

OBTINEREA ȘI EXPERTIZAREA UNOR NOI MATERIALE BIOCOMPATIBILE PENTRU APLICAȚII MEDICALE

–MedicalMetMat –

**PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0239
60PCCDI/2018**

- Raport Științific Tehnic –



Proiect P1 - "Aliaje biodegradabile pe bază de Mg pentru implanturi ortopedice - ORTOMAG"

Etapa 1-1. Proiectarea sistemelor de aliaje Mg-Ca-Zr/Mg-Ca-Y- rezumat -

Știința biomaterialelor este „știința care se ocupă cu interacțiunile dintre organismele vii și materiale” iar biomaterialele sunt reprezentate de către „orice substanță sau combinație de substanțe, de origine naturală sau sintetică, care poate fi folosită pe o perioadă de timp bine determinată, ca un întreg sau ca o parte componentă a unui sistem care tratează, grăbește, sau înlocuiește un țesut, organ sau o funcție a organismului uman”(Williams 1992).

A.1.1. Conferința de deschidere a proiectului. Stabilirea strategiei de management în cadrul proiectului. Analiza stadiului actual a utilizării aliajelor biodegradabile pe baza de Mg utilizate în implantologie pe plan național și internațional. Stabilirea protocolului experimental pentru caracterizare și testare. Consolidarea cunoștințelor privind metodele de evaluare și caracterizare neinvazivă a aliajelor biodegradabile pe bază de Mg; identificarea tehnicilor optime de testare.

În data de 18.05.2018, în cadrul conferinței Euroinvent 2018, în sala Voievozilor la ora 10:00 a avut loc conferința de deschidere a proiectului complex 60PCCDI/2018. Pentru organizarea acestei activități din planul de realizare s-au achiziționat roll-up-uri de prezentare a proiectului complex cât și pentru fiecare proiect component, fiind evidențiate în mod sintetic obiectivele și rezultatele asumate de fiecare partener al consorțiului. Au participat toți responsabili parteneri, toți directorii proiectelor componente, cât și o mare parte a membrilor echipelor celor zece parteneri. Au avut loc discuții și s-au realizat modalități concrete de colaborare.



Figura 1. Imagini de la conferința de deschidere a proiectului complex și a proiectelor componente

Fundamentarea teoretică a noilor aliaje biocompatibile din sistemele Mg-Ca-Zr/Mg-Ca-Y. Influența Zr și Y asupra structurii, caracteristicilor și comportării funcționale a aliajelor de Mg

Studiul și interesul cercetătorilor pentru aliajele pe bază de magneziu este o preocupare actuală și intensă a cercetătorilor din domeniu în scopul îmbunătățirii proprietăților de utilizare a acestora, a caracteristicilor mecanice, chimice și biologice impuse materialelor destinate implantării. În prezent numeroase grupuri de cercetare din lume se ocupă pentru dezvoltarea aliajelor pe bază de magneziu, element care se corodează rapid *in vitro* și *in vivo*, ceea ce impune necesitatea alierii sale cu alte metale pentru atenuarea fenomenului. Prin alierea cu diverse elemente biodegradabile și non-toxice în corpul uman, precum yttriu, zirconiu, calciu, mangan, gadolinu, siliciu, se pot estima

compoziții optime complexe ale aliajelor pe bază de magneziu cu biocompatibilitate superioară și o viteză de biodegradare corespunzătoare în corelație cu osteosinteza osoasă din corpul uman și cu proprietăți mecanice îmbunătățite.

În prezent, studii *in vitro*, pre-clinice și *in vivo* (pe animale) sunt axate pe testarea de aliaje pe bază de Mg cu aplicații ortopedice și cardiovasculare: Mg-Ca, Mg-Zn, Mg-Zr, Mg-Si, Mg-Sr, Mg-RE, precum și materiale hibride pe bază de Mg. Magneziul, element de care depind multe procese fiziologice: reacții enzimatică, sinteza de proteine și acizi nucleici, elasticitatea și fragilitatea osoasă în procesul de creștere, favorizează diferențierea osteoblastelor, ceea ce confirmă efectul de accelerare a vindecării în cazul utilizării de implanturi pe bază de Mg care se degradează în timp. Calciul este unul din elementele des folosite pentru alierea Mg, având avantajele utilizării sale la accelerarea creșterii osoase, îmbunătățirea proprietăților mecanice și creșterea rezistenței la coroziune, în condițiile unei concentrații optime în intervalul 0,5-1%. Pentru optimizarea performanțelor mecanice, a rezistenței la coroziune și a interacțiunii cu celule și țesuturi se optează pentru sisteme ternare sau complexe, ce includ pe lângă Mg și Ca metale precum Mn, Gd, Y, Zr, Zn. Adăția Zr în compoziția aliajelor implantabile pe bază de Mg, conform rezultatelor raportate de Gu et al., determină o corodare lentă, controlată în timp și îmbunătățirea biocompatibilității *in vivo*, la concentrații <5%. De asemenea, aliajele ce conțin Mg, Ca și Zr îmbunătățesc rata de osteointegrare și stabilizarea implantului în țesutul gazdă.

Testarea citotoxicității aliajelor cu Mg se face, de regulă, prin două metode: testarea prin contact direct a materialului cu cultura celulară sau prin contact indirect, a extractului cu celulele. Testele în contact direct se pot efectua pe culturi monocelulare sau pe co-culturi. Li et al. a urmărit morfologia și viabilitatea celulară obținute prin testarea unor aliaje Mg-Zn-Ca-Ag prin metoda contactului direct, pe o co-cultură de celule fibroblastice și celule de osteosarcom uman. Testele au pus în evidență efectul favorabil al alierii Mg, fapt care are ca rezultat aderarea celulelor pe suprafața materialelor.

Testarea **in vivo** a materialelor biodegradabile se va face pe un model animal cât mai apropiat de om, care să reproducă fidel aspectele patologiei. Utilizarea și alegerea modelului animal în cercetarea medicală și, mai ales, în studiul biomaterialelor cu rol regenerativ, este o etapă extrem de importantă, întrucât experimentul trebuie să respecte regula celor "3 R" (**R**eplacement, **R**eduction, **R**efinement) (W. M. S. Russell and R. L. Burch in 1959) și în plus translaționarea rezultatelor de la animalul de experiență la om trebuie să fie posibilă. Materialul/ materialele luate în studiu vor fi pe rând testate "in vitro" "in vivo" și "in situ". Dacă **testarea "in vitro"** urmărește efectul biomaterialelor asupra culturilor celulare, eventualele efecte citopatice și citotoxice ce pot să apară, **testarea "in vivo"** dezvoltă două direcții principale: biocompatibilitatea tisulară și resorbția biomaterialului implantat.

Aliajele biodegradabile pe baza de Mg sunt de obicei fragile și predispuse la fisuri interne și de suprafață. Tehnicile de evaluare neinvazivă: *testarea vizuală și testarea cu lichide penetrante*, oferă o sensibilitate de detectare dependentă de deschiderea fisurii; *termografia*, ca o metodă atractivă când nu interesează adâncimea de patrundere; *termografia coerentă optică* (capabilă să genereze imagini în secțiune transversală de înaltă rezoluție) și *spectroscopia NIR* pentru măsurarea grosimii în cazul acoperirilor.

A.1.2. Proiectarea noilor aliaje Mg-Ca-Zr/Mg-Ca-Y. Proiectarea tehnologiei de obținere a aliajelor Mg-Ca-Zr/Mg-Ca-Y. Stabilirea protocolului experimental și analitic.

A.1.3. Selecția aliajelor reprezentative din sistemele Mg-Ca, cu concentrația "n" optimă de Ca și stabilirea unor noi de clase de aliaje ternare: Mg-Ca-Zr, Mg-Ca-Y, Mg-Ca-Mn, Mg-Ca-Gd.

Printr-o documentare amplă, la nivel național și mondial privind cercetările actuale de dezvoltare a aliajelor biodegradabile, în mod special pentru cele pe bază de magneziu, în cadrul proiectului P1 s-a abordat sistemul Mg-Ca-Zr și Mg-Ca-Y fiind proiectate și elaborate zece aliaje cu compoziții diferite, respectiv : MgCaZr și MgCaY, cu procente diferite ale elementelor de aliere: Mg – 96-99%, Ca – 0,5%, Zr – 0,5/1/1,5/2/3%, Y – 0,5/1/1,5/2/3%.

În vederea obținerii acestor aliaje de MgCaZr/MgCaY s-a utilizat o instalație de topire prin inducție, în atmosferă controlată: CUPTOR DE ELABORARE ÎN ATMOSFERĂ CONTROLATĂ. Seria de fabricație 369/2006 existentă în cadrul Facultății de Știința și Ingineria Materialelor de la Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași.

Pentru elaborarea acestor compoziții, pentru o puritate și o calitate superioară, s-au utilizat ca materii prime, elemente de înaltă puritate precum: Mg-99,7%, cât și prealiaje cu compoziții controlate, Mg-15Ca, Mg-25Zr și Mg-30Y achiziționate de la producători autorizați la nivel național și mondial.

Elaborarea aliajelor de MgCaZr/Y în cuptorul de topire cu inducție în atmosferă controlată, a impus o succesiune de operații descrise în figura 2.

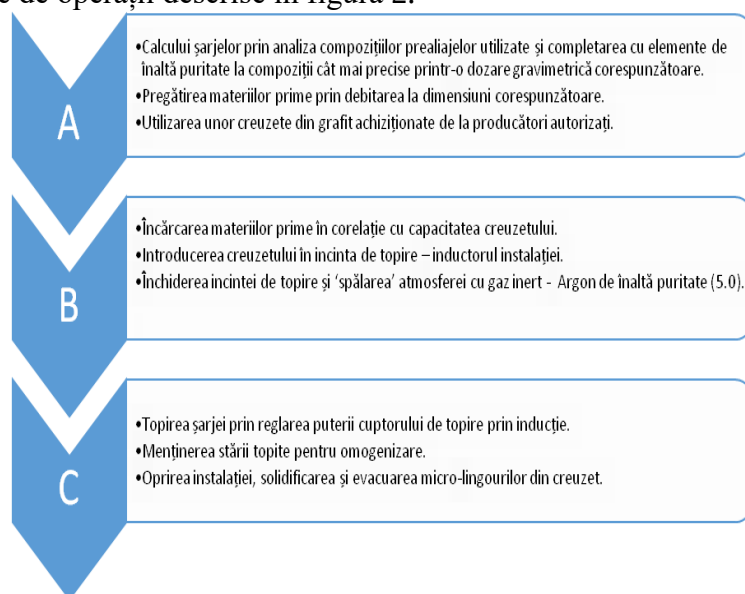


Figura 2. Fluxul tehnologic de obținere ale aliajelor MgCaZr/Y

A.1.4. Elaborarea sistemului $Mg_{100-(n+x)}-Ca(n)-Zr(x)$.

A.1.7. Elaborarea sistemului $Mg_{100-(n+x)}-Ca(n)-Y(x)$.

La calculul încărcăturii s-a ținut cont de natura materiilor prime (prealiaje și magneziu de înaltă puritate) și de caracteristicile diferitelor elemente din compoziție și de proprietățile lor fizico-chimice. Aceste calcule s-au realizat având în vedere metoda de elaborare și construcția cuptorului de topire utilizat, deoarece acestea influențează în mare măsură pierderile de material, la elaborare.

Materiile prime au fost pregătite pentru topire și dozate pentru fiecare șarjă prin cântărirea cu o balanță electronică, conform calcului de șarjă. În tabelul 1 este prezentată încărcătura materiei prime utilizată care a rezultat din calculul de încărcătură pentru aliajele experimentale. Pentru elaborarea lingourilor s-au utilizat prealiaje din magneziu cu Ca (Mg-15%Ca), Zr (Mg-25%Zr), Y (Mg-30%Y) și aliaj din magneziu tehnic pur 99,7 %. S-au utilizat creuzete cilindrice din grafit având următoarele dimensiuni: diametrul exterior : 30 mm, diametrul interior: 22 mm și înălțime de 60 mm. Calculul de șarjă estimat pentru umplerea creuzetelor a fost de aproximativ 23 grame. Calculele șarjelor pentru cele 10 aliaje programate experimental sunt redată în tabelul de mai jos:

Tabelul 1. Calculul șarjelor pentru cele 10 aliaje proiectate experimental

Nr. Crt.	Aliaj	Mg [g]	Mg-15Ca [g]	Mg-25Zr [g]	Mg-30Y [g]
1	Mg-0.5Ca-0.5Zr	21.47	0.77	0.77	
2	Mg-0.5Ca-1Zr	20.70	0.77	1.53	
3	Mg-0.5Ca-1.5Zr	19.93	0.77	2.30	
4	Mg-0.5Ca-2Zr	19.17	0.77	3.07	
5	Mg-0.5Ca-3Zr	17.63	0.77	4.60	
6	Mg-0.5Ca-0.5Y	21.82	0.77	-	0.41
7	Mg-0.5Ca-1Y	21.42	0.77	-	0.82
8	Mg-0.5Ca-1.5Y	21	0.77	-	1.23
9	Mg-0.5Ca-2Y	20.59	0.77	-	1.64
10	Mg-0.5Ca-3Y	19.77	0.77	-	2.46

În timpul operațiilor de topire s-a realizat o atmosferă de vid de $4,7 \times 10^{-3}$ mbar, urmată de purjarea incintei cu gaz inert (Ar), ciclu repetat de trei ori pentru înlăturarea aerului din incinta de lucru a instalației. Procesul de elaborare a aliajelor de MgCaY/Zr, a fost controlat și dirijat pe tot parcursul topirii, prin fereastra de observare a incintei cuptorului.

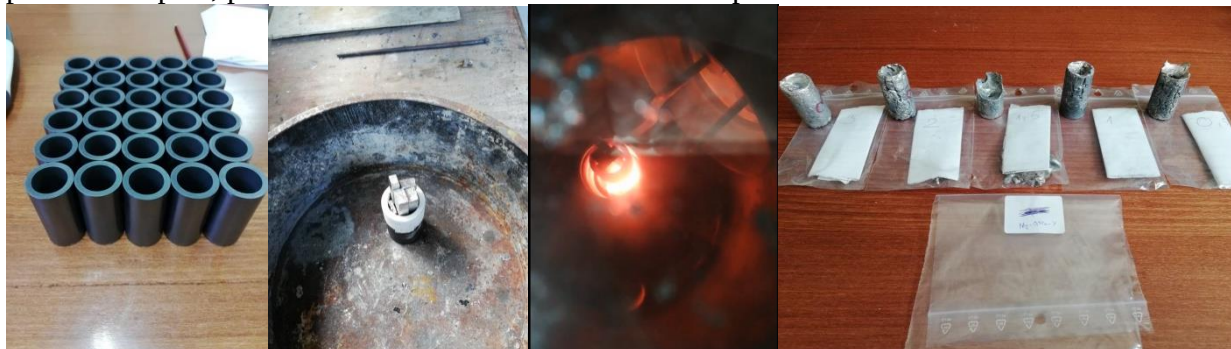


Figura 3. Imagini ale procesului de elaborare a aliajelor proiectate experimental

Elaborarea aliajelor de MgCaY/Zr (Figura 3), realizată cu ajutorul instalației de topire cu inducție în atmosferă controlată a avut loc prin topirea bucăților de material dozat anterior, menținerea corespunzătoare pentru omogenizare în vederea obținerii unor compoziții uniforme, fără gradient de concentrație pe secțiunea microlingoului. În acest fel, topirea elementelor a avut loc uniform rezultând aliaje cu o compoziții chimice precise, omogene și fără defecte microstructurale majore.

A1.5. Caracterizarea fizico-chimică și mecanică a aliajelor obținute din sistemul Mg100 - (n+x) - Ca(n) - Zr(x). Determinarea frecvențelor și a modurilor de rezonanță US pentru eșantioane cu geometrii simplificate și proprietăți de material similare cu cele ale implanturilor ortopedice. Stagiul de pregătire.

A.1.8. Caracterizarea fizico-chimică și mecanică a aliajelor obținute din sistemul Mg100 - (n+x) - Ca(n) - Y(x). Determinarea frecvențelor și a modurilor de rezonanță US pentru eșantioane cu geometrii simplificate și proprietăți de material similare cu cele ale implanturilor ortopedice. Stagiul de pregătire.

Pentru cele 10 aliaje proiectate și realizate experimental, câte două microlingouri din fiecare aliaj, s-au realizat următoarele investigații de laborator:

Compoziția chimică elementară – sistem EDS - este necesară pentru verificarea compozițiilor programate prin determinarea procentelor elementelor chimice ce alcătuiesc aliajele elaborate;

Caracterizare structurală – este necesară pentru studierea microstructurii optice și electronice și identificarea fazelor și compușilor chimici din compoziție;

Caracterizare mecanică – evidențiază proprietățile mecanice a aliajelor de TiMoSi elaborate: duritate, modul de elasticitate, microindentare și analiza scratch;

Rezistența la coroziune – în medii specifice (SBF-simulated body fluid);

Determinarea frecvențelor și a modurilor de rezonanță US.

Din microlingourile rezultate din elaborare au fost prelevate probe, prin tăiere cu discuri abrazive, la dimensiuni și geometrii specific pentru fiecare analiza programată.

Astfel pentru determinarea compoziției chimice elementare – sistem EDS – s-au prelevat discuri din secțiuni transversale ale microlingoului, în diverse zone, efectuându-se analize compoziționale în cel puțin trei zone diferite, rezultatele medii fiind prezentate în tabelul 2.

Tabelul 2. Compozițiile chimice medii obținute prin analiza EDS

		%Mg	%Ca	%Zr
Mg-0.5Ca-0.5Zr	Medie	99,20	0,42	0,47
Mg-0.5Ca-1Zr		98,69	0,51	0,79
Mg-0.5Ca-1.5Zr		98,00	0,67	1,33
Mg-0.5Ca-2Zr		97,03	0,70	2,26
Mg-0.5Ca-3Zr		96,12	0,64	3,24
		%Mg	%Ca	%Zr
Mg-0.5Ca-0.5Y	Medie	98,18	0,86	0,73
Mg-0.5Ca-1Y		98,53	0,68	0,79

**OBȚINEREA ȘI EXPERTIZAREA UNOR NOI MATERIALE BIOCOMPATIBILE
PENTRU APLICAȚII MEDICALE – MedicalMetMat –
PN-III-P1-1.2-PCCDI-2017-0239 / 60PCCDI 2018**

Mg-0.5Ca-1.5Y		97,78	0,71	1,51
Mg-0.5Ca-2Y		97,59	0,72	1,69
Mg-0.5Ca-3Y		96,64	0,64	2,64

Caracterizarea structurală s-a realizat pe aceleași epruvete, pregătite în prealabil prin slefuire, lustruire și atac cu reactivi chimici specifici, prin analiza metalografică optică, electronică și analiză de raze X. Astfel a fost utilizată aparatura din dotarea TUIASI, respectiv: Microscop optic LEICA 5000DMI, Microscop electronic SEM Quanta 200 3D, Difractometru de raze X Xpert Pro MPD. Analizele microstructurale evidențiază structuri omogene cu formarea unor compuși chimici specifici, α -Mg, Mg_2Ca , β -Zr, MgY și Mg_2Y . Compusul Mg_2Ca este situat la limitele dintre grănuții de magneziu, formând un eutectic pelicular cu magneziu. Cele două elemente adăugate progresiv, Zr și Y, prezintă forme globulare cu tendință de segregare, de culoare distinctă relativ uniform. Aceste aspecte sunt evidențiate în micrografiile anexate prezentului raport științific.

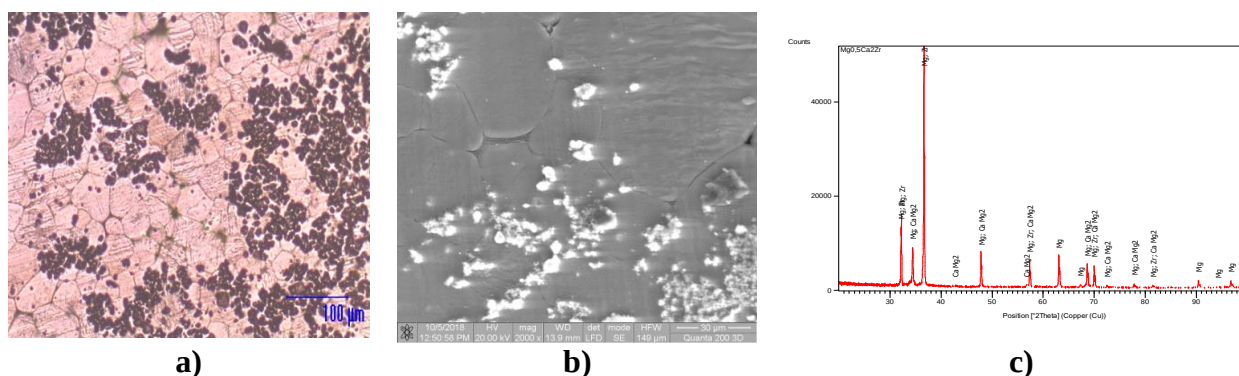


Figura 4. Rezultatele analizelor de microscopie optică (a), electronică (b) și difracție de raze X (c) pentru aliajul Mg-0.5Ca-2Zr

Testele de **caracterizare mecanică au constatat în** duritate, modul de elasticitate, microindentare și analiza scratch. S-au utilizat aceleași tipuri de probe prelevate prin tăiere sub formă de discuri de grosime de 2 mm. Încercările de duritate s-au efectuat pe mașina EMCOTest EMC10. S-au efectuat câte 7 identări pe fiecare din cele 10 probe, pe una din suprafețe, la mijlocul acesteia, distanța dintre identări fiind aproximativ egală. Distanța dintre două identări a fost mai mare de 3d, unde d reprezintă mărimea unei diagonale a urmei. Duritatea efectuată a fost de tip HV10. Aceasta înseamnă duritate Vickers cu sarcina de încărcare de 10 kgf. Modulul de elasticitate și rigiditatea materialelor obținute s-au indetificat prin realizarea testului de microindentare, cate 3 indentari în zone diferite de pe suprafața fiecărei probe. Analiza scratch permite identificare coeficientului de frecare aparent de pe suprafața probelor experimentale.

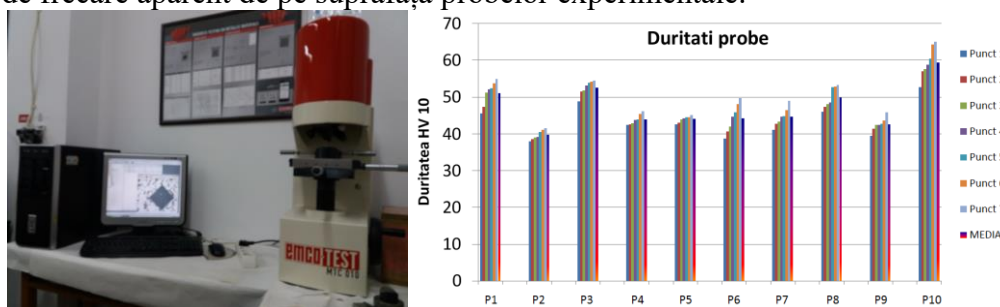


Figura 5. Rezultate experimentale la determinarea microdurității aliajelor experimentale

Rezultatele experimentale arată valori diferite ale durității, modului de elasticitate și a coeficientului de frecare, în funcție de compoziția chimică, rezultate prezentate în tabelele următoare:

Determinarea rezistenței la coroziune s-a efectuat pe un potențostat Volta Lab 21. Din analiza rezultatelor experimentale se poate observa efectul elementului de aliere Y asupra proprietăților de rezistență la electro-coroziune și anume o reducere a vitezei de coroziune de până

la 6,68 de ori cu adăția unui procentaj de 3% de Y sau de 8,14 ori pentru adăția unui procentaj de cel puțin 2% Y. din punct de vedere al rezistenței la coroziune procentajul de Y influențează semnificativ comportamentul aliajului la valori mai mari de 1,5 % Y (figura 6).

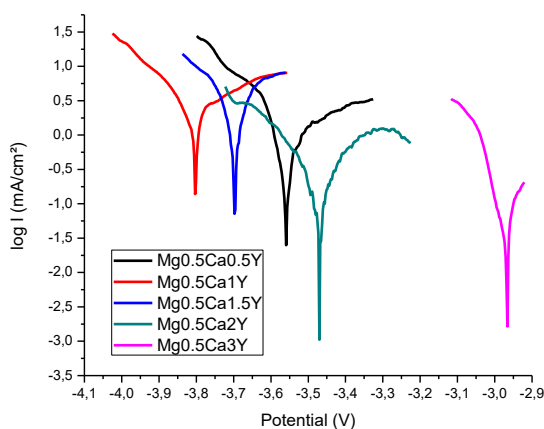


Figura 6. Digramele Tafel a aliajelor experimentale pe bază de Mg-0.5Ca-xY

Determinarea frecvențelor și a modurilor de rezonanță US

Pentru aceste concentrații de Zr și Y s-au trasat spectrele de rezonanță, și pe baza datelor obținute au fost determinate caracteristicile fizico-mecanice. Astfel s-a trasat spectrul de rezonanță și unghiul de inclinație utilizat pentru obținerea unei polarizări maxime astfel încât să se obțină minimum pentru modul torsional și maximum pentru flexural sau simetric axial. În aplicarea tipică a metodei, o probă cubică /paralelipipedică este susținută de traductoare la două colțuri opuse la un unghi de contact determinat prin metode teoretice și verificate prin simulare. În figurile următoare sunt prezentate modurile de rezonanță pentru Mg-0.5Ca-3Y și Mg-0.5Ca-3Y.

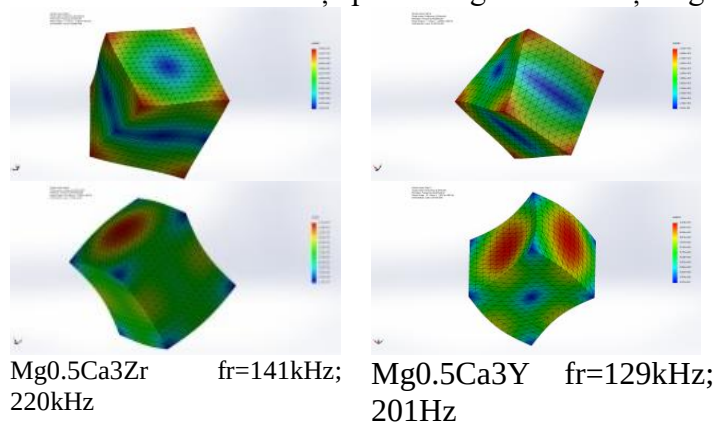


Figura 7. Moduri de rezonanță pentru Mg-0.5Ca-3Y și Mg-0.5Ca-3Y

A.1.6. Studiul citocompatibilității in vitro a aliajelor elaborate din sistemul: Mg100-(n+x)-Ca(n)-Zr(x).

Pentru studiul de citocompatibilitate au fost selectate celule de tip fibroblastic (linie proprie obținută din cultură primară, în centrul de Inginerie Tisulară/Facultatea de Bioinginerie Medicală, din derm de iepure *Albino Rabbit*). Celulele au fost decongelate și suspendate în mediu de cultură DMEM - F12 Ham (*Dulbecco's modified Eagle medium / Nutrient F-12 Ham*) suplimentat cu 10% ser fetal bovin (FBS) și 1% antibiotic (penicilină-streptomicină-neomicină) în flăcări de cultură de 175 cm² care au fost menținute într-un incubator (*Incubator MEMMERT*) la o temperatură de 37°C. Celulele rezultate au fost înșămânțate pe plăci de cultură de 24 godeuri, câte 1x10⁴ celule/0,5ml DMEM-F12 complet/godeu și incubate în atmosferă umedă, la 37°C și 5%CO₂ timp de 24 ore pentru facilitarea adesiunii celulare. Co-incubarea eșantioanelor metalice (un număr de 3 eșantioane pentru fiecare aliaj) cu celulele s-a realizat pentru perioade de 2 zile și respectiv 7 zile, atât pentru

studiul de citotoxicitate cât și pentru studiul morfologiei celulare, iar mediul de cultură a fost schimbat periodic la un interval de 2 zile.

În figura 7 sunt prezentate testele de citotoxicitate care pun în evidență o scădere a viabilității celulare într-o manieră ce pare a fi dependentă de concentrația de Zr și integritatea structurală a eșantioanelor (și prin aceasta de osmolaritatea sistemului). Mai mult, se înregistrează în cazul tuturor aliajelor o scădere a viabilității celulare cu timpul de coincubare, ajungând după 7 zile la valori apropiate de 50% față de godeul-control (conținând doar celule fără eșantion metalic).

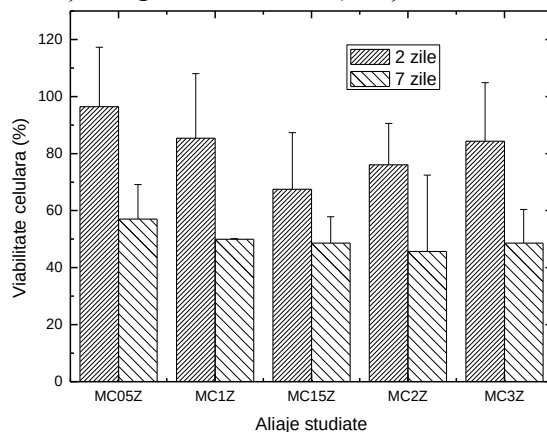


Figura 8. Rezultatele testului MTT de studiu a viabilității celulare a fibroblastelor coincubate cu aliajele studiate, după 2 zile și respectiv 7 zile de coincubare.

A.1.9. Diseminarea rezultatelor etapei 1 - Ortomag

Rezultatele etapei 1/2018 au fost diseminate după cum urmează:

- lucrări comunicate la conferințe naționale și internaționale: 4
- participare conferințe: 4
- lucrări publicate : 1 lucrare ISI cu factor de impact ; 1 lucrare ISI proceedings ; 2 lucrări BDI

Locuri de muncă susținute prin program, inclusiv resursa umană nou angajată:

Începând cu data de 1 decembrie 2018 a fost angajată tânăra cercetătoare drd. medic Oana Diana Popescu, în conformitate cu obligațiile asumate la contractare, pentru proiectul component 1. Aceasta este doctorandă în domeniul Ingineria Materialelor și va participa la o serie de activități prevăzute în planul de realizare al proiectului component 1. De asemenea începând cu 1 decembrie 2018 a fost angajat, la INCDFIT Iași, tânărul cercetător ing. Morăraș Ciprian în conformitate cu obligațiile asumate la contractare pentru proiect component 1. Acesta este doctorand în inginerie mecanică și va participa la o serie de activități prevăzute în planul de realizare a proiectului component 1, cât și la partenerul USAMV Iași a fost angajată tânăra Henea Mădălina-Elena, doctorandă și va participa la o serie de activități prevăzute în planul de realizare a proiectului component 1.

Prezentarea valorificării/ îmbunătățirii competențelor/ resurselor existente la nivelul consortului (cecuri):

Au fost utilizate trei cecuri tip A1:

- CEC în valoare de 7000 lei pentru servicii de cercetare cu privire la realizarea de prealiaje din sistemele Mg – Ca - Mn și Mg-Mn necesare realizărilor de biomateriale biodegradabile din sistemul Mg-Ca-Mn, servicii oferite de UPB – partener în proiect
- CEC în valoare de 2610 lei pentru servicii de cercetare cu privire la testarea coroziunii prin metode alternative a unor probe de biomateriale biodegradabile pe bază de Mg, servicii oferite de partenerul ICPE – CA
- CEC în valoare de 5906 lei pentru servicii de cercetare cu privire la acoperirea unor probe din materiale biodegradabile pe bază de Mg cu hidroxiapatită servicii oferite de INOE 2000 partener în proiect.

Proiect P2 - Aliaje biocompatibile pe bază de titan pentru protetică medicală din sisteme complexe microaliate – BioTIT

Eta pa 1. Proiectarea sistemelor de aliaje Ti-Mo-Si - rezumat -

Biomaterialele au un rol important în multe aspecte ale domeniului medical contemporan, prin progrese considerabile aduse de-a lungul timpului. Acestea sunt produse de natură organică sau anorganică care își găsesc diverse utilizări: proteze sau implanturi în țesuturi biologice la oameni sau animale. Pentru obținerea acestor materiale folosite în scopuri biologice se folosesc materiale metalice, ceramice, polimeri organici.

Activitate 1.10. Fundamentarea teoretică a noilor aliaje biocompatibile din sistemul Ti-Mo-Si. Influența Mo și Si asupra structurii, caracteristicilor și comportării funcționale a aliajelor de Ti - UPB

Aplicațiile biomaterialelor în domeniul medicinei se datorează în primul rând cerințelor impuse de practica medicală, dar și de continuă evoluție a științelor. O corelare permanentă a cercetărilor din domeniile chimiei, biologiei, ingineriei și medicinei conduce știința biomaterialelor spre obținerea de materiale noi care să poată rezolva multiplele probleme medicale existente la cerințele actuale.

Studiul aliajelor pe bază de titan a fost și este o preocupare intensă a cercetătorilor cu obiectivul îmbunătățirii acestora, a caracteristicilor mecanice, chimice și biologice impuse materialelor destinate implantării. S-a încercat dezvoltarea aliajelor pe bază de titan prin alierea cu elemente non-toxice corpului uman, fiind înlocuite aluminiul și vanadiu, cu alte elemente biocompatibile cu țesutul uman precum molibden, zirconiu, tantal, niobiu și siliciu. Astfel, au rezultat aliajele beta și aliajele $\alpha+\beta$ cu o biocompatibilitate superioară și proprietăți mecanice îmbunătățite.

Activitate 1.11. Proiectarea noilor aliaje TiMoSi. Proiectarea tehnologiei de obținere a aliajelor TiMoSi. Stabilirea protocolului experimental și analitic - TUIASI

În urma consultării literaturii de specialitate, au fost propuse și elaborate opt aliaje de TiMoSi, cu procente diferite ale elementelor de aliere: Ti – 79-85%, Mo – 15÷20%, Si – 0,50÷1,00%. În vederea obținerii aliajelor de TiMoSi s-a utilizat o instalație de retopire cu arc în vid MRF ABJ 900 existentă în Laboratorul de Elaborarea și Rafinarea Materialelor Metalice - ERAMET, din cadrul Facultății de Știința și Ingineria Materialelor de la Universitatea Politehnica din București.

Studiul privind influența elementelor de aliere asupra procesului de sinteză al aliajelor de TiMoSi, diferențele între temperaturile de topire și densitățile elementelor din compoziția aliajului, reactivitatea chimică puternică a acestor elemente și interacțiunea lor în stare lichidă cu gazele din atmosfera agregatului de elaborare, au impus ca metoda de elaborare să fie topirea în vid sau în atmosferă controlată inertă, pentru a asigura topirea completă, omogenitatea repartiției componentelor în masa aliajului și un nivel scăzut al impurităților.

Încărcătura metalică pentru realizarea aliajelor, trebuie să fie de înaltă calitate și puritate, degresată și pregătită corespunzător. Pentru elaborarea aliajelor de TiMoSi, au fost utilizate ca materii prime, elemente de înaltă puritate precum: Ti-99,8%, Mo-99,7% și Si-99,2%. Elaborarea aliajelor de TiMoSi în cuptorul de topire cu arc în vid, a cuprins o succesiune de operații descrise în figura de mai jos.

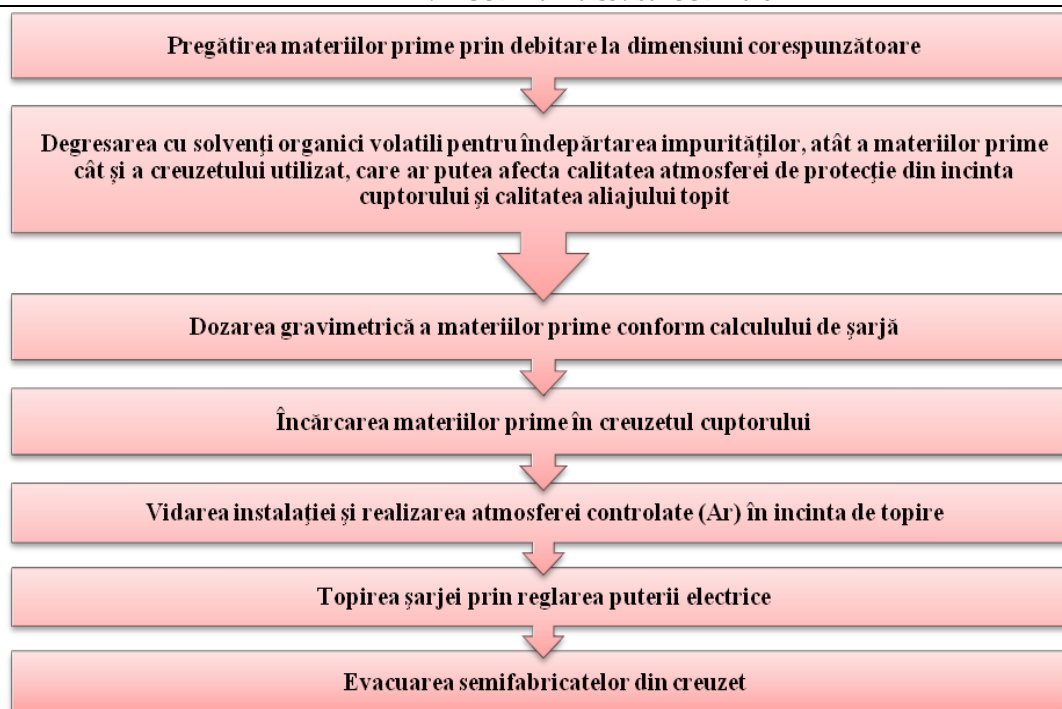


Figura 9. Fluxul tehnologic de obținere ale aliajelor TiMoSi

Activitate 1.12. Evaluarea critică a metodelor clasice de diagnoză a protezelor pe bază de titan; identificarea limitelor de aplicabilitate a metodelor existente - IFT

Este deosebit de important ca probele asupra cărora există cel mai mic dubiu de slăbire a rezistenței prin impact să fie examinate și prin tehnici complementare pentru asigurarea bunei funcționări. Plecând de la principiul complementarității examinărilor nedistructive accentul în acest studiu a fost pus pe tehnica ultrasonică și cea a emisiei acustice ca tehnici de evaluare nedistructivă (NDT), cu aplicabilitate la evaluarea critică a protezelor pe bază de titan, căutând să se identifice limitele de aplicabilitate ale acestor metode.

Controlul calității elementelor metalice biocompatibile utilizate în realizarea protezelor prin Emisia Acustică, AE este generată de descărcarea spontană de energie, parțială, sub formă de vibrații de natură mecanică produsă într-un material supus unei solicitări. Unul dintre cele mai vechi procedee nedistructive de control îl constituie metoda sonoră. Aceasta se bazează pe analiza undelor excitate apărute în specimen și pe monitorizarea, fie a semnalului transmis, fie a semnalului reflectat sau de difracție provenit de la orice suprafață sau discontinuitate. Testarea AE pune în evidență proprietățile elasto-dinamice, defecte posibile în elemente sau structuri (goluri, fisuri, goluri în solidificare, segregări, aliaje insuficient topite etc.), rezistență mecanică, modificări ale structurii în timpul topirii sau solidificării / omogenitatea metalului. Sumarizând semnalele, AE poartă informații despre structura materialului, continuitatea acestuia, evoluția unor discontinuități. Scopul AE este de a analiza modul în care un eșantion de examinat rezistă încărcării aplicate sau dacă prezintă anumite defecte “latente”. În consecință activitatea de emisie trebuie evaluată în raport cu sarcina aplicată. Examinarea prin metoda AE tipică presupune existența unei tensiuni controlată/măsurată care acționează asupra părții monitorizate de AE. O atenție deosebită este acordată alegerii sistemelor și senzorilor de AE, amplasării senzorilor, aspectelor de stres cât și tehnicilor de filtrare a zgomotelor de fond. Colectarea și analiza datelor AE și a raportului semnal/zgomot este realizată utilizând software-uri specializate. Examinarea prin AE urmărește caracterizarea materialului, controlul calității produsului după fabricare, evaluarea și analiza modului în care acesta rezistă încărcării aplicate. Detectarea optimă și reproductibilă a AE necesită atât sisteme adecvate de monitorizare a senzorilor cât și proceduri consistente de montare a senzorilor.

Pentru metale TiMoSi verificarea la compresie și a proprietăților de rupere a materialelor biocompatibile este realizată prin teste de compresie pe probe paralelipipedice mici (latura cca 10mm) pe mașina de testare INSTRON la o viteză constantă de deplasare. În timpul testelor este

monitorizată AE. Știind că AE reprezintă unde elastice tranzitorii, care sunt generate în material datorită eliberării rapide a energiei din surse localizate din material s-a analizat posibile mecanisme de producere funcție de structura și compoziția materialelor. Sursele primare ale AE în cadrul deformării compresive sunt fisurile și formarea de microfisuri, precum și transformările de fază și alte procese. Undele elastice se propagă printr-o structură de la sursa la detectoare (traductor piezoelectric), care transformă energia undelor în semnale electrice. Semnalele electrice slabe sunt amplificate și caracterizate de parametri precum energia (RMS), numărul de praguri N_c , raportul dN_c/dt , parametrii de intensitate, spectrul de frecvență, forma de undă a semnalului, amplitudinea șamd. Datorită sensibilității ridicate a senzorilor piezoelectrice, tehnica AE este utilizată pentru a identifica inițierea creșterii defectului, etapele inițiale ale deteriorării, propagarea distrugerii și eșecul total al materialului. Înregistrarea valorilor atunci când sunt inițiate microcărări este o modalitate mai precisă de a preconiza rezistența reală a materialelor utilizate în aplicațiile biomedicale critice.

Activitate 1.13. Obținerea șarjelor preliminare de aliaje TiMoSi - UPB

La calculul încărcăturii s-a ținut seama de caracteristicile diferitelor elemente de aliere și de proprietățile lor fizico-chimice. Pentru aceasta, trebuie să avem în vedere metoda de elaborare și construcția cuptorului de topire folosit, deoarece acestea influențează în mare măsură pierderile de metal, la topire.

Materiile prime au fost pregătite pentru topire și dozate pentru fiecare șarjă prin cântărirea cu o balanță electronică, conform calcului de șarjă. În tabelul 1 este prezentată încărcătura materiei prime utilizată care a rezultat din calculul de încărcătură pentru aliajele experimentale. Încărcătura materiei prime a ținut cont și de rapoartele de aliere propuse pentru elaborarea aliajelor de TiMoSi și a fost calculată pentru o cantitate de 100 g .

Parametrii tehnici privind cuptorul de topire cu arc în vid utilizat, sunt următorii:

- Putere de topire - min. 55 kVA;
- Curent de topire - min. 650 A, 60 % DS, tensiune trifazică;
- Temperatura maximă - 3.700°C;
- Posibilitate de topire a aliajelor pe bază de Zr, Ti, Co-Cr, Ni-Cr;
- Monitorizare continuă a nivelului de vid cu afișare a valorii acestuia;
- Nivelul maxim al vidului obținut cu pompe de vid preliminar și de difuzie: 10^{-6} mbar;
- Sistem de alimentare cu gaz inert – argon;
- Camera cuptorului este realizată din oțel inoxidabil 306L, iar pereții dubli sunt răciți cu apă;
- Placa de bază din cupru, răcită cu apă, cu dimensiuni de 230mm (diametru) x 13mm(grosime);
- Electrode neconsumabile din wolfram thoriat cu 6,5mm (diametru).

Tabel 3. Rezultate experimentale la elaborarea aliajelor TiMoSi

Aliaj	Ti [g]	Mo [g]	Si [g]
Ti15Mo	85,00	15,00	-
Ti15Mo0,50Si	84,50	15,00	0,50
Ti15Mo0,75Si	84,25	15,00	0,75
Ti15Mo1,00Si	84,00	15,00	1,00
Ti20Mo	80,00	20,00	-
Ti20Mo0,50Si	79,50	20,00	0,50
Ti20Mo0,75Si	79,25	20,00	0,75
Ti20Mo1,00Si	79,00	20,00	1,00

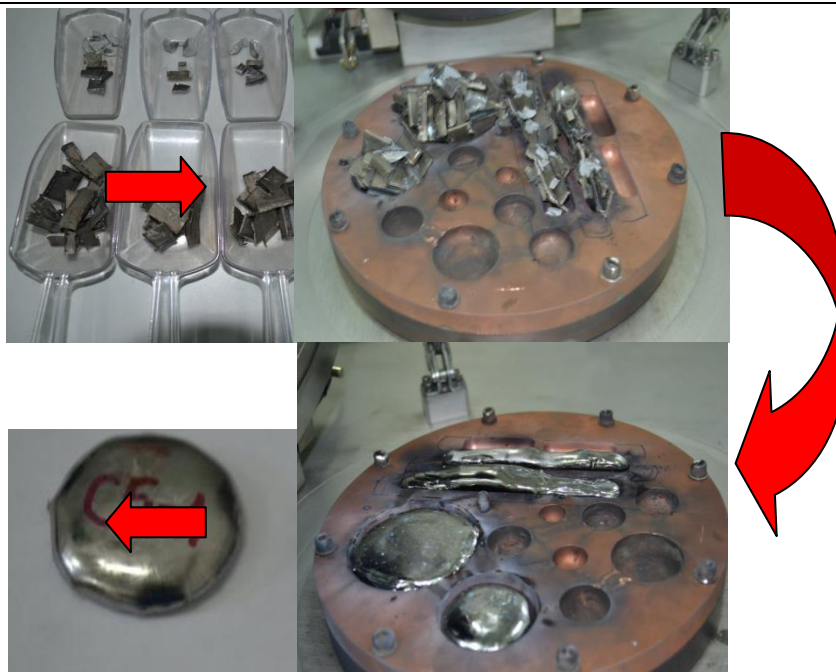


Figura 10. Etapele de elaborare a aliajelor de TiMoSi: a) cântărirea materiilor prime; b) încărcarea materiei prime; c), d) semifabricatele TiMoSi obținute după solidificare

În timpul operațiilor de topire s-a realizat o atmosferă de vid de $4,5 \times 10^{-3}$ mbar, urmată de purjarea incintei cu gaz inert (Ar), ciclu repetat de trei ori pentru înlăturarea aerului din incinta de lucru a instalației.

Desfășurarea procesului de elaborare a aliajelor de TiMoSi, a fost controlat și dirijat pe tot parcursul de elaborare, prin fereastra de observare a incintei cuptorului, incintă iluminată corespunzător. Elaborarea aliajelor de TiMoSi (Figura 9), realizată cu ajutorul instalației de topire cu arc în vid a avut loc prin topirea elementelor, urmată de retopirea aliajului de șase ori, operație necesară în vederea rafinării și omogenizării aliajelor. Topirea elementelor a avut loc uniform rezultând aliaje cu o compoziție chimică precisă și omogenă.

După solidificare au fost obținute câte un semifabricat din fiecare aliaj sub formă de lingou, cu o cantitate suficientă pentru prelevarea epruvetelor necesare tuturor testelor de laborator propuse.

Activitate 1.14. Pregătirea probelor și caracterizarea preliminară a aliajelor - TUIASI

Tema abordată în cadrul proiectului aduce îmbunătățiri aliajelor de Ti prin: adăugarea de elemente biocompatibile, creșterea performanței legate de proprietățile mecanice ale acestora și înlăturarea dezavantajelor aliajelor folosite în prezent.

Se au în vedere următoarele investigații de laborator:

- **Compoziția elementală** - este necesară pentru determinarea procentelor elementelor chimice ce alcătuiesc aliajele de TiMoSi elaborate;
- **Caracterizare structurală** - este necesară pentru studierea microstructurii, orientarea cristalografică, textura și identificarea fazelor constituente;
- **Analiza termică** - furnizează informații cu privire la comportamentul termic al aliajelor în special în domeniul de temperatură în care acestea sunt utilizate;
- **Caracterizare mecanică** - evidențiază proprietățile mecanice a aliajelor de TiMoSi elaborate: duritate, modul de elasticitate, rezistența mecanică, alungire etc;
- **Rezistența la coroziune** - determină stabilitatea aliajelor propuse în lichidul uman;
- **Caracterizarea de suprafață** - are în vedere măsurarea unghiului de contact al suprafeței aliajelor pentru realizarea/optimizarea adeziunii și proliferării celulare;
- **Evaluarea citotoxicității** - este necesară pentru determinarea proceselor ce au loc la interfața material - mediu biologic.

Semifabricate solidificate după turnare au fost prelucrate mecanic prin electroeroziune. Această metodă este necesară pentru a obține dimensiuni standard, ale probelor necesare încercărilor experimentale, pentru o caracterizare completă a proprietăților aliajelor de TiMoSi.

Activitate 1.15. Diseminarea rezultatelor – TUIASI, UPB, IFT

Rezultatele etapei 1/2018 au fost diseminate după cum urmează:

- lucrări comunicate la conferințe naționale și internaționale: 18
- cărți publicate: 1
- lucrări WoS publicate: 8

Locuri de muncă susținute prin program, inclusiv resursa umană nou angajată:

Începând cu data de 1 decembrie 2018 a fost angajat, la TUIASI, tânărul cercetător inginer Bălțatu Iustinian, în conformitate cu obligațiile asumate la contractare, pentru proiectul component 2. Acesta este doctorand în domeniul Ingineria Materialelor și va participa la o serie de activități prevăzute în planul de realizare al proiectului component 2, respectiv în planul de realizare al proiectului complex. Începând cu data de 1 decembrie 2018 a fost angajat, la INCDFI, tânărul cercetător inginer Blănari Igor, în conformitate cu obligațiile asumate la contractare, pentru proiectul component 2. Acesta este doctorand în domeniul Inginerie Mecanică și va participa la o serie de activități prevăzute în planul de realizare al proiectului component 2, respectiv în planul de realizare al proiectului complex.

Prezentarea valorificării/ îmbunătățirii competențelor/ resurselor existente la nivelul consorțiului (cecuri):

Au fost utilizate două cecuri tip A:

- CEC în valoare de 7000 lei pentru servicii de cercetare cercetare cu privire la investigații asupra aliajelor de titan, din punct de vedere microstructural, cât și al compozițiilor chimice aferente acestora, servicii oferite de UPB – partener în proiect;
- CEC în valoare de 5906 lei pentru servicii de cercetare privind testarea cu ultrasunete și emisie acustică pe aliajele de titan care fac obiectul proiectului component nr. 2, oferite de IFT – partener în proiect.

Proiect P3 - Dezvoltarea unor noi aliaje dentare cu ruteniu – BIODENTRUT

Etapa 1. Documentarea, identificarea și stabilirea modelului experimental pentru diverse clase de aliaje Co-Cr-MP cu utilizare în stomatologie. Obținerea, pregătirea probelor și caracterizarea preliminară a aliajelor Co-Cr-MP

Raport științific și tehnic –rezumat -

Activitatea 1.16. Fundamentarea teoretică a noilor aliaje Co-Cr-MP. Studiul influenței MP (Ru, In, Pt, Au) în aliajele dentare cu bază Co-Cr.

Numeroase materiale au fost folosite în tratarea diverselor probleme la nivel bucal. Materialele metalice sunt utilizate în stomatologie pentru diferite aplicații: umpluturi directe în dinți (amalgame dentare), fabricarea coroanelor și punților (metale nobile și aliaje nenobile), proteze dentare parțiale (aliaje nenobile), sârme ortodontice și brachete (oțel inoxidabil, aliaje Ni-Ti) și implant dentare (titan și Ti6Al4V). Aliaje dentare de turnare sunt folosite preponderent pentru realizarea punților dentare, coroanelor (suportul metalic fiind placat cu ceramică, respectiv porțelan dentar), pentru inserții, cape și componente endodontice. Aliajele Co-Cr sunt aliaje de turnare, care au în compoziție două elemente de aliere principale, Co (60-70%) și Cr (15-20%), la care se adaugă microprocente variabile de alte elemente (Mo, Al, Mn, Be, Cu, Ga, Fe). Au fost examinate un mare număr de aliaje pe bază de crom, binare, ternare sau multicomponente și s-a ajuns la concluzia că pentru a obține noi aliaje Co-Cr cu o structură mai omogenă și proprietăți îmbunătățite cele mai indicate elemente de aliere sunt metale platinice, respectiv ruteniul (Ru).

Activitatea 1.17. Proiectarea tratamentelor termo-mecanice aplicabile noilor aliaje Co-Cr-MP.

Tratamentele termo-mecanice aplicabile aliajelor Co-Cr se indică pentru reomogenizarea microstructurii aliajului. Studiile metalografice arată că după tratamentul termic la 1000°C timp de

o oră, proprietățile mecanice ale turnăturii nu sunt modificate. În schimb, tratamentul termic poate reduce forța de revenire și elongația. Consecutiv tratamentului termic, aliajele Co-Cr suferă o transformare în faza alotropică de la o structură strâns împachetată la o structură cubică centrată. Răcirea lentă la temperaturi sub valorile temperaturii incipiente de topire, mărește ductilitatea pieselor turnate, care va mări semnificativ rezistența mecanică.

Activitatea 1.18. Evaluarea critică a metodelor clasice de diagnoză a protezelor dentare pe bază de Co-Cr; identificarea limitelor de aplicabilitate a metodelor existente.

Construcțiile protetice metalice sunt frecvent utilizate în practică, reprezentând soluții de tratament pentru o gamă variată de afecțiuni: leziuni odontale coronare, edentații parțiale reduse, întinse sau totale. Prima etapă în realizarea unei astfel de proteze este reprezentată de obținerea scheletului metalic, iar tehnologia de elecție este turnarea. De acuratețea realizării scheletului metalic și de pregătirea suprafeței acestuia depinde rezistența componentei ceramice și, implicit, longevitatea restaurării protetice. Infrastructurile metalice trebuie atent verificate, înainte de a trece la etapa următoare, de placare cu ceramică dentară, în vederea depistării eventualelor defecte. Evaluarea defectoscopică a pieselor metalice poate fi realizată prin metode de testare distructive și nedistructive. Mijloacele distructive (încercări mecanice de rezistență, testări ale proprietăților fizice, analize cantitative) utilizate în cercetare, presupun distrugerea probei, din acest motiv neputând fi aplicate în studiul defectoscopic de rutină. Defectoscopia nedistructivă constituie cea mai modernă metodă de control a restaurărilor protetice, neafectând piesa examinată. Aceasta implică un spectru larg de tehnici analitice, cum ar fi: investigarea optico-vizuală/macroscoptică, examinarea microscopică, controlul defectoscopic prin ultrasunete, analiza cu pulberi magnetice, examinarea cu lichide penetrante, examinarea prin radiografieri, analiza prin termografie în infraroșu, examinarea prin micro-XCT. Calitatea restaurărilor protetice turnate este dependentă de un număr mare de factori, cum ar fi: modul de conservare și de preparare a maselor de ambalat, precizia dimensională a tiparului, aparatura de turnare, compoziția și temperatura de turnare a aliajului, viteza de umplere a tiparului, conducerea procesului de solidificare și răcire, modul de curățire și prelucrare finală prin finisare și lustruire. Orice defect existent în scheletul metalic datorită oricărui factor va determina caracterul necorespunzător al restaurării protetice. Obținerea unei piese protetice turnate perfect adaptate și concordante din punct de vedere biologic și biomecanic, este condiționată de cunoașterea și respectarea parametrilor tehnologici ce intervin în algoritmul specific de realizare. Defectele decelabile la nivel macroscopic survin ca urmare a modificărilor regimului de lucru sau a particularităților de tehnică specifice fiecărei etape.



Figura 11. Defecte la nivelul scheletelor metalice turnate: pori, lipsuri parțiale, plusuri sferice.

Activitatea 1.19. Evaluarea critică a animalelor de experiență utilizate în testarea biocompatibilității in vivo a aliajelor dentare și a protezelor dentare metalo-ceramice; identificarea limitelor de aplicabilitate a metodelor existente.

Testarea materialelor se va face pe un model animal cât mai apropiat de om, care să reproducă fidel aspectele patologiei. Utilizarea și alegerea modelului animal în cercetarea medicală și, mai ales, în studiul biomaterialelor cu rol regenerativ, este o etapă extrem de importantă, întrucât experimentul trebuie să respecte regula celor "3 R" (Replacement, Reduction, Refinement) și în plus translaționarea rezultatelor de la animalul de experiență la om trebuie să fie posibilă. Materialul/ materialele luate în studiu vor fi pe rând testate "in vitro" "in vivo" și "in situ". Testarea "in vitro" va urmări efectul biomaterialelor asupra culturilor celulare, eventualele efecte citopatice

și citotoxice ce pot apărea. Testarea ”in vivo” va două direcții principale: biocompatibilitate tisulară și reacția tesuturilor. Pentru a urmări reacția de a biomaterialelor propuse (?) până la testarea ”in situ”, acestea vor fi testate ”in vivo”, prin implantare la animalele de experiență în țesutul conjunctiv subcutanat. Reacția tisulară va fi urmărită prin examene histopatologice utilizând colorații uzuale la intervale de 24h, 48 h și 7, 14 și 30 zile de la implantare. Gradul de resorbție al materialului se va aprecia prin morfometrie. Rezultatele testării ”in situ” se vor obține prin coroborarea datelor obținute la examenul imagistic (radiologic, computer-tomografie, microCT) cu datele examenului histopatologic și imunohistochimic din regiunile implantate cu material. Pentru a putea evalua din punct de vedere histopatologic reacția tisulară la toate animalele din lot care au fost supuse experimentării chirurgicale, acestea vor fi eutanasiate treptat după un protocol bine stabilit, astfel ca de la început și până la final să putem evalua gradul de biocompatibilitate. Se va urmări eventuala reacție inflamatorie, evaluare cantitativă și calitativă. Prin imunohistochimie se vor evidenția markeri de proliferare celulară (ki-67, PCNA – Proliferating Cell Nuclear Antigen), prezența lor confirmând proliferarea celulară locală, cât și identificarea unor constituenți ai matricei extracelulare. Noi ne propunem testarea materialelor pe o perioadă mult mai îndelungată (24 luni), pentru a observa efectele lui terapeutice.

Activitatea 1.20. Proiectarea tehnologiei de obținere a aliajelor CoCrMP; Stabilirea protocolului experimental și analitic. Stagiul de pregătire.

În vederea realizării programului experimental propus, realizarea probelor experimentale a fost prima etapă, urmărindu-se obținerea de eșantioane experimentale în acord cu analiza ulterioară efectuată. Au fost selectate initial trei aliaje cu o compoziție chimică „clasică”, din sistemul Ni-Cr, respectiv sistemul Co-Cr-Mo, utilizate în restaurările dentare și un set de ceramică comercială pentru realizarea placării. Materialele metalice obținute în prima etapă a cercetărilor experimentale au fost următoarele: 1. aliaj din sistemul Ni-Cr-Mo cu adaos de Be și Al; 2. aliaj din sistemul Ni-Cr-Mo fără adaosuri de microaliere; 3. aliaj din sistemul ternar Co-Cr-Mo. Rațiunea alegerii aliajelor Ni-Cr și Co-Cr a contat în utilizarea în cadrul cercetărilor experimentale a celor mai uzuale aliaje dentare de turnare. Setul de ceramică utilizat pentru realizarea placării aliajelor metalice a fost ales astfel încât să fie compatibil cu sistemele de aliaje metalice, și a fost compus din două pulberi ceramice (opac și dentină).

Activitatea 1.21. Proiectarea tehnologiei de procesare termo-mecanică a aliajelor CoCrMP; Stabilirea protocolului experimental și analitic.

Plecând de la tehnologia de obținere a coroanelor dentare placate cu ceramica, care presupune același ciclu termic repetat de cel puțin 3 ori (ardere opac, ardere strat tip dentină, ardere glazura), s-au efectuat trei tratamente termice în aceleași condiții, pentru toate aliajele experimentale cât și pentru ceramice. În cazul ceramicilor s-a efectuat un singur ciclu termic deoarece în cazul acestora nu s-a observat anterior o variație a coeficienților de dilatare termică după mai multe repetări. Diferențele dintre coeficienții de dilatare termică ai aliajelor Ni-Cr și Co-Cr și ceramicii dentare, în intervalul 20-1000°C au fost determinate după fiecare ciclu termic. Deși experimental au fost determinate diferențele dintre coeficienții de dilatare termică pentru întreg intervalul de temperatură (20-1000°C), așa cum am prezentat anterior, de interes practic este intervalul 100-600°C.

Activitatea 1.22. Obținerea șarjelor preliminare de aliaje (2 retete).

În vederea realizării programului experimental propus, realizarea probelor experimentale a fost prima etapă, urmărindu-se obținerea de eșantioane experimentale în acord cu analiza ulterioară efectuată. Materialele metalice obținute în prima etapă a cercetărilor experimentale au fost următoarele: 1. aliaj din sistemul Ni-Cr-Mo cu adaos de Be și Al, codificat **NP**. 2. aliaj din sistemul Ni-Cr-Mo fără adaosuri de microaliere, codificat **HNA** 3. aliaj din sistemul ternar Co-Cr-Mo, codificat **NPS**.

Tabel 4. Compoziția chimică a aliajelor experimentale din sistemul Ni-Cr [w%].

Aliaj	Ni	Cr	Mo	Be	Al
NP	76	14	6	1.8	2

HNA	59.3	24	10	x	x
-----	------	----	----	---	---

Tabel 2. Compoziția chimică a aliajului experimental din sistemul Co-Cr [w%].

Aliaj	Co	Cr	Mo	Si	Mn	Fe	C	Al
NPS	59.5	31.5	5	2	x	x	x	0

Aliajele au fost retopite în atmosferă controlată (Ar) și turnate în forme permanente metalice confecționate din Cu, cu dimensiunile L x d [mm]: 70 x 3 și 20 x 13. Turnarea aliajelor s-a realizat într-un cuptor de elaborare cu inducție și atmosferă controlată. Pentru fiecare aliaj s-a utilizat temperatura de turnare, astfel: NP – 1370°C; HNA – 1450°C; NPS – 1480°C. Acoperirea ceramică a fost realizată conform specificațiilor. Procedura de placare ceramică în acest caz a fost identică pentru toate aliajele experimentale.

Activitatea 1.23. Pregătirea probelor și caracterizarea preliminară a aliajelor elaborate.

Examinarea metalografică a acestor aliaje joacă un rol important în caracterizarea microstructurală a acestor materiale. Analiza microscopică impune parcurgerea etapelor menționate mai jos, în vederea efectuării analizei calitative / cantitative a structurii materialului:

Etapa I - Debitarea probelor, Etapa a II-a – Înglobarea, Etapa a III-a - Șlefuirea / Lustruirea, Etapa a IV-a - Atacul metalografic. Studiile de metalografie optică au fost efectuate pe probe în stare turnată și după efectuarea a trei ciclări termice, cu următorii parametri: $V_{inc} = 50^{\circ}C/min$ – menținere 5min. la cca. $1000^{\circ}C$ – răcire cu $max. 70^{\circ}C/min$ (în intervalul $1000^{\circ}C - 600^{\circ}C$), și apoi cu cca. $100^{\circ}C/min$. Microstructura a fost pusă în evidență cu reactivul metalografic: 20ml HNO_3 , 80ml HCl . Utilizând microscopia optică, a fost investigată și interfeța metal-strat opac, metal-strat opac-ceramică în stare neatacată.

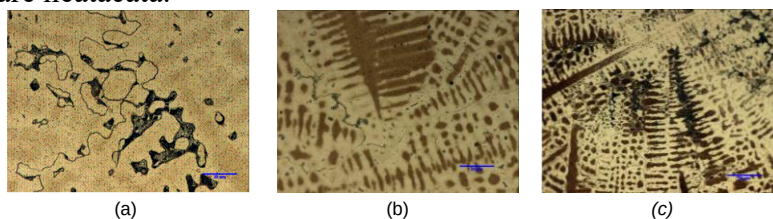


Figura 12. Micrografiile optice relevante ale esantioanelor experimentale: a) aliaj NP; b) aliaj HNA; c) aliaj NPS (Atac reactiv: 20ml HNO_3 , 80ml HCl)

Imaginile de microscopie electronică de baleiaj vin să completeze aspectele metalografice prezentate anterior, atât din punct de vedere morfologic, cât și din punct de vedere compozițional. Studiile de microscopie electronică de baleiaj au fost efectuate atât pe probe în stare turnată cât și pe probele ciclitate termic după depunerea stratului ceramic.

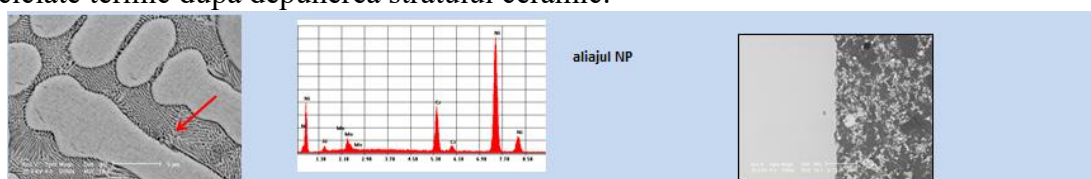


Figura 13. Rezultate ale analizei prin microscopie electronică de baleiaj (SEM) cuplată cu EDS, pe probele din aliaj NP

Ca urmare a investigațiilor experimentale de tratament termic aplicabile, în cazul aliajelor NP, HNA și NPS s-au obținut următoarele date experimentale (prezentate în figurile următoare). Parametri de lucru experimentali au fost: Regim de încălzire – $20^{\circ}C/min$; Regim de răcire – $50^{\circ}C/min$; Numar cicluri – 3.

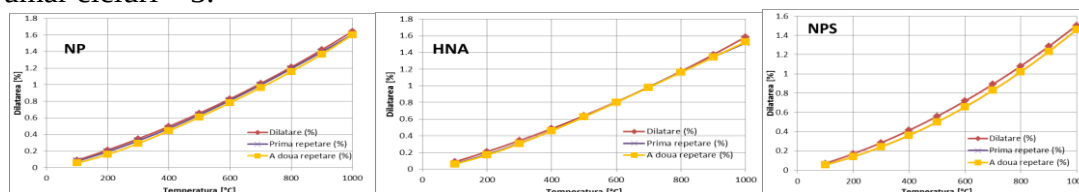


Figura 14. Dilatogramele aliajelor experimentale NP, HNA și NPS.

Activitatea 1.24. Optimizarea tehnologiei de obținere a aliajelor - elaborare protocol; Obținerea de șarje optimizate de aliaje (2 rețete).

În vederea realizării programului experimental propus, obținerea șarjelor preliminare de aliaje (2 rețete) a fost o etapă esențială. Având în vedere experiența anterioară, a fost selectat sistemul Co-Cr-Mo pentru a fi optimizat cu adaos de Ruteniu (Ru) în procente variabile (5%, respectiv 10% procente de greutate). Materialele metalice obținute în cercetările experimentale au fost următoarele: aliaj din sistemul ternar Co-Cr-Mo-Ru 5%, codificat **HCE**; aliaj din sistemul ternar Co-Cr-Mo-Ru 10%, codificat **MCC**.

Tabel 5. Compoziția chimică a aliajelor experimentale finale din sistemul Co-Cr-Mo-Ru

Aliaj	Co	Cr	Mo	Ru	Si	Mn
HCE	60	25	6	5	2	1
MCC	53	23	10	10	4	x

Pentru fabricarea probelor metalice, ținând cont de tipodimensiunile necesare în efectuarea analizelor ulterioare am urmărit obținerea unor bare cu dimensiuni apropiate de cele finale. Aliajele au fost retopite în atmosferă controlată (Ar) și turnate în forme permanente metalice confecționate din Cu, cu dimensiunile $L \times d$ [mm]: 70 x 3 și 20 x 13. Turnarea aliajelor s-a realizat într-un cuptor de elaborare cu inducție și atmosferă controlată. Pentru fiecare aliaj s-a utilizat temperatura de turnare, astfel: HCE – 1530°C; MCC – 1490°C. Procedura de placare ceramică în acest caz a fost identică pentru toate aliajele.



Figura 15. Cuptorul de retopire și turnare; probele experimentale de aliaje din sistemul Co-Cr-Mo-Ru.

Activitatea 1.25. Procesarea termo-mecanică a aliajelor optimizate compozițional.

Plecând de la tehnologia de obținere a coroanelor dentare placcate cu ceramica, care presupune același ciclu termic repetat de cel puțin 3 ori (ardere opac, ardere strat tip dentină, ardere glazura), s-au efectuat dilatările termice în aceleași condiții, pentru toate cele 5 aliaje experimentale cât și pentru ceramice. În cazul ceramicelor s-a efectuat un singur ciclu termic deoarece în cazul acestora nu s-a observat anterior o variație a coeficienților de dilatare termică după mai multe repetări. Diferențele dintre coeficienții de dilatare termică ai aliajelor Co-Cr optimizate compozițional cu ruteniu (sistemul Co-Cr-Mo-Ru) și a ceramicii dentare, în intervalul 20-1000°C au fost determinate după fiecare ciclu termic. Deși experimental au fost determinate diferențele dintre coeficienții de dilatare termică pentru întreg intervalul de temperatură (20-1000°C), așa cum am prezentat anterior, de interes practic este intervalul 100-600°C. În cazul aliajelor din sistemul Co-Cr-Mo-Ru (HCE și MCC) rezultă următoarele: la cele 2 dilatograme după prima și a doua repetare, coeficienții medii de dilatare termică, sunt aproape identici pe intervalele de temperatură; până la 600°C, coeficientul mediu de dilatare, variază semnificativ comparativ cu intervalul 600-1000°C; comparând valorile pentru aliajul HCE și aliajul MCC după prima repetare a ciclului termic, și ceramică se observă aceeași variație negativă pentru HCE și una pozitivă mică pentru MCC, iar după efectuarea celei de-a doua repetări diferențele se modifică în sensul micșorării; aceasta se poate pune pe seama prezenței Ru care formează compuși a caror proporție variază după fiecare ciclu termic, conducând la o scădere repetativă a coeficientului de dilatare.

Activitatea 1.26. Caracterizarea fizico-chimică și mecanică a probelor din aliaje optimizate compozițional și procesate termo-mecanic.

Studiile de metalografie optică au fost efectuate pe probe în stare turnată și după efectuarea a trei ciclări termice, cu următorii parametrii: $V_{inc} = 50$ °C/ min – menținere 5min. la cca. 1000 °C – răcire cu max. 70 °C/ min (în intervalul 1000 °C – 600 °C), și apoi cu cca. 100 °C/ min. În figura următoare sunt prezentate micrografiile optice corespunzătoare probelor din aliajul HCE și MCC, atât în stare

turnată cât și după cele 3 ciclări termice. Microstructura a fost pusă în evidență în urma atacului chimic cu reactivul metalografic preparat din: 1gKOH, 4g KMnO₄, 95ml H₂O.

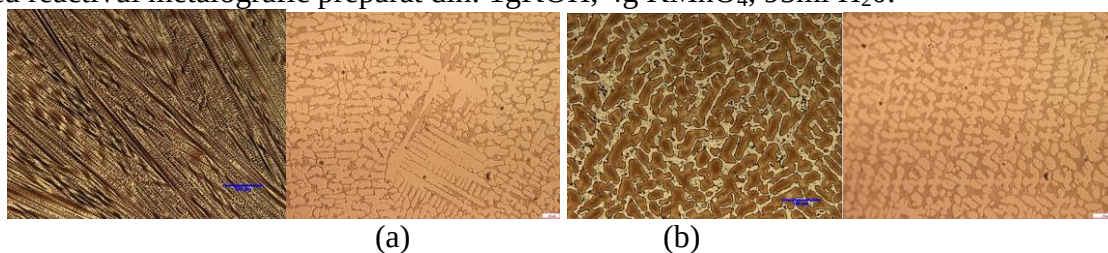


Figura 16. Micrografiile optice ale aliajelor din sistemul Co-Cr-Mo-Ru, respectiv HCE (a) și MCC (b) în stare turnată (stanga) și după trei ciclări termice (dreapta)-Atac reactiv: 20ml HNO₃, 80ml HCl

În figura următoare sunt prezentate în secțiune transversală micrografiile optice ale interfeței metal-strat opac, respectiv metal-strat opac-ceramică, în stare neatacată, pentru cele 2 aliaje experimentale.

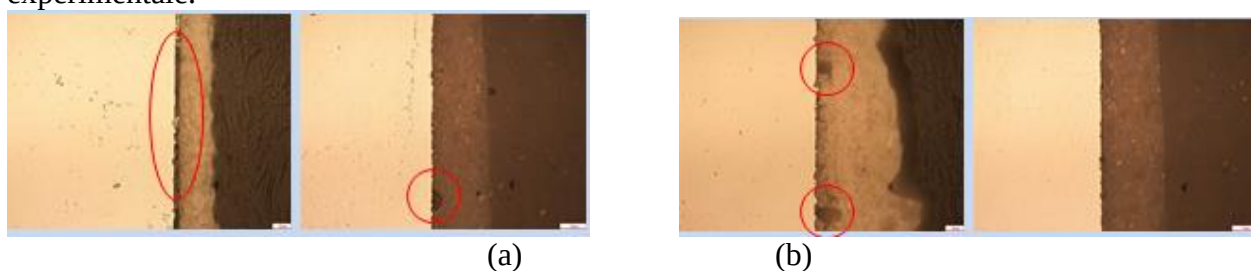


Figura 17. Micrografiile optice ale interfeței metal-strat opac, respectiv metal-strat opac-dentina în stare neatacată, în cazul aliajelor din sistemul Co-Cr-Mo-Ru, respectiv HCE (a) și MCC (b)

Pentru toate depunerile ceramice se observă ca, la sfarsitul ciclărilor materialul ceramic indiferent de suportul pe care este depus prezintă o omogenitate avansată, ceea ce înseamnă că parametrii de ciclare termică și tehnologia de depunere au fost corect aleși și s-au respectat întocmai. Imaginile de microscopie electronică de baleiaj vin să completeze aspectele metalografice prezentate anterior, atât din punct de vedere morfologic, cât și din punct de vedere compozițional. Studiile de microscopie electronică de baleiaj au fost efectuate atât pe probele în stare turnată cât și pe probele ciclitate termic după depunerea stratului ceramic.

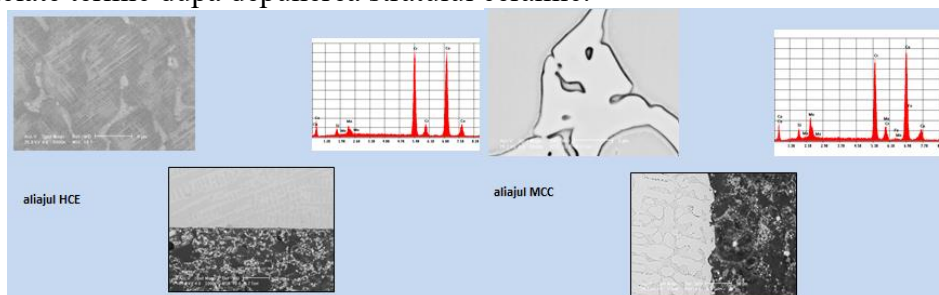


Figura 18. Rezultatele analizei prin SEM cuplată cu EDS, pe probele din aliaj HCE și MCC

Ca urmare a investigațiilor experimentale de tratament termic aplicabile, în cazul aliajelor HCE și MCC s-au obținut următoarele dilatograme experimentale (prezentate în figura următoare). De asemenea, au fost efectuate determinări similare pe opaquer și pe ceramica dentară utilizate pentru placarea ceramică a aliajelor experimentale. Parametri de lucru experimentali au fost: Regim de încălzire – 20°C/min; Regim de răcire – 50°C/min; Numar cicluri – 3.

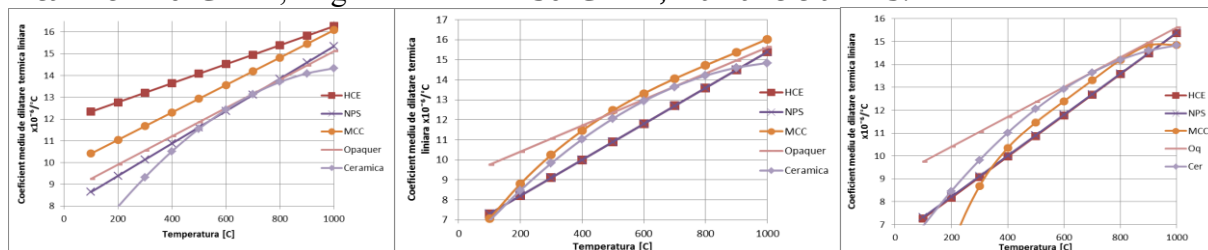


Figura 19. Coeficienții medii de dilatare termică liniară ale aliajelelor experimentale (HCE, NPS, MCC) și ceramicile dentare după primul (stanga), al doilea (centru) și al treilea ciclu termic (dreapta)

Ca urmare a interpretării rezultatelor obținute, se poate spune că: la cele 3 dilatograme după prima și a doua repetare, coeficienții medii de dilatare termică, sunt aproape identici pe intervalele de temperatură (14,885/14,893; 14,888/14,877 și 15,528/14,353); până la 600°C, coeficientul mediului de dilatare, variază semnificativ comparativ cu intervalul 600-1000°C (pentru aliajul NPS de la 6,802 la 11,293 $\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, la aliajul HCE de la 6,800 la 11,293 $\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$, iar la aliajul MCC de la 6,553 la 12,811 $\times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$; comparând valorile pentru aliajul NPS, aliajul HCE, aliajul MCC după prima repetare a ciclului termic, și opac se observă aceeași variație negativă pentru NPS și HCE ($-1,138 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$) și una pozitivă mică pentru MCC ($0,380 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$); după efectuarea celei de-a doua repetări diferențele se modifică în sensul micșorării, rezultând valorile ($-1,121 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ pentru NPS, $-1,155 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ pentru HCE și $-1,534 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ pentru aliajul MCC); Se recomandă ca metalul și porțelanul să aibă coeficienți similari de dilatare termică sau ca metalul să aibă o valoare ușor mai ridicată pentru a evita încălcarea nedorită la tracțiune la interfață. În cazul nostru au fost întâlnite două situații în compararea diferențelor de coeficienți de dilatare termică liniară în cuplurile analizate. Existența unei diferențe pozitive a CTE (CTE al aliajului mai mare decât CTE al ceramicii), caz în care ceramica este comprimată și metalul este sub tensiune, caz dovedit a fi cel mai frecvent în combinațiile din sistemele restaurative dentare metalo-ceramice. Existența unei o diferențe negative, CTE ceramică mai mare decât CTE aliaj, caz în care ceramica este sub tensiune și metalul este comprimat. Diferențele de $1,7 \times 10^{-6} \text{ }^{\circ}\text{C}^{-1}$ între coeficienții perechii metal-ceramică produc tensiuni în porțelan aproape de interfața metal-ceramică în timpul răcirii, care pot determina eșecul spontan al legăturii metal-ceramică; După interpretarea datelor obținute în urma analizei dilatometrice, considerăm că pentru evitarea apariției tensiunilor în ceramică, este necesară recoacerea materialului înainte de efectuarea plăcii ceramice (aducerea materialului la o structură cât mai apropiată de cea de echilibru) indiferent de compoziția ceramicii sau a coeficientului de dilatare termică al ceramicii.

Activitatea 1.27. Optimizarea tehnologiei de acoperire cu carbonitruri a aliajelor dentare optimizate; Obținerea de eșantioane acoperite de aliaje (lot de test) și caracterizări preliminare pentru stabilirea parametrilor optimi de obținere straturi

Proprietățile stratului subțire depus sunt strâns legate de compoziția chimică și de microstructura sa (structura cristalină, defecte ale rețelei, compactitate etc.), ambele fiind determinate de procedeul de obținere. Straturile subțiri care au în componență elemente ca Ti, Zr, Nb, C, N și O sunt straturi potrivite pentru a asigura o biocompatibilitate ridicată. Pentru realizarea straturilor subțiri dezvoltate în prezentul proiect, a fost aleasă metoda de depunere cu arc catodic în atmosferă reactivă, deoarece este o metodă versatilă, eficientă și cu productivitate mare, generând plasmă cu grad ridicat de ionizare, cu efect benefic asupra calității straturilor depuse. Depunerile au fost realizate în instalația cu arc catodic. Pentru depunerea straturilor de TiCN s-a utilizat o tinta de Ti, pentru CrCN o tinta de Cr, iar pentru straturile TiSiCN și, respectiv, CrSiCN, o tinta de Ti+Si și, respectiv, Cr+Si. În vederea asigurării unei cât mai bune aderențe la substrat a straturilor, probele au fost bombardate cu ioni de Ar^+ (850 V, 10 minute). Caracterizarea preliminară a avut în vedere determinarea compoziției elementale, a ratei de depunere, stabilirea grosimii straturilor și identificarea fazelor obținute. În cadrul prezentului proiect, se are în vedere determinarea următoarelor caracteristici: *compoziția elementală* – pusă în evidență prin spectroscopie de raze X cu dispersie după energie (EDS, Quantax 70) sau alta metoda în funcție de scopul urmărit; *morfologia suprafeței* – examinată cu ajutorul unui microscop electronic de baleaj (SEM TableTop3030Plus); *compoziția fazică și textura* – obținută prin analize de difracție de raze X (XRD), utilizându-se un difractometru de raze X de tipul Rigaku (radiație $\text{CuK}\alpha$); *proprietățile mecanice*: microduritatea Vickers - măsurată cu ajutorul unui microdurimetru Neophot; aderența – determinată prin metoda „scratch test”, cu ajutorul unui aparat de laborator; grosimea de strat – determinată cu ajutorul unui profilometru Dektak 150; rugozitatea – evaluată prin parametrii R_a și r_{ms} , măsurați cu ajutorul unui profilometru Dektak 150. În concluzie, se poate spune că a fost

optimizată tehnologia de acoperire cu carbonitruri a aliajelor dentare optimizate, din sistemul Co-Cr-Mo-Ru, fiind efectuate și caracterizări preliminare pentru stabilirea parametrilor optimi de obtinere straturi subțiri, respective straturi de carbonitruri ale metalelor de tranziție (Ti, Cr) sau combinații ale acestora, plus Si ca element de aliere.

Activitatea 1.28. Diseminarea rezultatelor.

Diseminarea este un element important al evaluării implementării proiectului, fiind prezentate activitățile de diseminare realizate de parteneri:

- *lucrări publicate* : 1 lucrare ISI cu factor de impact
- *Lucrări științifice prezentate la conferințe de prestigiu din domeniul proiectului* : 8

PROIECT P4 - Aliaje biocompatibile cu entropie ridicată pentru aplicații medicale – HEAMED

ETAPA 1. Proiectarea rețetelor de aliaje cu entropie ridicată biocompatibile. obținerea lotului 1 de aliaje cu entropie ridicată biocompatibile.

Raport științific și tehnic –rezumat -

Activitate 1.29. Cercetări fundamentale privind aliajele cu entropie ridicată. Comportarea HEA la tratamente termice – TUIAȘI

Proiectul are ca obiectiv principal obținerea unor aliaje cu entropie ridicată biocompatibile din sistemul CrFeMoNbTaTiZr pentru aplicații medicale, precum și a tehnologiei de funcționalizare a suprafețelor acestora prin inocularea de hidroxiapatită dopată cu Ag sau Zn, în vederea creșterii capacității de osteointegrare. Proiectarea rețetelor de aliaje din sistemul CrFeMoNbTaTiZr a avut la bază alegerea elementelor chimice care prezintă biotoxicitate extrem de redusă și care sunt, în prezent, utilizate ca bază de aliere pentru aliaje clasice pentru fabricarea dispozitivelor medicale.

Materialele metalice constituie elementele cheie pentru fabricarea implanturilor ortopedice, datorită avantajului lor față de alte materiale, care constau în proprietăți mecanice superioare, incluzând rezistența la rupere și la curgere, ductilitatea, rezistența la oboseală etc. În mod obișnuit, aliajele de cobalt-crom-molibden (CoCrMo) și cele de titan sunt utilizate în prezent pentru înlocuirea artificială a articulațiilor, cum ar fi proteze de șold, de genunchi și de umăr.

Recent, aliajele cu entropie ridicată (HEA) cu caracteristici compoziționale diferite date de elementele din compoziție, au atras interesul cercetătorilor, datorită proprietăților lor interesante. În această zonă sunt oferite oportunități vaste pentru noi compoziții și microstructuri, în special pentru aliajele complexe concentrate. După dezvoltarea aliajelor cu entropie ridicată refractare constituite dintr-o singură fază C.V.C. în sistemele de aliaje W-Nb-Mo-Ta și W-Nb-Mo-Ta-V, a fost impulsionată obținerea HEA cu structura C.V.C. bazate pe metalele tranziționale de tipul Nb-Mo-Ta-W, V-Nb-Mo-Ta-W, Ta-Nb-Hf-Zr-Ti, Hf-Nb-Ti-Mo-Ta-Ti-Zr și aliajele echiatomice Hf-Mo-Nb-Ta-Ti-Zr. Aceste aliaje cu entropie ridicată prezintă o rezistență la curgere mare ($\sigma_y = 900-1600$ MPa) la temperatura ambiantă, dar și o rezistență la compresiune considerabilă. Din perspectiva biocompatibilității, este interesant de observat faptul că majoritatea acestor elemente sunt biocompatibile, cu excepția vanadiului.

Deoarece HEA sunt materiale metalice cu un grad înalt de eterogenitate chimică, rezultat din asocierea unor elemente chimice cu diferențe mari ale diametrelor atomice și solubilității mutuale diferite, efectuarea unor tratamente termice aplicate după obținerea aliajelor a reprezentat o soluție utilizată de majoritatea cercetătorilor în domeniu.

Astfel, s-a constatat că recoaceri de omogenizare combinate cu răcirii rapide permit obținerea unor valori crescute ale caracteristicilor mecanice. În unele cazuri, în funcție de compoziția chimică a aliajului, valorile durității au scăzut dacă s-au aplicat tratamente termice successive, la diferite temperaturi.

Aplicarea unor tratamente termice la aliajele cu entropie ridicată poate produce fie efecte de durificare, fie de creștere a plasticității și tenacității, în funcție de valoarea temperaturii de încălzire, de durata efectivă de menținere și de modul de răcire. Tratamentele termice de recoacere pentru

omogenizare pot reduce sau elimina efectele de segregare ale elementelor chimice, care au loc în timpul operației de turnare în cazul aliajelor cu entropie ridicată. Rezultă astfel microstructuri mai apropiate de echilibru, fie prin dizolvarea fazelor metastabile, fie prin nuclearea fazelor de echilibru, a căror formare a fost suprimată în timpul răcirii rapide. Rezultatul final al tratamentelor de recoacere este reducerea nivelului tensiunilor reziduale micro sau macroscopice.

Activitate 1.30. Proiectarea rețetelor aliajelor cu entropie ridicată biocompatibile - UPB

Prin definiție, fiecare aliaj cu entropie ridicată conține cel puțin cinci elemente principale metalice, cu concentrații cuprinse între 5 și 35 % (procente atomice). Aliajele cu entropie ridicată (HEA) sunt compuse din n elemente de aliere majore, la care $n \geq 5$, introduse în rapoarte echi-molare sau aproape echi-molare, ce conduc ușor la formarea fazelor de tip soluții solide simple cu rețea C.F.C. sau C.V.C., nano-structuri sau chiar structuri amorfe în stare turnată. Prin urmare, HEA sunt soluții solide cu rezistență mecanică ridicată, bună stabilitate termică și capacitate de durificare prin călire mai mare decât aliajele clasice, combinate cu caracteristici de rezistență superioară în condiții diverse de mediu.

Aceste noi materiale metalice au un grad ridicat de dezordine atomică, aspect care conduce la variații unice ale caracteristicilor magnetice, electrice, mecanice (duritatea, rezistența la uzură), electrochimice (rezistența la coroziune), proprietăți anticorozive etc. Evoluțiile recente în domeniul aliajelor cu entropie ridicată au arătat că acestea au proprietăți multiple și prin urmare, pot fi utilizate în aplicații promițătoare, inclusiv în domeniul medical. Pe baza acestor aspecte se propune ca rețetă complexă de proiectare aliajele cu entropie ridicată din sistemul complex CrFeMoNbTaTiZr, pe baza elementelor chimice care reprezintă o bună compatibilitate cu organismul uman și respectiv, a celor cu cea mai scăzută toxicitate.

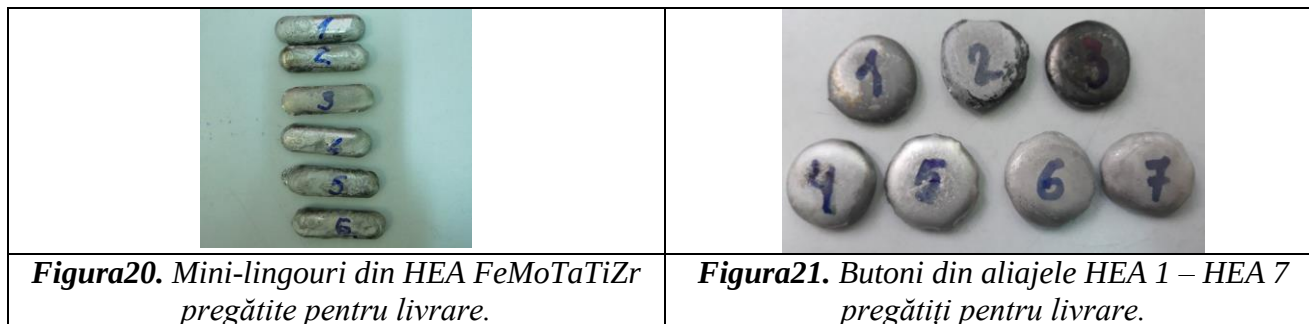
Activitate 1.31. Obținerea lotului de aliaje cu entropie ridicată biocompatibile din sistemul CrFeMoNbTaTiZr - UPB

Aliajele cu entropie ridicată (HEA) cu caracteristici compoziționale diferite date de elementele prezente în compoziția lor au atras multă atenție, datorită proprietăților lor interesante. Între timp, în această zonă sunt oferite oportunități vaste pentru noi compoziții și microstructuri, în special pentru aliajele complexe concentrate (CCA). După dezvoltarea aliajelor cu entropie ridicată refractare constituite dintr-o singură fază C.V.C. în sistemele de aliaje W-Nb-Mo-Ta și W-Nb-Mo-Ta-V, a fost impulsionată obținerea HEA C.V.C. bazate pe metalele de tranziție de tipul Nb-Mo-Ta-W, V-Nb-Mo-Ta-W, Ta-Nb-Hf-Zr-Ti, Hf-Nb-Ti-Mo-Ta-Ti-Zr și aliajele echiatomice Hf-Mo-Nb-Ta-Ti-Zr [13]. Din perspectiva biocompatibilității, este interesant de observat faptul că majoritatea acestor elemente sunt biocompatibile, cu excepția vanadiului. Combinând conceptul HEA cu biocompatibilitatea elementară, au fost inițiate proiecte de aliaje cu entropie ridicată biocompatibile, din sistemele enumerate anterior, potențial utilizabile pentru implanturile ortopedice. Se cunosc aliaje cu entropie ridicată din sistemul TiNbTaZrMo, TiNbTaZrFe, TiNbTaZrW, TiNbTaZrCr, TiNbTaZrHf care au caracteristici de deformabilitate și bio-compatibilitate superioare titanului pur, considerat metalul cel mai puțin cito-toxic până în prezent.

Pentru obținerea aliajelor cu entropie ridicată din sistemul CrFeMoNbTaTiZr în instalația de retopire cu arc în vid MRF ABJ 900 din cadrul Laboratorului **ERAMET** – SIM - UPB s-a optat în această etapă pentru elaborarea unui prim lot de test format din 6 aliaje cu entropie ridicată identice, pentru fiecare din partenerii prezenți în proiect, aliaje din sistemul FeMoTaTiZr, dezvoltat pe baza următoarelor calcule tehnologice:

- $M_{Fe} = 56$ g/mol; $M_{Mo} = 96$ g/mol; $M_{Ta} = 181$ g/mol; $M_{Ti} = 48$ g/mol; $M_{Zr} = 91$ g/mol;
- $M_{FeMoTaTiZr} = 472$ g/mol;
- Cantitățile de materiale utilizate pentru realizarea unei șarje au fost următoarele:
Fe = 5,94 g; Mo = 10,18 g; Ta = 19,18 g; Ti = 5,09 g; Zr = 9,64 g;
- Scoaterile pentru cele 6 șarje au fost următoarele:
S1 = 49,53 g; S2 = 49,95 g; S3 = 49,95 g; S4 = 49,32 g; S5 = 49,70 g; S6 = 49,3 g.

Imagini de la derularea procesului tehnologic și obținerea șarjelor S1 – S6 sunt prezentate în fig.20.



Activitate 1.32. Tratamente termice pentru creșterea elasticității aliajelor cu entropie ridicată – TUIAȘI

Tratamentele termice care au fost aplicate aliajelor experimentale au constat din încălziri la temperaturi de 800°C cu menținere timp de 24 ore, urmată de răcirea lentă odată cu cuptorul. Viteza de încălzire de circa 0,25 °C/oră a fost realizată prin comanda electronică a cuptorului de tratament termic, Nabertherm LT 15/12/P320, dotat cu regulator de temperatură. Prin aplicarea acestui tratament s-a urmărit omogenizarea microstructurală și îmbunătățirea caracteristicilor de elasticitate ale matricei metalice. Evoluția microstructurii HEA a fost pusă în evidență prin microscopie optică și electronică. Astfel, înainte de aplicarea tratamentelor termice s-a observat că elementele greu fuzibile (Ta, Nb, Mo) nu au fost integral dizolvate în topitura metalică, existând doar difuzia acestora la nivelul limitelor de separare, pe distanțe reduse (figura 22) După aplicarea tratamentului termic s-a constatat o tendință accentuată de oxidare a elementelor situate în stratul superficial al probelor și formarea unei benzi din aliaj omogenizat, situată imediat sub stratul de oxid complex (figura 22). Nu s-a efectuat atac chimic pe probele pregătite metalografic.

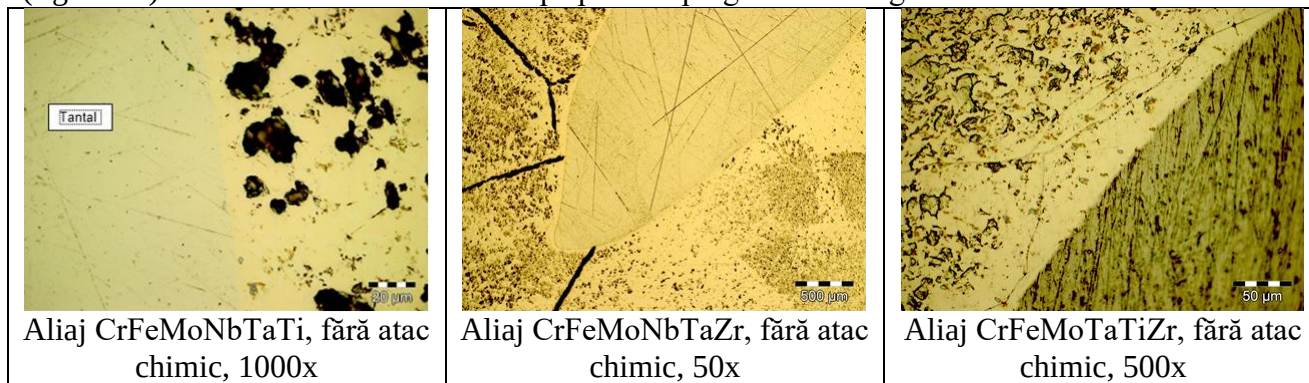


Figura 22. Microstructuri ale aliajelor experimentale fara atac chimic

Evidențierea efectelor tratamentului termic s-a realizat și prin analiza EDS cu analizor AMETEC Z2e, pe microzone situate atât în centrul probelor cât și pe margine, în vederea cuantificării efectelor de oxidare și difuzie.

Activitate 1.33. Depunerea straturilor de hidroxiapatită dopată cu elemente metalice (Zn) pe noile aliaje cu entropie ridicată – INOE 2000

Obiectivul principal urmărit în etapa a I-a de către INOE 2000 este acela de realizare preliminară a unor straturi de hidroxiapatită dopată cu Zn pe noile aliaje cu entropie ridicată. În proiectul de față, pentru realizarea straturilor pe bază de hidroxiapatită s-a optat pentru metoda de pulverizare magnetron, datorită avantajelor sale, întrucât permite controlarea parametrilor de depunere astfel încât se pot obține straturi subțiri uniforme, fără defecte, cu aderență foarte bună la substrat, cu rugozități scăzute, rezistente la coroziune și uzare și cu tensiuni reduse în strat, proprietăți esențiale pentru ca acestea să fie utilizabile în aplicațiile medicale. Caracterizarea

preliminară a cuprins analize pentru determinarea ratei de depunere, stabilirea grosimii straturilor și identificarea fazelor obținute. Setul de analize a fost astfel ales încât să poată fi trase concluzii certe privind corectitudinea procesului de depunere, alegerea adecvată a parametrilor de proces și calitatea corespunzătoare a straturilor pentru aplicația urmărită în proiect.

Activitate 1.34. Testarea comportamentului electrochimic în soluții simulate a aliajelor obținute – USAMV IAȘI

Conceperea implanturilor din biomateriale are ca scop îmbunătățirea și prelungirea vieții pacienților. Deși multă vreme s-au utilizat protezele ortopedice realizate din materiale bioinerte, actualmente se pune accentul pe utilizarea materialelor care activează mecanismele de reparare tisulară, așa-numitele materiale bioactive care duc la intensificarea proliferării și diferențierii osteoblastelor și reformarea arhitecturii osului in situ.

Cercetările **experimentale în SBF** (Phosphate Buffered Saline) au dovedit că grupările Ti-OH, Zr-OH, Ta-OH și Nb-OH pot fi eficiente în procesele de inducere a apatitei alături de grupe funcționale –COOH, -H₂PO₄ care există în SBF. Începând cu anul 2006 se propune un test simplu și convenabil de evaluare a abilității de legare cu osul a unui material, în condițiile în care principala proprietate necesară unui biomaterial pentru a funcționa ca și substitut osos este considerată această capacitate. Testul nu include experimente pe animale, care de altfel sunt restricționate și costisitoare, ci utilizarea soluției SBF Kokubo ce poate evalua bioactivitatea unui material pe baza capacității de a induce formarea de strat apatitic in vitro. Aceasta propunere este înregistrată ca standard intitulat *Implants for surgery — In vitro evaluation ISO 2007 for apatite-forming ability of implant Materials, standard ISO 23317* (Kokubo & Takadama, 2006). Standardul prevede însă necesitatea testării finale a bioactivității prin experimente pe animale (4, 5).

Testul de hemoliză utilizează metoda contactului direct (conform ASTM F 756-00). Piese de biomaterial de dimensiuni foarte mici, polișate, fără rugozități, sunt incubate 72 h la 37°C în CMF-PBS (calcium and magnesium free -Phosphate Buffered Saline). Sângele recoltat în tuburi cu citrate de sodiu (3.8%) în raport de 9:1, se utilizează proaspăt. Concomitent se pregătește un martor pozitiv (1 ml sânge și 7 ml apă distilată) și unul negativ (un ml sânge și 7 ml CMF-PBS), iar 1 ml sânge se păstrează ca blank. Aliajul se imersează în sânge citratat și toate 3 tuburile sunt incubate 3 ore la 37°C, agitându-se ușor la fiecare 30 minute. Probele de metal se extrag, iar sângele se centrifughează la 2000 rpm, 15 minute, de două ori pentru a obține PPP (poor platelet plasma). Din supernatant (PPP) se determină concentrația de Hb, apoi se calculează indicele hemolitic (7).

Testul de coagulare se face înainte și după menținerea pieselor de biomaterial în contact cu sângele citratat, 30 minute, la 37°C. Din PPP se pot determina timpii de hemostază: TP (timp de protrombină), ATTP (timp de tromboplastină activat) și TT (timp de trombină), folosind un coagulometru automat sau metodele clasice, cu reactivi specifici. Dacă timpul se scurtează semnificativ, materialul studiat este considerat protrombotic, deoarece activează factorii plasmatici ai coagulării (8, 10).

Protocol de lucru prevede:

1. constituirea loturilor de animale (3-5 animale/lot), cu status fiziologic cunoscut și clinic sanatoase.

Pentru o interpretare corectă a rezultatelor este necesară constituirea loturilor de control negativ (fără implant) și pozitiv (cu implant clasic), iar loturile experimentale vor fi reprezentate de animale de experiență cu implant reprezentat de noul aliaj CrFeMoNbTaTiZr fără suprafața îmbunătățită și cu suprafața inoculată cu hidroxiapatită dopată cu Zn.

2. Prelevarea probelor de sânge în momentul 0 (T₀) înainte de implant.
Se recoltează sânge pe EDTA, citrat de sodiu și în tuburi seci (cu activatori de coagulare) pentru a efectua hemoleucograma, teste de hemostază și biochimia serică.
3. Efectuarea implantului (în tibie sau femur) utilizând tehnica chirurgicală clasică.
4. Monitorizarea animalelor pentru observarea efectelor acute și cronice, timp de minim 3 luni.

Activitate 1.35. Testarea biocompatibilității (viabilitatea celulară) a aliajelor obținute cu și fără depunere – UMF TGM

Biocompatibilitatea implanturilor metalice este o problemă considerabilă pentru că acestea au tendința de a se coroda într-un mediu ostil. Interacțiunea dintre implant și țesuturile înconjurătoare nu are voie să inducă, prin coroziune sau degradare, liza osoasă la nivelul suprafeței, modificări secundare în organism sau o instabilitate de orice natură a implantului. Un rol determinant îl au procesele fizico-mecanice, chimice, biologice și cele specifice de suprafață. Consecința coroziunii este pierderea de material, care va slăbi rezistența implantului, și poate chiar mai important de atât, coroziunea produce deteriorări în țesuturi, acest lucru ducând la efecte nedorite. Analiza *in vitro* a biocompatibilității potențialelor biomateriale este un pas important în determinarea profilului de siguranță a materialului ce urmează a fi testat *in vivo*.

Pentru investigarea materialelor destinate aplicațiilor ortopedice, analiza *in vitro* a biocompatibilității se realizează predominant utilizând culturi de celule. Culturile celulare se realizează utilizând și respectând standarde specifice internaționale.

În acest studiu, celulele stem mezenchimale izolate din țesut osos au fost cultivate *in vitro* în prezența aliajelor de Fier- Molibden- Tantal- Titan- Zirconiu în proporție de 1: 1: 1: 1: 1 pentru evaluarea biocompatibilității, pentru utilizare ca biomateriale de implantologie. Au fost evaluate viabilitatea și proliferarea celulară, adeziunea directă a celulelor și supraviețuirea pe suprafața aliajului și comportamentul celulelor și biomaterialelor în același mediu, timp de 5 zile.

Țesutul osos utilizat pentru izolare a fost îndepărtat din articulația șoldului înainte de inserarea protezei femurale în timpul operației de artroplastie totală la pacienți cu osteoartrita. Țesutul osos a fost îndepărtat de la capătul deschis al capului femural.

Celulele utilizate pentru evaluarea biocompatibilității aliajelor au fost celulele stem mezenchimale osoase umane (HBMSC) izolate în laboratorul CCAMF Tg. Mureș. Celulele au fost colorate cu Live/Dead Cell Double Staining Kit (Sigma cat.no. D4511-1KT-F) care conține fluorocromii Propidium Iodide (PI) și Calceina AM. În celulele moarte, PI se leagă în helixul de ADN, rezultând un maxim de excitație la 535 nm și un maxim de emisie fluorescentă la 617 nm. În celulele vii, calceina AM non-fluorescentă este transformată în calceină fluorescentă care emite în spectrul verde după hidroliza esterului acetoximetil de către esteraze intracelulare din celulele vii.

Figura 23 prezintă expansiunea celulelor stem mezenchimale din godeu pe suprafața aliajului.

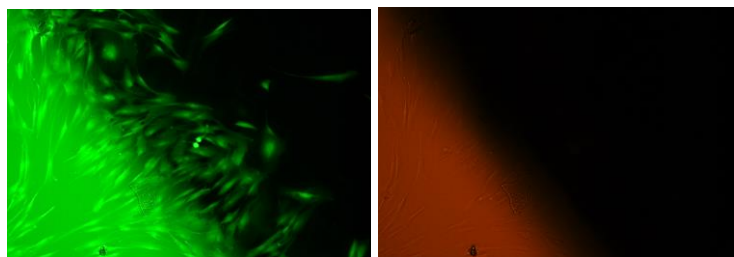


Figura 23. Viabilitatea, adeziunea și proliferarea celulelor stem mezenchimale izolate din țesut osos la contactul cu aliajele de Fier- Molibden- Tantal- Titan- Zirconiu (100x). **a.** colorația cu Calceină AM; **b.** colorația cu Propidium Iodide în același câmp vizual.

Investigarea prin microscopie a viabilității celulare în contact direct cu aliajele de Fier- Molibden- Tantal- Titan- Zirconiu în proporție de 1: 1: 1: 1: 1 prin cultivarea *in vitro* a celulelor stem mezenchimale izolate din țesut osos uman cu piese din acest aliaj demonstrează biocompatibilitatea acestui tip de aliaj.

Tehnica de microscopie în epifluorescență arată că celulele stem mezenchimale au aderat la suprafața aliajului, fiind necesară investigarea aderării și a morfologiei celulare cu markeri specifici, în microscopie confocală. Prin aceeași tehnică se observă proliferarea celulară atât în proximitatea aliajului, cât și pe suprafața acestuia.

Activitate 1.36. Caracterizarea micro-structurală a aliajelor obținute cu și fără depunere – ICPE-CA

Cercetările experimentale realizate de ICPE-CA Bucuresti au constatat în caracterizarea microstructurală a aliajelor elaborate și puse la dispoziție de către coordonatorul proiectului P4, Universitatea POLITEHNICA Bucuresti. Caracterizarea s-a realizat prin microscopie electronică de baleiaj, determinându-se atât micrografii ale aliajului în stare turnată (fig.24), cât și analize cu sonda EDS care să pună în evidență compoziția semicantitativă pentru zonele de interes din probă. S-a realizat de asemenea o cartografiere compozițională chimică a probei care a permis relevarea modului cum sunt asociate elementele în fazele prezente în microstructură, sub formă de soluție solidă.

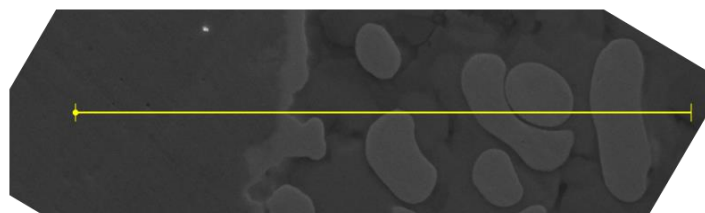


Figura 24. Imagine SEM a aliajului HEA FeMoTaTiZr

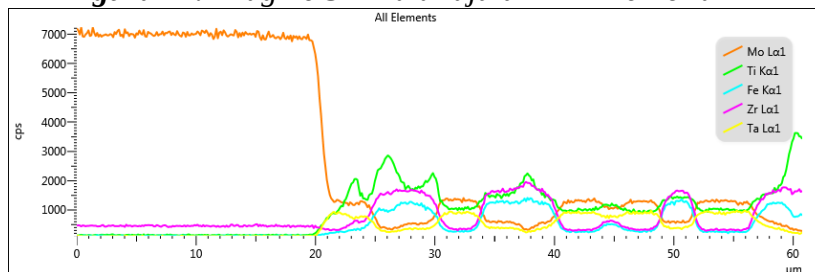


Figura 25. Profilul elementelor în aliajul HEA FeMoTaTiZr (x 5000)

Din profilul elementelor trasate (fig. 2) pe linia de analiză a aliajului HEA FeMoTaTiZr (x 5000) se pot identifica constituenții probei studiate: o zonă centrală, ce conține Mo (prezența Ti și Zr fiind la nivel de impuritate), grăunți închiși la culoare constituiți de o fază pe bază de FeTiZr și grăunți deschiși la culoare constituiți dintr-o fază pe bază de MoTiTa.

Activitate 1.37. Realizare web.site interactiv pentru parteneri și comunicare

În cadrul acestei activități s-a realizat o bună comunicare între parteneri utilizând site-ul proiectului complex (<http://www.medicalmetmat.tuiasi.ro/>), cât și metode optime de colaborare pe tot parcursul proiectului.

Diseminarea rezultatelor primei etape s-a concretizat în:

- 2 capitole de carte - Geantă, V., Voiculescu, I. Tratat de obținere a materialelor metalice biocompatibile;
- 1 articol BDI;
- 8 lucrări prezentate la conferințe internaționale.

PROIECT P5 - Creșterea biocompatibilității și a osteointegrării implanturilor metalice prin acoperiri și sisteme de aerosoli - SOLION

Etapă I - Documentarea, identificarea și stabilirea protocolului experimental pentru obținere, caracterizare și testare a sistemelor de aerosoli și a celor de acoperire și încercări experimentale privind obținerea unor noi sisteme de aerosoli și de acoperire

Raport științific și tehnic –rezumat -

Din punct de vedere științific, prezentul proiect urmărește următoarele obiective generale: studiul aerosolilor salini, creșterea biocompatibilității și osteointegrării implanturilor metalice pe care s-au realizat diverse depuneri de nanostructuri cu arhitecturi, reformulări și

compoziții de pelicule continue, uniforme și reticulate, obținute prin diferite metode (imersie, interacție chimică, electrodepunere, evaporare arc catodic), de materiale din seria: nanocompozite pe bază de carbon (straturi subțiri nanocomposite binare, ternare sau cuaternare, pe bază de carbon), straturi de hidroxiapatita (HAp) osteoconductivă nedopată și dopată cu Ag și/sau Mg prin tehnici electrochimice, cu chitosan, fibrină, collagen și serină, ca atare sau modificate chimic. Etapa I de execuție are în atenție documentarea, identificarea și stabilirea protocolului experimental pentru obținerea, caracterizare și testarea sistemelor de aerosoli și a celor de acoperire, încercări experimentale privind obținerea unor noi sisteme de aerosoli și de acoperire. În vederea atingerii obiectivului principal al prezentei etape, partenerii au urmărit realizarea următoarelor activități specifice, conform activităților Proiectului Complex:

Activitatea 1.38. Conferința de deschidere a proiectului. Stabilirea strategiei de management și comunicare în cadrul proiectului. Analiza stadiului actual în domeniu. Stabilirea protocolului experimental pentru obținere, caracterizare și testare.

Conferința de deschidere a avut loc în data de 19 mai 2018, Palatul Culturii, Iași, prin prezentarea echipei de management și a echipelor de lucru, cu evidențierea rezultatelor actuale, identificarea capacităților de conlucrare și prezentarea bazei materiale, stabilindu-se formele de comunicare, adresele on-line și de raportare.

Obținerea straturilor subțiri. Stadiu actual. În prezent, acoperirea cu straturi subțiri biocompatibile este una din cele mai utilizate metode de îmbunătățire a caracteristicilor osteoimplanturilor metalice sau din alte materiale. Obținerea straturilor subțiri biocompatibile este complexă, deoarece la interfața lor cu substratul au loc interacții specifice, care diferă de la un material la altul. La ora actuală sunt cunoscute și utilizate o mare diversitate de straturi subțiri care au caracteristici mecanice, anticorozive și tribologice cu specificitate înaltă, însă cerințele suplimentare de biocompatibilitate au limitat foarte mult numărul acestora. Performanțele unui implant (neacoperit sau acoperit) depind de interacțiile dintre suprafețele biomaterialului și țesuturi, precum și de capacitatea de inflamare ale organismului gazdă. Straturile biocompatibile depuse prin metode PVD trebuie să îndeplinească următoarele cerințe:

- să nu influențeze negativ proprietățile substratului; să îmbunătățească proprietățile mecanice, tribologice, estetice/decorative, anticorozive și de biocompatibilitate; tensiunile reziduale de compresiune să domine în strat; legătura dintre strat și substrat să fie suficient de puternică pentru a compensa tensiunile interne.

Proprietățile stratului subțire depus sunt strâns legate de compoziția chimică și de microstructura sa, ambele fiind determinate de procedeul de obținere. Cele mai utilizate straturi subțiri au elementul metalic din compoziție din grupele IVB, VB sau VIB ale sistemului periodic. Dintre acestea cele mai utilizate sunt: Ti, Zr, Hf, Nb, Ta. Aceste elemente cu gazele reactive precum: N, O sau gaze bogate în C dau pelicule foarte subțiri de tip ceram - biocompatibile. Conform datelor din literatură, formarea unor astfel de *compusi inerți chimic*, conduc, în general, la creșterea gradului de biocompatibilitate a stratului. Astfel, straturile subțiri care au în componență elemente ca Ti, Zr, Ta, Nb, C, N și O sunt straturi care asigură o biocompatibilitate ridicată. Până în prezent nu au fost semnalate efecte toxice la aceste structuri.

Tehnologiile de acoperire cu straturi subțiri (micronice) din materiale rezistente la uzură, coroziune și biocompatibile sunt în plină dezvoltare. Selectarea unei metode de depunere depinde de foarte mulți factori, dintre care enumerăm câțiva :

- natura materialului care va fi depus; rata de depunere a materialului; condițiile impuse de substrat, de exemplu temperatura maximă de depunere, geometria și dimensiunile acestuia; aderența depunerii; existența echipamentelor și aparaturii necesare și accesul la acestea; procesele implicate în obținere/formulare să fie ecologice; productivitate ridicată, consum redus de energie și materii prime; condiții impuse de piață (ca de exemplu raport preț/calitate).

Pentru a se obține straturi biocompatibile cu proprietăți superioare (aderente, dure, ductile, rezistente la uzură și coroziune etc.), procedeul de depunere trebuie selectat cu grijă, întrucât caracteristicile depunerilor sunt puternic influențate de:

- reacțiile care au loc în vecinătatea substratului și conduc la formarea de nanostructuri superficiale; parametrii procesului tehnologic (sursa de vapori; plasma, purtătorii de particule; cinetica și termodinamica ciocnirilor între particule), care permite formarea plasmei cu grad ridicat de ionizare ; gradul de puritate (vid înaintat în camera de depunere, puritatea reactanților etc.); temperatura de depunere.

Pentru realizarea straturilor subțiri ce vor fi dezvoltate în prezentul proiect, au fost alese doua procedee de depunere. Primul, cu **arc catodic în atmosferă reactivă**, deoarece este versatil, eficient și cu productivitate mare, generând plasmă cu grad ridicat de ionizare, cu efect optim asupra calității straturilor depuse. Este de remarcat că această tehnologie corespunde actualelor cerințe ecologice de protecție a mediului, deoarece nu implică utilizarea de substanțe chimice toxice și nu generează noxe. Cel de-al doilea procedeu îl reprezintă tehnica de depunere electrochimică (**ED**), aceasta fiind o metoda versatilă și superioară de obținere de acoperiri organice și anorganice, precum și de dopare a acestora cu ioni metalici. Dintre avantajele tehnicii ED pot fi menționate: utilizarea temperaturilor relativ scăzute, cristalinitate ridicată a depunerilor, solubilitate scăzută în mediul biologic, capacitatea de a acoperi forme cu geometrii complexe sau structuri poroase, posibilitatea îmbunătățirii legăturii substrat/acoperire etc. Principalul motiv de utilizare a tehnicilor de depunere electrochimice este reprezentat de posibilitatea de obținere a unei varietăți mari de acoperiri cu o puritate ridicată la o rată mare de depunere, fără utilizarea de substanțe chimice periculoase sau poluante. HAP permite doparea cu elemente biocompatibile datorită structurii sale cristaline deosebit de flexibile putând astfel dezvolta acoperiri cu proprietăți și caracteristici adaptabile cerințelor clinice actuale.

Stabilirea protocolului experimental pentru obținere, caracterizare și testarea straturilor subțiri

Pentru a se obține o analiză completă și complexă a sistemului strat-substrat, trebuie analizate următoarele: a) la interfața strat-substrat se va analiza aderența și tensiunile determinate de coeficienții diferiți de dilatare termică ai celor două materiale; b) suprafața depunerii, pentru care trebuie avută în vedere evaluarea: compoziției și microstructurii, care determină duritatea, tenacitatea, tensiunile interne, stabilitatea termică și conductibilitatea stratului; interacția stratului cu un mediu coroziv; interacția stratului cu țesutul biologic.

În cadrul prezentului proiect, se vor avea în vedere determinarea următoarelor caracteristici: *compoziția elementală* – pusă în evidență prin spectroscopie de raze X cu dispersie după energie (EDS, Quantax 70); *morfologia suprafeței* – examinată cu ajutorul unui microscop electronic de baleaj (SEM TableTop3030Plus); *compoziția fazică și textura* – obținută prin analize de difracție de raze X (XRD), utilizându-se un difractometru de raze X de tipul Rigaku (radiație CuK_α); *proprietățile mecanice*: microduritatea Vickers - măsurată cu ajutorul unui microdurimetru Neophot; aderența – determinată prin metoda „scratch test”, cu ajutorul unui aparat de laborator; grosimea de strat – determinată cu ajutorul unui profilometru Dektak 150; rugozitatea – evaluată prin parametrii R_a și rms, măsurati cu ajutorul unui profilometru Dektak 150; *caracteristici tribologice în medii biologice simulate* – determinate utilizând un aparat de tip ball-on-disc (UMT Tribolab, Bruker).

Obținerea aerosolilor salini – stadiul actual

Domeniul obținerii, caracterizării și comportării aerosolilor salini a fost preluat în studiu în cadrul colectivului în ultimii 18 ani. Studiile de până acum au avut în atenție obținerea, caracterizarea chimică, fizico-structurală a aerosolilor salini, utilizați în prevenția, terapia, dezvoltarea performanțelor biometrice și realizarea de ambienturi cu aer curat. ***Stabilirea protocolului experimental pentru obținere, caracterizare și testare*** pleacă de la analiza a două subnivele din primul grup Aitken a sistemului de dispersie trimodular de nanoparticulelor saline (Aitken, medii și grosiere sau sedimentabile). În distribuția granulometrică a particulelor Aitken se diferențiază nanoparticulele hidratate, cunoscute sub numele de solioni și cele anhidre, sub formă de nanopoliedre slab acvatate superficial. Solionii au structură glomerulară muabilă, care la nivelul unui țesut in vivo prin delicvescență permit dirijarea ionilor spre canalele specifice, activând procesele biochimice, pe când nanopoliedrele fiind puternic hidrofile vor croniciza afecțiunile prin deshidratare puternică a țesutului. Solionii se formează fie prin spargere de bule din soluții

concentrate, fie prin dispersare superficială a eflorescențelor slab hidratate în medii cu >80%UR. Aceștia pot rămâne în atmosferă intervale de timp cuprinse între câteva ore și câteva săptămâni.

Activitatea 1.39. Stabilirea sistemelor optime de aerosoli și de depunere în vederea creșterii biocompatibilității și a osteointegrării implanturilor metalice

Protocolul de cercetare prevede analiza experimentală ce va studia timpul de viață al aerosolilor în funcție de o serie de factori exogeni - externi sau de mediu: umiditatea, temperatura, presiunea, lumina, prezența altor dispersii cu încărcare pozitivă și a celor organice, dar și de unii factori endogeni, cum ar fi: forma, mărimea și natura granulelor (pulberilor), metoda de obținere sau tipul sursei, viteza de producere (capacitatea sau debitul sursei), rata coagulării și sedimentării. Se vor determina concentrațiile optime de solioni care duc la activarea proceselor biochimice și cresc biocompatibilitatea și osteointegrarea implanturilor metalice. Se vor realiza noi sisteme generatoare de aerosoli, sub formă de precipitate esorate, microcristalite fine, micropastile extrudate sau a celor obținute prin recristalizare din soluții suprasaturate, care vor fi supuse **eroziunii mecanice** cu o suflantă de aer în atmosfera halocamerei aflată în studiu. De asemenea, un procedeu original de generare a solionilor are la bază **spargerea bulelor de gaz**, în procesele de barbotare cu aer sau alte gaze inerte, prin soluții saline suprasaturate. În baza experiențelor acumulate s-a stabilit ca sistemele de solioni pot fi formate și din nanoparticule ale altor săruri, cum ar fi: KCl, CaCl₂, MgCl₂ și KI. Se va testa influența acestor tipuri de solioni și de aerosoli anhidrii și slab hidratați asupra aliajelor metalice de implant studiate în celelalte proiecte componente pe care s-au realizat diverse depuneri prin metodele prezentate mai sus.

Stabilirea sistemelor optime de depunere - protocol de cercetare – Depunerea straturilor subțiri prin metoda cu arc catodic presupune existența unui mediu vidat, realizat de o pompă de vid preliminar **PVP** (60 m³/h), o pompă Roots **PR** (250 m³/h), o pompă de difuzie **PD** (4000 l/s), o capcană cu azot lichid **LN** și racordurile necesare pentru conectarea sistemului la camera de depunere. Sistemul pentru măsurarea presiunilor scăzute este dotat cu vacuumetre pentru vid preliminar (traductor Pirani **P1**, **P2**) și pentru vid înalt (traductor Penning **TP**). Vacuumetrele conțin sursele de alimentare a traductoarelor cu care sunt compatibile și al căror semnal îl afișează. Automatizarea instalației de depunere prevede comanda secvențială, prin relee logice cu prag, a pompelor de vid (vid preliminar, intermediar și înalt), a vacuumetrelor (de vid preliminar și înalt) și a surselor de alimentare electrică. Sursele de alimentare electrică cuprind sursele de alimentare a catozilor **SP1**, **SP2**, **SP3** (max. 80 V, max. 300 A), sursa de înaltă tensiune **SIT** (max. 1000V, max. 2A) pentru curățarea substraturilor înainte de depunere, sursa de polarizare a substraturilor **SPS** (max. 250V, max. 3A) și controloare de debit masic cu electro-valvă pentru alimentarea cu gaze de lucru. Blocul electric de comandă și control conține relee și cartele pentru intercondiționarea logică a funcționării instalației, pentru protejarea la manevre greșite.

Pentru depuneri de acoperiri bioactive și antibacteriene va fi utilizat titan/aliaj de titan achiziționat de la Bibus Metals AG, epruvetele fiind debitate sub forma de discuri cu un diametru de 20 mm și/sau 14 mm și o grosime de ~ 3 mm. Înainte de ED suprafața probelor va fi pregătită metalografic pe hartie abrazivă cu SiC de diferite granulații (300 ÷ 800 grit). Ulterior vor fi spălate în jet de apă pentru îndepărtarea pulberii metalice și degresate cu alcool. Pentru o mai bună îndepărtare a contaminanților de pe suprafața materialului, probele metalice vor fi ultrasonate în soluție pe baza de alcool utilizând o baie cu ultrasunete Bandelin, model DT 52H.

Depunerile ED vor fi realizate cu ajutorul unui Potentiostat/Galvanostat – Parstat MC, acestea fiind de ultima generație și permite utilizarea unei game largi de tehnici electrochimice, echipament existent în **Laboratorul de Electrochimie și Funcționalizare a Suprafetelor** din cadrul UPB, Facultatea SIM. Principalul motiv de utilizare a tehnicilor de depunere electrochimice este reprezentat de posibilitatea de obținere a unei varietăți mari de straturi cu o puritate ridicată la o rată mare de depunere, **fără utilizarea de substanțe chimice periculoase sau poluante**.

Stabilirea protocolului de lucru pentru realizarea de straturi subțiri

Etapele care trebuie parcurse la depunerea de straturi subțiri, indiferent de tipul de strat, sunt: - inspecția optică inițială a suprafețelor epruvetelor ce urmează a fi depuse; polisare mecanică cu hartie abrazivă (granulație între 240-1200) și cu emulsie de diamant de la 5 la 1 μm, în vederea

finisării suprafețelor la rugozități $< 1\mu\text{m}$; spălare în tricloretilenă în baie de ultrasunete timp de 10 min; inspecție optică finală a suprafețelor ce urmează a fi depuse înainte de introducerea în incinta de depunere pentru verificarea stării suprafeței, pentru a nu prezenta defecte în urma procesului de pregătire a suprafeței; introducerea substraturilor în incinta de depunere; poziționarea piesei pe suporturile; vidare cu PVP și pompa Roots până la o presiune $p_1 < 2 \times 10^{-3}$ mbar citită pe afiajul vacuumetrului cuplat la traductorul Pirani; vidare cu pompa de difuzie până la $p_2 < 2 \times 10^{-5}$ mbar citită pe afisajul vacuumetrului cuplat la traductorul Penning; alimentarea rezistențelor de încălzire a substraturilor și pereților camerei până la $T_1 \approx 250\text{-}3000^\circ\text{C}$, temperatura citită cu un termocuplu și un voltmetru; aplicarea înaltei tensiuni ($\sim 1000\text{V}$) pe suportul de substraturi și curățarea substraturilor prin bombardament ionic, în prezența unei descărcări de curent redus ($\sim 60\text{A}$) la o presiune relativ scăzută de argon ($p_3 \sim 10^{-4}$ mbar); introducere prin comandarea deschiderii robinetului de alimentare cu gaz reactiv până la $p_4 \approx 10^{-3}$ mbar, citită cu un vacuumetru cuplat la un traductor Pirani; aplicarea tensiunii de polarizare pe substraturi la valoarea de -150 V ; inițierea arcului pe catodul materialului ce urmează a fi depus și depunerea propriuzisă a straturilor subțiri; menținerea pe palier a parametrilor pe durata stabilită pentru depunere; întreruperea arcului pe catod și a introducerii de gaz reactiv; introducerea apei calde prin pereții camerei de depunere; răcirea treptată a ansamblului, continuarea vidării cu pompa de difuzie (circa 15 min.); atingerea unei presiuni $p_5 \approx 5 \times 10^{-5}$ mbar; oprirea pompei de difuzie; oprirea pompei Roots și a PVP; introducerea gazului de răcire (azot tehnic); introducere aer în camera de depunere; scoaterea din incinta de vid a epruvetelor depuse; testarea epruvetelor depuse cu straturi subțiri.

Parametri tehnologici pentru realizarea de straturi subțiri, utilizand procedeul de depunere cu arc catodic sunt următorii: presiunea reziduală în incinta tehnologică de depunere în timpul operației premergătoare de curățare în vid; temperatura probelor în timpul depunerii; puritatea minimă acceptată a gazelor reactive; intensitatea maximă a curentului prin catodi; timpul de curățare a piesei; timpul de depunere; presiunea de lucru în incinta tehnologică (după introducerea gazelor de lucru).

Pentru caracterizarea acoperirilor pe baza de HAp nedopata si dopata vor fi utilizate metode moderne si avansate de investigare, in colaborare cu partenerii din acest proiect, pentru a obtine informatii privind caracteristicile de baza ale straturilor obtinute printre acestea enumerandu-se: microscopie electronica de baleiaj (Table Top Phenom ProX, Phenom World), profilometrie de contact (Dektak 150) spectroscopie cu dispersie dupa energie (Table Top Phenom ProX, Phenom World), difracție de raze X (SmartLab, Rigaku), spectroscopie in IR cu transformata Fourier (FTIR – ATR, Jasco 6300), grad de umectare (goniometru Attention TL 101, Biolin), teste de aderenta (Kit de aderenta, ASTM D3559), teste electrochimice (polarizare potentiodinamica si Spectroscopie Electrochimica de Impedanta - EIS) (Potentiostat/Galvanostat/EIS Parstat 4000).

Activitatea 1.40. Incercari experimentale preliminare de obținere a unor noi sisteme de aerosoli și de depunere - ajustare, optimizare și reglare.

Tabelul 6. Caracteristicile funcționale ale halocamerelor luate în studiu-valorile parametrilor climatici din halocameră în perioada de staționare și ai criptoclimatului din nișă în perioada de vehiculare

Parametrul		Temperatura (° C)	Umiditatea relativă (%)	Presiunea atmosferică (mmHg)	Iluminarea (lx)	Concentratia in solioni (mg/m ³)
Regimul de lucru						
Static	Microclimatul halocamerei cu pereții din pânză impregantă în săruri	18 - 23	60 – 80	756 - 770	80 - 120	20-55
	Microclimatul halocamerei cu pereți din calupuri de săruri în perioade staționare	22 - 35	55 – 75	756 - 770	80 - 120	85-105
Dinamic	Criptoclimatul din nișă în perioada de vehiculare aer cald	40 - 90	55 – 75	756 - 770	80 - 120	125-140

Obținere straturi subțiri – arc catodic

Depunerile au fost realizate în instalația cu arc catodic, prezentată mai sus. Pentru depunerea straturilor de TiC, ZrC, NbC și HfC s-au utilizat câte o țintă confecționată din Ti (catod 1), Zr (catod 2), Hf (catod 3) și, respectiv, Nb (catod 3). Pentru etapa prezenta, acoperirile s-au făcut pe substraturi din siliciu. În vederea asigurării unei cât mai bune aderențe la substrat a straturilor, probele au fost bombardate cu ioni de Ar^+ (850 V, 10 minute). Parametrii utilizați pentru depunerea straturilor subțiri sunt prezentați în tabelul 7, de mai jos:

Tabelul 7.

Parametrii de depunere	TiC	ZrC	NbC	HfC
Presiunea reziduală	2×10^{-3} Pa			
Presiunea de lucru	1×10^{-1} Pa	6×10^{-2} Pa	1×10^{-1} Pa	5×10^{-2} Pa
Debitul de metan	120 cm^3/min			
Intensitatea curentului pe catodi	90 A	130 A	90 A	110 A
Tensiunea de polarizare a substratului, V_s	-150 V			

Caracterizarea preliminară în vederea optimizării condițiilor de obținere

Caracterizarea preliminară a avut în vedere determinarea ratei de depunere, stabilirea grosimii straturilor și identificarea fazelor obținute. Durata, rata de depunere și grosimea straturilor subțiri obținute sunt prezentate mai jos în tabelul 8:

Tabelul 8.

Tip strat	Durată depunere [min.]	Grosime strat estimată [nm]	Rata de depunere [nm/min.]
TiC	50	1199,4	23,9
ZrC	50	1375,6	27,5
NbC	50	1062,3	21,2
HfC	50	1082,5	21,6

Tabelul 9. Obținere straturi subțiri – electrochimic - Compoziția electrolitului utilizat în acoperirile electrochimice

Substrat	Codificare acoperire	Compoziție chimică electrolit		pH	Ca/P
		$\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$	$\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$		
Ti6Al4V	HAp-0,85 HAp-1	10 mM	6 mM	4,7	1,67

Tabelul 10. Condițiile experimentale utilizate pentru depunerile electrochimice

Condiții experimentale		HAp-0,85	HAp-1
Depunere electrochimică galvanică în pulsuri	i_{ON} ; t_{ON}	0,85 mA/cm^2 ; 1 s	1 mA/cm^2 ; 1 s
	i_{OFF} ; t_{OFF}	0 mA/cm^2 ; 1 s	
	timp	40 min	
	temperatura	75 °C	

Activitatea 1.41. Diseminarea rezultatelor

În cadrul proiectului component s-au stabilit proceduri de colaborare pe tot parcursul proiectului, cât și utilizarea platformei atât pentru comunicare și evidențierea rezultatelor cercetării. Diseminarea rezultatelor primei etape s-a materializat prin:

- 2 lucrări publicate în reviste cotate ISI;
- 2 cereri de brevet;
- 9 lucrări prezentate la conferințe naționale și internaționale.