



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2015 00776**

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

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **29/04/2021** BOPI nr. **4/2021**

(41) Data publicării cererii:
28/04/2017 BOPI nr. **4/2017**

(62) Divizată din cererea:
Nr. **a 2010 00020**

(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;**
• **BĂLĂCEANU 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:
**JPH 0482296 (A); JPH 04143937 (A);
ZHANG, DONG-XU, ZHENG, YU-XIANG,
ET.AL., "TRICKNESS-DEPENDENCE OF
OPTICAL CONSTANTS FOR Ta₂O₅
ULTRATHIN FILMS", APPLIED PHYSICS A,
VOL.108, P.975, 2012; N. DONKOV
ET.AL., "BIOCOMPATIBILITY OF
DIELECTRIC Ta₂O₅ COATINGS IN VITRO
TESTS", J. PHYS.: CONF. SER.
223012030, 2010**

(54) **MATERIAL DIN STRATURI SUBȚIRI OXIDICE
BIOCOMPATIBILE PENTRU ACOPERIREA IMPLANTURILOR
DENTARE DIN ALIAJE DE TITAN**



RO 131792 B1

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

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 viață în organism de aproximativ 10-15 ani. Cele mai mari
probleme legate de degradarea implanturilor medicale sunt datorate apariției fenomenelor
9 de oboseală, uzare și de respingere de către organism datorită reacțiilor cito-toxice. În
vederea creșterii timpului de viață a implanturilor s-au folosit diverse tehnologii de îmbună-
11 tățire a calității suprafețelor prin tratamente termochimice sau depuneri de straturi subțiri.

Prin documentul **JPH 0482296 (A)**/1992 este cunoscută o soluție tehnică de pre-
13 venire a deteriorării unui substrat dielectric care conține un oxid cu o structură de perovskit,
un strat izolator și un strat dielectric, prin prevederea unui strat intermediar între stratul
15 izolator și stratul dielectric ce conține cel puțin două sau mai multe componente de tipul:
TiO₂, Ta₂O₅, ZrO₂, sau și alți oxizi (PbO, Fe₂O₃, WO₃, Nb₂O₅, etc.), acest strat intermediar
17 fiind constituit din cel puțin unul dintre oxizii: MgO, NiO, ZrO₂, CeO₂, Y₂O₃, CaO, La₂O₃ și
SrO.

19 De asemenea, documentul **JPH 04143937 (A)**/1992 prezintă o soluție tehnică de
îmbunătățire a caracteristicilor unui material de înregistrare a unor informații, care are un
21 strat de bază, două straturi de aderență transparente, un strat de reflexie, un strat de înregis-
trare și un strat de protecție care similar stratului de bază este format din substanțe dielec-
23 trice transparente sau amestecuri compuse din acestea, precum: Ta₂O₅, TiO₂, ZrO₂ sau/și
altele (Si₃N₄, SiO, AlN).

25 Problema pe care o rezolvă invenția propusă constă în realizarea unor straturi subțiri
protectoare, sub formă de materiale mono și multistrat cu proprietăți biocompatibile și bio-
27 active, rezistente la coroziune și uzură, care determină creșterea duratei de viață a implan-
turilor dentare din aliaje de Ti și scăderea cantității de ioni toxici eliberați, fără a afecta pro-
29 prietățile mecanice ale acestora.

Materialul din straturi subțiri oxidice biocompatibile pentru acoperirea implanturilor
31 dentare din aliaje de titan, realizat în formă de straturi subțiri micrometrice alternate din doi
oxizi metalici aleși dintre: Ta₂O₅, TiO₂ și ZrO₂, conform invenției, rezolvă această problemă
33 tehnică prin aceea că are grosimea totală de 1-4 μm, grosimile perechilor individuale de
straturi subțiri cuprinse între 5 și 400 nm cu raportul dintre grosimile straturilor individuale ale
35 perechilor: Ta₂O₅/TiO₂, Ta₂O₅/ZrO₂ sau TiO₂/ZrO₂ cuprins între 0,25 și 4, o bună aderență
la substrat caracterizată de forțe normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch
37 test") de 14...28 N, microdurități cuprinse între 12 și 24 GPa și prezintă o cantitate de ioni eli-
berată în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C mai mică de 15 μg/cm², o viteză de coro-
39 ziune în salivă artificială Carter-Brugirard < 4x10⁻⁴ mm/an și un factor de viabilitate celulară
> 82% la testul de citotoxicitate.

41 Proprietățile superioare ale materialelor mono și multistrat biocompatibile și bioactive,
care fac obiectul invenției, sunt generate de rezistența acestora la acțiunea corozivă a fluide-
43 lor din salivă umană, de utilizare în compoziția materialului de acoperire a unor elemente
care nu produc reacții adverse la eliberarea acestora în organismul uman. Comparativ cu
45 monostraturile, în cazul multistraturilor are loc o scădere a tensiunilor mecanice dezvoltate
în materialul de acoperire, datorită alternării straturilor individuale din structura depunerii.

RO 131792 B1

Mono și multistraturile biocompatibile pentru acoperirea implanturilor dentare și a dispozitivelor biomedicale din stomatologie din aliaje de titan, conform invenției, prezintă următoarele avantaje:	1
- aderență ridicată la substrat ($> 12 \text{ N}$);	3
- microdurate ridicată ($> 8 \text{ GPa}$);	5
- rugozitate scăzută ($R_a < 0,05 \text{ }\mu\text{m}$);	7
- viteză mică de coroziune sub acțiunea agenților corozivi care se găsesc în corpul uman ($< 8 \times 10^{-4} \text{ mm/an}$);	9
- cantitate scăzută de ioni eliberați în salivă artificială Carter-Brugirard ($< 40 \text{ }\mu\text{g/cm}^2$);	9
- coeficient de frecare scăzut ($< 0,4$).	11
Invenția este prezentată pe larg în continuare în legătură și cu niște exemple de realizare.	11
În vederea, creșterii rezistenței la coroziune 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. Ca materiale de acoperire alese pentru invenția propusă s-au utilizat oxinitrurile, oxizii și carbo-oxinitrurile de tantal, titan și zirconiu, precum și combinații ale acestora. Invenția se referă la materiale biocompatibile monostrat de tip TaON, Ta ₂ O ₅ , TaCON, TiON, TiO ₂ , TiCON, ZrON, ZrO ₂ , ZrCON, TaTiON, TaZrON, TiZrON, TaTiCON, TaZrCON, TiZrCON și materiale biocompatibile multistrat de tip (TaON)/(TiON), (TaON)/(ZrON), (TiON)/(ZrON), (Ta ₂ O ₅)/(TiO ₂), (Ta ₂ O ₅)/(ZrO ₂), (TiO ₂)/(ZrO ₂), (TaCON)/(TiCON), (TaCON)/(ZrCON) și (TiCON)/(ZrCON).	13
Materialele monostrat de oxinitruri ale metalelor de tranziție, conform invenției, sunt realizate din straturi subțiri de TaON, TiON, ZrON, TaTiON, TaZrON și TiZrON, cu grosimi totale cuprinse între 1 și 4 μm . Materialele monostrat de oxinitruri prezintă un raport al concentrațiilor elementale ale nemetalelor O/N cuprins 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. Materialele monostrat de oxinitruri sunt aderente la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 12...30 N. Materialele monostrat de oxinitruri au microdurate cuprinse între 10...24 GPa. Cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C este $< 40 \text{ }\mu\text{g/cm}^2$, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil". Materialele monostrat de oxinitruri prezintă o viteză de coroziune $< 8 \times 10^{-7} \text{ mm/an}$ și un factor de viabilitate celulară $> 80\%$ la testul de citotoxicitate.	15
Materialele monostrat de oxizi ai metalelor de tranziție, conform invenției, sunt realizate din straturi subțiri de Ta ₂ O ₅ , TiO ₂ și ZrO ₂ , cu grosimi totale cuprinse între 1 și 4 μm . Straturile subțiri de Ta ₂ O ₅ , TiO ₂ și ZrO ₂ prezintă un raport al concentrațiilor elementale ale oxigenului și metalelor cuprins între 2 și 2,5. Materialele monostrat de oxizi sunt aderente la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 10...24 N. Materialele monostrat de oxizi au microdurate cuprinse între 8...16 GPa. Cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C este $< 35 \text{ }\mu\text{g/cm}^2$, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil". Materialele monostrat de oxinitruri prezintă o viteză de coroziune $< 6 \times 10^{-4} \text{ mm/an}$ și un factor de viabilitate celulară $> 80\%$ la testul de citotoxicitate.	17
Materialele monostrat de carbo-oxinitruri ale metalelor de tranziție, conform invenției, sunt realizate din straturi subțiri de TaCON, TiCON, ZrCON, TaTiCON, TaZrCON și TiZrCON, cu grosimi totale cuprinse între 1 și 4 μm . Straturile subțiri de TaCON, TiCON, ZrCON, TaTiCON, TaZrCON și TiZrCON prezintă rapoarte ale concentrațiilor elementale ale	19
	21
	23
	25
	27
	29
	31
	33
	35
	37
	39
	41
	43
	45
	47

RO 131792 B1

1 nemetalelor O/N și O/(C+N) cuprinse între 0,25 și 4, un raport al concentrațiilor elementale
2 ale metalelor cuprins între 0,5 și 2, și un raport al concentrațiilor elementale ale nemetalelor
3 și metalelor cuprins între 0,8 și 3,3. Materialele monostrat sunt aderente la substrat, forțele
4 normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 16...28 N. Mate-
5 rialele monostrat de carbo-oxinitruri au microdunități cuprinse între 16...30 GPa. Cantitatea
6 de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C este < 35 μg/cm², încadrându-se
7 (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil". Materialele monostrat de
8 carbo-oxinitruri prezintă o viteză de coroziune < 6 x10⁻⁴ mm/an și un factor de viabilitate
9 celulară > 80% la testul de citotoxicitate.

10 Materialele multistrat de oxinitruri, conform invenției, sunt realizate din straturi subțiri
11 individuale alternate, fie de TaON și TiON, fie de TaON și ZrON, fie de TiON și ZrON, cu
12 grosimi totale cuprinse între 1 și 4 μm. Grosimile perechilor de straturi subțiri sunt cuprinse
13 între 5 și 400 nm, având raportul grosimilor straturilor individuale de (TaON)/(TiON) sau de
14 (TaON)/(ZrON) sau de (TiON)/(ZrON) cuprins între 0,25 și 4. Stoichiometria straturilor subțiri
15 alternate de TaON, TiON și ZrON este aceeași cu cea a monostraturilor corespunzătoare
16 de TaON, TiON și, respectiv, ZrON. Materialele multistrat prezintă aderență ridicată la
17 substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de
18 16...35 N. Materialele multistrat au microdunități cuprinse între 16...26 GPa. Cantitatea de ioni
19 eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C este < 25 μg/cm², încadrându-se
20 (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil". Materialele multistrat prezintă o
21 viteză de coroziune < 6x10⁻⁴ mm/an. Materialele multistrat de oxinitruri prezintă un factor de
22 viabilitate celulară > 82% la testul de citotoxicitate.

23 Materialele multistrat de oxizi, conform invenției, sunt realizate din straturi subțiri
24 individuale alternate, fie de Ta₂O₅ și TiO₂, fie de Ta₂O₅ și ZrO₂, fie de TiO₂ și ZrO₂, cu grosimi
25 totale cuprinse între 1 și 4 μm. Grosimile perechilor de straturi subțiri sunt cuprinse între 5
26 și 400 nm, având raportul grosimilor straturilor individuale de (Ta₂O₅)/(TiO₂) sau de
27 (Ta₂O₅)/(ZrO₂) sau de (TiO₂)/(ZrO₂) cuprins între 0,25 și 4. Stoichiometria straturile subțiri
28 alternate de Ta₂O₅, TiO₂ și ZrO₂ este aceeași cu cea a monostraturilor corespunzătoare de
29 Ta₂O₅, TiO₂ și, respectiv, ZrO₂. Materialele multistrat prezintă aderență ridicată ia substrat,
30 forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 14...28 N.
31 Materialele multistrat au microdunități cuprinse între 12...24 GPa. Cantitatea de ioni eliberată
32 în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C este < 15 μg/cm², încadrându-se (conform ISO
33 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil". Materialele multistrat prezintă o viteză de
34 coroziune în salivă artificială Carter-Brugirard < 4 x 10⁻⁴ mm/an. Materialele multistrat de
35 oxinitruri prezintă un factor de viabilitate celulară > 82% la testul de citotoxicitate.

36 Materialele multistrat de carbo-oxinitruri, conform invenției, sunt realizate din straturi
37 subțiri individuale alternate, fie de TaCON și TiCON, fie de TaCON și ZrCON, fie de TiCON
38 și ZrCON, cu grosimi totale cuprinse între 1 și 4 μm. Grosimile perechilor de straturi subțiri
39 sunt cuprinse între 5 și 400 nm, având raportul grosimilor straturilor individuale de
40 (TaCON)/(TiCON) sau de (TaCON)/(ZrCON) sau de (TiCON)/(ZrCON) cuprins între 0,25 și
41 4. Stoichiometria straturilor subțiri alternate de TaCON, TiCON și ZrCON este aceeași cu cea
42 a monostraturilor corespunzătoare de TaCON, TiCON și, respectiv, ZrCON. Materialele
43 multistrat prezintă aderență ridicată la substrat, forțele normale critice la testul de aderență
44 prin zgâriere ("scratch test") fiind de 20...40 N. Materialele multistrat au microdunități cuprinse
45 între 18...34 GPa. Cantitatea de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C
46 este < 15 μg/cm², încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil".
47 Materialele multistrat prezintă o viteză de coroziune < 4x10⁻⁴ mm/an. Materialele multistrat
de carbo-oxinitruri prezintă un factor de viabilitate celulară > 82% la testul de citotoxicitate.

RO 131792 B1

Mono și multistraturile din oxinitruri, oxizi 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.	1 3
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 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) de 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 6×10^{-4} 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 ² . Multistratul de oxinitruri prezintă un factor de viabilitate celulară de 84% la testul de citotoxicitate.	5 7 9 11 13
Un exemplu de realizare a unui multistrat din oxizi este cel constituit din straturi alternate de TiO ₂ , cu raportul O/Ti = 2 și ZrO ₂ , cu raportul O/Zr = 2. Multistratul are o grosime totală de 1,2 μm, având grosimea unei perechi TiO ₂ /ZrO ₂ de 20 nm, cu raportul grosimilor straturilor individuale (TiO ₂)/(ZrO ₂) de 3,2. Multistratul prezintă aderență ridicată la substrat, forța normală critică la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 24 N. Multistratul are microduritate de 24 GPa. Multistratul prezintă viteze de coroziune de aproximativ 2×10^{-4} 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 6 μg/cm ² . Multistratul din oxizi prezintă un factor de viabilitate celulară de 88% la testul de citotoxicitate.	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 2×10^{-4} 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 10 μg/cm ² . Multistratul de carbo-oxinitruri prezintă un factor de viabilitate celulară de 86% la testul de citotoxicitate.	25 27 29 31 33 35
Mono și multistraturile sunt obținute într-o plasmă reactivă care conține atomi și ioni de tantal, titan, zirconiu, oxigen, carbon și azot, la presiuni cuprinse între 1×10^{-3} și 10^{-1} 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

RO 131792 B1

1

Revendicare

3

Material din straturi subțiri oxidice biocompatibile pentru acoperirea implanturilor dentare din aliaje de titan, realizat în formă de straturi subțiri micrometrice alternate din doi oxizi metalici aleși dintre: Ta_2O_5 , TiO_2 și ZrO_2 , **caracterizat prin aceea că**, are grosimea totală de 1-4 μm , grosimile perechilor individuale de straturi subțiri cuprinse între 5 și 400 nm

5

7

9

11

cu raportul dintre grosimile straturilor individuale ale perechilor: Ta_2O_5/TiO_2 , Ta_2O_5/ZrO_2 sau TiO_2/ZrO_2 cuprins între 0,25 și 4, o bună aderență la substrat caracterizată de forțe normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") de 14...28 N, microdureități cuprinse între 12 și 24 GPa și prezintă o cantitate de ioni eliberată în salivă artificială Carter-Brugirard la 37°C mai mică de 15 $\mu g/cm^2$, o viteză de coroziune în salivă artificială Carter-Brugirard $< 4 \times 10^{-4}$ mm/an și un factor de viabilitate celulară $> 82\%$ la testul de citotoxicitate.



Editare și tehnoredactare computerizată - OSIM
Tipărit la Oficiul de Stat pentru Invenții și Mărci
sub comanda nr. 175/2021