



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2015 00605

(22) Data de depozit: 20/08/2015

(41) Data publicării cererii:
30/03/2017 BOPI nr. 3/2017

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
INGINERIE ELECTRICĂ ICPE-CA,
SPLAIUL UNIRII NR.313, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:
• LUNGU MAGDALENA-VALENTINA,
BD.IULIU MANIU NR.65, BL.7 P, SC.7, ET.2,
AP.211, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• PATROI DELIA, STR.VATRA DORNEI
NR.11, BL.18 B+C, SC.2, ET.1, AP.49,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;
• GRIGORE FLORENTINA,
STR.PĂTULULUI NR.6, BL.5, SC.1, AP.43,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• LUCACI MARIANA, BD.DINICU GOLESCU
NR.39, BL.5, SC.2, ET.5, AP.54, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• TĂLPEANU DORINEL,
ALEEA BĂRBĂTEȘTI NR. 1, BL. 58, SC. 2,
ET. 1, AP. 26, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;
• TSAKIRIS VIOLETA,
ȘOS.NICOLAE TITULESCU NR.18, BL.23,
SC.B, ET.4, AP.66, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;

• MITREA SORINA ADRIANA,
STR. CÂMPIA LIBERTĂȚII NR. 6, BL. PM56,
SC.1, ET. 8, AP. 30, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• BRĂTULESCU ALEXANDRA,
STR.BECAȚEI 29, BL.VN 9, SC.A, ET.5,
AP.23, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;
• CÎRSTEA CRISTIANA DIANA,
STR. PORUMBACU NR. 1, BL. 24, SC.C,
ET. 7, AP. 151, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B,
RO;
• STANCU NICOLAE,
ALEEA DONEA DIANA ALEXANDRA NR.4,
BL.N 18, SC.3, ET.3, AP.28, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• MARINESCU VIRGIL,
CALEA CĂLĂRAȘILOR NR.94, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• SOBETKII ARCADIE, STR. CREMENITA
NR. 82, AP. 7, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;
• SOBETKII ARCADII, STR. CREMENITA
NR. 82, AP. 7, SECTOR 2, BUCUREȘTI, B,
RO;
• CHIFIRIUC MARIANA-CARMEN,
STR.STAMATE COSTACHE NR.5, BL.A8,
SC.1, ET.9, AP.37, SECTOR 4,
BUCUREȘTI, B, RO;
• POPA MARCELA, STR. VLĂDEASA NR. 8,
BL. C48, SC. A, ET. 4, AP. 57, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) ȚINTE DE PULVERIZARE ȘI STRATURI SUBȚIRI DIN
NANOPULBERI ANTIMICROBIENE DE OXID DE ZINC
DOPATE CU ARGINT ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la ținte de pulverizare, un procedeu de obținere, și utilizarea acestora într-un procedeu de obținere a unor straturi subțiri nanostructurate antimicrobiene pe substrat de oțel, pentru aplicații medicale. Țintele, conform invenției, sunt constituite din nanopulberi antimicrobiene de ZnO, cu structură cristalină hexagonală și dimensiune medie de cristalit de 67 nm, dopat cu până la 2,8% nanoparticule sferice de Ag, cu un diametrul mediu de 10...20 nm. Procedeu conform invenției constă în sinterizarea în plasmă de scânteie în vid timp de 5...30 min la temperatura de 600...750°C, la o presiune de presare de 30...50 MPa, rezultând țintele de pulverizare sub formă de discuri cu un diametru de 50,8±0,1 mm, cu o densitate de 4,8...5,5 g/cm³, o microduritate Vickers HV2/15 de

102...280, un modul Young de 30...87 GPa. Procedeu, conform invenției, constă în aceea că țintele sunt pulverizate cu magnetron în radiofrecvență pe substrat de oțel inox, într-o incintă de pulverizare cu presiunea vidului de start de 10⁻⁴ Pa, și presiunea de lucru de 2...4 Pa, la puterea de 50 W, cu rată de creștere a puterii de 10 W/min până la puterea de 100...300 W, care se menține timp de 30...60 min la distanța dintre țintă și substrat de 10 cm, rezultând straturi nanostructurate antimicrobiene având o grosime de 200...1000 nm.

Revendicări: 3

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).



ȚINTE DE PULVERIZARE ȘI STRATURI SUBȚIRI DIN NANOPULBERI ANTIMICROBIENE DE OXID DE ZINC DOPATE CU ARGINT ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

Invenția se referă la ținte de pulverizare și straturi subțiri din nanopulberi antimicrobiene de oxid de zinc (ZnO) dopate cu argint (Ag) și procedeu de obținere ținte și straturi subțiri pe substrat din oțel inox, pentru aplicații medicale, cum ar fi instrumentele chirurgicale critice (bisturie, cuțite, pense și foarfece), pentru a reduce infecțiile chirurgicale locale superficiale și profunde și de a îmbunătăți calitatea vieții.

Țintele de pulverizare, conform invenției, sunt constituite dintr-un material ceramic pe bază de nanopulberi antimicrobiene de ZnO, cu structura cristalină hexagonală și dimensiune medie de cristalit de 67 nm, dopate cu 0...2,8 % masice de nanoparticule sferice de Ag, de diametru mediu 10...20 nm, cu acțiuni sinergice biocide și antibiofilm.

Se cunoaște faptul că materialele pentru țintele de pulverizare trebuie să îndeplinească cerințe specifice, cum ar fi: puritate înaltă, omogenitate chimică în cazul aliajelor sau materialelor compozite, structura sa fie omogenă și cristalină, iar țintele de pulverizare trebuie să fie dense, suprafața țintelor să nu fie contaminată cu impurități, să aibă rugozitate mică, conductivitate electrică și termică bună și rezistență mecanică mare [1].

Calitatea filmelor subțiri și a acoperirilor depuse pe diferite substraturi depinde de performanța țintelor de pulverizare, care se află în corelație directă cu dimensiunea particulelor ținte. O mărime mică și omogenă a particulelor induce o viteză constantă de pulverizare pe toată suprafața ținte și produce filme de grosime uniformă. În cazul existenței unor precipitate de peste 10 μm se generează particule în timpul pulverizării. Acești factori de calitate sunt puternic influențați de modul în care este produsă ținta [1].

Aproape toate procesele de pulverizare moderne se bazează pe procese catodice magnetice. Pentru un magnetron plan, ținta de pulverizare este de regulă sub formă de disc sau placă cu suprafețe plan paralele dintr-un material metalic sau ceramic. Foarte des ținta este produsă ca un material compozit lipit pe o placă din cupru sau un suport răcit, pentru a se realiza un sistem stabil mecanic (în cazul materialelor fragile) sau pentru a se reduce costurile materialelor scumpe din care este confecționată ținta [2].

ZnO este unul dintre cele mai importante materiale multifuncționale, care poate fi folosit în multe aplicații din diverse domenii, cum ar fi în dispozitive optoelectronice, celule solare, senzori de gaz, varistoare, produse medicale și cosmetice, etc.

ZnO și Ag nano și microcristalin prezintă activitate antimicrobiană asupra unui spectru larg de bacterii și ciuperci, dar aceasta este influențată în principal de dimensiunea, forma și concentrația particulelor. Pe lângă acești factori, proprietățile fotocatalitice excelente ale ZnO îmbunătățesc eficiența antimicrobiană și antibiofilm [3].

Țintele de pulverizare ceramice pe bază de ZnO au fost dezvoltate îndeosebi pentru realizarea straturilor subțiri conductoare transparente din ZnO cu 2 % masice Al₂O₃ sau din ZnO cu 10 % masice de In₂O₃ și SnO₂, cu aplicații în optoelectronică, celule solare, etc. [1], [2].

Filmele subțiri nanocompozite constituite din nanoparticule metalice de Ag înglobate într-o matrice de oxid metalic anorganic dintr-un semiconductor netoxic de ZnO sau filmele de Ag depuse pe filme de ZnO sunt de mare interes pentru aplicații biomedicale datorită proprietăților funcționale deosebite combinate cu cele antimicrobiene și antibiofilm, deoarece o suprafață funcționalizată bacteriostatic împiedică și previne colonizarea și proliferarea bacteriană.

Un dezavantaj al țintelor de pulverizare ceramice din ZnO îl constituie rezistența mecanică scăzută, țintele fiind fragile. Țintele obținute din pulberi de ZnO de înaltă puritate generează puține impurități în timpul depunerilor, având rezistivitatea electrică mai mare decât 10⁷ Ω·cm. Conductivitate electrică mică reprezintă un alt dezavantaj al țintelor de pulverizare ceramice, deoarece acestea nu se pot folosi la depuneri de straturi subțiri prin metode de pulverizare în current continuu. De aceea se folosesc metode de pulverizare în înalta frecvență, care implică viteze de depunere mici și uneori prețuri mari de realizare a acoperirilor [2].

Prin alegerea corespunzătoare a parametrilor de procesare a țintelor ceramice prin procedeu de pulverizare cu magnetron în radiofrecvență (RF), cum ar fi puterea de RF, presiunea

de lucru, atmosfera plasmă, temperatura substratului, timpul de depunere, distanța dintre țintă și substrat și tensiunea bias se pot obține mono sau multistraturi subțiri nanostructurate, omogene, uniforme, stabile, cu o aderență bună la substrat și cu geometria dorită, din pulberi de ZnO nedopate sau dopate cu diverse metale sau oxizi metalici. Cu toate acestea, un dezavantaj major îl reprezintă costul ridicat de producție al țintelor ceramice pure.

În scopul obținerii de ținte de pulverizare ceramice pe bază de pulberi de ZnO nedopate sau dopate cu metale (Me = Sb, Mn, Al, Fe, Zr, Ag, In, Ga, Ti, Ge, etc.) sau oxizi metalici (MeO = Al₂O₃, Ga₂O₃, Bi₂O₃, In₂O₃, SnO₂, etc.) sunt cunoscute următoarele procedee [1], [2], [4...15]:

- convenționale: presarea clasică, uniaxial sau bidirecțional în matrițe din oțel montate pe prese hidraulice automate, a unor comprimate din pulberi care pot conține un liant organic sau anorganic, urmată de sinterizarea comprimatelor într-una sau mai multe trepte, la temperatură înaltă într-un cuptor electric sau cuptor cu atmosferă controlată sau vid sau prin presare la cald;
- neconvenționale: i) presare izostatică la rece, urmată de sinterizarea comprimatelor, ii) presare izostatică la cald din comprimate presate anterior prin procedeul clasic, iii) sinterizarea cu microunde a comprimatelor din pulberi sau iv) sinterizare în plasmă de scânteie în instalații speciale, etc.

De regulă, regimul de presare și de sinterizare se alege experimental, funcție de mărimea particulelor care se procesează pentru obținerea țintelor de pulverizare la formele și dimensiunile dorite. În general, cu cât pulberile care se procesează sunt mai fine, cu atât densitatea țintelor poate fi mai mare și microstructura mai uniformă, iar ca rezultat se pot obține straturi subțiri calitative [12].

Datorită naturii fragile a țintelor ceramice și a conductivității electrice și termice scăzute este esențial ca ținta să fie bine sinterizată și să aibă densitate mare. Golurile și fisurile din materialul sinterizat pot induce probleme de pulverizare, cum ar fi arcul electric, fisurarea țintei și generarea de particule [1].

Procedeele clasice de obținere a țintelor de pulverizare ceramice pe bază de ZnO presupun atât presiuni mari de presare ale pulberilor nano sau microcristaline, de 200...350 MPa, cât și temperaturi mari de sinterizare, de 900...1500°C, cu viteze de încălzire și de răcire de 1...15°C/min, durate mari de sinterizare de 1...10 ore, care pot duce la creșteri semnificative a dimensiunii particulelor materialelor sinterizate de la 10...20 nm la câteva zeci de μm [5].

Uzual, din motive economice, studiile pentru determinarea parametrilor de procesare se realizează pe comprimate cilindrice sinterizate de dimensiuni mici, de diametru 10...30 mm și înălțime de 2...5 mm. Cu toate acestea, este posibil ca parametrii de proces determinați pe probe de dimensiuni mici să nu coincidă cu parametrii de proces care se stabilesc pe probe de dimensiuni mai mari de 40 mm în diametru, dar de înălțime similară. De asemenea, gradientii de temperatură pot fi mai mari în cazul probelor de dimensiune mare și pot contribui la neomogenitatea microstructurii și la fisurarea sau ruperea materialelor ceramice sinterizate [6].

În timpul procesului de sinterizare, mai ales în cazul țintelor foarte pure, lipsa impurităților poate duce la o inhibare minimă a sinterizării. Ca rezultat, poate avea loc o creștere anormală a dimensiunii particulelor, care duce la scăderea drastică a rezistenței compactului sinterizat. În cazul sinterizării convenționale, deoarece atât sinterizarea, cât și densificarea compactului se realizează de la exterior la interior, pot rămâne bule de aer în interiorul țintei, iar densitatea compactului sinterizat tinde să scadă. Fisurarea, ciobirea sau exfolierea țintelor foarte pure are loc în special la limitele de grăunți, atât în timpul procesului de obținere a țintelor, cât și în timpul folosirii în instalațiile de pulverizare. Pentru ca densificarea să aibă loc și în interiorul compactului sinterizat se folosesc temperaturi de sinterizare înalte, de 1200...1300°C, care pot cauza creșteri accelerate ale grăunților compactului sinterizat și dimensiuni crescute ale particulelor [1].

Prin procedeele clasice se pot obține comprimate sinterizate din ZnO cu densitate relativă de 94...96 % din densitatea teoretică (DT) a ZnO (5,61 g/cm³), prin presarea izostatică de comprimate din pulberi microcristaline de ZnO pure (~99,9 %, dimensiune medie a particulelor de 0,1...1 μm) la 200 MPa și sinterizarea convențională a acestora în aer la temperaturi de 1100...1300°C, timp de 2...5 ore, dar țintele se pot fisura în timpul procesului de pulverizare [4], [7].

Prin sinterizarea convențională a unor compacte din nanopulberi de ZnO cu dimensiunea particulelor de 30 nm, respectiv de 100 nm, presate uniaxial într-o presă hidrolică cu 350 MPa, la temperatura de 900°C timp de 6 ore, viteza de încălzire și de răcire de 10°C/min se pot obține comprimate sinterizate cu densitatea relativă de 99 % din DT, respectiv de 93 % din DT, dar mărimea finală a particulelor crește la aproximativ 1,5...2,2 μm. Prin sinterizarea la temperaturi mai mari decât 1300°C, densificarea este mai rapidă, dar dimensiunea particulelor crește până la 12...13 μm, în timp ce prin sinterizarea la temperaturi mai mici decât 700°C, timp de o oră se pot obține compacte sinterizate poroase, cu densitatea relativă mai mică decât 70 % din DT [5]. Pulberile de ZnO nanocristaline procesate la temperaturi înalte prezintă o microstructură grobă, cu particule și pori de dimensiuni crescute, care de obicei înfrânează densificarea [8].

Sinterizarea în două trepte implică folosirea unor comprimate din pulberi presate anterior uniaxial la rece, de exemplu la presiune de 200 MPa. Acest procedeu constă în sinterizarea comprimatelor la temperatură înaltă de 800...850°C timp de 1 minut, viteza de încălzire de 3°C/min, urmată de o răcire rapidă de 1°C/s și o sinterizare la temperatură scăzută de 700...750°C, cu timpul de menținere pe palierul de sinterizare de maxim 20 ore [9]. Sinterizarea realizată la 750°C timp de 15 ore duce la obținerea de probe aproape dense, cu densitatea relativă de până la 98 % din DT, cu dimensiuni medii ale particulelor de 2,8 μm.

Prin presarea la cald cu presiunea de 50 MPa a unor nanopulberi de ZnO de puritate mai mare de 99,7 %, cu dimensiunea particulelor de 20...40 nm, în comprimate cilindrice de diametru 10 mm la temperatura de 850°C cu menținere timp de 1 minut pe palierul de sinterizare, viteza de încălzire de 3°C/min se pot obține comprimate sinterizate dense cu densitatea relativă de 99 % din DT, dar mărimea finală a particulelor crește la aproximativ 1,4 μm. Deși prin acest procedeu se pot obține comprimate sinterizate cu densități relative mai mari cu 1,7...2 % din DT, comparativ cu rezultatele obținute prin procedeu de sinterizare în două trepte sau de sinterizare convențională, durata de sinterizare este mare, de circa 5 ore [10].

Prin sinterizarea izotermă în aer, fără presiune, la temperaturi de 650...700°C cu menținere timp de 30 minute pe palierul de sinterizare a unor comprimate din nanopulberi de ZnO pure cu dimensiunea particulelor de 25 nm, presate în prealabil cu 60 MPa la 550°C, în argon, se pot obține comprimate sinterizate cu densitatea relativă de 95...98 % din DT, cu mărimea finală a particulelor de 80 nm, dar la temperaturi de sinterizare de 900...1000°C, densitatea scade ușor datorită unor pierderi de material de 2...4 % prin vaporizare [8]. Dezavantajul acestui procedeu constă în faptul că necesită operații suplimentare de procesare a probelor care implică costuri mari.

Prin sinterizarea cu microunde a unor comprimate din pulberi de ZnO microcristaline cu dimensiunea medie a particulelor de 1-2 μm presate în prealabil uniaxial cu 35 MPa, apoi prin presare izostatică la rece cu 300 MPa, se pot obține probe cu diametrul 27,5 mm, care se sinterizează în două etape, de la temperatura camerei la 600°C, viteza de încălzire de 60°C/min, urmată de sinterizarea la 1150°C timp de 0...5 minute cu diferite viteze de încălzire, cuprinse în intervalul 5...4900°C/min, cu densitatea relativă de 95...99 % din DT și dimensiunile finale ale particulelor de 14 μm, deși microstructura prezintă porozități intergranulare și intragranulare limitate, indiferent de viteza de încălzire. Dezavantajul metodei constă în faptul că pentru viteze de încălzire de 5...50°C/min se pot obține comprimate sinterizate cu microstructura neuniformă, datorită gradientilor de temperatură, care duc la dimensiuni de particule diferite, care scad de la centru la suprafața probelor. La viteze de încălzire de peste 200°C/min, dimensiunea particulelor devine uniformă, dar pentru obținerea unor comprimate sinterizate de înaltă densitate este necesară o temperatură minimă de 900°C. Deși metoda permite realizarea încălzirii ultrarapide, cu viteze de încălzire de până la 4900°C/min, în cazul materialelor ceramice procesul de încălzire este greu de controlat, deoarece viteza de încălzire depinde de foarte mulți factori, cum ar fi proprietățile dielectrice ale materialelor care se procesează, tehnicile de măsurare a temperaturii, controlul procesului computerizat și capabilitatea sursei de microunde. Gradientii de temperatură mari pot duce la fisurarea și ruperea materialelor ceramice sinterizate și la o microstructură neomogenă și limitează vitezele de încălzire [11].

Procedeele descrise mai sus prezintă următoarele dezavantaje:

- procedeele convenționale necesită temperaturi și durate mari de procesare, care duc la consumuri energetice mari, la creșterea dimensiunii particulelor și obținerea unei microstructuri grobe sau neomogene, cu porozitate intergranulară și intragranulară;
- prezintă dificultăți în realizarea controlului temperaturii de sinterizare și a vitezei de încălzire și de răcire;
- prezintă riscul apariției gradientilor de temperatură în volumul compactelor ceramice sinterizate de dimensiuni mari, care contribuie la fisurarea sau ruperea țintelor de pulverizare;
- necesită instalații speciale, cu productivitate scăzută;
- scalabilitatea compactelor ceramice sinterizate de dimensiuni mari este dificilă și probele rezultate au caracteristici tehnice inferioare celor determinate în condiții similare pe probe de dimensiuni mici.

Toate aceste dezavantaje pot fi depășite, dacă țintele de pulverizare cu diametrul de minim 50,8 mm și înălțimea de minim 2 mm se realizează prin sinteza de combustie în volum, cum ar fi sinterizarea în plasmă de scânteie, când materialul care se sinterizează se încălzește uniform, într-un mod controlat, până când reacția se declanșează în tot volumul acestora [16]. Sinterizarea în plasmă de scânteie este un procedeu eficient pentru densificarea materialelor ceramice, care se realizează într-un timp foarte scurt și la temperaturi mai mici cu cel puțin 200...300°C față de temperatura de sinterizare din sinterizarea convențională, datorită vitezelor mari de încălzire și de răcire a probelor, de peste 50...100°C/min, generate de o sursă de putere înaltă de impulsuri în curent continuu, combinate cu o eficiență termică mare datorate câmpului electric care este aplicat direct în probă printr-o matrită de grafit conductor [6].

În literatură sunt doar câteva studii referitoare la obținerea de comprimate sinterizate sau ținte de pulverizare prin procedeul de sinterizare în plasmă de scânteie (SPS) a unor pulberi nano sau microcristaline pe bază de ZnO nedopat sau dopate cu metale sau oxizi metalici [6], [13...15].

De exemplu, prin sinterizarea în plasmă de scânteie, în vid, a unor nanopulberi de ZnO pur (> 99 %) cu dimensiunea particulelor de 20 nm, la temperatura de 550°C cu menținere timp de 1...2 minute pe palierul de sinterizare, la presiunea de 50 MPa, viteza de încălzire de 200...600°C/min, viteza de răcire nefiind specificată, sub acțiunea a 12 impulsuri, cu durata unui impuls de 3,3 ms, se pot obține comprimate sinterizate cu diametrul de 20...30 mm și înălțimea de 1,8 mm, densitatea relativă de 98,5 % din DT, cu mărime finală a particulelor de 100 nm. La temperaturi de sinterizare de 550...700°C, densitatea relativă a comprimatelor sinterizate din ZnO devine 95...98,5 % din DT, iar dimensiunea particulelor rămâne în domeniul nanocristalin [15].

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de ținte de pulverizare din nanopulberi antimicrobiene de ZnO și Ag, cu un conținut de 0...2,8 % masice de Ag, printr-un procedeu de sinterizare în plasmă de scânteie, pentru realizare de straturi subțiri nanostructurate antimicrobiene pe substrat din oțel inox prin pulverizare cu magnetron în radiofrecvență, pentru aplicații medicale, cum ar fi instrumentele chirurgicale critice (bisturie, cuțite, pense și foarfece).

Țintele de pulverizare și procedeul de obținere, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că sunt constituite din nanopulberi de ZnO de puritate minim 99,5 %, structura cristalină hexagonală, dimensiune medie de cristalit de 67 nm, densitate aparentă de 0,48 g/cm³, activitate antimicrobiană (determinată pe comprimate cilindrice de nanopulberi, de diametru 8 mm și înălțime 1...2 mm, presate cu 100 MPa) asupra bacteriilor Gram-pozitive (*Staphylococcus aureus meticolin rezistent - MRSA* (diametrul zonei de inhibare (DZI) de 18 mm), *Bacillus subtilis* ATCC 6633 (DZI de 17 mm), *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (DZI de 13 mm), *Enterococcus faecium* 17 (DZI de 10 mm)) și Gram-negative (*Klebsiella pneumoniae* 40 (DZI de 12 mm), *Acinetobacter baumannii complex* 230 (DZI de 9 mm), *Enterobacter cloacae* 56 (DZI de 12 mm)), dopate cu 0...2,8 % masice de nanopulberi sferice de Ag de diametru mediu 10...20 nm, astfel încât nanopulberea compozită are dimensiunea medie de cristalit de 56...67 nm, densitatea aparentă de 0,84...1,08 g/cm³, activitate antimicrobiană (determinată pe comprimate cilindrice de nanopulberi, de diametru 8 mm și înălțime 1...2 mm, presate cu 100 MPa) asupra bacteriilor Gram-pozitive (*Staphylococcus aureus meticolin rezistent*

- *MRSA* (DZI de 15...18 mm), *Bacillus subtilis* ATCC 6633 (DZI de 16...18 mm), *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (DZI de 12...15 mm), *Enterococcus faecium* 17 (DZI de 10...15 mm), *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 (DZI de 0...10 mm)) și Gram-negative (*Klebsiella pneumoniae* 40 (DZI de 11...14 mm), *Acinetobacter baumannii* complex 230 (DZI de 9...14 mm), *Enterobacter cloacae* 56 (DZI de 12...14 mm), *Escherichia coli* ATCC 8739 (DZI de 0...12 mm)) și ciupercii *Candida albicans* ATCC 10231 (DZI de 0...10 mm), care se introduce într-o cantitate de $35 \pm 0,1$ g, fără liant, într-o matriță de grafit de înaltă densitate, între discuri de grafit de grosime 0,4 mm așezate pe un poanson cilindric superior de grafit și unul inferior cu baza cerc de diametru 50,8 mm, poziționate într-o oală de grafit cu diametrul interior de 51,6 mm, căptușită în prealabil cu folie de grafit de grosime 0,4 mm, după care matrița se plasează pe piese de centrare tronconice de grafit într-o instalație SPS, unde pulberea se procesează în vid de 5...10 kPa, la presiunea de presare de 30...50 MPa menținută constantă pe palierul de sinterizare, temperatura de sinterizare de 600...750°C, viteza de creștere a temperaturii de 60...120°C/min, timpul de menținere pe palierul de sinterizare de 5...30 minute, viteza de răcire de 50°C/min, sub acțiunea a 12 impulsuri de curent continuu generate pe segmentele de creștere și menținere a temperaturii de sinterizare, cu durata unui impuls de 2 ms, pauză între impulsuri de 1 ms și pauză suplimentară de 6 ms, după care se îndepărtează foliile de grafit, se lepuiesc țintele cu suspensie de alumina, după care la final rezultă ținte de pulverizare sub formă de disc cu diametrul de $50,8 \pm 0,1$ mm, înălțimea de $3 \pm 0,1$ mm, cu un aspect omogen, fără fisuri, densitatea de $4,8...5,5$ g/cm³, densitatea relativă de 82...98 %, dimensiunea medie de cristalit de 37...41 nm, rugozitatea Ra de 0,28-0,66 μm, microduritatea Vickers HV2/15 de 102...280, modulul lui Young de 30...87 GPa, rigiditatea de 5,12...8,58 N/μm și conductivitatea termică de 17...76 W/m K, din care se depun straturi subțiri uniforme și omogene pe substrat din oțel inox de tip 316L polizat luciu oglindă, de grosime 200...1000 nm prin pulverizare cu magnetron în radiofrecvență, într-o incintă de pulverizare cu presiunea vidului de start de 10^{-4} Pa, dozare argon pentru menținerea vidului de lucru la presiunea de 2...4 Pa, start depunere la puterea de 50 W, cu rata de creștere a puterii de 10 W/min, până la puterea de 100...300 W, la care se realizează depunerea timp de 30...60 minute, la temperatura substratului de 25...300°C, distanța între țintă și substrat de 10 cm, fără ca țintele să se fisureze sau erodeze în timpul depunerilor, fapt ce demonstrează ca țintele sunt sinterizate calitativ, sunt compacte, rezistente mecanic și au transfer termic suficient puterii utilizate la depunere.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- permite realizarea de ținte de pulverizare de puritate înaltă, dense, omogene, fără fisuri și rezistente mecanic;
- asigură reproductibilitatea caracteristicilor chimice și structurale ale țintelor de pulverizare cu menținerea compoziției chimice și a dimensiunii particulelor pulberilor din care se obțin țintele;
- permite realizarea de ținte de pulverizare la temperatura mică, de 600...750°C, la prețuri de cost scăzute și consum energetic redus, datorită duratei scăzute de procesare a materialelor, de până la o oră, cu viteză mare de încălzire/răcire a materialelor;
- permite realizarea de straturi subțiri antimicrobiene depuse pe substrat din oțel inox prin pulverizare cu magnetron în radiofrecvență, fără fisurarea țintelor în timpul depunerilor.

Se prezintă în continuare trei exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Conform invenției, pentru obținerea de ținte de pulverizare din nanopulberi antimicrobiene de ZnO nedopate prin procedeul de sinterizare în plasmă de scânteie se pornește de la o pulbere nanocristalină de ZnO de puritate minim 99,5 %, structura cristalină hexagonală, dimensiune medie de cristalit de 67 nm, densitate aparentă de $0,48$ g/cm³, activitate antimicrobiană (determinată pe comprimate cilindrice de nanopulberi, de diametru 8 mm și înălțime 1...2 mm, presate cu 100 MPa) asupra bacteriilor Gram-pozitive (*Staphylococcus aureus*

meticilin rezistent - MRSA (diametrul zonei de inhibare (DZI) de 18 mm), *Bacillus subtilis* ATCC 6633 (DZI de 17 mm), *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (DZI de 13 mm), *Enterococcus faecium* 17 (DZI de 10 mm)) și Gram-negative (*Klebsiella pneumoniae* 40 (DZI de 12 mm), *Acinetobacter baumannii complex* 230 (DZI de 9 mm), *Enterobacter cloacae* 56 (DZI de 12 mm)), care se introduce într-o cantitate de $35 \pm 0,1$ g, fără liant, într-o matriță de grafit de înaltă densitate, între discuri de grafit de grosime 0,4 mm așezate pe un poanson cilindric superior de grafit și unul inferior cu baza cerc de diametru 50,8 mm, poziționate într-o oală de grafit cu diametrul interior de 51,6 mm, căptușită în prealabil cu folie de grafit de grosime 0,4 mm, după care matrița se plasează pe piese de centrare tronconice de grafit într-o instalație SPS, unde pulberea se procesează în vid de 10 kPa, la presiunea de presare de 40 MPa menținută constantă pe palierul de sinterizare, temperatura de sinterizare de 700°C, viteza de creștere a temperaturii de 100°C/min, timpul de menținere pe palierul de sinterizare de 20 minute, viteza de răcire de 50°C/min, sub acțiunea a 12 impulsuri de curent continuu generate pe segmentele de creștere și menținere a temperaturii de sinterizare, cu durata unui impuls de 2 ms, pauză între impulsuri de 1 ms și pauză suplimentară de 6 ms, după care se îndepărtează foliile de grafit, se lepuiesc țintele cu suspensie de alumină, după care la final rezultă ținte de pulverizare sub formă de disc cu diametrul de $50,8 \pm 0,1$ mm, înălțimea de $3 \pm 0,1$ mm, cu un aspect omogen, fără fisuri, densitatea de 5,5 g/cm³, densitatea relativă de 98 %, dimensiunea medie de cristalit de 37 nm, rugozitatea Ra de 0,28-0,42 μm, microduritatea Vickers HV2/15 de 262...280, modulul lui Young de 83...87 GPa, rigiditatea de 8,50...8,58 N/μm și conductivitatea termică de 76 W/m K, din care se depun straturi subțiri uniforme și omogene pe substrat din oțel inox de tip 316L polizat luciu oglindă, de grosime 200 nm prin pulverizare cu magnetron în radiofrecvență, într-o incintă de pulverizare cu presiunea vidului de start de 10⁻⁴ Pa, dozare argon pentru menținerea vidului de lucru la presiunea de 2 Pa, start depunere la puterea de 50 W, cu rata de creștere a puterii de 10 W/min, până la puterea de 100 W, la care se realizează depunerea timp de 30 minute, la temperatura substratului de 25°C, distanța între țintă și substrat de 10 cm, fără ca țintele să se fisureze sau erodeze în timpul depunerilor, fapt ce demonstrează ca țintele sunt sinterizate calitativ, sunt compacte, rezistente mecanic și au transfer termic suficient puterii utilizate la depunere.

Exemplul 2

Conform invenției, pentru obținerea de ținte de pulverizare din nanopulberi antimicrobiene de ZnO dopate cu 0,26 % Ag prin procedeul de sinterizare în plasmă de scânteie se pornește de la o pulbere nanocristalină de ZnO de puritate minim 99,5 %, structura cristalină hexagonală, dimensiune medie de cristalit de 67 nm, densitate aparentă de 0,48 g/cm³, activitate antimicrobiană (determinată pe comprimate cilindrice de nanopulberi, de diametru 8 mm și înălțime 1...2 mm, presate cu 100 MPa) asupra bacteriilor Gram-pozitive (*Staphylococcus aureus meticilin rezistent - MRSA* (diametrul zonei de inhibare (DZI) de 18 mm), *Bacillus subtilis* ATCC 6633 (DZI de 17 mm), *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (DZI de 13 mm), *Enterococcus faecium* 17 (DZI de 10 mm)) și Gram-negative (*Klebsiella pneumoniae* 40 (DZI de 12 mm), *Acinetobacter baumannii complex* 230 (DZI de 9 mm), *Enterobacter cloacae* 56 (DZI de 12 mm)), dopată cu 0,26 % masice de nanopulberi sferice de Ag de diametru mediu 20 nm, astfel încât nanopulberea compozită are dimensiunea medie de cristalit de 64 nm, densitatea aparentă de 0,84 g/cm³, activitate antimicrobiană (determinată pe comprimate cilindrice de nanopulberi, de diametru 8 mm și înălțime 1...2 mm, presate cu 100 MPa) asupra bacteriilor Gram-pozitive (*Staphylococcus aureus meticilin rezistent - MRSA* (DZI de 16 mm), *Bacillus subtilis* ATCC 6633 (DZI de 18 mm), *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (DZI de 12 mm), *Enterococcus faecium* 17 (DZI de 14 mm)) și Gram-negative (*Klebsiella pneumoniae* 40 (DZI de 13 mm), *Acinetobacter baumannii complex* 230 (DZI de 11 mm), *Enterobacter cloacae* 56 (DZI de 12 mm), *Escherichia coli* ATCC 8739 (DZI de 12 mm)), care se introduce într-o cantitate de $35 \pm 0,1$ g, fără liant, într-o matriță de grafit de înaltă densitate, între discuri de grafit de grosime 0,4 mm așezate pe un poanson cilindric superior de grafit și unul inferior cu baza cerc de diametru 50,8 mm, poziționate într-o oală de grafit cu diametrul interior de 51,6 mm, căptușită în prealabil cu folie de grafit de grosime 0,4 mm, după care matrița se plasează pe piese de centrare

tronconice de grafit într-o instalație SPS, unde pulberea se procesează în vid de 10 kPa, la presiunea de presare de 30 MPa menținută constantă pe palierul de sinterizare, temperatura de sinterizare de 750°C, viteza de creștere a temperaturii de 120°C/min, timpul de menținere pe palierul de sinterizare de 30 minute, viteza de răcire de 50°C/min, sub acțiunea a 12 impulsuri de curent continuu generate pe segmentele de creștere și menținere a temperaturii de sinterizare, cu durata unui impuls de 2 ms, pauză între impulsuri de 1 ms și pauză suplimentară de 6 ms, după care se îndepărtează foliile de grafit, se lepuiesc țintele cu suspensie de alumina, după care la final rezultă ținte de pulverizare sub formă de disc cu diametrul de 50,8±0,1 mm, înălțimea de 3±0,1 mm, cu un aspect omogen, fără fisuri, densitatea de 4,78 g/cm³, densitatea relativă de 85,1 %, dimensiunea medie de cristalit de 38 nm, rugozitatea Ra de 0,36-0,66 μm, microduritatea Vickers HV2/15 de 134...148, modulul lui Young de 47...40 GPa, rigiditatea de 6,81...6,97 N/μm și conductivitatea termică de 32 W/m K, din care se depun straturi subțiri uniforme și omogene pe substrat din oțel inox de tip 316L polizat luciu oglindă, de grosime 500 nm prin pulverizare cu magnetron în radiofrecvență, într-o incintă de pulverizare cu presiunea vidului de start de 10⁻⁴ Pa, dozare argon pentru menținerea vidului de lucru la presiunea de 4 Pa, start depunere la puterea de 50 W, cu rata de creștere a puterii de 10 W/min, până la puterea de 150 W, la care se realizează depunerea timp de 30 minute, la temperatura substratului de 25°C, distanța între țintă și substrat de 10 cm, fără ca țintele să se fisureze sau erodeze în timpul depunerilor, fapt ce demonstrează ca țintele sunt sinterizate calitativ, sunt compacte, rezistente mecanic și au transfer termic suficient puterii utilizate la depunere.

Exemplul 3

Conform invenției, pentru obținerea de ținte de pulverizare din nanopulberi antimicrobiene de ZnO dopate cu 2,64 % Ag, prin procedeul de sinterizare în plasmă de scânteie se pornește de la o pulbere nanocristalină de ZnO de puritate minim 99,5 %, structura cristalină hexagonală, dimensiune medie de cristalit de 67 nm, densitate aparentă de 0,48 g/cm³, activitate antimicrobiană (determinată pe comprimate cilindrice de nanopulberi, de diametru 8 mm și înălțime 1...2 mm, presate cu 100 MPa) asupra bacteriilor Gram-pozitive (*Staphylococcus aureus* *meticilin rezistent* - *MRSA* (diametrul zonei de inhibare (DZI) de 18 mm), *Bacillus subtilis* ATCC 6633 (DZI de 17 mm), *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (DZI de 13 mm), *Enterococcus faecium* 17 (DZI de 10 mm)) și Gram-negative (*Klebsiella pneumoniae* 40 (DZI de 12 mm), *Acinetobacter baumannii* complex 230 (DZI de 9 mm), *Enterobacter cloacae* 56 (DZI de 12 mm)), dopata cu 2,64 % masice de nanopulberi sferice de Ag de diametru mediu 11 nm, astfel încât nanopulberea compozită are dimensiunea medie de cristalit de 60 nm, densitatea aparentă de 0,93 g/cm³, activitate antimicrobiană (determinată pe comprimate cilindrice de nanopulberi, de diametru 8 mm și înălțime 1...2 mm, presate cu 100 MPa) asupra bacteriilor Gram-pozitive (*Staphylococcus aureus* *meticilin rezistent* - *MRSA* (DZI de 15 mm), *Bacillus subtilis* ATCC 6633 (DZI de 16 mm), *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (DZI de 13 mm), *Enterococcus faecium* 17 (DZI de 13 mm), *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 (DZI de 10 mm)) și Gram-negative (*Klebsiella pneumoniae* 40 (DZI de 11 mm), *Acinetobacter baumannii* complex 230 (DZI de 10 mm), *Enterobacter cloacae* 56 (DZI de 13 mm), *Escherichia coli* ATCC 8739 (DZI de 10 mm)) și ciupercii *Candida albicans* ATCC 10231 (DZI de 10 mm), care se introduce într-o cantitate de 35±0,1 g, fără liant, într-o matriță de grafit de înaltă densitate, între discuri de grafit de grosime 0,4 mm așezate pe un poanson cilindric superior de grafit și unul inferior cu baza cerc de diametru 50,8 mm, poziționate într-o oală de grafit cu diametrul interior de 51,6 mm, căptușită în prealabil cu folie de grafit de grosime 0,4 mm, după care matrița se plasează pe piese de centrare tronconice de grafit într-o instalație SPS, unde pulberea se procesează în vid de 10 kPa, la presiunea de presare de 40 MPa menținută constantă pe palierul de sinterizare, temperatura de sinterizare de 700°C, viteza de creștere a temperaturii de 60°C/min, timpul de menținere pe palierul de sinterizare de 15 minute, viteza de răcire de 50°C/min, sub acțiunea a 12 impulsuri de curent continuu generate pe segmentele de creștere și menținere a temperaturii de sinterizare, cu durata unui impuls de 2 ms, pauză între impulsuri de 1 ms și pauză suplimentară de 6 ms, după care se îndepărtează foliile de grafit, se lepuiesc țintele

cu suspensie de alumina, după care la final rezultă ținte de pulverizare sub formă de disc cu diametrul de $50,8 \pm 0,1$ mm, înălțimea de $3 \pm 0,1$ mm, cu un aspect omogen, fără fisuri, densitatea de $4,66 \text{ g/cm}^3$, densitatea relativă de 82 %, dimensiunea medie de cristalit de 37 nm, rugozitatea Ra de $0,44-0,66 \text{ } \mu\text{m}$, microduritatea Vickers HV2/15 de 102...117, modulul lui Young de 30...32 GPa, rigiditatea de $5,12...5,18 \text{ N/}\mu\text{m}$ și conductivitatea termică de 21 W/m K , din care se depun straturi subțiri uniforme și omogene pe substrat din oțel inox de tip 316L polizat luciu oglindă, de grosime 1000 nm prin pulverizare cu magnetron în radiofrecvență, într-o incintă de pulverizare cu presiunea vidului de start de 10^{-4} Pa, dozare argon pentru menținerea vidului de lucru la presiunea de 4 Pa, start depunere la puterea de 50 W, cu rata de creștere a puterii de 10 W/min, până la puterea de 200 W, la care se realizează depunerea timp de 60 minute, la temperatura substratului de 200°C , distanța între țintă și substrat de 10 cm, fără ca țintele să se fisureze sau erodeze în timpul depunerilor, fapt ce demonstrează ca țintele sunt sinterizate calitativ, sunt compacte, rezistente mecanic și au transfer termic suficient puterii utilizate la depunere.

Revendicări

20-08-2015

- 1) Ținte de pulverizare din nanopulberi antimicrobiene de Ag-ZnO, cu un conținut de 0...2,8 % masice de Ag, pentru realizare de straturi subțiri nanostructurate antimicrobiene pe substrat din oțel inox prin pulverizare cu magnetron în radiofrecvență, pentru aplicații medicale, cum ar fi instrumentele chirurgicale critice (bisturie, cuțite, pense și foarfece), **caracterizat prin aceea că**, sunt constituite din nanopulberi de ZnO de puritate minim 99,5 %, structura cristalină hexagonală, dimensiune medie de cristalit de 67 nm, densitate aparentă de 0,48 g/cm³, activitate antimicrobiană (determinată pe comprimate cilindrice de nanopulberi, de diametru 8 mm și înălțime 1...2 mm, presate cu 100 MPa) asupra bacteriilor Gram-pozitive (*Staphylococcus aureus meticolin rezistent - MRSA* (diametrul zonei de inhibare (DZI) de 18 mm), *Bacillus subtilis* ATCC 6633 (DZI de 17 mm), *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (DZI de 13 mm), *Enterococcus faecium* 17 (DZI de 10 mm)) și Gram-negative (*Klebsiella pneumoniae* 40 (DZI de 12 mm), *Acinetobacter baumannii complex* 230 (DZI de 9 mm), *Enterobacter cloacae* 56 (DZI de 12 mm)), dopate cu 0...2,8 % masice de nanopulberi sferice de Ag de diametru mediu 10...20 nm, astfel încât nanopulberea compozită are dimensiunea medie de cristalit de 56...67 nm, densitatea aparentă de 0,84...1,08 g/cm³, activitate antimicrobiană (determinată pe comprimate cilindrice de nanopulberi, de diametru 8 mm și înălțime 1...2 mm, presate cu 100 MPa) asupra bacteriilor Gram-pozitive (*Staphylococcus aureus meticolin rezistent - MRSA* (DZI de 15...18 mm), *Bacillus subtilis* ATCC 6633 (DZI de 16...18 mm), *Staphylococcus aureus* ATCC 6538 (DZI de 12...15 mm), *Enterococcus faecium* 17 (DZI de 10...15 mm), *Enterococcus faecalis* ATCC 29212 (DZI de 0...10 mm)) și Gram-negative (*Klebsiella pneumoniae* 40 (DZI de 11...14 mm), *Acinetobacter baumannii complex* 230 (DZI de 9...14 mm), *Enterobacter cloacae* 56 (DZI de 12...14 mm), *Escherichia coli* ATCC 8739 (DZI de 0...12 mm)) și ciupercii *Candida albicans* ATCC 10231 (DZI de 0...10 mm).
- 2) Procedeu de obținere ținte de pulverizare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că**, țintele de pulverizare se realizează prin sinterizarea în plasmă de scânteie a nanopulberilor compozite de ZnO dopate cu 0...2,8 % masice de Ag, care se introduc într-o cantitate de 35±0,1 g, fără liant, într-o matriță de grafit de înaltă densitate, între discuri de grafit de grosime 0,4 mm așezate pe un poanson cilindric superior de grafit și unul inferior cu baza cerc de diametru 50,8 mm, poziționate într-o oală de grafit cu diametrul interior de 51,6 mm, căptușită în prealabil cu folie de grafit de grosime 0,4 mm, după care matrița se plasează pe piese de centrare tronconice de grafit într-o instalație SPS, unde pulberea se procesează în vid de 5...10 kPa, la presiunea de presare de 30...50 MPa menținută constantă pe palierul de sinterizare, temperatura de sinterizare de 600...750°C, viteza de creștere a temperaturii de 60...120°C/min, timpul de menținere pe palierul de sinterizare de 5...30 minute, viteza de răcire de 50°C/min, sub acțiunea a 12 impulsuri de curent continuu generate pe segmentele de creștere și menținere a temperaturii de sinterizare, cu durata unui impuls de 2 ms, pauză între impulsuri de 1 ms și pauză suplimentară de 6 ms, după care se îndepărtează foliile de grafit, se lepuiesc țintele cu suspensie de alumină, după care la final rezultă ținte de pulverizare sub formă de disc cu diametrul de 50,8±0,1 mm, înălțimea de 3±0,1 mm, cu un aspect omogen, fără fisuri, densitatea de 4,8...5,5 g/cm³, densitatea relativă de 82...98 %, dimensiunea medie de cristalit de 37...41 nm, rugozitatea Ra de 0,28-0,66 μm, microduritatea Vickers HV2/15 de 102...280, modulul lui Young de 30...87 GPa, rigiditatea de 5,12...8,58 N/μm și conductivitatea termică de 17...76 W/m K.
- 3) Procedeu de obținere straturi subțiri antimicrobiene, uniforme și omogene, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizat prin aceea că**, straturile subțiri de grosime 200...1000 nm se realizează prin pulverizare cu magnetron în radiofrecvență pe substrat din oțel inox de tip 316L polizat luciu oglindă, într-o incintă de pulverizare cu presiunea vidului de start de 10⁻⁴ Pa, dozare argon pentru menținerea vidului de lucru la presiunea de 2...4 Pa, start depunere la puterea de 50 W, cu rata de creștere a puterii de 10 W/min, până la puterea de 100...300 W, la care se realizează depunerea timp de 30...60 minute, la temperatura substratului de 25...300°C, distanța între țintă și substrat de 10 cm, fără ca țintele să se fisureze sau erodeze în timpul depunerilor, fapt ce demonstrează ca țintele sunt sinterizate calitativ, sunt compacte, rezistente mecanic și au transfer termic suficient puterii utilizate la depunere.