



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00022**

(22) Data de depozit: **14/01/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2017** BOPI nr. **11/2017**

(41) Data publicării cererii:
30/01/2012 BOPI nr. **1/2012**

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

(72) Inventatori:
• **BRAIC VIOREL, STR.TELIȚA NR.4,
BL.66 B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,
RO;**
• **BRAIC MARIANA, 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;**
• **ZOIȚA CĂTĂLIN NICOLAE,
STR.FIZICIENILOR NR.14, BL.O 2, 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:
**US 4269899 A; JPH 09207006 (A);
JP 2009006426 (A)**

(54) **MATERIALE DIN STRATURI SUBȚIRI DE CARBONITRURI
PENTRU APLICAȚII BIOMEDICALE**



RO 127024 B1

1 Invenția se referă la un material multistrat din carbonitruți, realizat din straturi subțiri
biocompatibile, pe bază de compuși cuaternari din carbonitruți ale unor metale, pentru
3 aplicații biomedicale.

 În momentul de față, sunt cunoscute carbonitruți în sisteme cuaternare (TiAlCN,
5 TiZrCN, TiVCN, TiCrCN), care au fost extensiv analizate din punct de vedere al proprietăților
lor microchimice, microstructurale, mecanice și tribologice, fiind considerate ca având un
7 potențial aplicativ deosebit pentru acoperirea unor componente utilizate în industriile con-
structoare de mașini, chimică, electrotehnică, electronică, optică etc.

 În prezent implanturile medicale metalice sunt realizate din titan și aliaje ale sale, din
9 oțel inoxidabil austenitic și aliaje pe bază de CoCr. Pe fondul creșterii speranței de viață și
a duratei de viață activă a populației, apare necesitatea creșterii duratei medii de viață a
11 implanturilor în organismul uman, până la 20...40 de ani. Degradarea implanturilor medicale
este generată în principal de fenomenele de uzură și oboseală, precum și de respingerea
13 de către organism din cauza reacțiilor citotoxice.

 Este cunoscut, din documentul **US 4269899 A**, un material de acoperire din carbură,
15 nitruță și carbonitruță de Hf și Ti, cu minimum un strat de tip soluție solidă (Hf/Ti)CN, iar
documentul **JPH 09207006 (A)** prezintă un material de acoperire tip cermet, cu rezistență
17 la abraziune și bună aderență la suprafața piesei metalice, format din minimum o carboni-
trură, în particular: fază tip NbTaCN, cu particule liate cu o fază tip Co-Ni (revendicarea 1;
19 rezumat (PAJ)).

 De asemenea, documentul **JP 2009006426 (A)** prezintă un material de acoperire a
21 unei scule metalice, compus dintr-un strat de acoperire inferior, aderent la suprafața sculei
metalice, din carbonitruță tip TiZrCN, și un strat superior, din oxid de aluminiu.
23

 Problema pe care își propune să o rezolve invenția revendicată constă în creșterea
25 timpului de "viață" a implanturilor și a dispozitivelor medicale, prin acoperirea lor cu un
material biocompatibil rezistent la uzură și coroziune în mediile biologice din corpul uman.

 Materialul din carbonitruți cuaternare, conform invenției, rezolvă problema tehnică
27 menționată prin aceea că prezintă proprietăți biocompatibile superioare și rezistență sporită
la coroziune și uzură, fiind constituit din minimum un strat din carbonitruți cuaternare având
29 formula generală Me_1Me_2CN , unde Me_1 și Me_2 sunt metale diferite dintre Ti, Zr, Nb, Ta, Hf,
31 materialul sub formă de multistrat având formula generală Me_1Me_2CN/Me_3Me_4CN , unde Me_1 ,
 Me_2 , Me_3 și Me_4 sunt metale diferite dintre Ti, Zr, Nb, Ta și Hf, și fiind constituit din
33 8...120 straturi individuale alternate de carbonitruți de tipul menționat, având grosimi de
20...250 nm, cu raportul grosimilor individuale de 0,4...2 și cu o grosime totală a multistratului
35 de 1...4 μm .

 Performanțele superioare ale compușilor cuaternari care fac obiectul invenției sunt
37 determinate de formarea unor soluții solide în stare de echilibru, care prezintă structuri
nanocompozite cu granulație nanometrică (fină).

 Materialul biocompatibil, mono- și multistrat, pentru acoperirea implanturilor și a dis-
39 pozitivelor medicale, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- 41 - are aderență ridicată la substrat;
- prezintă microduritate ridicată;
- 43 - are rugozitate scăzută;
- nu modifică tipodimensiunea implanturilor sau a dispozitivelor medicale;
- 45 - are proprietăți mecanice și tribologice stabile în timp;
- este rezistent la acțiunea agenților corozivi care se găsesc în corpul uman;
- 47 - prezintă coeficient de uzură scăzut;
- este biocompatibil, neresorbabil.

RO 127024 B1

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 de titan, zirconiu, niobiu, tantal, hafniu, azot sau carbon, în funcție de natura materialelor depuse. Temperaturile substratului în timpul depunerii sunt cuprinse între 100 și 300°C, ceea ce nu determină modificări structurale sau dimensionale ale acestuia, timpul de depunere fiind cuprins între 90 și 120 min.	1 3 5
Invenția este prezentată pe larg în continuare.	7
Materialul conform invenției poate fi realizat fie monostrat, fie multistrat.	
Materialul, în forma tip monostrat, este realizat din compușii: TiZrCN, TiHfCN, TiTaCN, TiNbCN, ZrHfCN, ZrTaCN, ZrNbCN, TaHfCN, TaNbCN și NbHfCN, cu un interval larg de stoichiometrie ($0,9 \leq (C+N)/(Me_1 + Me_2) \leq 3$), cu un raport al concentrațiilor atomice ale elementelor C/N în strat cuprins între 0,5 și 2, cu o grosime totală a stratului cuprinsă între 1 și 4 μm.	9 11 13
Un exemplu de realizare a unui astfel de material monostrat este cel constituit dintr-un strat de ZrHfCN, cvasistoichiometric ($(C + N)/(Zr + Hf) = 0,94$), cu un raport al concentrațiilor atomice ale elementelor C/N în strat egal cu 1,8, cu o grosime totală a stratului de 2 μm.	15
Materialul monostrat, în altă variantă, este constituit dintr-un strat de ZrNbCN, supra-stoichiometric ($(C + N)/(Zr + Nb) = 2,9$), cu un raport al concentrațiilor atomice ale elementelor C/N în strat egal cu 1,1, cu o grosime totală a stratului de 3,2 μm.	17 19
Materialul tip multistrat, conform invenției, este format din 8...120 straturi individuale alternate de carbonitruri tip $(Me_1/Me_2)CN$ cu $(Me_1, Me_2) = Ti, Hf, Zr, Ta, Nb$, și $Me_1 \neq Me_2$, din 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.	21 23
Un exemplu de realizare a materialului multistrat conform invenției, obținut prin metoda de pulverizare magnetron, este format din 20 de straturi individuale alternate de TiZrCN și TiNbCN, cu o grosime a straturilor individuale de 140 nm, cu un raport al grosimilor straturilor individuale de 1:1 și cu o grosime totală a multistratului de 2,8 μm.	25 27
Materialul multistrat, în altă variantă, conform invenției, este obținut prin metoda arcului catodic, și este constituit din 80 de straturi individuale alternate de ZrNbCN și TaHfCN, cu grosimi ale straturilor individuale de 20 și, respectiv, 25 nm, cu un raport al grosimilor straturilor individuale de 0,8:1 și cu o grosime totală a multistratului de 3,6 μm.	29 31
Materialele, sub formă mono- și multistrat, sunt aderente la substrat, forțele normale critice măsurate la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 30...50 N, și au o microduritate cuprinsă între 18 și 32 GPa. Materialele au o rugozitate medie <10 nm. Materialele prezintă la testul de toxicitate o valoare a factorului de viabilitate celulară în domeniul 90...95%.	33 35 37

RO 127024 B1

Revendicări

1

3

1. Material de acoperire multistrat din carbonitruri, pentru aplicații biomedicale, realizat pe bază de compuși cuaternari din carbonitruri tip $(Me_1/Me_2)CN$ cu $Me_1 \neq Me_2$, **caracterizat prin aceea că** este compus din 8...120 straturi individuale alternate de carbonitruri tip $(Me_1/Me_2)CN$ cu $(Me_1, Me_2) = Ti, Hf, Zr, Ta, Nb$, având grosimi de 20...250 nm, cu raportul grosimilor individuale de 0,4...2 și cu o grosime totală a multistratului de 1...4 μm .

5

7

9

2. Material de acoperire multistrat, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** prezintă o bună aderență la substrat, corespondentă unei forțe normale critice, măsurată la testul de aderență prin zgâriere, de 30...50 N, și are o microduritate de 18...32 GPa, o rugozitate medie sub 10 nm și o valoare a factorului de viabilitate celulară la testul de toxicitate de 90...95%.

11



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la: Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 551/2017