



(12)

## BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2007 00792**

(22) Data de depozit: **15.11.2007**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28.10.2011** BOPI nr. **10/2011**

(41) Data publicării cererii:  
**30.04.2008** BOPI nr. **4/2008**

(73) Titular:  
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,**  
STR.ATOMIȘTIILOR NR.1, MĂGURELE, IF,  
RO

(72) Inventatori:  
• **BRAIC VIOREL, STR. TELIȚA NR.4,**  
BL.66B, AP.43, SECTOR 5, 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;  
• **ZOIȚA CĂTĂLIN NICOLAE,**  
STR.FIZICIENILOR NR.14, BL.O2, AP.13,  
MĂGURELE, IF, RO;  
• **KISS ADRIAN EMIL, STR.FIZICIENILOR**  
NR.12, BL.N1, AP.5, MĂGURELE, IF, RO;  
• **VLĂDESCU ALINA, STR. MOHORULUI**  
NR.6, BL.17, SC.5, ET.2, AP.67, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RO 122099 B1; US 2002/0039670 A1;**  
**US 2005/0037239 A1; GB 2226334 (A)**

(54) **MATERIALE DIN STRATURI SUBȚIRI, BIOCOMPATIBILE,  
PENTRU ACOPERIREA ALIAJELOR CU MEMORIA FORMEI  
DE TIP NiTi ȘI NiTiNb**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale din straturi subțiri, biocomparabile, sub formă de monostraturi sau multistraturi, folosite pentru acoperirea aliajelor cu memoria formei de tip NiTi și NiTiNb, din care sunt realizate implanturile sau dispozitive utilizate în chirurgie. Materialele conform invenției sunt realizate din straturi subțiri, individuale, alternate, fie de ZrN și TiN, fie de ZrN și TiAlN, fie de ZrON și TiON, fie de ZrON și TiAlON, cu grosimile perechilor de straturi subțiri cuprinse între 5 și 400 nm, cu grosimi totale cuprinse între 0,6 și 4 μm, raportul grosimilor straturilor individuale (ZrN)/(TiN) și (ZrN)/(TiAlN) cuprins între 0,25 și 4, și, respectiv, (ZrON)/(TiON) și

(ZrON)/(TiAlON) cuprins între 1 și 4, cu un raport Al/Ti în straturile de TiAlN și TiAlON cuprins între 0,4 și 1, și cu un raport O/N în straturile de ZrON, TiON și TiAlON cuprins între 1 și 4, cantitatea de ioni eliberată în soluție corozivă Ringer fiind mai mică de 50 μg/cm<sup>2</sup>, iar în soluție corozivă Carter-Brugirard fiind mai mică de 40 μg/cm<sup>2</sup>, vitezele de corозиune fiind mai mici de 0,5 x 10<sup>-3</sup> mm/an, iar factorul de viabilitate celulară fiind mai mare de 65% la testul de citotoxicitate.

Revendicări: 4



# RO 123356 B1

1 Inventția se referă la materiale din straturi subțiri, biocompatibile, sub formă de  
2 monostraturi sau multistraturi, rezistente la coroziune, aderente la suportul pe care au fost  
3 depuse și care sunt utilizate pentru acoperirea aliajelor cu memoria formei, de tip NiTi și  
4 NiTiNb, utilizate pentru realizarea implanturilor și a dispozitivelor biomedicale utilizate în  
5 chirurgie.

6 Se cunosc o mare varietate de materiale cu memoria formei, însă în aplicațiile  
7 biomedicale cel mai frecvent sunt utilizate aliajele din grupa Ni-Ti, deoarece ele combină  
8 proprietăți mecanice bune cu cele de memoria formei. Dezavantajul acestor materiale constă  
9 în faptul că ele conțin o cantitate mare de nichel care induce un răspuns toxic și alergic în  
10 contact cu țesutul adiacent implantului. Cele mai mari probleme legate de utilizarea aliajelor  
11 cu memoria formei în aplicațiile biomedicale, ca de exemplu dispozitive ortodontice și  
12 cardiovasculare, pile endodontice, tije pentru coloana vertebrală, copci, stenturi, sunt  
13 datorate produșilor rezultați în urma coroziunii care dau reacții inflamatorii ca urmare a  
14 contactului cu pielea, cu celulele osteoblaste sau cu celulele mușchilor vasculari.

15 Prin aplicarea invenției se înlătură dezavantajele menționate prin aceea că materialul  
16 multistrat este constituit din straturi subțiri alternante de ZrN și TiN sau ZrN și TiAlN sau  
17 ZrON și TiON sau ZrON și TiAlON, având grosimile perechilor de straturi subțiri cuprinse  
18 între 5...400 nm și grosimile totale cuprinse între 0,6...4 μm, un raport al grosimii straturilor  
19 individuale ZrN/TiN și ZrN/TiAlN cuprins între 0,25 și 4 respectiv ZrON/TiON și ZrON/TiAlON  
20 cuprins între 1 și 4, un raport Al/Ti în straturile de TiAlN și TiAlON cuprins între 0,4 și 1 și un  
21 raport O/N în straturile ZrO, TiON și TiAlON cuprins între 1 și 4.

22 În vederea creșterii rezistenței la coroziune și a scăderii concentrației de nichel  
23 eliberată din aliajele cu memoria formei, s-au folosit diverse tehnologii de îmbunătățire a  
24 calității suprafețelor prin tratamente termice, termochimice sau depuneri de straturi subțiri,  
25 astfel încât proprietățile de memorie a formei să nu fie afectate.

26 Ca materiale de acoperire, alese pentru actuala invenție, s-au utilizat nitrura și  
27 oxinitrura de titan, nitrura și oxinitrura de aluminiu și titan, nitrura și oxinitrura de zirconiu,  
28 precum și combinații ale acestora. Inventția se referă la materiale biocompatibile monostrat  
29 de tip ZrON, TiON și TiAlON și la materiale biocompatibile multistrat de tip (ZrN)/(TiN),  
30 (ZrN)/(TiAlN), (ZrON)/(TiON) și (ZrON)/(TiAlON).

31 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția este realizarea unor straturi subțiri  
32 protectoare, sub formă de materiale mono și multistrat cu proprietăți biocompatibile,  
33 rezistente la coroziune și uzură, care determină creșterea duratei de viață a implanturilor din  
34 aliaje de tip TiNi și TiNiNb și scăderea cantității de ioni toxici eliberați comparativ cu  
35 implanturile neacoperite, fără a afecta proprietățile de memorie a formei ale acestora.

36 Proprietățile superioare ale materialelor mono și multistrat biocompatibile, care fac  
37 obiectul invenției, sunt generate de rezistența acestora la acțiunea corozivă a fluidelor din  
38 corpul uman, de utilizarea în compoziția materialului de acoperire a unor elemente care nu  
39 produc reacții adverse la eliberarea acestora în organismul uman.

40 Comparativ cu monostraturile, în cazul multistraturilor are loc o scădere a tensiunilor  
41 mecanice dezvoltate în materialul de acoperire datorită alternării straturilor individuale din  
42 structura depunerii.

43 Materialele multistrat de nitruri, conform invenției, sunt realizate din straturi subțiri  
44 individuale alternate, fie de ZrN și TiN, fie de ZrN și TiAlN, cu grosimi totale cuprinse între  
45 0,6 și 4 μm. Grosimile perechilor de straturi subțiri sunt cuprinse între 5 și 400 nm, având  
46 raportul grosimilor straturilor individuale (ZrN)/(TiN) și (ZrN)/(TiAlN) cuprins între 0,25 și 4.  
47 Straturile subțiri alternate de ZrN și TiN și TiAlN sunt cvasistoichiometrice ( $0,9 < N/Zr < 1,1$ ;  
 $0,9 < N/Ti < 1,1$ ;  $0,9 < N/(Ti+Al) < 1,1$ ) și cu un raport Al/Ti în straturile de TiAlN cuprins între 0,4

# RO 123356 B1

și 1. Materialele multistrat prezintă aderență ridicată la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 45...52 N. Materialele multistrat au microdurități cuprinse între 30...35 GPa, cantitatea de ioni eliberată în soluție corozivă Ringer la 37°C este <math> < 50 \mu\text{g}/\text{cm}^2 </math>, iar în soluție corozivă Carter-Brugirard la 37°C este <math> < 40 \mu\text{g}/\text{cm}^2 </math>, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil". Materialele multistrat prezintă o viteză de coroziune <math> < 0,5 \times 10^{-3} \text{ mm}/\text{an} </math>. Materialele multistrat de nitruri prezintă un factor de viabilitate celulară >65% la testul de citotoxicitate.	1
Materialele monostrat de oxinitrură, conform invenției, sunt realizate din straturi subțiri de ZrON, TiON și TiAlON, cu grosimi totale cuprinse între 0,6 și 4 μm. Stoichiometria straturilor subțiri de ZrON, TiON și TiAlON se apropie de cea a stratului ZrO <sub>2</sub> (1,8<(O+N)/Zr <2,2; 1,8<(O+N)/Ti <2,2; 1,8<(O+N)/(Ti+Al) <2,2) și cu un raport O/N în straturile de ZrON, TiON și TiAlON cuprins între 1 și 4 și cu un raport Al/Ti în straturile de TiAlON cuprins între 0,4 și 1. Materialele monostrat sunt aderente la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 16...32 N. Materialele monostrat au microdurități cuprinse între 16...20 GPa. Cantitatea de ioni eliberată în soluție corozivă Ringer la 37°C este <math> < 45 \mu\text{g}/\text{cm} </math>, iar în soluție corozivă Carter-Brugirard la 37°C este <math> < 80 \mu\text{g}/\text{cm}^2 </math>, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil". Materialele monostrat prezintă o viteză de coroziune <math> < 1 \times 10^{-3} \text{ mm}/\text{an} </math>. Materialele monostrat de oxinitruri prezintă un factor de viabilitate celulară >75% la testul de citotoxicitate.	3
Materialele multistrat de oxinitruri, conform invenției, sunt realizate din straturi subțiri individuale alternate, fie de ZrON și TiON, fie de ZrON și TiAlON, cu grosimi totale cuprinse între 0,6 și 4 μm. Grosimile perechilor de straturi subțiri sunt cuprinse între 5 și 400 μm, având raportul grosimilor straturilor individuale (ZrON)/(TiON) și (ZrON)/(TiAlON) cuprins între 1 și 4. Stoichiometria straturilor subțiri alternate de ZrON, TiON și TiAlON este aceeași cu cea a monostraturilor corespunzătoare de ZrON, TiON și, respectiv, TiAlON. Materialele multistrat prezintă aderență ridicată la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 30...35 N. Materialele multistrat au microdurități cuprinse între 22...26 GPa. Cantitatea de ioni eliberată în soluție corozivă Ringer la 37°C este <math> < 30 \mu\text{g}/\text{cm}^2 </math>, iar în soluție corozivă Carter-Brugirard la 37°C este <math> < 15 \mu\text{g}/\text{cm}^2 </math>, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil". Materialele multistrat prezintă o viteză de coroziune <math> < 1 \times 10^{-3} \text{ mm}/\text{an} </math>. Materialele multistrat de oxinitruri prezintă un factor de viabilitate celulară >80% la testul de citotoxicitate.	5
Materialele mono și multistrat biocompatibile pentru acoperirea implanturilor biomedicale din aliaje cu memoria formei, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:	7
- aderență ridicată la substrat;	9
- microduritate ridicată;	11
- proprietăți mecanice și tribologice stabile în timp;	13
- rugozitate scăzută;	15
- viteză mică de coroziune sub acțiunea agenților corozivi care se găsesc în corpul uman;	17
- cantitate scăzută de ioni eliberați în soluție fiziologică artificială Ringer și salivă artificială Carter-Brugirard;	19
- coeficient de uzură scăzut.	21
Materialele mono și multistrat din nitruri și oxinitruri, 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.	23
Se prezintă în continuare 3 exemple de realizare a materialului multistrat conform invenției.	25

# RO 123356 B1

1           **Exemplul 1.** Materialul este constituit din straturi alternate de ZrN, cu raportul  
N/Zr = 0,82, și TiN cu raportul N/Ti = 1,08. Materialul multistrat are o grosime totală de  
3   0,6 μm, având grosimea unei perechi ZrN/TiN de 20 nm, cu raportul grosimilor straturilor  
5   individuale (ZrN)/(TiN) de 1,1. Materialul multistrat prezintă aderență ridicată la substrat, forța  
7   normală critică la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 52 N. Materialul  
9   multistrat are microdurate de 32 GPa. Materialul multistrat prezintă viteze de coroziune de  
aproximativ  $0,5 \times 10^{-3}$  mm/an în soluție corozivă Ringer la 37°C, încadrându-se (conform  
ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil". Cantitatea de ioni eliberată în soluție  
corozivă Ringer este de aproximativ 46 μg/cm<sup>2</sup>.

Materialul multistrat de nitruri prezintă un factor de viabilitate celulară >68% la testul  
de citotoxicitate.

11           **Exemplul 2.** Materialul multistrat din nitruri este constituit din straturi alternate de  
13   ZrN, cu raportul N/Zr = 1,27, și TiAlN, cu raportul N/(Ti+Al) = 0,7 și cu raportul Al/Ti în stratul  
15   de TiAlN de 1,5. Materialul multistrat are o grosime totală de 3,9 μm, având grosimea unei  
17   perechi ZrN/TiAlN de 5,5 nm, cu raportul grosimilor straturilor individuale (ZrN)/(TiAlN) de  
19   2,7. Materialul multistrat prezintă aderență ridicată la substrat, forța normală critică la testul  
de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 48 N. Materialul multistrat are microdurate  
de 28,3 GPa. Materialul multistrat de nitruri prezintă viteze de coroziune de aproximativ  
0,4 x 10<sup>-3</sup> mm/an în soluție corozivă Ringer la 37°C, încadrându-se (conform ISO 8044) în  
clasa de rezistență "perfect stabil". Cantitatea de ioni eliberată în soluție corozivă Ringer este  
de aproximativ 41 μg/cm<sup>2</sup>. Materialul monostrat de oxinitruri prezintă un factor de viabilitate  
celulară >78% la testul de citotoxicitate.

23           **Exemplul 3.** Materialul multistrat din oxinitruri este constituit din straturi alternate de  
25   ZrON, cu raportul (O+N)/Zr = 1,61, și TiON, cu raportul (O+N)/Ti = 1,91 și cu raportul O/N în  
27   stratul de ZrON de 1,9 și în stratul de TiON de 2,5. Materialul multistrat are o grosime totală  
de 1,2 μm, având grosimea unei perechi ZrON/TiON de 400 nm, cu raportul grosimilor  
straturilor individuale (ZrON)/(TiON) de 3. Materialul multistrat (ZrON)/(TiON) este aderent  
la substrat, forța normală critică la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 30  
N și are o microdurate de 22 GPa. Materialul multistrat prezintă o viteză de coroziune de  
aproximativ  $0,2 \times 10^{-3}$  mm/an în soluție corozivă Ringer la 37°C, încadrându-se (conform ISO  
8044) în clasa de rezistență "perfect stabil". Cantitatea de ioni eliberată în soluție corozivă  
Ringer este de aproximativ 22 μg/cm<sup>2</sup>. Materialul multistrat de oxinitruri prezintă un factor de  
viabilitate celulară >81% la testul de citotoxicitate.

Materialul substratului din aliaj TiNiNb are o microdurate de aproximativ 5,6 GPa  
și prezintă o viteză de coroziune de aproximativ  $7 \times 10^{-3}$  mm/an în soluție corozivă Ringer la  
37°C, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "foarte stabil", iar cantitatea  
de ioni eliberată în soluție Ringer este de aproximativ 730 μg/cm<sup>2</sup>.

Materialurile mono și multistrat sunt obținute într-o plasmă reactivă care conține atomi  
și ioni de titan, aluminiu, zirconiu și azot, la presiuni cuprinse între  $1 \times 10^{-3}$  și  $5 \times 10^{-3}$  Pa, la  
temperaturi ale aliajului pe care se face depunerea cuprinse între 30...50°C, ceea ce nu  
determină modificări structurale ale acestuia, timpul de depunere fiind cuprins în intervalul  
dintre 60 și 90 min.

1. Material din straturi subțiri, biocompatibil, pentru acoperirea aliajelor cu memoria formei de tip NiTi și NiTiNb, sub formă de monostrat pe bază de oxinitruri de Zr și Ti sau multistrat pe bază de nitrură sau oxinitrură de Zr, Ti și Al, **caracterizat prin aceea că** este constituit din straturi subțiri alternante de ZrN și TiN sau ZrN și TiAlN sau ZrON și TiON sau ZrON și TiAlON, având grosimile perechilor de straturi subțiri cuprinse între 5 și 400 nm și grosimile totale cuprinse între 0,6 și 4 μm, un raport al grosimii straturilor individuale ZrN/TiN și ZrN/TiAlN cuprins între 0,25 și 4, respectiv ZrON/TiON și ZrON/TiAlON cuprins între 1 și 4, un raport Al/Ti în straturile de TiAlN și TiAlON cuprins între 0,4 și 1 și un raport O/N în straturile ZrO, TiON și TiAlON cuprins între 1 și 4.
2. Material din straturi subțiri, biocompatibil, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** este constituit sub formă multistrat din straturi subțiri alternante de ZrN și TiN sau ZrN și TiAlN, prezintă o cantitate de ioni eliberată în soluție corozivă Ringer <50 μg/cm<sup>2</sup>, iar în soluție corozivă Carter-Brugirard <40 μg/cm<sup>2</sup>, au viteze de coroziune <0,5x10<sup>-3</sup> mm/an și prezintă un factor de viabilitate celulară >65% la testul de citotoxicitate.
3. Material din straturi subțiri, biocompatibil, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** este constituit sub formă monostrat din straturi subțiri de ZrON, TiON și TiAlON, prezintă o cantitate de ioni eliberată în soluție corozivă Ringer <45 μg/cm<sup>2</sup>, iar în soluție corozivă Carter-Brugirard <80 μg/cm<sup>2</sup>, au viteze de coroziune <1x10<sup>-3</sup> mm/an și prezintă un factor de viabilitate celulară >75% la testul de citotoxicitate.
4. Material din straturi subțiri, biocompatibil, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** este constituit sub formă multistrat din straturi subțiri alternante de ZrON și TiON sau ZrON și TiAlON, prezintă o cantitate de ioni eliberată în soluție corozivă Ringer <25 μg/cm<sup>2</sup>, iar în soluție corozivă Carter-Brugirard <15 μg/cm, au viteze de coroziune <1x10<sup>-3</sup> mm/an și prezintă un factor de viabilitate celulară >80% la testul de citotoxicitate.

