



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2021 00727

(22) Data de depozit: 03/12/2021

(41) Data publicării cererii:  
30/06/2023 BOPI nr. 6/2023

(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.66 B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B,  
RO;  
• BRAIC VIOREL, STR.TELIȚA NR.4, BL.66  
B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;

• VLADESCU ALINA, STR. MOHORULUI,  
NR. 6, BL.17, SC.5, AP.67, SECTOR 6,  
BUCUREȘTI, B, RO;  
• DINU MIHAELA, STR.MĂRĂȘEȘTI,  
NR.19-21, ET.2, AP.18, MĂGURELE, IF, RO;  
• PANA IULIAN, STR.MĂCEȘULUI, NR.18A,  
ET.2, AP.6, MĂGURELE, IF, RO;  
• CONSTANTIN LIDIA RUXANDRA,  
STR.ÎNVINGĂTORILOR NR.3, AP.7, ET.2,  
BRAGADIRU, IF, RO;  
• PARAU ANCA CONSTANTINA,  
STR. ISACCEI NR. 15A, BL. 15A-15B, SC. A,  
AP. 9, TULCEA, TL, RO

(54) STRAT SUBȚIRE CU ARHITECTURĂ MULTISTRAT,  
ADERENT ȘI REZISTENT LA COROZIUNE  
PENTRU ACOPERIREA IMPLANTURILOR DE DISC  
VERTEBRAL

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un strat subțire cu arhitectură multi-strat, biocompatibil, aderent la suportul pe care a fost depus, hidrofil, bioactiv și rezistent la coroziune, utilizat pentru acoperirea implanturilor de disc vertebral realizate din Ti sau din aliaje pe bază de Ti. Stratul subțire conform invenției este constituit din 3 straturi subțiri individuale poziționate succesiv față de substrat în următoarea ordine: TiN, TiNO și HA (hidroxipatită), grosimile straturilor de TiN și TiNO fiind cuprinse între 45...55 nm, având raportul grosimilor straturilor individuale cuprins între 0,9 și 1,1, iar grosimea stratului de HA este cuprinsă între 450...550 nm, stratul subțire de

TiN este cvasistoichiometric  $0,95 \leq N/Ti \leq 1,02$  iar compoziția stratului de TiNO este descrisă ca fiind  $1,2 \leq (O+N)/Ti \leq 1,6$  și  $0,2 \leq O/N \leq 0,4$ , stratul subțire cu arhitectură multistrat prezentând o aderență la substrat  $> 13$  N, este hidrofil cu unghiul de contact  $< 75^\circ$  și rezistent la coroziune, cantitatea de ioni eliberată în soluție fiziologică corozivă Ringer la  $37^\circ$  fiind  $< 30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , viteza de coroziune este  $< 4 \times 10^{-4}$  mm/an și are o viabilitate celulară  $> 85\%$  la testul de citotoxicitate.

Revendicări: 7



**STRAT SUBȚIRE CU ARHITECTURĂ MULTISTRAT, ADERENT ȘI REZISTENT  
LA COROZIUNE, PENTRU ACOPERIREA IMPLATURILOR DE DISC  
VERTEBRAL**

**DESCRIERE**

Invenția se referă la un strat biocompatibil cu arhitectură multistrat, rezistent la coroziune, aderent la suportul pe care a fost depus, hidrofил, bioactiv, folosit pentru acoperirea titanului și a aliajelor sale din care sunt realizate implanturile de disc vertebral.

În prezent sunt cunoscute materiale din care sunt realizate implanturile de disc vertebral, în special cele din titan și aliajele sale. Dezavantajul utilizării acestora este determinat de media de viață în organism relativ scăzută, de aproximativ 10-15 ani. Degradarea implanturilor și necesitatea înlocuirii lor este datorată apariției fenomenelor de oboseală și uzare, precum și reacțiilor cito-toxice provocate de metal în contact cu țesutul biologic, astfel că apare fenomenul de respingere al implantului de către organismul gazdă. Pentru creșterea timpului de viață al implanturilor se folosesc pe scară largă tehnologii de îmbunătățire a calității suprafețelor prin tratamente termochimice sau depuneri de straturi subțiri.

Titanul și aliajele sale sunt larg utilizate pentru realizarea implanturilor de disc vertebral, datorită proprietăților mecanice superioare, anume duritatea și modulul de elasticitate, dar acestea nu prezintă o bună interacțiune cu osul [1, 2].

În ultimii ani s-au înregistrat progrese semnificative prin îmbunătățirea pe termen lung a proprietăților osoconductive ale protezelor implantate în os, în special prin acoperirea metalului cu straturi subțiri bioactive, cu proprietăți osoconductive superioare, bazate în principal pe compusul de bază în majoritatea materialelor bioactive utilizate în medicină, anume hidroxiapatita ( $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ ) [3 – 16]. Pentru obținerea unor straturi dense de hidroxiapatită, cu aderență superioară la substratul metalic sunt utilizate metodele de depunere din fază fizică de vapori: depunere cu laser pulsant, dar în special pulverizarea magnetron, datorită utilizării sale pe scara largă în industrie, întrucât permite obținerea unor straturi uniforme din punct de vedere compozițional și al grosimii [17-21].

Invenția se referă la modificarea și îmbunătățirea caracteristicilor suprafeței implanturilor de disc vertebral din titan și aliajele sale, care intră în contact cu osul și fluidele din corpul uman, prin acoperirea acestora cu straturi biocompatibile și bioactive, cu aderență superioară la metalul de bază și rezistență superioară la coroziunea în mediul biologic din corpul

uman. Modificarea vizează creșterea duratei de viață a implanturilor, ceea ce determină implicit scăderea numărului de intervenții chirurgicale de revizie, traumatizante pentru pacient. Noul strat subțire protector, sub formă de material multistrat cu proprietăți biocompatibile și bioactive, este rezistent la coroziune și uzură, atât datorită aderenței superioare la substratul metalic cât și datorită creării unei bariere de difuzie a fluidelor corozive către substratul metalic, având ca efect creșterea duratei de viață a implanturilor de disc vertebral din aliaje de Ti, precum și reducerea cantității de ioni toxici eliberați din substratul metalic, fără a fi afectate proprietățile mecanice ale metalului.

Problema tehnică pe care își propune să o rezolve invenția constă în creșterea timpului de viață a implanturilor metalice de disc vertebral acoperite cu noul strat cu arhitectură multistrat, comparativ cu cele acoperite doar cu hidroxiapatită, prin creșterea aderenței la substratul metalic și a rezistenței la coroziune (cuantificată prin numărului de ioni metalici eliberați în țesuturile biologice învecinate implantului) într-o soluție care simulează fluidele biologice, de exemplu în soluție Ringer.

Proprietățile superioare ale structurii multistrat biocompatibile, care face obiectul invenției, sunt generate de rezistența acesteia la acțiunea corozivă a fluidelor biologice, de utilizarea în compoziția stratului a unor elemente care nu produc reacții adverse la eliberarea acestora în organismul uman, precum și de aderența superioară la substratul metalic. Avantajul acoperirilor cu arhitectură multistrat în privința creșterii aderenței și a rezistenței la coroziune este datorat reducerii tensiunilor interne dezvoltate în stratul de acoperire, prin alternarea straturilor individuale din structura multistratului, depinzând și de alegerea convenabilă a compoziției straturilor individuale, care trebuie să prezinte proprietăți adecvate scopului urmarit. În prezent sunt utilizate ca straturi de acoperire hidroxiapatita simplă sau dopată datorită proprietăților bioactive și oseoconductive ale hidroxiapatitei, care are compoziția identică cu cea a osului. Dezavantajul major al straturilor pe bază de hidroxiapatită îl constituie aderența slabă la substratul metalic și porozitatea sa semnificativă, ceea ce determină scăderea rezistenței la coroziune [22-26].

Se cunosc straturi utilizate pentru interfațarea substratului metalic de hidroxiapatita în scopul creșterii aderenței, anume carburi ale metalelor de tranziție și carbura de siliciu [27, 28].

Stratul subțire cu arhitectură multistrat, conform invenției, rezolvă problema tehnică menționată prin aceea că prezintă proprietăți biocompatibile superioare, având totodată o bună aderență la substrat, tensiuni interne reduse și rezistență sporită la coroziune, fiind constituit dintr-un strat de aderență de nitru de titan (TiN) depus pe metal, un strat intermediar de

oxinitură de titan (TiNO) și un strat de hidroxiapatită, situat la interfața cu materialul biologic. Straturile de TiN sunt recunoscute pentru aderența mare pe metale, în special pe Ti și aliajele sale, datorită interdifuziei între TiN și substratul pe bază de Ti. Stratul de TiNO are o bună rezistență la coroziune și o bună aderență pe stratul de TiN, iar conținutul său de oxigen face posibilă ancorarea puternică a stratului de hidroxiapatită (HA).

Nitrura de titan (TiN) este unul dintre cele mai utilizate materiale ca strat de acoperire datorită durității sale ridicate, stabilității fizico-chimice până la temperaturi înalte și a rezistenței sale la coroziune în diferite medii, inclusiv în cele cu salinitate crescută. Aderența sa deosebită la metale a determinat utilizarea sa pe scară largă pentru acoperirea sculelor (inclusiv a celor așchietoare) [29-31].

Oxinitura de titan (TiNO) este un material a cărui proprietăți deosebite sunt încă în faza de investigare, întrucât stoichiometria sa care suportă fie o structură bogată în azot, fie una bogată în oxigen, face posibilă utilizarea sa în cele mai variate domenii, de la aplicații în fotocataliză la cele din plasmonică [32-35].

Stratul subțire cu arhitectură multistrat, conform invenției, este realizat din 3 straturi subțiri individuale, poziționate succesiv față de substrat: TiN, TiNO și HA. Grosimile stratului de TiN și a celui de TiNO sunt cuprinse între 45 și 55 nm, având raportul grosimilor straturilor individuale (TiN)/(TiNO) cuprins între 0,9 și 1,1. Stratul subțire de TiN este cvasistoechiometric ( $0,95 \leq N/Ti \leq 1,02$ ), iar compoziția stratului TiNO este descrisă ca:  $1,2 \leq (O+N)/Ti \leq 1,6$  și  $0,2 \leq O/N \leq 0,4$ . Stratul de hidroxiapatită are grosimea cuprinsă în domeniul 450-550 nm. Stratul subțire cu arhitectură multistrat prezintă aderență ridicată la substrat comparativ cu stratul de HA depus pe Ti și aliajele sale, forțele normale critice la testul de aderență prin zgariere ("scratch test" standard 1071-3:2005) fiind mai mari de 13 N.

Stratul subțire cu arhitectură multistrat, conform invenției, este hidrofil, unghiul de contact fiind  $< 70^\circ$ . Cantitatea de ioni eliberată în soluție fiziologică corozivă Ringer la  $37^\circ\text{C}$  este  $< 30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil" și prezintă o viteză de coroziune  $< 4 \times 10^{-4} \text{ mm}/\text{an}$  și o viabilitate celulară  $> 85\%$  la testul de citotoxicitate.

Stratul cu arhitectură multistrat, pentru acoperirea implanturilor de disc vertebral, conform invenției, prezintă următoarele avantaje: aderență superioară la substratul metalic și rezistență la coroziune mărită, datorită porozității scăzute și efectului de barieră de difuzie specific straturilor de TiN și TiNO. Biocompatibilitatea stratului, caracterul bioactiv, lipsa citotoxicității și caracterul hidrofil îi sunt conferite de stratul superior de hidroxiapatită.

Invenția este prezentată în continuare în mod detaliat.

Stratul cu arhitectură multistrat este obținut prin metoda co-pulverizării magnetron a țintelor de hidroxiapatită și titan, într-o plasmă ce conține atomi și ioni de argon, azot și oxigen, în afara elementelor specifice celor două ținte.

În continuare, este prezentat un exemplu concret de realizare a invenției.

Stratul subțire cu arhitectură multistrat este depus într-o incintă tehnologică cu cinci catodi plan-circulari pentru pulverizarea magnetron a materialelor țintelor, care fac corp comun cu catodii, catodii fiind dispuși într-un aranjament confocal, orientați către suprafața substraturilor metalice care urmează a fi acoperite, la o distanță de 18 cm de acesta. Țintele magnetron au formă de disc cu grosimea de 6 mm și diametrul de 5,08 cm, fiind confecționate din hidroxiapatită și respectiv Ti, ambele cu puritate mai mare de 99,5 %. Catozii cu țintă de hidroxiapatită sunt conectați la trei surse de alimentare în radio-frecvență, iar cele cu țintă de titan la două surse de curent continuu. Suprafața țintelor de titan este formată în descărcare pentru depunerea de TiN și de TiNO prin aprinderea și menținerea descărcării timp de 10 minute în atmosferă de argon și azot pentru ținta de Ti utilizată pentru depunerea stratului de TiN, și respectiv în atmosferă de argon, azot și oxigen pentru ținta de Ti utilizată pentru depunerea stratului de TiNO. De asemenea, suprafețele celor trei ținte de hidroxiapatită sunt formate prin aprinderea și menținerea descărcării în atmosferă de argon timp de 10 minute. Formarea suprafeței țintelor reprezintă un factor important, care garantează obținerea reproductibilă a compușilor depuși prin pulverizare magnetron.

Incinta tehnologică este vidată până la o presiune a gazului de fond mai mică de  $3 \cdot 10^{-5}$  Pa. Substraturile metalice (titan, aliaje de titan) sunt spălate și degresate în baie de ultrasunete cu solvenți organici, apoi spălate în baie de ultrasunete cu apă caldă, suflate cu azot tehnic și apoi cu zăpadă carbonică. Substraturile astfel pregătite sunt introduse în incinta tehnologică pe un port-substrat, care poate fi încălzit și polarizat. După atingerea presiunii de fond, substraturile metalice sunt degazate timp de 60 minute la temperatura de 700 °C.

Parametrii procesului de depunere pentru stratul de TiN: presiunea amestecului de gaze utilizat pentru pulverizarea materialelor țintelor: 0,67 Pa obținut astfel: debite masice Ar=10 cm<sup>3</sup>/min, N<sub>2</sub>=1,5 cm<sup>3</sup>/min. Temperatura de depunere: 700°C, durata de depunere: 10 minute, tensiunea de polarizare RF a substratului: -80 V, curentul aplicat pe catodul cu țintă de Ti: 500 mA. În aceste condiții s-a obținut un strat de TiN stoechiometric N/Ti=0,98, cu grosimea de 52 ± 2 nm.

Parametrii procesului de depunere pentru stratul de TiNO: presiunea amestecului de gaze utilizat pentru pulverizarea materialelor țintelor: 0,67 Pa obținut astfel: debite masice Ar=20 cm<sup>3</sup>/min, N<sub>2</sub>=2,5 cm<sup>3</sup>/min și O<sub>2</sub>=1 cm<sup>3</sup>/min. Temperatura de depunere: 700°C, durata de depunere: 12 minute, tensiunea de polarizare RF a substratului: -60 V, curentul aplicat pe catodul cu țintă de Ti: 500 mA. În aceste condiții s-a obținut un strat de TiNO cu compoziția descrisă ca: (O+N)/Ti =1.4 și O/N =0,3, cu grosimea de 49 nm ± 1 nm.

Parametrii procesului de depunere pentru stratul de hidroxiapatită: presiunea argonului utilizat pentru pulverizarea materialelor țintelor: 0,67 Pa, temperatura de depunere: 700°C, durata de depunere: 240 minute, tensiunea de polarizare RF a substratului: -20 V, puterea aplicată pe catodii cu țintă de hidroxiapatită: 120 W. În aceste condiții s-au obținut straturi de hidroxiapatită cu grosimea de 512 ± 5 nm.

Stratul subțire cu arhitectură multistrat obținut are o aderență cuantificată prin forța normală critică la testul de aderență prin zgariere de 14,5 N, stratul este hidrofil prezentând un unghi de contact de 56°. Cantitatea de ioni eliberată în soluție fiziologică corozivă Ringer la 37°C a fost de 25 μg/cm<sup>2</sup>, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență “perfect stabil”, viteza de corozivare a fost de 3.2 x10<sup>-4</sup> mm/an, iar viabilitatea celulară la testul de citotoxicitate a fost de 88%.

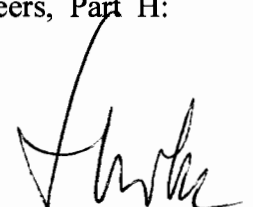


**STRAT SUBȚIRE CU ARHITECTURA MULTISTRAT, ADERENT SI REZISTENT  
LA COROZIUNE, PENTRU ACOPERIREA IMPLATURILOR DE DISC  
VERTEBRAL**

**FISA BIBLIOGRAFICA**

1. S. Venkatraman, X. Yun, H. Yingying, D. Mondal, L. K. Lin, Bioactive Coatings for Implanted Devices, Chapter 10, Biological and Biomedical Coatings Handbook Applications, Edited by S. Zhang, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, (2011), pag. 471.
2. R. Z. LeGeros, P. G. Coelho, D. Holmes, F. Dimaano, J. P. LeGeros, Orthopedic and Dental Implant Surfaces and Coatings, Chapter 7, Biological and Biomedical Coatings Handbook Applications, Edited by S. Zhang, CRC Press, Taylor & Francis Group, Boca Raton, FL, (2011), 301.
3. W.-G. Kim, H.C. Choe, Thin Solid Films 519 (2011) 7045.
4. M. Roy, A. Bandyopadhyay, S. Bose, Surf. Coat. Technol. 205 (2011) 2785.
5. V. Dorozhkin, Biomaterials, 31 (2010), 1465, P. Ducheyne, K. Healy, D. W. Hutmacher, D. W. Grainger, C. J. Kirkpatrick, Comprehensive Biomaterials (1st Edition) Elsevier Science (2011)
6. X. Liu, P. K. Chu, C. Ding, Materials Science and Engineering: R: Reports 70 35 (2010) 275.
7. M. Geetha, A. K. Singh, R. Asokamani, A. K. Gogia, Progress in Materials Science 54, (2009), 397.
8. P. Ducheyne, K. Healy, D. W. Hutmacher, D. W. Grainger, C. J. Kirkpatrick, Comprehensive Biomaterials (1st Edition) Elsevier Science (2011).
9. V. Dorozhkin, Biomaterials, 31 (2010), 1465.
10. L. L. Hench, 39 S. Best, B. D. Ratner, A. S. Hoffman, F. J. Schoen, J. E. Lemons (Eds), Biomaterials Science: An Introduction to Materials in Medicine, Elsevier Inc, New York (2004)
11. L. Sun, C. C Berndt, K. A. Gross, A. Kucuk, J. Biomed. Mater. Res. 58 (2001) 570.
12. R. A. Surmenev, Surface and Coatings Technology 206, (2012), 2035.
13. K. Ozeki, T. Yuhta, H. Aoki, Y. Fukui, Bio-Med. Mater. Eng. 13 (2003) 271.

14. L. Sun, C. C Berndt, K. A. Gross, A. Kucuk, J. Biomed. Mater. Res. 58 (2001) 570
15. C. C. G Moura, M. A. Souza, P. Dechichi, 33 D. Zanetta-Barbosa, C. C. Teixeira, P. G. Coelho, J. Biomed. Mater. Res., 94A (2010),103
16. Y. Yonggang, J.G.C. Wolke, L. Yubao, J.A. Jansen, J. Mater. Sci. Mater. Med. 18 (2007) 1061.
17. Z. Hong, A. Mello, T. Yoshida, L. Luan, P.H. Stern, A. Rossi, D.E. Ellis, J.B. Ketterson, J. Biomed. Mater. Res. 93A (2010) 878.
18. M.L. Cairns, B.J. Meenan, G.A. Burke, A.R. Boyd, Colloids Surf. B: Biointerfaces 78 (2010) 283.
19. Lai HC, Tsai HH, Hung KY, Feng HP, Journal of Intelligent Material Systems and Structures, 26/9 (2013) 1050.
20. A. Mello, E. Mavropoulos, Z. Hong, J.B. Ketterson, A. Rossi, Key Eng. Mater. 396–398 (2009) 369.
21. A.R. Boyd, G.A. Burke, H. Duffy, M. Holmberg, C. O’Kane, B.J. Meenan, P. Kingshott, J. Mater. Sci. Mater. Med. 22 (2011) 71.
22. D.M. Vranceanu, I.C. Ionescu, E. Ungureanu, M.O. Cojocaru, A. Vladescu, C.M. Cotrut, Coatings 10 (2020) 1.
23. A. Vladescu, C.M. Cotrut, F.A. Azem, M. Bramowicz, I. Pana, V. Braic, I. Birlik, A. Kiss, M. Braic, R. Abdulgader, R. Booyesen, S. Kulesza, T.K. Monsees, Biomedical Materials 13 (2018) 1.
24. T. K. Monsees, F.A. Azem, C.M. Cotrut, M. Braic, R. Abdulgader, I. Pana, I. Birlik, A. Kiss, R. Booyesen, A. Vladescu, Coatings, 7 (2017) 1.
25. A. Vladescu, R. Surmenev, C.M. Pantilimon, M. Braic, C.M. Cotrut, RSC Advances, 6 (2016) 87665.
26. D.M. Vranceanu, C.M. Cotrut, M. Bramowicz, I. Titorencu, S. Kulesza, A. Kiss, A. Berbecaru, V. Pruna, M. Branzei, A. Vladescu, Ceramics International, 42 (2016) 10085.
27. A. Vladescu, V. Pruna, S. Kulesza, V. Braic, I. Titorencu, M. Bramowicz, A. Gozdziejewska, A. Parau, C. M. Cotrut, I. Pana, M. Dinu, M. Braic, Ceramics International, 45 (2019) 1710.
28. F.A. Azem, I. Birlik, V. Braic, M. Toparli, E. Celik, A. Parau, A. Kiss, I. Titorencu, A. Vladescu, Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine, 229 (2015) 307.





29. Scholl M, WEAR, 203 (1997) 57.
30. Kelly PJ, vom Braucke T., Liu, Z., Amell RD., Doyle ED., SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, 202/4-7 (2007) 774.
31. Hsieh CF, Jou S, MICROELECTRONICS JOURNAL, 37/9 (2006) 867.
32. I. Pana, V. Braic, M. Dinu, E.S.M. Mouele, A.C. Parau, L.F. Petrik, M. Braic, Coatings 10 (2020) 1.
33. Mizushiro J, Yoshimatsu K, Ohashi N., Tanaka M., Sakata O., Ohtomo A., J. Appl. Phys. 127, (2020) 135301.
34. He WY, Ai KL., Jiang CH, Li YY, Song XF, Lu, LH, BIOMATERIALS, 132 (2017) 37.
35. Braic L., Vasilantonakis N., Mihai A., Garcia IJV, Fearn S., Zou B., Alford NM, Doiron B., Oulton RF, Maier SA, Zayats AV, Petrov PK, ACS Applied Materials & Interfaces, 9/35 (2017) 29857.



**STRAT SUBȚIRE CU ARHITECTURĂ MULTISTRAT, ADERENT ȘI REZISTENT  
LA COROZIUNE, PENTRU ACOPERIREA IMPLATURILOR DE DISC  
VERTEBRAL**

**REVENDICĂRI**

1. Strat subțire cu arhitectură multistrat **caracterizat prin aceea că**: este realizat din 3 straturi subțiri individuale, poziționate succesiv față de substrat: TiN, TiNO și HA.
2. Strat subțire cu arhitectură multistrat conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** grosimile stratului de TiN și a celui de TiNO sunt cuprinse între 45 și 55 nm, având raportul grosimilor straturilor individuale (TiN)/(TiNO) cuprins între 0,9 și 1,1, iar grosimea stratului de hidroxiapatita este cuprinsă între 450 și 550 nm.
3. Strat subțire cu arhitectură multistrat conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** stratul subțire de TiN este cvasistoechiometric ( $0,95 \leq N/Ti \leq 1,02$ ), iar compoziția stratului TiNO este descrisă ca:  $1,2 \leq (O+N)/Ti \leq 1,6$  și  $0,2 \leq O/N \leq 0,4$ .
4. Strat subțire cu arhitectură multistrat conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** prezintă o aderență la substrat  $> 13N$ .
5. Strat subțire cu arhitectură multistrat conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** este hidrofil, unghiul de contact fiind  $< 75^\circ$ .
6. Strat subțire cu arhitectură multistrat conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** este rezistent la coroziune, cantitatea de ioni eliberată în soluție fiziologică corozivă Ringer la  $37^\circ C$  este  $< 30 \mu g/cm^2$ , viteza de coroziune este  $< 4 \times 10^{-4} mm/an$  și o viabilitate celulară  $> 85\%$  la testul de citotoxicitate.
7. Strat subțire cu arhitectură multistrat conform revendicării 1 **caracterizat prin aceea că** prezintă o viabilitate celulară  $> 85\%$  la testul de citotoxicitate.

