



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01212**

(22) Data de depozit: **24/11/2011**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/07/2016** BOPI nr. **7/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/07/2013 BOPI nr. **7/2013**

(73) Titular:
• **INSTITUTUL NAȚIONAL
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;**
• **BĂLĂCEANU MIHAI, DRUMUL TABEREI
NR.90, BL.C 8, SC.F, ET.9, AP.236,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BRAIC VIOREL, STR.TELIȚA NR.4, BL.66
B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **KISS ADRIAN EMIL, STR.FIZICIENILOR
NR.12, BL.N1, AP.5, MĂGURELE, IF, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
**JPS 62278266 (A); JPS 63286550 (A);
JPH 0796407 (A)**

(54) **MATERIAL DE ACOPERIRE MULTISTRAT BIOCOMPATIBIL,
PENTRU IMPLANTURI ORTOPEDICE**



1 Invenția se referă la un material din straturi subțiri biocompatibile, sub formă de multi-
2 strat, pe bază de straturi alternate de nitruri sau carburi și carbonitruri cuaternare ale unor
3 metale de tranziție biocompatibile (Ti, Zr, Nb, Ta, Hf), pentru aplicații biomedicale.

4 Acoperirea cu straturi subțiri biocompatibile, rezistente la uzură și coroziune, este una
5 dintre cele mai utilizate metode de îmbunătățire a caracteristicilor implanturilor și a instru-
6 mentarului medical. La ora actuală se cunosc foarte multe tipuri de straturi subțiri care au
7 caracteristici mecanice, tribologice și anticorozive superioare, însă cerințele de biocompa-
8 tibilitate specifice limitează numărul celor utilizabile în aplicații biomedicale.

9 Cele mai utilizate straturi subțiri protective sunt compuși de tip nitrură, carbură sau
10 oxid, în care elementul metalic din compus aparține uneia dintre grupele a IV-a, a V-a sau
11 a VI-a ale sistemului periodic. În cazul straturilor biocompatibile, elementele metalice pot fi:
12 Ti, Zr, Hf, Nb sau Ta. Acoperirile dure protective, utilizate în mod curent în aplicații biomedice-
13 cale, cuprind compuși binari sub formă de nitruri sau carburi ale metalelor de tranziție (TiN,
14 ZrN, NbN, HfN, TaN, TiC, TaC). Compușii ternari de nitruri (TiAlN, TiZrN, TiNbN, TaZrN,
15 NbZrN) au fost introduși mai recent în aplicațiile biologice, fiind foarte puține studii *in vivo*
16 realizate pe aceste tipuri de straturi. Carboniturile în sistem cuaternar de tipul TiAlCN sau
17 TiCrCN au fost analizate începând cu anul 2003, dar în domenii diferite de cele medicale,
18 ca, de exemplu, pentru acoperirea unor componente din industria constructoare de mașini,
19 a sculelor așchietoare, a rulmenților etc. Până în prezent, în aplicațiile biomedicale au fost
20 investigate ca posibile straturi cu proprietăți biocompatibile doar cele ternare de carbonitruri
21 de titan (TiCN) sau zirconiu (ZrCN).

22 În momentul de față, implanturile ortopedice sunt realizate din titan și aliajele sale,
23 oțel inoxidabil austenitic și aliaje pe bază de CoCr, datorită unui complex de avantaje pe care
24 le prezintă aceste materiale, dintre care enumerăm rezistența mecanică, rezistența la coro-
25 ziune și, în special, rezistența la uzare, care compensează un modul de elasticitate cu
26 valoare mare comparativ cu cel al țesutului osos. Una dintre problemele curente, care nu și-a
27 găsit încă o rezolvare, o constituie faptul că într-un timp relativ scurt, de 10...15 ani, implan-
28 turile utilizate actualmente își pierd funcționalitatea, din cauza fenomenelor de uzare care
29 apar la interfața metal-polietilenă și care conduc la generarea unor particule de polietilenă
30 și, uneori, chiar de particule metalice. În această situație este necesară reprotizarea, prin
31 realizarea unei intervenții chirurgicale de revizie. De asemenea, în ultimii ani, speranța de
32 viață a populației active a crescut, apărând astfel necesitatea creșterii duratei medii de viață
33 a implanturilor în organismul uman până la 20...40 ani.

34 Este cunoscut, din documentul **JPS 62278266 (A)**, un material compozit tip cermet
35 de acoperire a unui substrat metalic, format dintr-o carbonitură dublă a unui metal din grupa
36 a IV-a, a V-a sau și a VI-a, cu raportul între metale și nemetale de 0,8...1,07, și o nitrură sau
37 o carbonitură simplă de Ti în strat de acoperire, cu grosimea stratului de 1...15 μm, iar
38 documentul **JPS 63286550 (A)** prezintă un material de acoperire format dintr-o carbură de
39 Ti sau W și o carbonitură dublă, din Hf, Zr, Nb sau și Ta.

40 De asemenea, documentul **JPH 0796407 (A)** prezintă un material compozit de aco-
41 perire, pentru o unealtă de tăiere, format dintr-o fază dispersă a unui amestec de carbură,
42 nitrură, carbonitură și dublă carbonitură a unui metal din grupa titanului și a unui metal din
43 grupa fierului.

44 Problema pe care își propune să o rezolve invenția revendicată constă în creșterea
45 timpului de viață a implanturilor ortopedice, prin realizarea unui material biocompatibil adec-
46 vat, rezistent la uzură și coroziune în mediile biologice din corpul uman, de acoperire a
47 acestora.

RO 128641 B1

Materialul de acoperire conform invenției rezolvă problema tehnică menționată prin aceea că prezintă proprietăți biocompatibile superioare, având totodată o bună aderență la substrat, tensiuni interne reduse și rezistență sporită la coroziune și uzură, fiind constituit din nitruuri sau carburi binare și carbonitruuri cuaternare sub formă de multistrat, având formula generală Me_1N/Me_2Me_3CN sau Me_1C/Me_2Me_3CN , unde Me_1 , Me_2 și Me_3 sunt metale diferite, din seria Ti, Zr, Nb, Ta și Hf. Performanțele superioare ale materialelor multistrat care fac obiectul invenției sunt determinate de formarea unor soluții solide în stare de echilibru în straturile cuaternare, componente ale multistratului, care prezintă structuri nanocompozite cu granulație nanometrică. Aceste materiale multistrat sunt o noutate atât pe plan național, cât și pe plan internațional.

Materialul biocompatibil multistrat, pentru acoperirea implanturilor ortopedice, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

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

Invenția este prezentată pe larg în continuare.

Conform invenției, materialul are formula generală Me_1N/Me_2Me_3CN sau Me_1C/Me_2Me_3CN , unde Me_1 , Me_2 și Me_3 sunt metale diferite din seria Ti, Zr, Nb, Ta și Hf.

Materialul conform invenției este obținut printr-o metodă de depunere din fază fizică de vapori (pulverizare magnetron, arc catodic) într-o plasmă reactivă care conține atomi și ioni ai unor elemente precum titanul, zirconiu, niobiul, tantalul, hafniul, azotul sau carbonul, în funcție de natura straturilor depuse. Temperaturile substratului pe care se face depunerea sunt cuprinse între 100° și $300^\circ C$, ceea ce nu determină modificări structurale ale acestuia, timpul de depunere fiind cuprins între 90 și 120 min.

Materialul multistrat, conform invenției, obținut prin metoda menționată, este format din 4...1000 straturi individuale alternate de TiN, ZrN, NbN, TaN, HfN sau TiC, ZrC, NbC, TaC, HfC și 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 .

Într-un exemplu particular de realizare a materialului multistrat conform invenției, obținut prin metoda de pulverizare magnetron, acesta este format din 30 de straturi individuale alternate de NbN și ZrNbCN, cu o grosime a straturilor individuale de 120 nm, cu un raport al grosimilor straturilor individuale de 1:1 și cu o grosime totală a multistratului de 3,6 μm .

Materialul multistrat, în altă variantă, este obținut conform invenției, prin metoda arcului catodic, fiind format din 100 de straturi individuale alternate de HfC și TaHfCN, cu grosimi ale straturilor individuale de 25 și, respectiv, 15 nm, cu un raport al grosimilor straturilor individuale de 1,6:1 și cu o grosime totală a multistratului de 4 μm .

Materialul sub formă multistrat este aderent la substrat, forțele normale critice măsurate la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 28...52 N, și are o microduritate cuprinsă în intervalul 18...32 GPa. Materialul are o rugozitate medie <10 nm, și prezintă, la testul de toxicitate, o valoare a factorului de viabilitate celulară în domeniul 87...96%.

Revendicări

1

3

1. Material de acoperire multistrat biocompatibil, pentru implanturi ortopedice, având în compoziție o carbonitrură dublă a unui metal din grupa a IV-a sau/și a V-a, aderentă la un substrat metalic, și o nitrură a unui metal, **caracterizat prin aceea că** este format din 4...1000 straturi individuale alternate de nitruri binare tip: TiN, ZrN, NbN, TaN sau HfN și carbonitruri cuaternare de tip: 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, iar grosimea totală a multistratului fiind între 1 și 4 μm.

11

13

2. Material de acoperire multistrat biocompatibil, pentru implanturi ortopedice, având în compoziție o carbonitrură dublă a unui metal din grupa a IV-a sau/și a V-a, aderentă la un substrat metalic, și o carbură a unui metal, **caracterizat prin aceea că** este format din 4...1000 straturi individuale alternate de carburi binare tip: TiC, ZrC, NbC, TaC sau HfC și carbonitruri cuaternare de tip: 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, iar grosimea totală a multistratului fiind între 1 și 4 μm.

15

17

19

21

23

3. Material de acoperire, conform revendicării 1 sau 2, **caracterizat prin aceea că** are o aderență la substrat corespunzătoare unei forțe normale critice, măsurată la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test"), de 28...52 N, și o microduritate cuprinsă în intervalul 18...32 GPa, o rugozitate medie <10 nm, și prezintă, la testul de toxicitate, o valoare a factorului de viabilitate celulară în domeniul 87...96%.

