



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2016 00780**

(22) Data de depozit: **01/11/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2018 BOPI nr. **5/2018**

(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;**
• **PĂTROI DELIA, STR.VATRA DORNEI
NR.11, BL.18 B+C, SC.2, ET.1, AP.49,
SECTOR 4, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **LUCACI MARIANA, BD.DINICU GOLESCU
NR.39, BL.5, SC.2, ET.5, AP.54, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **GRIGORE FLORENTINA,
STR.PĂTULULUI NR.6, BL.5, SC.1, AP.43,
SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **TSAKIRIS VIOLETA,
ȘOS.NICOLAE TITULESCU NR.18, BL.23,
ȘC.B, ET.4, AP.66, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **BRĂTULESCU ALEXANDRA,
STR.BECAȚEI NR.29, BL.VN 9, SC.A, ET.5,
AP.23, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **MITREA SORINA ADRIANA,
STR. CÂMPIA LIBERTĂȚII NR. 6, BL. PM56,
SC.1, ET. 8, AP. 30, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **RADU LĂCRĂMIOARA- ELENA,
ALEEA CRICOVUL DULCE NR. 5, BL. 16,
SC. 2, AP. 39, SECTOR 4, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **TĂLPEANU DORINEL,
ALEEA BĂRBĂTEȘTI NR. 1, BL. 58, SC. 2,
ET. 1, AP. 26, SECTOR 5, 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**

(54) **ȚINTE DE PULVERIZARE ȘI FILME NANOSTRUCTURATE
PE BAZĂ DE ARGINT- DIOXID DE TITAN CU PROPRIETĂȚI
ANTIMICROBIENE, ȘI PROCEDEU DE OBȚINERE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la ținte de pulverizare și la filme subțiri nanostructurate, pe bază de Ag-TiO₂, și la un procedeu de obținere a acestora pe substrat de oțel inox, filmele cu proprietăți antimicrobiene fiind folosite pentru aplicații medicale, cum ar fi instrumentele chirurgicale critice. Țintele conform invenției sunt constituite dintr-un material ceramic sinterizat pe bază de TiO₂ rutil dopat cu 0,4...1,6% Ag, pornind de la pulberi compozite de Ag-TiO₂ cu un conținut masic de 0,4...1,6% nanoparticule sferice de Ag cu diametre de 3...21 nm și restul TiO₂ anatas, țintele având o puritate >99,5%, dimensiune medie de cristalin de 69...76 nm și densitatea aparentă de 0,59...0,81 g/cm³. Procedeu de obținere ținte de pulverizare conform invenției constă în sinterizarea în plasmă de scânteie în vid, timp de 3...30 min, a unor pulberi pure de TiO₂ dopate cu 0,4...1,6% masice de nanoparticule de Ag, la o temperatură de 1100...1200°C și presiunea de presare de 30...50 MPa, ținta având formă de disc cu diametrul de 50,8±0,1 mm și înălțimea de 3±0,1 mm, cu densitatea cuprinsă în intervalul

3,95...4,12 g/cm³, microduritatea Vickers HV2/15 de 518...692, modulul lui Young de 127...156 GPa, rezistivitatea electrică de suprafață de 0,91...1,96 Ω/sq și conductivitatea termică la 25°C de 3,81...5,72 W/mK. Filmele subțiri, conform invenției, sunt constituite dintr-un monostrat sau multistraturi uniforme și omogene din Ag-TiO₂ cu un conținut masic de 0,4...1,6% Ag și grosimea cuprinsă în intervalul 200...1000 nm. Procedeu de obținere a filmelor subțiri, conform invenției, constă în pulverizarea țintelor cu magnetron în radiofrecvență, pe un substrat de oțel inox austenitic de tip 316L, polizat luciu oglindă, într-o incintă de pulverizare vidată la 10⁻⁴ Pa protejată cu Ar, cu rotirea probelor de substrat cu 30...60 rpm și depunere timp de 20...60 min la puterea de radiofrecvență de 100...200 W, temperatura substratului fiind de 25...300°C.

Revendicări: 4

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 FILME SUBȚIRI NANOSTRUCTURATE PE BAZĂ DE ARGINT-DIOXID DE TITAN CU PROPRIETĂȚI ANTIMICROBIENE ȘI PROCEDEU DE OBTINERE

Invenția se referă la ținte de pulverizare și filme subțiri nanostructurate pe bază de argint-dioxid de titan (Ag-TiO_2) cu proprietăți antimicrobiene și procedeu de obținere ținte de pulverizare și filme subțiri nanostructurate pe substrat din oțel inox, pentru aplicații medicale, cum ar fi instrumentele chirurgicale critice din oțel inox cu suprafețe funcționalizate antimicrobian cu filme subțiri din Ag-TiO_2 .

Țintele de pulverizare, conform invenției, sunt sub formă de discuri constituite dintr-un material ceramic sinterizat pe bază de TiO_2 rutil cu structura cristalină tetragonală dopat cu 0,4...1,6 % masice Ag.

Se cunoaște faptul că TiO_2 este un semiconductor care prezintă atât proprietăți fotocatalitice, optice și electrice unice, cât și activitate bactericidă, fiind utilizat în numeroase aplicații fotocatalitice, optoelectronice și medicale. Ag nanocristalin prezintă proprietăți optice și antimicrobiene excelente. Doparea TiO_2 cu nanopulberi de Ag duce la obținerea unor compozite metalo-ceramice cu proprietăți optice îmbunătățite în domeniul vizibil, cu activitate bactericidă sinergică asupra unui spectru larg de agenți patogeni [1-3].

În vederea realizării unor ținte de pulverizare calitative din pulberi nano sau microcristaline metalo-ceramice este necesar să se utilizeze materii prime pure, omogene chimic și cu structură cristalină. Pentru obținerea acoperirilor și filmelor subțiri uniforme este de dorit ca țintele de pulverizare să aibă densitate înaltă, microstructura uniformă și porozitate cât mai mică, pentru a se reduce sau elimina formarea particulelor în timpul pulverizării. De asemenea, țintele trebuie să aibă conductivitate electrică și termică bună, rezistență mecanică mare, suprafețe netede, cu rugozitate mică și necontaminate cu impurități [4].

În timpul procesului de obținere a țintelor ceramice foarte pure, precum și în timpul folosirii acestora în instalațiile de pulverizare se pot petrece fenomene de fisurare, ciobire sau exfoliere în special la limitele de grăunți. De aceea, parametrii experimentali de realizare a țintelor ceramice sau metalo-ceramice pure trebuie selecționați astfel încât să se evite apariția acestor fenomene nedorite care influențează negativ procesul de pulverizare și de realizare a acoperirilor și filmelor subțiri uniforme și omogene chimic [4].

Metodele cunoscute de realizare a țintelor de pulverizare dense din pulberi ceramice pe bază de TiO_2 nedopat sau dopat cu 0,01...20 % masice de metale (Fe, V, Mo, Nb, Al, Cr, Zn, Hg, Cd, Pb, Sn, Ni, Co, Ca, Mg, Cu, Ag, etc.) sau oxizi metalici (In_2O_3 , ZnO, Bi_2O_3 , Al_2O_3 , Ga_2O_3 , Sb_2O_3 , ZrO_2 , etc.) implică în mod uzual presarea unidirecțională sau bidirecțională la temperatura camerei sau la cald sau presarea izostatică la rece (CIP) cu presiuni de 50...300 MPa a pulberilor pe bază de TiO_2 care pot conține un liant organic sau anorganic, urmată de sinterizarea compactului în aer, în vid sau în atmosferă controlată, la o temperatură ridicată cuprinsă în intervalul 1300...1600°C, timp de 1...10 ore și viteze mici de încălzire și de răcire de 1...15°C/min. Folosind oricare dintre aceste procedee, densitatea relativă a țintelor de pulverizare este de obicei aproximativ 90...94 % din densitatea teoretică. Un dezavantaj îl constituie faptul că în timpul sinterizării densificarea compactului se realizează de la exterior la interior și în interiorul compactului pot rămâne goluri cu aer care pot duce la scăderea densității și rezistenței mecanice a compactului sinterizat care va fi utilizat ca țintă de pulverizare, care la rândul lor pot duce la fisurarea țintei, apariția arcului electric sau generarea de particule în timpul pulverizării [4]. Alte dezavantaje sunt duratele mari și temperaturile ridicate de sinterizare care implică consumuri energetice ridicate. În plus, temperaturile ridicate de sinterizare conduc de regulă la creșterea dimensiunii grăunților și particulelor compactului sinterizat, care, la rândul lor conduc la formarea neuniformă a filmelor subțiri [3-7].

O altă tehnică utilizată în mod frecvent pentru realizarea țintelor de pulverizare ceramice dense pe bază de TiO_2 este presarea izostatică la cald (HIP) cu presiunea de 200...300 MPa și

temperatura de 1100...1500°C a unor comprimate din pulberi de TiO_2 nedopate sau dopate cu metale sau oxizi metalici, cu densitatea relativă a comprimatelor presate de 30...50 % din densitatea teoretică, care după procesarea prin HIP au densitatea relativă de aproximativ 93...95 % din densitatea teoretică. Dezavantajul metodei constă în obținerea de ținte cu forme neregulate datorită contracției semnificative și neuniforme a volumului țintei compactate care poate duce la fisurarea țintelor de pulverizare, în special în cazul țintelor cilindrice când raportul dintre raza și grosimea țintei este mai mare decât 3 [5], [6], [8], [9].

Prin sinterizarea cu microunde a comprimatelor din pulberi pe bază de TiO_2 presate în prealabil cu 80...100 MPa se pot obține ținte de pulverizare dense, dar această metodă nu este folosită în mod uzual, deoarece necesită instalații speciale care includ un generator de microunde. De aceea, în literatură sunt doar câteva studii în acest sens. De exemplu, prin sinterizarea cu microunde la 2,45 GHz și 3 kW a unor comprimate cu diametrul de 12,73 mm și înălțimea de 2,5 mm din pulbere de TiO_2 rutil cu dimensiunea medie a particulelor de 250 μm care au fost presate uniaxial cu 90 MPa și au densitatea relativă a comprimatelor presate de circa 56 % din densitatea teoretică, la temperatura de sinterizare de 1000...1300°C și timpul de menținere pe palierul de sinterizare de 10...15 min au fost obținute materiale sinterizate cu densitatea relativă de 95...99 % din densitatea teoretică, la temperaturi de sinterizare mai mici cu 150...175°C față de temperaturile de sinterizare convenționale. Dezavantajul metodei constă în faptul că la obținerea țintelor de pulverizare ceramice pe bază de TiO_2 de dimensiuni mari microstructura poate fi neomogenă datorită gradientilor de temperatură care pot duce la fisurarea și ruperea țintelor [10].

Pentru obținerea acoperirilor și filmelor subțiri din TiO_2 pe diverse substraturi metalice se pot utiliza fie ținte ceramice din TiO_2 , fie ținte metalice din Ti pulverizate într-o atmosferă reactivă de oxigen [7-9]. Acoperirile și filmele subțiri nanostructurate din compozite Ag- TiO_2 se pot realiza în general prin pulverizare cu magnetron în radiofrecvență (RF) într-o atmosferă controlată de argon fie din ținte ceramice dense și omogene din compoziția stratului dorit, fie din ținte sinterizate de TiO_2 și Ag metalic sau din TiO_2 cu benzi de Ag [11], [12]. În cazul în care sunt utilizate ținte de pulverizare calitative, procesarea se poate realiza în condiții controlate, cu viteze de pulverizare constante. Cu toate acestea, varierea condițiilor de procesare și tratamentele termice post depunere influențează caracteristicile acoperirilor și filmelor subțiri nanostructurate [4], [5].

Procedeele de realizare a țintelor de pulverizare care au fost descrise mai sus prezintă următoarele dezavantaje:

- procedeele convenționale necesită durate și temperaturi mari de procesare, care duc la consumuri energetice mari, la creșterea dimensiunii particulelor și obținerea unei microstructuri neomogene, cu porozitate intergranulară și intragranulară;
- prezintă dificultăți în realizarea controlului temperaturii de sinterizare și a vitezei de încălzire și de răcire;
- scalabilitatea țintelor de pulverizare dense de dimensiuni mari, cu diametrul de minim 50 mm și înălțimea de minim 2 mm este dificil de realizat;
- prezintă riscul apariției gradientilor de temperatură în volumul compactelor ceramice sinterizate de dimensiuni mari care contribuie la neomogenitatea microstructurii și la fisurarea sau ruperea țintelor și inducerea arcului electric pe suprafața țintelor;
- costuri mari de producție a țintelor de pulverizare.

Toate aceste dezavantaje pot fi înlăturate dacă țintele de pulverizare pe bază de Ag- TiO_2 cu diametrul de minim 50 mm și înălțimea de minim 2 mm se realizează prin sinterizare în plasmă de scânteie (SPS), care este un procedeu eficient de sinteză prin combustie în volum a pulberilor, când materialul care se sinterizează se încălzește uniform, într-un mod controlat, până când reacția se declanșează în tot volumul acestora [13]. Acest procedeu permite obținerea materialelor sinterizate dense, fără creșterea semnificativă a dimensiunii particulelor, într-un timp relativ scurt, de câteva zeci de minute și la temperaturi mai mici cu cel puțin

200...300°C față de temperatura de sinterizare utilizată la sinterizarea convențională, datorită vitezelor mari de încălzire și de răcire a probelor, de 50...200°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 matriță de grafit conductor [14].

În literatură sunt doar câteva studii referitoare la obținerea de ținte de pulverizare prin procedeul de sinterizare în plasmă de scânteie a unor pulberi compozite pe bază de Ag-TiO₂ cu un conținut masic de 1...2 % Ag și restul TiO₂ sau un amestec de oxizi metalici (TiO₂, Al₂O₃ și SiO₂) cu TiO₂ majoritar, dar acestea nu conțin informații suficiente despre parametrii de procesare sau despre caracteristicile tehnice ale țintelor [14], [15].

De exemplu, prin sinterizarea în plasmă de scânteie în atmosferă de argon a unor amestecuri mecanice de pulberi ceramice pure de TiO₂ rutil (93 % masice TiO₂, restul Al₂O₃ și SiO₂ amorf, dimensiunea mediană a particulelor de 405 nm) și pulbere de Ag (puritate 99 %, dimensiunea particulelor de 44 μm) în raportul 99:1 fără liant, la temperatura de 1000°C cu menținere timp de 15 minute pe palierul de sinterizare, la presiunea de 1,54 MPa, viteza de încălzire de 200°C/min, viteza de răcire și regimul de impulsuri nefiind specificate, au fost obținute ținte de pulverizare cu diametrul de 76,2 mm, dar alte caracteristici tehnice ale țintelor nu au fost specificate [15].

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea de ținte de pulverizare pe bază de Ag-TiO₂ cu un conținut masic de 0,4...1,6 % Ag și restul % TiO₂ rutil, printr-un procedeu de sinterizare în plasmă de scânteie, pentru realizare de filme subțiri nanostructurate, omogene, uniforme și stabile de tip mono sau multistrat pe substrat din oțel inox neacoperit sau acoperit în prealabil cu un strat intermediar din Inconel 600, prin pulverizare cu magnetron în radiofrecvență, pentru aplicații medicale, cum ar fi instrumentele chirurgicale critice din oțel inox cu suprafețe funcționalizate antimicrobian cu filme subțiri din Ag-TiO₂.

Țintele de pulverizare și procedeul de obținere, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate, prin aceea că sunt constituite dintr-un material ceramic sinterizat pe bază de TiO₂ rutil cu structura cristalină tetragonală dopat cu 0,4...1,6 % masice Ag, pornind de la pulberi compozite de Ag-TiO₂ cu un conținut masic de 0,4...1,6 % nanoparticule de Ag de diametru 3...21 nm și restul % TiO₂ anatas, puritate minim 99,5 %, dimensiune medie de cristalit de 69...76 nm, densitate aparentă de 0,59...0,81 g/cm³, care se introduc într-o cantitate de 24±0,2 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 1100...1200°C, viteza de creștere a temperaturii de 50...100°C/min, timpul de menținere pe palierul de sinterizare de 3...30 minute, viteza de răcire de 30...50°C/min, sub acțiunea a 12...36 impulsuri de curent continuu generate pe segmentele de creștere și menținere a temperaturii de sinterizare, cu durata unui impuls de 2...6 ms, pauza între impulsuri de 1...3 ms și pauza suplimentară de 6...18 ms, după care se îndepărtează foliile de grafit, se lepuiesc țintele cu suspensie de alumină, iar la final rezultă ținte de pulverizare pe bază de Ag-TiO₂ 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 3,95...4,12 g/cm³, densitatea relativă de aproximativ 92...97 % din densitatea teoretică, dimensiunea medie de cristalit de 44...48 nm, rugozitatea Ra de 0,3...0,6 μm, microdurețea Vickers HV2/15 de 518...692, modulul lui Young de 127...156 GPa, rigiditatea de contact elastic de 9,31...11,36 N/μm, rezistivitatea electrică de suprafață de 0,91...1,96 Ω/sq și conductivitatea termică la 25°C de 3,81...5,72 W/m·K, din care se depun filme subțiri uniforme și omogene pe substrat din oțel inox austenitic de tip 316L polizat luciu oglindă, de grosime 200...1000 nm, neacoperit sau acoperit în prealabil cu un strat intermediar din Inconel 600 de grosime 100...200 nm, prin

6

pulverizare cu magnetron în RF, 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, rotire probe de substrat cu 30...60 rpm, curățare probe în plasmă de argon prin cuplarea sistemului de descărcare luminoasă pentru 5 min, start depunere la puterea de 50 W, cu rata de creștere a puterii de 5...10 W/min, până la puterea de RF de 100...200 W, la care se realizează depunerea timp de 20...60 minute, la temperatura substratului de 25...300°C, distanța între țintă și substrat de 10 cm, fără ca țintele să se fisureze în timpul depunerilor, fapt ce demonstrează că țintele de pulverizare sunt calitative din punct de vedere fizico-mecanic. După pulverizare, eșantioanele de oțel acoperite cu filme subțiri nanostructurate de Ag-TiO₂ au fost răcite până la temperatura camerei, apoi tratate termic la 500°C timp de 1 oră și evaluate din punct de vedere al activității antimicrobiene utilizând tulpini bacteriene Gram-negative (*Pseudomonas aeruginosa*) și Gram-pozitive (*Staphylococcus aureus*) și tulpini fungice (*Candida albicans*). Peste eșantioanele de analizat sterilizate prin radiații UV timp de 30 min s-au adăugat 50 μl de suspensie bacteriană de densitate 0,5 McFarland și suspensie fungică de densitate 2 McFarland și s-au lăsat la incubat la 37°C, în atmosfera umedă, timp de 24, 48 și respectiv 72 ore, după care eșantioanele au fost puse în 1 ml apă fiziologică sterilă, au fost vortexate 1 minut pentru desprinderea biofilmului microbial, iar din suspensia rezultată s-au realizat 7 diluții seriale zecimale care s-au însămânțat în spot de 10 μl suspensie pe mediu de cultură Mueller-Hinton pentru determinarea unităților formatoare de colonii (UFC). Filmele subțiri nanostructurate pe bază de Ag-TiO₂ cu 0,4...1,6 % masice Ag au inhibat total (0 UFC/ml) dezvoltarea biofilmului antimicrobial format de speciile microbiene testate.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- permite realizarea de ținte de pulverizare pure, dense, omogene, fără fisuri și rezistente mecanic;
- asigură reproductibilitatea caracteristicilor chimice ale țintelor de pulverizare, cu menținerea compoziției chimice a pulberilor compozite din care se obțin țintele, fără creșterea grăunților în timpul procesului de sinterizare;
- permite realizarea de ținte de pulverizare 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 filme subțiri nanostructurate uniforme, omogene și cu proprietăți antimicrobiene depuse pe substrat din oțel inox, cu sau fără strat intermediar din Inconel 600, prin pulverizare cu magnetron în radiofrecvență, fără fisurarea țintelor în timpul depunerilor.

Se prezintă în continuare două exemple de realizare a invenției.

Exemplul 1

Conform invenției, pentru obținerea de ținte de pulverizare pe bază de Ag-TiO₂ cu 0,74 % masice Ag și restul % TiO₂ rutil prin procedeul de sinterizare în plasmă de scânteie, se pornește de la o pulbere compozită de Ag-TiO₂ cu un conținut masic de 0,74 % nanoparticule de Ag de diametru mediu 3...21 nm și restul % TiO₂ anatas, de puritate minim 99,5 %, dimensiune medie de cristalit de 69 nm, densitate aparentă de 0,59 g/cm³, care se introduce într-o cantitate de 24±0,2 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 50 MPa menținută constantă pe palierul de sinterizare, temperatura de sinterizare de 1150°C, viteza de creștere a temperaturii de 100°C/min, timpul de menținere pe palierul de sinterizare de 10 minute, viteza de răcire de

Ulungu

J

50°C/min, sub acțiunea a 24 impulsuri de curent continuu generate pe segmentele de creștere și menținere a temperaturii de sinterizare, cu durata unui impuls de 4 ms, pauza între impulsuri de 2 ms și pauza suplimentară de 12 ms, după care se îndepărtează foliile de grafit, se lepuiesc țintele cu suspensie de alumină, iar la final rezultă ținte de pulverizare pe bază de Ag-TiO₂ 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 4,12 g/cm³, densitatea relativă de aproximativ 96 % din densitatea teoretică, dimensiunea medie de cristalit de 45 nm, rugozitatea Ra de 0,3...0,4 μm, microduritatea Vickers HV2/15 de 586...692, modulul lui Young de 144...156 GPa, rigiditatea de contact elastic de 10,68...10,76 N/μm, rezistivitatea electrică de suprafață de 1,43 Ω/sq și conductivitatea termică la 25°C de 5,72 W/mK, din care se depun filme subțiri uniforme și omogene pe substrat din oțel inox austenitic de tip 316L polizat luciu oglindă, de grosime 500 nm, acoperit în prealabil cu un strat intermediar din Inconel 600 de grosime 150 nm, prin pulverizare cu magnetron în RF, 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, rotire probe de substrat cu 50 rpm, curățare probe în plasmă de argon prin cuplarea sistemului de descărcare luminoasă pentru 5 min, start depunere la puterea de 50 W, cu rata de creștere a puterii de 10 W/min, până la puterea de RF de 200 W, la care se realizează depunerea timp de 30 minute, la temperatura substratului de 300°C, distanța între țintă și substrat de 10 cm, fără ca țintele să se fisureze în timpul depunerilor, fapt ce demonstrează că țintele de pulverizare sunt calitative din punct de vedere fizico-mecanic. După pulverizare, eșantioanele de oțel acoperite cu filme subțiri nanostructurate de Ag-TiO₂ au fost răcite până la temperatura camerei, apoi tratate termic la 500°C timp de 1 oră și evaluate din punct de vedere al activității antimicrobiene utilizând tulpini bacteriene Gram-negative (*Pseudomonas aeruginosa*) și Gram-pozitive (*Staphylococcus aureus*) și tulpini fungice (*Candida albicans*). Peste eșantioanele de analizat sterilizate prin radiații UV timp de 30 min s-au adăugat 50 μl de suspensie bacteriană de densitate 0,5 McFarland și suspensie fungică de densitate 2 McFarland și s-au lăsat la incubat la 37°C, în atmosfera umedă, timp de 24, 48 și respectiv 72 ore, după care eșantioanele au fost puse în 1 ml apă fiziologică sterilă, au fost vortexate 1 minut pentru desprinderea biofilmului microbial, iar din suspensia rezultată s-au realizat 7 diluții seriale zecimale care s-au însămânțat în spot de 10 μl suspensie pe mediu de cultură Mueller-Hinton pentru determinarea unităților formatoare de colonii (UFC). Filmele subțiri nanostructurate pe bază de Ag-TiO₂ cu 0,74 % masice Ag au inhibat total (0 UFC/ml) dezvoltarea biofilmului antimicrobial format de speciile microbiene testate.

Exemplul 2

Conform invenției, pentru obținerea de ținte de pulverizare pe bază de Ag-TiO₂ cu 1,57 % masice Ag și restul % TiO₂ rutil prin procedeul de sinterizare în plasmă de scânteie, se pornește de la o pulbere compozită de Ag-TiO₂ cu un conținut masic de 1,57 % nanoparticule de Ag de diametru mediu 3...21 nm și restul % TiO₂ anatas, de puritate minim 99,5 %, dimensiune medie de cristalit de 76 nm, densitate aparentă de 0,81 g/cm³, care se introduce într-o cantitate de 24±0,2 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 1130°C, viteza de creștere a temperaturii de 80°C/min, timpul de menținere pe palierul de sinterizare de 10 minute, viteza de răcire de 40°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, pauza între impulsuri de



1 ms și pauza suplimentară de 6 ms, după care se îndepărtează foliile de grafit, se lepuiesc țintele cu suspensie de alumina, iar la final rezultă ținte de pulverizare pe bază Ag-TiO₂ 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 3,98 g/cm³, densitatea relativă de aproximativ 93 % din densitatea teoretică, dimensiunea medie de cristalit de 47 nm, rugozitatea Ra de 0,4...0,5 μm, microduratea Vickers HV2/15 de 518...574, modulul lui Young de 127...133 GPa, rigiditatea de contact elastic de 9,50...9,71 N/μm, rezistivitatea electrică de suprafață de 0,91 Ω/sq și conductivitatea termică la 25°C de 4,24 W/m·K, din care se depun filme subțiri uniforme și omogene pe substrat din oțel inox austenitic de tip 316L polizat luciu oglindă, de grosime 500 nm, prin pulverizare cu magnetron în RF, 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, rotire probe de substrat cu 40 rpm, curățare probe în plasmă de argon prin cuplarea sistemului de descărcare luminoasă pentru 5 min, start depunere la puterea de 50 W, cu rata de creștere a puterii de 5 W/min, până la puterea de RF 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 în timpul depunerilor, fapt ce demonstrează că țintele de pulverizare sunt calitative din punct de vedere fizico-mecanic. După pulverizare, eșantioanele de oțel acoperite cu filme subțiri nanostructurate de Ag-TiO₂ au fost răcite până la temperatura camerei, apoi tratate termic la 500°C timp de 1 oră și evaluate din punct de vedere al activității antimicrobiene utilizând tulpini bacteriene Gram-negative (*Pseudomonas aeruginosa*) și Gram-pozitive (*Staphylococcus aureus*) și tulpini fungice (*Candida albicans*). Peste eșantioanele de analizat sterilizate prin radiații UV timp de 30 min s-au adăugat 50 μl de suspensie bacteriană de densitate 0,5 McFarland și suspensie fungică de densitate 2 McFarland și s-au lăsat la incubat la 37°C, în atmosfera umedă, timp de 24, 48 și respectiv 72 ore, după care eșantioanele au fost puse în 1 ml apă fiziologică sterilă, au fost vortexate 1 minut pentru desprinderea biofilmului microbial, iar din suspensia rezultată s-au realizat 7 diluții seriale zecimale care s-au însămânțat în spot de 10 μl suspensie pe mediu de cultură Mueller-Hinton pentru determinarea unităților formatoare de colonii (UFC). Filmele subțiri nanostructurate pe bază de Ag-TiO₂ cu 1,57 % masice Ag au inhibat total (0 UFC/ml) dezvoltarea biofilmului antimicrobial format de speciile microbiene testate.

Revendicări

1) Ținte de pulverizare din Ag-TiO₂ pentru realizare de filme subțiri nanostructurate pe substrat din oțel inox prin pulverizare cu magnetron în radiofrecvență, pentru aplicații medicale, cum ar fi instrumentele chirurgicale critice din oțel inox cu suprafețe funcționalizate antimicrobiane cu filme subțiri din Ag-TiO₂, **caracterizate prin aceea că** sunt constituite dintr-un material ceramic sinterizat pe bază de TiO₂ rutil cu structura cristalină tetragonală dopat cu 0,4...1,6 % masice Ag, pornind de la pulberi compozite de Ag-TiO₂ cu un conținut masic de 0,4...1,6 % nanoparticule sferice de Ag de diametru 3...21 nm și restul % TiO₂ anatas, puritate minim 99,5 %, dimensiune medie de cristalit de 69...76 nm și densitate aparentă de 0,59...0,81 g/cm³.

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 pulberilor compozite de Ag-TiO₂ dopate cu 0,4...1,6 % masice de Ag, care se introduc într-o cantitate de 24±0,2 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, captușită 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 1100...1200°C, viteza de creștere a temperaturii de 50...100°C/min, timpul de menținere pe palierul de sinterizare de 3...30 minute, viteza de răcire de 30...50°C/min, sub acțiunea a 12...36 impulsuri de curent continuu generate pe segmentele de creștere și menținere a temperaturii de sinterizare, cu durata unui impuls de 2...6 ms, pauza între impulsuri de 1...3 ms și pauza suplimentară de 6...18 ms, după care se îndepărtează foliile de grafit, se lepuiesc țintele cu suspensie de alumină, iar la final rezultă ținte de pulverizare pe bază de Ag-TiO₂ 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 3,95...4,12 g/cm³, densitatea relativă de aproximativ 92...97 % din densitatea teoretică, dimensiunea medie de cristalit de 44...48 nm, rugozitatea Ra de 0,3...0,6 μm, microduritatea Vickers HV2/15 de 518...692, modulul lui Young de 127...156 GPa, rigiditatea de contact elastic de 9,31...11,36 N/μm, rezistivitatea electrică de suprafață de 0,91...1,96 Ω/sq și conductivitatea termică la 25°C de 3,81...5,72 W/mK.

3) Filme subțiri nanostructurate pe bază de Ag-TiO₂, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizate prin aceea că** sunt constituite dintr-un monostrat sau multistraturi uniforme și omogene din Ag-TiO₂ cu un conținut masic de 0,4...1,6 % Ag, de grosime 200...1000 nm, cu proprietăți antimicrobiene asupra unor tulpini bacteriene Gram-negative (*Pseudomonas aeruginosa*) și Gram-pozitive (*Staphylococcus aureus*) și tulpini fungice (*Candida albicans*), depuse prin pulverizare cu magnetron în radiofrecvență pe substrat din oțel inox neacoperit sau acoperit în prealabil cu un strat intermediar din Inconel 600 de grosime 100...200 nm.

4) Procedeu de obținere filme subțiri nanostructurate, uniforme, omogene și cu proprietăți antimicrobiene, conform revendicărilor 1, 2 și 3, **caracterizat prin aceea că** filmele subțiri de grosime 200...1000 nm se realizează prin pulverizare cu magnetron în radiofrecvență pe substrat din oțel inox austenitic de tip 316L polizat luciu oglindă, neacoperit sau acoperit în prealabil cu un strat intermediar din Inconel 600 de grosime 100...200 nm, într-o încintă de pulverizare cu presiunea vidului de start de 10⁻⁴ Pa, dozare argon pentru menținerea vidului de lucru la presiunea de 2...4 Pa, rotire probe de substrat cu 30...60 rpm, curățare probe în plasmă de argon prin cuplarea sistemului de descărcare luminoasă pentru 5 min, start depunere la puterea de 50 W, cu rata de creștere a puterii de 5...10 W/min, până la puterea de radiofrecvență de 100...200 W, la care se realizează depunerea timp de 20...60 minute, la temperatura substratului de 25...300°C, distanța între țintă și substrat de 10 cm, fără ca țintele să se fisureze în timpul depunerilor, fapt ce demonstrează că țintele de pulverizare sunt calitative din punct de vedere fizico-mecanic.