



(12)

BREVET DE INVENȚIE

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

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **28/04/2023** BOPI nr. **4/2023**

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

(73) Titular:
• **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**

(56) Documente din stadiul tehnicii:
RO 132258 A2; WO 2014144180

(54) **PROCEDEU DE DEPNERE ELECTROCHIMICĂ A UNUI STRAT DE MICROPARTICULE DE ARGINT PE SUPRAFAȚA UNUI ALIAJ DE 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag**



RO 133181 B1

1 Invenția se referă la un procedeu de depunere electrochimică a unui strat de micro-
particule de Ag pe suprafața unui aliaj nou de 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag utilizat pentru obținerea
3 implanturilor metalice cu rezistență la coroziune și biocompatibilitate crescute și rugozitate
scăzută (îmbunătățită).

5 Invenția se încadrează în domeniul tehnic al implanturilor metalice și se referă la
îmbunătățirea proprietăților suprafeței (rugozitate, umectabilitate și rezistență la coroziune).
7 Invenția se referă la obținerea unui strat de microparticule de argint depus electrochimic pe
suprafața noului aliaj 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag.

9 Litografia cu nanosfere este o metodă versatilă și relativ ieftină pentru formarea pe
suprafața materialelor a structurilor omogene și cu mărimi controlabile. Procesul este împărțit
11 în două etape: 1) formarea măștii pe o suprafață plană a unui material prin depunerea unei
dispersii care conține coloizi sferici (exemplu: Polistiren); 2) depunerea organizată a altui
13 material pe substrat în spațiile libere dintre sfere, urmată de îndepărtarea măștii. [**Colson,
P., Henrist, C. Cloots, R., *Nanosphere Litography: A Powerful Method for the
15 Controlled Manufacturing of Nanomaterials, Journal of Nanomaterials, 2013***].

Dintre metodele cele mai folosite de depunere ale măștii pe suprafață amintim:

17 - sedimentarea - în care particulele dispersate se acumulează ajutate de forța
gravitațională și de evaporare, dar este o metodă care necesită foarte mult timp;

19 - depunerea verticală (tip coating) - în care substratul este imersat și retras din
dispersie. Această metodă poate obține straturi foarte omogene, dar este mare consuma-
21 toare de soluție, fiind necesară o cantitate mare astfel încât substratul să fie total imersat și
este direct dependentă de calitatea suspensiei;

23 - centrifugarea (spin coating) - este una dintre cele mai convenabile metode,
reducând considerabil problemele prezentate anterior, totuși este necesară alegerea corectă
25 a vitezei de rotație, a concentrației coloidului și a pretratamentului de suprafață a substratului
[**Yu Y., Zhang G., *Updates in Advanced Litography, Colloidal Lithography, 2013, ISBN
27 978-953-51-1175-7; Ravi Kumar K., Dinish. U. S., Chit Yaw Fub, Malini Olivob, Anand
Asundia, *Fabrication and Characterization of mono-layered polystyrene beads using
29 Nanosphere Lithography (NSL) for Metal Enhanced Fluorescence (MEF), 2010, Proc.
of SPIE, Vol. 7522, 752269****].

31 Pentru depunerea organizată de particule pe substratul acoperit cu mască se pot
folosi mai multe metode. Deși oferă rezultate foarte bune, electroforeza, depunerea chimică
33 din faza de vapori (CVD), depunerea prin laser pulsant și pulverizarea catodică (sputtering)
sunt niște metode complicate care necesită aparatura costisitoare [**Zao, Y., Gao, N.,
35 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
37 polystyrene colloidal crystals: An ultrasensitive and reproducible SERS substrate,
2016, Scientific Reports; Toyin, J., *Nano-spherical lithography for nanopatterning,
39 2016, Frontiers in Nanoscience and Nanotechnology****].

RO 132258 A2 se referă la o metodă de depunere a nanoparticulelor de argint pe
41 suprafața unui aliaj, metodă care cuprinde următoarele etape:

43 - curățarea discurilor metalice din aliaj prin șmirgheluire și spălare cu apă și etanol
timp de 10 min, fiecare, într-o baie de ultrasonicare;

45 - tratarea suprafeței discurilor prin imersare într-o soluție de 10^{-1} M Triton X-100 și,
fără a se permite uscarea discurilor, depunerea pe suprafața acestora, printr-un procedeu
de acoperire prin spinning, a 2,5% nanosfere de polistiren cu un diametru de 100 nm,
47 acoperire urmată de uscare la temperatura camerei;

RO 133181 B1

- depunerea electrochimică a microparticulelor de argint prin potențial pulsant aplicând un potențial de -350 mV versus Ag/AgCl, 250 de pulsuri timp de 10 s; și	1
- imersarea discurilor metalice rezultate din etapa anterioară în toluen timp de 2h pentru îndepărtarea nanosferelor de polistiren, urmată de spălarea cu apă deionizată și uscarea la temperatura camerei. De asemenea, se face referire la proprietățile îmbunătățite ale suprafeței astfel obținute, respectiv rugozitate, umectabilitate și rezistență la coroziune care sunt îmbunătățite.	3 5 7
WO 2014144180 se referă la compoziții de depunere electrochimică și la un proces de depunere electrochimică pentru depunerea argintului sau a aliajelor de argint cu nanoparticule de fluoropolimer pentru a obține o acoperire cu proprietăți funcționale îmbunătățite.	9
Luând în considerare cele de mai sus, pentru această depunere s-a folosit tehnica electrochimică potențiostatică în puls, care permite controlul dimensiunilor particulelor prin variația numărului de pulsuri și a duratei acestora.	11 13
Originalitatea procedurii conform invenției duce la formarea pe suprafața electrodului de lucru aliaj 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag a unui strat protector de particule de argint de dimensiuni controlabile și proprietăți electrochimice îmbunătățite față de aliajul netratat prin combinarea a două tehnici: folosirea unui model obținut prin acoperire prin rotație (spin coating) și obținerea particulelor prin metoda electrochimică potențiostatică în puls.	15 17
Scopul invenției este de a obține un strat de microparticule de argint pe suprafața unui implant în vederea obținerii de implanturi metalice cu activitate antimicrobiană și cu o rezistență crescută la coroziune. Această invenție are avantajul că microparticulele de argint nu au efecte secundare și au proprietăți bactericide recunoscute.	19 21
Această invenție îmbunătățește considerabil rezistența de coroziune a implantului în biofluide în comparație cu aliajul netratat.	23
Soluția tehnică constă în acoperirea suprafeței unui aliaj nou de 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag cu un strat de microparticule de argint obținut din soluții de săruri de argint prin metoda electrochimică potențiostatică pulsantă și folosirea unui strat de nanosfere de polistiren depus prin spin coating ca matrice.	25 27
Invenția prezintă următoarele avantaje:	29
- această tip de depunere crește rezistența la coroziune a suprafeței aliajului;	
- crește nivelul de bunăstare și al confortului membrilor societății prin scăderea riscului de îmbolnăvirilor și evitarea cheltuielilor aferente tratamentelor postoperatorii prelungite;	31
- posibilitatea utilizării acestor acoperiri în diferite bioaplicații ce necesită rezistență crescută și caracter hidrofil.	33
Se prezintă în continuare un exemplu de realizare a invenției.	35
Discurile metalice (electrozii de aliaj 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag) au fost șmirgheluite cu hârtie abrazivă (granulație 1200) pentru îndepărtarea stratului de oxid nativ de pe suprafață. (fig. 1, topografie AFM). Discurile șmirgheluite au fost apoi curățate cu apă și etanol timp de 10 min fiecare, în baia de ultrasonicare.	37 39
Discurile au fost supuse unui tratament de suprafață prin imersie într-o soluție de 10^{-1} M Triton X-100.	41
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.	43
După împrăștierea uniformă a soluției de nanosfere de polistiren, discurile acoperite au fost lăsate să se usuce în atmosferă la temperatura camerei.	45
Electrolitul din care au fost obținute nanoparticulele de argint a fost preparat cu următoarea compoziție: 0,5 mM AgNO ₃ și 50 mM NaNO ₃ .	47

RO 133181 B1

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

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

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

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

11 *Caracterizarea depunerii de nanoparticule de argint*

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

15 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
17 au o dispersie uniformă și dimensiuni apropiate (600-800 μm). De asemenea șanțurile
obținute în urma șmirgheluirii au fost nivelate.

19 Imaginile topografice AFM au fost analizate statistic, rezultatele fiind rezumate în
tabelul 1. Se pot observa diferențe semnificative între probe în ceea ce privește rugozitatea
21 medie. Pentru proba șmirgheluită a fost obținută o valoare a rugozității medii de 123,8 nm
care a scăzut până la 35,1 nm după acoperirea suprafeței cu microparticule de Ag.
23 Parametrul Skew este folosit pentru determinarea simetriei profilului față de medie. Valoarea
> 0 pentru proba acoperită cu microparticule de Ag indică o suprafață bombată.

25 *Mărimi statistice calculate pentru probele de 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag*

27 *Tabelul 1*

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

31 Valorile medii ale unghiului de contact reprezintă media aritmetică a 5 măsurători
33 separate și sunt prezentate în tabelul 2. Tratatul cu microparticule de Ag aplicat aliajului
de 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag a dus la scăderea unghiului de contact până în zona hidrofilă
35 prognozând o biocompatibilitate crescută față de cea a aliajului nemodificat.

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

39 *Tabelul 2*

39 Proba	Unghi de contact (°)
73Ti-20Zr-5Ta-2Ag simplu	77,3
73Ti-20Zr-5Ta-2Ag + microparticule de Ag	58

43 Reziștența la coroziune a fost determinată în soluție Hank cu următoarea compoziție
(g/L): NaCl - 8; KCl - 0,4; CaCl · 2H₂O - 0,35; NaH₂PO₄ · H₂O - 0,25; MgCl₂ - 0,19;
45 MgSO₄ · 7H₂O - 0,06; C₆H₁₂O₆ - 1 aplicând un potențial de ± 200 mV față de potențialul liber.
În fig. 3 sunt prezentate curbele Tafel pentru proba de aliaj 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag netratat (A)
47 și acoperit cu microparticule de Ag (B).

RO 133181 B1

Parametrii calculați (tabelul 3) arată că proba obținută prin procedeul descris are cea mai mică viteză de coroziune și cea mai mare rezistență la polarizare. Se poate trage concluzia că stratul de nanoparticule de argint crează un film uniform și protector pe suprafață.

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

Tabelul 3

Proba	E _{corr} (mV)	i _{corr} (nA/cm ²)	I _{corr} (μA)	Viteza de coroziune V _{corr} (μm/an)	Rezistența 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

RO 133181 B1

1

Revendicare

3

Procedeu de depunere electrochimică a unui strat de microparticule de argint pe suprafața unui aliaj de 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag, care cuprinde următoarele etape:

5

- curățarea discurilor metalice din aliaj prin șmirgheluire și spălare cu apă și etanol timp de 10 min, fiecare, într-o baie de ultrasonicare;

7

- tratarea suprafeței discurilor prin imersare într-o soluție de 10^{-1} M Triton X-100 și, fără a se permite uscarea discurilor, depunerea pe suprafața acestora, printr-un procedeu de acoperire prin spinning, a 2,5% nanosfere de polistiren cu un diametru de 100 nm, acoperire urmată de uscare la temperatura camerei;

11

- depunerea electrochimică a microparticulelor de argint prin potențial pulsant aplicând un potențial de -350 mV versus Ag/AgCl, 250 de pulsuri timp de 10 s; și

13

- imersarea discurilor metalice rezultate din etapa anterioară în toluen timp de 2 h pentru îndepărtarea nanosferelor de polistiren, urmată de spălarea cu apă deionizată și

15

uscarea la temperatura camerei.

(51) Int.Cl.

C25D 5/18 (2006.01);

C25D 3/46 (2006.01)

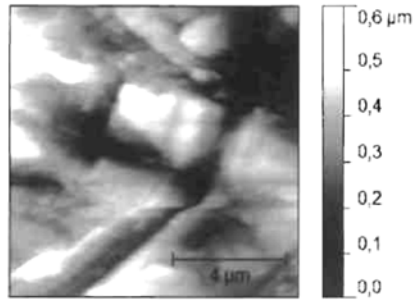


Fig. 1

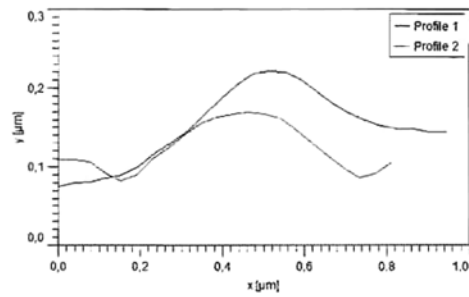
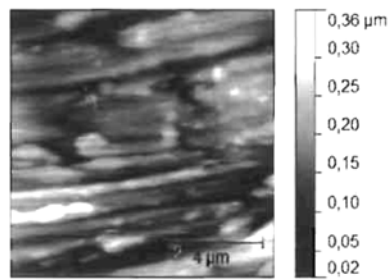


Fig. 2

(51) Int.Cl.

C25D 5/18 (2006.01),

C25D 3/46 (2006.01)

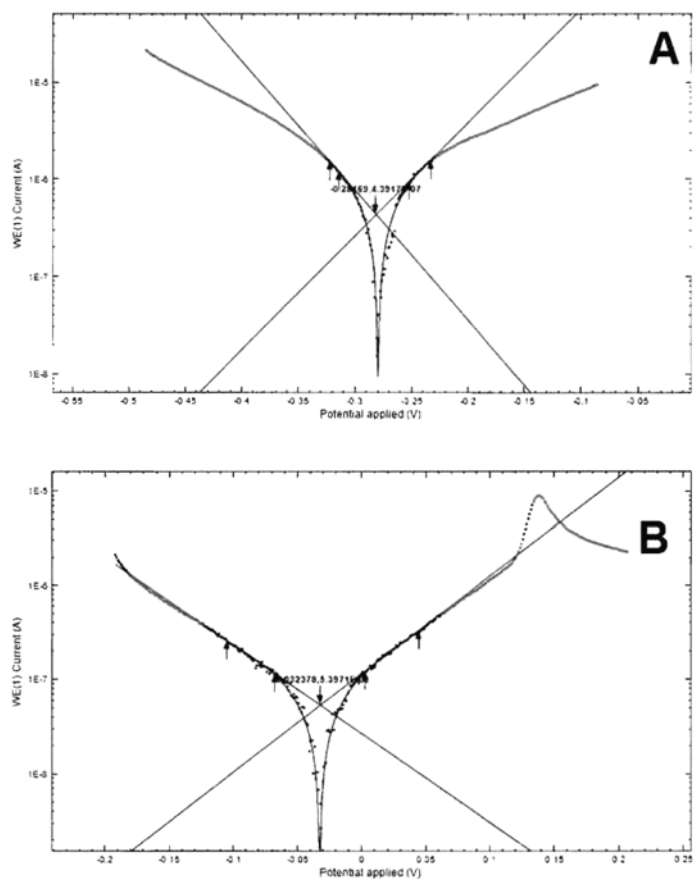


Fig. 3



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 153/2023