



(12)

## CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00754**

(22) Data de depozit: **18.10.2013**

(41) Data publicării cererii:  
**30.04.2015** BOPI nr. **4/2015**

(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;**  
• **PĂRĂU ANCA CONSTANTINA,  
STR. ISSACCEI NR. 15A, BL. 15A-15B,  
SC.A, AP. 9, TULCEA, TL, RO**

(54) **MATERIALE BIOCOMPATIBILE PE BAZĂ DE CARBURI ALE  
ALIAJELOR CU ÎNALTĂ ENTROPIE PENTRU ACOPERIREA  
CUPLURILOR MOBILE ALE ENDOPROTEZELOR  
ARTICULARE ȘI INSTRUMENTARULUI MEDICAL**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la niște materiale realizate din straturi subțiri biocompatibile, depuse sub formă de monostraturi aderente la substrat, rezistente la coroziune, cu rată de uzură scăzută, care sunt utilizate pentru acoperirea cuplului mobil al endoprotezelor articulare metalice, precum și a instrumentarului și dispozitivelor medicale. Materialele conform invenției sunt constituite din carburi ale aliajelor cu înaltă entropie, descrise prin formula generală  $(E_1E_2...E_5)_C$ , unde  $E_1...E_4$  sunt elemente metalice din seria Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, iar elementul  $E_5$  este Si, în concentrații atomice  $c_{E_i}$  aproximativ egale, cu compoziție cvasistoichiometrică  $0,9 < c_C / (\sum_{i=1}^5 c_{E_i}) \leq 1,1$ ,

stratul depus având următoarele caracteristici: grosime totală cuprinsă în intervalul 2...4  $\mu\text{m}$ , rugozitate medie  $< 10 \text{ nm}$ , o microduritate cuprinsă în intervalul 22...31 GPa, forțele normale critice măsurate la testul de aderență prin zgâriere au valori cuprinse între 38...48 N, prezintă în soluție Ringer la 37°C un coeficient de frecare  $< 0,2$ , au o rată de uzare  $\leq 4 \times 10^{-7} \text{ mm}^3 \text{ N}^{-1} \text{ m}^{-1}$ , viteze de coroziune  $\leq 6 \times 10^{-4} \text{ mm/an}$  și prezintă la testul de toxicitate o valoare a factorului de viabilitate celulară cuprinsă în intervalul 88...96%.

Revendicări: 5

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, 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 BIOCOMPATIBILE PE BAZA DE CARBURI ALE ALIAJELOR CU ÎNALTĂ ENTROPIE PENTRU ACOPERIREA CUPLURILOR MOBILE ALE ENDOPROTEZELOR ARTICULARE SI INSTRUMENTARULUI MEDICAL**

Invenția se referă la materiale din straturi subțiri biocompatibile, sub formă de monostraturi, rezistente la coroziune, cu rată de uzare scăzută, aderente la suportul pe care au fost depuse, care sunt utilizate pentru acoperirea cuplului mobil al endoprotezelor articulare metalice, precum și a instrumentarului și dispozitivelor medicale.

În prezent componentele metalice ale endoprotezelor articulare sunt realizate din oțel inoxidabil austenitic, titan și aliaje pe baza de titan, precum și aliaje de tip Co-Cr. Chiar dacă primele aliaje metalice enumerate prezintă o biocompatibilitate mai bună comparativ cu aliajele de tip Co-Cr, acestea sunt preferate în utilizare deoarece prezintă rezistență mecanică, rezistență crescută la coroziune și uzare, chiar dacă modulul de elasticitate rămâne mult diferit de cel al țesutului osos [1]. Dezavantajul acestor aliaje metalice este legat de media lor de viață în organism, care este limitată la aproximativ 10-15 ani, valoare inferioară nevoilor actuale în care au crescut atât speranța de viață cât și numărul de persoane tinere protezate în urma accidentărilor. Principalele probleme care au fost observate sunt generate de degradarea implanturilor medicale datorită tribocoroziunii, definită ca un fenomen complex de uzare creată de mișcarea relativă a cuplului endoprotezelor articulare în mediul coroziv al fluidelor corporale [2]. Acest fenomen de tribocoroziune [3] determină respingerea de către organism a implanturilor ca urmare a reacțiilor cito-toxice declanșate de producția rezultați în urma coroziunii și uzării.

În cazul instrumentarului medical, principala problemă o reprezintă păstrarea proprietăților suprafețelor dure ale acestuia după cicluri repetate de spălare și sterilizare, coroziunea fiind principala cauză de degradare.

În prezent endoprotezele articulare au cupluri mobile realizate din metal-polietilenă, metal-metal sau ceramică-ceramică. În cazul cuplurilor metal-polietilenă pierderea funcționalității se datorează fenomenelor de uzare care apar la interfața metal-polietilenă și care conduc la apariția unor particule de polietilenă de mari dimensiuni, fiind necesară reprotizarea. În cazul cuplurilor metal-metal, fenomenele de tribocoroziune generate de asocierea frecării în prezența fluidului sinovial, duc la deteriorarea suprafețelor metalice, la generarea de particule de

metal și apariția fenomenelor inflamatorii, care impun reprotizarea. Cuplurile ceramică-ceramică, cele de zirconia fiind mai cunoscute, sunt mai puțin folosite, datorită fragilității materialului ceramic și rezistenței mai reduse la șocuri mecanice, precum și uzurii care generează cu rată relativ crescută particule ce provoacă un răspuns inflamator din partea țesuturilor înconjurătoare [4]. Astfel uzura implanturilor a fost identificată ca fiind cauza principală în insuccesele raportate în chirurgia implanturilor artificiale [5].

Pentru creșterea timpului de viață a implanturilor și instrumentarului medical sunt folosite în prezent diverse tehnologii care vizează îmbunătățirea calității suprafețelor prin tratamente termice, termochimice sau depuneri de straturi subțiri.

Problema pe care o rezolvă această invenție este realizarea unor straturi subțiri protectoare, sub formă de materiale monostrat cu proprietăți biocompatibile, rezistente la tribocoroziune, care determină creșterea duratei de viață a cuplurilor mobile ale endoprotezelor articulare realizate din aliaje metalice și scăderea cantității de ioni toxici eliberați, comparativ cu cuplurile mobile neacoperite. Proprietățile superioare ale materialelor monostrat biocompatibile, care fac obiectul invenției, sunt generate de rezistența superioară a acestora la acțiunea corozivă a fluidelor din corpul uman.

Materialele straturi subțiri monostrat, conform invenției, rezolvă problema tehnică menționată prin aceea că prezintă rezistență sporită la tribocoroziune și proprietăți biocompatibile superioare, fiind constituite din carburi cvasistoichiometrice ale aliajelor cu înaltă entropie, descrise prin formula generală  $(E_1E_2\dots E_5)C$ , unde  $E_1\dots E_4$  sunt elemente metalice din seria - Ti, Zr, Nb, Ta sau Hf, iar elementul  $E_5$  este Si, toate elementele  $E_i$  aflându-se în concentrații atomice  $c_{E_i}$  aproximativ egale ( $0,9 \leq c_C / (\sum_{i=1}^5 c_{E_i}) \leq 1,1$ ), în acord cu definiția aliajelor cu înaltă entropie [6].

Materialul biocompatibil monostrat pentru acoperirea cuplurilor mobile ale endoprotezelor articulare, conform invenției, prezintă următoarele avantaje: nu modifică tipodimensiunea endoprotezelor articulare; este inert chimic și biologic; este biocompatibil și neresorbabil; are proprietăți mecanice și tribologice stabile în timp; este rezistent la acțiunea fluidelor biologice; are coeficient de frecare și rată de uzare scăzute în fluide biologice; are aderență ridicată la metalul substrat; are microduritate ridicată și rugozitate scăzută.

Materialele biocompatibile monostrat, 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 care conține atomi și ioni metalici și nemetalici de carbon și siliciu. Temperaturile substratului metalic 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.

Un exemplu de realizare a materialului monostrat este cel constituit dintr-un strat de (TiZrNbSiTa)C, cvasistoichiometric -  $c_C/(c_{Ti}+c_{Zr}+c_{Nb}+c_{Si}+c_{Ta})=1,05$ , cu o grosime totală a stratului de 3 μm, prezentând o forță normală critică măsurată la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") de 45 N, o microduritate de 25 GPa, un factor de viabilitate celulară de 92% la testul de toxicitate, o rugozitate medie de 7 nm, prezintă în soluție Ringer la 37°C un coeficient de frecare de 0,12, o rată de uzare de  $1,5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ , precum și o viteză de coroziune de aproximativ  $2 \times 10^{-4} \text{ mm/an}$ , încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil".

Materialul monostrat, în altă variantă, este constituit dintr-un strat de (TiSiNbHfTa)C, cvasistoichiometric -  $c_C/(c_{Ti}+c_{Si}+c_{Nb}+c_{Hf}+c_{Ta})=0,95$ , cu o grosime totală a stratului de 4 μm, prezentând o forță normală critică măsurată la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") de 40 N, o microduritate de 31 GPa, un factor de viabilitate celulară de 90% la testul de toxicitate, o rugozitate medie de 9 nm, prezintă în soluție Ringer la 37°C un coeficient de frecare de 0,14, o rată de uzare de  $0,5 \times 10^{-7} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ , precum și o viteză de coroziune de aproximativ  $5 \times 10^{-4} \text{ mm/an}$ , încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil".

Materialele monostrat sunt aderente la substrat, forțele normale critice măsurate la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 38 – 48 N și prezintă o microduritate cuprinsă între 22 – 31 GPa. Materialele au o grosime cuprinsă în intervalul 2 – 4 μm și o rugozitate medie mai mică de 10 nm. Materialele prezintă în soluție Ringer la 37°C un coeficient de frecare  $< 0,2$  și o rată de uzare  $\leq 4 \times 10^{-7} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$ , precum și viteze de coroziune  $\leq 6 \times 10^{-4} \text{ mm/an}$ , 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 88 și 96%.



**MATERIALE BIOCOMPATIBILE PE BAZA DE CARBURI ALE ALIAJELOR CU ÎNALTĂ ENTROPIE PENTRU ACOPERIREA CUPLURILOR MOBILE ALE ENDOPROTEZELOR ARTICULARE SI INSTRUMENTARULUI MEDICAL**

**REVENDICARI**

1. Materiale de acoperire monostrat **caracterizate prin aceea că** reprezintă carburi ale aliajelor cu înaltă entropie, descrise prin formula generală  $(E_1E_2\dots E_5)C$ , unde  $E_1\dots E_4$  sunt elemente metalice din seria - Ti, Zr, Nb, Ta, Hf, iar elementul  $E_5$  este Si, în concentrații atomice  $c_{E_i}$  aproximativ egale, cu compoziție cvasistoechiometrică -  $0,9 \leq c_C / (\sum_{i=1}^n c_{E_i}) \leq 1,1$ .
2. Materiale monostrat, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** au o grosime totală a stratului cuprinsă între 2 și 4  $\mu\text{m}$  și o rugozitate medie mai mică de 10 nm.
3. Materiale monostrat, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** prezintă o microduritate cuprinsă între 22– 31 GPa și sunt aderente la substrat, forțele normale critice măsurate la testul de aderență prin zgâriere (“scratch test”) fiind de 38 – 48 N.
4. Materiale monostrat, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** prezintă în soluție Ringer la 37°C un coeficient de frecare  $< 0,2$ , o rată de uzare  $\leq 4 \times 10^{-7} \text{ mm}^3\text{N}^{-1}\text{m}^{-1}$  și viteze de coroziune  $\leq 6 \times 10^{-4} \text{ mm/an}$ .
5. Materiale monostrat, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** prezintă la testul de toxicitate o valoare a factorului de viabilitate celulară cuprinsă între 88 și 96%.

