



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00935

(22) Data de depozit: 28.11.2013

(41) Data publicării cererii:
29.05.2015 BOPI nr. 5/2015

(71) Solicitant:
• INSTITUTUL NAȚIONAL DE
CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU
OPTOELECTRONICĂ - INOE 2000,
STR.ATOMIȘTILOR NR.409, MĂGURELE,
IF, RO;
• UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ
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.HELESTELUI
NR. 31, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO

(54) **STRATURI SUBȚIRI PENTRU ÎMBUNĂTĂȚIREA ADERENȚEI
CERAMICĂ-METAL ÎN RESTAURĂRILE PROTETICE
DENTARE**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la niște materiale realizate din straturi subțiri, sub formă de multistraturi dure și aderente la substraturile metalice de NiCr și CoCr pe care au fost depuse, rezistente la coroziune, cu proprietăți biocompatibile, utilizate pentru îmbunătățirea aderenței dintre metal și ceramică, din cadrul restaurărilor protetice fixe, de tip metalo-ceramică, obținute printr-o metodă de tip depunere fizică din fază de vapori. Materialul conform invenției este realizat din straturi succesive, în care primul strat este unul de nitrură MeN, unde Me este unul dintre metalele din seria Ti, Zr, Cr și Ta, al doilea este un strat de silico-nitrură MeSiN, iar al treilea strat este unul de silico-oxi-nitrură, cu grosimea totală 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, cu durițăți cuprinse în intervalul 26...38 GPa, cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Fusayama este < 25 μg/cm², cu viteză de coroziune < 4 x 10⁻³ mm/an și cu un factor de viabilitate celulară > 85% la testul de citotoxicitate, sistemul substrat metalic-multistrat-ceramică prezentând tensiuni de desprindere/iniiere a fisurării la testele de încovoiere în trei puncte, cuprinse în intervalul 30...50 MPa, superioare celor întâlnite la sistemele fără strat de aderență, care au 26...28 MPa.

Revendicări: 3



STRATURI SUBȚIRI PENTRU ÎMBUNĂȚĂȚIREA ADERENȚEI CERAMICĂ-METAL ÎN RESTAURĂRILE PROTETICE DENTARE

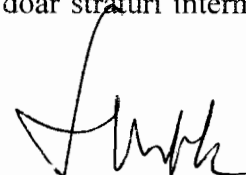
DESCRIERE

Invenția se referă la materiale din straturi subțiri, dure, sub formă de multistraturi subțiri, rezistente la coroziune, aderente la suportul pe care au fost depuse, utilizate pentru îmbunătățirea aderenței dintre metal și ceramică în restaurările protetice fixe de tip metal-ceramică.

În prezent, pentru realizarea restaurărilor protetice, în special restaurările coronare metalice sau metalo-ceramice, sunt utilizate mai ales aliajele de NiCr și CoCr. Restaurările 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, deoarece au în componență un singur metal. În general, o restaurare protetică necesită înlocuire atunci când gingia începe să se retragă sau când apar probleme legate de restaurarea protetică în sine. În practica medicală, restaurările protetice de tip metal-ceramică sunt cele mai des utilizate datorită proprietăților mecanice și estetice deosebite. Unul din cele mai 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 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 metode de îmbunătățire a aderenței dintre cele două suprafețe prin tratamente termice sau termochimice.

În ultimii ani, au fost dezvoltate numeroase tehnici pentru îmbunătățirea aderenței ceramicii la suporturi metalice. De exemplu, rezistența legăturii metalo-ceramice a fost îmbunătățită prin silanizarea suprafeței metalice [1], prin utilizarea unui strat metalic [2] sau ceramic [3] intermediar, prin nitrurarea suprafeței metalice [4], prin crearea unei suprafețe rugoase prin intermediul băilor caustice [5] sau prin sablare pentru creșterea rugozității metalului [6 – 8]. Aceste metode nu au condus însă la îmbunătățirea legăturii metalo-ceramice, întrucât suprafața metalică prezintă o oxidare puternică și continuă, care duce la crăparea ceramicii în timpul solicitărilor repetate apărute în procesul de masticație.

În ceea ce privește utilizarea unui strat de aderență între ceramică și substraturile din aliaje metalice de NiCr sau CoCr, au fost propuse până în prezent doar straturi intermediare



de TiAlN [9], care au prezentat valori ale tensiunii de desprindere/inițiere a fisurării la testul de încovoiere cuprinse între 15 și 28 MPa.

Problema pe care o rezolvă această invenție este realizarea unor straturi subțiri aderente, sub formă de materiale multistrat cu proprietăți biocompatibile, rezistente la coroziune, care determină creșterea duratei de viață a restaurărilor protetice de tip metalo-ceramică prin îmbunătățirea aderenței dintre metal și ceramică, fără a afecta proprietățile mecanice sau estetice ale acestora.

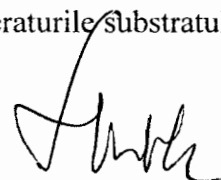
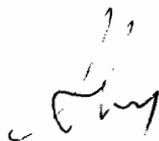
Materialul multistrat, conform invenției, este realizat sub forma unor straturi în care primul strat este unul de nitrură (MeN), unde Me este unul dintre metalele din seria Ti, Zr, Cr, și Ta, care are rolul de a asigura o aderență bună la substrat, al doilea este un strat de silico-nitrură (MeSiN), cu rolul de a realiza o bună tranziție compozițională și structurală la stratul exterior, iar al treilea strat este unul de silico-oxi-nitrură (MeSiON), care, datorită prezenței elementelor Si și O care se regăsesc și în compoziția ceramicii, determină o aderență bună la ceramică.

Conform invenției, primul strat din componența materialului multistrat, este un strat de 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-nitrura de tip TiSiN, ZrSiN, CrSiN, sau TaSiN, având grosimea cuprinsă între 250 nm și 1 μ m, în care concentrațiile elementale pentru metale (Ti, Zr, Cr, Ta) și N variază între 10 și 90 % at., concentrația de Si între 4 și 8 % at., iar raportul dintre concentrația de N și suma concentrațiilor (metal+Si) între 0,5 și 2.

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

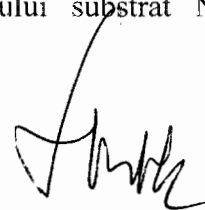
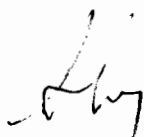
Materialele multistrat, conform invenției, sunt obținute printr-o metodă de tip depunere fizică din fază de vapori (arc catodic, pulverizare reactivă magnetron), într-o plasmă reactivă care conține atomi și ioni de metal (care poate fi unul din seria Ti, Zr, Cr, Ta) și de siliciu, de azot și de oxigen, 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”. Materialele multistrat prezintă o viteză de coroziune < 4 x10⁻³ mm/an. Materialele multistrat prezintă un factor de viabilitate celulară > 85% la testul de citotoxicitate. Sistemele substrat 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 celor întâlnite la sistemele fără strat de aderență (26 – 28 MPa) sau cu strat intermediar de TiAlN (15 – 28 MPa) [9].

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 metoda arcului catodic, este cel constituit din straturi de CrN/CrSiN/CrSiON, iar ceramica este Vision Classic (Wohltwend AG). Materialul multistrat are o grosime totală de 2,8 μm, o 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. Materialul are o cantitate de ioni eliberată în salivă artificială Fusayama de 1,8 μg/cm², o viteză de coroziune de aproximativ 2,8 x 10⁻³ mm/an, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență “perfect stabil” și un factor de viabilitate celulară de 94 % la testul de citotoxicitate. Tensiune de desprindere/inițiere a fisurării la testul de încovoiere în trei puncte a sistemului substrat NiCr-multistrat CrN/CrSiN/CrSiON-ceramică este de 46,3 MPa.

STRATURI SUBȚIRI PENTRU ÎMBUNĂȚĂȚIREA ADERENȚEI CERAMICĂ- METAL ÎN RESTAURARILE PROTETICE DENTARE

REVENDICĂRI

1. Materialele multistrat **caracterizate prin aceea că** sunt formate din straturi subțiri în care primul strat este unul de TiN, ZrN, CrN sau TaN, având grosime cuprinsă între 50 – 300 nm, al doilea este realizat dintr-un strat de TiSiN, ZrSiN, CrSiN sau TaSiN, cu grosime totală cuprinsă între 250 nm și 1 μm, în care concentrațiile elementale pentru Ti, Zr, Cr, Ta și N variază între 10 și 90 % at., concentrația de Si între 4 și 8 % at., iar raportul dintre concentrația de N și suma concentrațiilor (metal+Si) între 0,5 și 2, iar al treilea strat este dintr-un strat de TiSiON, ZrSiON, CrSiON, TaSiON, TiZrSiON, ZrCrSiON, CrTaSiON, TiTaSiON sau ZrTaSiON, cu grosimi totale cuprinse între 1 și 2 μm, în care concentrațiile elementale pentru unul dintre metalele utilizate (Ti, Zr, Cr sau Ta), O și N variază între 10 și 90 % at., concentrația de Si între 4 și 8 % at., raportul concentrațiilor metalelor între 0,1 și 0,9, iar raportul dintre suma concentrațiilor de O și N și suma concentrațiilor (metal+Si) între 0,8 și 1,5.
2. Materialele multistrat, conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** au grosime totală cuprinsă între 1,3 – 3,3 μm, sunt aderente la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere (“scratch test”) fiind de 48 – 68 N, au durități cuprinse în domeniul 26 – 38 GPa, au o cantitate de ioni eliberată în salivă artificială Fusayama este < 25 μg/cm², încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență “perfect stabil”, au o viteză de coroziune < 4 x10⁻³ mm/an și un factor de viabilitate celulară > 85% la testul de citotoxicitate.
3. Sistemele substrat metalic-multistrat-ceramică, unde multistratul este realizat conform revendicării 1, **caracterizate prin aceea că** prezintă tensiuni de desprindere/inițiere a fisurării la testele de încovoiere în trei puncte cuprinse între 30 – 50 MPa.

