



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2017 00731**

(22) Data de depozit: **26/09/2017**

(41) Data publicării cererii:
29/03/2019 BOPI nr. **3/2019**

(71) Solicitant:
• **INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ
"ILIE MURGULESCU",
SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR. 202,
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:
• **VASILESCU ECATERINA-VALERICA,
STR. LOTRIOARA NR. 5, BL. V31, SC. C,
AP. 114, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**

• **CALDERON MORENO JOSE MARIA,
STR. CRÂNGULUI NR. 9-11, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **VASILESCU CORA, STR. LOTRIOARA
NR. 5, BL. V31, SC. C, AP. 113, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **DROB SILVIU IULIAN,
STR. RÂUL DOAMNEI NR.5, BL.C4, SC.D,
AP.140, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **IONIȚĂ MIOARA DANIELA, STR. JIULUI
NR. 6, BL. 6, SC. B, AP. 2, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;**
• **ANDREI STOIAN BOGDAN,
ALEEA ELIE RADU NR.1, BL.A2, SC.A, ET.1,
AP.5, PITEȘTI, AG, RO**

(54) **METODĂ DE ÎMBUNĂTĂȚIRE A PROPRIETĂȚILOR
SUPRAFEȚEI ALIAJULUI DE 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag
PRIN DEPUNEREA DE MICROSTRUCTURI DE Ag**

(57) Rezumat:

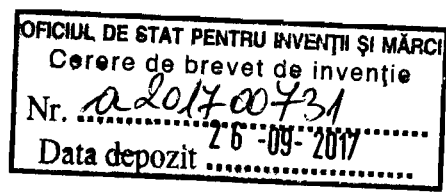
Invenția se referă la un procedeu de depunere electrochimică a unui strat de microparticule de Ag pe suprafața aliajului 73Ti - 20Zr - 5Ta - 2Ag, aliajul fiind utilizat în domeniul medical, pentru obținerea implanturilor metalice cu rezistență crescută la coroziune, biocompatibilitate crescută și rugozitate scăzută. Procedeu conform invenției are următoarele etape: curățarea discurilor metalice din aliaj 73Ti - 20Zr - 5Ta - 2Ag, utilizate ca electrozi, prin șmirgheluire cu hârtie abrazivă cu granulația de 1200, pentru îndepărtarea stratului de oxid nativ de pe suprafața acestora, curățarea discurilor cu apă și etanol timp de 10 min fiecare, în baia de ultrasonicare, tratarea suprafeței discurilor prin imersie într-o soluție de 10^{-1} M Triton X-100 și fără a permite uscarea discurilor; o soluție apoasă cu un conținut de 2,5% nanosfere de polistiren cu diametrul de 100 nm a fost așezată pe suprafața acestora prin tehnica spin coating la 3200 rot/min, după împrăștierea uniformă a soluției cu nanosfere de polistiren discurile

au fost uscate la temperatura ambiantă; se prepară un electrolit cu următoarea compoziție: 0,5 mM AgNO_3 și 50 mM NaNO_3 , din care se vor obține nanoparticulele de Ag, pentru depunerea electrochimică fiind utilizat un sistem de trei electrozi: electrodul de lucru, format din discurile metalice acoperite cu nanosfere de polistiren, electrodul de referință, din Ag/AgCl, și electrodul auxiliar din platină, metoda electrochimică folosită fiind depunerea prin potențial pulsant cu un potențial aplicat de 350 mV vs. Ag/AgCl, cu 250 de pulsuri, pe durata totală experimentală de 10 s folosindu-se un potențostat Autolab 302N, după depunerea electrochimică discurile metalice fiind imersate în toluen timp de 2 h, pentru îndepărtarea nanosferelor de polistiren, iar în final probele sunt spălate cu apă deionizată și lăsate să se usuce la temperatura camerei.

Revendicări: 1
Figuri: 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).





DESCRIERE

Metoda de imbunatatire a proprietatilor suprafetei aliajui de 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag prin depunerea de microstructuri de Ag

Domeniul tehnic la care se referă invenția

Inventia apartine domeniului tehnic al implanturilor metalice si se refera la imbunatatirea proprietatilor suprafetei (rugozitate, umectabilitate si rezistenta la coroziune). Invenția se referă la obtinerea unui strat de microparticule de argint depus electrochimic pe suprafata noului aliaj 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag.

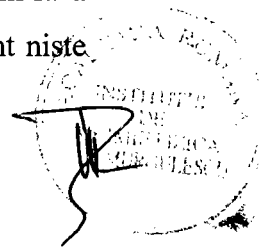
Prezentarea stadiului cunoscut al tehnicii din domeniu

Litografia cu nanosfere este o metoda versatila si relativ ieftina pentru formarea pe suprafata materialelor a structurilor omogene si cu marimi controlabile. Procesul este impartit in doua etape: 1) formarea mastii pe o suprafata plana a unui material prin depunerea unei dispersii care contine coloizi sferici (ex. Polistiren); 2) depunerea organizata a altui material pe substrat in spatiile libere dintre sfere, urmata de indepartarea mastii. a) Colson, P., Henrist, C., Cloots, R., Nanosphere Litography: A Powerful Method for the Controlled Manufacturing of Nanomaterials, Journal of Nanomaterials, 2013.

Dintre metodele cele mai folosite de depunere ale mastii pe suprafata amintim:

- sedimentarea - in care particulele dispersate se acumuleaza ajutate de forta gravitacionala si de evaporare, dar este o metoda care necesita foarte mult timp;
- depunerea verticala (tip coating) - in care substratul este imersat si retras din dispersie. Aceasta metoda poate obtine straturi foarte omogene, dar este mare consumatoare de solutie, fiind necesara o cantitate mare astfel incat substratul sa fie total imersat si este direct dependenta de calitatea suspensiei;
- centrifugarea (spin coating) - este una dintre cele mai convenabile metode, reducand considerabil problemele prezentate anterior, totusi este necesara alegerea corecta a vitezei de rotatie, a concentratiei coloidului si a pretratamentului de suprafata a substratului. b) Yu, Y., Zhang, G., Updates in Advanced Litography, Colloidal Litography, 2013, ISBN 978-953-51-1175-7., c) Ravi Kumar K., Dinish. U. S., Chit Yaw Fub, Malini Olivob, Anand Asundia, Fabrication and Characterization of mono-layered polystyrene beads using Nanosphere Litography (NSL) for Metal Enhanced Fluorescence (MEF), 2010, Proc. of SPIE Vol. 7522, 752269.

Pentru depunerea organizata de particule pe substratul acoperit cu masca se pot folosi mai multe metode. Desi ofera rezultate foarte bune, electroforeza, depunerea chimica din faza de vapori (CVD), depunerea prin laser pulsant si pulverizarea catodica (sputtering) sunt niste



metode complicate care necesita aparatura costisitoare. d) Zao, Y., Gao, N., Jiangshan, L., Xiaoli, K., Weitang, Y., Weibin, Z., Yougen, Y., Yong Y., Xin. Y., Tao D., Yongjian. T. Ordered array of Ag semishells on different diameter monolayer polystyrene colloidal crystals: An ultrasensitive and reproducible SERS substrate, 2016, Scientific Reports; e) Toyin, J., Nano-spherical lithography for nanopatterning, 2016, Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology.

Luand in considerare cele de mai sus, pentru aceasta depunere am folosit tehnica electrochimica potentiostatica in puls, care permite controlul dimensiunilor particulelor prin variatia numarului de pulsuri si a duratei acestora.

Originalitatea procedurii conform inventiei duce la formarea pe suprafata electrodului de lucru aliaj 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag a unui strat protector de particule de argint de dimensiuni controlabile si proprietati electrochimice imbunatatite fata de aliajul netratat prin combinarea a doua tehnici: folosirea unui template obtinut prin spin coating si obtinerea particulelor prin metoda electrochimica potentiostatica in puls.

Expunerea invenției

Prezentarea problemei tehnice pe care o rezolvă invenția

Scopul invenției este de a obtine un strat de microparticule de argint pe suprafata unui implant in vederea obtinerii de implanturi metalice cu activitate antimicrobiana si cu o rezistenta crescuta la coroziune. Aceasta inventie are avantajul ca microparticule de argint nu au efecte secundare si au proprietati bactericide recunoscute.

Aceasta inventie imbunatateste considerabil rezistenta de coroziune a implantului in biofluide in comparatie cu aliajul netratat.

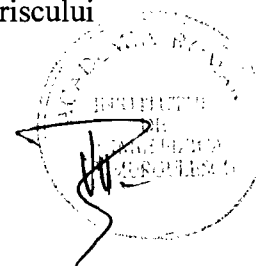
Prezentarea soluției tehnice

Solutia tehnica consta in acoperirea suprafetei unui nou aliaj 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag cu un strat de microparticule de argint obtinut din solutii de saruri de argint prin metoda electrochimica potentiostatica pulsata si folosirea unui strat de nanosfere de polistiren depus prin spin coating ca matrice.

Prezentarea avantajelor invenției în raport cu stadiul tehnicii

Inventia prezinta urmatoarele avantaje:

- aceasta depunere creste rezistenta la coroziune a suprafetei aliajului;
- creșterea nivelului bunăstării și a confortului membrilor societății prin scăderea riscului îmbolnăvirilor și evitarea cheltuielilor aferente tratamentelor postoperatorii prelungite;



- posibilitatea utilizării acestor acoperiri în diferite bioaplicații ce necesită rezistență crescută și caracter hidrofil

Prezentarea în detaliu a unui mod de realizare a invenției revendicate

- Discurile metalice (electrozii de aliaj 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag) au fost smirgheluite cu hârtie abrazivă (granulație 1200) pentru îndepărtarea stratului de oxid nativ de pe suprafață. (Fig.1, topografie AFM). Discurile smirgheluite au fost apoi curățate cu apă și etanol timp de 10 minute fiecare, în baia de ultrasonicare.

- Discurile au fost supuse unui tratament de suprafață prin imersie într-o soluție de 10^{-1} M Triton X-100.

- Fără a permite uscarea discurilor, o soluție apoasă cu un conținut de 2,5% nanosfere de polistiren (diametru 100 nm) a fost așezată pe suprafață prin tehnica spin coating aplicând 3200 de rotații pe minut.

- După imprasitierea uniformă a soluției de nanosfere de polistiren, discurile acoperite au fost lăsate să se usuce în atmosferă la temperatura camerei.

- Electrolitul din care au fost obținute nanoparticulele de argint a fost preparat cu următoarea compoziție: 0.5mM AgNO₃ și 50mM NaNO₃.

- Pentru depunerea electrochimică a fost utilizat un sistem de trei electrozi: electrodul de lucru - discurile metalice acoperite cu nanosfere de polistiren; electrodul de referință - Ag/AgCl; electrodul auxiliar - electrod de platina.

- Metoda electrochimică folosită a fost depunerea prin potențial pulsant, aplicând un potențial de -350mV vs. Ag/AgCl, 250 de pulsuri, durata totală experimentală 10 secunde folosind un potențostat Autolab 302N.

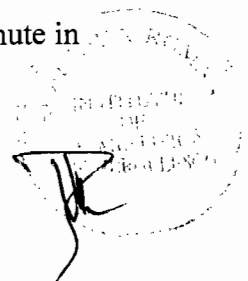
- După depunerea electrochimică discurile metalice au fost imersate în toluen timp de două ore pentru îndepărtarea nanosferelor de polistiren.

- Probele au fost în final spălate cu apă deionizată și lăsate să se usuce la temperatura camerei.

Caracterizarea depunerii de nanoparticule de argint

În Fig.1 (topografie AFM) este prezentată suprafața discului metalic de aliaj 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag obținută după smirgheluire. Suprafața prezintă sănturi obținute în urma smirgheluirii care permit o mai bună atașare a nanosferelor de polistiren.

Fig. 2 reprezintă suprafața aliajului 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag acoperit cu microparticule de argint obținute conform procedurii descrise. Se pot observa microparticulele de argint care au o dispersie uniformă și dimensiuni apropiate (600-800 μm). De asemenea sănturile obținute în urma smirgheluirii au fost nivelate.



Imaginile topografice AFM au fost analizate statistic, rezultatele fiind rezumate in Tabelul 1. Se pot observa diferente semnificative intre probe in ceea ce priveste rugozitatea medie. Pentru proba smirgheluita a fost obtinuta o valoare a rugozitatii medii de 123,8 nm care a scazut pana la 35,1 nm dupa acoperirea suprafetei cu microparticule de Ag. Parametrul Skew este folosit pentru determinarea simetriei profilului fata de medie. Valoarea > 0 pentru proba acoperita cu microparticule de Ag indica o suprafata bombata.

Tabelul 1 Marimi statistice calculate pentru probele de 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag

Proba	Rugozitate medie [nm]	Skew
73Ti-20Zr-5Ta-2Ag simplu	123,8	-0,68
73Ti-20Zr-5Ta-2Ag + microparticule de Ag	35,1	0,355

Valorile medii ale unghiului de contact reprezinta media aritmetica a 5 masuratori separate si sunt prezentate in Tabelul 2. Tratamentele cu microparticule de Ag aplicat aliajului de 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag a dus la scaderea unghiului de contact pana in zona hidrofila prognozand o biocompatibilitate crescuta fata de cea a aliajului nemodificat.

Tabelul 2 Valorile medii ale unghiului de contact pentru aliajul 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag

Proba	Unghi de contact (°)
73Ti-20Zr-5Ta-2Ag simplu	77.3
73Ti-20Zr-5Ta-2Ag + microparticule de Ag	58

Rezistența la coroziune a fost determinata in solutie Hank cu urmatoarea compozitie (g/L): NaCl - 8; KCl - 0,4; CaCl \cdot 2H $_2$ O - 0,35; NaH $_2$ PO $_4$ \cdot H $_2$ O - 0,25; MgCl $_2$ - 0,19; MgSO $_4$ \cdot 7H $_2$ O - 0,06; C $_6$ H $_{12}$ O $_6$ - 1 aplicand un potential de ± 200 mV fata de potentialul liber. In Fig. 3 sunt prezentate curbele Tafel pentru proba de aliaj 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag netratat (A) si acoperit cu microparticule de Ag (B).

Parametrii calculati (Tabelul 3) arata ca proba obtinuta prin procedeul descris are cea mai mica viteza de coroziune si cea mai mare rezistenta la polarizare. Se poate trage concluzia ca stratul de nanoparticule de argint creaza un film uniform si protector pe suprafata.



Tabelul 3. Parametrii de coroziune pentru aliajul 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag

Proba	E _{corr} (mV)	i _{corr} (nA/cm ²)	I _{corr} (μA)	Viteza de coroziune v _{corr} (μm/an)	Rezistenta la polarizare R _p (Ω*cm ²)
73Ti-20Zr-5Ta-2Ag simplu	-280.01	213.56	1.06	7.92	30.6 x 10 ³
73Ti-20Zr-5Ta-2Ag + microparticule de Ag	-32.79	21.92	0.11	0.81	314.2 x 10 ³



REVENDICARI

Revendicări depuse conform art. 14 alin. 7 din legea nr. 64 / 1991 la data de 23 -11- 2017
--

Procedeu de depunere electrochimica a unui strat de microparticule de argint pe suprafata noului aliaj 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag caracterizat prin aceea ca discurile metalice (electrozii de aliaj 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag) au fost smirgheluite apoi curatate cu apa si etanol timp de 10 minute fiecare, in baia de ultrasonicare, apoi au fost supuse unui tratament de suprafata prin imersie intr-o solutie de 10^{-1} M Triton X-100 si fara a permite uscarea discurilor o solutie apoasa cu un continut de 2,5% nanosfere de polistiren (diametru 100 nm) a fost asezata pe suprafata prin tehnica spin coating. Dupa imprastierea uniforma a solutiei de nanosfere de polistiren, discurile acoperite au fost lasate sa se usuce in atmosfera la temperatura camerei. Electrolitul din care au fost obtinute nanoparticulele de argint a fost preparat cu urmatoarea compozitie: 0.5mM $AgNO_3$ si 50mM $NaNO_3$. Pentru depunerea electrochimica a fost utilizat un sistem de trei electrozi: electrodul de lucru - discurile metalice acoperite cu nanosfere de polistiren; electrodul de referinta -Ag/AgCl; electrodul auxiliar - electrod de platina. Metoda electrochimica folosita a fost depunerea prin potential pulsat, aplicand un potential de -350mV vs. Ag/AgCl, 250 de pulsuri, durata totala experimentală 10 secunde folosind un potentiostat Autolab 302N. Dupa depunerea electrochimica discurile metalice au fost imersate in toluen timp de doua ore pentru indepartarea nanosferelor de polistiren iar in final probele au fost spalate cu apa deionizata si lasate sa se usuce la temperatura camerei.

DESENELE EXPLICATIVE

Fig.1. Suprafata discului de aliaj 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag dupa smirgheluire

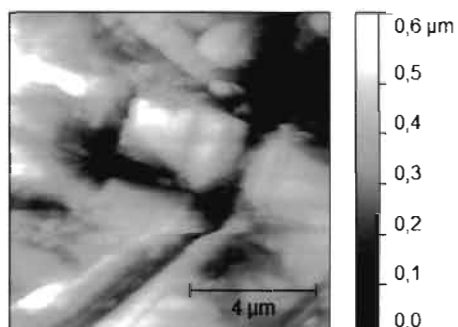


Fig. 2 – Suprafata discului aliaj 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag acoperit cu microparticule de argint obtinute conform procedului descris si dimensiunile microparticulelor

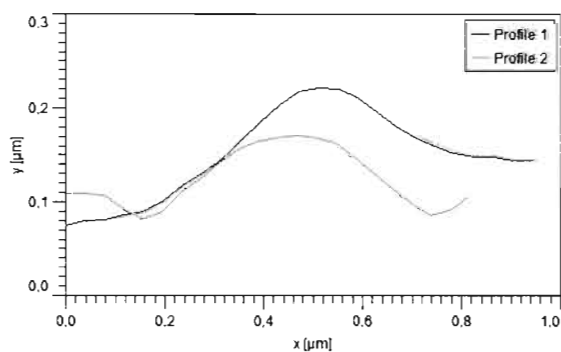
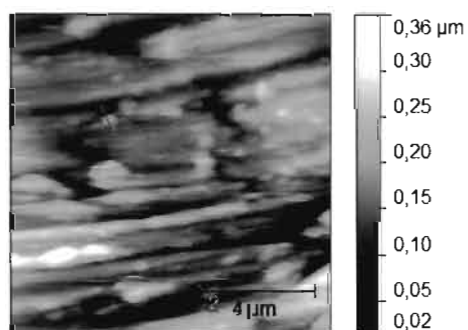


Fig. 3. Curbe Tafel pentru: aliajul 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag netatat (A); aliajul de 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag acoperit cu microparticule de Ag (B)

