



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2010 00915**

(22) Data de depozit: **29/09/2010**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/07/2016** BOPI nr. **7/2016**

(41) Data publicării cererii:
30/05/2012 BOPI nr. **5/2012**

(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;**

• **KISS ADRIAN EMIL, STR. FIZICIENILOR
NR.12, BL.N1, AP.5, MĂGURELE, IF, 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:
**JPH 10130843 (A); JPH 03232972 (A);
US 5326404 A**

(54) **MATERIAL DE ACOPERIRE BIOCOMPATIBIL DIN STRATURI
SUBȚIRI, PENTRU IMPLANTURI DENTARE METALICE**



RO 127411 B1

1 Inventția se referă la un material biocompatibil din straturi subțiri, sub formă de straturi
2 subțiri cu gradient compozițional, rezistente la coroziune, cu porozitate redusă, aderente la
3 suportul pe care au fost depuse, folosite pentru acoperirea aliajelor metalice din care sunt
realizate implanturile dentare și dispozitivele biomedicale din stomatologie.

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

13 În vederea creșterii rezistenței la coroziune și a scăderii concentrației de metal elibera-
14 rată din aliajele metalice utilizate pentru implanturile dentare, au fost utilizate diverse metode
15 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.

17 Prin documentul **JPH 10130843 (A)**, este cunoscut un material de acoperire a supra-
18 feței unei scule, realizat din straturi subțiri, obținute prin depunere din stare de vapori, for-
19 mulate din compuși ai titanului, în particular - dintr-un strat de TiN, un strat de TiON și un strat
20 de TiO₂, depuse pe un substrat cementat din WC sau TiCN de 3...20 μm grosime, iar docu-
21 mentul **JPH 03232972 (A)** prezintă un material de acoperire format din straturi succesive de
22 compuși de Ti sau Zr, în particular, din: un strat de TiO₂ sau ZrO₂, de minimum 0,2 μm, obți-
23 nut prin depunere chimică din stare de vapori, și un strat de TiN sau ZrN de minimum
24 0,2 μm. De asemenea, documentul **US 5326404 A** prezintă o metodă și un aparat de
25 realizare a unui material de acoperire din straturi suprapuse, tip: Ti/TiN sau Ti/TiON/TiN pe
un substrat semiconductor.

27 Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în realizarea unor straturi subțiri
28 protectoare, sub formă de materiale din straturi subțiri, cu proprietăți biocompatibile și bio-
29 active, rezistente la coroziune și uzură, care determină creșterea duratei de viață a implanta-
rilor dentare din aliaje metalice, și reducerea cantității de ioni toxici eliberați, fără a afecta
31 proprietățile mecanice ale acestora.

33 Materialul biocompatibil din straturi subțiri, conform invenției, rezolvă această pro-
34 blemă tehnică prin aceea că are un prim strat constituit din titan metalic, cu grosimea cuprin-
35 să între 50 și 200 nm, un al doilea strat din nitru de titan sau zirconiu: TiN, ZrN, cu grosi-
36 mea cuprinsă între 0,5 și 2 μm, și raportul între nemetale și metale cuprins între 0,85 și 1,2,
37 un al treilea strat, din TiON sau - respectiv - ZrON, cu gradient compozițional și grosimea
38 cuprinsă între 0,5 și 2 μm, și raportul O/(O+N) cu variație continuă între 0 și 1, raportul între
39 nemetale și metale fiind cuprins între 0,85 și 2,1, și un ultim strat, constituit din TiO₂ sau -
40 respectiv - din ZrO₂, ce are grosimea cuprinsă între 1 și 4 μm, și raportul între nemetale și
41 metale cuprins între 1,75 și 2,1, grosimea totală fiind cuprinsă între 2 și 8 μm, forțele normale
42 critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind mai mari de 22 N, cu micro-
43 duriți mai mari de 18 GPa, cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard
44 fiind mai mică de 36 μg/cm², iar factorul de viabilitate celulară fiind mai mare de 85% la testul
de citotoxicitate.

45 Materialul cu gradient compozițional pentru acoperirea implanturilor dentare și a dis-
46 dispozitivelor biomedicale din stomatologie, din aliaje metalice, conform invenției, prezintă
47 următoarele avantaje:

- 48 - este aderent la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere
- 49 ("scratch test") fiind mai mare de 22 N;
- are microduriți cu o valoare minimă de 18 GPa;

RO 127411 B1

- cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C este mai mică de 35 µg/cm, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil";	1
- prezintă un factor de viabilitate celulară mai mare de 85% la testul de citotoxicitate. Invenția este prezentată pe larg în continuare.	3
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 durității, precum și scăderea tensiunilor mecanice și a porozității, datorită compoziției specifice, bogate în azot, a primelor straturi și a variației cvasicontinue a structurii cristaline, specifice fiecărei compoziții elementale a compuşilor din stratul cu gradient compozițional.	5
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 oxinitură 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 ₂) sau Zr (ZrO ₂).	7
Materialul biocompatibil din straturi subțiri, conform invenției, are un prim strat constituit din titan metalic cu grosimea cuprinsă între 50 și 200 nm, un al doilea strat din nitrură de titan sau zirconiu: TiN, ZrN, cu grosimea cuprinsă între 0,5 și 2 µm, și raportul între nemetale și metale cuprins între 0,85 și 1,2, un al treilea strat din TiON sau -respectiv - ZrON, cu gradient compozițional și grosimea cuprinsă între 0,5 și 2 µm, și raportul O/(O+N) cu variație continuă între 0 și 1, raportul între nemetale și metale fiind cuprins între 0,85 și 2,1, și un ultim strat constituit din TiO ₂ sau - respectiv - din ZrO ₂ , ce are grosimea cuprinsă între 1 și 4 µm, și raportul între nemetale și metale cuprins între 1,75 și 2,1.	9
Materialul monostrat de Ti metalic, conform invenției, din componența stratului cu gradient compozițional, are o grosime cuprinsă între 50 și 200 nm.	11
Materialul monostrat de nitruri de Ti sau Zr, conform invenției, din componența stratului cu gradient compozițional, este realizat din straturi subțiri de TiN sau ZrN, cu grosimi totale cuprinse între 0,5 și 2 µm. Materialul monostrat de nitruri prezintă un raport al concentrațiilor elementale ale nemetalelor și metalelor cuprins între 0,85 și 1,2.	13
Materialul de oxinitură de Ti sau Zr, conform invenției, este realizat din straturi subțiri de TiON sau ZrON, cu grosimi totale cuprinse între 0,5 și 2 µm. Straturile de oxinitură 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.	15
Materialele monostrat de oxizi ai Ti sau Zr, conform invenției, sunt realizate din straturi subțiri de TiO ₂ sau ZrO ₂ , cu grosimi totale cuprinse între 1 și 4 µm. Straturile subțiri de TiO ₂ și ZrO ₂ prezintă un raport al concentrațiilor elementale ale oxigenului și metalelor cuprins între 1,75 și 2,1.	17
Materialul biocompatibil cu gradient compozițional, conform invenției, este obținut printr-o metodă de tip depunere fizică din fază de vapori (pulverizare magnetron, arc catodic, placare ionică, evaporare activată) într-o plasmă reactivă.	19

RO 127411 B1

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

6 Un exemplu de realizare a unui strat cu gradient compozițional este cel constituit din
7 straturi succesive, începând cu un strat metalic de Ti, cu o grosime tipică de 0,1 μm, urmat
8 de stratul de ZrN, cu raportul N/Zr = 1,05 și grosimea de 1,2 μm, urmat de un strat de ZrON
9 cu grosimea totală de 2,5 μm, având raportul (O+N)/Ti = 1,2, iar raportul O/(O+N) prezintă
10 o variație continuă de la valoarea 0 la valoarea 1, urmat de ultimul strat de ZrO₂, cu grosimea
11 de 1,5 μm, cu raportul O/Zr = 2. Materialul cu gradient compozițional prezintă aderență ridi-
12 cată la substrat, forța normală critică la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind
13 de 35 N. Materialul cu gradient compozițional are microduritatea de 22 GPa. Cantitatea de
14 ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard este de aproximativ 20 μg/cm². Materialul
15 cu gradient compozițional prezintă un factor de viabilitate celulară de 90% la testul de
citotoxicitate.

1. Material de acoperire biocompatibil, din straturi subțiri, pentru implanturi dentare metalice, compus din straturi subțiri suprapuse, din TiN, TiON și TiO₂, cu aderență ridicată la substrat, **caracterizat prin aceea că** are primul strat constituit din titan metalic cu grosimea cuprinsă între 50 și 200 nm, al doilea strat din nitru de titan, TiN, are grosimea cuprinsă între 0,5 și 2 μm, și raportul între nemetale și metale cuprins între 0,85 și 1,2, al treilea strat, din TiON, prezintă gradient compozițional și are grosimea cuprinsă între 0,5 și 2 μm, și raportul O/(O+N) cu variație continuă între 0 și 1, raportul între nemetale și metale fiind cuprins între 0,85 și 2,1, iar ultimul strat, constituit din TiO₂, are grosimea cuprinsă între 1 și 4 μm, și raportul între nemetale și metale cuprins între 1,75 și 2,1, grosimea totală fiind cuprinsă între 2 și 8 μm, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind mai mari de 22 N, cu microdurateți mai mari de 18 GPa, cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard fiind mai mică de 36 μg/cm², iar factorul de viabilitate celulară fiind mai mare de 85% la testul de citotoxicitate.

2. Material de acoperire biocompatibil, din straturi subțiri, pentru implanturi dentare metalice, compus din straturi subțiri suprapuse, cu minimum un strat din ZrN și unul din ZrO₂, cu aderență ridicată la substrat, **caracterizat prin aceea că** are primul strat constituit din titan metalic având grosimea cuprinsă între 50 și 200 nm, al doilea strat, din ZrN, are grosimea cuprinsă între 0,5 și 2 μm, și raportul între nemetale și metale cuprins între 0,85 și 1,2, al treilea strat este din ZrON și are gradient compozițional și grosimea cuprinsă între 0,5 și 2 μm, și raportul O/(O+N) cu variație continuă între 0 și 1, raportul între nemetale și metale fiind cuprins între 0,85 și 2,1, iar ultimul strat, constituit din ZrO₂, are grosimea cuprinsă între 1 și 4 μm, și raportul între nemetale și metale cuprins între 1,75 și 2,1, materialul având grosimi totale cuprinse între 2 și 8 μm, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind mai mari de 22 N, cu microdurateți mai mari de 18 GPa, cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard fiind mai mică de 36 μg/cm², factorul de viabilitate celulară fiind mai mare de 85% la testul de citotoxicitate.

