



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2013 00935**

(22) Data de depozit: **28/11/2013**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30/03/2020** BOPI nr. **3/2020**

(41) Data publicării cererii:
29/05/2015 BOPI nr. **5/2015**

(73) Titular:

- **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000, STR. ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE, IF, RO;**
- **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI - CENTRUL DE BIOMATERIALE - UPB-BIOMAT, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO**

(72) Inventatori:

- **VLĂDESCU ALINA, STR. MOHORULUI NR. 6, BL. 17, SC. 5, AP. 67, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**

- **VITELARU CĂTĂLIN, STR.ȘTEFAN CEL MARE NR. 409, SC. C, ET. 1, AP. 8, VASLUI, VS, RO;**
- **COTRUT COSMIN MIHAI, STR. MOHORULUI NR. 6, BL. 17, SC. 5, AP. 67, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **BRAIC MARIANA, STR.TELIȚA NR.4, BL.66 B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
- **TARCOLEA MIHAIL, STR. HELESTEULUI NR. 31, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO**

(56) Documente din stadiul tehnicii:

- JP 2008093760 (A); US 2011311837 A1; CN 101879794 A**

(54)

MATERIAL DE TIP MULTISTRAT PENTRU ÎMBUNĂTĂȚIREA ADERENȚEI CERAMICĂ-METAL ÎN RESTAURĂRILE PROTETICE DENTARE



RO 130253 B1

1 Invenția se referă la un material tip multistrat, pentru îmbunătățirea aderenței
ceramică-metal în restaurările protetice dentare, din straturi subțiri dure, rezistente la coro-
3 ziune, aderente la suportul pe care au fost depuse, utilizate pentru îmbunătățirea aderenței
dintre metal și ceramică în restaurările protetice fixe de tip metal-ceramică.

5 În prezent, pentru realizarea restaurărilor protetice, în special restaurările coronare
metalice sau metalo-ceramice, sunt utilizate mai ales aliajele de NiCr și CoCr. Restaurările
7 protetice pot avea o durată de utilizare în jur de 10 ani, sau mai mult, în cazul unei îngrijiri
minuțioase. Cele mai rezistente sunt considerate a fi cele confecționate integral din aur,
9 deoarece au în componență un singur metal. În general, o restaurare protetică necesită înlo-
cuire atunci când gingia începe să se retragă sau când apar probleme legate de restaurarea
11 protetică în sine. În practica medicală, restaurările protetice de tip metal-ceramică sunt cele
mai des utilizate datorită proprietăților mecanice și estetice deosebite. Unul dintre cele mai
13 mari dezavantaje ale acestora este aderența slabă dintre metal și ceramică, care conduce
în cele mai multe cazuri la spargerea ceramicii, fiind necesară înlocuirea totală a lucrării. De
15 cele mai multe ori, aceste tipuri de restaurări au o durată de viață mică. În vederea creșterii
timpului de viață a restaurărilor protetice de tip metal-ceramică, au fost folosite diverse
17 metode de îmbunătățire a aderenței dintre cele două suprafețe prin tratamente termice sau
termochimice.

19 În ultimii ani, au fost dezvoltate numeroase tehnici pentru îmbunătățirea aderenței
ceramicii la suporturi metalice. De exemplu, rezistența legăturii metalo-ceramice a fost îmbu-
21 nătățită prin silanizarea suprafeței metalice, prin utilizarea unui strat metalic sau ceramic
intermediar, prin nitrurarea suprafeței metalice, prin crearea unei suprafețe rugoase prin
23 intermediul băilor caustice sau prin sablare pentru creșterea rugozității metalului. Aceste
metode nu au condus însă la îmbunătățirea legăturii metalo-ceramice, întrucât suprafața
25 metalică prezintă o oxidare puternică și continuă, care duce la fisurarea ceramicii în timpul
solicitărilor repetate apărute în procesul de masticaj.

27 În ceea ce privește utilizarea unui strat de aderență între ceramică și substraturile din
aliaje metalice de NiCr sau CoCr, au fost propuse straturi intermediare de TiAlN, care au pre-
29 zentat valori ale tensiunii de desprindere/inițiere a fisurării la testul de încovoiere cuprinse
între 15 și 28 MPa.

31 Prin documentul **JP 2008093760 (A)**, este prezentat un material de acoperire cu
rezistență ridicată la topire și la oxidare, pentru niște dispozitive de prelucrare mecanică în
33 mediu uscat, având un prim strat din TiN, TiAlN sau CrN aderent la suprafața dispozitivului,
cu grosimea de 0,05...1 μm, un al doilea strat din TiAlN sau TiSiN rezistent la căldură și la
35 abraziune, de 1...7 μm grosime, un al treilea strat din AlCrN de 0,1...3 μm și un al patrulea
strat din TiAlN sau TiSiN ca strat de rezistență la temperaturi înalte, de 0,5...3 μm grosime.

37 De asemenea, documentul **US 2011311837 A1**, prezintă un material de acoperire
rezistent la coroziune și la șocuri termice repetate, pentru un material feros sau similar, care
39 include un strat metalic din Cr ca strat de aderență, un strat subțire din CrN, ca strat interme-
diar și un strat subțire din TiSiN, cu grosimea straturilor de 2...10 μm, stratul intermediar
41 putând include mai multe straturi suprapuse din CrN, stratul din TiSiN având raportul Ti/Si
= 9:1...1:1 (%at.), iar documentul **CN 101879794 A** prezintă o acoperire compozită formată
43 dintr-un strat de legătură, un strat de susținere și un strat principal rezistent la uzură, în care
stratul de legătură cu substratul metalic constă din Cr, stratul de susținere constă din CrN,
45 iar stratul principal rezistent la uzură este o acoperire compozită multiplă, tip CrSiN / TiAlSiN,
formată prin alternarea unor straturi din CrSiN și straturi TiAlSiN.

47 Problema pe care o rezolvă invenția este realizarea unui material de acoperire tip
multistrat compus din straturi subțiri aderente, cu proprietăți biocompatibile, rezistente la
49 coroziune, care să determine creșterea duratei de viață a restaurărilor protetice de tip
metalo-ceramică prin îmbunătățirea aderenței dintre metal și ceramică, fără a afecta proprie-
51 tățile mecanice sau estetice ale acestora.

RO 130253 B1

Materialul multistrat, conform invenției, este realizat sub forma unei succesiuni de straturi în care primul strat, cu grosimea de 50...300 nm, este unul de nitrură (MeN), unde Me este unul dintre metalele din seria: Ti, Zr, Cr, și Ta, care are rolul de a asigura o aderență bună la substrat, al doilea strat, cu grosimea totală de 0,25...1 μm, este un strat de silico-nitrură (MeSiN), cu concentrațiile elementale pentru Me și N între 10 și 90% at., concentrația de Si între 4 și 8% at., raportul dintre concentrația de N și suma concentrațiilor (Me+Si) între 0,5 și 2 și cu rolul de a realiza o bună tranziție compozițională și structurală la stratul exterior, iar al treilea strat, cu grosime totală între 1 și 2 μm, este unul de silico-oxi-nitrură (MeSiON sau Me₁Me₂SiON), care, datorită prezenței elementelor Si și O care se regăsesc și în compoziția ceramicii, determină o aderență bună la ceramică și în care concentrațiile elementale pentru Me, O și N variază între 10 și 90% at., concentrația de Si este între 4 și 8% at., raportul concentrațiilor metalelor este de 0,1...0,9, iar raportul dintre suma concentrațiilor de O și N și suma concentrațiilor (Me+Si) este între 0,8 și 1,5.

Materialul de acoperire tip multistrat conform invenției prezintă avantajul că are proprietăți de biocompatibilitate și rezistență la coroziune care pot determina creșterea duratei de viață a restaurărilor protetice de tip metalo-ceramică ce îl utilizează, fără a afecta proprietățile mecanice sau estetice ale acestora, prin îmbunătățirea aderenței dintre metal și ceramică.

Invenția este prezentată pe larg în continuare.

Conform invenției, materialul tip multistrat pentru îmbunătățirea aderenței ceramică-metal în restaurările protetice dentare, compus din mai multe straturi subțiri suprapuse, dintre care primul strat din componența materialului multistrat, este un strat de nitrură: MeN, cu Me = Ti, Zr, Cr, Ta, adică: TiN sau ZrN sau CrN sau TaN, cu o grosime cuprinsă între 50 și 300 nm.

Al doilea strat din componența materialului multistrat, conform invenției, este realizat dintr-un strat subțire de silico-nitrură (MeSiN), de tip TiSiN, ZrSiN, CrSiN, sau TaSiN, având grosimea cuprinsă între 250 nm și 1 μm și cu concentrațiile elementale pentru Me (Ti, Zr, Cr, Ta) și N între 10 și 90% at., concentrația de Si între 4 și 8% at. și cu raportul dintre concentrația de N și suma concentrațiilor (Me+Si) între 0,5 și 2.

Al treilea strat din componența materialului multistrat, conform invenției, este realizat dintr-un strat subțire, cu grosimea totală cuprinsă între 1 și 2 μm, de silico-oxi-nitrură: MeSiON sau Me₁Me₂SiON, care poate fi de TiSiON, ZrSiON, CrSiON, TaSiON, TiZrSiON, ZrCrSiON, CrTaSiON, TiTaSiON sau ZrTaSiON, în care concentrațiile elementale pentru unul dintre metalele utilizate (Me = Ti, Zr, Cr sau Ta), oxigen și azot variază între 10 și 90% at., concentrația de Si este între 4 și 8% at., raportul concentrațiilor metalelor este între 0,1 și 0,9, iar raportul dintre suma concentrațiilor de O și N și suma concentrațiilor (Me+Si) este între 0,8 și 1,5.

Materialele multistrat, conform invenției, sunt obținute printr-o metodă de tip depunere fizică din fază de vapori (arc catodic, pulverizare reactivă magnetron), într-o plasmă reactivă care conține atomi și ioni de metal (care poate fi unul din seria Ti, Zr, Cr, Ta) și de siliciu, de azot și de oxigen, în funcție de natura straturilor depuse. Temperaturile substratului pe care se face depunerea pot fi cuprinse între 100 și 400°C, ceea ce nu determină modificări structurale sau dimensionale ale acestuia.

Materialele multistrat, conform invenției, au grosimea totală cuprinsă între 1,3 și 3,3 μm. Materialele prezintă aderență ridicată la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 48...68 N. Materialele multistrat au durități cuprinse între 26...38 GPa. Cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Fusayama este < 25 μg/cm², încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil".

RO 130253 B1

1 Materialele multistrat prezintă o viteză de coroziune $< 4 \times 10^{-3}$ mm/an. Materialele multistrat
prezintă un factor de viabilitate celulară $> 85\%$ la testul de citotoxicitate. Sistemele substrat
3 metalic-multistrat-ceramică prezintă tensiuni de desprindere/inițiere a fisurării cuprinse între
30...50 MPa (teste de încovoiere în trei puncte realizate conform ISO 9693/1999), superioare
5 celor întâlnite la sistemele fără strat de aderență (26...28 MPa) sau cu strat intermediar de
TiAlN (15...28 MPa).

7 Un exemplu de realizare a unui sistem substrat metalic-multistrat-ceramică este acela
în care substratul metalic este un aliaj NiCr, multistratul, conform invenției, obținut prin
9 metoda arcului catodic, este cel constituit din straturi de CrN/CrSiN/CrSiON, iar ceramica
este Vision Classic (Wohlwend AG). Materialul multistrat are o grosime totală de 2,8 μm , o
11 duritate de 32 GPa și prezintă o aderență ridicată la substrat, forța normală critică la testul
de aderență prin zgâriere "scratch test" fiind de 62 N.

13 Materialul are o cantitate de ioni eliberată în salivă artificială Fusayama de
1,8 $\mu\text{g}/\text{cm}^2$, o viteză de coroziune de aproximativ $2,8 \times 10^{-3}$ mm/an, încadrându-se (conform
15 ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil" și un factor de viabilitate celulară de 94% la
testul de citotoxicitate. Tensiunea de desprindere/inițiere a fisurării la testul de încovoiere în
17 trei puncte a sistemului: substrat NiCr-multistrat CrN/CrSiN/CrSiON-ceramică este de
46,3 MPa.

1. Material de tip multistrat, pentru îmbunătățirea aderenței ceramică-metal în restaurările protetice dentare, compus din mai multe straturi subțiri suprapuse, în care primul strat este de tip MeN, iar al doilea este un strat rezistent la temperaturi înalte de tip MeSiN, cu Me reprezentând un metal biocompatibil cu rezistență mecanică și la coroziune, **caracterizat prin aceea că** primul strat, de tip MeN, unde Me = Ti, Cr, Zr, Ta, are grosimea de 50...300 nm, al doilea strat, de tip MeSiN, are grosimea totală de 0,25...1 μm, cu concentrațiile elementale pentru Me și N între 10 și 90% at., concentrația de Si între 4 și 8% at., și raportul dintre concentrația de N și suma concentrațiilor (Me +Si) între 0,5 și 2, iar al treilea strat este unul de silico-oxi-nitruură: MeSiON, unde Me = Ti, Cr, Zr, Ta, sau Me₁Me₂SiON, respectiv: TiZrSiON, ZrCrSiON, CrTaSiON, TiTaSiON sau ZrTaSiON, cu grosime totală între 1 și 2 μm, în care concentrațiile elementale pentru Me, O și N variază între 10 și 90% at., concentrația de Si este între 4 și 8%at., raportul concentrațiilor metalelor este de 0,1...0,9, iar raportul dintre suma concentrațiilor de O și N și suma concentrațiilor (Me+Si) este între 0,8 și 1,5.

2. Material de tip multistrat, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** grosimea totală a materialului multistrat este cuprinsă în intervalul 1,3...3,3 μm, cu aderență ridicată la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere sunt de 48...68 N, duritatea este cuprinsă în domeniul 26...38 GPa, cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Fusayama este < 25 μg/cm², viteza de coroziune este < 4 x10⁻³ mm/an, iar factorul de viabilitate celulară este > 85% la testul de citotoxicitate.

3. Sistem material tip substrat metalic-material multistrat-ceramică, **caracterizat prin aceea că** are materialul tip multistrat realizat conform revendicării 1, cu primul strat, de tip MeN, unde Me = Ti, Cr, Zr, Ta, și grosimea de 50...300 nm, al doilea strat, de tip MeSiN și grosimea totală de 0,25...1 μm, cu concentrațiile elementale pentru Me și N între 10 și 90% at., concentrația de Si între 4 și 8% at., și raportul dintre concentrația de N și suma concentrațiilor (Me +Si) între 0,5 și 2, al treilea strat fiind de tip MeSiON, unde Me = Ti, Cr, Zr, Ta, sau Me₁Me₂SiON, respectiv: TiZrSiON, ZrCrSiON, CrTaSiON, TiTaSiON sau ZrTaSiON, cu grosime totală între 1 și 2 μm, în care concentrațiile elementale pentru Me, O și N variază între 10 și 90% at., concentrația de Si este între 4 și 8%at., raportul concentrațiilor metalelor este de 0,1...0,9, iar raportul dintre suma concentrațiilor de O și N și suma concentrațiilor (Me+Si) este între 0,8 și 1,5 și prezintă tensiuni de desprindere/inițiere a fisurării la testele de încovoiere în trei puncte, cuprinse în intervalul 30...50 MPa.

