

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

Pr. Component P1

Etapa 3 - 2020

Proiect component P1 - "Aliaje biodegradabile pe bază de Mg pentru implanturi ortopedice - ORTOMAG" - Etapa 3-1. Evaluarea in vitro/in vivo a sistemului ternar Mg-Ca-Gd, evaluarea generala a aliajelor biodegradabile obtinute si activitatile finale de diseminare a rezultatelor.

- **Activitatea: Act 3.1** - Studiul citocompatibilității *in vitro* a aliajelor elaborate din sistemul: Mg100-(n+x)-Ca(n)-Gd(x) – UMF Iași.

În cadrul Etapei Nr. 3, echipa Partener P2-UMF a realizat testele de citocompatibilitate ale aliajelor din sistemul $Mg100-(n+x)-Ca(n)-Gd(x)$ prin incubarea celulelor de tip fibroblastic (la 37°C, în atmosferă cu umiditate 95% și 5% dioxid de carbon) cu aliajele studiate, pentru intervale de timp de 1, 3 și 5 zile (după prealabila curățare și sterilizare a eșantioanelor), iar ulterior au fost realizate studii de viabilitate celulară (test colorimetric cantitativ cu MTT) și morfologie celulară (prin marcaj fluorescent al celulelor cu calceină și achiziție de imagini prin microscopie de fluorescență). Testele de citocompatibilitate s-au realizat prin aplicarea unei metode intermediare (prin care aliajele au fost imersate/suspendate în godeu) între testul prin contact direct și cel prin contact indirect, iar în acest caz celulele nu au fost expuse doar la un extract, ci la suma fenomenelor care au loc la contactul probelor cu mediul de cultură.

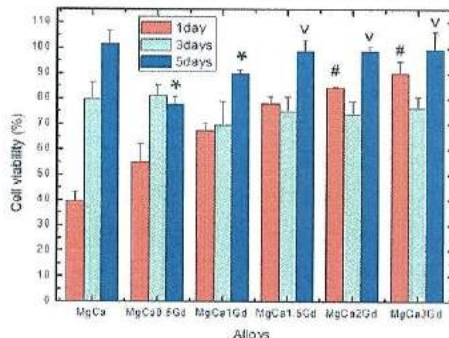


Figura 1. Rezultatele testului MTT pentru studiul viabilității celulare a fibroblastelor coincubate cu aliajele studiate (din sistemul Mg-Ca-Gd), după 1, 3, și respectiv 5 zile de coincubare.

- **Activitatea: Act 3.2** - Implantarea, studiul osteointegrării și ratei de rezorbție pe model experimental animal – USAMV Iași, TUIAȘI

Pentru realizarea implanturilor din cele 6 aliaje a fost alocat un lot de 24 de șobolani din rasa Sprague Dawley cu greutatea corporală de peste 300g. Implanturile au fost realizate, pe partea stângă, în două regiuni distincte, primul în regiunea lombară sub cutanat și cel de-al doilea în regiunea femurală.

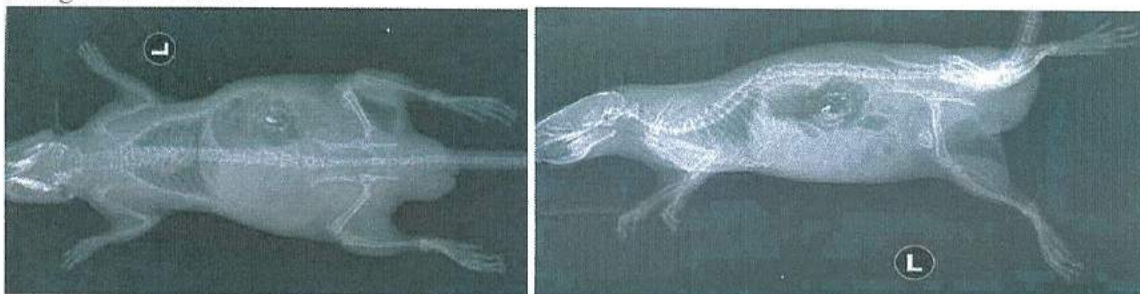


Figura 2. Șobolan, aspect imagistic. Rx la o săptămână

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

Pr. Component P1

Etapa 3 - 2020

Examenle clinice au constatat eliberarea de hidrogen gazos care a avut loc imediat după implantare la toate aliajele luate în studiu, în ambele regiuni anatomice. Hidrogenul gazos a fost confirmat nu numai în jurul implanturilor, ci și în țesuturile moi adiacente (țesut conjunctiv, țesut muscular, clinic s-a constatat o mărire în volum a regiunii, distensia epidermului și crepitație la palpare. Rata de formare și absorbție a hidrogenului gazos, prezentă la toate loturile de șobolani, a fost variabilă.

Examenle imagistice efectuate, radiologic (RX) și computer tomograf (CT), au confirmat prezența gazelor peri-implant, precum și în țesuturi adiacente. Cantități mici de aliaj și de hidrogen gazos au fost confirmate și în cea de-a patra săptămână pentru toate loturile de șobolani.

Examenle histologice au pus în evidență pentru toate aliajele implantate atât reacție inflamatorie de diferite grade și reacție periferică tradusă prin hiperplazia fibroblastelor și a fibrelor de colagen. În jurul materialului implantat sunt prezente spații goale datorate acumulărilor de gaz provenite din resorbția materialului. Deasemenea, au fost observate zone de material implantat resorbit parțial, delimitate de o reacție fibroasă periferică și vacuole mari delimitate de țesutul conjunctiv nou format în apropierea implantului. Examenle clinice, imagistice și histologice au evidențiat o bună biocompatibilitate și resorbția materialelor implantate.

- **Activitatea: Act 3.3** – Evaluarea rezultatelor experimentale pe cele 4 clase de aliaje ternare biodegradabile. Estimarea unor compoziții optime pentru fiecare sistem și identificarea unei compoziții globale din sistemul complex Mg-Ca-Zr-Y-Mn-Gd, TUIASI, UPB, UMF Iași, USAMV Iași, IFT Iași

În vederea obținerii aliajelor Mg_{0.5}Ca-xZr/Y/Mn Gd s-a utilizat o instalație de topire prin inducție, în atmosferă controlată: CUPTOR DE ELABORARE ÎN ATMOSFERĂ CONTROLATĂ de la Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași, folosindu-se ca materii prime, elemente de înaltă puritate precum: Mg-99.7%, cât și prealiaje cu compoziții controlate, Mg-15Ca, Mg-25Zr, Mg-30Y, Mg-3Mn și Mg-30Gd achiziționate de la producători autorizați la nivel național și mondial.



Figura 3. Procesul de elaborare a aliajelor biodegradabile pe bază de magneziu

În urma procesului de elaborare au fost obținute o 20 de aliaje biodegradabile cu concentrație variabilă cu prinsă între 0.5 wt.% și 3 wt.% din fiecare element de aliere introdus

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

Pr. Component P1

Etapa 3 - 2020

(Zr, Y, Mn, Gd). Analizele microstructurale evidențiază structuri omogene cu formarea unor compuși chimici specifici, α -Mg, Mg_2Ca , β -Zr, MgY și Mg_2Y , MgMn și Mg_3Gd . Compusul Mg_2Ca este situat la limitele dintre granuții de magneziu, formând un eutectec pelicular cu magneziu. Elemente adăugate progresiv, Zr, Y, Mn, Gd prezintă forme globulare cu tendință de segregare, de culoare distinctă relativ uniform.

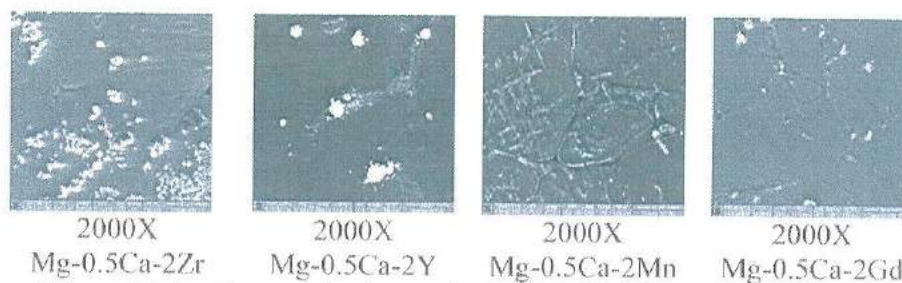


Figura 4. Imagini de microscopie electronică asupra aliajelor Mg-0.5Ca-2Zr/Y/Mn/Gd

Rezultatele experimentale în urma analizelor de difracție cu raze X pentru sistemele de aliaje experimentale Mg-0.5Ca-xZr/Y/Mn/Gd s-au efectuat în intervalul $0-2\theta : 20^\circ-100^\circ$ și au pus în evidență formarea compușilor caracteristici de α -Mg (faza predominantă) în jurul unghiurilor caracteristice de $20 : 37^\circ$ în rețea hexagonală și compuși secundari din elementele de aliere cu structură cristalină cubică, tetragonală și monoclinică.

Testele de **caracterizare mecanică** au constat în determinarea durităților, modul de elasticitate, microindentare și analiza scratch.

Analiza rezultatelor pe aliajele de Mg-Ca-Zr a evidențiat pentru toate aliajele ca prezintă o bună rezistență la zgariere dar primele 2 aliaje, respectiv Mg-0.5Ca-0.5Zr și Mg-0.5Ca-1Zr. Analiza sistemului Mg-0.5Ca-xMn din punct de vedere al caracteristicilor mecanice evidențiază cel mai omogen aliaj și rezistent este aliajul Mg-0.5Ca-3Mn având și modulul de elasticitate destul de mare. Totuși cel mai bun modul de elasticitate, ca și valoare apropiată de cea a osului biologic, este cel al aliajului Mg-0.5Ca-2Mn. Analiza rezultatelor pe aliajele de Mg-0.5Ca-xGd a evidențiat un caracter similar al coeficientului de frecare aparent pentru 4 din cele 5 aliaje, cu excepția aliajului Mg-0.5Ca-1Gd care a prezentat cea mai bună rezistență. Din graficile rezultate se poate observa fluctuațiile mari, datorate în special prezenței compușilor globulari de Mg_3Gd .

Pentru **determinări de electrochimice**, probele experimentale au fost supuse unor teste pentru analiza rezistenței la electro-coroziune într-o soluție de electrolit de SBF.

Aspectul morfologic al suprafețelor după procesul de coroziune confirmă comportamentul de coroziune generalizată a aliajelor în soluție de electrolit SBF. Din analiza diagramelor ciclice se observă un comportament de coroziune mai accentuat pentru probele cu 0.5% și 1% Zr. 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 adăugarea unui procentaj de 3% de Y sau de 8,14 ori pentru adăugarea 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.

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

Pr. Component P1

Etapa 3 - 2020

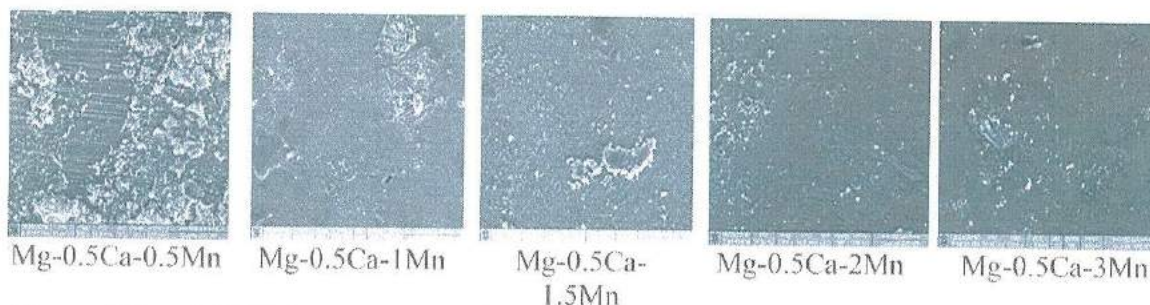


Figura 5. Imagini SEM asupra aspectului morfologic în urma testelor electrochimice pe sistemul de aliaje Mg-0.5Ca-xMn

O diferență mai mare este observată doar în cazul probei cu 2%Mn la care ramura anodică este puțin mai mare decât cea catodică fapt ce reprezintă o trecere puțin mai accentuată a elementelor metalice dintr-o stare în altă. În afara cazurilor cu 0.5% și 2% Mn s-au obținut viteze de coroziune similare de 0.56 mm pe an. Adăția de gadoliniu conduce la o îmbunătățire vizibilă a rezistenței la electro-coroziune cu o scădere de până la de 20 de ori a vitezei de corodare în cazul aliajului cu 3% Gd față de aliajul de referință în acest caz Mg-0.5Ca.

În cadrul activitatilor de cercetare de **determinare US** privind identificarea și consolidarea cunostintelor privind determinarea frecvențelor și a modurilor de rezonanță utilizând metoda ultrasunetelor (US) pentru materiale din cele patru clase de aliaje ternare biodegradabile din sistemul complex *Mg-Ca-Zr-Y-Mn-Gd* au fost luate în studiu esantioane cu geometrii simplificate și proprietăți de material similare cu cele ale implanturilor ortopedice.

Pe baza modelului dezvoltat s-au determinat unghiul de contact, modurile de oscilație și frecvența corespunzătoare acestora. Rezultatele experimentale au validat modelul dezvoltat. Aliajele Mg 0.5Ca-x[Zr,Y,Mn,Gd] evaluate prin metoda RUS sau prin US care prezenta pori/grupuri de pori (vazute ca un singur por) la suprafața sau la 1.0 mm sub suprafața, produc o scădere de 15% a rezonanței totale a materialului în domeniul intervalului rezonant spectral și o modificare în amplitudine cu translația spectrului spre frecvențe joase. Pentru toate aliajele s-a obținut o asimetrie de deformare (diferențe între tensiune și stresul de compresie). Aceasta asimetrie scade odată cu scăderea mării graunților și în funcție de conținutul din ce în ce mai mare de soluție, ex. Mn. S-a observat în timpul testării prin emisie acustică ca, prin adăugarea de Mn în aliajul binar Mg-0.5Ca, rezistența la compresie și alungirea pot fi îmbunătățite semnificativ comparativ cu celelalte elemente de aliere. Pe baza modelului teoretic dezvoltat în etapa 2/2019 s-a elaborat un algoritm numeric care să permită predicția frecvențelor proprii de rezonanță a unor solide elastice cu forme geometrice relative simple. Modelul și algoritmul permit punerea în evidență a modurilor de vibrație pentru probe cu densitate normală și scăzută, atât pentru același nivel de frecvență cât și la frecvențe diferite, în mediul COMSOL Multiphysics.

Figura 6 evidențiază rezultatele testului MTT pentru **studiul citocompatibilității** aliajelor în sistemele Mg-0.5Ca-xZr/Y/Mn/Gd studiate.

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

Pr. Component P1

Etapa 3 - 2020

Testele de citotoxicitate efectuate prin metoda MTT au evidențiat o creștere a viabilității celulare prin mărirea concentrației chimice a elementelor componente în cazul aliajelor din sistemul Mg-0.5Ca-xY și Mg-0.5Ca-xGd, iar în cazul aliajelor Mg-0.5Ca-xZr și Mg-0.5Ca-xMn s-a observat o menținere relativ constantă în cazul celor două clase de aliaje. Creșterea duratei de menținere a celulelor pe suprafața aliajelor (până la 5 zile) a condus la o scădere a viabilității celulare aproape de 50% față de godeul-control (conținând doar celele fără eșențion metalic), în cazul aliajelor pe bază de Zr și Y, iar pentru aliajele aliate cu Mn și Gd s-a identificat un fenomen invers de creștere a viabilității spre 100%. Scăderea viabilității celulare la jumătate pentru unele aliaje studiate ar putea fi pusă pe seama unui cumul de factori și anume: (1) creșterea pH-ului spre domeniul alcalin (valori 10-11) ce poate afecta activitatea metabolică, (2) eliberarea masivă de ioni din aliaj și precipitarea de săruri cu efect inhibitor ori toxic, (3) creșterea osmolalității drept consecință a degradării poate conduce la șoc hiperosmotic, (4) degajare de hidrogen în cadrul procesului de degradare.

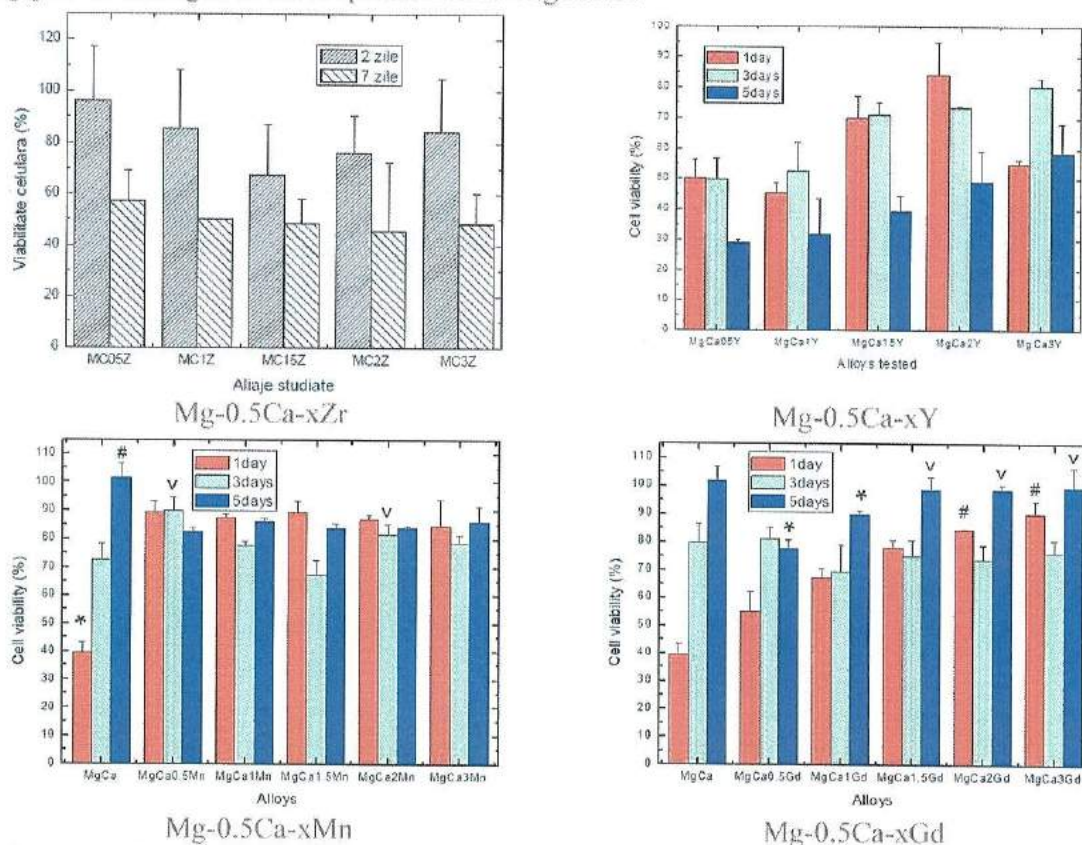


Figura 6. Rezultatele testului de MTT de studiu a viabilității pentru sistemele de aliaje Mg-0.5Ca-xZr/Y/Mn/Gd

În cadrul analizelor *in vivo*, observațiile clinice efectuate au apreciat prezența reacției tisulare locale post-implant în ambele regiuni anatomice pentru toate aliajele folosite. Reacția

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

Pr. Component P1

Etapa 3 - 2020

tisulară a fost mai puternică pentru aliajul Mg-Ca și pentru aliajele cu un conținut de 0,5% și 3% de Ytriu, Zirconiu, Mangan și Gadolinu. O reacția tisulară medie a fost apreciată pentru aliajele cu cantități de 1%, 1,5% și 2% de Ytriu, Zirconiu, Mangan și Gadolinu. La toate aliajele testate, s-a constatat caracterul biocompatibil al acestora cu o rată de vindecare a plăgilor chirurgicale de 100%, lipsa efectelor de toxicitate generală și a reacției de respingere a aliajelor utilizate, precum și a reacțiilor inflamatorii sistemice. Examenle imagistice efectuate, Rx și CT, au confirmat prezența gazelor peri-implant, precum și în țesuturile adiacente. Cantități mici de aliaj și de hidrogen gazos au fost confirmate și în cea de-a opta săptămână pentru toate aliajele testate, deși reacția locală a fost absentă. O resorbție mai bună a fost observată pentru aliajele cu cantități mai mari de 1% de Ytriu, Zirconiu, Mangan și Gadolinu.

Examenle histologice realizate au evidențiat biocompatibilitatea materialului implantat, prin lipsa procesului inflamator și prin prezența țesutului conjunctiv cicatricial peri-implant. Resorbție importantă a materialului implantat cu prezența de spații intratisulare vacuolare ocupate de gaze rezultate din descompunerea/resorbția tisulară a fost observată pentru aliajele cu un conținut de 0%, 0,5% și 3% de Ytriu, Zirconiu, Mangan și Gadolinu comparativ cu aliajele cu un conținut de 1%, 1,5% și 2% de Ytriu, Zirconiu, Mangan și Gadolinu la care a fost observată o rată mai scăzută de resorbție. În figurile prezentate în raportul extins sunt evidențiate imagini din regiunea lombară a șobolanilor, imagini Rx și CT, cât și imagini histologice pe toate cele 20 clase de aliaje experimentale. În urma studiului concluzionăm o mai bună biocompatibilitate și biodegradabilitate au avut implanturile realizate din aliajele Mg-0,5Ca cu cantități de 1%, 1,5% și 2% de Ytriu, Zirconiu, Mangan sau Gadolinu și recomandăm folosirea acestora pentru aplicații medicale.

- **Activitatea: Act 3.4** - Evaluare intermediară a rezultatelor cercetării. Diseminarea rezultatelor Etapei III, respectiv diseminarea rezultatelor întregului proiect. Recomandarea pentru omologare a compozițiilor cu cele mai bune rezultate obținute, TUIASI, UPB, UMF Iași, USAMV Iași, IFT Iași



Rezultatele etapei 3/2020 au fost diseminate după cum urmează: • lucrări comunicate la conferințe naționale și internaționale: 3 • participare conferințe: 5; • lucrări publicate ISI : 2; • lucrări publicate BDI: 4 • cereri de brevete naționale: 2.

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

Au fost utilizate 3 cecuri tip A1:

Ofertant TUIASI: 1) CEC în valoare de 9000 lei pentru servicii de cercetare: "Analize SEM și XRD asupra probelor ultrasonate și emisie acustică". Beneficiar: P8 – IFT Iași; 2) CEC în valoare de 6830 lei pentru servicii de cercetare: "Analize XRD asupra unor aliaje biocompatibile prin metode nedistructive". Beneficiar: P1 – UPB.

Beneficiar TUIASI: 1) CEC în valoare de 2588 lei pentru servicii de cercetare: "Tehnici speciale de pregătire a unor probe din aliaje pe bază de magneziu în vederea efectuării de analize microstructurale". Ofertant: P1 – UPB.

	<p style="text-align: center;">OBTINEREA ȘI EXPERTIZAREA UNOR NOI MATERIALE BIOCOMPATIBILE PENTRU APLICAȚII MEDICALE – MedicalMetMat – PN-III-P1-1.2-PCCDI- 2017-0239 / 60PCCDI 2018 Pr. Component P2 - Aliaje biocompatibile pe bază de titan pentru protetica medicală din sisteme complexe microaliate – BioTIT</p>	
---	--	---

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

Etapa 3. Testarea și caracterizarea completă a bioaliajelor. Protecția intelectuală și industrială (I)

- rezumat -

Activitatea 2-3-1. Implantarea, studiul osteointegrării și a ratei de resorbție pe model experimental animal. (I) - USAMV

Experimentul s-a desfășurat în cadrul Facultății de Medicină Veterinară Iași, constând în testarea biocompatibilității unor aliaje TiMoZrTa și TiMoZrTaSi în diferite procente de concentrație pe speciile de iepure *Lepus europeus* și *Oryctolagus cuniculus*. Pentru a urmări biocompatibilitatea aliajelor propuse în cadrul proiectului cu țesuturile dure ale organismului viu, s-au utilizat un număr de 13 indivizi maturi în vârstă de 8-10 luni, atât masculi cât și femele care au fost împărțiți în două loturi: lotul experimental, la care s-au implantat un număr de 12 aliaje pe bază de TiMoZrTa și TiMoZrTaSi și lotul martor, format dintr-un singur individ la care s-a implantat o tijă metalică ortopedică chirurgicală utilizată frecvent în ortopedie.

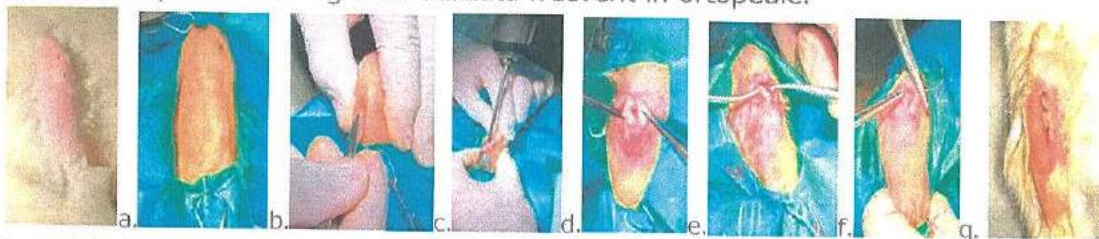
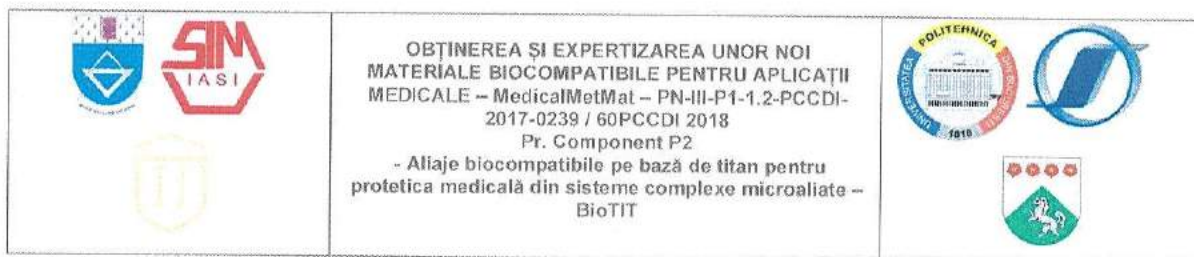


Figura 1.1. Succesiunea etapelor operatorii: a. identificarea zonei pentru implantare (1- patela, 2- creasta tibială), b.- dezninfecția locală, c.- secționarea pielii și a fasciei locale, d,e. - Efectuarea canalului operator, f. - introducerea și fixarea implantului, g.- sutura periostului și a fasciei, h.- sutura pielii.



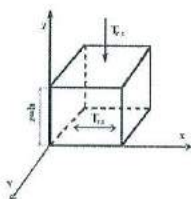
Radiografie Implant 2: 1- canal chirurgical, 2- implant



Activitatea 2-3-2. Teste nedistructive utilizand metoda US fara contact si cu contact Hertzian; dezvoltare de algoritmi specifici pentru procesare si post-procesare de semnal.(I) - IFT

Obiectivul științific și tehnic al activității a constat în dezvoltarea de noi modele și tehnici bazate pe metode de evaluare neinvazivă utilizând metoda US a aliajelor biocompatibile pe bază de titan pentru protetica medicală din sisteme complexe microaliatate.

În cadrul lucrărilor de cercetare s-a elaborat *un model de testare* bazat pe metoda ultrasunetelor fără contact și cu contact Hertzian a materialelor din *sisteme complexe microaliatate* tip $TiMo_x Zr_7 Ta_{15}Si_y$; $x=[15; 20; 25]$; $y=[0.5; 0.75; 1]\%wt$. Cercetarea urmărește completarea metodelor de investigare și caracterizare a materialelor biocompatibile ca precursori în implantologie. Modelele dezvoltate au avut ca suport studii teoretice pentru unde ghidate în materiale cu geometrie rectangulară.

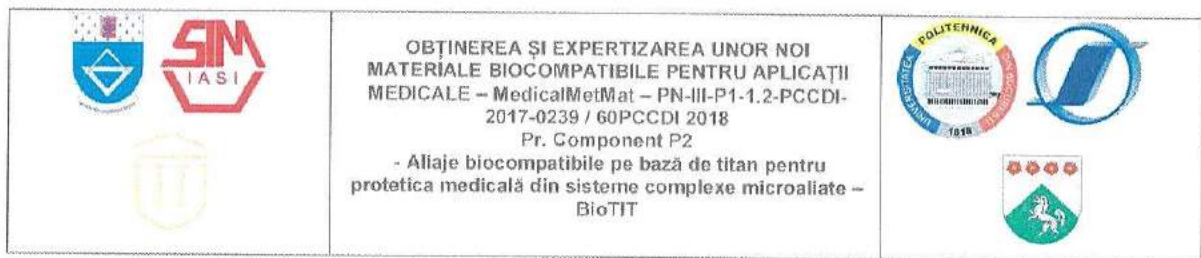


Geometria probei testate și direcțiile de aplicare a forței

Activitatea 2-3-3. Testarea comportamentului electro-chimic in solutii simulate (I)– UMF

În cadrul etapei s-au realizat studii în care s-a urmărit o analiză a citotoxicității materialelor metalice de tip aliaj Ti-Mo-Zn-Ta-Si. Materialele au fost incubate cu fibroblaste primare de iepure, *Albino*, iar efectul citotoxic a fost analizat prin măsurarea activității metabolice ale celulelor, cu ajutorul testului MTT și preparate microscopice.

Pentru evaluarea citotoxicității celulare, suporturile, care în prealabil au fost sterilizate, au fost aduse în contact direct cu fibroblaste și osteoblaste, timp de 24h, 48h și 72h, și s-a analizat efectul materialelor asupra viabilității celulare și morfologiei celulelor. Testele realizate în cadrul etapei au permis selectarea tipurilor de compoziții a



aliajelor metalice și procedeele de realizare a acestora. Ambele tipuri de celule în cultură cu materialul prezintă caracteristici comparabile cu cele din controlul de creștere. Concluzie – materialele nu prezintă citotoxicitate *in vitro*.

Activitatea 2-3-4. Evaluarea rezultatelor experimentale pe sistemul de aliaje TiMoSi. Compozitii optime pentru sistemul de aliaje studiat si identificarea unei compozitii globale din sistemul complex Ti-Mo-Zr-Ta-Si. (I) – UPB și TUIAȘI

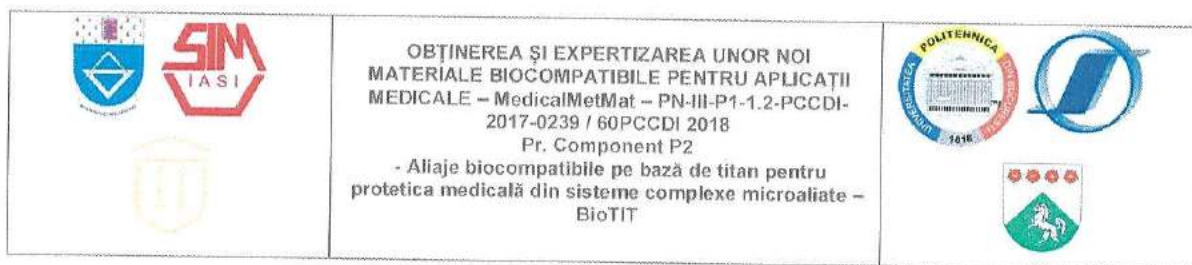
A fost întocmit un Raport privind rezultatele experimentale și analiza acestora pentru sistemul de aliaje TiMoSi. Valorile experimentale, pentru determinarea principalelor caracteristici specifice aliajelor pe bază de titan obținute prin testele experimentale propuse în cadrul proiectului BIOTIT Etapa 2, au fost centralizate într-un tabel(catalog). Rezultatele cercetărilor experimentale au confirmat îndeplinirea obiectivelor propuse în proiect și aduc îmbunătățiri asupra proprietăților aliajelor clasice utilizate în aplicații medicale.

S-a efectuat evaluarea compozițiilor TiMoZrTaSi din punct de vedere al rezistenței la coroziune, analiza structurală XRD și măsuratori de duritate. În etapa următoare se vor face măsurători prin micro-indentare și se va studia structura aliajelor la microscopul optic. Estimarea unei compoziții globale se va face în etapa următoare după analiza tuturor rezultatelor.

Activitatea 2-3-5. Elaborarea documentației de brevetare pentru noile materiale si tehnologii de obtinere. Diseminarea rezultatelor. Participarea la conferințe si publicarea de lucrări. Raport stiintific etapa.

Rezultatele etapei 3/2020 au fost diseminate după cum urmează:

- lucrări comunicate la conferințe naționale și internaționale: 1;
- cărți publicate: 1;
- cereri de brevet: 2;
- articole publicate: 5.



Prezentarea structurii ofertei de servicii de cercetare și tehnologice cu indicarea link-ului din platforma Erris:

Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași, prin Centrul de Cercetare și Excelență în Ingineria Materialelor (CECIM) din cadrul Facultății de Știința și Ingineria Materialelor oferă servicii de cercetare și tehnologice, după cum urmează:

SERVICII DE CERCETARE:

- Sinteza materialelor metalice
- Analize chimice și microstructurale termofizice de analiză
- Analiza mecanică
- Prelucrare metalurgică
- Obținerea și caracterizarea straturilor

SERVICII TEHNOLOGICE:

- Proiectarea, simularea și proiectarea prototip

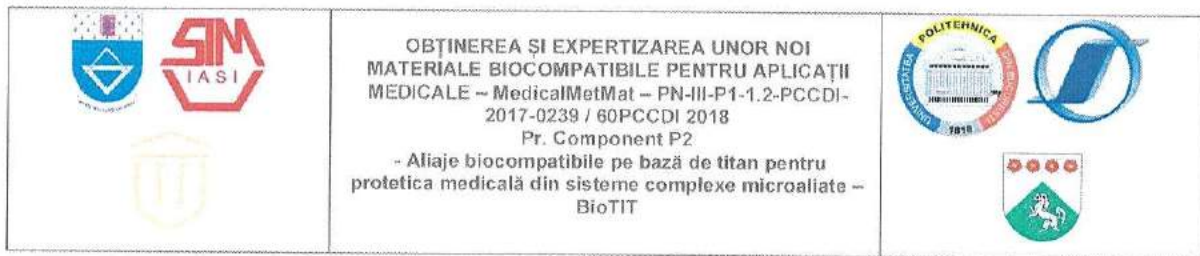
<https://erris.gov.ro/Centrul-de-Cercetare-in-Ingi-2>

Universitatea POLITEHNICA din București, prin Centrul de Cercetare și Expertizare Materiale Speciale – CEMS din cadrul Facultății de Știința și Ingineria Materialelor oferă servicii de cercetare și tehnologice, după cum urmează:

SERVICII DE CERCETARE: cercetare fundamentală și aplicativă asupra proceselor și tehnologiilor de elaborare a materialelor; cercetări fundamentale și aplicative privind prelucrarea materialelor metalice; eficientizarea proceselor din domeniul metalurgic, prin controlul inteligent cu calculatorul al proceselor de elaborare și rafinare; cercetări privind ecologizarea tehnologiilor metalurgice; analiza și investigarea structurii și proprietăților materialelor; cercetări fundamentale și aplicative asupra structurii fine a materialelor, asupra posibilităților de îmbunătățire a caracteristicilor funcționale ale materialelor prin tratamente termice, termochimice și termomecanice, prin depuneri de straturi subțiri și a proprietăților tribologice ale materialelor speciale

SERVICII TEHNOLOGICE: elaborarea și procesarea materialelor metalice utilizate în domeniul high-tech ale industriei (oțeluri, fonte, feroaliaje, materiale și aliaje neferoase, materiale compozite, materiale amorfe și nanocristaline, superplastice, biomateriale, aliaje super ușoare etc); proiectarea de noi tehnologii și materiale speciale (materiale biocompatibile, aliaje neferoase de înaltă rezistență, materiale amorfe și nanocristaline, compozite, materiale metalice speciale pentru electronică și aeronautică, oțeluri speciale); servicii de instruire și educație, stagii de lucru și specializare.

<http://erris.gov.ro/FSIM-UPB>



INCDFI Iasi ofera servicii de cercetare si tehnologice astfel:

SERVICIILE DE CERCETARE: Analiza structurală, morfologică, topologică și compozițională a materialelor; Analiza proprietăților electrice, magnetice și optice a materialelor; Măsurători electromagnetice și de ultrasunete

SERVICIILE TEHNOLOGICE: Servicii tehnologice pentru fabricarea de materiale avansate, micro- și nanomateriale, dispozitive și senzori; Servicii de instruire și educație, stagii de lucru.

<https://erris.gov.ro/IFT-Iasi>

Universitatea de Medicină și Farmacie "Grigore T. Popa" oferă servicii de cercetare și tehnologice astfel:

Training and Research Center in Tissue Engineering

Domains of activity: Cell Culture Facilities, Materials Synthesis or Testing Facilities, Micro and Nanotechnology Facilities

Infrastructure direct public link in ERRIS: <https://erris.gov.ro/Centrul-de-Cercetare-si-Formare->

Infrastructura disponibilă în UNIVERSITATEA DE ȘTIINȚE AGRICOLE ȘI MEDICINĂ VETERINARĂ „ION IONESCU DE LA BRAD” IASI, FACULTATEA DE MEDICINA VETERINARA, permite diverse activități de cercetare în domeniul științelor fundamentale, a sănătății publice, și științe clinice. Domenii de activitate: Centre de Clinical Research, Biomedical Imaging, Centre de cercetare translațională, Sănătate Publică.

<https://erris.gov.ro/FACULTY-OF-VETERINARY-MEDICINE>

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

Au fost utilizate două cecuri tip A:

- CEC în valoare de 6683 lei pentru servicii de cercetare cercetare cu privire la investigații asupra aliajelor de titan, determinarea unghiului de contact a unor aliaje pe bază de titan – sistemul Ti-MoZrTaSi, servicii oferite de UPB – partener în proiect;
- CEC în valoare de 9000 lei pentru servicii de cercetare privind "Metode de control nedistructiv utilizate pentru evaluarea comportamentului biofuncțional *in vitro* a unor lucrări dentare executate din aliaje Co-Cr-MP", servicii oferite către UPB – partener în proiect.



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

PROIECT COMPONENT P3 - Dezvoltarea unor noi aliaje dentare cu ruteniu – BIODENTRUT

Raport științific și tehnic

Etapa III

Perioada: 01.01.2020–31.12.2020

Titlul etapei : *Testarea și caracterizarea completă a bioaliajelor*

Decembrie 2020



Activitatea 3-3-1

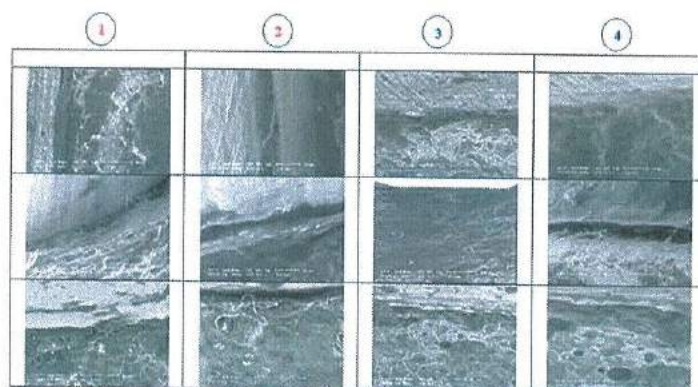
Implantarea, studiul osteointegrării și ratei de resorbție pe model experimental animal

În cadrul prezentei etape partenerul USAMV Iași a efectuat determinări in vivo pe model animal. Pentru testarea implantelor metalice s-au utilizat probe cilindrice de 1 mm diametru și 2 cm lungime. Eșantioanele testate pe model animal au fost aliajele Co-Cr-MP1 și Co-Cr-MP 2 (aliaje brevetate în această etapă), în varianta neacoperită și în varianta acoperită cu TiSiCN.

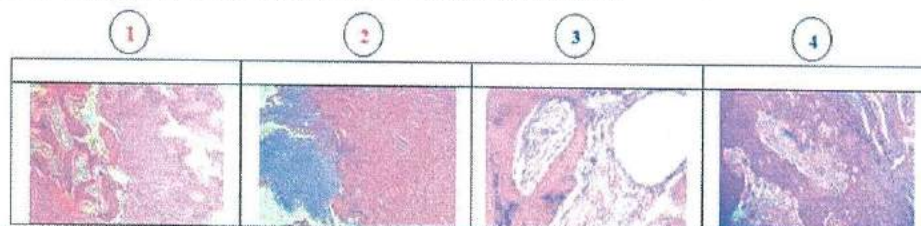
Codificare	Aliaj	Co	Cr	Mo	Si	W	Nb	Ru	Zr	Au	Ag
1	Co-Cr-MP1	50	24	6	1	-	4	1	12	-	2
2	Co-Cr-MP2	60	30	4	1	-	-	1	-	2	2
3	Co-Cr-MP1 acoperit cu TiSiCN										
4	Co-Cr-MP2 acoperit cu TiSiCN										

Au fost efectuate determinări de microscopie electronică de baleiaj, care au evidențiat buna osteointegrare a eșantioanelor experimentale. Rezultatele sunt prezentate în figura următoare.

Reactivitatea periimplantară ca urmare a amplasării implanturilor în țesuturile moi implică observarea reacțiilor inflamatorii, a necrozei, a prezenței granuloamelor, a semnelor de distrofie și calcifiere din jurul zonei implantare. Examinarea histopatologică a confirmat existența procesului de reparare osoasă. Conform figurii de mai jos, se observa zone osoase dispuse neregulat, osteoblaste viabile, cu nucleu prezent intracitoplasmatic și zone cartilagineoase cu condroblaste cu nuclei vizibili intracitoplasmatic. Activitatea de formare de os nou este evidențiată de prezența osteoclastelor, respectiv a osteoblastelor în osul nou format.



Imagini SEM obținute la interfața eșantion-țesut la diferite intervale de timp: 1 săptăm., 4 săptăm., 12 săptăm. (la diferite puteri de mărire)



Investigații histopatologice la nivelul calusului, pentru toate cele 4 eșantioane experimentale, după 12 săptămâni; colorație Hematoxilîn-Eozina, mărire x40

În concluzie, ca urmare a efectuării testelor de implantare pe model animal pentru toate eșantioanele experimentale, respectiv aliajele Co-Cr-MP1, Co-Cr-MP 2, Co-Cr-MP1 acoperit cu TiSiCN, și Co-Cr-MP 2 acoperit cu TiSiCN, se poate spune că aceste biomateriale sunt biocompatibile și au o bună capacitate de osteointegrare, putând fi avizate spre utilizare pentru execuția unor aplicații dentare.



Activitatea 3-3-2

Teste non-distructive pentru evaluarea comportamentului biofuncțional in vitro

Este recunoscut pe scară largă faptul că pentru ca o lucrare dentară executată dintr-un biomaterial metalic, de tipul protezelor dentare parțiale, să își atingă punctul maxim de funcționare prin crearea unui aspect plăcut și menținerea proprietăților de biocompatibilitate este necesar să fie optimizată acuratețea fixării acesteia. Execuția protezelor dentare parțiale din aliaje metalice, mai dure decât țesuturile dentare, poate conduce la dificultăți în realizarea unei montări precise. Pentru a determina modul de perfecționare a proceselor de fabricație, astfel încât precizia să poată fi maximizată, este necesară o examinare atentă a dimensiunii spațiilor libere ce rămân între ceramica dentară de placare și suportul metalic turnat. Unii cercetători au utilizat aparate de măsurare personalizate pentru a demonstra că există goluri care nu se văd cu ochiul liber sub capetele retentive ale lucrărilor dentare turnate (Murray și colab. 1988). Aceste studii sunt foarte sugestive, dar nu au capacitatea de a arăta că fixarea pe un suport din material metalic turnat poate fi într-o stare neconformă. Astfel, evaluarea obiectivă și măsurarea spațiilor libere rămase între materialul de placare și o piesă metalică turnată cu rol de suport este un prim pas important în asigurarea calității protezei. Din punct de vedere al testelor non-distructive pentru evaluarea comportamentului biofuncțional in vitro, există trei metode principale: fluorescență cu raze X, metoda ultrasonică și metoda traductoarelor capacitive. În aplicațiile industriale, golurile interne pot fi investigate cu ușurință prin examinarea cu raze X, porii putând fi distinși cu ușurință ca regiuni întunecate pe radiografii, oferind astfel informații semnificative pentru mărimea, localizarea și distribuția imperfecțiunilor. Detectarea timpurie a acestor defecte și imperfecțiuni de turnare poate permite repararea ușoară sau simpla refacere a structurii metalice. Pe de altă parte, detectarea tardivă poate impune refacerea întregii proteze amovibile, care este considerată a fi o alegere costisitoare care trebuie efectuată de medicii stomatologi, pentru a evita eșecurile premature intraorale ale unei proteze amovibile. Pot exista însă și limitări pentru utilizarea razelor X, întrucât tehnicile cu raze X pot fi utilizate pentru a măsura diferențele de la interfața metalo-ceramică, dar sunt necesare aproximativ 4 imagini pentru fiecare cadru și acestea trebuie digitalizate înainte ca măsurarea să poată fi luată, ceea ce necesită mult timp. Din această cauză s-a căutat o metodă alternativă. Inițial s-a propus ca principiul electronic al capacității să poată fi aplicat ca o rezolvare a acestei probleme.

Activitatea 3-3-3

Testarea comportamentului biofuncțional în condiții clinice simulate (pe pacienți virtuali și pe modele experimentale-"phantom")

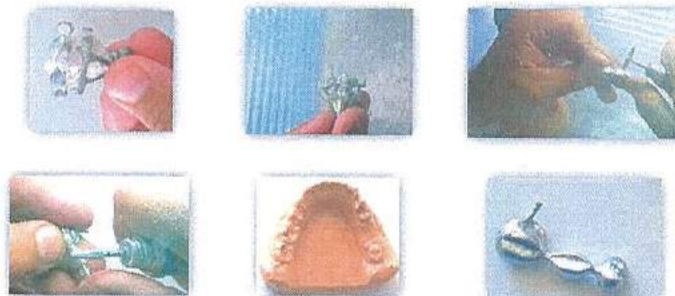
Din cadrul principiilor generale în tratamentul edentației prin restaurări dentare fixe, face parte principiul biofuncțional. Restaurarea integrității arcadei dentare cu ajutorul punților dentare, se realizează în scopul restabilirii funcțiilor majore ale aparatului dento-maxilar, reprezentate de masticatie, fonatie și fizionomie. Protezele fixe se realizează printr-o succesiune de etape clinico-tehnologice care se desfășoară printr-o colaborare profesională între medicul stomatolog și tehnicianul dentar.

În vederea realizării obiectivului propus din această etapă a proiectului, UMF Iași a urmarit trei direcții ale cercetării: aspecte clinice de realizare a restaurărilor protetice fixe, realizate pe echipamentul de simulare DentSim, DenX Ltd; aspecte tehnologice de realizare a restaurărilor protetice fixe, realizate în laboratorul de tehnică dentară din cadrul Facultății de Medicină Dentară, Universitatea de Medicină și Farmacie „Grigore T. Popa” din Iași; metoda de analiză cu element finit.

În vederea realizării etapelor clinice am utilizat echipamentul de simulare- DentSim, DenX Ltd, aflat în dotarea Facultății de Medicină Dentară, Universitatea de Medicină și Farmacie „Grigore T. Popa” din Iași. Acest sistem computerizat prezintă toate avantajele unei sesiuni clinice de lucru, pe care le combină cu

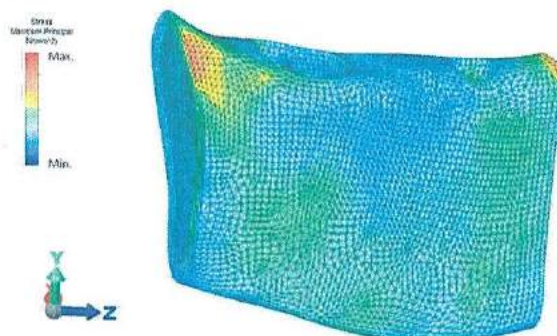


mediul virtual de simulare, utilizarea instrumentelor stomatologice de cea mai înaltă calitate, sistemul de monitorizare computerizată integrală a manoperelor stomatologice, etc.



Dezambalarea, sablarea și prelucrarea infrastructurii metalice

Pentru o bună legătură între cele două componente, infrastructura metalică trebuie pregătită corespunzător prin condiționare. Ultima etapa este de aplicare a maselor ceramice: placarea pieselor metalice s-a realizat cu ajutorul maselor ceramice feldspatice Vita VM, care au o consistență omogenă și sunt perfect compatibile cu aliajele. Peste straturile de dentină s-au aplicat straturile de smalt, urmărind finalizarea morfologiei cuspidilor, șanțurilor și fosetelor de la nivelul feței ocluzale, precum și refacerea convexităților la nivelul fețelor laterale. Sinterizarea s-a realizat tot în condiții de vid. timp de 6 minute. După răcirea și verificarea lucrărilor pe model s-a aplicat și ultimul strat, de glazură, care impermeabilizează componenta ceramică și conferă lucrării un luciu asemănător dinților naturali. Glazurarea se realizează la 930°C, în condiții atmosferice normale. În vederea optimizării acurateții studiului de analiză cu element finit, s-a realizat o reconstrucție tridimensională a unei secțiuni de mandibulă utilizând imagini CBCT. Statusul odonto-parodontal prezent este caracterizat de o edentație parțială redusă la nivel mandibular, cu lipsa unității odonto-parodontale 4.6, cadran 4. Reconstrucția inițială a fost realizată în soft-ul Slicer3D [1], ulterior fiind realizate o serie de editări în soft-urile MeshLab versiunea 2016 și Autodesk Fusion360 (Autodesk, Inc., San Rafael, CA, USA) rezultând modelul 3D de studiu final. Modelul de studiu prezintă un strat de țesut osos cortical de grosime 2 mm și un volum de țesut osos trabecular. S-a realizat, de asemenea, și modelarea ligamentelor parodontale cu o grosime de 0.2 mm și a dinților stâlpi pentru puntea metalo-ceramică. În figura următoare este ilustrată distribuția de tensiune de la nivelul ansamblului mandibular complet cu detaliu pe regiunea crestală. Zonele de concentrare a tensiunii au fost foarte similare indiferent de tipul de aliaj Co-Cr-MP utilizat. Nu se remarcă diferențe notabile între situațiile simulate. Zonele de tensiune localizate la capetele secțiunii de mandibulă sunt artefacte date de forțe rezistive generate la reazeme și nu au fost considerate în analiza rezultatelor.



Distribuția tensiunii la nivelul ansamblului mandibular complet cu vedere detaliu la nivelul crestal la utilizarea Co-Cr-MP1



Activitatea 3-3-4

Expertizarea rezultatelor obținute privind sistemul de aliaje Co-Cr-MP înainte și după acoperirea cu straturi subțiri

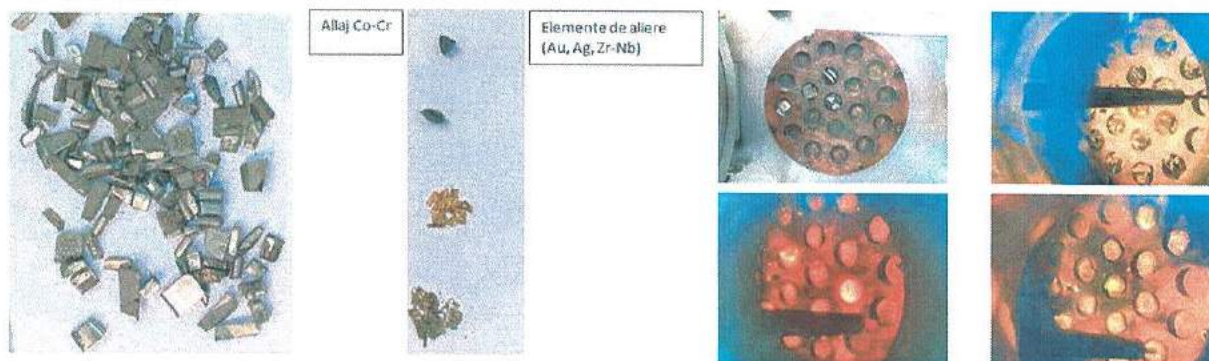
Au fost obținute patru aliaje experimentale Co-Cr-MP. Compozițiile elementale ale noilor aliaje obținute, codificate CoCrMP (Co-Cr-MP1, Co-Cr-MP2, Co-Cr-MP3, Co-Cr-MP4), se regasesc în Tabelul 2. Dintre acestea, au fost brevetate compozițiile chimice ale aliajelor dentare optimizate Co-Cr-MP1 și Co-Cr-MP2.

Compoziția chimică a aliajelor dentare experimentale din sistemul Co-Cr-MP

Aliaj	Co	Cr	Mo	Si	W	Nb	Ru	Zr	Au	Ag
Co-Cr-MP1	50	24	6	1	-	4	1	12	-	2
Co-Cr-MP2	60	30	4	1	-	-	1	-	2	2
Co-Cr-MP3	60	30	4	1	-	-	1	-	4	-
Co-Cr-MP4	50	24	8	1	-	-	1	12	4	-

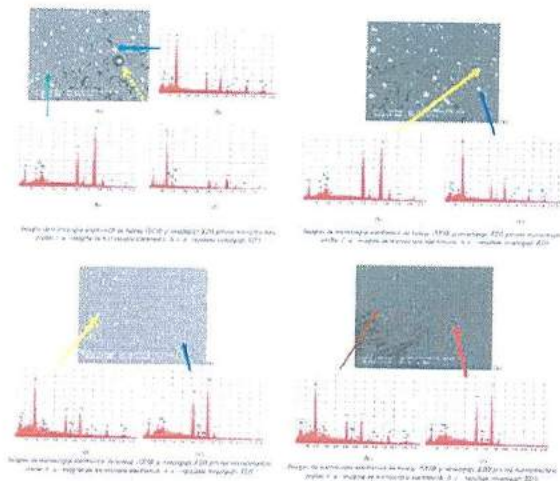
Determinarea compoziției elementale a aliajelor utilizate se poate efectua prin spectrometrie de emisie optică prin excitație cu emisie prin scânteiere electrică în argon (SDAR-OES) sau prin spectrometrie de raze X prin dispersie de energie (EDS).

Eșantioanele experimentale au fost investigate metalografic, pentru a urmări aspectele microstructurale ale noilor aliaje din sistemul Co-Cr-MP. Pentru acest lucru au fost prelevate probe din aliajele formate care au fost mai apoi pregătite metalografic. Pentru evidențierea structurii metalografice, probele din aliajele experimentale CoCrMP au fost atacate electrolitic cu o soluție de 94mL apă distilată + 4,5mL HNO₃ + 1,5mL HCl (3,5V c.c., 0,75A/cm², 20°C). Imaginile au fost obținute cu ajutorul unui microscop optic Olympus BX 51. În cazul aliajelor dentare experimentale, deosebit de complexe din punct de vedere compozițional și microstructural, se recomandă utilizarea microscopiei electronice de baleiaj SEM cuplată cu spectrometria de raze X prin dispersie de energie (EDS) pentru punerea în evidență a detaliilor microstructurale.



Aspecte din timpul elaborării aliajelor dentare experimentale

Pentru realizarea straturilor subțiri 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. Este de remarcat faptul că această tehnologie corespunde actualelor cerințe ecologice de protecție a mediului, deoarece nu implică utilizarea de substanțe chimice toxice și nu generează noxe. Straturile subțiri dezvoltate în cadrul proiectului sunt straturi de carbonitruri ale metalelor de tranziție (Ti, Cr sau combinații ale acestora, Si ca element de aliere). Astfel, natura catodului și a gazelor de lucru sunt stabilite prin condițiile inițiale impuse de natura straturilor de urmează a fi depuse. Pentru depunerea straturilor de TiCN s-a utilizat o tintă de Ti, pentru CrCN o tintă de Cr, iar pentru straturile TiSiCN și, respectiv, CrSiCN, o tintă 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).



Aspecte microstructurale obținute cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj cuplate cu spectrometrie de raze X prin dispersie de energie (EDS), corespunzător fiecărui aliaj experimental din sistemul Co-Cr-MP: a) CoCrMP1, b) CoCrMP2, c) CoCrMP3, d) CoCrMP4.

Având în vedere rezultatele obținute în etapele anterioare, a fost selectat și expertizat stratul TiSiCN. Acesta s-a dovedit a fi cel mai aderent la substrat și a prezentat cele mai bune proprietăți de duritate și rugozitate. De asemenea, din punct de vedere al rezistenței la coroziune, stratul TiSiCN de pe suprafața aliajelor dentare din sistemul Co-Cr-MP a prezentat o rezistență la coroziune superioară eșantioanelor experimentale neacoperite. Profilul de rugozitate al suprafeței straturilor corespunde cerințelor impuse.

Activitatea 3-3-5

Diseminarea rezultatelor. Workshop intermediar. Raport științific etapă.

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

Lucrări științifice publicate în reviste cotate ISI:

- Improvement of CoCr alloy characteristics by Ti-based carbonitride coatings used in orthopedic applications, M. Dinu, I. Pana, P. Scripca, I.G. Sandu, C. Vitelaru, A. Vladescu, Coatings, 10 (2020) 1-17, doi: 10.3390/coatings10050495;
- Effect of the processing parameters on surface, physico-chemical and mechanical features of bioceramics synthesized from abundant carp fish bones, A.Maidaniuc, F.Miculescu, R. Ciocoiu, T. M. Butte, I. Pasuk, G.E. Stan, S.I. Voicu, L.T. Ciocan, Ceramics International, Volume 46, Issue 8, Part A, 2020, Pages 10159-10171

Lucrări științifice prezentate la conferințe de prestigiu din domeniul proiectului

Completare pagina web

Participare întâlniri de lucru a consorțiului, workshop intermediar:

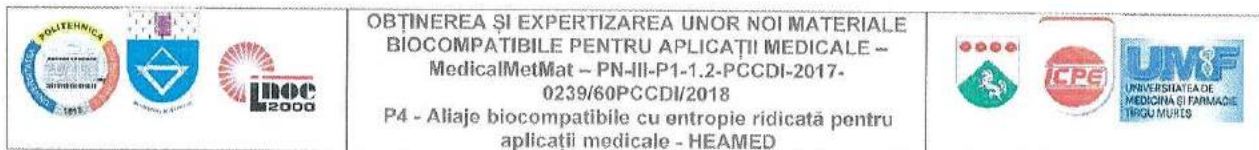
Cereri brevet

În această etapă au fost depuse două cereri de brevet.

- Patent Number(s):RO134132-A0 : Cobalt, chromium and noble metal containing alloy used for manufacturing metal-ceramic dental prostheses, comprises cobalt, chromium, silicon, ruthenium, zirconium and silver and is obtained by elaboration in electric arc furnace
- Patent Number(s):RO134131-A0 : Dental alloy of cobalt-chromium-molybdenum type used for making metal-ceramic dental prostheses, comprises cobalt, chromium, molybdenum, silicon, niobium, ruthenium, zirconium and silver and prepared by elaboration in electric arc furnace

Completare pagina web

În această etapă a fost actualizată pagina web a proiectului. <http://medicalmetmat.tuiasi.ro>.



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

**OPTIMIZAREA REȚETELOR DE ALIAJE CU ENTROPIE
RIDICATĂ BIOCOMATIBILE, REALIZAREA LOTURILOR
EXPERIMENTALE OPTIMIZATE, TESTAREA COMPLEXĂ
A ACESTORA. DISEMINAREA REZULTATELOR**

Etapa a III-a 2020

Rezumat Raport științific și tehnic

București, 2020

Activitatea 4.3.1. Optimizarea rețetelor cu entropie ridicată biocompatibile

Aliajele cu entropie ridicată (HEA) cu caracteristici compoziționale diferite date de elementele prezente în constituția lor au atras multă atenție, datorită proprietăților lor potențial interesante. Între timp, în această zonă sunt oferite oportunități vaste pentru noi compoziții și microstructuri, în special pentru aliajele complexe concentrate (CCA). Pe baza datelor culese și interpretate de cercetătorii de la UT Iași s-a considerat oportună îmbunătățirea compozițiilor chimice anterioare cu încă un element, de asemenea biocompatibil, și anume wolframul, în proporție de 0,2%at. Astfel noile șarje care se vor elabora vor avea următoarele compoziții chimice: **FeMoTaTiZr0.2W** și **MoNbTaTiZr0.2W**.

Compoziția procentuală proiectată pentru șarja **FeMoTaTiZr0.2W** a fost următoarea: Fe = 11 %; Mo = 18,87 %; Ta = 35,57 %; Ti = 9,43 %; Zr = 17,88 %; W = 7,23 %. Compoziția procentuală proiectată pentru șarja **MoNbTaTiZr0.2W** a fost următoarea: Mo = 17,59 %; Nb = 17,04 %; Ta = 33,16 %; Ti = 8,8 %; Zr = 16,67 %; W = 6,74 %.

Pe baza acestor valori, la Universitatea Politehnica din București, Laboratorul ERAMET, s-au obținut în instalația RAV ABJ 900 șarjele cu compoziția chimică proiectată.

Activitatea 4.3.2. Realizarea loturilor de aliaje cu entropie ridicată biocompatibile conform rețetelor optimizate

În laboratorul ERAMET al Facultății de Știința și Ingineria Materialelor al Universității Politehnica din București au fost obținute mai multe șarje din următoarele aliaje: **FeMoTaTiZr0.2W** – aprox. 60g fiecare (compoziția procentuală proiectată: Fe = 11 %; Mo = 18,87 %; Ta = 35,57 %; Ti = 9,43 %; Zr = 17,88 %; W = 7,23 %) și **MoNbTaTiZrW.0.2** aprox. 60g fiecare (compoziția procentuală proiectată: Mo = 17,59 %; Nb = 17,04 %; Ta = 33,16 %; Ti = 8,8 %; Zr = 16,67 %; W = 6,74 %)

Activitatea 4.3.3. Testarea caracteristicilor mecanice ale noilor aliaje cu entropie ridicată

Testele de duritate s-au efectuat pe suprafețe transversale ale probelor prelevate din mini-lingourile obținute în instalația de retopire cu arc electric în vid MRF ABJ 900 din Laboratorul ERAMET, Universitatea Politehnica din București.

Aliajele testate au suferit o durificare în urma sudării și lipirii, valoarea durității crescând cu circa 4%.

În timpul prelucrării termice la sudare și lipire s-au format compuși care au determinat modificarea durității (valorile coeficienților de variație sunt mai mari, deci și matricea metalică este neomogenă, cu faze mai dure prezente).

Temperatura mare atinsă la sudare (peste 1800°C), a determinat oxidarea puternică a suprafețelor probelor, ceea ce a determinat modificarea valorilor de duritate la nivelul suprafețelor exterioare comparativ cu cele determinate în volumul materialului.

Activitatea 4.3.4. Testarea comportării la sudare și lipire a noilor aliaje cu entropie ridicată biocompatibile

Testarea comportării la îmbinarea prin sudare și lipire a vizat analiza posibilității de utilizare a reperelor fabricate din aliajele experimentale pentru obținerea unor dispozitive medicale mai complexe, alcătuite din mai multe părți componente. Totodată, s-a urmărit studiul posibilităților de reparare prin sudare/lipire a unor piese cu defecte sau la care este necesară adăugarea unor componente noi. Aliajele biocompatibile din sistemul MoNbTaTiZr0.2W se comportă bine la sudare, dacă se utilizează procedee de sudare prin

topire în mediu de gaze inerte. Cu toate acestea, tendința mare de oxidare a acestor aliaje necesită utilizarea unor incinte pentru sudare, umplute cu gaz inert, deoarece în atmosfera ambiantă se formează un strat subțire de oxid pe suprafața pieselor sudate, care afectează integritatea mecanică a suprafețelor și modifică rezistența la coroziune.

Experimentul de sudare a demonstrat că aliajele sunt sudabile, dar cu precauții legate de protecția cu gaz inert ce trebuie asigurată la sudare. Ca material de adaos la sudare se poate utiliza același aliaj ca al pieselor experimentale sau care să aibă compoziția chimică similară. Cercetarile vor continua cu experimentări privind comportarea la sudarea prin difuzie, în mediu vidat sau în atmosferă inertă de Ar.

Comportarea la lipire a aliajelor experimentale a fost bună, realizându-se o aderență corespunzătoare a aliajului de brazare ales (aliaj Cu-Ag-Zn) pe suprafețele pieselor îmbinate.

Activitatea 4.3.5. Testarea cito-toxicității noilor aliaje cu entropie ridicată biocompatibile

În acest studiu, celulele stem mezenchimale izolate din țesut osos au fost cultivate *in vitro* în prezența aliajelor de FeMoTaTiZr 0.2W și MoNbTaTiZr 0.2W pentru evaluarea biocompatibilității, pentru utilizare ca biomateriale de implantologie. În paralel au fost efectuate teste de biocompatibilitate cu o linie celulară de fibroblaste umane.

Au fost evaluate viabilitatea și proliferarea celulară, adeziunea directă a celulelor și supraviețuirea pe suprafața aliajului și comportamentul celulelor și biomaterialelor în același mediu, în 2 momente: 5 zile și 10 zile.

Tehnica de microscopie în epifluorescență arată că celulele stem mezenchimale au aderat la suprafața aliajului, fiind necesară însă investigarea viitoare a aderenței și a morfologiei celulare cu markeri specifici, în microscopie confocală. Celulele stem mezenchimale au proliferat similar până la o confluență de 80-90% în 10 zile de analiză atât în godeuri control- în lipsa aliajului și în godeurile în care celulele au fost cultivate pe și în prezența aliajului. Prin aceeași tehnică de microscopie se observă proliferarea celulară până la confluență de 100% a liniei de fibroblaste umane, atât în proximitatea aliajului, cât și pe suprafața acestuia.

Testele de citotoxicitate prin determinarea activității LDH din mediile de cultură au arătat o activitate ușor crescută a LDH atât în godeurile control în care NHF au fost cultivate fără aliajul MoNbTaTiZr 0.2W, cât și în godeurile în care NHF au fost cultivate în prezența aliajului MoNbTaTiZr 0.2W, după 10 zile de cultură, deci creșterea activității LDH nu s-a datorat prezenței aliajului.

O activitate crescută a LDH există și în godeurile în care HDBMSC au fost cultivate în prezența aliajului MoNbTaTiZr 0.2W, după 10 zile de cultură, fiind însă mai mult decât dublul valorii activității LDH în godeurile control, în care HDBMSC au fost cultivate fără aliaj. Se pare deci, că există o ușoară reacție citotoxică față de HDBMSC, celule mai sensibile decât NHF.

În schimb, testele de citotoxicitate pentru aliajul FeMoTaTiZr 0.2W, au arătat creșteri mai pronunțate ale activității LDH după 10 zile în cultură, cu valori duble față de godeurile control în cazul NHF, cultivate în prezența eșantioanelor de aliaj FeMoTaTiZr 0.2W și valori de 3.7 ori mai mari față de godeurile godeurile control în cazul HDBMSC, cultivate în prezența eșantioanelor de aliaj FeMoTaTiZr 0.2W.

4.3.6. Testarea biocompatibilității in vivo a noilor aliaje cu entropie ridicată (FeMoTaTiZr, MoNbTaTiZr)

Noile materialele cu entropie ridicată au fost testate in vivo la șobolani Wistar prin implantare subcutanată în regiunea toracică laterală stângă și intraosoasă în creasta tibială la nivelul membrului posterior drept (Clinica de Chirurgie a USAMV Iași). De la cele trei loturi experimentale (M – lot martor, subîmpărțit în martor negativ – fără implant și martor pozitiv – cu implant de inox standard; LI cu implant HEA-I și LII cu implant HEA-2) s-au prelevat probe de sânge etapizat pentru a urmări reactivitatea inflamatorie (între momentul T0 –ziua implantului și momentul T4 – 3,5 luni postimplant), s-au efectuat examene imagistice radiologice și de CT (în momentele T2 – 2 luni postimplant și T4 – 3,5 luni postimplant) și s-au prelevat probe de țesut cutanat și osos pentru investigații histologice la momentul T3 al experimentului – 3 luni postimplant, urmărind biocompatibilitatea și osteointegrarea.

Examenele imagistice (radiografice și computer tomografice) au evidențiat aspectele caracteristice de formă, dimensiune, suprafețe ale implantului cu aspect radioopac de corp metalic și prezența zonelor de radiotransparență periimplant, la nivelul crestei tibiale în prima săptămână după implantare, ca urmare a pierderii de substanță osoasă. La două luni postimplant, radiologic s-a evidențiat calusarea canalului osos de implantare, iar tomografic îngroșarea corticalei osoase, fără demineralizare, la șobolanii din lotul LI (HEA-1), și o moderată tumefacție a țesutului subcutanat periimplant la șobolanii din lotul LII (HEA II). La 3,5 luni postimplant, creșterea grosimii corticalei osoase observată la lotul LI (HEA-1) este compatibilă cu reactivitatea osoasă.

Examenul histologic a relevat la șobolanii din lotul LI cu implant s.c. (HEA-1) o proliferare redusă a fibrelor de collagen periimplant, precum și a celulelor mezenchimale din vecinătate care se diferențiază în celule secretoare de glicozaminoglicani. Implantul s.c. la lotul LII (HEA-2) evidențiază modificări mult mai consistente, atât periimplant, cât și la distanță: o teacă conjunctivă mai groasă formată din fibre de collagen, celule conjunctive și acumulare de glicozaminoglicani la nivelul dermului, în plus, la unii indivizi s-a observat depunere de material bazofil care indică formarea de particule minerale și țesut osteoid. Implantul osos în creasta tibială la lotul LI (HEA-1) a indus modificări histologice compatibile cu procesul de osificare endocondrală, precum și formare de țesut osos nou, de tip trabecular. La lotul II cu implant osos (HEA-2), examenul histologic a relevat prezența osteoblastelor diferențiate din celule mezenchimale, cu osificare periimplant pe model membranos.

Examenul hematologic a evidențiat pe linia eritocitară diminuarea hematocritului în mod progresiv la ambele loturi cu implant HEA, spre deosebire de creșterea hematocritului la lotul martor negativ și diminuarea acestuia doar la momentul T1 (prima săptămână post-implant) la lotul martor pozitiv. Aceste modificări explică un posibil efect citopenic (direct asupra celulelor roșii sanguine sau prin supresie medulară), mai accentuat la LI față de LII, prin eliberare lentă a unora dintre compușii biomaterialelor analizate. Reactivitatea inflamatorie și a sistemului imunitar al șobolanilor a prezentat variații semnificative între loturile luate în studiu, de remarcat fiind diminuarea progresivă a numărului de leucocite totale circulante la toate loturile, scăderea față de momentul T0 fiind mai accentuată la lotul LI (cu 42 %), urmată de lotul L2 (cu 38 %) și de martor (cu 29 %). Modificarea raportului Nf/Lf, indicatorul principal al inflamației, a crescut după prima săptămână de la implantare la martor, dar s-a redus semnificativ la ambele loturi cu implant HEA, mai accentuat la lotul LII, apoi a revenit către valorile inițiale spre sfârșitul perioadei de implantare, ceea ce explică toleranță locală, cu reactivitate sistemică lentă, adaptativă.

Activitatea 4.3.7. Depunerea de straturi nano-structurate de hidroxiapatită dopată cu Zn și testarea caracteristicilor de aderență a depunerilor

În prezentul proiect de față, pentru realizarea straturilor s-a optat pentru metoda de pulverizare magnetron în regim RF. Condițiile de obținere a straturilor pe baza de hidroxiapatită (HAP) dopată cu Zn și nedopată au fost detaliate în etapa a II-a a prezentului proiect și anume: material catod: ZnO + hidroxiapatită; presiunea de lucru = $6,67 \times 10^{-1}$ Pa; atmosfera reactivă: Ar; debitul masic de Ar = $19 \text{ cm}^3/\text{min}$; RF puterea pe catodi: $P_{ZrO} = 75\text{W}$; $P_{\text{hidroxiapatita}} = 50\text{W}$; tensiunea de polarizare a substraturilor: -60V; temperatura substratului: 300°C. Aderența straturilor a fost evaluată prin metoda de zgâriere ("scratch test"). Metoda se bazează pe zgârirea stratului cu un vârf de diamant cu raza de curbura de 200 μm (penetrator Rockwell) cu o forță crescătoare. Urma de zgâriere este examinată prin microscopie optică, iar aderența este evaluată cantitativ prin valoarea sarcinii la care începe exfolierea stratului (forța normală critică L_c). Testele sunt efectuate conform standardului EN1071-3:2005.

Activitatea 4.3.8. Caracterizarea microstructurală a aliajelor de tip HEA, șarjele P15 și P16, după turnare

Coordonatorul UPB a elaborat și turnat în cuptorul electric cu arc noi loturi de aliaje din clasa *High Entropy Alloys*, pentru analiză microstructurală fiind transmise la ICPE-CA două probe, din două șarje diferite, codificate P15 și P16. Epruvetele utilizate pentru caracterizări au fost prelevate din aceste șarje, prin debitare prin electroeroziune. Suprafețele probelor au fost pregătite prin șlefuire pentru a fi plan paralele și avea luciu oglindă. Se poate observa că în stare turnată, aliajul P15 prezintă neomogenitate și chiar prezența porilor.

Analiza microcompozițională realizată prin intermediul spectroscopiei dispersive de energie permite aflarea diferiților constituenți ai aliajului, pentru ca prin cartografierea probei să se deducă modul în care sunt combinate elementele din acești constituenți.

Analizând hărțile compoziționale se poate constata că din punct de vedere compozițional, dendritele conțin: Ta: 47,3 - 48,5%; Mo: 18,7% - 20,1%; Nb: 10,2 - 11,8%; W: 11,1 - 13,7%; Ti: 3,5 - 4,1%; Zr: 2,8 - 2,9%; Fe: 0,5 - 1,4% și O: 1,2 - 1,3%, în timp ce regiunea interdendritică conține: Zr: 39,1 - 57,9%; Ta: 7,2 - 21,6%; Ti: 12,7 - 20%; Nb: 5,2 - 11,1%; Mo: 0,6 - 5,6%; W: 0,1 - 6,5% și O: 1,1 - 2,6%, iar concentrația Fe variază în regiunea interdendritică, unele zone fiind mai bogate în Fe: 15,5 - 18,5% (spectrele 1 și 3), în timp ce altele sunt mai sărace în Fe: 1,7 - 2,7%.

La o mărire mai mare (de 5000 de ori) a zonei analizate din punct de vedere compozițional, se pot observa mai bine aceste diferențe de ordin compozițional în regiunea interdendritică.

Dendritele sunt formate majoritar din Ta, W și Mo (figurile 59 - 61), iar regiunea interdendritică este formată din Zr, Fe și Ti. Este, de asemenea evident, că în regiunea interdendritică există două faze, marcate cu nuanțe diferite în imaginea EDS stratificată a probei de aliaj P16 în stare turnată. Oxigenul este prezent atât în dendrite, cât și în regiunea interdendritică.

Activitatea 4.3.9. Diseminarea rezultatelor – UPB

- I. GEANTA VICTOR, VOICULESCU IONELIA, COTRUT MIHAI COSMIN, VRANCEANU MARIA DIANA, VASILE ION MIHAI, MIRZA ROSCA JULIA CLAUDIA, Effect of Al on corrosion behavior in 3.5%NaCl solution of $Al_xCoCrFeNi$

- high entropy alloys, în evaluare la IJERA, Trans Tech Publications Ltd., Kapellweg 8, CH-8806, Baech, Switzerland.
2. VICTOR GEANTA, IONELIA VOICULESCU*, STEFAN TUDORAN, Effects of Fe and Mn on Microstructure and Microhardness of Titanium Alloys, *Rev. Chim.*, 71 (4), 2020, 87-94, <https://revistadechimie.ro>, <https://doi.org/10.37358/Rev.Chim.1949>.
 3. Hydroxyapatite surfaces functionalized with a self-assembling peptide: XPS, RAIRS and NEXAFS study, V. Secchi, S. Franchi, M. Dettin, A. Zamuner, K. Beranova, A. Vladescu, C. Battocchio, V. Graziani, L. Tortora, G. Iucci, *Nanomaterials* 10 (2020) 1-14, doi: 10.3390/nano10061151.
 4. Volumul Conferinței "OPTOELECTRONICS FOR POWERFUL ECONOMY", 20-23 October 2020, Magurele, Romania – online. Biocompatible coatings used in the field of medicine, A. Vladescu, M. Surmeneva, C.M. Cotrut, R. Surmenev, E. Ungureanu, L.R. Constantin, M. Dinu, V. Braic.
 5. Biodegradable coatings with controllable degradability, A. Vladescu, I. Pana, C. Vitelaru, International Chemical Engineering and Material Symposium, SICHEM 2020, 17-18 September 2020, Romania - **oral presentation**
 6. Biocompatible coatings used in the field of medicine, A. Vladescu, M. Surmeneva, C.M. Cotrut, R. Surmenev, E. Ungureanu, L.R. Constantin, M. Dinu, V. Braic, Conference OPTOELECTRONICS FOR POWERFUL ECONOMY, 20-23 October 2020, Magurele, Romania - oral presentation.

Proiect component Pr. 5 „Cresterea biocompatibilitatii si a osteointegrării implanturilor metalice prin acoperiri si sisteme de aerosoli – SOLION”, ETAPA a III-a, perioada 01.01.2020 – 31.12.2020

Titlul etapei *Cresterea biocompatibilitatii si a osteointegrării implanturilor metalice*

➤ **Activitatea 1 (A.3.26) Sisteme endogene si exogene folosite în practica biocompatibilizării si osteointegrării implanturilor metalice**

Sistemele endogene de crestere a compatibilitatii cuprind, in primul rand, realizarea de straturi subtiri prin tehnicile studiate in proiect, iar osteointegrarea creste prin realizarea depunerilor de hidroxiapatita. In acest domeniu, edificator devine studiul relatiei dintre raspunsul electrochimic complex al suprafetei si biocompatibilitatea sa si legatura acestor caracteristici cu adsorbtia biologica specifica. Proiectul, in integralitatea sa, prin depunerile specific realizate pe diverse materiale de implant, urmareste optimizarea suprafetei materialelor de implant.

Din punct de vedere a caracterizării electrochimice va trebui sa se urmareasca o crestere a pasivării spontane si o accentuare a comportamentului ohmic in urma tratamentelor si realizării straturilor subtiri pe materialele de baza pentru implant luate in studiu. Procesul de osteointegrare trebuie sa urmareasca o densitate minerala superioara si cresterea cantitatii de tesut osos.

Testele au fost efectuate la temperatura organismului uman ($37 \pm 0,5^\circ\text{C}$) cu ajutorul unei bai cu incalzire si recirculare model CW-05G produsa de Jeio Tech. Testele s-au efectuat utilizand SBF (compozitie chimica: 8,035 g/L NaCl, 0,355 g/L NaHCO_3 , 0,225 g/L KCl, 0,231 g/L $\text{K}_2\text{HPO}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$, 0,311 g/L $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 39 mL 1M-HCl, 0,292 g/L CaCl_2 , 0,072 g/L Na_2SO_4 , 6,188 g/L Tris) ca electrolit.

Sistemul endogen propus, pentru cresterea biocompatibilizării si osteointegrării implanturilor metalice, este cel al realizării depunerilor de hidroxiapatita ce are in atentie doparea straturilor cu elemente bioactive (Mg) si antibacteriene (Ag) cu o concentratie de maxim 1,5 mM, cu o uniformitate ridicata. Depasirea acestei concentratii duce la formarea unui strat poros, discontinuu, cu defecte. Adaugarea argintului in sistemul de depunere a dus la micșorarea dimensiunilor straturilor (subtiere). In toate cazurile, cristalele obtinute au o dezvoltare perpendiculara pe suprafata substratului.

Din analizele EDS rezulta ca acoperirile prezinta un raport stoichiometric apropiat de cel al **osului natural de 1,67** si anume de 1,59 in cazul H si H-Mg1 si de 1,56 in cazul H-Mg1.5, in timp ce **pentru H-Ag este de 1,63**. Grosimea straturilor variaza intre 10 si 13 μm . In practica medicala, pe aliajele biomedicale, este indicat sa avem o grosime cat mai mica a stratului depus, dar o uniformitate morfologica, pentru a nu afecta dimensional si a conferi proprietati chimico-structurale constante.

Ca sistem exogen de crestere a compatibilitatii si osteointegrării, terapia cu aerosoli salini reprezinta o solutie viabila, la indemana. Intrucat aerosolii salini activeaza la nivel membranar schimbul ionic si permeabilizarea tesuturilor, procesul de osteointegrare este accelerat. Proiectul isi propune si un studiu al influentei aerosolilor salini asupra aliajelor de implant, pe care s-au realizat depuneri, prin scufundare in saliva artificiala SBF, urmarindu-se modificari ale comportamentului electrochimic, daca exista modificari ale valorilor densitatii curentului de coroziune sau rezistenta la polarizare fata de sistemele initiale.

➤ **Activitatea 2 (A.3.27) Sisteme de control a evolutiei comportarii implanturilor metalice**

Pentru evaluarea evolutiei comportarii implanturilor metalice in timp pe care s-au realizat depuneri, se propune un sistem camera climatica cu generare de aerosoli salini, cu

parametri variabili, care sa permita cresterea temperaturii, umiditatii si concentratiei de aerosoli la care sunt supuse sistemele de depunere realizate. Cresterea acestor parametri va permite o accelerare a proceselor fizico-chimice la nivelul interfetelor, care sa simuleze comportamentul in timp a probelor analizate. Se vor urmari parametrii procesului de coroziune, pentru a determina gradul de influenta a mediilor terapeutice saline asupra comportamentului electrochimic al probelor obtinute. Pentru acest lucru se propune urmatorul protocol de cercetare, care sa urmareasca urmatoarele date experimentale.

- **Activitatea 3 (A.3.28) Depuneri experimentale de straturi subtiri nanocomposite binare, ternare sau cuaternare pe baza de carbon (nc-MeC – unde Me= Ti, Zr, Nb, Hf sau combinatii ale acestora) prin tehnologia de evaporare cu arc catodic pe materialele metalice de implant obtinute**

Asa cum a mai fost mentionat si in etapele precedente, pentru realizarea straturilor subțiri dezvoltate în prezentul proiect, a fost aleasă metoda de depunere cu arc catodic în atmosferă reactivă, care a fost descrisă în detaliu în etapele I și II. Straturile subțiri dezvoltate în cadrul proiectului sunt straturi de carburi ale metalelor de tranziție (Ti, Zr, Nb sau combinatii ale acestora). In etapa a II-a au fost obtinute si analizate straturile de TiC, ZrC și TiNbC, iar rezultatele au fost publicate in articolul: In vitro corrosion and tribocorrosion performance of biocompatible carbide coatings, I. Pana, A. Vladescu, L.R. Constantin, I.G. Sandu, M. Dinu, C.M. Cotrut, Coatings 10 (2020) 1-16, doi: 10.3390/coatings10070654. In prezenta etapa, au fost alese pentru analiza straturile de tipul TiZrC, TiZrNbC. Pentru depunerea straturilor s-au utilizat câte o țintă confecționată din Ti (catod 1), Zr (catod 2) și, respectiv, Nb (catod 3). În vederea asigurării unei cât mai bune aderențe la substrat a straturilor, probele au fost bombardate cu ioni de Ar⁺ (850 V, 10 minute).

- **Activitatea 4 (A.3.29) Depuneri experimentale de straturi de hidroxiapatita (HAp) nedopata si dopata cu Ag si/sau Mg prin tehnici electrochimice**

Depunerile straturilor de HAp nedopata și dopata cu Ag și/sau Mg prin tehnici asistate electrochimic galvanostatice din solutii apoase pe substrat metalic au fost realizate in Laboratorul de Electrochimie și Funcționalizare a Suprafetelor din cadrul Facultatii Stiinta si Ingineria Materialelor (SIM-UPB). Acoperirile de fosfati de calciu pe substrat metalic au fost realizate intr-o celula electrochimica standard cu trei electrozi: substrat metalic - electrod de lucru (WE), placuta Pt - electrodul auxiliar (AE), si un electrod de calomel (SCE) – electrod de referinta (RE).

Depunerea asistata electrochimic a fost realizata cu ajutorul unui potentiostat/galvanostat (PARSTAT MC, PMC 2000, Princeton Applied Research –Ametek), utilizand tehnica galvanostatica. In Tabelele 1 și 2 sunt prezentate codificarile probelor, compozitia chimica a electrolitului și parametri electrochimici utilizati pentru acoperirile de HAp. Raportul molar initial Ca/P este de 1,67, acesta fiind specific hidroxiapatitei stoichiometrice. In cazul HAp dopata raportul va fi de forma (Ca+M)/P = 1,67 unde M = Mg și/sau Ag, intrucat elementele de dopare utilizate substituie Ca din structura HAp.

Tabel 1. Compozitia electrolitului utilizat in acoperirile electrochimice

Tip acoperire	HAp simpla	HAp dopata cu Ag	HAp dopata cu Mg
Codificare	HAp	Ag-HAp	Mg-HAp
Ca(NO ₃) ₂ * 4H ₂ O	10,5 mM	10,475 mM	9,45 mM
NH ₄ H ₂ PO ₄	6,25 mM		
AgNO ₃	-	0,025 mM	-
Mg(NO ₃) ₂ * 6H ₂ O	-	-	1,05 mM

Compozitie chimica electrolit				
pH	~ 5 (ajustat cu solutie 1 M NaOH)			
Raport (Ca+M)/P	1,67	1,67	1,67	1,67

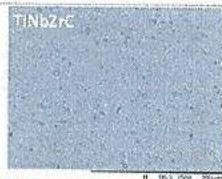
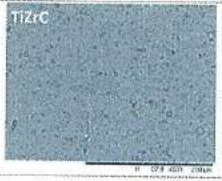
Tabel 2. Conditiiile experimentale utilizate pentru depunerile electrochimice

Depunere electrochimica galvanostatica	densitate de curent aplicata	- 0,85 mA/cm ²
	timp depunere	20 min.
	temperatura	75 °C

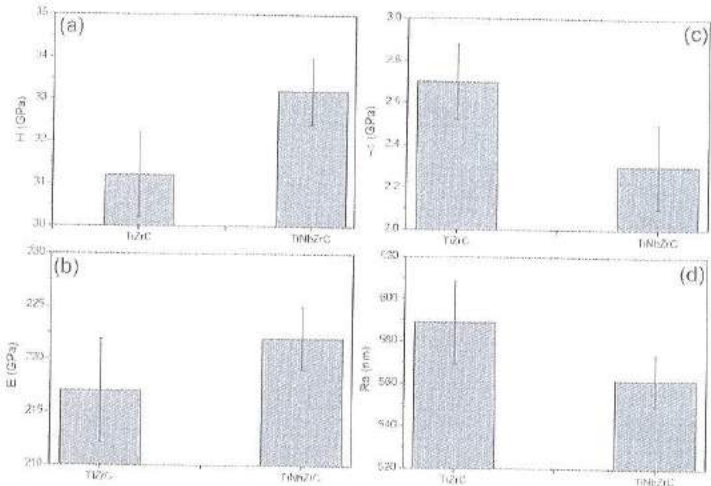
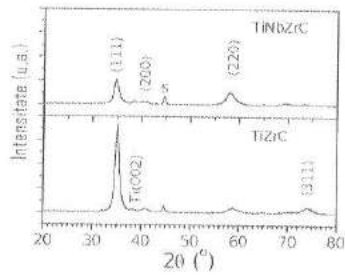
Acoperirile pe baza de HAp nedopata si dopata au fost caracterizate prin metode moderne si avansate de investigare, in colaborare cu partenerii din acest proiect, dupa cum urmeaza: microscopie electronica de baleiaj cuplata cu spectroscopie cu dispersie dupa energie (Table Top Phenom ProX, Phenom World), difractie de raze X (SmartLab, Rigaku), profilometrie de contact (Dektak 150), aderența utilizand testul cu banda adeziva (kit de testare aderența Elcometer 107) si teste electrochimice (polarizare liniara, Potentiostat/Galvanostat/EIS Parstat 4000).

➤ **Activitatea 5 (A.3.30) Caracterizarea in laborator a straturilor subtiri de nanocompozite si hidroxiapatita dezvoltate -Straturi subtiri nanocompozite**

Tabel 1. Compozitia elementala obtinuta prin analize EDS

SEM	Strat	Compozitia elementala (%at.)						C/Σmetale
		Ti	Zr	Nb	Si	C	O	
	TiNbZrC	34.4	8.8	5.6	-	49.1	2.1	1.01
	TiZrC	38.8	8.8	-	3.9	45.7	2.8	0.96

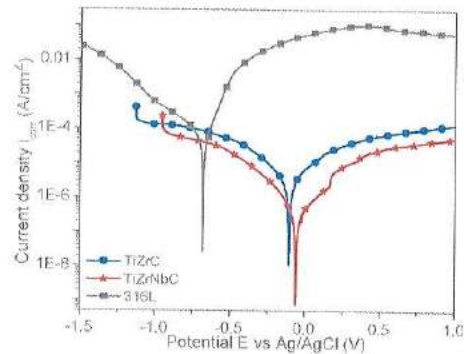
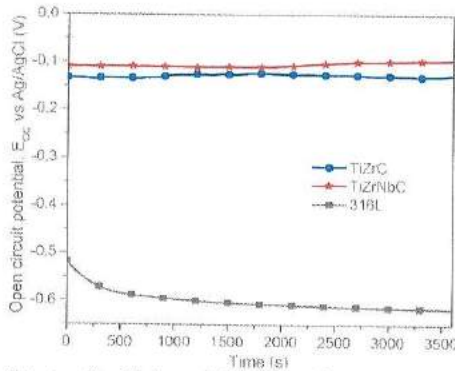
Se observa ca in toate straturile s-au format solutii solide, cristalizate intr-o retea cubica cu fete centrate (cfc). In ceea ce priveste orientarea preferentiala a depunerilor, in cazul straturilor analizate s-a intregitrat o puternica orientare dupa planul (111).



Proprietatile mecanice (rugozitate R_a , duritate H , modului de elasticitate E si tensiunile interne in strat σ)

Parametrii de coroziune

Proba	$E_{r=0}$ [mV]	i_{cor} [$\mu A/cm^2$]	R_p [k Ω]
316L	-620	78.9	479
TiZrC	-98	5.98	16965
TiZrNbC	-45	1.89	24379

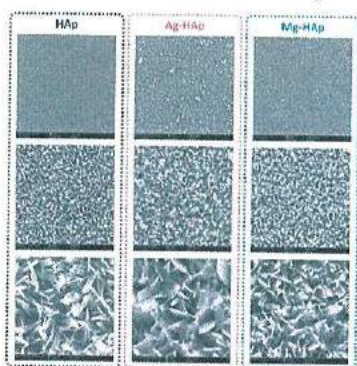


Straturile HAp - Morfologie

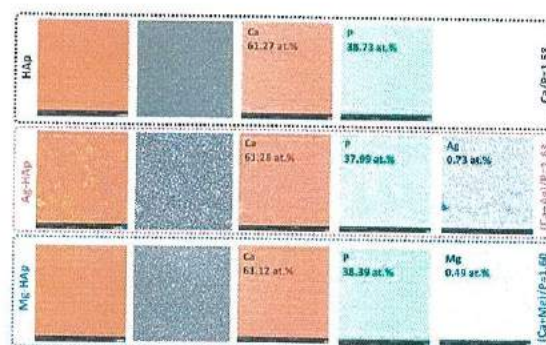
Imaginile SEM au evidentiat faptul ca acoperirile de HAp sunt constituite din cristale cu aspect de panglica foarte subtiri, lungi si late, de grosimi nanometrice, crescute perpendicular pe suprafata substratului. Morfologie similara poate fi observata si in cazul acoperirilor dopate cu Mg sau Ag.

Cu toate acestea, pot fi observate mici modificari ale dimensiunii cristalelor dupa cum urmeaza: adaugarea de Ag duce la cresterea dimensiunii panglicilor acestea fiind usor mai late in timp ce la adaugarea Mg, morfologia pare neschimbata. Compozitia elementala si distributia elementelor pentru acoperirile bioactive pe baza de HAp nedopata si dopata este prezentata in Fig. 2 si a fost determinata prin spectroscopie de raze X cu dispersie dupa energie (EDS) utilizand un spectrometru EDS cuplat la microscopul electronic de baleiaj Phenom PRO X.

Distributia principalelor elemente ale acoperirilor pe baza de HAp nedopata si dopata (Ca, P, Mg si Ag). Dupa cum poate fi observat, toate elementele sunt uniform distribuite pe intreaga suprafata investigata indiferent de tipul de acoperire.



Imagini SEM ale acoperirilor la diferite puteri de marire



Compoziție chimică elementară

Concluzii

În urma obținerii și caracterizării straturilor de hidroxiapatita nedopată și dopată cu elemente bioactive (Mg) sau antibacteriene (Ag) următoarele concluzii pot fi enunțate:

- din punct de vedere morfologic, acoperirile obținute prezintă un aspect sub formă de panglici atât în cazul acoperirilor de HAp nedopată cât și în cazul HAp dopată cu Mg sau Ag; adăugarea Ag în HAp duce la ușoare modificări ale morfologiei acoperirilor, fiind observată o ușoară creștere a dimensiunilor panglicilor în timp ce după adăugarea Mg nu a dus la modificări majore a HAp; de asemenea a fost observat că direcția preferențială de dezvoltare a cristalelor de hidroxiapatita este cea perpendiculară pe suprafața substratului indiferent de tipul de acoperire; analizele EDS au evidențiat că acoperirile prezintă un raport stoechiometric apropiat de cel al osului natural de 1,67 și anume de 1,58 în cazul HAp; odată cu adăugarea elementelor de dopare a fost observată o ușoară creștere a raportului către 1,60 în cazul dopării cu Mg și de 1,63 în cazul dopării cu Ag; parametri de rețea de la XRD și modificarea dimensiunii de cristalit indică faptul că doparea a fost realizată cu succes în structura HAp; de asemenea, acoperirile obținute prezintă o bună cristalinitate care scade ușor după adăugarea elementelor de dopare; din punct de vedere al rugozității se poate spune că adăugarea elementelor de dopare a dus la creșterea rugozității, cea mai mică valoare fiind înregistrată de proba HAp (~ 400 nm), în timp ce acoperirile dopate cu Mg sau Ag deși prezintă valori apropiate, de ~ 588 și 570 nm, acestea sunt ușor mai mari, comparativ cu cea a HAp nedopată; din punct de vedere al grosimii de strat, acoperirile înregistrează valori ce variază între 11 μm (HAp și Mg-HAp) și 12 μm (Ag-HAp); aderența HAp la substrat a fost îmbunătățită prin adăugarea elementelor de dopare; măsurătorile electrochimice au evidențiat că proba HAp se remarcă datorită celei mai mici valori a densității curentului de coroziune iar proba Mg-HAp pentru cea mai mare rezistență la polarizare;

Activitatea 6 (A.3.31) Rolul și modul de acțiune (impactul) al aerosolilor în biocompatibilizarea și osteointegrarea materialelor pentru implant pe care s-au realizat depuneri Pentru a determina rolul și modul de acțiune (impactul) al aerosolilor în biocompatibilizarea și osteointegrarea materialelor pentru implant pe care s-au realizat depuneri, echipa de cercetare a propus urmărirea parametrilor procesului de coroziune, pentru a determina gradul de influență a mediilor terapeutice salină asupra comportamentului electrochimic al probelor obținute. Acestea au fost scufundate în SBF, în medii controlate, tip camera climatică, în prezența celor 3 tipuri de aerosoli propuși, cu densitățile optime stabilite în etapele anterioare

din proiect, apoi s-au facut masuratori ale compartamentului electrochimic care au fost comparate cu rezultatele deja obtinute. In urma rezultatelor obtinute se observa ca aerosolii salini au o influenta nesemnificativa asupra comportamentului electrochimic al materialelor de implant studiate in sistem in vitro. Asta inseamna ca o expunere indelungata in mediul salin nu influenteaza comportamentul aliajelor de implant, dar in sistem in vivo se asteapta o activare la nivel de tesut a transferului ionic si realizarea unei restructurari la nivel osos si de tesut.

Diseminare rezultate

Cerere brevet

1. Cerere nr. A/00120/04.03.2020. *Materiale sub forma de straturi subtiri nanostructurate utilizabile in industrie si/sau medicina*. Alina Vladescu, Anca C.Parau, Catalin Vitelaru, Iulian Pana, Lidia R.Constantin

Lucrari ISI

1. In vitro corrosion and tribocorrosion performance of biocompatible carbide coatings, I. Pana, A. Vladescu, L.R. Constantin, I.G. Sandu, M. Dinu, C.M. Cotrut, *Coatings* 10 (2020) 1-16, doi: 10.3390/coatings10070654
2. Tribological properties of alloyed TiSi-stainless steel carbide coatings deposited by reactive cathodic arc method, M Braic, A. Vladescu, A. Parau, C.I. Pruncu, V. Braic, 460-461 *Wear* (2020) 1-10, doi: 10.1016/j.wear.2020.203456

Lucrari BDI

1. *THE IMPACT OF SALINE AEROSOLS ON STUDENTS PHYSICAL PERFORMANCE*, 2020, *ACTA GEOBALCANICA*, 6-2, 2020, pp. 65-73. doi.org/10.18509/AGB.2020.07. Mihaela-Orlanda Antonovici, Ion Sandu, Viorica Vasilache, Andrei Victor Sandu, Ioan Gabriel Sandu, Cristina Carmen Stangu

Conferinte

1. Nanostructured thin films used in industrial applications and/or medicine, A. Vlădescu, A. C. Pârău, C. Vițelaru, I. Pană, L. R.Constantin, THE 24th International Exhibition of Inventions Inventica - INVENTICA 2020, 29 -31 iulie 2020, Iasi, Romania – **poster**
2. Nanostructured thin films used in industrial applications and/or medicine, A. Vlădescu, A. C. Pârău, C. Vițelaru, I. Pană, L. R.Constantin, Salonul Internațional de Invenții și Inovații „TRAIAN VUIA” Timișoara , ediția a VI -a, 13-15 octombrie 2020, Timișoara, ONLINE – **poster**
3. Reactive cathodic arc deposition of protective biocompatible carbide coatings used for medical applications, I.Pana, L.R. Constantin, I.G. Sandu, M. Dinu, C.M. Cotrut, A.Vladescu, 7th Global Conference on Polymer and Composite Materials (PCM 2020), 1 -4 November 2020, China, Online - **oral presentation**
4. Relații între mediul ambiant cu aerosoli salini și prevenția bolilor pulmonare EUROINVENT INTERNATIONAL WORKSHOP, Scientific, Technological and Innovative Research in Current European Context, 12th Edition, 2020, *Mihaela Orlanda ANTONOVICI (MUNTEANU)*, *Ion SANDU*, *Viorica VASILACHE*, *Ioan Gabriel SANDU*, *Cristina Carmen STINGU (PALICI)*

Premii

1. **Diploma of Achievement – Medal Inventica 2020** for patent application no. A/00120/04.03.2020, Nanostructured thin films used in industrial applications and/or medicine, A. Vlădescu, A. C. Pârău, C. Vițelaru, I. Pană, L. R.Constantin, THE 24th International Exhibition of Inventions Inventica - INVENTICA 2020, 29 -31 iulie 2020, Iasi, Romania

2. **Medalia de aur, 2020** for patent application no. A/00120/ 04.03.2020, Nanostructured thin films used in industrial applications and/or medicine, A. Vlădescu, A. C. Pârău, C. Vițelaru, I. Pană, L. R.Constantin, Salonul Internațional de Invenții și Inovații „TRAIAN VUIA” Timișoara , ediția a VI -a, 13-15 octombrie 2020, Timișoara, ONLINE

Data: 08. ~~XII~~. 2020

DIRECTOR
Proiect Complex 60PCCDI-2018
Prof. univ. dr. ing.
Cornelia Munteanu
