



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2016 00558

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

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

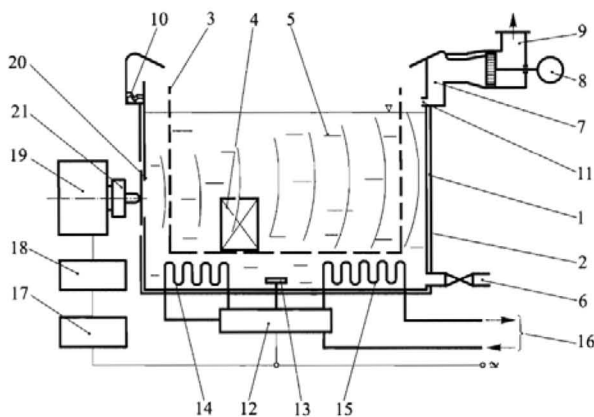
(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA "TRANSILVANIA" DIN
BRAȘOV, BD.EROILOR NR.29, BRAȘOV,
BV, RO

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

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă și la o instalație de înlăturare accelerată a crustei ceramice degradate, compuse din nitruri TiN sau TiAlN, de pe suprafețele produselor destinate recondiționării prin depunerea unui nou strat rezistent la uzură. Metoda conform invenției constă în generarea oscilațiilor mecanice cu frecvență și amplitudine reglabile în limitele 50 la 1000 Hz, și cu intensitatea de la 1 la 1,4 W/cm², într-un mediu lichid, în care se produc reacțiile chimice la suprafețele pieselor procesate. Instalația conform invenției cuprinde un sistem format dintr-un generator (17) de semnal de joasă frecvență, un amplificator (18) de putere și un excitator (19) electrodinamic, ce acționează asupra unei membrane (20) elastice, fixată pe o cuvă (1) de procesare, un sistem (12) de termoreglare, ce are un senzor (13) de temperatură, o rezistență (14) electrică de încălzire și o serpentină (15) prin care circulă apă de răcire, precum și o hotă exhaustoare, prevăzută cu un jgheab (7) în care se colectează și se răcește spuma formată, care este apoi aspirată, prin intermediul unei turbine (8) de aspirație, împreună cu aerul rece din mediul ambiant, transformându-se prin condensare în lichid care se scurge înapoi în cuvă.

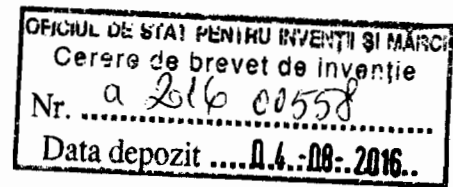


Revendicări: 4
Figuri: 1

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



Nr. inv. B.P.T.: 124/21,07,16



Metodă și instalație de înlăturare chimică accelerată a peliculelor rezistente la uzare din TiN sau TiAlN

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

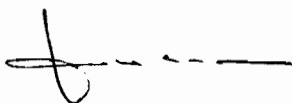
Pentru sporirea durabilității unor produse intens solicate la uzare (ex. scule așchietoare, matrițe, poansoane, instrumente chirurgicale, arbori etc.), pe suprafața acestora se depune o peliculă ceramică de TiN sau TiAlN. Stratul antiuzură poate fi depus prin diverse procedee tehnologice: CVD (Chemical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

În timpul exploatării, stratul rezistent la uzare 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 a pieselor, periodic este necesară eliminarea peliculei ceramice degradate, urmată de depunerea unui nou strat rezistent la uzare.

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 chimic, electrochimic, laser sau plasmă.

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

- Bonacchi, D., et al., *Chemical stripping of ceramic films of titanium aluminum nitride from hard metal substrates*. Surface and Coatings Technology, 2003. 165: pg. 35-39.
- Bastien, S. *Selective chemical stripping of thin film coatings using hydrogen peroxide and potassium oxalate*. McGill University, Thesis, 2011.
- 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.



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

- WO 2013101907 A1, *Compositions and methods for selectively etching titanium nitride.*
- US 20070087580 A1, *Composition for removing an insulation material, method of removing an insulation layer and method of recycling a substrate using the same.*
- US 20090017636 A1, *Titanium nitride-stripping liquid, and method for stripping titanium nitride coating film.*
- KP 1019960079325, *Titanium nitride coating laser stripper.*

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. 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.

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

Următoarele invenții se referă la eliminarea stratului de nitruri, prin aplicarea unor procedee electrochimice:

- US 6531049 B1, 2003, *Method of removing Ti film and apparatus.*
- WO 2008138301 A1, *Verfahren zur Entschichtung eines Bauteils.*
- US 20110256807 A1, *Method for stripping nitride coatings.*
- WO 2011130135 A3, *Method for stripping nitride coatings.*

Aplicarea procedeelelor electrochimice prezintă dezavantajul că în timpul procesării se manifestă inclusiv fenomenul de dizolvare anodică, care afectează materialul de bază pe care este depus stratul ceramic. Acest lucru este inacceptabil în cazul produselor care necesită o precizie dimensională ridicată.

Reducerea timpului de înlăturare a stratului ceramic poate fi realizată și prin aplicarea tehnologiei laser:

- S. Marimuthu, A.M.Kamara, D.Whitehead, P.Mativenga, L.Li, *Laser removal of TiN coatings from WC micro-tools and in-process monitoring*, Optics & Laser Technology 42 (2010), pg. 1233–1239.
- 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.

Eliminarea stratului ceramic poate fi realizată și în mediu plasmatic:

- US 20110162674 A1, *In-situ process chamber clean to remove titanium nitride etch by-products.*

În acest caz, temperatura de lucru nu este atât de mare ca și în cazul aplicării procedurii laser, dar suficient de ridicată ca să se producă transformări microstructurale ale materialului de bază.

Dezavantajele pe care le prezintă actualele metode de eliminare a stratului ceramic pe bază de TiN sau TiAlN sunt:

- la procedeul chimic: productivitate redusă, durata de procesare este de 2...4 h;
- la procedeul electrochimic: afectarea materialului de bază prin dizolvare anodică;
- la procedeele laser sau plasmă: modificări dimensionale, microstructurale precum și ale proprietăților materialului de bază.

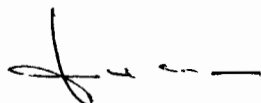
Scopul invenției este acela de a înlătura dezavantajele semnalate, prin aplicarea unei metode chimice de eliminare a stratului ceramic uzat, la care procesele sunt accelerate prin generarea în soluția lichidă utilizată ca mediu de lucru, a unor unde mecanice de frecvență și amplitudine, reglabile.

Avantajele aplicării invenției constau în:

- reducerea substanțială a timpului de operare;
- reducerea noxelor;
- recuperarea pierderilor produsă prin vapori și spumă;
- neafectarea dimensională, a microstructurii și caracteristicilor fizico-mecanice ale materialului de bază.

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:

- H₂O₂ - 17,5%; KNaC₄H₄O₆·4H₂O - 2,5%; NaOH - 0,1%;
- H₂O₂ - 17,5%; Na₂C₂O₄ - 2,5%; NaOH: 0.25%;
- Soluție 30% H₂O₂ - 100ml; KNaC₄H₄O₆·4H₂O - 0,2mol/l; Na₂C₂O₄ - 0,1mol/l; KI - 0,05mol/l; C₆H₆O₂ - 0,01mol/l; C₇H₇NO₂ - 0,01mol/l; NiSO₄ - 0,001 mol/l; PFT - 0,01mol/l.



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

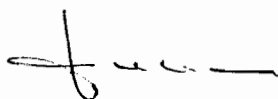
Prin generarea în baia de lucru a unor unde mecanice, sunt accelerate reacțiile chimice care conduc la eliminarea mult mai rapidă a stratului de nitruri, fără afectarea materialului de bază. Experimentele efectuate au arătat că în prezența câmpului de oscilații mecanice, timpul necesar înlăturării peliculei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

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 pe 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.

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.

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.

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.



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.

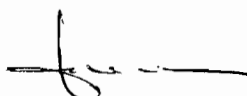
Hota cu jgheabul de colectare a spumei are și rolul de exhaustare a gazelor și vaporilor care se degajă la suprafața lichidului. Această hotă cu jgheab este plasată de jur împrejurul băii și este pusă în legătură cu o turbină de aspirație. Prin fanta de deschidere a hotei se asigură aspirația gazelor 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.

Problemele tehnice pe care le rezolvă invenția sunt:

- crește productivitatea prin reducerea timpului de lucru de la 2...4 ore, la 15...20 minute, prin accelerarea reacțiilor chimice în câmp de oscilații mecanice cu frecvență și amplitudine reglabile;
- sistemul de termostatare asigură atât încălzirea cât și răcirea mediului de lucru, menținând temperatura în limitele optime impuse, fiind împiedicată supraîncălzirea;
- pot fi utilizate aceleași medii de lucru care au compoziția chimică și concentrația recomandată de către producătorul soluției concentrate (ex. Bakurit 50);
- 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;
- prin aspirarea gazelor și vaporilor care se degaje la suprafața băii, se asigură un mediu curat de lucru.

În continuare se prezintă un exemplu de realizare a invenției cu referire la figura 1. Elementele componente ale instalației sunt enumerate mai jos în cadrul exemplului de realizare, în ordinea în care apar în descriere.

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), care are compoziția chimică și concentrația recomandată de producător pentru desfășurarea procesului de eliminare a peliculei ceramice existentă 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.

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 scurg înapoi în cuvă prin canalele de scurgere (11).

Păstrarea temperaturii de procesare în limitele 65...70°C, se realizează cu ajutorul sistemului de termoreglare (12), care 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).

În mediul de lucru sunt generate unde mecanice a căror frecvență poate fi reglată, astfel încât să se realizeze rezonanța pe armonică 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-ultrasonics-a-guide/39/>

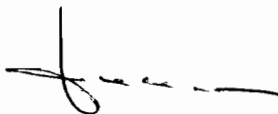
La intensități mai mari, în mediile apoase se manifestă cavitația, iar aceasta poate determina degradarea mecanică a substratului. Se recomandă aplicarea unui câmp de oscilații care se manifestă la suprafața pieselor cu o intensitate de 1...1,4 W/cm². În aceste condiții sunt accelerate reacțiile de descompunere a stratului ceramic, iar timpul de procesare se reduce la 15...20 minute, iar materialul de bază nu este afectat.

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).

**Metodă și instalație de înlăturare chimică accelerată
a peliculelor rezistente la uzare din TiN sau TiAlN**

REVEDICĂRI

1. **Metodă** de înlăturare chimică accelerată a peliculelor rezistente la uzare din TiN sau TiAlN **caracterizată prin aceea că** în mediul lichid de lucru, în care se produc reacțiile chimice la suprafața pieselor sunt generate oscilații mecanice cu frecvență 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.
2. **Instalație** de înlăturare chimică accelerată a peliculelor rezistente la uzare 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), 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).
3. Instalație de înlăturare chimică accelerată a peliculelor rezistente la uzare din TiN sau TiAlN conform revendicărilor 1, și 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 turbinei de aspirație (8), aer rece împreună cu gazele, vaporii și spuma care se degaje la suprafața lichidului, iar după condensarea vaporilor pe suprafața interioară a hotei și lichefierea spumei (10), gazele rămase sunt evacuate prin conducta (9), iar lichidul rezultat se scurge înapoi în cuvă prin canalele de scurgere (11).
4. Instalație de înlăturare chimică accelerată a peliculelor rezistente la uzare din TiN sau TiAlN conform revendicărilor 1, 2 și 3, **caracterizată prin aceea că** menținerea temperaturii de lucru se realizează cu ajutorul sistemului de termoreglare (12), care are în componență senzorul de temperatură (13) care comandă încălzirea mediului lichid de lucru prin activarea rezistenței de încălzire (14), sau răcirea mediului lichid prin acceptarea curgerii apei de răcire prin serpentina (15), care este racordată la circuitul exterior de răcire (16).



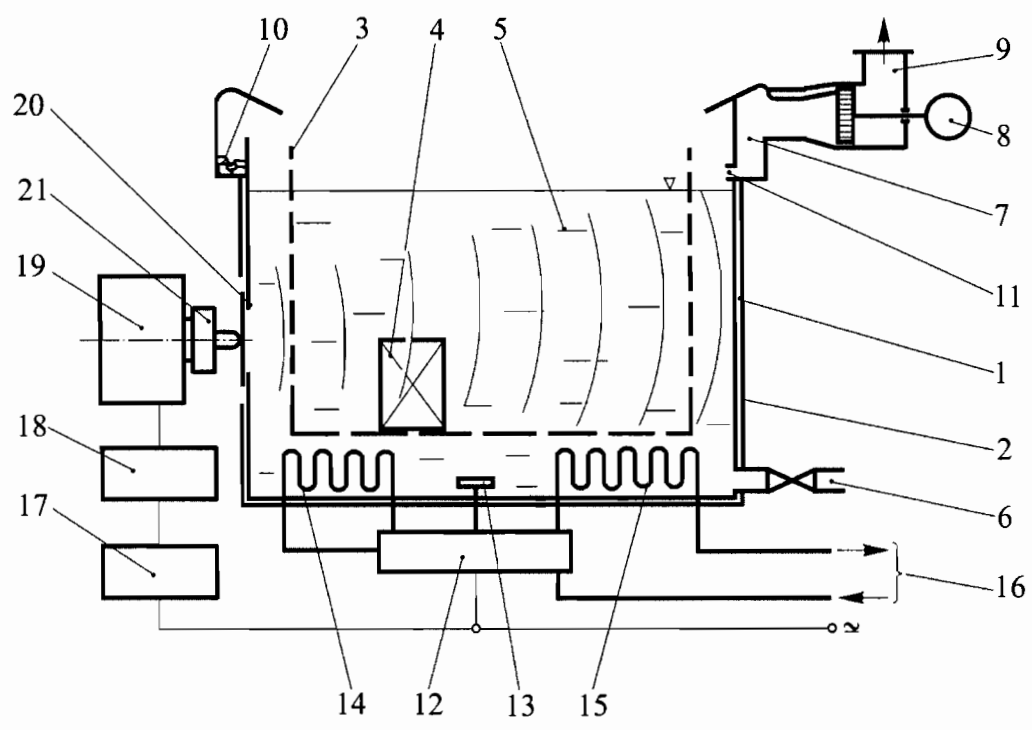


Fig.1.

Jan