



(12) **BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2010 00020**

(22) Data de depozit: **14/01/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/11/2017** BOPI nr. **11/2017**

(41) Data publicării cererii:  
**30/01/2012** BOPI nr. **1/2012**

(73) Titular:  
• **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;**

• **BALACEANU MIHAI,  
STR. DRUMUL TABEREI NR.90, BL.C8,  
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;**  
• **VLĂDESCU ALINA, STR. MOHORULUI  
NR. 6, BL. 17, SC.5, ET. 2, AP. 67,  
SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:  
**RO 123356 B1; US 5449954 A;  
EP 0594875 A1**

(54) **MATERIAL DIN OXINITRURI ALE UNUI METAL  
DE TRANZIȚIE, PENTRU ACOPERIREA IMPLANTURILOR  
DENTARE**



# RO 127022 B1

1           Invenția se referă la un material tip monostrat sau multistrat, din straturi subțiri  
biocompatibile, rezistente la coroziune, aderente la suportul pe care au fost depuse, folosite  
3           pentru acoperirea aliajelor de titan din care sunt realizate implanturile dentare și dispozitivele  
biomedicale din domeniul stomatologiei.

5           În momentul de față sunt cunoscute materiale din care sunt realizate implanturile  
dentare, în special cele din titan și aliajele sale, din oțel inoxidabil austenitic și aliaje CoCr,  
7           însă majoritatea au o medie de utilizabilitate în organism de aproximativ 10...15 ani. Cele mai  
mari probleme legate de degradarea implanturilor medicale sunt datorate apariției fenomene-  
9           nelor de oboseală, uzare și de respingere de către organism, din cauza reacțiilor citotoxice.  
În vederea creșterii timpului de viață a implanturilor, s-au folosit diverse tehnologii de îmbu-  
11           nătățire a calității suprafețelor prin tratamente termochimice sau depuneri de straturi subțiri.

13           Este cunoscut un document de brevet: **RO 123356 B1**, care prezintă un material din  
straturi subțiri biocompatibile, tip  $Me_1Me_2xON$ , cu  $x \geq 0$ ,  $Me_1 \neq Me_2$ ,  $O/N = 1 \div 4$ ,  $Me_1 = Ti$  sau  
15            $Zr$  și  $Me_2 = Al$ , și cantitatea de ioni eliberată în soluție corozivă Carter-Brugirard mai mică  
de  $40 \mu g/cm^2$ , cu o viteză de coroziune mai mică de  $5 \times 10^{-4}$  mm/an, și un factor de viabilitate  
celulară mai mare de 65% la testul de toxicitate.

17           De asemenea, documentul **US 5449954 A** prezintă o structură multistrat, formată  
dintr-un strat de Ti depus pe un substrat semiconductor, un strat de TiON depus pe acesta,  
19           și un strat de TiN depus peste stratul de TiON, iar documentul **EP 0594875 A1** prezintă o  
structură multistrat de acoperire a suprafeței unei scule metalice, compusă din: o acoperire  
21           primară de TiCN, o acoperire secundară de  $Al_2O_3$  și o acoperire intermediară din TiC, TiCO  
sau TiCON.

23           Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în obținerea unor straturi subțiri  
protectoare, pentru implanturi de titan, sub formă de materiale monostrat sau multistrat, cu  
25           proprietăți biocompatibile și bioactive, care să fie cât mai rezistente la coroziune și uzură, și  
care să prezinte o cantitate scăzută de ioni toxici eliberați în salivă, cu menținerea  
27           proprietăților mecanice ale acestora, astfel încât să rezulte o creștere a duratei de viață a  
implanturilor dentare din aliaje de Ti cu astfel de acoperiri.

29           Materialul monostrat conform invenției rezolvă această problemă tehnică prin aceea  
că materialul monostrat din oxinitură a 1-2 metale de tranziție are formula chimică generală  
31           tip  $Me_1Me_2xC_yON$ , cu  $Me_1 \neq Me_2$  și  $x, y \geq 0$ , cu  $Me_1, Me_2 = Ta, Ti$  sau  $Zr$ ,  $Me_2/Me_1 \leq 2$ ,  $O/N$   
 $= 0,25 \div 4$ ,  $O/(C+N) = 0,25 \div 4$ , o aderență ridicată la substrat, o grosime de maximum  $4 \mu m$ ,  
33           un raport: nemetale/metale =  $0,8 \div 3,3$ , microduritatea:  $14 \div 28$  GPa, și prezintă o cantitate de  
ioni eliberată în salivă artificială Carter- Brugirard la  $37^\circ C$  mai mică de  $40 \mu g/cm^2$ , o viteză  
35           de coroziune în salivă artificială Carter-Brugirard mai mică de  $6 \times 10^{-4}$  mm/an și un factor de  
viabilitate celulară mai mare de 80% la testul de toxicitate.

37           Într-un exemplu particular de realizare, materialul monostrat are  $x = 0$  și  $y \neq 0$  sau  $y$   
 $= 0$ ,  $x \neq 0$  și  $0,5 \leq Me_2/Me_1 \leq 2$ , iar în alt exemplu de realizare, materialul are  $x = 0$  și  $y = 0$ .

39           Materialul multistrat din oxinituri ale unui metal de tranziție rezolvă problema tehnică  
menționată prin aceea că este realizat din perechi de straturi subțiri alternate, tip  $MeC_yON$   
41           cu  $y \geq 0$ ,  $Me = Ta, Ti$  sau  $Zr$ ,  $O/N = 0,25 \div 4$ ,  $O/(C+N) = 0,25 \div 4$ , diferite din punct de vedere  
al compoziției, cu aderență ridicată la substrat, cu raportul: nemetale/metale =  $0,8 \div 3,3$ , gro-  
43           simea perechilor de straturi:  $5 \dots 400$  nm, raportul grosimilor straturilor perechii:  $0,25 \dots 4$ , grosi-  
mea totală:  $1 \dots 4 \mu m$ , microduritatea:  $16 \div 34$  GPa, și prezintă o cantitate de ioni eliberată în  
45           salivă artificială Carter-Brugirard la  $37^\circ C$  mai mică de  $40 \mu g/cm^2$ , o viteză de coroziune în  
salivă artificială Carter-Brugirard mai mică de  $6 \times 10^{-4}$  mm/an și un factor de viabilitate celulară  
47           mai mare de 82% la testul de toxicitate.

49           Într-un exemplu particular de realizare, materialul multistrat are  $y = 0$  și microduritatea  
de  $16 \div 26$  GPa, iar în alt exemplu de realizare, are  $y \neq 0$  și microduritatea de  $18 \div 34$  GPa.

# RO 127022 B1

Proprietățile superioare ale materialelor mono- și multistrat biocompatibile și bio- active, care fac obiectul invenției, sunt generate de rezistența acestora la acțiunea corozivă a fluidelor din salivă umană, de utilizarea în compoziția materialului de acoperire a unor elemente care nu produc reacții adverse la eliberarea acestora în organismul uman. Comparativ cu monostraturile, în cazul multistraturilor are loc o scădere a tensiunilor mecanice dezvoltate în materialul de acoperire, datorită alternării straturilor individuale din structura depunerii.	1 3 5
Mono- și multistraturile biocompatibile pentru acoperirea implanturilor dentare și a dispozitivelor biomedicale din stomatologie din aliaje de titan, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:	7 9
- aderență ridicată la substrat ( $>12$ N);	
- microduritate ridicată ( $>8$ GPa);	11
- rugozitate scăzută ( $R_a < 0,05$ $\mu$ m);	
- viteză mică de corozioane sub acțiunea agenților corozivi care se găsesc în corpul uman ( $< 8 \times 10^{-4}$ mm/an);	13
- cantitate scăzută de ioni eliberați în salivă artificială Carter-Brugirard ( $<40$ $\mu$ g/cm <sup>2</sup> );	15
- coeficient de frecare scăzut ( $<0,4$ ).	
Invenția este prezentată pe larg în continuare.	17
În vederea creșterii rezistenței la corozioane și a scăderii concentrației de metal eliberată din aliajele de Ti, au fost utilizate diverse metode de îmbunătățire a calității suprafețelor prin tratamente termochimice sau depuneri de straturi subțiri, astfel încât proprietățile mecanice ale aliajului de bază să nu fie afectate.	19 21
Ca material monostrat din oxinitruri ale 1-2 metale de tranziție, pentru acoperirea unor implanturi de titan, pentru invenția propusă s-a utilizat un material cu formula generală: $Me_1Me_2x C_y ON$ , cu $Me_1 \neq Me_2$ și $x, y \geq 0$ , $Me_1, Me_2 = Ta, Ti$ sau $Zr$ , $Me_2/Me_1 \leq 2$ , $O/N = 0,25 \div 4$ , $O/(C+N) = 0,25 \div 4$ , raportul: nemetale/metale = $0,8 \div 3,3$ , microduritatea: $14 \div 28$ GPa, și care prezintă o cantitate de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard la $37^\circ C$ mai mică de $40$ $\mu$ g/cm <sup>2</sup> , o viteză de corozioane în salivă artificială Carter-Brugirard mai mică de $6 \times 10^{-4}$ mm/an și un factor de viabilitate celulară mai mare de 80% la testul de toxicitate.	23 25 27 29
Când $x, y \neq 0$ , materialul monostrat de acoperire este de tip carbo-oxinitrură a unei combinații de două metale de tranziție: TaTiCON, TaZrCON sau TiZrCON.	31
Într-un exemplu particular de realizare, materialul monostrat are $x = 0$ și $y \neq 0$ , și este de tip carbo-oxinitrură: TaCON, TiCON sau ZrCON.	33
Materialul monostrat de carbo-oxinitrură a 1-2 metale de tranziție, conform invenției, este realizat din strat subțire de TaCON, TiCON, ZrCON, TaTiCON, TaZrCON și TiZrCON, cu grosimi totale cuprinse între 1 și 4 $\mu$ m. Straturile subțiri de TaCON, TiCON, ZrCON, TaTiCON, TaZrCON și TiZrCON prezintă rapoarte ale concentrațiilor elementale ale nemetalelor O/N și O/(C+N) cuprinse între 0,25 și 4, un raport al concentrațiilor elementale ale metalelor cuprins între 0,5 și 2, și un raport al concentrațiilor elementale ale nemetalelor și metalelor cuprins între 0,8 și 3,3. Materialul monostrat este aderent la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 16...28 N. Materialul monostrat de carbo-oxinitruri are microdurități cuprinse în intervalul 16...30 GPa. Cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard la $37^\circ C$ este $<35$ $\mu$ g/cm <sup>2</sup> , încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil".	35 37 39 41 43
Materialul monostrat de carbo-oxinitruri, conform invenției, prezintă o viteză de corozioane mai mică de $6 \times 10^{-4}$ mm/an și un factor de viabilitate celulară mai mare de 80% la testul de citotoxicitate.	45 47

# RO 127022 B1

1 În alt exemplu de realizare, materialul monostrat are  $y = 0$ ,  $x \neq 0$  și  $0,5 \leq Me_2/Me_1 \leq 2$ ,  
și este de tip oxinitură a unei combinații de două metale de tranziție: TaTiON, TaZrON,  
3 TiZrON, iar în alt exemplu particular de realizare, materialul monostrat are  $x = 0$  și  $y = 0$  și  
este de tip oxinitură a unui metal de tranziție: TaON, TiON sau ZrON.

5 Materialul monostrat de oxinituri ale metalelor de tranziție, conform invenției, este  
realizat din straturi subțiri de TaON, TiON, ZrON, TaTiON, TaZrON sau TiZrON, cu grosimi  
7 totale cuprinse între 1 și 4  $\mu\text{m}$ . Materialul monostrat de oxinituri prezintă un raport al concen-  
trațiilor elementale ale nemetalelor O/N cuprins între 0,25 și 4, un raport al concentrațiilor ele-  
9 mentale ale metalelor cuprins între 0,5 și 2, și un raport al concentrațiilor elementale ale  
nemetalelor și metalelor cuprins între 0,8 și 3,3. Materialul monostrat de oxinituri este  
11 aderent la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test")  
fiind de 12...30 N. Materialul monostrat de oxinituri are microdurități cuprinse în intervalul  
13 10...24 GPa. Cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C este  
<40  $\mu\text{g}/\text{cm}$ , încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil".  
15 Materialul monostrat de oxinituri prezintă o viteză de coroziune  $< 8 \times 10^{-4}$  mm/an și un factor  
de viabilitate celulară  $> 80\%$  la testul de citotoxicitate.

17 Ca material multistrat din oxinituri ale unui metal de tranziție, de acoperire a unor  
implanturi de titan, pentru invenția propusă, s-a utilizat un material realizat din perechi de  
19 straturi subțiri alternate, tip  $\text{MeC}_y\text{ON}$ , cu  $y \geq 0$ , diferite din punct de vedere al compoziției, cu:  
 $\text{Me} = \text{Ta}, \text{Ti}$  sau  $\text{Zr}$ ,  $\text{O}/\text{N} = 0,25 \div 4$ ,  $\text{O}/(\text{C}+\text{N}) = 0,25 \div 4$ , raportul nemetale/metale =  $0,8 \div 3,3$ ,  
21 grosimea perechilor de straturi:  $5 \div 400$  nm, raportul grosimilor straturilor perechii:  $0,25 \div 4$ , gro-  
simea totală:  $1 \div 4$   $\mu\text{m}$ , microduritatea:  $16 \div 34$  GPa, și care prezintă o cantitate de ioni  
23 eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C mai mică de  $40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , o viteză de  
coroziune în salivă artificială Carter-Brugirard mai mică de  $6 \times 10^{-4}$  mm/an și un factor de  
25 viabilitate celulară mai mare de 82% la testul de toxicitate.

Când  $y \neq 0$ , materialul multistrat este format din straturi de carboxinituri ale unui  
27 metal de tranziție: TaCON, TiCON sau ZrCON.

Într-un exemplu particular de realizare, materialul multistrat, conform invenției, are  
29  $y = 0$ , și microduritatea de  $16 \div 26$  GPa, este format din straturi de oxinituri ale unui metal de  
tranziție: TaON, TiON sau ZrON, și are microduritatea de  $18 \div 34$  GPa.

31 Materialul multistrat de oxinituri, conform invenției, este realizat din straturi subțiri  
individuale alternate, fie de TaON și TiON, fie de TaON și ZrON, fie de TiON și ZrON, cu  
33 grosimi totale cuprinse între 1 și 4  $\mu\text{m}$ . Grosimile perechilor de straturi subțiri sunt cuprinse  
între 5 și 400 nm, având raportul grosimilor straturilor individuale de  $(\text{TaON})/(\text{TiON})$  sau de  
35  $(\text{TaON})/(\text{ZrON})$  sau de  $(\text{TiON})/(\text{ZrON})$  cuprins între 0,25 și 4. Stoichiometria straturilor subțiri  
alternate de TaON, TiON și ZrON este aceeași cu cea a monostraturilor corespunzătoare  
37 de TaON, TiON și, respectiv, ZrON.

Materialul multistrat prezintă aderență ridicată la substrat, forțele normale critice la  
39 testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 16...35 N. Materialul multistrat are  
microduritatea cuprinsă în intervalul 16...26 GPa. Cantitatea de ioni eliberată în salivă  
41 artificială Carter-Brugirard la 37°C este  $< 25 \mu\text{g}/\text{cm}$ , încadrându-se (conform ISO 8044) în  
clasa de rezistență "perfect stabil".

43 Materialul multistrat de oxinituri prezintă o viteză de coroziune  $< 6 \times 10^{-4}$  mm/an și un  
factor de viabilitate celulară  $> 82\%$  la testul de citotoxicitate.

45 Materialul multistrat de carbo-oxinituri, conform invenției, este realizat din straturi  
subțiri individuale alternate, fie de TaCON și TiCON, fie de TaCON și ZrCON, fie de TiCON  
47 și ZrCON, cu grosimi totale cuprinse între 1 și 4  $\mu\text{m}$ . Grosimile perechilor de straturi subțiri  
sunt cuprinse între 5 și 400 nm, având raportul grosimilor straturilor individuale de  
49  $(\text{TaCON})/(\text{TiCON})$  sau de  $(\text{TaCON})/(\text{ZrCON})$  sau de  $(\text{TiCON})/(\text{ZrCON})$  cuprins între 0,25 și  
4. Stoichiometria straturilor subțiri alternate de TaCON, TiCON și ZrCON este aceeași cu cea  
51 a monostraturilor corespunzătoare de TaCON, TiCON și, respectiv, ZrCON.

# RO 127022 B1

Materialul multistrat prezintă aderență ridicată la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 20...40 N.	1
Materialul multistrat are microdurități cuprinse în intervalul 18...34 GPa. Cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C este sub 15 μg/cm <sup>2</sup> , încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil".	3 5
Materialul multistrat prezintă o viteză de coroziune mai mică de 4 x 10 <sup>-4</sup> mm/an. Materialul multistrat de carbo-oxinitruri prezintă un factor de viabilitate celulară de peste 82% la testul de citotoxicitate.	7
Mono- și multistraturile din oxinitruri și carbo-oxinitruri, 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.	9 11
Sunt prezentate în continuare două exemple particulare de realizare a invenției.	
Un exemplu de realizare a unui multistrat din oxinitruri este cel constituit din straturi alternate de TaON, cu rapoartele O/N = 0,85 și (O+N)/Ta = 1,1, și de TiON, cu rapoartele O/N = 0,90 și (O+N)/Ti = 1,1. Multistratul are o grosime totală de 2,6 μm, având grosimea unei perechi TaON/TiON de 60 nm, cu raportul grosimilor straturilor individuale (TaON)/(TiON) = 2,1. Multistratul prezintă aderență ridicată la substrat, forța normală critică la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 34 N. Multistratul are microduritate de 26 GPa. Multistratul prezintă viteze de coroziune de aproximativ 6 x 10 <sup>-4</sup> mm/an în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil". Cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard este de aproximativ 20 μg/cm <sup>2</sup> . Multistratul de oxinitruri prezintă un factor de viabilitate celulară de 84% la testul de citotoxicitate.	13 15 17 19 21 23
Un exemplu de realizare a unui multistrat din carbo-oxinitruri este cel constituit din straturi alternate de TaCON, cu rapoartele O/N = 0,9, O/(C+N) = 1,1 și (C+O+N)/Ta = 1, și de ZrCON, cu rapoartele O/N = 0,85, O/(C+N) = 1,2 și (C+O+N)/Zr = 1,1. Multistratul are o grosime totală de 3,6 μm, având grosimea unei perechi TaCON/ZrCON de 40 nm, cu raportul grosimilor straturilor individuale (TaCON)/(ZrCON) de 1,4. Multistratul prezintă aderență ridicată la substrat, forța normală critică la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 38 N. Multistratul are microduritate de 34 GPa. Multistratul prezintă viteze de coroziune de aproximativ 2 x 10 <sup>-4</sup> mm/an în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil".	25 27 29 31
Cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard este de aproximativ 10 μg/cm <sup>2</sup> . Multistratul de carbo-oxinitruri prezintă un factor de viabilitate celulară de 86% la testul de citotoxicitate.	33 35
Mono- și multistraturile sunt obținute într-o plasmă reactivă ce conține atomi și ioni de tantal, titan, zirconiu, oxigen, carbon și azot, la presiuni cuprinse între 1x10 <sup>-3</sup> și 10 <sup>-1</sup> Pa, la temperaturi ale aliajului de Ti pe care se face depunerea cuprinse între 80° și 350°C, ceea ce nu determină modificări structurale ale acestuia, timpul de depunere fiind cuprins în intervalul dintre 60 și 240 min.	37 39

## Revendicări

1

3

1. Material monostrat din oxinitrură a unui metal de tranziție, tip  $Me_1Me_2xC_yON$ , cu  $Me_1 \neq Me_2$  și  $x, y \geq 0$ , având aderență ridicată la substrat și grosime de maximum  $4 \mu\text{m}$ , **caracterizat prin aceea că** are  $Me_1, Me_2 = \text{Ta, Ti sau Zr}$ ,  $Me_2/Me_1 \leq 2$ ,  $O/N = 0,25 \div 4$ ,  $O/(C+N) = 0,25 \div 4$ , raportul nemetale/metale =  $0,8 \div 3,3$ , microduritatea  $14 \div 28 \text{ GPa}$ , și prezintă o cantitate de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard la  $37^\circ\text{C}$  mai mică de  $40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , o viteză de coroziune în salivă artificială Carter-Brugirard mai mică de  $6 \times 10^{-4} \text{ mm/an}$  și un factor de viabilitate celulară mai mare de 80% la testul de toxicitate.

5

7

9

2. Material monostrat, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** are  $x = 0$  și  $y \neq 0$ .

11

13

3. Material monostrat, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** are  $y = 0$ ,  $x \neq 0$  și  $0,5 \leq Me_2/Me_1 \leq 2$ .

15

4. Material monostrat, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** are  $x = 0$  și  $y = 0$ ;

17

5. Material multistrat din oxinitruri ale unui metal de tranziție, realizat din perechi de straturi subțiri alternate, tip  $MeC_yON$  cu  $y \geq 0$ , diferite din punct de vedere al compoziției, cu aderență ridicată la substrat și grosime totală de maximum  $4 \mu\text{m}$ , **caracterizat prin aceea că** are caracteristicile:  $Me = \text{Ta, Ti sau Zr}$ ,  $O/N = 0,25 \div 4$ ,  $O/(C+N) = 0,25 \div 4$ , raportul nemetale/metale =  $0,8 \div 3,3$ , grosimea perechilor de straturi:  $5 \dots 400 \text{ nm}$ , raportul grosimilor straturilor perechii:  $0,25 \div 4$ , grosimea totală:  $1 \div 4 \mu\text{m}$ , microduritatea:  $16 \div 34 \text{ GPa}$ , și prezintă o cantitate de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard la  $37^\circ\text{C}$  mai mică de  $40 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , o viteză de coroziune în salivă artificială Carter-Brugirard mai mică de  $6 \times 10^{-4} \text{ mm/an}$  și un factor de viabilitate celulară mai mare de 82% la testul de toxicitate.

19

21

23

25

6. Material multistrat, conform revendicării 5, **caracterizat prin aceea că** are  $y=0$  și microduritatea de  $16 \div 26 \text{ GPa}$ .

27

7. Material multistrat, conform revendicării 5, **caracterizat prin aceea că** are  $y \neq 0$ , și microduritatea de  $18 \div 34 \text{ GPa}$ .

