimice prezintă dezavantajul că în timpul procesării se manifestă inclusiv fenomenul de dizolvare anodică, ce afectează materialul de bază pe care este depus stratul ceramic. Acest lucru este inacceptabil în cazul produselor care necesită o precizie dimensională ridicată.	7 9
Reducerea timpului de înlăturare a stratului ceramic poate fi realizată și prin aplicarea tehnologiei cu laser:	11
- S. Marimuthu, A. M. Kamara, D. Whitehead, P. Mativenga, L. Li, Laser removal ofTiN coatings from JVC micro-tools and in-process monitoring, Optics & Laser Technology 42(2010), pp. 1233-1239.	13 15
- EP 0388749 B1 , 1995, Verfahren zum Entfernen von Titanitrid.	
Procesul de eliminare a stratului se bazează pe efectul de ablație produs de fasciculul laser. Fasciculul emis determină o încălzire puternică atât a stratului depus, cât și a suprafeței materialului de bază. Prin încălzirea la temperaturi înalte a materialului de bază este afectată microstructura și, implicit, caracteristicile fizico-mecanice ale acestuia.	17 19
Eliminarea stratului ceramic poate fi realizată și în mediu plasmatic:	21
- US 20110162674 A1 , In-situ process chamber clean to remove titanium nitride etch by-products.	23
În acest caz, temperatura de lucru nu este atât de mare ca și în cazul aplicării procedeeului laser, dar suficient de ridicată ca să se producă transformări microstructurale ale materialului de bază.	25
Dezavantajele pe care le prezintă actualele metode de eliminare a stratului ceramic pe bază de TiN sau TiAlN sunt:	27
- la procedeul chimic: productivitate redusă, durata de procesare este de 2...4 h;	29
- la procedeul electrochimic: afectarea materialului de bază prin dizolvare anodică;	
- la procedeele cu laser sau plasmă: modificări dimensionale, microstructurale, precum și ale proprietăților materialului de bază.	31
Scopul invenției este acela de a înlătura dezavantajele semnalate, prin aplicarea unei metode chimice de eliminare a stratului ceramic uzat, în care procesele sunt accelerate prin generarea, în soluția lichidă utilizată ca mediu de lucru, a unor unde mecanice de frecvență și amplitudine, reglabile.	33 35
Avantajele aplicării invenției constau în:	37
- reducerea substanțială a timpului de operare;	
- reducerea noxelor;	39
- recuperarea pierderilor, produsă prin vapori și spumă;	
- neafectarea dimensională a microstructurii și caracteristicilor fizico-mecanice ale materialului de bază.	41
Conform invenției, în instalație pot fi utilizate diverse rețete de soluții care sunt folosite în mod curent pentru eliminarea peliculelor pe bază de TiN sau TiAlN, rețete în componența cărora intră substanțe chimice ca, de exemplu:	43 45
- H ₂ O ₂ - 17,5%; KNaC ₄ H ₄ O ₆ · 4H ₂ O - 2,5%; NaOH - 0,1%;	
- H ₂ O ₂ - 17,5%; Na ₂ C ₂ O ₄ - 2,5%; NaOH: 0,25%;	47

RO 131623 B1

1 - soluție 30% H_2O_2 - 100 ml; $KNaC_4H_4O_6 \cdot 4H_2O$ - 0,2 mol/l; $Na_2C_2O_4$ - 0,1 mol/l;
KI - 0,05 mol/l; $C_6H_6O_2$ - 0,01 mol/l; $C_7H_7NO_2$ - 0,01 mol/l; $NiSO_4$ - 0,001 mol/l; PFT - 0,01 mol/l.

3 Soluția folosită pentru înlăturarea stratului ceramic este utilizată imediat după preparare, deoarece reactivitatea acesteia scade în decursul timpului.

5 Prin generarea în baia de lucru a unor unde mecanice, sunt accelerate reacțiile chimice care conduc la eliminarea mult mai rapidă a stratului de nitruri, fără afectarea materialului de bază. Experimentele efectuate au arătat că în prezența câmpului de oscilații mecanice, timpul necesar înlăturării peliculei ceramice de pe suprafața sculelor așchietoare din oțel rapid se reduce de la 2...4 h la 15...20 min, indiferent de grosimea stratului ceramic.

7 În urma experimentărilor efectuate a fost trasă concluzia că activarea reacțiilor chimice este maximă atunci când în mediul de lucru sunt generate oscilații care au frecvența egală cu cea proprie a pieselor imersate în soluția lichidă. În cazul în care piesele nu sunt suspendate în mediul de lucru, ci se află vrac într-un coș, atunci efectele maxime sunt înregistrate la frecvența fundamentală de rezonanță a ansamblului coș - piese, sau la o frecvență corespunzătoare unei armonici superioare. Alegerea frecvenței optime este determinată de forma, masa și numărul pieselor procesate. Pentru generarea în mediul de lucru a unor unde mecanice de frecvență și amplitudine reglabile, este utilizat un sistem electronic format dintr-un generator de semnal de joasă frecvență, amplificator de putere și excitator electrodinamic.

11 Reacțiile de descompunere a stratului de nitruri sunt exoterme. În condițiile în care aceste reacții se desfășoară în prezența unui câmp de oscilații mecanice, căldura degajată conduce la creșterea pronunțată a temperaturii mediului de lucru și, astfel, este depășită temperatura optimă de procesare. Pentru diferite compoziții chimice utilizate în mod curent ca mediu de lucru, temperatura recomandată este de 30...80°C. La temperaturi sub 40°C, activitatea chimică este foarte mică, iar la depășirea temperaturii de 80°C, mediul de lucru se degradează și nu mai este activ.

13 La instalațiile utilizate în prezent nu apare pericolul supraîncălzirii deoarece reacțiile se desfășoară lent în timp, iar căldura provenită din reacții este degajată prin conducție și convecție în mediul înconjurător. Aceste instalații sunt prevăzute doar cu un sistem de încălzire și menținere a temperaturii incintei de procesare, și nu necesită și un sistem de răcire.

15 În condițiile în care, sub acțiunea câmpului de oscilații mecanice, reacțiile chimice sunt accelerate, apare riscul supraîncălzirii și degradării soluției chimice utilizate. Pentru prevenirea acestui risc, instalația conform prezentei invenții este prevăzută cu un sistem de termoreglare. Acesta are în componență un încălzitor electric rezistiv, precum și o serpentină de răcire prin care, în caz de necesitate, circulă apă, asigurându-se astfel funcționarea în limitele temperaturilor impuse, 65...70°C.

17 Deoarece în prezența oscilațiilor mecanice se produce o intensificare a reacțiilor chimice, la un moment dat la suprafața băii se produce spumarea soluției utilizate ca mediu de lucru. Pentru prevenirea deversării în exterior a spumei formate, instalația conform invenției are prevăzută pe circumferința cuvei o hotă exhaustoare care la partea inferioară este prevăzută cu un jgheab în care se colectează și se răcește spuma. Prin răcire, spuma se transformă în lichid, iar acesta se scurge înapoi în baie.

19 Hota cu jgheabul de colectare a spumei are și rolul de exhaustare a gazelor și vaporilor care se degajă la suprafața lichidului. Această hotă cu jgheab este plasată de jur împrejurul băii, și este pusă în legătură cu o turbină de aspirație. Prin fanta de deschidere a hotei se asigură aspirația gazelor și vaporilor, împreună cu aerul din mediul ambiant. Vaporii și spuma colectate, în contact cu aerul rece, se transformă în lichid, iar acesta se scurge înapoi în baie.

21 Problemele tehnice pe care le rezolvă invenția sunt:

23 - crește productivitatea prin reducerea timpului de lucru de la 2...4 h la 15...20 min, prin accelerarea reacțiilor chimice în câmp de oscilații mecanice cu frecvență și amplitudine reglabile;

RO 131623 B1

- sistemul de termostatare asigură atât încălzirea, cât și răcirea mediului de lucru, menținând temperatura în limitele optime impuse, fiind împiedicată supraîncălzirea; 1
 - pot fi utilizate aceleași medii de lucru care au compoziția chimică și concentrația recomandate de către producătorul soluției concentrate (de exemplu, Bakurit 50); 3
 - prin accelerarea reacțiilor, la un moment dat la suprafața mediului de lucru se formează o spumă care este colectată și răcită, transformându-se în lichid care se scurge înapoi în baia de procesare; 5
 - prin aspirarea gazelor și vaporilor care se degajă la suprafața băii, se asigură un mediu curat de lucru. 7
- În continuare se prezintă un exemplu de realizare a invenției cu referire la figură. Elementele componente ale instalației sunt enumerate mai jos, în cadrul exemplului de realizare, în ordinea în care apar în descriere. 11
- Conform invenției, instalația are în componență cuva **1**, căptușită în exterior cu termoizolația **2**. În cuva instalației se introduce coșul **3** în care sunt depuse piesele **4**, precum și soluția lichidă **5**, ce are compoziția chimică și concentrația recomandate de producător, pentru desfășurarea procesului de eliminare a peliculei ceramice existente pe suprafața pieselor. În general, soluția utilizată pentru procesare este de unică folosință, iar concentrația este stabilită pe baza prescripțiilor producătorului care livrează substanțele concentrate. Concentrația soluției este dependentă de volumul stratului care trebuie îndepărtat, și este astfel calculată încât, la sfârșitul dizolvării materiei ceramice, activitatea chimică a băii să fie foarte redusă. Pentru procesare este suficientă o cantitate de soluție care să acopere suprafețele care necesită înlăturarea stratului ceramic. La sfârșitul procesării, mediul de lucru inactivat, precum și precipitatele rezultate în urma reacțiilor sunt evacuate prin conducta **6** și transferate spre a fi ecologizate. 13
- La partea superioară a cuvei se află hota exhaustoare cu jgheab **7**, prin care se aspiră aer rece împreună cu gazele și vaporii de la suprafața lichidului, cu ajutorul turbinei de aspirație **8**, iar după condensarea vaporilor pe suprafața interioară a hotei, gazele rămase sunt evacuate prin conducta **9**. Spuma **10** care poate rezulta în urma reacțiilor chimice, și care ajunge în jgheabul hotei, prin răcire se lichefiază, iar lichidul rezultat, împreună cu lichidul format prin condensarea vaporilor aspirați, se scurge înapoi în cuvă prin canalele de scurgere **11**. 15
- Păstrarea temperaturii de procesare în limitele 65...70°C se realizează cu ajutorul sistemului de termoreglare **12**, ce are în componență senzorul de temperatură **13** care comandă încălzirea soluției prin activarea rezistenței de încălzire **14**, sau răcirea soluției prin acceptarea curgerii apei de răcire prin serpentina **15**, care este racordată la circuitul exterior de răcire **16**. 17
- În mediul de lucru sunt generate unde mecanice a căror frecvență poate fi reglată, astfel încât să se realizeze rezonanța pe armonica fundamentală sau pe una superioară, în limitele 50...1000 Hz. Puterea undelor trebuie astfel reglată încât la suprafața pieselor intensitatea undelor să fie apropiată, dar să nu depășească 1,5 W/cm²: <http://sonicsystems.co.uk/page/power-ultrason-ics-a-gu-ide/39/>. 19
- La intensități mai mari, în mediile apoase se manifestă cavitația, iar aceasta poate determina degradarea mecanică a substratului. Se recomandă aplicarea unui câmp de oscilații care se manifestă la suprafața pieselor cu o intensitate de 1...1,4 W/cm². În aceste condiții sunt accelerate reacțiile de descompunere a stratului ceramic, timpul de procesare se reduce la 15...20 min, iar materialul de bază nu este afectat. 21
- Undele mecanice sunt generate de sistemul format din generatorul de semnal de joasă frecvență **17**, amplificatorul de putere **18** și excitatorul electrodinamic **19**, care acționează asupra membranei elastice **20**. Pentru protecția împotriva încălzirii prin conducție a excitatorului **19** este utilizată bariera termică răcită cu apă **21**. 23

RO 131623 B1

Revendicări

1

3

1. Metodă de înlăturare chimică accelerată a peliculelor rezistente la uzură din TiN sau TiAlN, cu soluții de compoziții chimice cunoscute, **caracterizată prin aceea că**, în mediul lichid de lucru, în care se produc reacțiile chimice, la suprafața pieselor sunt generate oscilații mecanice cu frecvența reglabilă în limitele 50...1000 Hz, în regim de rezonanță, care se manifestă la suprafața pieselor procesate cu intensitatea de 1...1,4 W/cm².

5

7

9

2. Instalație de înlăturare chimică accelerată a peliculelor rezistente la uzură din TiN sau TiAlN, conform revendicării 1, **caracterizată prin aceea că**, în mediul de lucru lichid (5), în care se produc reacțiile chimice, la suprafața pieselor sunt generate oscilații mecanice de frecvență și putere reglabile, produse de un sistem format dintr-un generator de semnal de joasă frecvență (17), un amplificator de putere (18) și un excitator electrodinamic (19), protejat împotriva încălzirii prin bariera termică (21), prin intermediul căreia oscilațiile mecanice sunt transmise membranei elastice (20), care este fixată pe peretele cuvei de procesare (1).

11

13

15

17

19

21

3. Instalație de înlăturare chimică accelerată a peliculelor rezistente la uzură din TiN sau TiAlN, conform revendicării 2, **caracterizată prin aceea că** la partea superioară a cuvei de procesare (1) se află o hotă exhaustoare prevăzută cu un jgheab (7), prin care se aspiră, cu ajutorul unei turbine de aspirație (8), aer rece împreună cu gazele, vaporii și spuma care se degajă la suprafața lichidului, iar după condensarea vaporilor pe suprafața interioară a hotei, și lichefierea spumei (10), gazele rămase sunt evacuate printr-o conductă (9), iar lichidul rezultat se scurge înapoi în cuvă prin niște canale de scurgere (11).

23

25

27

4. Instalație de înlăturare chimică accelerată a peliculelor rezistente la uzură din TiN sau TiAlN, conform revendicărilor 2 și 3, **caracterizată prin aceea că** menținerea temperaturii de lucru se realizează cu ajutorul unui sistem de termoreglare (12), ce are în componență un senzor de temperatură (13) care comandă încălzirea mediului lichid de lucru prin activarea unei rezistențe de încălzire (14), sau răcirea mediului lichid prin acceptarea curgerii apei de răcire printr-o serpentină (15) care este racordată la un circuit exterior de răcire (16).

