



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00833**

(22) Data de depozit: **16.11.2012**

(41) Data publicării cererii:
30.05.2014 BOPI nr. **5/2014**

(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.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,**
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) **CARBURI ALE ALIAJELOR DE ÎNALTĂ ENTROPIE SUB
FORMĂ DE STRATURI SUBȚIRI, PENTRU ACOPERIREA
ENDOPROTEZELOR ARTICULARE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale realizate din straturi subțiri biocompatibile, sub formă de monostraturi de carburi cvasistoichiometrice sau suprastoichiometrice ale aliajelor de înaltă entropie, care includ, pe lângă C, un număr de 5...11 elemente biocompatibile, aflate în concentrații atomice aproximativ egale, rezistente la coroziune, aderente la substrat, cu coeficient de frecare și rată scăzută de uzare, folosite pentru realizarea endoprotezelor articulare. Materialele conform invenției au monostraturi de carburi cvasistoichiometrice $0,9 \leq c_c / (\sum_{i=1}^n c_{Ei}) \leq 1,1$ sau suprastoichiometrice $1,5 \leq c_c / (\sum_{i=1}^n c_{Ei}) \leq 3$, ale aliajelor de înaltă entropie, descrise prin formula generală $(E_1, E_2, \dots, E_n)C$, unde $E_1, \dots, E_n$ sunt elementele metalice și nemetalice Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, V, Mo, Ag, Pt, Al și Si aflate în concentrații atomice aproximativ egale, numărul de elemente n fiind

cuprins între 5...11, straturile subțiri fiind obținute printr-o metodă de depunere fizică din vapori, cum este pulverizarea magnetron sau arcul catodic, într-o plasmă reactivă care conține ioni metalici și nemetalici, în funcție de natura materialelor depuse, forțele normale critice măsurate la testul de aderență prin zgâriere fiind de 30...50 N, au microdunități cuprinse în domeniul 18...32 GPa, o rugozitate medie < 10 nm, coeficienți de frecare cuprinși în domeniul 0,15...0,3, o rată de uzură $\leq 5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$, cu viteze de coroziune în soluție Ringer la 37°C cuprinse în domeniul $10^{-3} \dots 10^{-2} \text{ mm/an}$, precum și valori ale factorilor de viabilitate celulară la testul de toxicitate cuprinse în domeniul 87...95%.

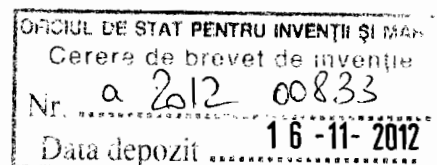
Revendicări: 7



7

**CARBURI ALE ALIAJELOR DE ÎNALTĂ ENTROPIE SUB FORMĂ DE
STRATURI SUBȚIRI, PENTRU ACOPERIREA ENDOPROTEZELOR
ARTICULARE**

DESCRIERE



Invenția se referă la materiale din straturi subțiri biocompatibile, sub formă de monostraturi de carburi cvasistoichiometrice sau suprastoichiometrice ale aliajelor de înaltă entropie [1], care includ, pe lângă carbon, minim 5 și maximum 11 elemente biocompatibile aflate în concentrații atomice aproximativ egale, rezistente la coroziune, aderente la suportul pe care au fost depuse, cu coeficient de frecare și rată de uzare scăzute, pentru aplicații biomedicale vizând endoprotezele articulare.

În prezent sunt cunoscute materiale din care sunt realizate implanturile ortopedice: fie metalice - oțel inoxidabil austenitic, aliaje CoCr, titan și aliajele sale, fie cele ce includ pe lângă metale și polimeri de tip polietilenă [2]. Cerința actuală este ca media de viață în organism să fie extinsă de la cea obținută în prezent, de aproximativ de 10-15 ani, până la 35 – 40 ani. Întrucât cele mai mari probleme legate de degradarea implanturilor medicale sunt determinate de fenomenele de coroziune, oboseală, uzare și de respingere de către organism ca urmare a reacțiilor cito-toxice [3], pentru creșterea timpului de viață a implanturilor se utilizează 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 și morfologică a suprafețelor.

În prezent se cunosc carburi ale elementelor de tranziție biocompatibile, în sisteme binare - de exemplu TiC; ternare - de exemplu TiZrC, care au fost extensiv analizate din punct de vedere al proprietăților lor microchimice, microstructurale, mecanice și tribologice, fiind considerate ca având un potențial aplicativ deosebit pentru acoperirea diverselor componente utilizate în industriile constructoare de mașini, chimică, electrotehnică, electronică, optică etc. Performanțele superioare ale aliajelor de înaltă entropie [1] din punct de vedere al caracteristicilor mecanice și de rezistență la oxidare și la coroziune [1, 4, 5] au dus la dezvoltarea straturilor subțiri metalice [6, 7], de nitruri [8 - 11] și, mai recent, de carburi ale acestora [12, 13].

Proprietățile superioare ale straturilor subțiri de carburi cvasistoichiometrice sau suprasistoichiometrice ale aliajelor de înaltă entropie, care fac obiectul invenției, sunt determinate de formarea unor soluții solide în stare de echilibru, care prezintă structuri nanocompozite cu granulație nanometrică sau chiar structură amorfă, determinând valori înalte ale durității, aderenței, rezistenței la coroziune și stabilității termice – importantă în procesele de sterilizare, precum și valori scăzute ale coeficientului de frecare și a ratei de uzare. În ceea ce privește aplicațiile biomedicale ale acestor materiale, se poate spune că reprezintă o noutate atât pe plan național cât și pe plan internațional.

În prezent, cele mai utilizate endoproteze articulare sunt cele de șold și de genunchi, majoritatea cuplurilor de materiale utilizate fiind de tipul metal-polietilenă, existând însă și variante metal-metal sau ceramică-ceramică. La execuția componentelor metalice se utilizează oțelul inoxidabil 316L, titanul și aliajele sale, dar mai ales aliajele de tip Co-Cr, datorită unui complex de avantaje privind rezistența mecanică, rezistența la coroziune și în special rezistența la uzare, care compensează absența unui modul de elasticitate apropiat de cel al țesutului osos. Într-un timp relativ scurt, de 10-15 ani, aceste endoproteze își pierd funcționalitatea, în general datorită fenomenelor de uzare care apar la interfața metal-polietilenă și care conduc la apariția unor particule de polietilenă și particule metalice, fiind necesară reprotizarea. Uzura implanturilor este identificată ca fiind cauza principală în insuccesele raportate în chirurgia implanturilor artificiale [14].

Problema pe care își propune să o rezolve prezenta invenție constă în creșterea timpului de viață a endoprotezelor articulare de tip metal-metal prin acoperirea cu straturi subțiri biocompatibile rezistente la uzură și coroziune în mediile biologice din corpul uman. Funcționalizarea suprafețelor componentelor metalice ale endoprotezelor articulare, prin scăderea coeficientului de frecare și a cantității de particule rezultate ca urmare a uzurii care are loc la interfața componentelor aflate în mișcare una față de cealaltă, va determina creșterea duratei de viață a acestora.

Materialele straturi subțiri monostrat, conform invenției, rezolvă problema tehnică menționată prin aceea că prezintă proprietăți biocompatibile superioare și rezistență sporită la coroziune și uzură, fiind constituite din carburi cvasistoichiometrice sau suprasistoichiometrice a aliajelor de înaltă entropie, descrise prin formula generală $(E_1E_2\ldots E_n)C$, unde $E_1\ldots E_n$ sunt elemente metalice și nemetalice

- Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, V, Mo, Ag, Pt, Al, Si, aflate în concentrații atomice aproximativ egale, numărul de elemente n fiind de minim 5 și maxim 11 [1].

Materialul biocompatibil monostrat, pentru acoperirea endoprotezelor articulare, conform invenției, prezintă următoarele avantaje: aderență ridicată la substrat; microduritate ridicată; rugozitate scăzută; proprietăți mecanice și tribologice stabile în timp; rezistență la acțiunea agenților corozivi care se găsesc în corpul uman; coeficient de frecare și de rată de uzură scăzută în mediile corozive specifice corpului uman; biocompatibil și neresorbabil; nu modifică tipodimensiunea endoprotezelor articulare.

Materialul, conform invenției, este obținut printr-o metodă de tip depunere din fază fizică de vapori (pulverizare magnetron, arc catodic) într-o plasmă reactivă care conține atomi și ioni metalici și nemetalici - carbon, siliciu, funcție de natura materialelor depuse. Temperaturile substratului pe care se face depunerea sunt cuprinse între 100° și 400° C, ceea ce nu determină modificări structurale ale acestuia, timpul de depunere fiind cuprins între 90 și 240 min.

Invenția este prezentată în continuare în mod detaliat.

Materialele monostrat, conform invenției, sunt realizate din carbura a minim 5 și maxim 11 dintre elementele Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, V, Mo, Ag, Pt, Al, și Si, prezente în concentrații atomice aproximativ egale, cu un interval larg de stoichiometrie pentru orice tip de combinații de elemente având concentrații "c", atât cvasistoichiometrice - $0,9 \leq c_C / (\sum_{i=1}^n c_{Ei}) \leq 1,1$, cât și suprastoichiometrice - $1,5 \leq c_C / (\sum_{i=1}^n c_{Ei}) \leq 3$, cu o grosime totală cuprinsă între 1 și 4 μm.

Un exemplu de realizare a materialului monostrat este cel constituit dintr-un strat de TiZrHfNbTaC, cvasistoichiometric - $c_C / (c_{Ti} + c_{Zr} + c_{Hf} + c_{Nb} + c_{Ta}) = 0,96$, cu o grosime totală a stratului de 2 μm, forța normală critica măsurată la testul de aderență prin zgariere ("scratch test") de 45 N, microduritate de 27 GPa, rugozitate medie de 8 nm, coeficient de frecare de 0,25, rată de uzare de $4 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$, factor de viabilitate celulară de 92% la testul de toxicitate, precum și viteza de coroziune în soluție Ringer la 37°C de aproximativ $8 \times 10^{-4} \text{ mm/an}$, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil".

Materialul monostrat, în altă variantă, este constituit dintr-un strat de TiZrNbTaHfVMoAgPtAlSiC, suprastoichiometric
- $c_C / (c_{Ti} + c_{Zr} + c_{Nb} + c_{Ta} + c_{Hf} + c_{V} + c_{Mo} + c_{Ag} + c_{Pt} + c_{Al} + c_{Si}) = 2,9$, cu o grosime totală de 4 μm,

forța normală critică măsurată la testul de aderență prin zgâriere (“scratch test”) de 33 N, microdurate de 23 GPa, rugozitate medie < 5 nm, coeficient de frecare de 0,2, rată de uzare de $2 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$, factor de viabilitate celulară de 88% la testul de toxicitate, precum și viteza de coroziune în soluție Ringer la 37°C de aproximativ $2 \times 10^{-4} \text{ mm/an}$, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență “perfect stabil”.

Materialele, sub formă monostrat, sunt aderente la substrat, forțele normale critice măsurate la testul de aderență prin zgâriere (“scratch test”) fiind de 30 – 50 N și prezintă o microdurate cuprinsă între 18 – 32 GPa. Materialele au o grosime cuprinsă în intervalul 2 – 4 μm și o rugozitate medie < 10 nm. Materialele prezintă un coeficient de frecare cuprins în domeniul 0,15 și 0,3 și o rată de uzare $\leq 5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \text{N}^{-1} \text{m}^{-1}$. Materialele prezintă viteze de coroziune în soluție Ringer la 37°C cuprinse în domeniul 10^{-3} mm/an - 10^{-2} mm/an , încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență “perfect stabil”. Materialele prezintă la testul de toxicitate o valoare a factorului de viabilitate celulară cuprinsă între 85 și 95%.

CARBURI ALE ALIAJELOR DE ÎNALTĂ ENTROPIE SUB FORMĂ DE STRATURI SUBȚIRI, PENTRU ACOPERIREA ENDOPROTEZELOR ARTICULARE

REVENDICARI

1. Materiale de acoperire monostrat **caracterizate prin aceea că** reprezintă carburi ale aliajelor de înaltă entropie, fiind descrise prin formula generală $(E_1E_2...E_n)C$, unde $E_1...E_n$ sunt elemente metalice și nemetalice - Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, V, Mo, Ag, Pt, Al, Si, în concentrații atomice aproximativ egale, numărul de elemente n fiind de minin 5 și maxim 11.
2. Materiale monostrat, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** prezintă un interval larg de stoichiometrie pentru orice tip de combinații de elemente, atât cvasistoichiometrice - $0,9 \leq c_C / (\sum_{i=1}^n c_{Ei}) \leq 1,1$, cât și suprastoichiometrice - $1,5 \leq c_C / (\sum_{i=1}^n c_{Ei}) \leq 3$.
3. Materiale monostrat, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** au o grosime totală a stratului cuprinsă între 1 și 4 μm și o rugozitate medie mai mica de 10 nm.
4. Materiale monostrat, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** prezintă o microdurate cuprinsă între 18 – 32 GPa și sunt aderente la substrat, forțele normale critice măsurate la testul de aderență prin zgâriere (“scratch test”) fiind de 30 – 50 N.
5. Materiale monostrat, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** prezintă un coeficient de frecare cuprins în domeniul 0,15 și 0,3 și o rată de uzare $\leq 5 \times 10^{-7} mm^3 N^{-1} m^{-1}$.
6. Materiale monostrat, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** prezintă viteze de coroziune în soluție Ringer la 37°C cuprinse în domeniul $10^{-3} mm/an - 10^{-2} mm/an$.
7. Materiale monostrat, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** prezintă la testul de toxicitate o valoare a factorului de viabilitate celulară cuprinsă între 87 și 95%.