



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00022

(22) Data de depozit: 14.01.2010

(41) Data publicării cererii:  
30.01.2012 BOPI nr. 1/2012

(71) Solicitant:  
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE  
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU  
OPTOELECTRONICĂ -INOE 2000,  
STR.ATOMIȘTILOR NR.409, C.P. MG 5,  
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

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

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale din straturi subțiri biocompatibile, sub formă de mono și multistrat, pe bază de compuși cuaternari din carbonitruiri ai unor metale de tranziție biocompatibile, cum sunt Ti, Zr, Nb, Ta sau Hf, folosite pentru aplicații biomedicale obișnuite, printr-o metodă de depunere din fază fizică de vapori, prin pulverizare magnetron sau arc catodic, într-o plasmă reactivă care poate conține atomi și ioni de titan, zirconiu, niobiu, tantal, hafniu, azot sau carbon, în funcție de natura materialelor depuse. Materialele conform invenției sunt realizate din compușii TiZrCN, TiHfCN, TiTaCN, TiNbCN, ZrHfCN, ZrTaCN, ZrNbCN, TaHfCN, TaNbCN și NbHfCN, cu un interval larg de stoichiometrie  $0,9 \leq (C+N)/(M_1+M_2) \leq 3$ , cu un raport al concentrațiilor atomice ale elementelor C/N în strat cuprins între 0,5...2, cu grosimea totală a stratului

cuprinsă între 1...4  $\mu\text{m}$ , materialele multistrat fiind formate din 8...120 straturi individuale alternate de TiZrCN, TiHfCN, TiTaCN, TiNbCN, ZrHfCN, ZrTaCN, ZrNbCN, TaHfCN, TaNbCN sau NbHfCN, cu grosimi cuprinse între 20...250 nm, cu raportul grosimilor straturilor individuale cuprins între 0,4...2 și cu o grosime totală a multistratului cuprinsă între 1...4  $\mu\text{m}$ , aderente la substrat, forțele normale critice, măsurate la testul de aderență prin zgâriere, fiind de 30...50 N, și au o microduritate cuprinsă între 18...32 GPa, prezentând o rugozitate medie mai mică de 10 nm și o valoare a factorului de viabilitate celulară cuprinsă între 90...95% la testul de toxicitate.

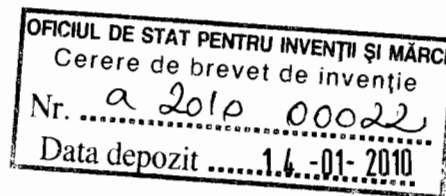
Revendicări: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



## MATERIALE DIN STRATURI SUBȚIRI DE CARBONITRURI PENTRU APLICAȚII BIOMEDICALE

### DESCRIERE



Invenția se referă la materiale din straturi subțiri biocompatibile, sub formă de mono și multistrat, pe bază de compuși cuaternari din carbonitruiri a unor metale de tranziție biocompatibile (Ti, Zr, Nb, Ta, Hf), pentru aplicații biomedicale.

În momentul de față, sunt cunoscute carbonitruiri în sisteme cuaternare (TiAlCN, 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 potențial aplicativ deosebit pentru acoperirea unor componente utilizate în industriile constructoare de mașini, chimică, electrotehnică, electronică, optică, etc. Performanțele superioare ale compușilor cuaternari care fac obiectul invenției sunt determinate de formarea unor soluții solide în stare de echilibru care prezintă structuri nanocompozite cu granulație nanometrică (fină). În ceea ce privește aplicațiile biomedicale ale acestor materiale, se poate spune că sunt o noutate atât pe plan național cât și pe plan internațional.

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

Problema pe care își propune să o rezolve invenția revendicată constă în creșterea timpului de viață a implanturilor și a dispozitivelor medicale 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 și rezistență sporită la coroziune și uzura, fiind constituite din carbonitruiri cuaternare sub formă fie de monostrat, având formula generală  $Me_1Me_2CN$ , unde  $Me_1$  și  $Me_2$  sunt metale diferite

dintre Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, fie 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.

Materialul biocompatibil, mono și multistrat, pentru acoperirea implanturilor și a dispozitivelor medicale, 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;
- rezistent la acțiunea agenților corozivi care se găsesc în corpul uman;
- coeficient de uzura scăzut;
- biocompatibil, neresorbabil.

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, funcție de natura materialelor depuse. Temperaturile substratului pe care se face depunerea sunt cuprinse între  $100^\circ$  și  $300^\circ$  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 monostrat, conform invenției, sunt realizate 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 - 2, cu o grosime totală a stratului cuprinsă între 1 și 4  $\mu\text{m}$ .

Un exemplu de realizare a materialului 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  $\mu\text{m}$ .

Materialul monostrat, în alta varianta, este constituit dintr-un strat de ZrNbCN, suprastoichiometric ( $((C+N)/(Zr+Nb)=2,9)$ ), 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  $\mu\text{m}$ .

Materialele multistrat, conform invenției, sunt formate din 8 – 120 straturi individuale alternate de 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 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.

Materialul multistrat, în altă variantă, este constituit, conform invenției, obținut prin metoda arcului catodic, este format 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.

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 – 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%.

**MATERIALE DIN STRATURI SUBȚIRI DE CARBONITRURI PENTRU  
APLICAȚII BIOMEDICALE**

REVENDICĂRI

1. Materiale de acoperire monostrat, pe baza de compuși cuaternari din carbonitruri, **caracterizate prin aceea că** sunt de tipul 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 - 2, cu o grosime totală a stratului cuprinsă între 1 și 4  $\mu\text{m}$ .
2. Materiale de acoperire multistrat, pe bază de compuși cuaternari din carbonitruri, **caracterizate prin aceea că** sunt formate din 8 – 120 straturi individuale alternate de TiZrCN, TiHfCN, TiTaCN, TiNbCN, ZrHfCN, ZrTaCN, ZrNbCN, TaHfCN, TaNbCN și 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  $\mu\text{m}$ .
3. Materialele mono și 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 30 – 50 N și au o microdurate 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 90 – 95%.