



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00477**

(22) Data de depozit: **27.06.2012**

(41) Data publicării cererii:
28.06.2013 BOPI nr. **6/2013**

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

(72) Inventatori:
• **BRAIC MARIANA, STR. TELIȚA NR.4,**
BL.66B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;

• **BRAIC VIOREL, STR. TELIȚA NR.4,**
BL.66B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;
• **BĂLĂCEANU MIHAI,**
STR. DRUMUL TABEREI NR.90, BL.C8,
SC.F, ET.9, AP.236, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **VLĂDESCU ALINA, STR. MOHORULUI**
NR.6, BL.17, SC.5, ET.2, AP.67, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO

(54) **STRATURI SUBȚIRI BIOCOMPATIBILE PENTRU
ACOPERIREA IMPLANTURILOR METALICE DE DISC
INTERVERTEBRAL**

(57) Rezumat:

Prezenta invenție se referă la materiale multistrat pentru acoperirea implanturilor metalice de disc intervertebral. Materialul conform invenției constă din monostraturi individuale alternate, descrise de formula: $(Me_1Me_2C/a:C-H)_n$, în care n este numărul de straturi subțiri cu valori în intervalul 5...400, Me_1Me_2C

reprezintă carbura a două metale diferite din seria Ti, Zr, Nb, Ta și Hf, și a-C:H reprezintă stratul de carbon amorf hidrogenat.

Revendicări: 6



STRATURI SUBȚIRI BIOCOMPATIBILE PENTRU ACOPERIREA IMPLANTURILOR METALICE DE DISC INTERVERTEBRAL

DESCRIERE

Invenția se referă la materiale din straturi subțiri biocompatibile, sub formă de multistraturi, biocompatibile, rezistente la coroziune, aderente la suportul pe care au fost depuse, cu coeficient de frecare și uzură reduse, folosite pentru acoperirea aliajelor metalice din care sunt realizate implanturile de disc intervertebral.

În momentul de față sunt cunoscute materiale din care sunt realizate implanturile de disc intervertebral: fie metalice - titan și aliajele sale, oțel inoxidabil austenitic și aliaje CoCr, fie cele ce includ pe lângă metale și polimeri de tip polietilenă [1]. Majoritatea implanturilor existente au o medie de viață în organism de aproximativ 10-15 ani, care se dorește a fi extinsă până la 35 – 40 ani. Cele mai mari probleme legate de degradarea implanturilor medicale sunt datorate fenomenelor de coroziune, oboseală, uzare și de respingere de către organism ca urmare a reacțiilor cito-toxice [2]. În vederea creșterii timpului de viață a implanturilor s-au folosit diverse tehnologii de îmbunătățire a calității suprafețelor, fie prin prelucrări mecanice minuțioase (creșterea sau scăderea rugozității, funcție de mediul de implantare), fie prin tratamente termochimice sau depuneri de straturi subțiri, care modifică natura chimică a suprafețelor.

Problema tehnică pe care își propune să o rezolve invenția constă în creșterea timpului de viață a implanturilor metalice de disc vertebral acoperite, comparativ cu cele neacoperite, prin creșterea rezistenței la coroziune (cuantificată prin numărul de ioni metalici eliberați în țesuturile biologice învecinate implantului) și prin îmbunătățirea proprietăților de tribocoroziune – scăderea coeficientului de frecare și a ratei de uzare, într-o soluție care simulează fluidele biologice, de exemplu în soluție Ringer.

Proprietățile superioare ale materialelor multistrat biocompatibile, care fac obiectul invenției, sunt generate de rezistența acestora la acțiunea corozivă a fluidelor biologice, de utilizarea în compoziția materialului de acoperire a unor elemente care nu produc reacții adverse la eliberarea acestora în organismul uman, precum și de scăderea coeficientului de frecare și a ratei de uzare. Avantajul acoperirilor monostrat este generat de creșterea aderenței și a rezistenței la coroziune datorită reducerii tensiunilor mecanice dezvoltate în materialul de acoperire, prin alternarea straturilor individuale din structura multistratului.

În vederea creșterii rezistenței la tribocoroziune și a scăderii concentrației de metale eliberate din aliajele metalice utilizate pentru implanturile de disc intervertebral au fost

utilizate până în prezent diverse metode de îmbunătățire a calității suprafețelor prin tratamente termochimice sau depuneri de straturi subțiri, astfel încât proprietățile mecanice ale aliajului de bază să nu fie afectate. Se cunosc diferite structuri metalice ale implanturilor discurilor intervertebrale [3 - 5], ale căror performanțe pot fi îmbunătățite prin acoperirea suprafețelor supuse frecării cu straturi subțiri în arhitectură multistrat. În prezent sunt cunoscute diferite straturi de acoperire utilizate, de exemplu nitrura de titan, nitrura de zirconiu, nitrura de titan-aluminiu sau nitrura de aluminiu-titan, sau diferite straturi pe bază de carbon [6 - 9].

Cele mai utilizate straturi subțiri protective biocompatibile sunt compuși de tip nitrură, carbură sau oxid, în care elementul metalic din compus aparține uneia din grupele IV-A, V-A și VI-A ale sistemului periodic [10]. În cazul straturilor biocompatibile, elementele metalice pot fi: Ti, Zr, Hf, Nb sau Ta. Acoperirile dure protective utilizate în mod curent în aplicații biomedicale cuprind compuși binari sub formă de nitruri sau carburi ale metalelor de tranziție (TiN [7, 11, 12], ZrN [7, 13, 14], NbN [15, 16], HfN [16], TaN [17], TiC [18], TaC [18]). Compușii ternari de nitruri (TiAlN [12, 16 - 18], TiZrN [19 - 22], TiNbN [23, 24], TaZrN [25], NbZrN [26]) au fost introduși mai recent în aplicațiile biologice, fiind foarte puține studii in vivo realizate pe aceste tipuri de straturi. Studiile asupra utilizării în domeniul medical al carburilor metalelor de tranziție sunt de dată relativ recentă [27 - 30].

Materialele, conform invenției, rezolvă problema tehnică menționată prin aceea că prezintă proprietăți biocompatibile superioare, având totodată o bună aderență la substrat, tensiuni interne reduse și rezistență sporită la tribo-coroziune și uzură, fiind constituite din carburi ternare ($\text{Me}_1\text{Me}_2\text{C}$) și straturi de carbon amorf hidrogenat (a:C-H) sub formă de multistrat, unde Me_1 și Me_2 sunt metale diferite din seria Ti, Zr, Nb, Ta și Hf. Performanțele superioare ale materialelor multistrat care fac obiectul invenției sunt determinate de structura cu straturi subțiri alternate, de formarea unor soluții solide în stare de echilibru în monostraturile de carbură, cu cristalite de dimensiune nanometrică. Aceste materiale multistrat sunt o noutate atât pe plan național cât și pe plan internațional.

Materialele multistrat, conform invenției, au o grosime totală cuprinsă între 1 și 4 μm , fiind realizate din straturi subțiri individuale de $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{C}$ și a:C-H , alternate, descrise după formula $(\text{Me}_1\text{Me}_2\text{C} / \text{a:C-H})_n$, unde n reprezintă numărul de perechi de straturi subțiri ($\text{Me}_1\text{Me}_2\text{C} / \text{a:C-H}$) din compunerea multistratului, $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{C}$ reprezintă carbura a două metale de tranziție diferite din seria Ti, Zr, Nb, Ta și Hf, iar a:C-H reprezintă stratul de carbon amorf hidrogenat. Grosimile perechilor de straturi subțiri sunt cuprinse între 10 și 200 nm, având raportul grosimilor straturilor individuale de $(\text{Me}_1\text{Me}_2\text{C}) / (\text{a:C-H})$ cuprins între 0,25 și 4. Straturile subțiri de $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{C}$ prezintă un raport al concentrațiilor elementale ale metalelor Me_1/Me_2 cuprins între 0,1 și 9, un raport al concentrațiilor elementale ale nemetalelor și

metalelor $C/(Me_1 + Me_2)$ cuprins între 2 și 0,9. Materialele multistrat prezintă aderență ridicată la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere (“scratch test”) fiind de 25 – 55 N. Materialele multistrat prezintă microdurități cuprinse între 25 și 50 GPa, coeficienți de frecare și rate de uzare în soluție Ringer în domeniul 0,08 – 0,20, respectiv $10^{-7} - 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Cantitatea de ioni eliberată în soluție Ringer la 37°C este $\leq 30 \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2$, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență “perfect stabil”. Materialele multistrat prezintă o viteză de coroziune $\leq 6 \times 10^{-4} \text{ mm}/\text{an}$ și un factor de viabilitate celulară $\geq 85\%$ la testul de citotoxicitate.

Un exemplu de realizare a unui material multistrat, cu o grosime totală de $2,6 \text{ } \mu\text{m}$, este cel constituit din cate 65 de perechi de straturi ($\text{TiTaC}/a:\text{C-H}$) cu grosimea de 40 nm , având raportul grosimilor straturilor individuale $\text{TiTaC}/a:\text{C-H}$ de 1,5, și rapoartele $\text{Ti}/\text{Ta} = 0,85$ și $C/(\text{Ti}+\text{Ta}) = 1,2$. Multistratul prezintă aderență ridicată la substrat, forța normală critică la testul de aderență prin zgâriere (“scratch test”) fiind de 44 N. Multistratul prezintă o microduritate de 42 GPa, un coeficient de frecare în soluție Ringer de 0,14 și o rată de uzare în soluție Ringer de $6 \times 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Multistratul prezintă viteze de coroziune la 37°C de aproximativ $4 \times 10^{-4} \text{ mm}/\text{an}$ în soluție Ringer, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență “perfect stabil”. Cantitatea de ioni eliberată în soluție Ringer este de aproximativ $20 \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Materialul multistrat prezintă un factor de viabilitate celulară de 90% la testul de citotoxicitate.

Un alt exemplu de realizare a unui material multistrat, cu o grosime totală de $3,0 \text{ } \mu\text{m}$, este cel constituit din cate 250 de perechi de straturi ($\text{ZrNbC}/a:\text{C-H}$) cu grosimea de 12 nm , având raportul grosimilor straturilor individuale $\text{ZrNbC}/a:\text{C-H}$ de 2,0, și rapoartele $\text{Zr}/\text{Nb} = 1,2$ și $C/(\text{Zr}+\text{Nb}) = 1,8$. Multistratul prezintă aderență ridicată la substrat, forța normală critică la testul de aderență prin zgâriere (“scratch test”) fiind de 50 N. Multistratul prezintă o microduritate de 46 GPa, un coeficient de frecare în soluție Ringer de 0,12 și o rată de uzare în soluție Ringer de $2 \cdot 10^{-7} \text{ mm}^3/\text{Nm}$. Multistratul prezintă viteze de coroziune la 37°C de aproximativ $5 \times 10^{-4} \text{ mm}/\text{an}$ în soluție Ringer, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență “perfect stabil”. Cantitatea de ioni eliberată în soluție Ringer este de aproximativ $16 \text{ } \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Materialul multistrat prezintă un factor de viabilitate celulară de 88% la testul de citotoxicitate.

Materialele multistrat, conform invenției, sunt obținute printr-o metodă de tip depunere fizică din fază de vapori (pulverizare magnetron, arc catodic, placare ionică, evaporare activată) într-o plasmă reactivă ce conține metan sau acetilenă ca gaz reactiv.

Materialele multistrat sunt obținute într-o plasmă reactivă care conține atomi și ioni a două metale de tranziție (din seria Ti, Zr, Nb, Ta, Hf), carbon și compuși hidrogenați ai acestuia

proveniți din disocierea metanului sau acetilenei, la presiuni cuprinse între 10^{-3} și 10^{-1} Pa, la temperaturi ale aliajului metalic pe care se face depunerea cuprinse între 80° și 350° C, ceea ce nu determină modificări structurale ale acestuia, timpul de depunere fiind cuprins în intervalul dintre 60 și 240 min.

STRATURI SUBȚIRI BIOCOMPATIBILE PENTRU ACOPERIREA IMPLANTURILOR METALICE DE DISC INTERVERTEBRAL

REVENDICĂRI

1. Materialele multistrat **caracterizate prin aceea că:** sunt realizate din straturi subțiri individuale de $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{C}$ și a:C-H , alternate, descrise după formula $(\text{Me}_1\text{Me}_2\text{C/a:C-H})_n$, unde n reprezintă numărul unei perechi de straturi subțiri ($\text{Me}_1\text{Me}_2\text{C/a:C-H}$) din compunerea multistratului și variind în domeniul 5 - 400, $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{C}$ reprezintă o carbură a două metale de tranziție diferite din seria Ti, Zr, Nb, Ta și Hf, iar a:C:H reprezintă stratul de carbon amorf hidrogenat;
2. Materiale multistrat conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că:** au o grosime totală cuprinsă între 1 și 4 μm , au grosimile perechilor de straturi subțiri cuprinse între 10 și 200 nm, având raportul grosimilor straturilor individuale de $(\text{Me}_1\text{Me}_2\text{C})/(\text{a:C-H})$ cuprins între 0,25 și 4;
3. Materiale multistrat conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că:** straturile subțiri individuale de carbură $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{C}$ din componența multistratului prezintă un raport al concentrațiilor elementale ale metalelor Me_1/Me_2 cuprins între 0,1 și 9 și un raport al concentrațiilor elementale ale nemetalelor și metalelor $\text{C}/(\text{Me}_1 + \text{Me}_2)$ cuprins între 2 și 0,9;
4. Materiale multistrat conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că:** prezintă aderență ridicată la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 25 – 55 N și au microdurtăți cuprinse între 25 și 50 GPa;
5. Materiale multistrat conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că:** prezintă coeficienți de frecare în fluide biologice în domeniul 0,08 – 0,20 rate de uzare în fluide biologice în domeniul $10^{-7} - 10^{-5} \text{ mm}^3/\text{Nm}$, viteze de coroziune și cantități de ioni eliberați în soluții Ringer sau SBF la 37°C, $\leq 6 \times 10^{-4} \text{ mm/an}$ și respectiv $\leq 30 \mu\text{g/cm}^2$.
6. Materiale multistrat conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că:** prezintă un factor de viabilitate celulară $\geq 85\%$ la testul de citotoxicitate.