



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01212**

(22) Data de depozit: **24.11.2011**

(41) Data publicării cererii:
30.07.2013 BOPI nr. 7/2013

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

(72) Inventatori:
• **VLĂDESCU ALINA, STR. MOHORULUI
NR.6, BL.17, SC.5, ET.2, AP.67, SECTOR 6,
BUCUREȘTI, B, RO;**

• **BRAIC MARIANA, 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;**
• **BRAIC VIOREL, STR. TELIȚA NR.4,
BL.66B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **KISS ADRIAN EMIL, STR.FIZICIENILOR
NR.12, BL.N1, AP.5, MĂGURELE, IF, RO**

(54) **ACOPERIRI MULTISTRAT BIOCOMPATIBILE PENTRU
IMPLANTURI ORTOPEDICE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la niște materiale din straturi subțiri biocompatibile, sub formă de multistrat format din straturi alternante de nitruri sau carburi binare și carbonitrituri cuaternare ale unor metale de tranziție biocompatibile, cum sunt Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, pentru aplicații biomedicale, obținute prin depunere din fază fizică de vapori, folosind pulverizarea magnetron sau arcul catodic, într-o plasmă reactivă care poate conține atomi și ioni de Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, N și/sau C, în funcție de natura materialelor depuse. Materialele conform invenției sunt formate din 4...1000 straturi individuale alternate de TiN, ZrN, NbN, TaN, HfN sau TiC, ZrC, NbC, TaC, HfC și TiZrCN, TiHfCN, TiTaCn, TiNbCN,

ZrHfCN, ZrTaCN, ZrNbCN, TaHfCN, TaNbCN sau NbHfCN, având grosimi cuprinse între 20...250 nm, raportul grosimilor straturilor individuale fiind cuprins în intervalul 0,4...2 și cu o grosime totală a multistratului cuprinsă între 1...4 μm, aderente la substrat, forțele normale critice, măsurate la testul de aderență prin zgâriere, fiind de 28...52 N, și au o microduritate cuprinsă între 18...32 GPa, prezentând o rugozitate medie <10 nm și o valoare a factorului de viabilitate celulară cuprinsă în domeniul 87...96% la testul de toxicitate.

Revendicări: 3



18
2011 0122
24-11-2011

**ACOPERIRI MULTISTRAT BIOCOMPATIBILE
PENTRU IMPLANTURI ORTOPEDICE
DESCRIERE**

Invenția se referă la materiale din straturi subțiri biocompatibile, sub formă de multistrat format din straturi alternate de nitruri (sau carburi) binare și carbonitruri cuaternare ale unor metale de tranziție biocompatibile (Ti, Zr, Nb, Ta, Hf), pentru aplicații biomedicale.

Acoperirea cu straturi subțiri biocompatibile, rezistente la uzură și coroziune, este una din cele mai utilizate metode de îmbunătățire a caracteristicilor implanturilor și a instrumentarului medical. La ora actuală se cunosc foarte multe tipuri de straturi subțiri care au caracteristici mecanice, tribologice și anticorozive superioare, însă cerințele de biocompatibilitate specifice limitează numărul celor utilizabile în aplicații biomedicale.

Cele mai utilizate straturi subțiri protective sunt compuși de tip nitrură, carbură sau oxid, în care elementul metalic din compus aparține uneia din grupele a IV-a, a V-a sau a VI-a ale sistemului periodic. 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 [1, 2], ZrN [3, 4], NbN [5, 6], HfN [6], TaN [7], TiC [8], TaC [8]). Compușii ternari de nitruri (TiAlN [2, 6 – 8], TiZrN [9 – 12], TiNbN [13, 14], TaZrN [15], NbZrN [16]) au fost introduși mai recent în aplicațiile biologice, fiind foarte puține studii în vivo realizate pe aceste tipuri de straturi. Carbonitrurile în sistem cuaternar de tipul TiAlCN [17, 18] sau TiCrCN [19 – 21] au fost analizate începând cu anul 2003, dar în domenii diferite de cele medicale, ca de exemplu pentru acoperirea unor componente din industria constructoare de mașini, a sculelor așchietoare, a rulmenților etc. Până în prezent, în aplicațiile biomedicale au fost investigate ca posibile straturi cu proprietăți biocompatibile doar cele ternare de carbonitruri de titan (TiCN [22, 23]) sau zirconiu (ZrCN [24, 25]).

În momentul de față, implanturile ortopedice sunt realizate din titan și aliajele sale, oțel inoxidabil austenitic și aliaje pe baza de CoCr, datorită unui complex de avantaje pe care le prezintă aceste materiale, dintre care enumerăm rezistența

mecanica, rezistența la coroziune și în special rezistența la uzare, care compensează un modul de elasticitate cu valoare mare comparativ cu cel al țesutului osos. Una din problemele curente, care nu și-a găsit încă o rezolvare, o constituie faptul că într-un timp relativ scurt, de 10-15 ani, implanturi utilizate actualmente își pierd funcționalitatea, datorită fenomenelor de uzare care apar la interfața metal-polietilenă și care conduc la generarea unor particule de polietilenă și uneori chiar de particule metalice. În această situație este necesară reprotizarea, prin realizarea unei intervenții chirurgicale de revizie. De asemenea, în ultimii ani, speranța de viață a populației active a crescut, apărând astfel necesitatea creșterii duratei medii de viață a implanturilor în organismul uman, până la 20 - 40 ani.

Problema pe care își propune să o rezolve invenția revendicată constă în creșterea timpului de viață a implanturilor ortopedice prin acoperirea lor cu materiale biocompatibile rezistente la uzură și coroziune în mediile biologice din corpul uman.

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 coroziune și uzură, fiind constituite din nitruri binare și carbonitruri cuaternare sub formă de multistrat, având formula generală Me_1N/Me_2Me_3CN sau Me_1C/Me_2Me_3CN , unde Me_1 , Me_2 și Me_3 sunt metale diferite din seria Ti, Zr, Nb, Ta și Hf. Performanțele superioare ale materialelor multistrat care fac obiectul invenției sunt determinate de formarea unor soluții solide în stare de echilibru în straturile cuaternare, componente ale multistratului, care prezintă structuri nanocompozite cu granulație nanometrică. Aceste materiale multistrat sunt o noutate atât pe plan național cât și pe plan internațional.

Materialul biocompatibil multistrat, pentru acoperirea implanturilor ortopedice, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- aderență ridicată la substrat;
- microduritate ridicată;
- rugozitate scăzută;
- nu modifică tipodimensiunea implanturilor sau a dispozitivelor medicale;
- proprietăți mecanice și tribologice stabile în timp;
- rezistența la acțiunea agenților corozivi care se găsesc în corpul uman;
- coeficient de uzură scăzut;

- biocompatibil, neresorbabil;
- netoxic.

Materialul, conform invenției, este obținut printr-o metodă de depunere din fază fizică de vapori (pulverizare magnetron, arc catodic) într-o plasmă reactivă care conține atomi și ioni ai unor elemente precum titanul, zirconiu, niobiu, tantal, hafniu, azot sau carbon, funcție de natura straturilor depuse. Temperaturile substratului pe care se face depunerea sunt cuprinse între 100° și 300° C, ceea ce nu determină modificări structurale ale acestuia, timpul de depunere fiind cuprins între 90 și 120 min.

Invenția este prezentată în continuare în mod detaliat.

Materialele multistrat, conform invenției, sunt formate din 4 – 1000 straturi individuale alternate de TiN, ZrN, NbN, TaN, HfN sau TiC, ZrC, NbC, TaC, HfC și TiZrCN, TiHfCN, TiTaCN, TiNbCN, ZrHfCN, ZrTaCN, ZrNbCN, TaHfCN, TaNbCN sau NbHfCN având grosimi de 20 – 250 nm, raportul grosimilor straturilor individuale fiind cuprins în intervalul 0,4 - 2 și cu o grosime totală a multistratului cuprinsă între 1 și 4 μm.

Un exemplu de realizare a materialului multistrat, conform invenției, obținut prin metoda de pulverizare magnetron, este format din 30 de straturi individuale alternate de NbN și ZrNbCN, cu o grosime a straturilor individuale de 120 nm, cu un raport al grosimilor straturilor individuale de 1:1 și cu o grosime totală a multistratului de 3,6 μm.

Materialul multistrat, în altă variantă, conform invenției, este obținut prin metoda arcului catodic, fiind format din 100 de straturi individuale alternate de HfC și TaHfCN, cu grosimi ale straturilor individuale de 25 și, respectiv, 15 nm, cu un raport al grosimilor straturilor individuale de 1,6:1 și cu o grosime totală a multistratului de 4 μm.

Materialele, sub formă multistrat, sunt aderente la substrat, forțele normale critice măsurate la testul de aderență prin zgâriere (“scratch test”) fiind de 28 – 52 N și au o microdurate cuprinsă între 18 – 32 GPa. Materialele au o rugozitate medie < 10 nm. Materialele prezintă la testul de toxicitate o valoare a factorului de viabilitate celulară în domeniul 87 – 96%.

ACOPERIRI MULTISTRAT BIOCOMPATIBILE PENTRU IMPLANTURI ORTOPEDICE

REVENDICĂRI

1. Materiale de acoperire multistrat, pe bază de compuși binari din nitruri și cuaternari din carbonitruri, **caracterizate prin aceea că** sunt formate din 4 – 1000 straturi individuale alternate de nitruri binare (TiN, ZrN, NbN, TaN sau HfN) și carbonitruri cuaternare (TiZrCN, TiHfCN, TiTaCN, TiNbCN, ZrHfCN, ZrTaCN, ZrNbCN, TaHfCN, TaNbCN sau NbHfCN) având grosimi de 20 – 250 nm, raportul grosimilor straturilor individuale fiind cuprins în intervalul 0,4 - 2 și cu o grosime totală a multistratului între 1 și 4 μm.
2. Materiale de acoperire multistrat, pe bază de compuși binari din carburi și cuaternari din carbonitruri, **caracterizate prin aceea că** sunt formate din 4 – 1000 straturi individuale alternate de carburi binare (TiC, ZrC, NbC, TaC sau HfC) și carbonitruri cuaternare (TiZrCN, TiHfCN, TiTaCN, TiNbCN, ZrHfCN, ZrTaCN, ZrNbCN, TaHfCN, TaNbCN sau NbHfCN) având grosimi de 20 – 250 nm, raportul grosimilor straturilor individuale fiind cuprins în intervalul 0,4 - 2 și cu o grosime totală a multistratului între 1 și 4 μm.
3. Materialele multistrat, conform revendicărilor 1 și 2, **caracterizate prin aceea că** sunt aderente la substrat, forțele normale critice măsurate la testul de aderență prin zgâriere (“scratch test”) fiind de 28 – 52 N și au o microduritate cuprinsă între 18 – 32 GPa, au o rugozitate medie < 10 nm, prezintă la testul de toxicitate o valoare a factorului de viabilitate celulară în domeniul 87 – 96%.