



(12)

BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2012 00477**

(22) Data de depozit: **27.06.2012**

(45) Data publicării mențiunii acordării brevetului: **30.04.2015** BOPI nr. 4/2015

(41) Data publicării cererii:
28.06.2013 BOPI nr. 6/2013

(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;**

• **BRAIC VIOREL, STR.TELIȚA NR.4, BL.66
B, AP.43, SECTOR 5, BUCUREȘTI, B, RO;**
• **BĂLĂCEANU MIHAI, DRUMUL TABEREI
NR.90, BL.C 8, SC.F, ET.9, AP.236,
SECTOR 6, 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:
**RO 127024 A2; RO 122099 B1;
KR 100765920 B1; KR 2002 0094839 A**

(54) **MATERIAL MULTISTRAT BIOCOMPATIBIL PENTRU
ACOPERIREA IMPLANTURILOR METALICE DE DISC
INTERVERTEBRAL**



RO 128478 B1

Invenția se referă la un material multistrat constituit din straturi subțiri biocompatibile, rezistente la coroziune, aderente la suportul pe care au fost depuse, cu coeficient de frecare și uzură reduse, folosite pentru acoperirea aliajelor metalice din care sunt realizate implanturile de disc intervertebral.

În momentul de față sunt cunoscute materiale din care sunt realizate implanturile de disc intervertebral: fie metalice - titan și aliajele sale, oțel inoxidabil austenitic și aliaje CoCr, fie cele care includ, pe lângă metale, și polimeri de tip polietilenă (http://www.worksafebc.com/health_care_providers/Assets/PDF/artificial_cervical_lumbar_disc.pdf). Majoritatea implanturilor existente au o medie de viață în organism de aproximativ 10...15 ani, care se dorește a fi extinsă până la 35...40 ani. Cele mai mari probleme legate de degradarea implanturilor medicale sunt din cauza fenomenelor de coroziune, oboseală, uzură și de respingere de către organism, ca urmare a reacțiilor citotoxice (G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, A. Rajamanickam, *Recent Patents on Corrosion Science*, 2 (2010), 40). În vederea creșterii timpului de viață a implanturilor, s-au folosit diverse tehnologii de îmbunătățire a calității suprafețelor, fie prin prelucrări mecanice minuțioase (creșterea sau scăderea rugozității, în funcție de mediul de implantare), fie prin tratamente termochimice sau depuneri de straturi subțiri, care modifică natura chimică a suprafețelor.

Materialele multistrat pe bază de carburi ale unor metale tranziționale sunt cunoscute ca având utilizări în diferite domenii. Astfel, cererea de brevet **RO 127024 A2** descrie materiale din straturi subțiri biocompatibile, mono- și multistrat, pe bază de carbonitruri mixte ale unor metale tranziționale biocompatibile, cum ar fi Ti, Zr, Hf, Ta, Nb, formate din 8...120 straturi alternante de TiZrCN, TiHfCN, TiTaCN, TiNbCN, ZrHfCN, ZrTaCN, ZrNbCN, TaHfCN, TaNbCN sau NbHfCN, utilizate pentru aplicații biomedicale obișnuite, printr-o metodă de depunere în sine cunoscută; materialele au fost realizate în scopul creșterii duratei de viață a implanturilor și dispozitivelor medicale, prin scăderea uzurii și coroziunii în mediile biologice umane. De asemenea, brevetul **RO 122099 B1** se referă la un material multistrat biocompatibil pentru acoperirea implanturilor medicale sub formă de multistraturi subțiri, rezistent la coroziune, aderent la suportul pe care a fost depus, constituit din 20...1000 straturi alternate de TiN și TiAlN, având un factor de viabilitate celulară cuprins între 93 și 97%. Cererea de brevet **KR100765920** descrie un film constituit din straturi de carbură de tungsten și carbon, depuse pe suprafața unui șurub de implant din titan, multistratul ajungând la grosimi de 1,5...3,5 μm. Cererea de brevet **KR20020094839** descrie un implant dentar de titan, acoperit cu un strat de adeziune care poate fi nitrură sau carbură a unui metal tranzițional selectat dintre Ti, V, Cr, Mn, Co, Zr, Nb, Mo, Hf, Ta, W, și un strat de carbon de tip diamant, cum ar fi un film subțire amorf, de carbon pur sau carbon hidrogenat, multistratul având grosimi între 0,1 și 10 μm. Dezavantajele acestor soluții sunt legate de o rezistență scăzută la coroziune și uzură rapidă.

Problema tehnică pe care o rezolvă invenția constă în mărirea duratei de viață a implanturilor metalice de disc vertebral acoperite.

Materialul multistrat pe bază de carburi metalice mixte ale unor metale selectate din grupele IVB și VB, conform invenției, înlătură dezavantajele menționate prin aceea că este reprezentat prin formula $(Me_1Me_2C/a:C-H)_n$, în care

$n = 5...400$ - reprezintă numărul de perechi de straturi subțiri, alternante, din componența materialului multistrat;

Me_1Me_2C - reprezintă stratul de carbură a două metale tranziționale diferite, selectate dintre Ti, Zr, Nb, Ta și Hf;

$a:C:H$ - reprezintă stratul de carbon amorf hidrogenat.

RO 128478 B1

Într-o variantă preferată, materialul multistrat, conform invenției, are o grosime totală cuprinsă între 1 și 4 μm , cu grosimi ale perechilor de straturi subțiri cuprinse între 10 și 200 nm, și un raport al grosimilor straturilor individuale de $(\text{Me}_1\text{Me}_2\text{C})/(\text{a:C-H})$ cuprins între 0,25 și 4. 1 3

Într-o altă variantă preferată, straturile subțiri individuale de carbură $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{C}$, din componența materialului multistrat, prezintă un raport al concentrațiilor elementale ale metalelor Me_1/Me_2 cuprins între 0,1 și 9, și un raport al concentrațiilor elementale ale nemetalelor și metalelor $\text{C}/(\text{Me}_1 + \text{Me}_2)$ cuprins între 2 și 0,9. 5 7

Conform unei alte variante preferate, materialul multistrat este caracterizat de o forță normală critică, la testul de aderență prin zgâriere, de 25...55 N, și o microdurate cuprinsă în intervalul 25 și 50 GPa. 9 11

Materialul multistrat, conform invenției, prezintă un coeficient de frecare în fluide biologice în domeniul 0,08...0,20, o rată de uzură în fluide biologice în domeniul 10^{-7} ... 10^{-5} mm^3/Nm , o viteză de coroziune $\leq 6 \times 10^{-4}$ mm/an și o cantitate de ioni eliberați în soluții Ringer sau SBF la $37^\circ\text{C} \leq 30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. 13 15

Materialul multistrat, conform invenției, prezintă un factor de viabilitate celulară $\geq 85\%$ la testul de citotoxicitate. 17

Problema creșterii timpului de viață al implanturilor metalice de disc vertebral acoperite, comparativ cu cele neacoperite, poate fi rezolvată prin creșterea rezistenței la coroziune (cuantificată prin numărului de ioni metalici eliberați în țesuturile biologice învecinate implantului) și prin îmbunătățirea proprietăților de tribocoroziune - scăderea coeficientului de frecare și a ratei de uzură, într-o soluție care simulează fluidele biologice, de exemplu, în soluție Ringer. 19 21 23

Proprietățile superioare ale materialelor multistrat biocompatibile, care fac obiectul invenției, sunt generate de rezistența acestora la acțiunea corozivă a fluidelor biologice, de utilizarea, în compoziția materialului de acoperire, a unor elemente care nu produc reacții adverse la eliberarea acestora în organismul uman, precum și de scăderea coeficientului de frecare și a ratei de uzură. Avantajul acoperirilor multistrat, de tipul celor ce reprezintă obiectul invenției, este generat de creșterea aderenței și a rezistenței la coroziune, datorită reducerii tensiunilor mecanice dezvoltate în materialul de acoperire, prin alternarea straturilor individuale din structura multistratului. 25 27 29 31

În vederea creșterii rezistenței la tribocoroziune și scăderii concentrației de metale eliberate din aliajele metalice utilizate pentru implanturile de disc intervertebral, au fost utilizate până în prezent 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. Se cunosc diferite structuri metalice ale implanturilor discurilor intervertebrale (cererile de brevet **US 20070073403A1** și **US 20080306597A1**; G. Maestretti, *European Musculoskeletal Review*, 3/2 (2008) 61), ale căror performanțe pot fi îmbunătățite prin acoperirea suprafețelor supuse frecării cu straturi subțiri, în arhitectură multistrat. În prezent sunt cunoscute diferite straturi de acoperire utilizate, de exemplu, nitrura de titan, nitrura de zirconiu, nitrura de titan-aluminiu sau nitrura de aluminiu-titan, sau diferite straturi pe bază de carbon (http://www.signaturespine.com.au/product.php?prod=baguera_c_cervical_disc_prosthesis; <http://www.ionbond.com/dvnasite.cfm?dsamid==83907>; G. Thorwarth, U. Muller, C.V. Falub, B. Weisse, C. Voisard, M. Tobler, R. Hauert, *European Cells and Materials*, Vol. 17. Suppl. 1 (2009) 25; <http://www.ecmjournal.org/journal/supplements/vol017supp01/pdf/v017supp01a025.pdf>; K. Mitura, P. Niedzielski, G. Bartosz, J. Moll, B. Walkowiak, Z. Pawlowska, P. Louda, M. Kiec-Swierczynska, S. Mitura, *Surface & Coatings Technology*, 201 (2006) 211). 33 35 37 39 41 43 45 47

Cele mai utilizate straturi subțiri protective biocompatibile sunt compuși de tip nitrură, carbură sau oxid, în care elementul metalic din compus aparține uneia dintre grupele IV-A, V-A și VI-A ale sistemului periodic (G.M. Demyashev, A.L. Taube, E. Siores, *J Nanosci Nanotechnol.* 2/2 (2002)133). În cazul straturilor biocompatibile, elementele metalice pot fi: Ti, Zr, Hf, Nb sau Ta. Acoperirile dure protective, utilizate în mod curent în aplicații biomedicale, cuprind compuși binari sub formă de nitruri sau carburi ale metalelor de tranziție, cum ar fi TiN (<http://www.ionbond.com/dvnasite.cfm?dsid==83907>; R. Hubler, *Surf. Coat. Technol.* 158-159 (2002) 680; D. V. Shtansky, N. A. Gloushankova, A. N. Sheveiko, M. A. Kharitonova, T. G. Moizhess, E. A. Levashov, F. Rossi, *Biomaterials* 26 (2005) 2909), ZrN [<http://www.ionbond.com/dvnasite.cfm?dsid==83907>; R. Hubler, A. Cozza, T. L. Marcondes, R. B. Souza, F. F. Fiori, *Surf. Coat. Technol.*, 142-144 (2001) 1078; H. Zitter, H. Plenk, *J Biomed Mater Res*, 21 (1987) 881), NbN, HfN (M. Brama, N. Rhodes, J. Hunt, A. Ricci, R. Teghil, S. Migliaccio, C. Della Rocca, *Biomaterials*, 28 (2007) 595; K. H. Chung, G. T. Liu, J. G. Duh, J. H. Wang, *Surf. Coat. Technol.*, 188-189 (2004) 745), TaN (C.-C. Chien, K.-T. Liu, J.-G. Duh, K.-W. Chang, K.-H. Chung, *Dent. Mater.*, 24 (2008) 986), TiC, TaC (S. Mukherjee, M.F. Maitz, M.T. Pham, E. Richter, F. Prokert, W. Moeller, *Surf. Coat. Technol.*, 196(2005)312). Compușii ternari de nitruri, cum ar fi TiAlN (D. V. Shtansky, N. A. Gloushankova, A. N. Sheveiko, M. A. Kharitonova, T. G. Moizhess, E. A. Levashov, F. Rossi, *Biomaterials*, 26 (2005) 2909, K. H. Chung, G. T. Liu, J. G. Duh, J. H. Wang, *Surf. Coat. Technol.*, 188-189 (2004) 745; C.-C. Chien, K.-T. Liu, J.-G. Duh, K.-W. Chang, K.-H. Chung, *Dent. Mater.*, 24 (2008) 986; S. Mukherjee, M. F. Maitz, M. T. Pham, E. Richter, F. Prokert, W. Moeller, *Surf. Coat. Technol.*, 196 (2005) 312), TiZrN (J. Probst, U. Gbureck, R. Thull, *Surf. Coat. Technol.*, 148 (2001) 226; S. M. Aouadi, J. Chladek, F. Namavar, S. L. Rohde, *J. Vac. Sci. Technol.*, 20 (2002) 1967; M. B. Takeyama, T. Itoi, E. Aoyagi, A. Noya, *Appl. Surf. Sci.*, 216 (2003) 181; K. P. Purushotham, L. P. Ward, N. Brack, P.J. Pigram, P. Evans, H. Noorman, R. R. Manory, *Wear*, 254 (2003) 589), TiNbN (J. Probst, U. Gbureck, R. Thull, *Surf. Coat. Technol.*, 148 (2001) 226; N. N. Iosad, B. D. Jackson, F. Fero, J. R. Gao, S. N. Polyakov, P. N. Dimitriev, T. M. Klapwijk, *Supercond. Sci. Technol.*, 12 (1999) 736), TaZrN (S. M. Aouadi, P. Filip, M. Debessai, *Surf. Coat. Technol.*, 187 (2004) 177), NbZrN (M. Debessai, P. Filip, S.M. Aouadi, *Appl. Surf. Sci.*, 236 (2004) 63), au fost introduși mai recent în aplicațiile biologice, fiind foarte puține studii *in vivo* realizate pe aceste tipuri de straturi. Studiile asupra utilizării în domeniul medical al carburilor metalelor de tranziție sunt de dată relativ recentă (**US 20070082229A1**, 2007; M. Braic, V. Braic, M. Balaceanu, A. Vladescu, C. N. Zoita, I. Titorencu, V. Jinga, F. Miculescu, *Thin Solid Films*, 519/2 (2011) 4064; V. Braic, M. Balaceanu, M. Braic, A. Vladescu, S. Panzeri, A. Russo, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 10 (2012) 197; C. M. Cotrut, A. Vladescu, I. Antoniac, A. Kiss, R. Zamfir, C. N. Zoita, M. Braic, V. Braic, *European Cells and Materials*, 13/3 (2007) 34).

Materialele 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 tribocoroziune și uzură, fiind constituite din carburi ternare ($\text{Me}_1\text{Me}_2\text{C}$) și straturi de carbon amorf hidrogenat ($\alpha\text{-C-H}$), sub formă de multistrat, unde Me_1 și Me_2 sunt metale diferite din seria Ti, Zr, Nb, Ta și Hf. Performanțele superioare ale materialelor multistrat care fac obiectul invenției sunt determinate de structura cu straturi subțiri alternate, de formarea unor soluții solide, în stare de echilibru în monostraturile de carbură, cu cristalite de dimensiune nanometrică. Aceste materiale multistrat sunt o noutate atât pe plan național, cât și pe plan internațional.

RO 128478 B1

Materialele multistrat, conform invenției, au o grosime totală cuprinsă între 1 și 4 μm , fiind realizate din straturi subțiri individuale de $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{C}$ și a:C-H , alternate, descrise după formula $(\text{Me}_1\text{Me}_2\text{C}/\text{a:C-H})_n$, unde n reprezintă numărul de perechi de straturi subțiri ($\text{Me}_1\text{Me}_2\text{C}/\text{a:C-H}$) din compunerea multistratului, $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{C}$ reprezintă carbura a două metale de tranziție diferite, din seria Ti, Zr, Nb, Ta și Hf, iar a:C:H reprezintă stratul de carbon amorf hidrogenat. Grosimile perechilor de straturi subțiri sunt cuprinse între 10 și 200 nm, având raportul grosimilor straturilor individuale de $(\text{Me}_1\text{Me}_2\text{C})/(\text{a:C-H})$ cuprins între 0,25 și 4. Straturile subțiri de $\text{Me}_1\text{Me}_2\text{C}$ prezintă un raport al concentrațiilor elementale ale metalelor Me_1/Me_2 cuprins între 0,1 și 9, un raport al concentrațiilor elementale ale nemetalelor și metalelor $\text{C}/(\text{Me}_1 + \text{Me}_2)$ cuprins între 2 și 0,9. Materialele multistrat prezintă aderență ridicată la substrat, forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 25...55 N. Materialele multistrat prezintă microdunități cuprinse între 25 și 50 GPa, coeficienți de frecare și rate de uzură în soluție Ringer în domeniul 0,08...0,20, respectiv, 10^{-7} ... 10^{-5} mm^3/Nm . Cantitatea de ioni eliberată în soluție Ringer la 37°C este $\leq 30 \mu\text{g}/\text{cm}^2$, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil". Materialele multistrat prezintă o viteză de coroziune $\leq 6 \times 10^{-4}$ mm/an și un factor de viabilitate celulară $\geq 85\%$ la testul de citotoxicitate.

În continuare sunt prezentate două exemple nelimitative ale invenției.

Exemple

Materialele multistrat, 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 ce conține metan sau acetilenă, ca gaz reactiv. Materialele multistrat sunt obținute într-o plasmă reactivă care conține atomi și ioni de la două metale de tranziție (din seria Ti, Zr, Nb, Ta, Hf), carbon și compuși hidrogenați ai acestuia, proveniți din disocierea metanului sau acetilenei, la presiuni cuprinse între 10^{-3} și 10^{-1} Pa, la temperaturi ale aliajului metalic 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.

Exemplul 1. A fost obținut un material multistrat prin metoda pulverizării magnetron, cu o grosime totală de 2,6 Fm, constituit din 65 de perechi de straturi ($\text{TiTaC}/\text{a:C-H}$) cu grosimea de 40 nm, având raportul grosimilor straturilor individuale $\text{a:C-H}/\text{TiTaC}$ de 1,5, și rapoartele $\text{Ti}/\text{Ta} = 0,85$ și $\text{C}/(\text{Ti}+\text{Ta}) = 1,2$. Presiunea minimă reziduală în camera de depunere trebuie să fie de maximum 2×10^{-5} Pa, iar presiunea de lucru trebuie să fie 0,67 Pa. Aranjamentul catodilor, cu diametrul de 5 cm, este confocal, distanța dintre catodi și substrat fiind de 15 cm. Catodii sunt alimentați în curent constant. Pentru obținerea fiecărui strat de TiTaC , catodul metalic de Ti a fost alimentat cu un curent de 0,5 A, iar catodul metalic de Ta a fost alimentat cu un curent de 0,8 A. Gazul de lucru este un amestec de argon și metan, în raportul de 4/1; durata depunerii fiecărui strat individual este de 60 s. Pentru obținerea fiecărui strat de a:C-H , a fost utilizat un catod de grafit cu diametrul de 5 cm, alimentat cu un curent de 0,4 A, gazul de lucru fiind un amestec de argon și metan, la un raport de 1/1; durata depunerii fiecărui strat individual este de 120 s. Multistratul a fost obținut prin depunerea alternativă a fiecărui strat individual, fiind derulate 65 de secvențe identice de depunere. Multistratul prezintă aderență ridicată la substrat, forța normală critică la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 44 N. Multistratul prezintă o microdunitate de 42 GPa, un coeficient de frecare în soluție Ringer de 0,14 și o rată de uzură în soluție Ringer de 6×10^{-7} mm/Nm . Multistratul prezintă viteze de coroziune la 37°C de aproximativ 4×10^{-4} mm/an în soluție Ringer, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil". Cantitatea de ioni eliberată în soluție Ringer este de aproximativ $20 \mu\text{g}/\text{cm}$. Materialul multistrat prezintă un factor de viabilitate celulară de 90% la testul de citotoxicitate.

Exemplul 2. A fost obținut un material multistrat prin metoda arcului catodic în vid, cu o grosime totală de 3,0 Fm, constituit din 250 de perechi de straturi (ZrNbC/a:C-H) cu grosimea de 12 nm, având raportul grosimilor straturilor individuale ZrNbC/a:C-H de 2,0, și rapoartele $Zr/Nb = 1,2$ și $C/(Zr+Nb) = 1,8$. Presiunea minimă reziduală în camera de depunere trebuie să fie de maximum 2×10^{-4} Pa, iar presiunea de lucru de 1 Pa. A fost utilizat un catod de Zr/Nb, cu compoziția elementală în raportul $Zr/Nb = 1,2$, și un catod de grafit. Cei doi catozi sunt situați diametral opus în camera de depunere, în raport cu substratul care este plasat central și se rotește cu frecvența de 2 rot/min. Distanța dintre catozi și substrat este de 45 cm. Substratul este mascat parțial de un ecran care face ca acesta să primească succesiv fluxurile de particule de la fiecare catod, pentru obținerea structurii multistrat. Catodul metalic de ZrNb a fost alimentat cu 90 A în regim de curent constant, iar catodul de grafit a fost alimentat cu 120 A în regim de curent constant. Gazul de lucru utilizat este metanul. Durata depunerii a fost de 125 min. Multistratul prezintă aderență ridicată la substrat, forța normală critică la testul de aderență prin zgâriere ("scratch test") fiind de 50 N. Multistratul prezintă o microdurate de 46 GPa, un coeficient de frecare în soluție Ringer de 0,12 și o rată de uzură în soluție Ringer de 2×10^{-7} mm/Nm. Multistratul prezintă viteze de coroziune la 37°C de aproximativ 5×10^{-4} mm/an în soluție Ringer, încadrându-se (conform ISO 8044) în clasa de rezistență "perfect stabil". Cantitatea de ioni eliberată în soluție Ringer este de aproximativ $16 \mu\text{g}/\text{cm}^2$. Materialul multistrat prezintă un factor de viabilitate celulară de 88% la testul de citotoxicitate.

1. Material multistrat biocompatibil, pentru acoperirea implanturilor de disc intervertebral, pe bază de carburi metalice mixte ale unor metale selectate din grupele IV B și VB și carbon amorf hidrogenat, **caracterizat prin aceea că** este reprezentat prin formula $(Me_1Me_2C/a:C-H)_n$ 3 5
- în care 7
- $n = 5...400$ - reprezintă numărul de perechi de straturi subțiri alternante din componența materialului multistrat; 9
- Me_1Me_2C - reprezintă stratul de carbură a două metale tranziționale diferite, selectate dintre Ti, Zr, Nb, Ta și Hf; 11
- $a:C:H$ - reprezintă stratul de carbon amorf hidrogenat.
2. Material multistrat, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** are o grosime totală cuprinsă între 1 și 4 μm , o grosime a perechilor de straturi subțiri cuprinsă între 10 și 200 nm, și un raport al grosimilor straturilor individuale de $(Me_1Me_2C)/(a:C-H)$ cuprins între 0,25 și 4. 13 15
3. Material multistrat, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** straturile subțiri individuale de carbură Me_1Me_2C , din componența multistratului, prezintă un raport al concentrațiilor elementale ale metalelor Me_1/Me_2 cuprins între 0,1 și 9, și un raport al concentrațiilor elementale ale nemetalelor și metalelor $C/(Me_1 + Me_2)$ cuprins între 2 și 0,9. 17 19
4. Material multistrat, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** prezintă o microduritate cuprinsă între 25 și 50 Gpa, și forțele normale critice la testul de aderență prin zgâriere sunt cuprinse în domeniul 25-55 N. 21 23
5. Material multistrat, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** prezintă un coeficient de frecare în fluide biologice în domeniul 0,08...0,20, o rată de uzură în fluide biologice în domeniul $10^{-7}...10^{-5} mm^3/Nm$, o viteză de coroziune $\leq 6 \times 10^{-4} mm/an$ și o cantitate de ioni eliberați în soluții Ringer sau SBF, la 37°C, $\leq 30 \mu g/cm^2$. 25 27
6. Material multistrat, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** prezintă un factor de viabilitate celulară $\geq 85\%$ la testul de citotoxicitate. 29

