



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/04/2020** BOPI nr. **4/2020**

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

(73) Titular:
• **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,
SC.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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**S. ABU BAKAR, K. JAMUNA THEVI,
N. ABU, M. R. MOHD TOFF, "PROPERTIES
OF NANO STRUCTURED Ag-TiO₂
COMPOSITE COATING ON STAINLESS
STEEL USING RF SPUTTERING
METHOD", 2nd ASEAN-APCTP WORKSHOP
ON ADVANCED MATERIALS SCIENCE
AND NANOTECHNOLOGY, AIP CONF.
PROC., VOL. 1455, PP. 45-59, 2012;**
**CHAKRAVADHANULA V. S. K., HRKAC T.,
ZAPOROJTCHENKO V., PODSCHUN R.,
KOTNUR V. G., KULKARNI A.,
STRUNSKUS T., KIENLE L., FAUPEL F.,
"NANOSTRUCTURAL AND FUNCTIONAL
PROPERTIES OF Ag-TiO₂ COATINGS
PREPARED BY CO-SPUTTERING
DEPOSITION TECHNIQUE", J. NANOSCI.
NANOTECHNOL., 11(6): 4893-9, 2011;
CN 105420680 (A)**

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



RO 132592 B1

1 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 a
3 acestora.

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

7 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
9 aplicații fotocatalitice, optoelectronice și medicale. Ag nanocristalin prezintă proprietăți optice
și antimicrobiene excelente. Doparea TiO_2 cu nanopulberi de Ag duce la obținerea unor
11 compozite metalo-ceramice cu proprietăți optice îmbunătățite în domeniul vizibil, cu activitate
bactericidă sinergică asupra unui spectru larg de agenți patogeni [1-3].

13 În vederea realizării unor ținte de pulverizare calitative din pulberi nano- sau
microcristaline metalo-ceramice, este necesar să se utilizeze materii prime pure, omogene
15 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
17 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,
19 rezistență mecanică mare, suprafețe netede, cu rugozitate mică și necontaminate cu
impurități [4].

21 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
23 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
25 apariția acestor fenomene nedorite care influențează negativ procesul de pulverizare și de
realizare a acoperirilor și filmelor subțiri uniforme și omogene chimic [4].

27 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,
29 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
31 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,
33 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 h și viteze mici de
35 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.
37 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
39 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
41 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
43 plus, temperaturile ridicate de sinterizare conduc, de regulă, la creșterea dimensiunii
grăunților și particulelor compactului sinterizat, care, la rândul lor, conduc la formarea
45 neuniformă a filmelor subțiri [3-7].

47 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

RO 132592 B1

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].

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor ținte de pulverizare fără fisuri, cu densitate și rezistență mecanică ridicată și porozitate redusă.

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].

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- TiO_2 cu un conținut masic de 1...2% Ag și restul TiO_2 sau un amestec de oxizi metalici (TiO_2 , Al_2O_3 și SiO_2) cu TiO_2 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 TiO_2 rutil (93% masice TiO_2 , restul Al_2O_3 și SiO_2 amorf, dimensiunea medie a particulelor de 405 nm) și pulbere de Ag (purtate 99%, dimensiunea particulelor de 44 μm) în raportul 99:1 fără liant, la temperatura de 1000°C cu menținere timp de 15 min 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 unor ținte de pulverizare fără fisuri, cu densitate și rezistență mecanică ridicată și porozitate redusă.

RO 132592 B1

1 Țintele de pulverizare și procedeul de obținere, conform invenției, înlătură
2 dezavantajele menționate, prin aceea că sunt constituite dintr-un material ceramic sinterizat
3 pe bază de TiO_2 rutil cu structura cristalină tetragonală dopat cu 0,4...1,6% masice Ag,
4 pornind de la pulberi compozite de Ag- TiO_2 cu un conținut masic de 0,4...1,6% nanoparticule
5 de Ag de diametru 3...21 nm și restul % TiO_2 anatas, puritate minimum 99,5%, dimensiune
6 medie de cristalit de 69...76 nm, densitate aparentă de 0,59...0,81 g/cm³, care se introduc
7 într-o cantitate de $24 \pm 0,2$ g, fără liant, într-o matrită de grafit de înaltă densitate, între discuri
8 de grafit de grosime 0,4 mm așezate pe un poanson cilindric superior de grafit și unul inferior
9 cu baza cerc de diametru 50,8 mm, poziționate într-o oală de grafit cu diametrul interior de
10 51,6 mm, căptușită în prealabil cu folie de grafit de grosime 0,4 mm, după care matrită se
11 plasează pe piese de centrare tronconice de grafit într-o instalație SPS, unde pulberea se
12 procesează în vid de 5...10 kPa, la presiunea de presare de 30...50 MPa menținută
13 constantă pe palierul de sinterizare, temperatura de sinterizare de 1100...1200°C, viteza de
14 creștere a temperaturii de 50...100°C/min, timpul de menținere pe palierul de sinterizare de
15 3...30 min, viteza de răcire de 30...50°C/min, sub acțiunea a 12...36 impulsuri de curent
16 continuu generate pe segmentele de creștere și menținere a temperaturii de sinterizare, cu
17 durata unui impuls de 2...6 ms, pauza între impulsuri de 1...3 ms și pauza suplimentară de
18 6...18 ms, după care se îndepărtează foliile de grafit, se lepuiesc țintele cu suspensie de
19 alumina, iar la final rezultă ținte de pulverizare pe bază de Ag- TiO_2 sub formă de disc cu
20 diametrul de $50,8 \pm 0,1$ mm, înălțimea de $3 \pm 0,1$ mm, cu un aspect omogen, fără fisuri,
21 densitatea de 3,95...4,12 g/cm³, densitatea relativă de aproximativ 92...97% din densitatea
22 teoretică, dimensiunea medie de cristalit de 44...48 nm, rugozitatea Ra de 0,3...0,6 μm,
23 microduritatea Vickers HV2/15 de 518...692, modulul lui Young de 127...156 GPa, rigiditatea
24 de contact elastic de 9,31...11,36 N/μm, rezistivitatea electrică de suprafață de
25 0,91...1,96 Ω/sq și conductivitatea termică la 25°C de 3,81...5,72 W/mK, din care se depun
26 filme subțiri uniforme și omogene pe substrat din oțel inox austenitic de tip 316L polizat luciu
27 oglindă, de grosime 200...1000 nm, neacoperit sau acoperit în prealabil cu un strat
28 intermediar din Inconel 600 de grosime 100...200 nm, prin pulverizare cu magnetron în RF,
29 într-o incintă de pulverizare cu presiunea vidului de start de 10^{-4} Pa, dozare argon pentru
30 menținerea vidului de lucru la presiunea de 2...4 Pa, rotire probe de substrat cu 30...60 rpm,
31 curățare probe în plasmă de argon prin cuplarea sistemului de descărcare luminoasă pentru
32 5 min, start depunere la puterea de 50 W, cu rată de creștere a puterii de 5...10 W/min, până
33 la puterea de RF de 100...200 W, la care se realizează depunerea timp de 20...60 min, la
34 temperatura substratului de 25...300°C, distanța între țintă și substrat de 10 cm, fără ca
35 țintele să se fisureze în timpul depunerilor, fapt ce demonstrează că țintele de pulverizare
36 sunt calitative din punct de vedere fizico-mecanic. După pulverizare, eșantioanele de oțel
37 acoperite cu filme subțiri nano structurate de Ag- TiO_2 au fost răcite până la temperatura
38 camerei, apoi tratate termic la 500°C timp de 1 h și evaluate din punct de vedere al activității
39 antimicrobiene, utilizând tulpini bacteriene Gram-negative (*Pseudomonas aeruginosa*) și
40 Gram-pozitive (*Staphylococcus aureus*) și tulpini fungice (*Candida albicans*). Peste
41 eșantioanele de analizat sterilizate prin radiații UV timp de 30 min s-au adăugat 50 μl de
42 suspensie bacteriană de densitate 0,5 McFarland și suspensie fungică de densitate
43 2 McFarland, și s-au lăsat la incubat la 37°C, în atmosferă umedă, timp de 24, 48 și,
44 respectiv, 72 h, după care eșantioanele au fost puse în 1 ml apă fiziologică sterilă, au fost
45 vortexate 1 min pentru desprinderea biofilmului microbial, iar din suspensia rezultată s-au
46 realizat 7 diluții seriale zecimale care s-au însămânțat în spot de 10 μl suspensie pe mediu
47 de cultură Mueller-Hinton pentru determinarea unităților formatoare de colonii (UFC). Filmele
48 subțiri nanostructurate pe bază de Ag- TiO_2 cu 0,4...1,6% masice Ag au inhibat total
49 (0 UFC/ml) dezvoltarea biofilmului antimicrobial format de speciile microbiene testate.

RO 132592 B1

Procedeele de realizare a țintelor de pulverizare care au fost descrise mai sus prezintă următoarele dezavantaje:	1
- 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;	3
- prezintă dificultăți în realizarea controlului temperaturii de sinterizare și a vitezei de încălzire și de răcire;	5
- scalabilitatea țintelor de pulverizare dense de dimensiuni mari, cu diametrul de minimum 50 mm și înălțimea de minimum 2 mm, este dificil de realizat;	7
- 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;	9
- costuri mari de producție a țintelor de pulverizare.	11
Toate aceste dezavantaje pot fi înlăturate dacă țintele de pulverizare pe bază de Ag-TiO ₂ cu diametrul de minimum 50 mm și înălțimea de minimum 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 matrită de grafit conductor [14].	13
Invenția prezintă următoarele avantaje:	15
- permite realizarea de ținte de pulverizare pure, dense, omogene, fără fisuri și rezistente mecanic;	17
- 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;	19
- 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 1 h, cu viteză mare de încălzire/răcire a materialelor;	21
- 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.	23
Se prezintă, în continuare, două exemple de realizare a invenției.	25
Exemplul 1	27
Pentru obținerea de ținte de pulverizare pe bază de Ag-TiO ₂ cu 0,74% masice Ag și restul % TiO ₂ rutil prin procedeul de sinterizare în plasmă de scânteie, se pornește de la o pulbere compozită de Ag-TiO ₂ cu un conținut masic de 0,74% nanoparticule de Ag de diametru mediu 3...21 nm și restul % TiO ₂ anatas, de puritate minimum 99,5%, dimensiune medie de cristalit de 69 nm, densitate aparentă de 0,59 g/cm ³ , care se introduce într-o cantitate de 24 ± 0,2 g, fără liant, într-o matrită 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	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

RO 132592 B1

1 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
3 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
5 temperaturii de 100°C/min, timpul de menținere pe palierul de sinterizare de 10 min, viteza
de răcire de 50°C/min, sub acțiunea a 24 impulsuri de curent continuu generate pe
7 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
9 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,
11 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
13 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
15 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
17 austenitic de tip 316 L 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,
19 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,
21 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
23 la puterea de RF de 200 W, la care se realizează depunerea timp de 30 min, la temperatura
substratului de 300°C, distanța între țintă și substrat de 10 cm, fără ca țintele să se fisureze
25 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
27 nanostructurate de Ag-TiO₂ au fost răcite până la temperatura camerei, apoi tratate termic
la 500°C timp de 1 h și evaluate din punct de vedere al activității antimicrobiene utilizând
29 tulpini bacteriene Gram-negative (*Pseudomonas aeruginosa*) și Gram-pozitive
(*Staphylococcus aureus*), și tulpini fungice (*Candida albicans*). Peste eșantioanele de
31 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
33 s-au lăsat la incubat la 37°C, în atmosfera umedă, timp de 24, 48 și, respectiv, 72 h, după
care eșantioanele au fost puse în 1 ml apă fiziologică sterilă, au fost vortexate 1 min pentru
35 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-
37 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)
39 dezvoltarea biofilmului antimicrobial format de speciile microbiene testate.

Exemplul 2

41 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
43 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 minimum 99,5%, dimensiune
45 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
47 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

RO 132592 B1

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 min, 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 alumină, 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/mK, din care se depun filme subțiri uniforme și omogene pe substrat din oțel inox austenitic de tip 316 L 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 min, 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 h 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 h, după care eșantioanele au fost puse în 1 ml apă fiziologică sterilă, au fost vortexate 1 min 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.

1 Bibliografie

- 3 [1]. S.M. Dizaj, F. Lotfipour, M.B. Jalali, M.H. Zarrintan, K. Adibkia, Antimicrobial
activity of the metals and metal oxide nanoparticles, Materials Science and Engineering C
5 (2014), Vol. 44, pp. 278-284.
- [2]. M. Lungu, Ş. Gavrilu, E. Enescu, I. Ion, A. Brătulescu, G. Mihăescu,
7 L. Măruşescu, M. C. Chifiriuc, Journal of Nanoparticle Research (2014), Vol. 16, Issue 1,
Article 2203, pp. 1-15.
- 9 [3]. G. Ziegler, H. Gollwitzer, F. Heidenau, W. Mittelmeier, F. Stenzel, Anti-infectious,
biocompatible titanium coating for implants, and method for the production thereof,
11 US 7906132 B2, March 15, 2011.
- [4]. L. Chiu, Sputtering target innovations: New applications in the photovoltaic,
13 thermoelectric, storage, and semiconductor markets are spurring innovation in ceramic and
semiconductor sputtering targets, Ceramic Industry Magazine, Issue 4 (2013).
- 15 [5]. F. Yang, A. Das, C. Derrington, B. Kunkel, High density ceramic and cermet
sputtering targets by microwave sintering, US 20080210555 A1 and EP 1967608 A1,
17 Sept. 4, 2008.
- [6]. M. Schultheis, C. Simons, M. Weigert, Sputter target based on titanium dioxide,
19 US 7431808 B2, Oct. 7, 2008.
- [7]. T. Anzaki, D. Arai, Y. Kijima, Article coated with photocatalyst film, method for
21 preparing the article and sputtering target for use in coating with the film, US 6761984 B2,
July 13, 2004.
- 23 [8]. R.-C. R. Wu, P. Kumar, S. Sun, Titanium oxide-based sputtering target for
transparent conductive film, method for producing such film and composition for use therein,
25 US 2008/0087866 A1, Apr. 17, 2008.
- [9]. R. Vermeersch, J. T. Lintelo, Method of manufacturing a sputter target,
27 US 2006/0175198 A1, Aug. 10, 2006.
- [10]. S. Marinei, D.H. Choi, R. Heuguet, D. Agrawal, M. Lanagan, Broadband
29 dielectric characterization of TiO₂ ceramics sintered through microwave and conventional
processes, Ceramics International (2013), Vol. 39, pp. 299-306.
- 31 [11]. J. Zuo, Deposition of Ag nanostructures on TiC[^] thin films by RF magnetron
sputtering, Applied Surface Science (2010), Vol. 256, pp. 7096-7101.
- 33 [12]. F. Meng, F. Lu, Pure and silver (2.5-40 vol.%) modified TiO₂ thin films deposited
by radio frequency magnetron sputtering at room temperature: Surface topography, energy
35 gap and photo-induced hydrophilicity, Journal of Alloys and Compounds (2010), Vol. 501,
pp. 154-158.
- 37 [13]. Z. Munir, U. Tamburini, Self-propagating exothermic reactions: The synthesis
of high-temperature materials by combustion, Materials Science Reports (1988), Vol. 3,
39 Issue 7-8, pp. 277-365.
- [14]. F. Chen, S. Yang, J. Wu, J.A. Galaviz Perez, Q. Shen, J.M. Schoenung,
41 E.J. Lavernia, L. Zhang, Spark plasma sintering and densification mechanisms of conductive
ceramics under coupled thermal/electric fields, Journal of the American Ceramic Society
43 (2015), Vol. 98, Issue 3, pp. 732-740.
- [15]. A. Abidov, B. Allabergenov, J. Lee, C. Gomez-Solis, I.J.-Ramirez, S. Kim, Study
45 on Ag modified TiO₂ thin films grown by sputtering deposition using sintered target, Journal
of Crystal Growth, Vol. 401 (2014), pp. 584-587.

RO 132592 B1

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, **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 minimum 99,5%, dimensiune medie de cristalit de 69...76 nm și densitate aparentă de 0,59...0,81 g/cm³.
2. Ținte de pulverizare din Ag-TiO₂ conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** au densitatea de 3,95...4,12 g/cm³, densitatea relativă de 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. 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, 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 min, 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.
4. Filme subțiri nanostructurate pe bază de Ag-TiO₂, obținute prin aplicarea pe țintele definite în revendicările 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 aliaj pe bază de Ni-Cr, cu un conținut masic de minimum 72% Ni, 14...17% Cr, 6...10% Fe, maximum 0,15% C, maximum 1% Mn maximum 0,5% Si, maximum 0,5% Cu și maximum 0,015% S.

RO 132592 B1

1 5. Procedeu de obținere filme subțiri nanostructurate, uniforme, omogene și cu
proprietăți antimicrobiene, conform revendicării 3, **caracterizat prin aceea că** filmele subțiri
3 de grosime 200...1000 nm se realizează prin pulverizare cu magnetron în radiofrecvență pe
substrat din oțel inox austenitic polizat luciu oglindă, neacoperit sau acoperit în prealabil cu
5 un strat intermediar din aliaj pe bază de Ni-Cr, cu un conținut masic de minimum 72% Ni,
14...17% Cr, 6...10% Fe, maximum 0,15% C, maximum 1% Mn maximum 0,5% Si, maximum
7 0,5% Cu și maximum 0,015% S, de grosime 100...200 nm, într-o incintă de pulverizare cu
presiunea vidului de start de 10^{-4} Pa, dozare argon pentru menținerea vidului de lucru la
9 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
11 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 min, la
13 temperatura substratului de 25...300°C, distanța între țintă și substrat de 10 cm, fără ca
țintele să se fisureze în timpul depunerilor.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 183/2020