



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2010 00915

(22) Data de depozit: 29.09.2010

(41) Data publicării cererii:  
30.05.2012 BOPI nr. 5/2012

(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.66B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,  
RO;

• KISS ADRIAN EMIL, STR.FIZICIENILOR  
NR.12, BL.N1, AP.5, MĂGURELE, IF, RO;  
• BRAIC VIOREL, STR. TELIȚA NR.4,  
BL.66B, 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

(54) STRATURI SUBȚIRI BIOCOMPATIBILE, CU GRADIENT  
COMPOZIȚIONAL, PENTRU ACOPERIREA IMPLANTURILOR  
DENTARE METALICE

(57) Rezumat:

Invenția se referă la materiale realizate din straturi subțiri biocompatibile, cu gradient compozițional, folosite pentru acoperirea aliajelor metalice din care sunt realizate implanturile dentare și dispozitivele medicale din stomatologie. Materialele conform invenției sunt realizate din straturi subțiri succesive, astfel: primul strat este format din Ti metalic cu grosimea cuprinsă între 50 și 200 nm, al doilea strat este format din nitruri stoichiometrice de TiN sau ZrN cu grosimea cuprinsă între 0,5 și 2 μm, al treilea strat este format din oxinitruri stoichiometrice de TiON sau ZrON, cu gradient compozițional și cu grosimea cuprinsă între 0,5...2 μm, în care raportul O/(O + N) variază continuu

între 0 și 1, începând cu stratul inferior de nitrură, iar ultimul strat este format din oxizi stoichiometrici de TiO<sub>2</sub> sau ZrO<sub>2</sub> cu grosimea cuprinsă între 1 și 4 μm, grosimea totală a straturilor variind între 2 și 8 μm, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere fiind mai mari de 22 N, cu microdurități mai mari de 18 GPa, cantitatea de ioni eliberată în saliva artificială Carter-Brugirard fiind mai mică de 35 μg/cm<sup>2</sup> și cu un factor de viabilitate celulară mai mare de 85% la testul de citotoxicitate.

Revendicări: 2



18

**STRATURI SUBȚIRI BIOCOMPATIBILE CU GRADIENT COMPOZIȚIONAL  
PENTRU ACOPERIREA IMPLANTURILOR DENTARE METALICE**

DESCRIERE

OFICIUL DE STAT PENTRU INVENȚII ȘI MĂRCI
Cerere de brevet de invenție
Nr. a 2010 sc 915
Data depozit 29-09-2010

Invenția se referă la materiale din straturi subțiri biocompatibile, sub formă de straturi subțiri cu gradient compozițional, rezistente la coroziune, cu porozitate redusă, aderente la suportul pe care au fost depuse, folosite pentru acoperirea aliajelor metalice din care sunt realizate implanturile dentare și dispozitivele biomedicale din stomatologie.

În prezent sunt cunoscute materiale din care sunt realizate implanturile dentare, în special cele din titan și aliajele sale, din oțel inoxidabil austenitic și aliaje CoCr, având o medie de rezidență în organism de aproximativ 10-15 ani. Problemele majore legate de degradarea implanturilor medicale sunt generate de apariția fenomenelor de respingere de către organism datorită reacțiilor cito-toxice, dar și de oboseală și uzură. Pentru creșterea timpului de rezidență în țesut a implanturilor au fost utilizate diverse tehnologii de îmbunătățire a calității suprafețelor acestora, fie prin tratamente termochimice, fie prin acoperirea acestora cu straturi subțiri cu biocompatibilitate crescută față de cea a aliajului metalic de bază.

Problema pe care o rezolvă această invenție este realizarea unor straturi subțiri protectoare, sub formă de materiale straturi subțiri cu proprietăți biocompatibile și bioactive, rezistente la coroziune și uzură, care determină creșterea duratei de viață a implanturilor dentare din aliaje metalice și reducerea cantității de ioni toxici eliberați, fără a afecta proprietățile mecanice ale acestora. Proprietățile superioare ale materialelor cu gradient compozițional, biocompatibile și bioactive, care fac obiectul invenției, sunt generate de rezistența acestora la acțiunea corozivă a fluidelor din saliva umană, de utilizarea în compoziția materialului de acoperire a unor elemente care nu produc reacții adverse la eliberarea acestora în organismul uman. Comparativ cu straturile cu compoziție omogenă, în cazul straturilor cu gradient compozițional, în care concentrația de oxigen crește gradual în strat concomitent cu scăderea celei de azot, se produce creșterea aderenței la substrat și a durtății, precum și scăderea tensiunilor mecanice și a porozității, datorită compoziției specifice, bogate în azot, a primelor straturi și a variației cvasi-continue a structurii cristaline, specifice fiecărei compoziții elementale a compușilor din stratul cu gradient compozițional.

În vederea creșterii rezistenței la coroziune și a scăderii concentrației de metal eliberată din aliajele metalice utilizate pentru implanturile dentare 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. Ca materiale de acoperire alese pentru actuala invenție s-au utilizat nitrurile, oxinitrurile și oxizii de titan și zirconiu. Această invenție se referă la materialele biocompatibile cu gradient compozițional, în care primul strat este un strat de Ti metalic, ce are rolul de a crește aderența stratului la substrat, al doilea este un strat de nitrură de Ti (TiN) sau Zr (ZrN), ce are rolul de a crește duritatea, al treilea strat este constituit dintr-un strat de oxinitrură cu gradient compozițional, de Ti (TiON) sau Zr (ZrON), în care concentrația de azot scade progresiv concomitent cu creșterea concentrației oxigenului, iar ultimul strat este un oxid de Ti (TiO<sub>2</sub>) sau Zr (ZrO<sub>2</sub>).

Materialul monostrat de Ti metalic, conform invenției, din componența stratului cu gradient compozițional are o grosime cuprinsă între 50 și 200 nm.

Materialele monostrat de nitruri de Ti sau Zr, conform invenției, din componența stratului cu gradient compozițional, sunt realizate din straturi subțiri de TiN sau ZrN, cu grosimi totale cuprinse între 0,5 și 2 μm. Materialele monostrat de nitruri prezintă un raport al concentrațiilor elementale ale nemetalelor și metalelor cuprins între 0,85 și 1,2.

Materialele de oxinitrură de Ti sau Zr, conform invenției, sunt realizate din straturi subțiri de TiON sau ZrON, cu grosimi totale cuprinse între 0,5 și 2 μm. Straturile de oxinitrură prezintă un raport al concentrațiilor elementale ale nemetalelor și metalelor cuprins între 0,85 și 2,1, iar raportul concentrațiilor elementale ale nemetalelor O/(O+N) prezintă o variație continuă, de la valoarea 0, la granița cu stratul de nitrură, până la valoare 1, la granița cu stratul de oxid.

Materialele monostrat de oxizi ai Ti sau Zr, conform invenției, sunt realizate din straturi subțiri de TiO<sub>2</sub> sau ZrO<sub>2</sub>, cu grosimi totale cuprinse între 1 și 4 μm. Straturile subțiri de TiO<sub>2</sub> și ZrO<sub>2</sub> prezintă un raport al concentrațiilor elementale ale oxigenului și metalelor cuprins între 1,75 și 2,1.

Materialele cu gradient compozițional pentru acoperirea implanturilor dentare și a dispozitivelor biomedicale din stomatologie din aliaje metalice, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:

- sunt aderente la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere (“scratch test”) fiind mai mare de 22 N;
- au microdurități cu o valoare minimă de 18 GPa;
- cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C este mai mică de 35 μg/cm<sup>2</sup>, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență “perfect stabil”;
- prezintă un factor de viabilitate celulară mai mare de 85% la testul de citotoxicitate.

Materialele biocompatibile cu gradient compozițional, 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.

Materialele cu gradient compozițional sunt obținute într-o plasmă reactivă care conține atomi și ioni de titan, zirconiu, oxigen și azot, la presiuni cuprinse între  $1 \times 10^{-3}$  și  $10^{-1}$  Pa, la temperaturi ale aliajului metalic pe care se face depunerea cuprinse între  $80^\circ$  și  $350^\circ$  C, ceea ce nu determină modificări structurale ale acestuia, timpul total de depunere fiind cuprins în intervalul dintre 60 și 360 min.

Un exemplu de realizare a unui strat cu gradient compozițional este cel constituit din straturi succesive, începând cu un strat metalic de Ti, cu o grosime tipică de  $0,1 \mu\text{m}$ , urmat de stratul de ZrN, cu raportul N/Zr = 1,05 și grosimea de  $1,2 \mu\text{m}$ , urmat de un strat de ZrON cu grosimea totală de  $2,5 \mu\text{m}$ , având raportul (O+N)/Ti = 1,2, iar raportul O/(O+N) prezintă o variație continuă de la valoarea 0 la valoarea 1, urmat de ultimul strat de ZrO<sub>2</sub>, cu grosimea de  $1,5 \mu\text{m}$ , cu raportul O/Zr=2. Materialul cu gradient compozițional prezintă aderență ridicată la substrat, forța normală critică la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 35 N. Materialul cu gradient compozițional are microduratea de 22 GPa. Cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard este de aproximativ  $20 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Materialul cu gradient compozițional prezintă un factor de viabilitate celulară de 90 % la testul de citotoxicitate.

**STRATURI SUBȚIRI BIOCOMPATIBILE CU GRADIENT COMPOZIȚIONAL  
PENTRU ACOPERIREA IMPLANTURILOR DENTARE METALICE**

**REVENDICĂRI**

1. Materialele straturi subțiri cu gradient compozițional **caracterizate prin aceea că:** sunt realizate din straturi subțiri succesive, primul strat fiind constituit din titan metalic având grosimea cuprinsă între 50 și 200 nm, al doilea din nitrură de titan TiN având grosimea cuprinsă între 0,5 și 2  $\mu\text{m}$  și raportul între nemetale și metale cuprins între 0,85 și 1,2, al treilea strat fiind constituit din oxinitrură de Ti (TiON) cu gradient compozițional, cu grosimea cuprinsă între 0,5 și 2  $\mu\text{m}$  și având raportul O/(O+N) variind continuu între 0 și 1, iar raportul între nemetale și metale cuprins între 0,85 și 2,1, ultimul strat fiind constituit din oxid de titan ( $\text{TiO}_2$ ), cu grosimea cuprinsă între 1 și 4  $\mu\text{m}$ , având raportul între nemetale și metale cuprins între 1,75 și 2,1, cu grosimi totale cuprinse între 2 și 8  $\mu\text{m}$ , cu aderență ridicată la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind mai mari de 22 N, cu microduriți mai mari de 18 GPa, cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard fiind mai mică de 36  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , factorul de viabilitate celulară fiind mai mare de 85 % la testul de citotoxicitate.
2. Materialele straturi subțiri cu gradient compozițional **caracterizate prin aceea că:** sunt realizate din straturi subțiri succesive, primul strat fiind constituit din titan metalic având grosimea cuprinsă între 50 și 200 nm, al doilea din nitrură de zirconiu ZrN având grosimea cuprinsă între 0,5 și 2  $\mu\text{m}$  și raportul între nemetale și metale cuprins între 0,85 și 1,2, al treilea strat fiind constituit din oxinitrură de Zr (ZrON) cu gradient compozițional, cu grosimea cuprinsă între 0,5 și 2  $\mu\text{m}$  și având raportul O/(O+N) variind continuu între 0 și 1, iar raportul între nemetale și metale cuprins între 0,85 și 2,1, ultimul strat fiind constituit din oxid de zirconiu ( $\text{ZrO}_2$ ), cu grosimea cuprinsă între 1 și 4  $\mu\text{m}$ , având raportul între nemetale și metale cuprins între 1,75 și 2,1, cu grosimi totale cuprinse între 2 și 8  $\mu\text{m}$ , cu aderență ridicată la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind mai mari de 22 N, cu microduriți mai mari de 18 GPa, cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard fiind mai mică de 35  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ , factorul de viabilitate celulară fiind mai mare de 85 % la testul de citotoxicitate.