



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00910**

(22) Data de depozit: **29/11/2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **26/02/2016** BOPI nr. **2/2016**

(41) Data publicării cererii:

30/05/2014 BOPI nr. **5/2014**

(73) Titular:

• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,
STR.ATOMIȘTILOR NR.409, 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.66 B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **BRAIC VIOREL, STR.TELIȚA NR.4,
BL.66 B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;**

• **BĂLĂCEANU MIHAI, DRUMUL TABEREI
NR.90, BL.C 8, SC.F, ET.9, AP.236,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

**EP 2491161 B1; EP 1808186 B1;
VALERIA SUCIU, MARCEL-VALERIU
SUCIU, "STUDIUL MATERIALELOR",
CAP.17, PP.237-250, EDITURA FAIR
PARTNERS, BUCUREȘTI, 2008**

(54)

**MATERIALE MONOSTRAT PE BAZĂ DE SILICO-
OXINITRURI DE METALE DE TRANZIȚIE PENTRU
APLICAȚII BIOMEDICALE**



Invenția se referă la materiale din straturi subțiri, dure, sub formă de monostraturi, aderente la suportul pe care au fost depuse, rezistente la coroziune, utilizate pentru aplicații biomedicale.

Creșterea speranței de viață a condus la creșterea duratei medii de viață a populației pe plan mondial. Această creștere globală a vârstei medii a populației a condus la creșterea rapidă a intervențiilor chirurgicale de implantare a protezelor, deoarece, pe măsură ce corpul uman îmbătrânește, articulațiile supuse la solicitări mecanice devin mai predispuse la îmbolnăvire. S-a demonstrat că principalele cauze de eșec în chirurgia articulațiilor artificiale sunt datorate infectării implanturilor, osteointegrării scăzute, precum și frecării și uzurii abrazive intense în interiorul articulațiilor. Așadar, multe eforturi sunt direcționate pentru găsirea unor soluții de obținere a unor noi implanturi cu proprietăți mecanice bune, osteoconductive și cu proprietăți antibacteriene, rezistente la uzură și coroziune (coeficient de frecare redus și rată de uzură mică în mediul coroziv din corpul uman). În același timp, este necesar ca implanturile să funcționeze adecvat în interiorul corpului uman pe o perioadă mai lungă de timp, în special în cazul pacienților tineri, astfel încât să facă posibilă îmbunătățirea calității vieții și scăderea numărului de intervenții chirurgicale de revizie. Dificultățile sunt însă redutabile, deoarece aceste caracteristici se deteriorează în timp. În general, este dificil ca un singur material să prezinte toate aceste proprietăți impuse materialelor pentru utilizări medicale.

Din brevetul **EP 2491161 B1** se cunoaște o metodă pentru obținerea unui strat ceramic ce este compus din mai multe straturi subțiri: un strat subțire de titan (Ti), zirconiu (Zr), hafniu (Hf) sau aliaje ale acestora, cu o grosime de 0,1...10 nm, urmat de un strat format de nitruri de Ti, Zr, Hf sau aliaje ale acestora, având formula generală M_xN_y cu $x + y$ egal cu 1 și $x < 1$, $0 < y < 1$, unde M este Ti, Zr, Hf sau aliaje ale acestora, și N este azot, cu o grosime cuprinsă între 2 și 30 nm, de preferință 2...20 nm, și un alt strat spre exterior, ce conține oxinitruri, având formula generală MN_zO_w , unde M este un metal de tranziție din una dintre grupele IV B, V B, VI B ale tabelului periodic, N fiind azot, iar O oxigen, cu grosimea cuprinsă între 1 și 200 nm, de preferință între 2 și 50 nm. Straturile obținute pot fi utilizate pentru acoperirea implanturilor ortopedice, de preferință cele de șold, genunchi, cot sau umăr.

De asemenea, din brevetul **EP 1808186 B1** se cunoaște o metodă de depunere în jet de plasmă, care este utilizată pentru realizarea a două tipuri de materiale, unul fiind sub formă de strat ceramic pe bază de oxizi, carburi, nitruri sau nitrocarburi ale următoarelor elemente: siliciu (Si), titan (Ti), tantal (Ta), wolfram (W), zirconiu (Zr), niobiu (Nb), crom (Cr), aluminiu (Al), iar cel de-al doilea fiind sub formă de material compozit, care constă din oxizi, carburi, nitruri sau nitrocarburi ale următoarelor elemente: Si, Ti, Ta, W, Zr, Nb, Cr, Al. Utilizarea a două metale în compoziția monostraturilor, conform invenției, determină îmbunătățirea caracteristicilor mecanice ale oxinitrurilor.

Lucrarea "**Studiul materialelor**" [de Valeria Suciu, Marcel Valeriu Suciu, Editura Fair Partners, 2008, cap. 17, pp. 237-250] oferă o descriere detaliată a metodelor de depunere a straturilor subțiri, mai exact și a metodei de pulverizare magnetron. Mecanismul de pulverizare reprezintă procesul inițiat prin bombardament cu particule energetice ale suprafeței țintei. În cazul utilizării unei plasmă, în urma aplicării unei tensiuni negative pe catod (țintă), ionii încărcăți pozitiv sunt atrași din plasmă și direcționați spre țintă. Acești ioni sunt accelerați datorită câmpului electric intens din apropierea catodului, și bombardează suprafața țintei cu o energie suficient de mare pentru a permite pulverizarea de particule de pe suprafața acesteia.

Pe de altă parte, introducerea siliciului joacă un rol important în formarea osului, deoarece ionii de siliciu ajută procesul de calcifiere [E.M Carlisle, Science 167 (1970) 279]. În plus, siliciul îmbunătățește bioactivitatea materialelor prin formarea grupărilor Si-OH pe suprafața acestora [M. Navarro, A. Michiardi, O. Castaño, J.A. Planell, J. R. Soc. Interface 5 (2008) 1137].

Problema tehnică pe care o rezolvă această invenție este realizarea unor straturi subțiri, dure, aderente, sub formă de acoperiri monostrat, cu proprietăți biocompatibile, rezistente la coroziune, care, aplicate pe dispozitive medicale implantabile active, cresc durata de utilizare a acestora.	1 3
Prezenta invenție elimină dezavantajele de mai sus prin aceea că se realizează materiale din straturi subțiri, sub formă de monostraturi din silico-oxinitruri, având formula generală Me_1Me_2SiON , unde Me_1 și Me_2 sunt metale de tranziție biocompatibile diferite, din seria Ti, Zr, Nb, Ta și Hf, în care concentrațiile elementale pentru Me_1 , Me_2 , O și N variază între 10 și 90%, concentrația de Si fiind între 4 și 8%, raportul concentrațiilor Me_1/Me_2 între 0,1 și 0,9, iar raportul dintre suma concentrațiilor de oxigen și azot și suma concentrațiilor metalelor constitutive $(O + N)/(Me_1 + Me_2)$ între 0,5 și 2. Materialele monostrat, conform invenției au grosimi cuprinse în intervalul 1...3 μm , sunt aderente la substrat, au durități cuprinse în domeniul 14 și 23 GPa, iar forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere "scratch test" sunt cuprinse între 40 și 60 N, iar în soluții artificiale cu compoziție similară cu cea a fluidelor fiziologice care se găsesc în organismul uman eliberează o cantitate de ioni $<30 \mu g/cm^2$, prezintă o viteză de coroziune $<5 \times 10^{-3} mm/an$ și un factor de viabilitate celulară $>75\%$ la testul de citotoxicitate.	5 7 9 11 13 15 17
Materialele monostrat sunt obținute printr-o metodă de tip depunere fizică din fază de vapori (arc catodic, pulverizare reactivă magnetron), într-o plasmă reactivă care conține atomi și ioni ai unor elemente precum titanul, zirconul, niobiul, tantalul, hafniul, siliciul, azotul și oxigenul, în funcție de natura straturilor depuse. Temperaturile substratului pe care se face depunerea pot fi cuprinse între 100 și 400°C, ceea ce nu determină modificări structurale sau dimensionale ale acestuia. Rezistența superioară mecanică și anticorozivă a materialelor monostrat care fac obiectul invenției determină îmbunătățirea performanțelor dispozitivelor medicale acoperite, comparativ cu cele neacoperite.	19 21 23 25
Materialele monostrat din straturi subțiri pe bază de silico-oxinitruri de metale de tranziție, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:	27
- sunt dure și au o aderență superioară la substraturile metalice;	
- sunt stabile și inerte chimic;	29
- nu modifică tipodimensiunea dispozitivelor acoperite, și nu induc modificări funcționale ale acestora;	31
- sunt rezistente la acțiunea agenților corozivi care se găsesc în organismul uman;	
- sunt biocompatibile, neresorbabile și netoxice.	33
Materialele monostrat sunt realizate din straturi subțiri de $TiZrSiON$, $TiNbSiON$, $TiTaSiON$, $TiHfSiON$, $ZrNbSiON$, $ZrTaSiON$, $ZrHfSiON$, $NbTaSiON$, $NbHfSiON$ și $TaHfSiON$, au grosimi totale cuprinse între 1 și 3 μm . Materialele sunt formate din straturi subțiri, în care concentrațiile elementale pentru Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, O și N variază între 10 și 90% at, concentrația de Si între 4 și 8% at, raportul concentrațiilor metalelor între 0,1 și 0,9, iar raportul dintre suma concentrațiilor de O și N și suma concentrațiilor metalelor constitutive între 0,5 și 2. Materialele monostrat sunt aderente la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere "scratch test" fiind cuprinse între 40 și 60 N. Materialele monostrat au durități cuprinse între 14 și 23 GPa. Cantitatea de ioni eliberată în soluții artificiale cu compoziție similară cu cea a fluidelor fiziologice, salivă artificială Fusayama-Meyer sau soluție fiziologică Ringer, este mai mică de $30 \mu g/cm^2$, încadrându-se, conform ISO 8044, în clasa de rezistență "perfect stabil". Materialele monostrat prezintă o viteză de coroziune $<5 \times 10^{-3} mm/an$ și un factor de viabilitate celulară $>75\%$ la testul de citotoxicitate.	35 37 39 41 43 45
Un exemplu de realizare a unui material monostrat conform invenției, obținut prin metoda pulverizării magnetron, este cel format din stratul subțire de $TiZrSiON$. Presiunea minimă reziduală în camera de depunere trebuie să fie de maximum $5 \times 10^{-4} Pa$, iar presiunea	47 49

de lucru trebuie să fie cuprinsă în intervalul 0,5...0,6 Pa. Aranjamentul celor trei catozi de Ti (puritate 99,95%), Zr (puritate (99,95%) și Si intrinsec (puritate 99,9%), cu diametrul de 5 cm, este confocal, distanța dintre catozi și substraturi fiind de 15 cm. Catozii metalici de Ti și Zr sunt alimentați în curent constant, tensiune continuă, iar catodul de Si este alimentat în radiofrecvență la putere constantă. Pentru obținerea stratului de TiZrSiON, catodul metalic de Ti a fost alimentat cu un curent de 400 mA, catodul metalic de Zr a fost alimentat cu un curent de 370 mA, iar pe catodul de Si a fost aplicată o putere de 75 W. Gazul de lucru este un amestec de argon și azot și oxigen, având rapoartele fluxurilor masice în relația: $Ar/N_2/O_2 = 14/3,5/2,5$. Durata depunerii a fost de 4 h și 30 min. Temperatura substratului pe care s-a făcut depunerea a fost de 250°C. Stratul de TiZrSiON a avut următoarea compoziție elementală: Ti - 18,3% at, Zr - 22,4% at, Si - 5,5% at, O - 23,6% at și N - 3 0,5% at, având raportul concentrațiilor Ti/Zr de 0,8 și raportul dintre concentrațiile (O + N)/(Ti + Zr) de 1,3. Stratul are o grosime de 2 μm, o duritate de 18 GPa și prezintă o aderență ridicată la substrat, forța normală critică la testul de aderență prin zgâriere "scratch test" fiind de 48 N. Stratul prezintă o cantitate de ioni de 3,5 μg/cm² eliberată în salivă artificială Fusayama-Meyer, și o viteză de coroziune de aproximativ 4,2 x 10⁻³ mm/an. Stratul prezintă o viabilitate celulară de 84% la testul de citotoxicitate.

Un alt exemplu de realizare a unui material monostrat conform invenției, obținut prin metoda arcului catodic, este cel format din stratul subțire de HfTaSiON. Presiunea minimă reziduală în camera de depunere trebuie să fie de maximum 8 x 10⁻⁴ Pa, iar presiunea de lucru 1 Pa. A fost utilizat un catod de Hf-Si, cu compoziția elementală în raportul Si/Hf = 1/3,1 și un catod de Ta. Cei doi catozi sunt situați diametral opus în camera de depunere, în raport cu substratul care este plasat central și se rotește cu frecvența de 0,1 Hz. Distanța dintre catozi și substrat este de 45 cm. Ambii catozi au fost alimentați în regim de curent constant, catodul de HfSi - cu un curent de 90 A, iar catodul de Ta - cu un curent de 100 A. Gazele de lucru utilizate au fost azotul și oxigenul, cu raportul fluxurilor masice în relația: $N_2/O_2 = 0,9$. Durata depunerii a fost de 80 min. Temperatura substratului pe care s-a făcut depunerea a fost de 340°C. Stratul de HfTaSiON a avut următoarea compoziție elementală: Hf - 22,5% at, Ta - 30,3% at, Si - 7,2% at, O - 25,1% at și N - 14,9% at, având raportul concentrațiilor Hf/Ta de 0,7 și raportul dintre concentrațiile (O + N)/(Hf + Ta) de 0,8. Stratul are o grosime de 2,6 μm, o duritate de 15 GPa și prezintă o aderență ridicată la substrat, forța normală critică la testul de aderență prin zgâriere "scratch test" fiind de 52 N. Stratul prezintă o cantitate de ioni eliberată de 0,8 μg/cm² în soluție fiziologică Ringer, și o viteză de coroziune de aproximativ 1,2 x 10⁻³ mm/an. Stratul prezintă o viabilitate celulară de 88% la testul de citotoxicitate.

1. Materiale monostrat formate din straturi subțiri, sub formă de monostraturi din silico-oxinitruri, **caracterizate prin aceea că** au formula generală Me_1Me_2SiON , unde Me_1 și Me_2 sunt metale de tranziție biocompatibile diferite, din seria Ti, Zr, Nb, Ta și Hf, în care concentrațiile elementale pentru Me_1 , Me_2 , O și N variază între 10 și 90%, concentrația de Si fiind între 4 și 8%, raportul concentrațiilor Me_1/Me_2 între 0,1 și 0,9, iar raportul dintre suma concentrațiilor de oxigen și azot și suma concentrațiilor metalelor constituate $(O + N)/(Me_1 + Me_2)$ între 0,5 și 2.

1
2. Materiale monostrat conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** au grosimi cuprinse în intervalul 1...3 μm , sunt aderente la substrat, au durități cuprinse în domeniul 14...23 GPa, iar forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere "scratch test" sunt cuprinse între 40 și 60 N.

3
3. Materiale monostrat conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că**, în soluții artificiale cu compoziții similare cu cele ale fluidelor fiziologice care se găsesc în organismul uman, eliberează o cantitate de ioni $<30 \mu g/cm^2$, prezintă o viteză de coroziune $<5 \times 10^{-3} mm/an$ și un factor de viabilitate celulară $>75\%$ la testul de citotoxicitate.

5

