



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2020 00120**

(22) Data de depozit: **04/03/2020**

(41) Data publicării cererii:
30/09/2021 BOPI nr. **9/2021**

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

(72) Inventatori:
• **VLĂDESCU ALINA, STR. MOHORULUI
NR. 6, BL. 17, SC. 5, AP. 67, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **PARAU ANCA CONSTANTINA,**
STR. ISACCEI NR. 15A, BL. 15A-15B, SC. A,
AP. 9, TULCEA, TL, RO;
• **VITELARU CĂTĂLIN,**
STR.ȘTEFAN CEL MARE NR. 409, SC.C,
ET. 1, AP. 8, VASLUI, VS, RO;
• **PANA IULIAN, STR.MĂCEȘULUI, NR.18A,**
ET.2, AP.6, MĂGURELE, IF, RO;
• **CONSTANTIN LIDIA RUXANDRA,**
STR.ÎNVINGĂTORILOR NR.3, AP.7, ET.2,
BRAGADIRU, IF, RO

(54) **MATERIALE SUB FORMĂ DE STRATURI SUBȚIRI
NANOSTRUCTURATE UTILIZABILE ÎN INDUSTRIE
ȘI/SAU MEDICINĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale sub formă de straturi subțiri nanostructurate constituite din carburi pe bază de Ti și adaosuri de Si și un metal de tranziție, încorporate într-o matrice amorfă de carbon hidrogenat și/sau carbură de Si, utilizate ca acoperiri protectoare ale materialelor supuse unui regim sever de uzare prin abraziune, eroziune și coroziune în domeniul industrial și/sau în medicină. Materialele conform invenției sunt obținute prin metoda evaporării cu arc catodic în atmosferă de metan/acetilenă și sunt compuse din carburi stoichiometrice care conțin TiSi ca materiale de bază cu o concentrație atomică de Ti > 30% at., cu o concentrație atomică de C > 50% at., adaosuri de Si < 5% at. și de un metal de tranziție cu concentrații de maxim 15% at., materialele având o compoziție constituită din cristale metalice și/sau de carburi metalice încorporate într-o matrice amorfă de C hidrogenat

și/sau SiC, cu raportul C/(Me + Si) = 1, materialele au structuri fine cu cristale de dimensiuni < 10 nm, au durități ridicate cuprinse între 40...58 GPa, grosimi cuprinse între 1...5 μm, au aderență bună la substrat, au forțe normale critice la testul de aderență prin zgâriere de 30...56 N, au coeficienți de frecare în regim uscat de 0,08...0,3 și în soluție salină de 0,9% NaCl de 0,5...0,18, au rata de uzare la testul ball - on - disc în regim uscat de 0, 2...4 x 10⁻⁶ mm³ N⁻¹m⁻¹ și în soluție salină 0,9% NaCl de 2...6 x 10⁻⁶ mm³ N⁻¹m⁻¹, au densități de curenți de coroziune și rezistențe de polarizare la testele electrochimice în soluție salină 0, 9% NaCl de 0,2...1,4 μA/cm² și respectiv 100...8000 kΩ, au eficiența la atacul coroziv > 90% și prezintă o viabilitate celulară > 80% la testul de citotoxicitate.

Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, 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).



OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. <u>a 2020 00120</u>
Data depozit <u>04-03-2020</u>

7

**MATERIALE SUB FORMĂ DE STRATURI SUBȚIRI NANOSTRUCTURATE
UTILIZABILE ÎN INDUSTRIE ȘI/SAU MEDICINĂ**

DESCRIERE

Invenția se referă la materiale nanostructurate sub formă de straturi subțiri formate din carburi pe bază de titan și adaosuri de Si și un metal de tranziție încorporate într-o matrice amorfă de carbon hidrogenat și/sau carbură de siliciu, pentru a fi utilizabile ca acoperiri protective ale materialelor supuse unui regim sever de uzare prin abraziune, eroziune și coroziune din industrie și/sau în medicină.

Protejarea componentelor care lucrează în condiții severe de uzură, abraziune și coroziune prin acoperirea cu straturi dure este una din cele mai importante și versatile metode de îmbunătățire a performanțelor acestora [1,2]. Se cunoaște un număr mare de materiale dure ce pot fi folosite în acest scop, fiind prin urmare importantă stabilirea unor criterii de selecție a celor mai potrivite materiale de acoperire, adaptate aplicațiilor specifice avute în vedere. Problemele privind selecția apar în principal datorită multiplelor cerințe privind proprietățile straturilor, cerințe care în general nu pot fi îndeplinite simultan de un singur material. Principalele criterii pentru validarea unui material de acoperire sunt: o bună aderență a stratului la substrat, interacțiune redusă cu materialul în contact în timpul utilizării, duritate ridicată, stabilitate chimică, rezistență la oxidare și coroziune și cu tensiuni reduse în strat [1]. Aceste criterii sunt indispensabile întrucât majoritatea eșecurilor din exploatarea industrială a dispozitivelor acoperite au loc datorită proprietăților neadecvate sau a alegerii incorecte a materialelor utilizate. În prezent se cunosc materiale de tip MeSiC, în care Me este unul dintre metalele de tranziție din subgrupele principale ale grupelor 4 - 6 (Ti, Zr, Mo, W) care au o afinitate ridicată față de carbon și cu care formează carburi stabile chimic, Si fiind un adaos la compusul de bază MeC [1 - 10]. Dintre aceste materiale, cel mai cunoscut, mai bine studiat și considerat a fi adecvat aplicațiilor tribologice este compusul TiSiC [1 - 7]. Straturile de TiSiC nedopate au fost brevetate, fiind utile în aplicații industriale datorită proprietăților mecanice, tribologice și anticorozive superioare [8-12]. După cunoștințele noastre, nu sunt raportate brevete de invenție despre straturile de TiSiC pentru aplicații în medicină. Cele mai multe brevete de invenție sunt despre straturile de tip TiSiCN [13-15].

Problema tehnică pe care își propune să o rezolve invenția constă în creșterea duratei de funcționare a pieselor și componentelor mecanice ce lucrează în regim de uzură prin eroziune și coroziune, cum ar fi sculele așchietoare pentru prelucrarea lemnului și a aliajelor

de Ti și Al, pinioanele, roțile dințate, matrițele, componente ale pompelor și compresoarelor, contactele electrice glisante, sau a celor din medicină cum sunt implanturile ortopedice de șold, de genunchi, umăr sau cot.

Materialele sub formă de straturi subțiri, conform invenției, rezolvă problema tehnică menționată, fiind constituite din carburi ce conțin TiSi ca material de bază, cu o concentrație atomică de Ti de minim 30% at., C cu o concentrație minimă de 50% at., precum și adaosuri de Si de maxim 5% at.) și de un metal de tranziție cu concentrații de maxim 15% at.

Materialele sub formă de straturi subțiri, conform invenției, sunt notate astfel : TiSiC-Me, unde Me este unul dintre metalele Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe, Ni, Ru, Ni, Zn sau Cu, Me fiind considerat ca adaos în structura compusului TiSiC. Pentru aplicații medicale pot să fie utilizate doar acele metale considerate a fi biocompatibile cu organismul uman, cum ar fi: Ti, Zr, Hf, Nb, Ta, Cr, Zn sau Cu.

Materiale sub formă de straturi subțiri, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- sunt constituite din cristalite metalice și/sau de carburi metalice (soluții solide bazate pe structura TiC) încorporate într-o matrice amorfă de carbon hidrogenat și/sau SiC;
- raportul C/(Me+Si) egal cu 1, având structuri stoichiometrice;
- au structuri fine (nanostructuri) cu cristalite de dimensiuni sub 10 nm;
- au durități ridicate de 40...58 GPa;
- au grosimi de 1...5 μm;
- au aderență bună la substrat, având forțe normale critice la testul de aderență prin zgâriere de 30...56 N;
- au comportament bun la frecare, având coeficienți de frecare în regim uscat de 0,08...0,3 și în soluție salină 0,9% NaCl de 0,05...0,18;
- au rezistență bună la uzare, având rata de uzare la testul ball-on-disc în regim uscat de $0,2...4 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ și în soluție salină 0,9% NaCl de $2...6 \times 10^{-6} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$;
- au rezistență bună la coroziune, având densități de curenți de coroziune și rezistențe de polarizare la testele electrochimice în soluție salină 0,9% NaCl de 0,2...1,4 μA/cm² și, respectiv, 100...8000 kΩ;
- au eficiența de protecție la atacul coroziv (Pe) mai mare de 90%;
- prezintă o viabilitate celulară > 80% la testul de citotoxicitate;
- nu modifică dimensiunile reperelor acoperite;
- nu modifică caracteristicile structurale ale materialului substrat.

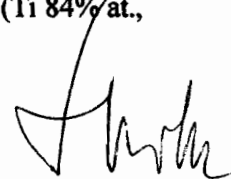


5

Materialele sub formă de straturi subțiri, conform invenției, sunt obținute printr-o metodă de depunere fizică din fază de vapori (evaporare cu arc catodic) într-o plasmă reactivă cu conținut de atomi și ioni metalici (Ti și unul dintre metalele alese ca adaosuri) și nemetalici (C și Si). Atomii de carbon se obțin din disocierea unei hidrocarburi gazoase (CH_4 , C_2H_2 etc), iar atomii de metal și Si provin din evaporarea unor ținte ce conțin aceste elemente. Temperatura substratului în timpul depunerii este de maxim $380\text{ }^\circ\text{C}$, ceea ce nu provoacă modificări caracteristicilor structurale și mecanice ale acestuia, iar durata depunerii este între 30 și 200 min.

Un exemplu de realizare a materialului sub formă de straturi subțiri utilizabil pentru aplicații industriale obținut prin metoda evaporării cu arc catodic în atmosferă de acetilenă (C_2H_2) este, conform invenției, TiSiC-Cr. Incinta tehnologică conține doi catodi confecționați dintr-un aliaj de TiSi (Ti 84% at., Si 16% at.; puritate 99,9%) și, respectiv, din Cr (puritate 99,9%). Materialul sub forma de straturi subțiri este obținut într-o plasmă reactivă cu atomi și ioni de titan, crom, siliciu și carbon, la o presiune reziduală de 4×10^{-2} Pa. Durata depunerii este de 60 min, temperatura substratului în timpul depunerii este de $340\text{ }^\circ\text{C}$, astfel că în aceste condiții nu se produc modificări ale caracteristicilor structurale și mecanice ale substratului. Înainte de introducerea în incinta tehnologică de depunere, materialul substrat este curățat utilizând o baie de ultrasunete cu solvenți organici (10 min). După aceasta, materialul substratului este introdus în incinta tehnologică și plasat pe un suport rotitor, care asigură uniformitatea stratului depus, după care are loc vidarea incintei la o presiune de 3×10^{-4} Pa. Materialul substrat este apoi curățat prin pulverizare cu ioni de Ar^+ de 1000eV timp de 10 min. În continuare, este introdusă acetilena prin controlorul de debit masic la un debit de $120\text{ cm}^3/\text{min}$ și se aprinde descărcarea în regim de arc, la curenți de 120 și 90 A la catodii de TiSi și, respectiv, Cr. Se menține descărcarea în regim constant timp de 60 min, rezultând materialul TiSiC-Cr cu următoarele caracteristici: concentrații atomice Cr - 9,4% at., Si - 3,1% at., C - 50,6% at., Ti - 37,5% at., raportul C/(Me+Si) egal cu 1,01, grosime de $2,9\text{ }\mu\text{m}$, duritate de 48 GPa, forța normală critică de 46 N, coeficienți de frecare în regim uscat și în soluție salină 0,9% NaCl de 0,10 și respectiv, 0,14, rată de uzare în regim uscat și în soluție salină 0,9% NaCl de $0,7 \times 10^{-6}\text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ și, respectiv $2,5 \times 10^{-6}\text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$, densitate de curent de coroziune și rezistență de polarizare în soluție salină 0,9% NaCl de $0,6\text{ }\mu\text{A}/\text{cm}^2$ și, respectiv, 1740 k Ω ; cu eficiența de protecție la atacul coroziv (Pe) de 94%.

Un alt exemplu de realizare a materialului sub formă de straturi subțiri utilizabil pentru aplicații medicale obținut prin metoda evaporării cu arc catodic în atmosferă de metan (CH_4) și Ar este, conform invenției, TiSiC-Nb. Incinta tehnologică conține 2 catodi TiSi (Ti 84% at.,



Si 16% at.; puritate 99,9%) și, respectiv, din Nb (puritate 99,9%). Materialul sub formă de straturi subțiri este obținut într-o plasmă reactivă cu atomi și ioni de titan, niobiu, siliciu și carbon, la o presiune reziduală de 5×10^{-2} Pa. Durata depunerii este de 60 min, temperatura substratului în timpul depunerii este de 320 °C, astfel că în aceste condiții nu se produc modificări ale caracteristicilor structurale și mecanice ale substratului. Înainte de introducerea în incinta tehnologică de depunere, materialul substrat este curățat utilizând o baie de ultrasunete cu solvenți organici (10 min). După aceasta, materialul substratului este introdus în incinta tehnologică și plasat pe un suport rotitor, care asigură uniformitatea stratului depus, după care are loc vidarea incintei la o presiune de 4×10^{-4} Pa. Materialul substrat este apoi curățat prin pulverizare cu ioni de Ar^+ de 1000eV timp de 10 min. În continuare, este introdus metanul prin controlorul de debit masic la un debit de 110 cm³/min și se aprinde descărcarea în regim de arc, la curenți de 100 și 130 A la catodii de TiSi și, respectiv, Nb. Se menține descărcarea în regim constant timp de 60 min, rezultând materialul TiSiC-Nb cu următoarele caracteristici: concentrații atomice Nb - 8,4% at., Si - 2,8% at., C - 52,1% at., Ti - 36,7% at., raportul C/(Me+Si) egal cu 1,08, grosime de 3,4 μm, duritate de 54 GPa, forța normală critică de 50 N, coeficienți de frecare în regim uscat și în soluție salină 0,9% NaCl de 0,27 și respectiv, 0,17, rată de uzare în regim uscat și în soluție salină 0,9% NaCl de $2,4 \times 10^{-6}$ mm³N⁻¹m⁻¹ și, respectiv, $0,8 \times 10^{-6}$ mm³N⁻¹m⁻¹, densitate de curent de coroziune și rezistență de polarizare în soluție salină 0,9% NaCl de 0,7 μA/cm² și, respectiv, 1204 kΩ, cu eficiența de protecție la atacul coroziv (Pe) de 96%. Materialele prezintă o viabilitate celulară de 92% la testul de citotoxicitate;



**MATERIALE SUB FORMA DE STRATURI SUBȚIRI NANOSTRUCTURATE
UTILIZABILE IN INDUSTRIE SI/SAU MEDICINA**

FIȘĂ BIBLIOGRAFICĂ

- [1] U. Jansson, E. Lewin, Thin Solid Films 536 (2013) 1.
- [2] T. Zehnder, J. Matthey, P. Schwaller, A. Klein, P.A. Steinmann, J. Patscheider, Surf. Coat. Technol. 163–164 (2003) 238.
- [3] W. Gulbiński, A. Gilewicz, T. Suszko, B. Warcholiński, Z. Kukliński, Surf. Coat. Technol. 180–181 (2004) 341.
- [4] M. Rester, J. Neidhardt, P. Eklund, J. Emmerlich, H. Ljungcrantz, L. Hultman, C. Mitterer, Mater. Sci. Eng. A Struct. 429 (2006) 90.
- [5] D. Munteanu, C. Ionescu, C. Olteanu, A. Munteanu, F. Davin, L. Cunha, C. Moura, F. Vaz, Wear 268 (2010) 552.
- [6] S. Hassani, J.E. Klemberg-Sapieha, L. Martinu, Surf. Coat. Technol. 205 (2010) 1426.
- [7] H.W. Strauss, R.R. Chromik, S. Hassani, J.E. Klemberg-Sapieha, Wear 272 (2011) 133.
- [8] Chen Di; Huang Hao; Jiang Jinlong; Wang Qiong; Wei Zhiqiang; Yang Hua; Zhu Weijun, Preparation method of Ti-Si-C nanocomposite film, CN103225061A.
- [9] Fukui Haruyo, Imamura Shinya, Moriguchi Hideki, Omori Naoya, Setoyama Makoto, Surface-Coated Cutting Tool, EP1726390A1·2006-11-29.
- [10] Gao Lizhi; Liu Jinfu; Liu Wujian, Workpiece with wear-resisting composite film, CN203438616U.
- [11] Rose Dit Rose Franck Dreyfus, Titanium-silicon protective film composition and apparatus, US2014065444A1.
- [12] Fukui Haruyo; Imamura Shinya; Tsuda Keiichi; Yamagata Kazuo, Coated tool, EP1382709A1.
- [13] Chen Pengcan; Feng Limin; Li Wei, Coating nanometer composite biocoating's low coefficient of friction's of high rigidity cutter, CN205165906U.
- [14] Chen Xiaohong; He Daihua; Li Wei; Liu Ping; Liu Xinkuan; Ma Fengcang; Xue Zenghui, TiSiCN nanometer composite coating with ultrahigh hardness and low friction coefficient and preparation method of TiSiCN nanometer composite coating, CN104087898A.
- [15] Gong Chunzhi; Kong Ying; Tian Qinwen; Tian Xiubo; Wu Houpu, Preparation method for super-hard and tough TiSiCN hard coating, CN110129742A.



**MATERIALE SUB FORMĂ DE STRATURI SUBȚIRI NANOSTRUCTURATE
UTILIZABILE ÎN INDUSTRIE ȘI/SAU MEDICINĂ**

REVENDICĂRI

1. Materiale sub formă de straturi subțiri nanostructurate, obținute prin metoda evaporării cu arc catodic în atmosferă de metan/acetilena, **caracterizate prin aceea că sunt compuse din carburi stoichiometrice ce conțin TiSi ca materiale de bază, TiSi ca material de bază, cu o concentrație atomică de Ti de minim 30% at., C cu o concentrație minimă de 50% at., precum și adaosuri de Si de maxim 5% at.) și de un metal de tranziție cu concentrații de maxim 15% at.**
2. Materiale sub formă de straturi subțiri nanostructurate, conform revendicări 1, **caracterizate prin aceea că au o compoziție constituită din cristalite metalice și/sau de carburi metalice (soluții solide bazate pe structura TiC) încorporate într-o matrice amorfă de carbon hidrogenat și/sau SiC; raportul C/(Me+Si) egal cu 1, având structuri stoichiometrice; au structuri fine (nanostructuri) cu cristalite de dimensiuni sub 10 nm; au durități ridicate de 40...58 GPa; au grosimi de 1...5 μm; au aderență bună la substrat, având forțe normale critice la testul de aderență prin zgâriere de 30...56 N; au comportament bun la frecare, având coeficienți de frecare în regim uscat de 0,08...0,3 și în soluție salină 0,9% NaCl de 0,05...0,18; au rezistență bună la uzare, având rata de uzare la testul ball-on-disc în regim uscat de $0,2...4 \times 10^{-6} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ și în soluție salină 0,9% NaCl de $2...6 \times 10^{-6} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$; au rezistență bună la coroziune, având densități de curenți de coroziune și rezistențe de polarizare la testele electrochimice în soluție salină 0,9% NaCl de 0,2...1,4 μA/cm² și, respectiv, 100...8000 kΩ ; au eficiența de protecției la atacul coroziv mai mare de 90%; prezintă o viabilitate celulară > 80% la testul de citotoxicitate.**

