

Ministerul Educației Naționale

**Unitatea Executivă pentru Finanțarea Învățământului Superior, a
Cercetării, Dezvoltării și Inovării**

Programul ERANET

Contract nr. 7-084 / 2014

Titlul proiectului:

**Straturi de carbon dopate cu Ag/Si pentru aplicații biomedicale –
CARLA**

Etapa 1/2014

Raportul științific și tehnic în extenso

- 1. Studiul implanturilor dentare și a depunerilor de straturi bioactive**
- 2. Execuția modelelor experimentale**

Contractor:

S.C. TEHNOMED IMPEX CO S.A. BUCUREȘTI

Director de proiect:

.l.dr.med. Ion Alexandru POPOVICI

Decembrie 2014



S.C. TEHNOMED IMPEX CO S.A.

os. Pantelimon nr. 1, Sector 2, Bucure ti, Telefon: 021.253.28.40, Fax: 021.253.28.41
Cod Unic de Înregistrare: RO 14018172; Nr. Registrul Comer ului: J40/6402/29.06.2001
BCR Sector 2; Cod IBAN: RO70RNCB0073049492180001,
Trezoreria Sector 2, Cod IBAN: RO30TREZ7025069XXX006097

RAPORTUL TIIN IFIC I TEHNIC IN EXTENSO

CUPRINS

	Pag.
1. Obiectivele generale	4
2. Obiectivele etapei de execu ie	4
3. Prezentarea pe scurt a proiectului	5
4. Rezumatul fazei	5
5. Studiul implanturilor dentare i a depunerilor de straturi bioactive	6
5.1. Introducere	6
5.2. Stadiul actual al cuno tin elor în domeniu i justificarea temei proiectului	7
5.3. Studiul biomaterialelor utilizate în construc ia implanturilor dentare	8
5.3.1. Date generale	8
5.3.2. Avantajele biologice ale titanului	9
5.3.3. Reac ii la interfa a esut biologic-implant	10
5.3.4. Biomaterialele i reac iile lor cu mediul biologic	12
6. Studiul formelor diverse de implanturi utilizate în prezentul proiect	17
6.1. Implanturile TEHNOMED din titan	17
6.2. Implanturi modele experimentale	20
7. Studiul tehnologiilor de prelucrare a titanului pentru implanturi dentare	21
7.1. Materiale standardizate pentru implanturi chirurgicale	21
7.2. Titanul i aliajele de titan	21
7.3. Prelucrarea titanului i aliajelor de titan	25
7.3.1. Topirea i turnarea titanului i aliajelor de titan	26
7.3.2. Prelucrarea prin a chiere a titanului	29
8. Descrierea metodei de depunere PLD utilizat pentru varia ia raportului Ag/Si în straturile pe baz de carbon	30
8.1. Generalit i	30
8.2. Procedura experimental utilizat	32
9. Decontaminarea i sterilizarea implanturilor	33
10. Execu ia modelelor experimentale	35
10.1. Tipuri de implanturi dentare i elemente componente	35
10.2. Construc ia implanturilor dentare	35
10.3. Descrierea procesului de fabrica ie a modelelor experimentale	40
11. Concluzii	41
12. Bibliografie	43
Anexa 1: Sorin Mihai CROITORU, Ion N. MIHAILESCU, Ion Alexandru POPOVICI, <i>Materials and technologies used in present dental implants manufacturing</i> , In: Proceedings in Manufacturing Systems, Volume 9, Issue 1, 2014, ISSN 2067-9238, pp. 47–52	46

1. OBIECTIVELE GENERALE

Obiectivul general al proiectului 7-084-2014, cu acronimul CarLa, este să dezvolte noi materiale bioactive pentru acoperirea implanturilor umane. Noile materiale studiate sunt straturi submicronice (nanometrice) superficiale de carbon, dopate cu combinații de Ag și Si. Acțiunea sinergică a straturilor de carbon și a elementelor dopate se estimează că va duce la o creștere a biocompatibilității acestor materiale, la o eliberare optimă de ioni ce cresc rezistența antimicrobiană și antiinfecțioasă și la osteointegrarea mai rapidă a implantului având aceste straturi superficiale, cu impact deosebit asupra ridicării calității vieții.

Obiectivele consorțiului de parteneri români, TEHNOMED IMPEX CO SA și INFLPR, în cadrul proiectului ERANET, cu acronimul CarLa sunt:

1. Creșterea capacității de inovare, dezvoltare tehnologică și asimilarea în producție a rezultatelor cercetării, în vederea îmbunătățirii competitivității economiei naționale și a creșterii calității vieții, cu impact deosebit la nivel național;
2. Implementarea tehnologiei laser pulsate avansate în obținerea unei noi generații de structuri biocompatibile și biofuncționale pentru acoperirea implanturilor medicale;
3. Realizarea proiectului tehnic și a tehnologiei de execuție a sistemului de implanturi dentare de titan.

Din punct de vedere cronologic, obiectivele proiectului național se sincronizează cu cercetările desfășurate de partenerii din Polonia, în rețeaua ERANET.

Pentru realizarea obiectivelor descrise mai sus se are în vedere o abordare interdisciplinară care să folosească în mod eficient experiența partenerilor și relațiile de colaborare dintre aceștia.

Coordonatorul proiectului 7-084/2014, TEHNOMED IMPEX CO S.A., are următoarea contribuție în proiectul ERANET, cu acronimul CarLa: proiectarea și realizarea practică a sistemului de implanturi dentare din titan, acoperite cu straturi submicronice de carbon dopat cu combinații de Ag/Si, în diversele variante propuse și studiate de INFLPR, cu scopul principal de îmbunătățirea integrării osoase a acestora. Este de menționat faptul că societatea dispune de personal de execuție cu înaltă calificare și personal tehnic cu o vastă experiență în cercetarea, proiectarea și execuția dispozitivelor medicale, experiență acumulată în mai mult de 20 de ani de activitate în domeniu, în cadrul unor institute de cercetare de profil. Personalul tehnic este atestat de către Ministerul Sănătății, iar toate produsele pe care le execută se bazează pe cercetări proprii, finalizate cu brevete înregistrate la OSIM și sunt certificate de către Ministerul Sănătății.

Partenerul român, INFLPR, are următoarea contribuție în proiectul ERANET, cu acronimul CarLa: obținerea prin depunere laser pulsată a structurilor pe bază de carbon dopat cu Ag/Si, cu calități biomimetice. Structurile obținute vor fi analizate compozițional, morfologic, biochimic și biologic prin diferite tehnici de investigare complementare. Tehnica depunerii laser pulsate (PLD) oferă posibilitatea obținerii de filme policristaline de înaltă calitate, cu o dimensiune redusă a cristalitelor și cu o bună omogenitate. Metoda permite o ajustare fină a proprietăților structurilor prin controlul parametrilor experimentali.

2. OBIECTIVELE ETAPEI DE EXECUȚIE

Obiectivele prezentei etape de execuție sunt reflectate de activitățile prevăzute în planul de realizare. Astfel, s-a considerat necesar să fie aprofundate următoarele subiecte:

- Studiul materialelor utilizate în construcția implanturilor dentare;
- Studiul formelor diverse de implanturi utilizate în prezentul proiect;
- Studiul tehnologiilor de prelucrare a titanului pentru implanturi dentare;
- Descrierea metodei de depunere PLD utilizată (Matrix Pulsed Laser Deposition) și studiul proprietăților mecanice ale straturilor pe bază de carbon în funcție de raportul Ag/Si;
- Execuția modelelor experimentale.

3. PREZENTAREA PE SCURT A PROIECTULUI

Acest proiect inovativ de cercetare-dezvoltare este dedicat tehnologiilor de acoperire a implanturilor umane cu straturi antibacteriene și osteoinductive. În mod special, proiectul CarLa se dezvoltă în domeniul științei și ingineriei materialelor, respectiv proiectarea straturilor superficiale de carbon dopate cu Ag/Si și utilizarea nanotehnologiilor în procesele de fabricație a acestor acoperiri.

În afara aspectelor tehnologice, proiectul constă și în caracterizarea și estimarea proprietăților mecanice ale acestor straturi superficiale. Se prevede ca partenerii industriali (IMM) din consorțiul internațional România-Polonia să valorifice rezultatele cercetărilor și a testelor biologice, ceea ce conferă un caracter multidisciplinar proiectului.

Rezultatele preconizate ale proiectului CarLa sunt realizarea straturilor de carbon dopate cu Ag/Si, verificarea lor din punct de vedere mecanic, evaluarea biologică și testarea în condiții industriale în scopul introducerii pe piață a unui produs nou, cu proprietăți îmbunătățite de osteointegrare, antimicrobiene și mecanice. Este de așteptat ca rezultatele proiectului CarLa să aducă beneficii industriei și societății Europene, prin obținerea unor materiale care oferă o vindecare mai rapidă a pacienților și un risc mai mic de infecție în timpul și după implantare.

Datorită noilor tehnologii studiate în prezentul proiect se prevede o deschidere a piețelor de implanturi (dentare-România și ortopedice-Polonia) către partenerii IMM din consorțiul internațional al proiectului.

4. REZUMATUL FAZEI

Realizarea prezentei etape a contractului de finanțare nr. 7-084/2014 din cadrul programului ERANET s-a făcut în concordanță cu scopul proiectului și cu planul de realizare al acestuia, în condițiile stabilite de comun acord cu autoritatea contractantă și cu partenerii contractorului.

Etapă a fost realizată și finalizată prin prezentul raport științific și tehnic, conținând un raport de cercetare (Studiul biomaterialelor utilizate în construcția implanturilor dentare, Studiul formelor diverse de implanturi utilizate în prezentul proiect, Studiul tehnologiilor de prelucrare a titanului pentru implanturi dentare și Descrierea metodei de depunere PLD utilizată pentru variația raportului Ag/Si în straturile pe bază de carbon) și un proiect de execuție (Execuția modelelor experimentale).

Au fost proiectate și executate două loturi de modele experimentale de implanturi disc din titan nealiat, care au fost acoperite de partenerul INFLPR cu straturi de carbon dopate în diferite combinații cu Ag/Si.

Studiul proprietăților mecanice ale straturilor pe bază de carbon în funcție de raportul Ag/Si se va finaliza la începutul anului următor. Până în prezent au fost efectuate unele măsurători preliminare referitoare la coeficientul de frecare și adeziunea stratului de acoperire la materialul de bază, însă cercetările mai trebuie continuate pentru a se stabili variația în funcție de raportul Ag/Si, în scopul stabilirii unui raport optim din punct de vedere al proprietăților mecanice.

În tematica prezentului proiect a fost elaborat și publicat un articol în revista internațională *Proceedings in Manufacturing Systems* (înscris în baze de date internaționale), care se găsește la adresa

http://www.icmas.eu/Journal_archive_files/Vol_9-Issue1_2014_PDF/47-52_Croitoru.pdf

5. Studiul implanturilor dentare și a depunerilor de straturi bioactive

5.1. Introducere

Estimările internaționale anuale privind numărul de dispozitive medicale implantate sunt de cca. 100.000 valve coronariene, 200.000 pacemakers și 1.000.000 implanturi ortopedice. Se estimează o creștere anuală de 8-15% datorită îmbătrânirii populației, interesului în creștere al populației privind dispozitivele medicale, scurta perioadă de aprobare a utilizării noilor biomateriale și complicațiile posibile post-implantare.

Ultimul aspect are o importanță deosebită, deoarece multe infecții post-implantare sunt consecințele reacțiilor toxice provocate de eliberarea elementelor de aliere din materialul implantului. Astfel de infecții sunt: vindecarea lentă, creșterea riscului de infecție bacteriană sau fungică, încetinirea osteointegrării implantului, respingerea implantului sau reacții alergice. Desigur, în plus față de complicațiile medicale există și consecințe economice. Drept consecințe medicale menționăm: lungirea perioadei de tratament cu antibiotice, repetarea procedurilor chirurgicale, dizabilitate consecutiv operațiilor și chiar deces. Efectele economice sunt în strânsă legătură cu perioada mai mare de tratament și generează costuri suplimentare (de ordinul miliardelor de euro în întreaga Europă).

Proiectul CarLa este o colaborare între parteneri cu activitate de cercetare din Polonia și România, având drept scop investigarea simultană de către consorțiile naționale a aspectelor biologice și mecanice ale noilor straturi de carbon dopate cu Ag/Si, depuse pe aliaje de titan utilizate în scop medical, prin aceste metode diferite. Scopul final este obținerea de implanturi medicale antimicrobiene cu proprietăți mecanice și osteoinductive foarte bune. Rolul partenerilor agenți economici, atât din România, cât și din Polonia, este de a verifica implanturile modernizate prin testare în condiții industriale.

Inovația adusă de proiectul CarLa se bazează pe introducerea simultană în stratul superficial de carbon a două materiale cu proprietăți diferite, ceea ce va duce la îmbunătățirea domeniului de utilizare. Prezența argintului în stratul superficial asigură o creștere a acțiunii antimicrobiene, protejând esutul împotriva infecțiilor datorate bacteriilor și fungilor, a inflamațiilor locale și a reacțiilor implant-esut. Adăugarea siliciului duce la îmbunătățirea proprietăților mecanice a stratului superficial și a osteointegrării. Este de așteptat ca rezultatul să fie scurtarea perioadei de vindecare a pacienților și să promoveze această soluție de acoperire a implanturilor umane quasipermanente.

Chiar dacă pe plan european și internațional există studii privind acoperirea cu straturi superficiale de carbon dopate cu diferite elemente, nu există date privind proprietățile mecanice și biologice ale straturilor de carbon dopate cu Ag/Si prin utilizarea tehnologiilor propuse de proiectul CarLa.

În cadrul proiectului internațional consorțiul polonez este condus de Universitatea Tehnică din Lodz și va utiliza tehnica de depunere CVD (Chemical Vapour Deposition), iar consorțiul român este condus de Institutul Național pentru Fizica Laserilor, Plasmei și Radiației din Măgurele și va utiliza tehnica de depunere PLD (Pulsed Laser Deposition). Cele două instituții de cercetare au brevete pentru aceste tehnologii și experiență deosebită în utilizarea acestora.

Contractorul proiectului 7-084/2014, S.C. Tehnomed Impex Co S.A. este interesat de cercetările în domeniul noilor materiale utilizate pentru implanturile dentare și, desigur, în domeniul acoperirilor aferente pentru o mai bună osteointegrare a acestor implanturi. De asemenea, compania este interesată de introducerea noilor tehnologii de fabricație, cu productivitate sporită. În cadrul consorțiului român, Tehnomed realizează proiectarea și execuția tuturor implanturilor și dispozitivelor, modelelor experimentale și prototipurilor cerute de coordonatorul INFLPR. De asemenea, compania va realiza teste experimentale și teste industriale pe noile implanturi obținute în cadrul proiectului.

S.C. Tehnomed Impex Co S.A. are personal calificat, cu experiență de peste 25 de ani în domeniul cercetării, proiectării și execuției dispozitivelor medicale, atât în unități de producție,

cât și în institute de cercetare. Personalul tehnic este certificat de Ministerul Sănătății, produsele sale se execută pe baza cercetărilor și brevetelor proprii. Preocuparea permanentă pentru calitate a dus la implementarea și certificarea în companie a sistemului de management al calității conform SREN ISO 9001:2001 și ISO 14001:2005 de către GCSM, ca și la certificarea de către OTDM, cu marca CE 1868.

5.2. Stadiul actual al cunoștințelor în domeniu și justificarea temei proiectului

Straturile superficiale de DLC (Diamond Like Carbon) au o mare aplicabilitate datorită bunelor lor proprietăți mecanice, tribologice, chimice precum și a faptului că sunt chimic inerte. În domeniul aplicațiilor biomedicale sunt interesante prin buna lor biocompatibilitate și hemocompatibilitate. Durabilitatea acestor acoperiri creează o barieră de difuziune între ionii metalici toxici componenți ai materialului implantului, cu limitarea complicațiilor alergice. Totuși, tensiunile interne în stratul de DLC precum și relativ slabă adeziune la aliajele de titan devine o problemă reală în implantologie. Pentru a reduce tensiunile reziduale și pentru îmbunătățirea adeziunii și proprietăților tribologice ale stratului de DLC, se studiază în prezent doparea cu metale care formează carburi, precum titanul, molibdenul, cromul, wolframul și siliciul precum și cu elemente care nu formează carburi, de exemplu argintul și cuprul.

În plus față de proprietățile menționate deja, straturile de DLC dopate cu siliciu au o bună stabilitate termică, pierdere mică de hidrogen, rezistență la oxidare, umezeală și coroziune precum și o umectabilitate. Recent, s-a raportat că straturile Si-DLC au un coeficient de frecare mic, de cca. 0,05 în diverse medii testate.

Mai mult, s-a demonstrat că proprietățile mecanice ale straturilor de Si-DLC, precum duritatea, modulul de elasticitate și tensiunile reziduale sunt îmbunătățite prin creșterea concentrației de siliciu. Desigur, concentrația de siliciu în materialul stratului superficial nu va depăși 5%. Peste această valoare nu se mai constată îmbunătățiri semnificative. S-a constatat că straturile superficiale cu siliciu au proprietăți bacteriostatice. Cea mai utilizată tehnologie de depunere a fost până în prezent PECVD (Plasma Enhanced Chemical Vapour Deposition).

Argintul încorporat în stratul de DLC reduce energia liberă superficială și tensiunile interne reziduale, fără a diminua duritatea și creșterea proprietăților hidrofobe. Acoperirile cu Ag-DLC prezintă o foarte bună hemocompatibilitate și un efect antimicrobian larg. De asemenea, proprietățile tribologice se îmbunătățesc la creșterea concentrației de argint: scade coeficientul de frecare și creșterea rezistenței la uzură. Cea mai utilizată metodă de introducere a argintului în stratul de DLC a fost până în prezent MPSII (Magnetron Plasma Source Ion Implantation).

Tehnologia de depunere laser pulsant (PLD) s-a dovedit foarte versatilă în sintetizarea unei mari diversități de materiale simple, complexe și/sau dopate. Este relativ facil de utilizat această metodă alternativă pentru depunerea filmelor bioactive, biocompatibile, antimicrobiene, aderente, cu grosime uniformă din materiale utilizate în implantologie și chirurgie. Tehnologiile laser sunt nepoluante, eficiente și adaptabile la forme simple sau complexe ale substraturilor.

Prin tehnica PLD au fost obținute straturi de DLC de calitate foarte bună utilizând intensități de grafite în vid, la temperaturi scăzute ale substraturilor și la intensități laser foarte înalte (10^{10} – 10^{14} Wcm⁻²).

Excelenta biocompatibilitate a acoperirilor cu DLC este cunoscută de mult timp. Proprietățile antimicrobiene ale argintului sunt, de asemenea, binecunoscute. Mai mult, studiile *in vivo* arată că argintul nu este citotoxic. S-a arătat, de asemenea, că adăugarea de siliciu în acoperirile cu DLC are un impact bun asupra biocompatibilității acoperirilor cu DLC.

În ultima vreme, s-au raportat acoperiri cu DLC având trei componente, de exemplu Ag-Pt-DLC și Si-N-DLC. Rezultatele dovedesc proprietăți antimicrobiene excepționale ale acestor straturi față de bacteria staphylococcus față de straturile simple de DLC. În schimb, încorporarea de siliciu sau azot a redus duritatea stratului de DLC. Nu au fost găsite rapoarte privind acoperirile propuse de prezentul proiect, Ag-Si-DLC, depuse pe aliaje de titan.

Ideea originală și interesantă a prezentului proiect este doparea acoperirilor biocompatibile de DLC cu argint, care este antimicrobian, în scopul adeziunii celulelor osteoblaste și cu siliciu, care reduce tensiunile interne în stratul de acoperire.

5.3. Studiul biomaterialelor utilizate în construcția implanturilor dentare

5.3.1. Date generale

Un biomaterial se definește ca un material biologic care, introdus în organismul uman, temporar sau definitiv, acționează sub „constrângerea biologică” a esuturilor înconjurătoare. În baza acestei definiții vom urmări procesele fundamentale ale biocompatibilității materialelor în scopul alegerii biomaterialului cel mai indicat, în funcție de tratamentul implanto-protetic propus, de zonele în care implanturile vor fi inserate precum și de tipurile de protezare pe implanturi.

Elementele comune tuturor biomaterialelor sunt date de faptul că acestea nu interferează negativ cu gazda și răspund la exigența fundamentală și esențială: prima dată și nu fac rău. Pornind de la biomaterialele folosite în general în medicină vom concentra atenția asupra biomaterialelor specifice reabilitării orale implanto-protetice.

În vederea înțelegerii corecte a calităților biomaterialelor utilizate în stomatologie vom studia și descrie câteva aspecte principale, cum ar fi:

- specificitatea mediilor biologice și modul lor de acțiune asupra biomaterialelor;
- reacțiile ce au loc la nivelul interfeței esut biologic - implant, reacții legate de acțiunea esutului asupra implantului;
- reacțiile ce au loc la interfața esut biologic – implant, reacții legate de acțiunea implantului asupra esuturilor înconjurătoare;
- compararea calităților diferitelor biomateriale și alegerea acestora pentru confecționarea implanturilor orale și a structurilor protetice în funcție de aspectele prezentate mai sus.

Există mai multe criterii de clasificare a materialelor din care se confecționează implanturi, cea mai convențională fiind cea imunologică. Aceasta împarte biomaterialele în patru clase: materiale autogene, omologe, heterologe și aloplastice.

MATERIALE	ORIGINE	UTILIZARE
AUTOLOGE (AUTOGENE)	Autoplastie (de la același organism)	- transplant de dinți - replantări de dinți - transplante osoase
OMOLOGE (ALOGENE)	Homeoplastie (de la un alt individ al aceleiași specii)	- banca de oase - conservare cialitic - liofilizare
HETEROLOGE (XENOGENE)	Heteroplastie (de la un individ din altă specie)	- os devitalizat, deproteinizat - colagen, gelatin
ALOPLASTICE	Aloplastie (materiale sintetice)	- metale - ceramic - materiale plastice

Vom acorda o atenție deosebită particularităților titanului ca biomaterial, deoarece din acest material sunt confecționate atât implanturile dentare folosite, cât și trusa de instrumentar necesar inserării acestora.

Titanul și aliajele sale au devenit în ultimul timp de neînlocuit în multe domenii tehnice și chiar și în medicină. Acest material a atras atenția lumii stomatologice prin proprietățile sale deosebit de avantajoase: biocompatibilitate, conductibilitate termică redusă, densitate scăzută, rezistență la coroziune, prețul fiind de patru ori mai scăzut decât al aurului.

Printre primii care au realizat implanturi dentare din titan au fost Linkow (1968)[1,2], Branemark (1969) [3] și Hofmann (1985) [4], care utilizează un aliaj al titanului (TiAl₆V₄).

În implantologie se utilizează titanul nealiat, cu o puritate de aproximativ 99,75% și un conținut de fier de maxim 0,5% (de obicei sub 0,1%)[5]. Titanul nealiat sau faza α a titanului prezintă, conform DIN 17 850 (Institutul German pentru Standarde) patru grade de puritate. Compoziția chimică a acestor grade de titan nealiat, respectiv procentul impurităților specifice, este reprezentat în tabelul de mai jos.

GRAD	Nr.Ord.	Fe _{max}	O _{max}	N _{max}	C _{max}	H _{max}	Ti _{max}
Ti 1	3.7025	0.15	0.12	0.05	0.06	0.013	Rest
Ti 2	3.7035	0.20	0.18	0.05	0.06	0.013	Rest
Ti 3	3.7055	0.25	0.25	0.05	0.06	0.013	Rest
Ti 4	3.7065	0.30	0.35	0.05	0.06	0.013	Rest

Compoziția chimică a titanului nealiat, în procente de masă, după DIN 17850.

5.3.2. Avantajele biologice ale titanului

Calitățile implanturilor și a instrumentarului sunt date de proprietățile titanului, care vor fi prezentate în continuare.

Amagnetismul. Titanul nu are absolut nici un efect magnetic, componentele tisulare care sunt în contact cu acest material nefiind deci supuse niciunei câmp magnetic care le-ar putea perturba metabolismul [8].

Imunitatea biologică. Calitățile titanului rezolvă problemele principale întâlnite în implantologia orală, în care coroziunea este printre cele mai grave aspecte, mai ales când implantul este în contact direct și simultan cu osul, esutul epitelio-conjunctiv și mediul cavității bucale.

Este de observat, de asemenea, că implantul este intra-extra-tisular supus factorilor de coroziune, generați de mediile biologice cu care este în contact.

La titan, în urma unei reacții electrochimice, coroziunea este aproape nulă, ceea ce nu este cazul aliajelor de oțel inoxidabil și/sau metalelor extradure. Afinitatea pentru oxigen a titanului duce la formarea unei pelicule protectoare de oxid de titan stabil și inert, considerat de mulți autori ca o „ceramică de titan” [8,9].

Acțiunea terapeutică a titanului. Acțiunea terapeutică a titanului se manifestă prin proprietățile cicatrizante ale oxidului de titan precum și prin cele antibacteriene. În contact direct cu esuturile lezate, bioxidul de titan va duce la apariția locală a unui pH egal cu 7, deci un pH neutru [10].

Punctul izoelectric. Hidroxidul de titan este o substanță amorfă. Oxidul de titan va atrage proteinele și ionii de calciu favorizând astfel vindecarea [11].

Toxicitatea. Datorită lipsei fenomenului de coroziune, titanul nu prezintă fenomene toxice locale sau generale [9].

Rezistența. Rezistența titanului se urmărește pe următoarele trei direcții: mecanică, termică și electrică.

Rezistența mecanică a titanului este foarte apropiată de cea a oțelului inoxidabil fiind, deci, o rezistență bună [12].

Pentru a constata rezistența termică a titanului vom prezenta câteva date comparative, după cum urmează:

- aluminiu 0,57;
- cupru 0,92;
- fier 0,17;
- titan 0,05.

La fel, și pentru a vedea rezistența electrică a titanului prezentăm mai jos câteva date comparative, astfel:

- aluminiu 2,68;

- cupru 1,72;
- fier 10;
- titan 48,2.

Omogenitate i puritate. Titanul este un metal pur, ca i aurul sau aluminiul, apar înând grupului din tabloul periodic al elementelor cu num rul atomic 22 i greutatea atomic de 47,9.

Greutatea specific a titanului. Datorit densit ii sale, greutatea titanului se apropie de cea a aliajelor u oare. Pentru o imagine mai clar , vom reda mai jos câteva date comparative privind greutatea specific a unor metale, astfel:

- aluminiu 2,7;
- cupru 8,94;
- fier 7,86;
- titan 4,51.

La nivel celular, aceasta înseamn o reducere a greut ii implantului, cu efecte benefice asupra esuturilor din jur.

5.3.3. Reac ii la interfa a esut biologic-implant

Specificitatea implantului oral

Implantul oral este mult diferit de celelalte implanturi din familia biomaterialelor datorit faptului c acesta este intra- i extra-tisular i, deci, asupra lui vor ac iona dou medii biologice diferite, definite de mediile biologice intratisulare i de saliv . Osul i esutul epitelio-conjunctiv, în care implantul este inserat, sunt de regul medii omogene i constante, pe când cavitatea bucal prezint un mediu cu mari fluctua ii. Fluctua iile pH-ului, ale temperaturii, ale alternan ei i contrac iilor mecanice sunt factori care degradeaz biomaterialul. La rândul lor, aceste fluctua ii pot fi influen ate de calitatea biomaterialelor [14].

Limita dintre zona intratisular i cea extratisular a implanturilor orale este definit de inelul epitelio-conjunctiv periimplantar. Acesta este un punct sensibil de mare importan i c ruia trebuie s i se acorde toat aten ia.

Coroziunea

Coroziunea este un proces de distrugere a unui metal sub efectul reac iilor electrochimice dintre acesta i mediul în care este inserat. Fenomenul de coroziune al metalelor este un proces inevitabil, acestea având tendin a s revin la starea lor ini ial de oxizi sau sulfuri a a cum se g sesc în natur i care, de altfel, reprezint i starea lor stabil .

Coroziunea poate ap rea în urma a dou tipuri de reac ii electrolitice, astfel [8,9]:

- reac ia de oxidare, care duce la descompunerea metalului,
- reac ia de reducere a corpurilor prezente în electroli i.

Coroziunea impune, deci, un sistem apt de a declan a o reac ie de oxidare a metalului, indus de mediul electrolitic, bun conduc tor de electroli i. Toate reac iile electrochimice de oxidare i reducere sunt caracterizate printr-un poten ial de echilibru, materialul introdus în electroli i luând în final o valoare de poten ial cuprins între dou poten iale de echilibru. Acest poten ial este denumit poten ial de coroziune al materialelor, iar dup unii autori se mai nume te i scar galvanic [15].

Metalele nobile au un poten ial de coroziune superior materialelor nenobile, care corodeaz în general mai u or i au, deci, o stabilitate mai mare.

Când dou materiale sunt introduse într-o solu ie electrolitic , cum ar fi saliva, materialul cu poten ialul de coroziune mai sc zut se va coroda negativ. Fenomenul de coroziune este dependent de electrolitul în care este introdus metalul i mai ales de pH-ul mediului, de concentra ia de oxigen, ionii de clor, temperatura ori de gradientele tuturor acestor factori. Toate aceste date ne permit s în elegem efectele negative ale polimetalismelor întâlnite frecvent în cavitatea bucal i care se exprim printr-o corodare a metalelor, iar la nivelul esuturilor

biologice prin mataloze. Iat de ce trebuie s analiz m cu mare aten ie biomaterialele i materialele utilizate în reabilitarea oral implanto-protetic .

La ora actual materialele utilizate în terapia implanto-protetic se testeaz prin patru teste:

- testul de urin , în care materialul este introdus în urina pacientului i se urm re te fenomenul de coroziune i toxicitate;
- testul de saliv , în care este analizat fenomenul de coroziune i toxicitate al unui material în saliva pacientului;
- testul pe tegumente, prin care se aplic pe pielea bra ului plasturi care con in oxizi de diferite materiale, urm rindu-se reac ia local de toxicitate sub forma unor manifest ri alergice locale;
- testul Helisa, în care cu ajutorul izotopilor prezen i în sângele pacientului se analizeaz unii produ i de coroziune ai diferitelor materiale.

Într-un viitor apropiat credem c orice terapie implanto-protetic va trebui s înceap cu aceste analize de histo-compatibilitate a materialelor utilizate.

În leg tur cu mediul biologic care înconjoar biomaterialul i care influen eaz coroziunea vom aminti urm toarele aspecte importante:

- aera ia diferen iat ,
- compozi ia mediului,
- varia iile de pH,
- gradientul de temperatur .

La o aera ie variabil locul mai oxigenat devine catodic, iar cel mai pu in oxigenat anodic. Aceasta se întâmpl în zonele cu acces dificil la cur ire sau în cele acoperite de tartru ori esut moale.

Electrolitul, prin compozi ia sa, influen eaz în mare m sur gradul de coroziune, mai ales prin ionii de clor care sensibilizeaz metalul la coroziune. Clorul genereaz varia ii ale Ph-ului, care în cavitatea bucal se apropie de 7, iar la nivelul pl gilor gingivale i osoase poate ajunge pân la 4,5. Deci, reac iile electrochimice ale coroziunii sunt sensibile la modific rile pH-ului, coroziunea fiind mult mai intens în mediul acid [16].

Gradientul de temperatur poate duce i el la apari ia termopilelor care declan eaz i/sau accentueaz coroziunea.

Tipurile de coroziune sunt strâns legate de electrolitul care le înconjoar , de metalele utilizate i de condi iile de utilizare a acestor materiale, putând în felul acesta s apar diferite forme de coroziune [17]:

- coroziunea uniform ,
- coroziunea intergranular ,
- coroziunea prin ciupituri,
- coroziunea cavernoas ,
- coroziunea sub tensiune.

Puritatea metalului i a mediului biologic duc la sc derea coroziunii. Polizarea unei suprafe e intrate în coroziune duce în prima etap la sc derea acesteia prin diminuarea suprafe ei de contact metal-mediu cu componenta sa electrolitic i, de asemenea, prin sc derea impuritatilor de pe suprafa a polizat . Când polizajul este prea intens pot ap rea incluziuni diferite pe suprafa a polizat , inclusiv din freza de polizor, care vor furniza o mare coroziune. Iat înc un motiv pentru care noi contraindic m lefuirea bonturilor protetice ale implanturilor în cavitatea bucal dup montarea acestora.

Pasivitatea de suprafa a materialelor este foarte eficace împotriva coroziunii, creându-se în felul acesta un strat protector de oxizi stabili la suprafa a metalului. Este cazul o elului inoxidabil care poate fi acoperit cu un strat de oxizi stabili de crom [17].

Dup coroziune, produ ii rezulta i trec în mediul biologic înconjur tor sub forma de cationi, ce se vor reg si apoi în organism la anumite niveluri [18].

De regul , ionii metalici reac ioneaz cu compu ii mediului biologic ca:

- apa,

- compu ii organici,
- compu ii anorganici,
- esuturile.

O parte din ace ti ioni r mâne liber i se mobilizeaz prin gradientul de difuziune, iar restul se va combina cu moleculele organice i cu esuturile.

Cantitatea ionilor difuza i depinde de:

- concentra ia lor local ,
- constanta lor de difuziune,
- tipul de mediu ce înconjoar materialul.

Capsulele fibroase nevascularizate create în jurul materialului împiedic difuzarea ionilor, pe când reac ia inflamatorie i vascular o favorizeaz .

Titanul se prezint în urma coroziunii sub form de ioni trivalen i Ti^{3+} i se leag rapid cu moleculele organice stabile, concentrându-se astfel mai ales la locul de inser ie în esut [19].

La distan , titanul se afl în splin si pl mâni. Este absent în ficat i rinichi.

Pân în prezent nu se cunosc forme alergice generate de titan. În prezen a altor metale, îns , induce o reac ie de hipersensibilitate, fapt ce impune folosirea titanului în forma pur i f r prezen a de vecin tate a altor metale.

5.3.4. Biomaterialele i reac iile lor cu mediul biologic

Biomaterialul este un corp str in care trebuie s fie acceptat de c tre organism. Pornind de la acest deziderat, implantologul trebuie s se asigure de calit ile biocompatibile ale implantului. Acestea se exprim în termeni de rezisten a materialului la diver i factori care pot conduce la degradarea metalului i care sunt denumi i [9]:

- factori de biocompatibilitate tisular ,
- factori de biocompatibilitate mecanic .

Biocompatibilitatea tisular se exprim în termeni de non-toxicitate raportat la zona de implantare. Deci, înainte de inser rii implanturilor la om acestea vor fi testate privind biocompatibilitatea lor, atât *in vitro*, cât i *in vivo*, prin simularea unor situa ii cât mai apropiate de cele reale ale implantului la om. Numai dup trecerea cu succes a acestor etape materialul poate fi utilizat la om. Dificultatea acestor teste, îns , este c mediul experimental nu este identic cu esuturile umane. Pe de alt parte, influen a factorului timp este dificil de urm rit experimental de i este un parametru fundamental al accept rii biomaterialului. Cel mai greu de eviden iat sunt efectele de toxicitate pe termen lung [7].

Deci, testele *in vitro* nu dau cele mai fidele i exacte rezultate, acestea ducând la concluzii de ordin general. Se pune, deci, o problem de procedur a testelor *in vitro*, urm rind testarea materialului în sine i a produselor de coroziune rezultate. În acest sens apar întreb ri, cum ar fi: câte tipuri de celule pot fi utilizate pentru aceste teste sau se pot folosi linii celulare indiferent de tipul fibroblastilor sau mai degrab linii celulare specializate asem n toare celulelor de la locul de inserare în esuturi a biomaterialelor?

Probleme similare se pun i pentru testele *in vivo*. Putem oare extrapola la om rezultatele experimentelor pe animale? Care este animalul care prezint cea mai mare similitudine tisular cu omul? Putem testa implanturile orale pe tibia de animal sau numai pe maxilarul animalului?

Teste de biocompatibilitate in vitro

Testele pe culturile de celule sunt tehnice, sensibile, cu poten ial de reproducere i permit o evaluare statistic a rezultatelor, nefiind limitate ca num r repetat de studii. Se poate astfel pune în eviden citotoxicitatea general i cea specific a materialului supus experiment rii. Citotoxicitatea general se va evalua cu ajutorul celulelor specializate i se va exprima prin interferen a cu fenotipul celular, modificând sinteza i degradarea produselor extracelulare i a enzimelor [20].

Cele două tipuri de teste permit definirea unei biocompatibilități bazale și a unei biocompatibilități specifice. Anumite materiale pot interfera cu cele două funcții, bazal și specific, în timp ce altele pot interfera doar cu o singură funcție, cea specifică.

Biocompatibilitatea specifică a fost puțin studiată în testarea biomaterialelor experimentate, limitându-se în special numai la testele de citotoxicitate generală. În vederea realizării acestor teste *in vitro* există mai multe proceduri, putând utiliza familii diferite de celule, care sunt testate până la un anumit nivel biomaterialul și produsele acestuia rezultă în urma coroziunii.

Experimentele se pot realiza prin metoda:

- contactului direct,
- metoda de difuziune de-a lungul agar-agarului,
- metoda de însămânțare în densitate crescută.

Metoda însămânțării în densitate mică este cea mai sensibilă la detectarea gradelor de toxicitate a produselor de coroziune a biomaterialelor.

Metoda contactului direct nu poate diferenția metalele cu toxicitate diferită, mai ales când acestea se prezintă în aliaje.

Metoda de difuziune pe agar-agar utilizează fibroblastele de oaie, de piele umană sau neuroblastele de oaie. Aceasta metodă dă cele mai bune rezultate, celulele fiind ușor de cultivat, cu o excelentă reproductibilitate și cu o sensibilitate optimă.

Titanul a fost testat pe culturi celulare și pe culturi tisulare, în stare masivă sau sub formă de suprafețe metalice ale acestuia.

Fibroblastele umane în culturi, la contactul cu pudrele de titan, după 72 de ore, fagociteză particulele fine de titan, fără nici un efect toxic. În paralel densitatea celulară scade nesemnificativ.

În culturile tisulare de germeni de embrion de obolan la a 17-a zi de gestație titanul masiv nu arată apariția efectelor toxice.

Titanul masiv într-o cultură de celule renale de oaie în vârstă de 10 zile va determina o aglutinare celulară pe marginea materialului, ceea ce arată o alterare celulară.

Fibroblastele umane în culturi, la contactul cu suprafețele de titan, nu suferă o inhibare a creșterii după 72 de ore. În acest timp însă, titanul interacționează cu membrana celulară a fibroblastelor, uneori devenind indirect toxic în anumite condiții, mai ales în peroxidările membranei celulare.

Deci, titanul nu este toxic pentru esuturile și celulele, dar acționează pe membrana celulară inducând prin aceasta un nou potențial inflamator [7,20].

Testele de biocompatibilitate in vivo

Inserarea unui implant duce la o leziune tisulară, reușita vindecării fiind strâns legată de răspunsul tisular din jurul implantului. Acest răspuns este de [21]:

- răspunsul tisular la corpul străin,
- calitatea de regenerare a esuturilor afectate.

În multe cazuri, răspunsul tisular este influențat și de locul de inserție al implantului.

Va trebui, deci, să urmăm:

- răspunsul esutului osos la implant,
- răspunsul esutului epitelio-conjunctiv la implant.

În ambele cazuri succesul este dependent de eficacitatea procesului de vindecare și de gradul de interferență al materialului din care este confecționat implantul cu esutul înconjurător. Testele de biocompatibilitate *in vivo* se fac pentru esutul epitelio-conjunctiv și esutul osos.

Vindecarea la nivelul esutului moale

Răspunsul esutului moale, imediat după inserția implantului, se manifestă printr-o inflamație acută ce se evidențiază prin:

- vasodilatație capilară,

- creșterea permeabilității vasculare,
- aflux plasmatic,
- aflux leucocitar.

Aceste reacții sunt însoțite de cele trei semne clasice manifestate prin calor, dur, tumor.

Reparația esutului moale este vizibilă după patru zile, afluxul de monocite și macrofage permiând distrugerea resturilor celulare acumulate la marginile plăgii. Exudatul inflamator conține fibrogen, care se transformă în fibrină. Celulele mezenchimale se diferențiază în fibroblaste, migrând pe patul de fibrină și participând la secreția de colagen, care înlocuiește puțin câte puțin toată fibrina, ducând la vindecarea plăgii prin reunirea marginii defectului tisular [22].

Prezența unui corp străin perturbă procesul de vindecare. Făcându-se dintr-un material inert sau coroziv, esutul cicatricial formează o capsulă fibroasă prin condensarea fibrelor de colagen, capsula caracterizată prin reacția fibroblastelor și absența structurilor vasculare.

Această capsulă conjunctivă izolează implantul de organism, amortizând forțele care se transmit pe implant. Teoretic, acesta este un răspuns optim tisular, însă în practică este un eșec de integrare tisulară a implantului. În cazul unui material cu proprietăți corozive, procesul fiziologic de vindecare este puternic perturbat, deoarece particulele care provin din coroziune intensifică răspunsul inflamator acut cu distrucție tisulară, rezultând în final un abces cu respingerea implantului [8].

Între aceste două aspecte există toată gama de răspunsuri tisulare, mai mult sau mai puțin severe, putând apărea astfel trei mari tipuri de reacții, în ordinea crescătoare a toleranței ei, după cum urmează :

- un răspuns toxic cu o reacție violentă cu formarea unui abces steril periimplantar;
- o capsulă fibroasă în urma formării unui esut fibros dens nevascularizat și acelular în jurul implantului;
- o reacție vitală atunci când stratul de esut fibros este foarte subțire sau lipsește, iar esuturile din jur aderă de suprafața implantului prin intermediul unui strat de proteoglicani cu grosime între 20-40 Å.

După reacțiile pe care le induc în esuturile înconjurătoare, materialele se pot clasifica în:

- materiale cu răspuns toxic:
 - fierul,
 - nichelul,
 - cobaltul,
 - cromul,
 - cadmiul,
 - altele,
- materiale care generează esut fibros înconjurător:
 - zincul,
 - argintul,
 - aluminiul,
 - oțelul inoxidabil,
 - aliajul crom-cobalt,
- materialele care induc o reacție vitală :
 - titanul,
 - ceramica de aluminiu,
 - ceramica de zirconiu,
 - etc.

Putem afirma că metalele supuse procesului de coroziune generează o reacție tisulară acută, cu respingerea materialului inserat. Răspunsurile specifice, depind foarte mult de proprietățile alergice și antigenice ale fiecărui metal în parte și de dinamica de difuziune a fiecărui tip de ion.

Astfel, răspunsul esutului moale la oțelul inoxidabil poate fi apreciat după cum urmează . *In vivo*, oțelul inoxidabil este supus coroziunii. Pe termen scurt, oțelul inoxidabil nu provoacă

reacii toxice, dar după 8 luni apare o capsulă fibroasă ce înconjoară metalul, cu grosime variabilă. După un an apare fenomenul de metaloz, cu reacții inflamatorii evidente, aceste reacții favorizând cu timpul și gradul de coroziune [7].

Semnele de coroziune ale oelului inoxidabil inserat în esutul moale apar după aproximativ aseșteptămâni. Utilizarea pe termen lung a oelului inoxidabil este, deci, contraindicată, acesta impunându-se a fi înlocuit cu biomateriale.

În ce privește răspunsul esutului moale, la titan se constată că până la ora actuală, testele *in vivo* privind reacția titanului la esutul moale au fost puține, deoarece acest material se utilizează mai mult pe oase, testele pe esuturile moi fiind mai ales sub formă de oxizi.

Pe termen scurt, de 6 luni, titanul introdus în masa musculară este bine tolerat, cu apariția clasicei capsule fibroase, de grosime variabilă și asemănătoare capsulei ce apare la oelul inoxidabil.

Titanul se poate acumula în esuturile din jur sub două forme [9]:

- particule de tip A negative la reacția Perl,
- particule de tip B pozitive la reacția Perl.

Esutul înconjurător va continua, deci, zona de necroză cu particule de titan incluse uneori în esutul fibros sau în cel de granulație. Particulele de tip B se regăsesc în incluziunile citoplasmice, macrofage și fibroците care sunt vii, fără apariția reacțiilor inflamatorii.

În ce privește răspunsul esutului moale la ceramică se poate spune că și la ceramică au fost făcute puține studii *in vivo* privind răspunsul esutului moale la acest material. Studiile s-au făcut pe pudră de ceramică injectată subcutanat la oarece și la care, după 5 luni, nu s-a constatat apariția unei inflamații cronice. Totuși, după injectare, apare imediat o reacție acută inflamatorie pentru că după 30 de zile pulberea s-a fagocitat progresiv de către macrofage sau s-a depunut local fără apariția fibrozei. Unele particule sunt transportate la distanță prin circulația limfatică, regăsindu-se în celulele reticuloendoteliale ale ficatului în splină și în oasele spongioase, fără a provoca reacții de apărare. Concluzii identice s-au tras și în urma injectării intraperitoneale de pudră de aluminiu la oarece. În cazul supradozajelor cu pudră de aluminiu pot apărea reacții de apărare cronice ale organismului.

Vindecarea la nivelul esutului osos

Ca și esuturile moi, osul răspunde după lezarea acestuia prin procese de vindecare. Leziunile vaselor de la nivelul osului duc la formarea cheagului sanguin, care este apoi degradat de celulele fagocitare mobilizate. Se organizează în felul acesta matricea organică. Fibroblastele stratului extern al periostului precum și celulele osteogene ale stratului intern periostal, ca și cele aduse pe cale sanguină de la distanță ajung la locul plăgii osoase, se multiplică și excretă colagen. Se formează, astfel, calusul primar care apoi se mineralizează cu săruri minerale provenite din circulația sanguină și din vecinătate. Calusul se remaniează, cu formarea trabeculelor osoase și se obține, în final, un os identic cu cel dinaintea leziunii spre deosebire de esutul moale, unde vindecarea lasă o cicatrice [16].

În procesul de vindecare osoasă intervin foarte mulți factori, noi descriind doar principiul general de vindecare a leziunilor osoase. Prepararea neoalveolei implantare în os produce în mod obligatoriu la interfața os-implant o zonă fină de necroză osoasă, care se va resorbi, uneori rămânând mici zone sub formă de sechestre osoase periimplantare. Prognosticul cel mai bun este atunci când resorbția esutului osos necrotic are loc în totalitate, fiind înlocuit de os sănătos aplicat pe suprafața implantului prin intermediul stratului de proteoglicani. Cantitatea de os necrotic ce poate apărea depinde foarte mult de tehnica chirurgicală de frezaj în os. Degajarea unei temperaturi mai mari de 38°C poate duce la leziuni osoase de combustie ireversibile, după cum se va descrie mai jos.[23]

Studiile efectuate privind temperatura în os în timpul frezajului evidențiază următoarele aspecte:

- la 50°C timp de un minut, apare, local, o hiperemie cu dilatarea arteriolelor și venulelor, dilatare care poate dispărea după 4-5 zile. Dacă hiperemia trece de 5 zile vor apărea leziuni

osoase ce indic o resorb ie osoas f r apozi ie, iar dup 30 de zile 30% din masa osoas poate fi înlocuit de esut fibros;

- la o temperatur de 47°C timp de 5 minute se va declan a o cre tere imediat a microcircula iei, dar care poate reveni la normal dup 5 zile. Când acest lucru nu se produce dup 20 de zile, 20% din masa osoas este înlocuit de esut fibros care poate fi reg sit i dup un an;

- la 47°C timp de un minut se va instala o hiperemie local care, de obicei, revine la normal în scurt timp, iar dup 20 de zile osteoliza este foarte discret prezentând numeroase insule de apozi ie osoas ;

- la 37°C i sub această temperatur , fenomenele de vindecare osoas nu sunt afectate de temperatur .

Deci, frezajul în os în vederea cre rii neoalveolei implantare trebuie s se fac cu mare blânde e i la temperaturi de maxim 37°C.

În privin a r șpunsului osului la o elul inoxidabil, la ora actual , în urma experien elor efectuate, concluziile sunt clare. Pe termen scurt interfa a os-o el inox este normal cu:

- suprafa a metalului,

- un strat proteoglicanic de 20-400 Å,

- osul înconjur tor.

Dup mai mult de 6 s pt mâni începe coroziunea implantului cu fenomene inflamatorii mascate de prezen a celulelor gigante, cu necroze osoase, osteoliz i fibroz periimplantar i, în final, cu respingerea implantului. Interpunerea produ ilor de coroziune ai o elului inoxidabil în procesul de vindecare are efecte nedorite chiar pe termen scurt [19].

În ce prive te r șpunsul esutului osos la implantul de titan, s-au constatat urm toarele: s-au aplicat în femurul de pisc mai multe implanturi din diferite metale. În afar de titan, ceramica de aluminiu i zirconiu, toate celelalte implanturi au produs reac ii toxice de coroziune. În schimb, un implant de titan în femurul de obolan se integreaz foarte bine.

Studiile ultrastructurale ale interfe ei os-implant la microscopia electronic cu baleiaj au eviden iat trei zone distincte, astfel [9]:

- zona glicoproteic în contact direct cu osul i suprafa a implantului;

- zona de fibrile de colagen dezordonate i calcificate la nivelul osului, imediat în contact cu stratul de proteoglicani;

- zona cu fibre de colagen ordonate i calcificate, la distan de stratul de proteoglicani.

Aceste zone încep de la suprafa a implantului spre os, iar grosimea lor este dependent de biocompatibilitatea biomaterialului. Stratul de proteine este compus din glicoproteine asociate cu un schelet de acid hialuronic care reprezint „lipiciul” biologic ce solidarizeaz fibrele i celulele între ele. Acest strat proteic este în contact direct cu implantul de grosime variabil între 20-400 Å. Ini ial, este între 20-400 Å pentru titan, 3000 Å pentru o elul inox, 5000 Å pentru zirconiu metalic, iar la fier poate ajunge pân la 20000 Å. Dacă la titan i ceramicile de aluminiu i zirconiu acest strat de 20-400 Å se mic oreaz în paralel cu remodelarea osoas fiziologic în strâns leg tur cu înc rcarea protetic gradual , la restul acesta se m re te fibrozându-se. Deci stratul proteoglicanic din ce în ce mai sub ire este o indica ie de osteoacceptare a implantului în os. Stratul doi din fibre colagene dezordonate i calcificate va ese un hamac tridimensional periimplantar ce ader de stratul proteoglicanic de la suprafa a implantului. Al treilea strat din fibre colagene ordonate i calcificate se afl la o distan de 1000-2000 Å fa de suprafa a implantului [7].

Observa iile i datele prezentate mai sus au subliniat avantajele certe în utilizarea implanturilor din titan, cât i a unui instrumentar utilizat la realizarea tratamentului implanto-protetic.

6. Studiul formelor diverse de implanturi utilizate în prezentul proiect

6.1. Implanturile TEHNOMED din titan

În cursul anilor s-a încercat utilizarea unui număr variabil de materiale pentru confecționarea implanturilor, din care au supraviețuit doar câteva, anume acelea care posedă anumite proprietăți obligatorii ce se impun în vederea obținerii unui succes pe termen lung.

O condiție obligatorie impus tuturor biomaterialelor este asigurarea lipsei de nocivitate locală și generală. Trebuie evitate materialele care au componente toxice, cancerigene, alergice și/sau radioactive. În general, biomaterialele trebuie să fie compatibile din punct de vedere biologic, mecanic, funcțional, rezistente la coroziune și să se adapteze ușor unor tehnologii clinice și de laborator [6].

Branemark [3] a demonstrat că stratul de oxid de titan ce acoperă suprafața titanului pur, stabilește o legătură bivalentă la nivel molecular cu elementele tisulare înconjurătoare, dovedind în felul acesta calitățile sale de biomaterial. Pentru a realiza acest fenomen, titanul trebuia să fie pur, să nu intre în contact cu alte metale, mai ales în mediile biologice, pentru a nu se ajunge la coroziune și toxicitate celulară locală. Titanul este utilizat ca biomaterial de peste 30 de ani cu rezultate foarte bune, rezultate dovedite atât experimental cât și clinic.

Implanturile dentare produse de S.C. Tehnomed Impex Co S.A. sunt produse într-o gamă largă de dimensiuni și diametre, după cum urmează (v. Fig. 6.1.):

	= 3.6 mm	= 4 mm	= 4.5 mm	= 5 mm
L = 9 mm				
L = 10 mm				
L = 12 mm				
L = 14 mm				
L = 16 mm				

Această gamă de diametre și lungimi conferă posibilitatea abordării a aproape tuturor cazurilor clinice ce se pretează la restaurarea prin implanturi. Implantul este autofiletant, ce permite inserarea acestuia în cele mai multe cazuri fără a fi necesar un tarodaj preliminar, afară de cazurile cu un os dur (os de calitate I) când, pentru a se evita realizarea unei compresii prea mari ce ar duce la necroz, încă se mai poate folosi tarodul.

Implantul (v. Fig. 6.2.) are un pas mare între spine, fiind astfel mai agreat să se folosească într-un os mai moale, fapt pentru care nu s-a eliminat dintru început tarodul care uneori este necesar, dar am considerat de importanță primară asigurarea unei vascularizații corespunzătoare a osului dintre spinele implantului, spre a evita pe cât posibil resorbția osoasă ce apare ca urmare în zonele slab perfuzate de sânge [6].

Vârful implantului este unul rotunjit și nu tetraedric sau ascuțit, noi considerând că un astfel de vârf este mai puțin traumatizant, în special în raport cu zonele laterale maxilare unde, de multe ori, este necesară ancorarea bicorticală sau un ușor sinus lift (sinus lift pe cale creștal - indirect) [7].

Capul implantului este ușor evazat, el permițând o stabilizare primară bună a implantului.

Implantul este prevăzut cu un hexagon intern de două dimensiuni, unul pentru implanturile de 3,6 și 4 mm, iar altul pentru cele de 4,5 și 5 mm, pentru fiecare dintre aceste două clase corespunzând un tip de bont și urub de bont. Hexagonul intern este elementul antirotational al implantului dentar, foarte important în cazurile unor implanturi unidentare, când coroana este supusă la unele forțe paraaxiale ce pot duce la defilețare și, în același timp, suntem de părere că cele șase poziții posibile ale bontului pe implant sunt suficiente pentru a oferi o variantă protetică acceptabilă.



3.6
L = 9,10, 12,14,16 mm

4
L = 9,10, 12,14,16 mm

4.5
L = 9,10, 12,14,16 mm

5
L = 9,10, 12,14,16 mm

Fig. 6.1. Gama de dimensiuni i diametre

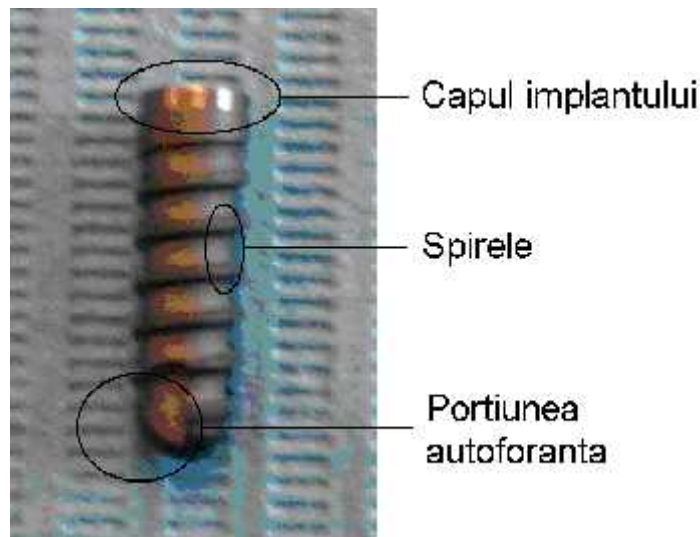


Fig. 6.2. Componentele implantului dentar

Ca tratament de suprafață, implantul este tratat prin sablare și decontaminare cu ajutorul unei baze acide, realizându-se în acest mod o mărirea a suprafeței de contact a implantului cu osul, iar geodele rezultate pot conferi zone de insinuare pentru celulele matricei osoase [8, 9].

Calitățile mecanice și biologice ale implanturilor și instrumentarului din titan creează, printre altele, și avantaje specifice, cum ar fi [12]:

- operația se va efectua la vedere;
- frezajul se va face cu răcire locală evitându-se creșterea temperaturii la peste 37°C;
- frezele din titan evită contaminările locale cu alte metale, deci, apariția corозиunii cu afectarea toxic tisulară locală;
- crearea unei forme exacte a neoalveolei;
- actul chirurgical trebuie să fie foarte puțin traumatizant;
- timpul intervenției se reduce datorită neimpunerii unei atenții deosebite în a nu atinge instrumentele între ele pentru a nu se contamina, toate fiind din titan.

La rândul său, producerea instrumentarului din titan trebuie să urmărească respectarea câtorva principii[8]:

- frezele să se confecționeze din titan cât mai pur;
- frezele să fie foarte bine ascuțite și calibrate;
- frezele să aibă răcire internă și externă;
- diametrul crescător de la o freză la alta să nu depășească 0,5 mm.

Din punct de vedere biologic, implantul și instrumentarul din titan oferă totul, în sensul că, atât implantul cât și instrumentarul sunt confecționate din biomateriale, evitând orice posibilitate de bimetalism, corозиune și toxicitate. Se consideră că prin confecționarea implanturilor și instrumentarului din biomateriale s-a realizat o adevărată revoluție tehnologică bazată pe progresele obținute în metalurgia titanului în biologie, electronică, etc. [9].

Se știe că prin frezajul în os, contaminarea pereților neoalveolei cu particule de metal este inevitabilă, fiind una din problemele majore în implantologia orală. Multe implanturi total biocompatibile inserate în neoalveolele create cu freze din diferite metale, sunt compromise prin apariția polimetalizmelor, a corозиunii și toxicității locale în urma depunerii pe pereții neoalveolei a unor particule metalice desprinse din freze, care irită local, iar în contact cu implanturile generează corозиunea [13]. La frezele din titan orice particulă rămasă în neoalveolă sub formă de oxid de titan, biocompatibil, nu va duce la reacția de corозиune cu implantul care este tot un biomaterial.

Redăm mai jos câteva date tehnice suplimentare care susțin confecționarea implanturilor și a instrumentarului din biomateriale pe bază de titan, astfel [12]:

- punctul de topire al titanului fiind la 1660°C acesta poate fi sterilizat fără riscuri la 300°C într-un sterilizator ultrarapid;

- rezistența mecanică a titanului face ca implantul și frezele să nu se deformeze sau să se fractureze la forțele normale aplicate;
- duritatea titanului este apropiată de cea a oțelului, fapt ce permite ca frezele să taie osul într-o manieră rapidă și precisă;
- potențialul normal între electrozi de 1,75 conferă titanului un efect catodic atrăgând proteinele și ioni de calciu, favorizând în felul acesta vindecarea tisulară și regenerarea osoasă periimplantar;
- moleculele de titan rămase în mod inevitabil pe pereții neoalveolei nu vor genera consecințe toxice prin apariția bimetalismelor și a coroziunii;
- în jurul titanului se formează rapid o peliculă de oxid de titan foarte stabil.

6.2. Implanturi modele experimentale

Modelele experimentale sunt piese executate din titan sau aliajele sale, care sunt destinate cercetărilor experimentale.

Aceste cercetări se realizează pe următoarele direcții:

1. Cercetări privind materialul straturilor superficiale ale implanturilor, respectiv privind tehnologia de depunere. Aceste modele experimentale sunt apoi supuse studiului științific asupra proprietăților fizico-chimice, mecanice, tribologice ș.a.m.d.. Întotdeauna, noile materiale ale straturilor superficiale obținute prin diverse metode de acoperire vor fi comparate cu stratul nativ, natural, de oxid de titan, care este un biomaterial unanim recunoscut și acceptat. În consecință, doar dacă noul material al stratului superficial se dovedește mai bun decât stratul natural de oxid de titan acesta va fi acceptat, din simplul motiv al costului operației de acoperire, care în cazul oxidului de titan este nul. Forma și dimensiunile modelului experimental depind de modul de prindere-fixare a acestuia în timpul operației de acoperire.
2. Cercetări *in vitro* asupra materialului straturilor superficiale ale implanturilor. Aceste cercetări se desfășoară în laborator, fiind necesar să se urmărească evoluția culturilor de celule studiate. Deoarece acest lucru se face la un microscop, forma și dimensiunile modelului experimental sunt restricționate de adaptarea la microscopul utilizat. Uzual, modelele experimentale utilizate în acest caz sunt de tip disc sau pătrat.
3. Cercetări *in vivo* asupra materialului straturilor superficiale ale implanturilor. Aceste cercetări presupun operații de inserare a implanturilor modele experimentale, de obicei în tibie sau maxilar. Forma și dimensiunile acestor modele experimentale sunt restricționate de forma anatomică a animalelor utilizate în experimente. Uzual, implanturile modele experimentale utilizate în cercetările *in vivo* sunt de tip disc sau cub.

De comun acord cu coordonatorul de proiect CarLa, INFLPR, am decis ca modelele experimentale pentru cercetarea metodei de acoperire prin Matrix PLD și pentru cercetarea proprietăților straturilor de acoperire obținute să fie executate din tablă de aliaj de titan Ti6Al4V și să aibă forma de disc, cu diametrele de 8 mm, respectiv de 12 mm.

În etapele următoare, în care se vor aplica rezultatele cercetărilor preliminare se vor utiliza implanturi reale, de tip cub, cu inserare în doi timpi.

7. Studiul tehnologiilor de prelucrare a titanului pentru implanturi dentare

7.1. Materiale standardizate pentru implanturi chirurgicale

În conformitate cu prevederile standardului SR ISO 5832, în prezent nu există niciun material cunoscut, utilizat la fabricarea implanturilor chirurgicale, care să nu exercite absolut niciun efect defavorabil asupra corpului uman.

După o îndelungată experiență clinică de utilizare a produselor din titan nealiat, la care face referire standardul SR ISO 5832-2, se concluzionează că riscul de reacție al organismului este slab, în consecință avantajele utilizării acestora compensează factorul de risc sau, cu alte cuvinte, riscul asumat este acceptabil.

Standardul ISO 5832 „Implanturi chirurgicale – Produse metalice” conține următoarele principii, respectiv recomandări pentru materialele metalice utilizate în fabricarea implanturilor chirurgicale:

1. Oțel inoxidabil deformabil,
2. Titan nealiat,
3. Aliaj deformabil titan-aluminiu 6-vanadiu 4,
4. Aliaj de turnare cobalt-crom-molibden,
5. Aliaj deformabil cobalt-crom-wolfram-nichel,
6. Aliaj deformabil cobalt-nichel-crom-molibden,
7. Aliaj deformabil la rece cobalt-crom-nichel-molibden-fier,
8. Aliaj deformabil cobalt-nichel-crom-molibden-wolfram-fier,
9. Oțel inoxidabil deformabil cu conținut înalt de azot,
10. Aliaj deformabil titan-aluminiu 5-fier 2,5,
11. Aliaj deformabil titan-aluminiu 6-niobiu 7,
12. Aliaj deformabil cobalt-crom-molibden.

7.2. Titanul și aliajele de titan

Rezistența mare a titanului la coroziune, biocompatibilitatea, densitatea mică și rezistența mecanică mare, fac ca aliajele pe bază de titan să devină atractive în implantologie.

Rezistența la coroziune a titanului se explică prin formarea stratului de oxid de titan, foarte stabil, cu o grosime de niveluri angström-ilor și cu interval de depunere foarte rapid (10^{-9} nanosecunde).

Titanul pur este utilizat în implantologie, tehnologia coroanelor, punților și protezelor dentare parțiale și totale și în ortodonție.

Dintre aliaje cel mai utilizat este aliajul $TiAl_6V_4$, iar pentru sârmele ortodontice se folosesc aliajele forjate: $TiAlNi$ și $TiMo$.

Titanul pur se livrează în patru variante, care diferă în funcție de conținutul de oxigen (0,18-0,40 W.T.%) și de fier (0,20-0,50 W.T.). Concentrațiile mici ale celor două elemente au efecte substanțiale asupra proprietăților fizico-mecanice.

Proprietățile titanului pur

- Densitatea atinge valori de $4,5\text{g/cm}^3$ și reprezintă jumătate din valoarea aliajelor Cr-Ni, Co-Cr.
- Modulul de elasticitate are valoarea de 100 GPa și este jumătate din valoarea modulului aliajelor Ni-Cr, Co-Cr.
- Rezistența la rupere variază de la 170-480 MPa la 240-550 MPa, în funcție de clasa titanului.

Aliajele de titan sunt aliaje bifazice. În aliajul $TiAl_6V_4$, aluminiul este un stabilizator, în timp ce vanadiul, cuprul și paladiul sunt stabilizatori de fază.

Aliajul de titan se poate modela (deforma plastic), dar este foarte dificil de prelucrat la temperatura camerei. Titanul pur se poate suda la temperatura camerei și, de aceea, este utilizat în ortodonție.

Compoziție

Tabelul 7.1. Elementele de aliere ale titanului

Clasa	Elemente de aliere%					
	Fe	O	He	C	N	Ti
Ti-cl. I	0,15	0,12	0,05	0,06	0,013	Rest
Ti-cl. a II-a	0,20	0,18	0,05	0,06	0,013	Rest
Ti-cl. a III-a	0,25	0,25	0,05	0,06	0,013	Rest
Ti-cl. a IV-a	0,30	0,30	0,05	0,06	0,013	Rest

Aliajele de titan (în funcție de compoziție) pot fi:

- Aliaje titan (monofazice): $TiAl_5$; $TiAl_5Sn_{2,5}$; $TiZr_{12}Al_4$;
- Aliaje titan (monofazice): $TiV_{13}Cr_{11}Al_4$; $TiMo_{30}$; $TiAl_3V_{13}Cr_{11}$;
- Aliaje bifazice (+): $TiAl_6V_4$; $TiAl_4Mn_4$; $TiAl_{6,5}Mo_{3,5}$; $TiAlCr_2Mo_2$.

Aliajele de titan cele mai utilizate sunt aliajele din sistemele Ti-Al-V, Ti-Al-Mo, Ti-Al-Nb, Ti-Al-Cr și Ti-Al-Cr-Mo.

Aliajul $TiAl_6V_4$ este aliajul cel mai indicat în tehnologia protezelor dentare. La temperatura camerei este un aliaj bifazic (+), dar la temperatura de aproximativ $975^\circ C$ se transformă într-un aliaj cu fază unică.

Tratamentele termice influențează cantitatea relativă de fază a aliajului și revenirea lui la proprietățile mecanice inițiale. Tratamentele termice aplicate în intervalul de temperatură $700-900^\circ C$, determină recristalizarea structurii, cu formarea de granule fine echiaxiale.

Proprietățile aliajelor de titan

- Proprietățile mecanice ale aliajelor (+) sunt influențate de cantitatea, forma, mărimea, morfologia fazei și densitatea interfeței / ;
- Rezistența la oboseală și întindere - aliajele monofazice cu o arie de interfață / mică și granule fine au o bună rezistență la oboseală și întindere. Microstructurile lamelare, cu conținut mare de fază / au tensiunea de oboseală mică ($300-500$ MPa);
- Chimic, aliajele de titan și titanul pur reacționează la temperaturi înalte cu elementele gazoase din mediu: O_2 , H_2 , N. Turnarea acestor aliaje se va realiza numai în vid;
- Aliajele pe bază de titan au un punct de topire înalt (cca. $1700^\circ C$);
- Densitatea are valori mici ($4,2-4,5$ g/cm³) și, datorită ei, turnarea se realizează dificil, în aparate de turnat centrifugale;
- Titanul se aliază relativ ușor - prin alierea cu Pd, Cu - se obțin aliaje cu puncte de topire în jur de $1350^\circ C$. Temperaturile scăzute de topire reduc substanțial reactivitatea titanului cu gazele din mediu, în special cu oxigenul.

Avantajele și dezavantajele utilizării titanului

În general, utilizarea explozivă a titanului în implantologia ultimilor ani se explică prin numeroasele **avantaje** pe care le prezintă acesta, comparativ cu alte materiale metalice ale domeniului:

- o excelentă rezistență la coroziune, superioară oricărui altor aliaje utilizate anterior;
- o biocompatibilitate absolută și lipsa oricărei toxicități, fiind perfect tolerat de organism, cu experiențe clinice dintre cele mai bune;
- posibilitatea unică de utilizare a unui singur material pentru implanturi și suprastructuri sau orice alte restaurări protetice la un același pacient, pentru evitarea reacțiilor fizico-chimice care pot fi generate de utilizarea unor metale diferite, eliminându-se și riscul decizional privind alegerea materialului metalic;
- nu produce combinații alergice, fiind excluse orice reacții de acest gen (avantaj foarte important în cazul pacienților cu risc);
- posibilitatea realizării unor piese protetice ultraluabile: cu o densitate de doar $4,51$ g/cm³, titanul este de patru ori mai ușor decât aliajele pe bază de aur și de două ori mai ușor decât aliajele Co-Cr, asigurând pacientului un confort deosebit;

- o conductibilitate termică redusă, similară smalului/osului natural (de cca. 13 ori mai mic decât cea a aliajelor pe bază de aur și de 3 ori mai scăzută decât cea a aliajelor Co-Cr), ceea ce duce la lipsa ocurențelor termice posibile;
- neutralitate galvanică în cavitatea bucală și un gust absolut neutru, consumarea de alimente sau băuturi nefiind afectate de nici un "gust metalic";
- transparența la radiațiile X permițând, de exemplu, diagnosticarea cariilor secundare fără a se îndepărta proteza dentară fixă, din titan;
- prelucrabilitate mecanică relativ facilă, având proprietăți similare aliajelor nobile de clasă IV-a;
- cost redus al semifabricatelor laminate (de exemplu, semifabricatele din titan comercial pentru turnare în tehnica dentară au un cost de 5 ori mai mic decât al aurului și inferior aliajelor Co-Cr);
- stomatologul, chirurgul sau asistentul pot utiliza metodele și materialele obișnuite, neexistând tehnici speciale de pregătire sau amprentare și nici costuri adiționale.

Titanul prezintă însă și unele **dezavantaje**:

- culoarea gri-argintie a restaurărilor protetice (în părțile vizibile acestea se pot plăca cu polimeri sau materiale ceramice);
- temperatura de topire înaltă și reactivitatea deosebită a titanului la cald impun utilizarea unor instalații speciale de turnare precum și a unor materiale și tehnologii speciale pentru pregătirea machetei și a tiparului; de aceea, elementele protetice turnate din titan nu sunt cele mai ieftine dar, fără îndoială, asigură cea mai bună soluție în raport cu stadiul actual.

Aliaje de titan utilizate la prelucrarea prin achiere

În ciuda avantajelor prezentate de titan, istoric vorbind s-a considerat că prelucrarea prin achiere a titanului și aliajelor sale este dificilă, până la dezvoltarea unor scule și metode moderne. Dificultățile privind prelucrabilitatea prin achiere a titanului sunt următoarele:

- Titanul nu este un bun conductor de căldură. Căldura generată de procesul de achiere nu se disipează rapid și, din acest motiv, cea mai mare parte din această căldură se concentrează asupra fezelor active și a tălpii sculei achiitoare, temperatura tălpii fiind unul dintre cele mai importante elemente cu influență negativă asupra durabilității sculei achiitoare.
- Titanul are reactivitate chimică ridicată la temperaturi mari, respectiv o tendință deosebită de mare de aliere cu elementele tălpii sculelor achiitoare. Aceasta duce la deformarea și sudura, respectiv distrugerea rapidă a tălpii sculei achiitoare.
- Titanul are un modul de elasticitate relativ scăzut, având o mai mare "arcuire" decât oțelul. Reperetele mai mici tind să se deformeze sub acțiunea forțelor de achiere, creând probleme legate de vibrații, uzura prin abraziune a sculei și toleranțe.

Proprietățile aliajelor de titan sunt determinate metalurgic de conținutul de elemente de aliere precum și de tratamentul termic la care au fost expuse. Titanul există în starea "alfa", având structura hexagonală, dar la temperaturi peste 880°C se transformă în starea "beta". Proprietățile celor două stări/faze sunt diferite, iar prelucrabilitatea prin achiere a aliajelor de titan depinde de compoziția și concentrația celor două faze.

Aliajele de titan se împart în trei clase, în funcție de structura și elementele de aliere.

Aliajele alfa sunt aliaje cu adaos de aluminiu, oxigen și/sau azot, care în general stabilizează faza "alfa". *Aliajele beta* sunt aliaje cu adaos de molibden, fier, vanadiu, crom și/sau mangan, care în general stabilizează faza "beta". *Aliajele mixte* + sunt combinații între cele două clase de mai înainte. Ultimele reprezintă majoritatea aliajelor de titan utilizate în prezent. Aliajul TiAl₆V₄, elaborat inițial în 1954, rămâne cel mai utilizat aliaj de titan pentru scopuri curente. Elementele de aliere au o influență directă asupra proprietăților aliajelor, asupra comportării lor chimice și termice precum și asupra prelucrabilității prin achiere (vezi tabelul 7.2 și figura 7.1).

Tabelul 7.2. Prezentare generala a aliajelor de titan si a prelucrabilitatii acestora prin aschiere

F _v c	Tip aliaj	Simbolizare	Compozitie, %							R _m , N/mm ²	Duritate HB	Standard	
			Al	Sn	Mo	V	Zr	Cr	Alte			UNS	AMS
1,2		Ti-5Al-2.5Sn	5	2,5						790	300-340	R54520	4610; 4966
1,4		Ti-5Al-2.5Sn ELI	5	2,5					690	R54521		4909; 4924	
1		Ti-8Al-1Mo-1V	8		1	1			900	R54810		4915; 4916; 4973	
1		Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo	6	2	2		4		900	R54620		4919	
1,5		Ti-3Al-2.5V	3			2,5			620	R56320/21		4943; 4944	
1		Ti-6Al-4V	6			4			900	310-350	R56400/01	4906; 4920; 4921;	
0,9		Ti-6Al-6V-2Sn	6	2		6			1030		R56620	4965	
0,8		Ti-6Al-2Sn-4Zr-6Mo	6	2	6		4		1170		R56260	4918; 4936; 4871;	
0,6	-	Ti-5Al-2Sn-4Mo-2Zr-4Cr(Ti-17)	5	2	4		2	4	1125		R58650	4978	
0,9			7		4				1030		R56740	4981	
0,6		Ti-7Al-4Mo	6	2	2		2	2	1280			4995; 4997	
1		Ti-6Al-2Sn-2Zr-2Mo-2Cr-0.25Si Ti-8Mn						0,25 8	860		R56080	4970	
												4966	
0,6		Ti-13V-11Cr-3Al							1170	275-400	R58010	4917; 4959	
0,6		Ti-11.5Mo-6Zr-4.5Sn(III)							700		R58030	4980	
0,5		Ti-3Al-8V-6Cr-4Zr-4Mo(C)							900		R58040	4957; 4958	
0,6		Ti-10V-2Fe-3Al							1170			4983; 4986; 4987	
0,6		Ti-15V-3Al-3Cr-3Sn							1000			4914; 4916	

Datele prezentate in acest tabel considera drept element de referinta aliajul Ti-6Al-4V. In cazul celorlalte aliaje de titan viteza de aschiere utilizata va fi modificata prin factorul vitezei de aschiere F_vc, ceilalti parametri ramanand aceiasi.

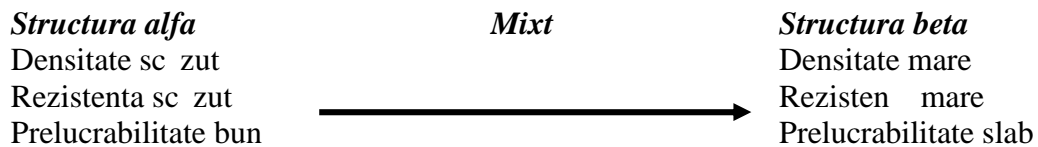


Fig. 7.1. Efectele elementelor de aliere a titanului

7.3. Prelucrarea titanului i aliajelor de titan

În general, se poate spune c titanul i aliajele sale pot fi prelucrate printr-o serie de procedee, cum sunt: turnarea, deformarea plastic, a chierea, electroeroziunea, tratamentele termice i superficiale.

În particular, în cazul prelucrării titanului i aliajelor sale utilizate în implantologia i protetica dentară, în tabelul 7.3 se prezint o serie de variante comerciale de prelucrare.

Tabelul 7.3. Prelucrarea titanului si aliajelor de titan utilizate in stomatologie

SISTEMUL	PRODUC TOR
<i>Turnare</i>	
• Cyclarc	J. Morita Europe GmbH
• Arvatron PC 305 T	Asahi Roentgen Industries Co.
• Castmatic/Rematitan	Iwatani International Corporation/Dentaurum
• Ohara	Asami Tanaka dental Enterprises Europa GmbH
• Titan-Cast-Vac 12	Cowadental GmbH
• Vacutherm 3,3 Titan	Linn GmbH
• Tycast 3000	Jeneric-Pentron Inc.
• Tycast-Super-R	Kobelco/Selec
<i>Eroziune electrica</i>	
• DFE-System	Krupp Medizintechnik GmbH
• Wire Type Set	School of Dentistry, Showa University (Tokyo)
<i>CAD/CAM</i>	
• DCS Titan System	DCS Dental AG
• Denticad	Bego GmbH
• Sopa-Cadcam System	Sopa Bioconcept
• Alldent	Alldent
<i>CAD-CAM+eroziune electrica</i>	
• Procera	Nobel pharma Procera AG

Tehnologia de turnare a titanului pe plan mondial este înc o ramur foarte tân r în tehnica dentară. Utilizarea pe scara larg, în acest domeniu, a titanului turnat, a fost mult întârziat datorit temperaturii ridicate a topiturii metalice i a puternicei reactivit i chimice a acesteia.

Unele firme au încercat s evite problemele tehnice ale topirii-turnării titanului prin punerea la punct a unor tehnologii de prelucrare prin eroziune electric. Firma Krupp Medizintechnik GmbH în colaborare cu Universitatea din Tübingen (Germania) a realizat în acest scop sistemul DFE constituit dintr-o tehnologie i instala ia aferent pentru producerea de piese protetice-coroane, pun i, implanturi prin eroziune electric. Procedeeul se bazeaz pe realizarea de electrozi profila i, pornind de la macheta în cear a restaurării i utilizarea ei pentru prelucrarea prin eroziune electrica, cu o precizie de 0,04 mm, a unor blocuri din titan.

Alte firme au abordat tehnologii computerizate de analiză și prelucrare tridimensională CAD/CAM (Computer Aided Design/Computer Aided Manufacturing) care, în principiu, operează în trei faze:

- explorarea optică sau mecanică și prelevarea de date fie direct de la pacient (în cavitatea bucală) fie indirect, de pe un model;
- prelucrarea datelor pe baza unor algoritmi adaptați domeniului și crearea unor programe de lucru pentru mașini de prelucrare;
- prelucrarea restaurărilor protetice direct din materialul metalic stabilizat, prin achiere sau realizarea unei scule-electrod pentru prelucrarea acestora prin eroziune electrică (în cazul titanului poate fi utilizată oricare din cele două variante).

Deși costul instalațiilor de turnare este încă ridicat, tehnicile bazate pe topire și turnare asigură cea mai rapidă și ieftină cale de realizare a unor componente protetice individuale din titan și constituie singura tehnologie accesibilă laboratoarelor mici și mijlocii.

7.3.1. Topirea și turnarea titanului și aliajelor de titan

Procedee și condiții de lucru

Topirea și turnarea titanului și aliajelor de titan nu este posibilă cu instalațiile obișnuite din dotarea laboratoarelor, care nu pot realiza încălziri la nivelul 1800-2000°C și nu asigură un mediu protector suficient de eficient.

Nu pot fi utilizate, de asemenea, nici creuzetele sau formele de turnare obișnuite, care nu dispun de refractaritatea necesară și intră în reacție chimică cu titanul.

În general, instalațiile de laborator pentru turnarea titanului și aliajelor de titan au la bază următoarele procedee de încălzire (topire) și, respectiv, turnare:

Procedee de încălzire (topire)

- prin inducție (curenți de înaltă frecvență);
- cu arc electric direct și electrod nefuzibil (WIG/TIG);
- cu plasmă termică.

Procedee de turnare

- turnare prin centrifugare:
 - în plan orizontal;
 - în plan vertical;
- turnare combinată vacuum-presiune.

Mediile de lucru utilizate pot fi, după caz:

- atmosferă de gaz protector (argon, heliu, amestec de gaze);
- vidul.

Reactivitatea ridicată a titanului topit, dar și cea a titanului cristalizat (dar aflat la temperaturi înalte) cu oxigenul din forma de turnare și/sau din mediul de lucru sau materialul creuzetului, după caz - și cu alte componente chimice ale acestora, fac ca la suprafața piesei turnate să apară o zonă de reacție cu o grosime de 25-200 μm, cu o compoziție chimică și o structură deosebită, o duritate relativ ridicată și o plasticitate diminuată, prezentând deseori porii și microfisuri, care pot afecta rezistența piesei turnate. Datorită impurificării chimice, această zonă prezintă și o ușoară reducere a pasivității electrochimice și, respectiv, a biocompatibilității.

În cazul turnării industriale a titanului, în piese relativ mari, prezenta acestui strat nu provoacă dificultăți în exploatare și, de aceea, nu i se acordă atenție deosebită. În implantologie însă, unde piesele turnate sunt de relativ mici dimensiuni și au secțiuni cu grosimi relativ reduse, stratul superficial de reacție impune luarea unor măsuri deosebite, începând cu utilizarea unor forme de turnare speciale și terminând cu operații specifice de prelucrare și tratament chimic final.

Materiale pentru formele de turnare

După cum s-a arătat, reactivitatea deosebită a titanului topit impune utilizarea unor materiale speciale pentru forme de turnare, cu o matrice (oxizi) care să nu permit extragerea oxigenului sau a altor componente. Materialele pentru formele de turnare clasice au în compoziția lor minerale din grupa cuarurilor, gipsurilor, oxizilor de magneziu, grafit, borax, cloruri de sodiu, potasiu sau litiu .a., după caz, iar ca lianți sulfatul de calciu, compuși fosfatici, silicatul de etil, în funcție de destinație. Aceste materiale nu corespund, însă, cerințelor impuse de turnarea titanului și a aliajelor de titan.

În general, materialele pentru formele de turnare a titanului trebuie să îndeplinească patru condiții de bază :

- să nu reacționeze cu titanul topit;
- să aibă coeficienți de expansiune adecvați și controlabili, pentru a garanta precizia dimensională ;
- să asigure tiparului suprafețe ce permit o curgere corespunzătoare a metalului topit;
- să fie permeabile față de gaze pentru a asigura evacuarea acestora la umplerea cavităților de către metalul topit.

La acestea se adaugă, desigur, condițiile obișnuite legate de timpul de priză, de reproductibilitatea detaliilor, de rezistență .

Materialele pentru formele utilizate la turnarea titanului au compoziții diverse, fiecare producător de instalații de turnare elaborând materiale și tehnologii specifice procedurilor de topire-turnare.

Principalele tipuri de materiale pentru formele utilizate la turnarea titanului, pot fi grupate în următoarele categorii:

- pe bază de oxid de magneziu: MgO;
- pe bază de oxid de zirconiu: ZrO₂;
- pe bază de oxid de magneziu și oxid de aluminiu: MgO/Al₂O₃;
- cu lianți fosfatici: SiO₂; SiO₂/Al₂O₃; SiO₂/SiZrO₄; SiO₂/Al₂O₃/SiZrO₄; MgO; MgO/Al₂O₃/ZrO₂; Al₂O₃/ZrO₂;
- cu liant silicat de etil: MgO; MgO/Al₂O₃.

Chiar la o aceeași bază de componente, compoziția materialelor pentru formele de turnare poate să difere în funcție de tipul pieselor ce se toarnă sau procedeul de formare. Au fost elaborate, de asemenea, paste speciale pe baza de MgO, ZrO₂ sau Y₂O₃ pentru aplicarea pe machetă sau model înainte de formarea propriu-zisă .

O atenție deosebită se acordă preparării materialului formei, care trebuie să respecte cu strictețe tehnologia indicată de producător.

Laboratorul trebuie să dispună nu numai de vacuum-malaxor (sau chiar de o instalație de formare, sub vid), dar și de un cuptor modern de preîncălzire, cu programator, atât pentru viteza de încălzire între paliere, cât și pentru durata și temperatura acestora.

Realizarea modelelor

În principiu, realizarea modelelor pentru turnarea titanului și aliajelor de titan nu diferă de tehnologia clasică . În funcție de procedeul (instalația) de topire-turnare, se recomandă, însă, anumite dimensiuni și forme pentru sistemul canalelor de turnare și respectiv de evacuare a gazelor din formă , avându-se în vedere și tehnica ulterioară de formare și, în unele cazuri, chiar și poziția formei în cursul turnării propriu-zise (la turnarea titanului prin centrifugare, de exemplu, canalele de turnare trebuie orientate și curbate în sens invers celui de rotație a formei, iar canalele de evacuare a gazelor trebuie orientate în sens opus celor de turnare; curgerea titanului este afectată atât de forța de turnare, cât și de forța Coriolis și de cea rezultată din accelerația de rotație).

Toate aceste elemente sunt prezentate foarte detaliat în instrucțiunile de lucru elaborate de fiecare producător.

Defecte de turnare

În principiu, există patru mari grupe de defecte de turnare care pot să apară la turnarea titanului:

- turnarea incompleta (defecte parțiale de turnare);
- porozitățile;
- rugozitatea suprafețelor;
- imprecizii dimensionale.

Turnarea incompletă

Umplerea cavităților tiparului depinde în mod direct de turnabilitatea titanului. Aceasta, cu atât mai mult cu cât diferența de temperatură dintre titanul turnat și formă este mai mare decât la alte materiale, viteza de cristalizare a topiturii fiind de circa 10000°/secundă.

Cercetările efectuate în scopul îmbunătățirii turnabilității titanului prin aliere au arătat, însă, că una sau alta dintre proprietățile mecanice este puternic diminuată prin aliere - în general, plasticitatea - fără să se obțină un salt calitativ în ceea ce privește turnabilitatea.

Dimpotrivă, concluzia generală a fost că alierea titanului provoacă o scădere a turnabilității. De aceea, pentru turnarea de precizie a pieselor de mici dimensiuni se preferă, în general, titanul comercial pur.

Pentru evitarea unei turnări incomplete, sunt deosebit de importante următoarele elemente:

- realizarea corespunzătoare a formei, cu rețele de turnare de diametru mic;
- asigurarea unei presiuni de turnare relativ ridicată;
- asigurarea unui vacuum corespunzător sau a unor canale de evacuare judicioasă dimensionate (la utilizarea unui gaz protector);
- temperatura cât mai înaltă a formei la turnare;
- asigurarea supraîncălzirii optime a topiturii metalice.

Porozitățile

Principalii factori care pot determina apariția porilor în piesele turnate sunt, după caz, următorii:

- presiunea de turnare ridicată;
- necorelarea momentului turnării propriu-zise cu cel al aplicării presiunii de turnare;
- lipsa de etanșeitate a incintei de turnare;
- permeabilitatea necorespunzătoare a formei;
- realizarea neadecvată a formei de turnare.

Rugozitatea suprafeței

Rugozitatea suprafeței poate fi influențată de următorii factori de bază:

- compoziția materialului formei de turnare (o masă cu reactivitate cât mai redusă diminuează rugozitatea);
- prezența sau absența unui strat acoperitor ("face coat") pe formă sau model;
- temperatura formei la turnare (rugozitatea este cu atât mai redusă cu cât forma are o temperatură mai mică).

Contradicțiile dintre unii factori prezintă și subliniază dificultățile care pot să apară la turnarea titanului, importanța respectării întocmai a recomandărilor fiecărui producător de sistem în parte precum și rolul experienței în utilizarea sistemului respectiv.

Precizia dimensională

În ceea ce privește precizia pieselor turnate din titan, în general se apreciază că ea este strâns legată de respectarea riguroasă a condițiilor de preîncălzire a masei de ambalat și de respectarea unui raport pulbere-lichid corect.

În general, la respectarea strictă a recomandărilor producătorilor de sisteme tehnologice pentru turnarea titanului, precizia pieselor turnate este de circa 0,05-0,20 μm , în funcție de mărimea secțiunii.

În ce privește utilizarea titanului în implantologie și protetică, în defavoarea aliajelor nobile, viitorul va trebui să decidă în ce privește următoarea dilemă: vor fi utilizate materiale mai scumpe, dar mai ușor prelucrabile sau vor fi utilizate materiale mai ieftine, dar mai greu prelucrabile, fapt care necesită investiții suplimentare în tehnologie?

7.3.2. Prelucrarea prin achiere a titanului

Tipurile principale de suprafețe care sunt prelucrate prin achiere în mod uzual sunt următoarele: buzunare, găuri, pereți subiri, canale, unghiuri, profile plane, suprafețe plane, racorduri, suprafețe curbe.

Pentru fiecare tip de suprafață prelucrată se va alege o strategie de prelucrare proprie. Strategia generală de prelucrare prin achiere se bazează pe tipul și calitatea suprafețelor de prelucrat.

De la început se stabilește modul în care suprafețele piesei finite influențează prelucrarea altor suprafețe și se stabilesc prioritățile de prelucrare, respectiv metoda de prelucrare. Apoi se stabilește ordinea operațiilor. Suprafețele care necesită aceiași operație se vor prelucra simultan sau imediat succesiv cu un număr minim de prinderi și schimbări ale sculei.

Sucesiunea operațiilor va avea în vedere ordinea următoare: degroarea tuturor suprafețelor, semifinisarea tuturor suprafețelor, finisarea tuturor suprafețelor. Operația de găurire se va face intermediar numai dacă suprafețele de intrare/ieșire a găurii nu vor mai fi prelucrate ulterior.

Tipul producției (numărul de piese de prelucrat) influențează adaosul de prelucrare, respectiv cantitatea de achiș detașate. În cazul producției de unicat, piesele pot fi executate din semifabricate masive, în timp ce în cazul producției de serie semifabricatele vor fi obținute prin deformare plastică. În cazul unei producții de serie mare și masive (pe termen lung) planificarea și optimizarea procesului de prelucrare necesită un timp mai îndelungat.

La degroarea titanului, viteza de achiere maximă este uzual de 60 m/min. Operațiile de finisare se execută cu viteze de achiere de până la 250 m/min.

În ce privește avansul, la prelucrarea titanului nu se utilizează valori extreme ale avansului.

Datorită turațiilor mici – în cazul operațiilor de degroare – este necesar ca mașina să furnizeze valorile necesare ale puterii și momentului. În caz contrar, în timpul prelucrării va rezulta o grosime de achiș variabilă, ceea ce va duce la instabilitatea procesului de achiere.

În prezent, la prelucrarea pe mașini-unelte, există o tendință de utilizare pe scară largă a prelucrarilor cu viteze ridicate de achiere "High Speed Machining". Aceasta înseamnă arbori principali de dimensiuni reduse și turații ridicate, de ordinul zecilor de mii de rotații pe minut. În cazul prelucrării titanului, datorită vitezelor de achiere scăzute, modalitatea de creștere a productivității (sau a volumului specific de achiș detașate) este de a crește adâncimea de achiere, ceea ce duce la valori mari ale momentului de achiere.

În cazul prelucrării prin achiere a titanului este obligatorie utilizarea lichidelor de răcire, atât pentru eliminarea din zona de achiere a căldurii produse de proces, cât și pentru eliminarea din zona de achiere a achișilor detașate, în scopul evitării printrării acestora din nou în zona de contact sculă-piesă. Menționăm că achișii detașate sunt puternic ecruisate și, în consecință, au duritatea crescută, ceea ce poate duce la ieșirea

prematur din uz a sculei a chietoare. Se utilizează r cirea sub presiune (70 bar), care d rezultate mai bune decât r cirea cu presiune sc zut .

Prinderea semifabricatelor trebuie s fie foarte sigur i ferm , datorit momentelor i puterilor mari care apar, i s asigure o bun stabilitate. Exist cazuri în care pere ii sub iri sau consolele mari ale pieselor trebuie s fie luate în considerare din punctul de vedere al prinderii.

Cre terea volumului de a chii deta ate în unitatea de timp se poate realiza prin cre terea urm torilor parametri: v_c viteza de a chiere, a_p adâncimea de a chiere, a_e adâncimea de p trundere, f_z avansul pe dinte, z num rul de din i ai frezei. Totu i, impactul fiec ruia dintre ace ti parametri asupra durabilit ii sculei este foarte diferit (vezi fig. 7.2).

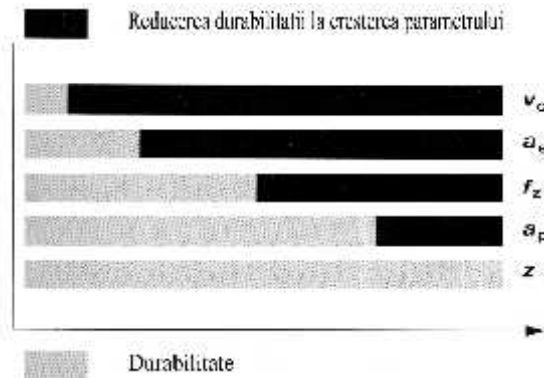


Fig. 7.2. Influen a varia iei unor parametri asupra durabilit ii sculei

Datorit faptului c durabilitatea sculei la prelucrarea titanului este direct influen at de temperatura t i ului, alegerea corect a regimului de a chiere înseamn echilibrul între viteza de a chiere i parametrii a chiei (adâncimea de p trundere, avansul pe dinte i adâncimea de a chiere).

8. Descrierea metodei de depunere PLD utilizat pentru varia ia raportului Ag/Si în straturile pe baz de carbon

8.1. Generalit i

Metoda de depunere laser pulsata (PLD, Pulsed Laser Deposition) este larg folosit în domeniul producerii straturilor sub iri, în particular din materiale i combina ii de materiale care nu pot fi procesate decât cu mari dificult i prin alte metode [9, 10]. Principalul motiv al progresului PLD este acela c materiale cu compozi ie oricât de complicat se pot transfera pe un substrat fr schimbarea stoichiometriei (*ablare congruent*). Controlul stoichiometriei materialului în transferul int -film se realizeaz fie în vid, fie lucrând cu gaze inerte sau reactive. Se pot, de asemenea, ob ine u or multistructuri, iar grosimea straturilor este controlata cu o precizie foarte buna (0,1 nm).

Procesul de cre tere a stratului sub ire prin PLD se desf oar în patru etape succesive:

1. Ac iunea radia iei laser asupra intei;
2. Dinamica materialului ablat – expansiunea plasmei;
3. Interac ia materialului ablat cu un substrat aflat la o temperatur controlabil i
4. Nuclea ia i cre terea stratului pe suprafa a colectorului.

Fiecare etap este important pentru controlarea parametrilor acoperirilor precum stoichiometria, densitatea, cristalinitatea, uniformitatea i rugozitatea.

Energia speciilor din plasmă și distanța înt-colector (d) sunt parametri importanți care determină calitatea acoperirilor. Cristalinitatea acoperirilor depinde de mobilitatea atomilor. Temperatura suprafeței substratului are un rol determinant în abilitatea de difuzie a atomilor. Temperaturile înalte favorizează creșterea rapidă a cristalelor în timp ce temperaturile scăzute sau cu supersaturare crescută pot perturba creșterea cristalelor datorită speciilor prea energetice rezultând într-o dezordonare crescută sau în structuri amorfe.

Datorită posibilității variației independente a unui număr mare de parametri, PLD este o tehnică versatilă de obținere a straturilor subiri cu o mare diversitate de caracteristici morfologice și structurale [11-21]. Toți parametrii pot fi controlați și variați în vederea identificării regimului optim de obținere a structurilor și a straturilor subiri. Principalii parametri de depunere sunt: lungimea de undă, fluxul, frecvența laserului, durata pulsului, energia, prepararea întei, distanța înt-colector, temperatura substratului, aria spotului laser, geometria de depunere, natura și presiunea gazului ambiant în camera de depunere. Atunci când materialul ablat reacționează cu gazul ambiant, compoziția stratului subire depus poate fi diferită de cea a întei. Acest caz este cunoscut în literatură ca depunere laser pulsant reactiv (RPLD, Reactive Pulsed Laser Deposition).

Creșterea straturilor subiri prin PLD/RPLD are numeroase avantaje față de alte metode:

1. sursa de radiație laser este exterioră incintei de depunere, oferind un grad mai mare de flexibilitate în folosirea materialului, în geometria aranjamentului și ajustarea parametrilor de depunere;
2. marea majoritate a materialelor solide pot fi ablate laser;
3. datorită funcționării în pulsuri a laserului, rata de creștere a stratului se poate controla cu un grad mare de precizie (de câteva fracțiuni de Å);
4. cantitatea de material ablat din înt este localizată numai în volumul plasmăi generate sub acțiunea pulsului laser;
5. în condiții optime de depunere stoichiometria stratului depus coincide cu cea a întei, chiar și pentru materiale foarte complexe și cu un grad mare de instabilitate;
6. energia ridicată a speciilor ablate are ca efect obținerea unor straturi aderente;
7. se pot obține faze noi sau metastabile ale materialului.

Montajul general folosit în experimentele INFLPR (Fig. 8.1) poate fi descris după cum urmează. Un puls laser de mare strălucire generat de o sursă laser excimer, KrF* ($\lambda=248$ nm și $\tau_{FWHM} \approx 25$ ns), ptrunde printr-o fereastră de cuarț în camera de reacție. Energia pulsului laser se poate regla în domeniul 10-700 mJ și este monitorizată cu un sistem Coherent format dintr-un cap de măsurare Model LM-P10i și un analizor de energie Model FieldMaster gS. Durata pulsului laser este măsurată cu un detector cu Si DET210 de la THORLABS. și vizualizată cu un osciloscop Tektronix 350D.

Fasciculul laser este focalizat pe suprafața întei cu o lentilă cilindrică de MgF₂ depusă antireflex cu distanța focală de 300 mm, situată în exteriorul camerei de depunere. Unghiul de incidență al fasciculului laser pe suprafața întei este de 45°. Anterior introducerii în camera de depunere, substratul este curățat cu acetone și alcool etilic într-o baie cu ultrasunete model Transsonic T310. În timpul depunerii înta este rotită cu o frecvență de 0.04 Hz pentru a evita agurirea și în vederea obținerii unor filme cât mai uniforme. înta se translatează odată cu rotirea, pentru a se folosi cât mai eficient suprafața și pentru a se asigura condiții de iradiere identice pentru fiecare puls laser consecutiv. Totodată, se evită astfel descompunerea materialului din înt din cauza iradierilor multiple.

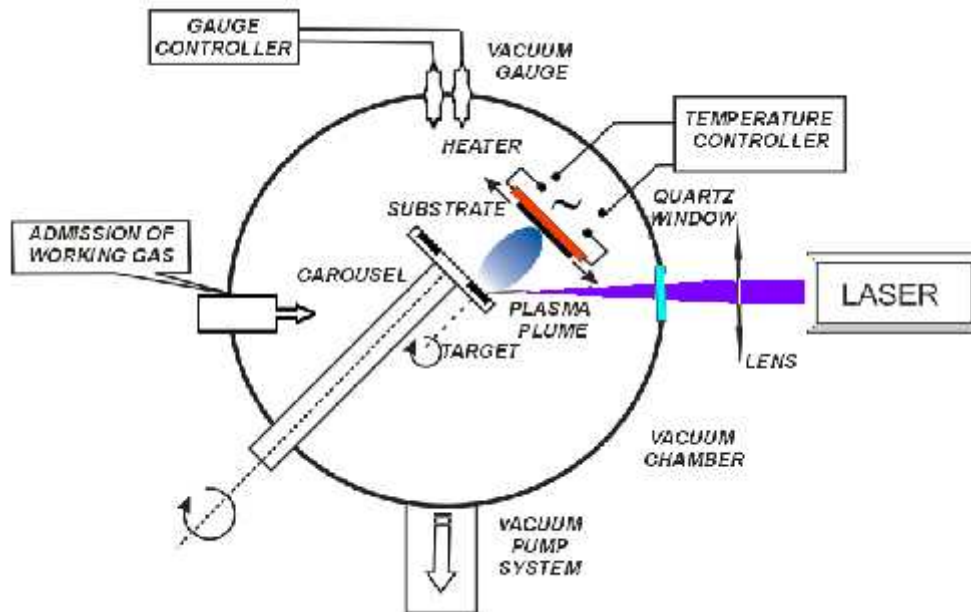


Fig. 8.1. Montajul general PLD folosit în cercetările experimentale

Procesele de încălzire și răcire a substraturilor sunt controlate cu precizie constantă cu ajutorul unui dispozitiv de monitorizare a temperaturii, model Eurotherm 2146. Răcirea se face la aceeași presiune folosită pe timpul depunerii. Pentru a elimina posibilitatea oricărei contaminări și pentru a garanta puritatea gazului în timpul procesului de depunere, camera de reacție este vidată până la o presiune reziduală de 10^{-4} Pa, folosind un sistem de pompaj de vid înalt, compus din pompa de vid preliminar model Alcatel SD2033 și pompa turbomoleculară model Alcatel ATP400. Presiunea dinamică a gazului ambiant este menținută constantă pe durata depunerii cu un aparat de monitorizare a curgerii gazelor de tip MKS50.

Înainte de introducerea în cameră, întregul sistem este curățat prin metode chimice. Pentru eliminarea contaminării reziduale anterior aplicării trenului de pulsuri în vederea obținerii stratului depus, se aplică 1000 de pulsuri consecutive de curățare. Pe durata aplicării lor, între întregul sistem și colector se introduce un ecran pe care se condensează substanța ablată inițial și în care este concentrată cea mai mare parte a impurităților.

Așa cum se observă din schema instalației, într-un proces de depunere se pot folosi mai multe ținte din același material sau din diferite materiale (în cazul obținerii de multistructuri). Instalația INFLPR este prevăzută cu un carusel în care se pot monta până la cinci ținte. Folosind această opțiune a instalației de depunere, se evită expunerea acoperirilor la mediul ambiant pe durata experimentului cu multistructuri. Deschiderea repetată în acest caz poate sta la originea unor modificări nedorite ale materialului deja depus prin reacții cu oxigenul sau prin adsorbția de molecule pe suprafață.

8.2. Procedura experimentală utilizată

În prezentul proiect, condițiile experimentale (numărul de pulsații, rata de repetiție, distanța dintre ținte și substrat, presiunea ambiantă din interiorul camerei de reacție, temperatura substratului) vor fi optimizate pentru a obține cea mai bună calitate de strat de acoperire.

Pentru eficiența utilizării resurselor se va face mai întâi depunerea stratului de carbon prin metoda PLD. Aceste modele experimentale vor fi utilizate drept element de comparație.

Dou loturi de modele experimentale con inând diverse combina ii de Ag/Si se vor ob ine la coordonatorul INFLPR prin abla ia a trei inte: argint, siliciu i grafit, utilizând dou sisteme laser (KrF* sau Nd:YAG). Astfel, în func ie de distan a fiec rei inte (model experimental) fa de inta surs con inând Ag sau Si, se vor ob ine diverse concentra ii de cuplu Ag/Si, care vor fi studiate ulterior. Teoretic, se pot ob ine straturi pornind de la Ag-DLC pân la Si-DLC, trecând prin toate variantele de combina ii posibile.

O variant a metodei PLD este MAPLE, în care materialele de depus sunt dizolvate sau în suspensie în lichid, acesta fiind utilizat drept int . Lichidul volatil i concentra ia sunt selectate astfel încât grafitul, argintul i siliciul, toate sub form de pulbere, s fie dizolvate sau în suspensie în mod uniform. Energia laserului este absorbit numai de moleculele de lichid, iar inta este înghe at .

În acest demers, S.C. Tehnomed Impex Co S.A. a realizat modelele experimentale utilizate pentru depunerea straturilor de DLC dopate cu Ag/Si în diferite concentra ii.

9. Decontaminarea i sterilizarea implanturilor

Opera iile de decontaminare i cur ire a implanturilor din titan i aliaje de titan

Dup turnare se a teapt ca piesa (implantul) s se r ceasc pân la o temperatur de maximum 100°C (dac a fost preînc lzit) i se procedeaz la dezambalarea prin metodele obi nuite.

Se procedeaz apoi la o u oar sablare a piesei turnate, cu particule de oxid de aluminiu (pentru eliminarea resturilor de material de formare) i se îndep rteaz canalele de turnare i cele de evacuare cu un disc abraziv, la tura ii reduse, pentru a se evita înc lzirea piesei de titan. În continuare, piesa este supus la o nou sablare cu particule de oxid de aluminiu de circa 100 µm.

Dac este necesar, în func ie de grosimea stratului superficial de reac ie (nefavorabil din punct de vedere al biocompatibilit ii), se procedeaz la imersarea piesei turnate, de exemplu pe o durat de 5 minute, într-o solu ie 4 ml acid fluorhidric (47%) + 10 ml acid azotic (60%) + 86 ml ap distilat . Dac , dup imersare, suprafa a piesei nu a devenit lucioas , imersarea se poate repeta, cu aten ie, pentru a nu se dizolva i p r ile utile ale piesei turnate (la încetarea form rii de bule gazoase piesa se scoate i se neutralizeaz prin sp lare).

Recomand rile pentru compozi ia b ii de imersare variaza de la o firm la alta: de exemplu, firma Jeneric-Pentron recomand imersarea piesei turnate, pe o perioada de 30-50 secunde, într-o solu ie format din 65% ap distilat + 35% acid azotic concentrat + 5% acid fluorhidric.

Toate aceste solu ii con in acid fluorhidric, unul dintre pu ini reactivi capabili s dizolve titanul metalic. În urma reac iei se produce hidrogen în stare atomic , eliminat ulterior sub form de hidrogen molecular. Afinitatea titanului fa de oxigen impune îns introducerea unui acid oxidant (pentru a lega hidrogenul format) cum este, de exemplu, acidul azotic, dar pot fi utiliza i i al i acizi.

Dup decapare urmeaz lefuirea i lustruirea mecanic (cu discuri abrazive pe baz de oxid de aluminiu fin i cu discuri din pâsl înc rcate cu paste speciale), la tura ii care s evite înc lzirea piesei ce se prelucreaz .

În cursul i imediat dup opera iile de lefuire-lustruire se va evita ac iunea direct a apei asupra piesei din titan deoarece pot avea loc reac ii cu formare de hidrogen i afectarea structurii de suprafa a titanului metalic. Dup men inerea 5-10 minute în aer, pe suprafa a piesei se formeaz stratul protector de oxizi, care elimin posibilitatea unor reac ii chimice ulterioare.

Se recomand ca lustruirea final a piesei s se fac într-o baie ultrasonic .

În cazul implanturilor prelucrate prin a chiere, dup execu ie acestea se spal în baie ultrasonic i se finalizeaz cur area prin suflare cu jet de abur.

Sterilizarea implanturilor i instrumentarului din titan i aliaje de titan

Implanturile i elementele protetice se livreaz de c tre produc tor nesteril. Sterilizarea se efectueaz înaintea implant rii la utilizator (cabinetul de implantologie), la pupinel, în conformitate cu prevederile Ordinului Ministrului S n t ii nr.185/2003. Este interzis reutilizarea implanturilor care au fost implantate gre it i extrase.

Instrumentarul se livreaz de c tre produc tor nesteril. Sterilizarea se efectueaz înaintea implant rii la utilizator (cabinetul de implantologie) la autoclav în conformitate cu prevederile Ordinului Ministrului S n t ii nr.185/2003. Instrumentarul trebuie s reziste pe întreaga durat de via la circa 600 de steriliz ri repetate.

Implanturile se sterilizeaz în blistere sterilizabile.

Ciclul complet de sterilizare la sterilizatorul cu abur sub presiune (autoclav) cuprinde urm toarele faze:

a) Faza de pretratament i preînc lzire (prevacuumare):

Pretratamentul const în mai multe secven e de admisie de abur i evacuare, realizat printr-un num r de varia ii de presiune – purj ri – (+0,8 ÷ +1 atm.) i are drept scop s îndepr rteze aerul din materialul de sterilizat concomitent cu umezirea acestuia, necesar înaintea fazei de sterilizare.

b) Faza de sterilizare:

Timpul de sterilizare se m soar din momentul atingerii temperaturii de sterilizare.

Pentru sterilizatorul cu abur saturat la presiune înalt (cu pre i post vacuumare) cu programe prestabilite sau programe op ionale, faza de sterilizare se declan eaz în momentul în care traductorul de temperatur din incinta de sterilizare semnalizeaz o temperatur egal sau mai mare decât temperatura specific a programului selectat. Varia ia temperaturii de sterilizare admis este de $\pm 1,5$ °C.

Pentru implanturile executate din titan i pentru instrumentarul executat din aliaj de titan i o el inoxidabil vor fi folosi i urm torii parametri:

Materialul de sterilizat	Presiune (bari/kgf/cm ³)	Durata fazei de sterilizare		Temperatura
		Autoclave cu abur saturat presiune inalta	Autoclave tip ISM 2	
Instrumentar	2	5-10 min.	30 min.	134 °C

c) Faza de post-tratament (postvacuumare)

Este destinat normaliz rii în ceea ce prive te temperatura i umiditatea materialului de sterilizat. Toate tipurile de material de sterilizat sunt expuse unui vacuum mai sc zut de – 0,7 bari pentru o anumit perioad de timp.

Egalarea presiunii de la vacuum se produce prin admisia aerului atmosferic din mediu, printr-un filtru ce împiedic p trunderea bacteriilor în incinta de sterilizare.

Nu se va deschide niciodat sterilizatorul cu abur sub presiune înainte ca temperatura s fie sub 100 °C. La extragerea pachetelor din sterilizatorul cu abur sub presiune se folosesc m nu i din bumbac.

10. Execu ia modelelor experimentale

Implanturile dentare sunt folosite ca suport la construc ii protetice dentare, destinate reabilit rii orale, prin transformarea unei edenta ii terminale într-o edenta ie par ial i realizarea stabilit ii statice i dinamice superioare a lucr rilor protetice, printr-o lucrare fix în locul unei lucr ri mobile. Un implant stomatologic este corelat cu instrumentarul necesar metodei de inserare chirurgical .

În prezentul capitol, în primele dou paragrafe sunt prezentate tipurile i construc ia implanturilor dentare de tip urub în doi timpi, iar în ultimul paragraf se prezint execu ia modelelor experimentale de tip disc, utilizate în experimentele de depunere la INFLPR.

10.1. Tipuri de implanturi dentare i elemente componente

Implanturile dentare sunt reprezentate de:

- Implantul filetat, executat din titan nealiat, alc tuit din: componente endoosoase (implantul propriu-zis, urub de acoperire), respectiv componente endobucale (bont protetic, urub bont);
- Adaptoare cu urub (elemente intermediare pentru implantare), executate din titan nealiat, compuse din: adaptor implant scurt i urub adaptor.

Trusa de instrumentar, executat din titan aliat i oțel inoxidabil, este alc tuit din:

- Caset metalic ;
- Plac -suport cu loca uri pentru fixarea sculelor i instrumentelor;
- Frez de marcare cu cap sferic pentru piesa de mân contraunghi;
- Burghie pilot triunghiular;
- Instrument de paralelism;
- Burghie tip spad ;
- Te itoare;
- Tarozi;
- Chei rotunde;
- Adaptoare implant lungi;
- Adaptor clichet;
- Adaptor pies de mân ;
- Prelungitor freza;
- Calibru de adâncime;
- Cheie imbus;
- Bisturie circulare;
- Cheie clichet.

10.2. Construc ia implanturilor dentare

Implanturile reprezint componenta endoosoas a dintelui artificial, fiind corpuri metalice realizate din materiale biocompatibile, ce se imerseaz chirurgical în alveole create intraoperator în zonele oaselor maxilare, care prezint edenta ie ce nu poate fi reabilitat prin metodele clasice. În vederea efectu rii lucr rii de restaurare protetic , implanturile prezint la partea superioar suprafe e speciale pentru fixarea i asigurarea antirota ionala a bonturilor protetice, elemente ce realizeaz leg tura între r d cina artificial reprezentat de implant i protez .

Implantul dentar filetat se prezint sub forma unui corp cilindric prev zut cu un filet exterior de form special (vezi fig. 10.1). La partea inferioar , implantul este prev zut cu o suprafa sferic sau o suprafa tronconic cu racord ri i trei frezaje autofiletante practicate pe generatoare, iar la partea superioar cu un loca hexagonal i o gaur filetat , elemente necesare mont rii bontului protetic i asigur rii acestuia antirotational.

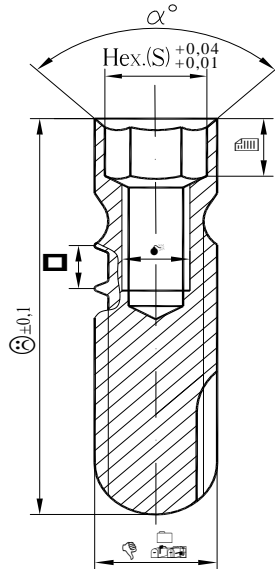


Fig. 10.1. Implant dentar filetat

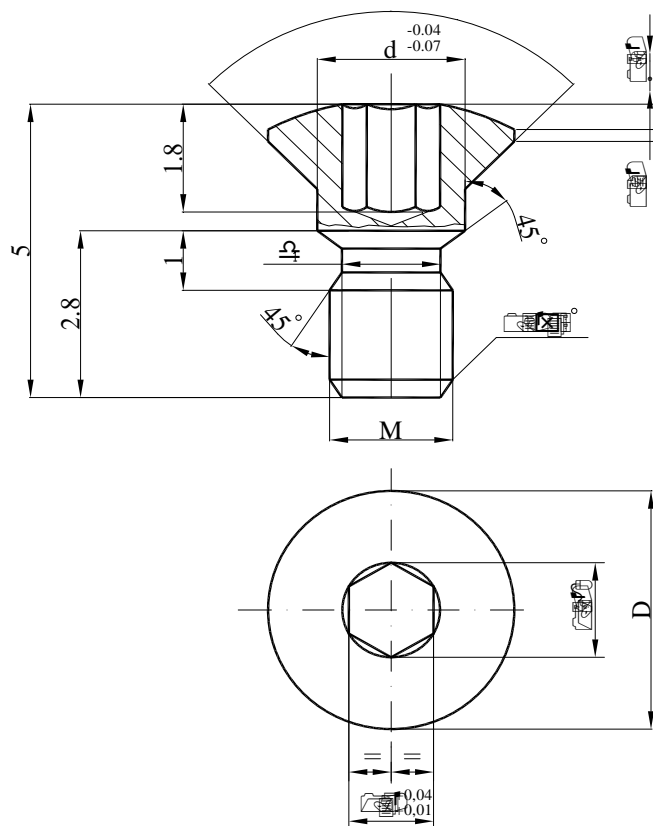


Fig. 10.2. urub de acoperire

urubul de acoperire (vezi fig. 10.2) este un element metalic ce se prezintă sub forma unui corp cilindric, terminat la partea inferioară cu o tijă filetată necesară fixării acestuia pe implant, iar la partea superioară este prevăzut cu un loca hexagonal pentru manevrare (în urubare-de urubare). urubul de acoperire folosește la protecția locului practicat la partea superioară a implantului împotriva invadării acestuia cu esut conjunctiv pe toată perioada de osteointegrare. După osteointegrarea implantului, urubul de acoperire este extras printr-un loca circular practicat în esutul fibros, fiind înlocuit cu bontul protetic adecvat lucrării restaurative.

Bonturile protetice sunt elemente metalice care se montează în locul practicat în zona coronală a implantului, după finalizarea etapei de osteointegrare a acestuia. Acestea se execută în mai multe variante și tipodimensiuni, pentru acoperirea tuturor situațiilor clinice care pot fi întâlnite la supraprotezarea pe implanturi. În principal, bonturile sunt de următoarele tipuri: bonturi drepte antirotazionale, bonturi drepte cu tijă și bonturi înclinate.

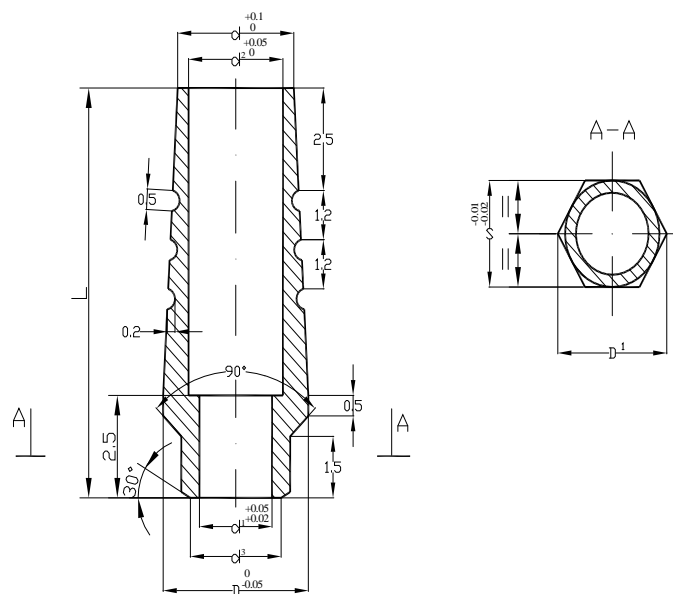


Fig. 10.3. Bont drept antirotational

Bontul drept antirotational (fig. 10.3) se prezintă sub forma unui corp metalic, care are la partea superioară o porțiune tronconică, pe suprafața conică sunt practicate canale circulare pentru reținerea cimentului folosit pentru fixarea protezei. La partea inferioară, bontul se termină printr-o suprafață exterioară de formă hexagonală, necesară pentru asigurarea fixării antirotationale a acestuia. La interior, bontul este prevăzut cu o gaură axială străpunsă, necesară trecerii urubului de fixare.

Bontul drept cu tijă (fig. 10.4) se utilizează în situațiile clinice în care nu este necesară asigurarea antirotatională și se prezintă sub forma unui corp metalic de formă tronconică, prevăzut la exterior cu canale circulare care favorizează fixarea protezei prin cimentare. La partea superioară, bontul este prevăzut cu un loca hexagonal pentru înșurubare, iar la partea inferioară cu o tijă filetată și o suprafață cilindrică, necesare fixării bontului în zona coronală a implantului.

Bontul înclinat (fig. 10.5) se prezintă sub forma unui corp metalic, care are la partea superioară o porțiune tronconică, prevăzut cu canale circulare necesare cimentării lucrării protetice, iar la partea inferioară bontul continuă cu o altă suprafață exterioară de formă tronconică înclinată la un unghi de 15° sau 25° față de prima suprafață tronconică și se termină inferior cu o suprafață de formă hexagonală necesară fixării bontului

antirotational în locul implantului. La partea inferioară bontul prezintă la interior o gaură centrală necesară trecerii urubului de fixare a bontului în implant.

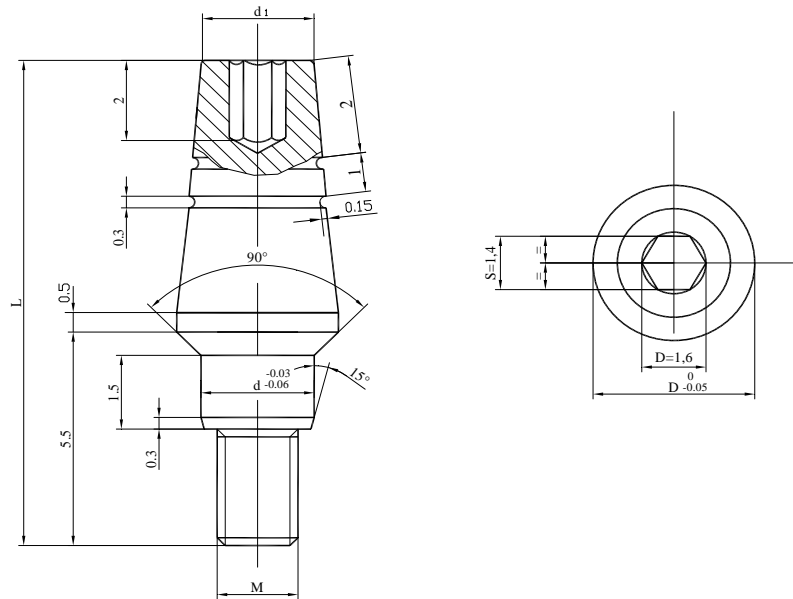


Fig. 10.4. Bont drept cu tij

Bontul înclinat se utilizează pentru rezolvarea unor situații clinice deosebite, când alinierea dinților nu poate fi făcută prin utilizarea bonturilor drepte (dinții naturali înclinați sau implanturi montate sub diferite unghiuri).

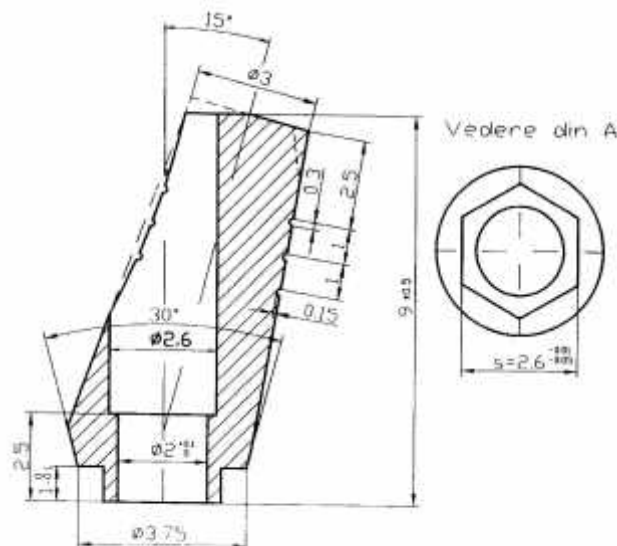


Fig. 10.5. Bont înclinat

urubul bont (fig. 10.6) este elementul ce asigură fixarea bontului protetic la dinte artificial reprezentat de implantul endoosos și se prezintă sub forma unui corp metalic cilindric prevăzut la partea inferioară cu o tijă filetată, iar la partea superioară cu un capăt într-o locație hexagonală necesară în urubirii.

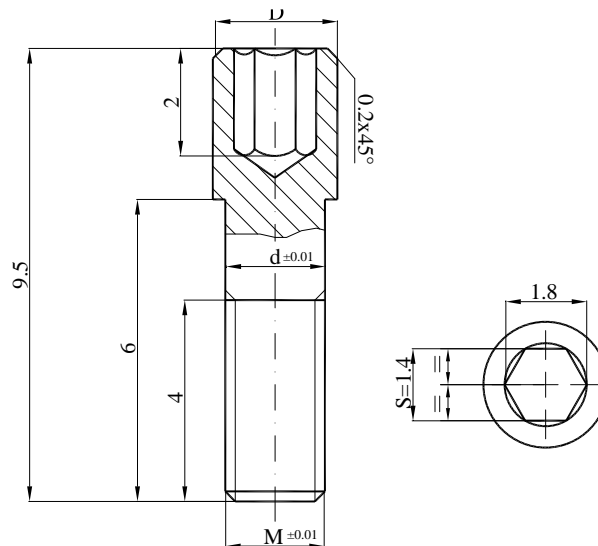


Fig. 10.6. urub bont

Adaptorul de implant scurt și urubul de fixare al acestuia, sunt elemente intermediare care se folosesc numai la înșurubarea implantului în alveola practicat în maxilar, ele fiind apoi detașate de implant, în vederea fixării urubului de acoperire.

Trusa de instrumentar se prezintă sub forma unei case metalice executate din oțel inoxidabil, prevăzută cu o placă suport cu locuri și bucle specifice pentru fixarea sculelor și instrumentelor conice. În dreptul fiecărui loc este inscripționată denumirea sculei pe care o conține.

Trusa de instrumentar conține sculele și instrumentele necesare montării întregii game de implanturi precum și a elementelor protetice:

- freza de marcare folosește pentru marcarea noii alveole în osul maxilar;
- burghiile elicoidale folosesc la pregătirea osului maxilar;
- instrumentele de paralelism folosesc la verificarea paralelismului găurii practicate cu dinții învecinați;
- burghiile tip spadă folosesc pentru găurirea finală a osului alveolar. Acestea au practicate pe partea activă niște inele circulare care marchează adâncimea de găurire corespunzătoare lungimii implantului care va fi introdus;
- teitoarele folosesc la prelucrarea în osul maxilar a unui loc suplimentar necesar zonei coronale, nefiletate, a implantului;
- tarozii folosesc pentru prefiletarea noii alveole practicate în osul maxilar;
- cheia rotundă folosește pentru înșurubarea inițială a implantului pe o lungime de câteva spire. Aceasta este prevăzută inferior cu o porțiune hexagonală care se cuplează la locul hexagonal practicat în implant, iar la partea superioară sunt realizate niște strie pentru a asigura aderența bună la înșurubare;
- adaptorul pentru înșurubarea implantului folosește pentru înșurubarea implantului în osul maxilar cu ajutorul cheii clichet;
- adaptorul de clichet se montează în cheia clichet și folosește la prelungirea tarodului sau a adaptorului de implant în vederea prinderii acestora între dinții învecinați;
- adaptorul piesă de mână folosește la cuplarea tarozilor sau a adaptoarelor de implant în vederea înșurubării acestora cu piesa contraunghi;
- prelungitorul de freză folosește în special pentru prelungirea burghiilor tip spadă în vederea prinderii acestora între dinții învecinați în anumite situații clinice;

- calibrul de adâncime folosește la verificarea adâncimii găurii practicate în osul maxilar în vederea inserării implantului;
- cheia imbus folosește pentru înșurubarea șurubului de acoperire sau a șurubului pentru fixarea bontului.
- bisturiul circular folosește la decuparea în gingie a unui disc deasupra implantului, după osteointegrarea acestuia, în vederea extragerii șurubului de acoperire și înlocuirea acestuia cu bont protetic;
- cheia clichet este o cheie mecanică de sens unic prevăzută cu un locaș de formă hexagonală, care se cuplează în capul adaptorului de implant sau a tarodului;
- buclele distanțier sunt dispozitive anexe folosite numai de anumiți medici, care doresc opritori mecanici pe burghiile tip spad. Acestea se cuplează elastic pe zona cilindrică a burghiilor tip spad.

Șulele și ștețetele sunt executate, de regulă, din titan aliat, iar dispozitivele de înșurubare se execută din oțel inoxidabil austenitic.

În cadrul procesului tehnologic, implanturile sunt supuse unei sălări fine cu oxid de aluminiu urmat de un tratament de curățare în baie cu ultrasunete, în vederea preîntâmpinării contaminării implantului cu atomi de material străin, difuzia și în timpul procesului de prelucrare.

10.3. Descrierea procesului de fabricație a modelelor experimentale

Pentru depunerile de straturi de carbon (DLC) dopate cu diverse concentrații de argint și siliciu, așa cum s-a mai arătat anterior, s-au executat două loturi de implanturi de tip disc, din tablă de aliaj de titan Ti6Al4V.

Discurile au avut diametrul, respectiv, de 8 mm și 12 mm.

Pentru execuția acestor modele experimentale s-a executat un dispozitiv de perforare, prezentat în figura 10.7, *a,b,c,d*.

Dispozitivul (fig. 10.7, *a*) este, în fapt, o mini-presă manuală, la care se poate adapta (monta) un set de scule pentru perforare, compus din placa inferioară (matrice inferioară, cu alezaj cilindric), placa superioară (de presiune) și poanson (matrice superioară - așa se vede în fig. 10.7, *d*).

Fiecare set de scule corespunde diametrului discului de executat, în cazul nostru 8 mm, respectiv, 12 mm (așa se vede în fig. 10.7, *b,c*).

Sistemul de pârghii permite acționarea poansonului pe verticală, respectiv perforarea unei benzi de tablă anterior tăiată din foaia de tablă existentă.

Dispozitivul permite poziționarea pas cu pas pentru optimizarea consumului de material (pentru evitarea risipei).

Desigur, pentru execuția discurilor modele experimentale există și varianta strunjirii din bar, însă cu costuri mai mari și cu timp de execuție mult mai mare.

Pentru execuția altor prototipuri, de tip implant dentar filetat, prelucrarea cu precizie se va face prin așchiere pe strunguri de mecanică fină, iar pentru creșterea productivității și a reproductibilității preciziei dimensionale a implanturilor, în cadrul prezentului contract, se achiziționează un strung CNC CITIZEN, cu cinci axe comandate numeric.



a.



b.



c.



d.

Fig. 10.7. Dispozitiv de perforare discuri din band de titan aliat Ti6Al4V

11. CONCLUZII

Realizarea prezentei etape a contractului de finanare din cadrul programului ERANET s-a făcut în concordanță cu scopul proiectului și cu planul de realizare al acestuia, în condițiile stabilite de comun acord cu autoritatea contractantă și cu partenerii contractorului.

Etapa a fost realizată și finalizată prin prezentul raport științific și tehnic, conținând un raport de cercetare (Studiul biomaterialelor utilizate în construcția implanturilor dentare, Studiul formelor diverse de implanturi utilizate în prezentul proiect, Studiul tehnologiilor de prelucrare a titanului pentru implanturi dentare și Descrierea metodei de depunere PLD utilizată pentru variația raportului Ag/Si în straturile pe bază de carbon) și un proiect de execuție (Execuția modelelor experimentale).

Au fost proiectate și executate două loturi de modele experimentale de implanturi disc din titan nealiat, care au fost acoperite de partenerul INFLPR cu straturi de carbon dopate în diferite combinații cu Ag/Si.

De asemenea, a fost elaborat și publicat un articol în revista internațională Proceedings in Manufacturing Systems (înscris în baze de date internaționale), anexat, care se găsește pe Internet la adresa

http://www.icmas.eu/Journal_archive_files/Vol_9-Issue1_2014_PDF/47-52_Croitoru.pdf

În etapa următoare INFLPR va transmite către S.C. Tehnomed Impex Co S.A. modelele experimentale pe care s-au depus straturile de carbon (DLC) dopate cu Ag/Si pentru stabilirea proprietăților complexe ale acestora, urmând să se facă depuneri și pe implanturi reale și, respectiv, evaluarea pe criterii industriale a suprafețelor acoperite a implantului.

12. BIBLIOGRAFIE

1. Linkow LI. *The blade vent--a new dimension in endosseous implantology*. Dent Concepts. 1968 11(2):3–12.Spring;
2. Linkow LI. *Prefabricated mandibular prostheses for intraosseous implants*. J Prosthet Dent. 1968 Oct;20(4):367–375.
3. Branemark P-I, Hansson BO, Adell R, et al. *Osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. Experience from a 10-year period*. Scand J Plast Reconstr Surg. 1977;11(suppl 16).
4. *Response of human cancellous bone to identically structured commercially pure titanium and cobalt chromium alloy porous-coated cylinders* Clinical Materials, Volume 14, Issue 2, 1993, Pages 101-115 A. A. Hofmann
5. Cranin AN, Silverbrand H, Sher J, Satler N. *The requirements and clinical performance of dental implants* In : Smita DS, Williams DF (Eds), Biocompatibility of dental materials VoII V, Chapter 10. CRC Press: Boca Raton Fl; 1982.
6. Marta Cerruti *Silicate Biomaterials for Orthopaedic and Dental Implants* Reviews in Mineralogy and Geochemistry; January 2006; v. 64;1; p. 283-313;
7. Mihai Augustin, *Implantologia Orala*, 2000, pp 87-99
8. [Lemons JE](#), *Dental implant biomaterials*. [J Am Dent Assoc](#). 1990 Dec;121(6):716-9
9. [Lemons JE](#)., *Biomaterials, biomechanics, tissue healing, and immediate-function dental implants* [J Oral Implantol](#). 2004;30(5):318-24.
10. Fraker AC, Ruff AW, Sung P, Van Orden AC, Speck KM (1983) *Surface preparation and corrosion behavior of titanium alloys for surgical implants*. In: Luckey HA, Kubli F (eds) TitaniumAlloys in Surgical Implants. ASTM Special Technical Publication 796, ASTM, Philadelphia, pp 206–219
11. Parks GA (1965) *The isoelectric point of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxocomplex systems*. Chem Rev 65:177–198
12. Tengvall P, Lundström I (1992) *Physico-chemical considerations of titanium as a biomaterial*.Clinical Materials 9:115–134
13. Kovacs P, Davidson JA (1996) *Chemical and electrochemical aspects of the biocompatibility of titanium and its alloys*. In: Brown SA, Lemon JE (eds) Medical Applications of Titanium and Its Alloys. ASTM, West Conshohocken, PA, pp 163–178
14. Vaquila I, Vergara LI, Passeggi MCG, Vidal RA, Ferron J (1999) *Chemical reactions at surfaces: titanium oxidation*. Surf Coating Technol 122:67–71
15. Lausmaa J, Ask M, Rolander U, Kasemo B (1989) *Preparation and analysis of Ti and alloyed Ti surfaces used in the evaluation of biological response*. Mater Res Soc Symp Proc, pp 647–653
16. Steinemann SG (1998) *Titanium – the material of choice?* Periodontology 2000 17:7–21
17. Steinemann SG (1980) *Corrosion of surgical implants – in vivo and in vitro tests*. In: Winter GD, Leray JL, de Groot K (eds) *Evaluation of Biomaterials*, John Wiley & Sons, New York, pp 1–34
18. Steinemann SG (1994) *Tissue compatibility of metals from physico-chemical principles*. In: Kovacs P, Istephanous NS (eds) Proceedings of a symposium on the compatibility of biomedical implants, Electrochemical Society Symposium Report. The Electrochemical Society, Pennington NJ, USA, pp 1–13
19. Lausmaa J (1996) *Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials*. J Electron Spectrosc Relat Phenom 81(3):343–361
20. Healy KE, Ducheyne P (1992) *Hydration and preferential molecular adsorption on titanium in vitro*. Biomaterials 13(8):553–561

21. Albrektsson T, Brånemark PI, Hansson HA, Kasemo B, Larsson K, Lundstrom I, McQueen DH, Skalak R (1983) *The interface zone of inorganic implants in vivo – titanium implants in bone*. Ann Biomed Eng 11(1):1–27
22. Wieland M, Sittig C, Textor M, Schenk V, Ha SW, Keller BA, Wintermantel E, Spencer ND (1997) *Surface characterization and topography of titanium alloy implants*. In: Oleffjord I, Nyborg L, Briggs D (eds) ECASIA 97, 7th European Conference on Applications of Surface and Interface Analysis, Göteborg, Sweden, June 16–20, 1997, John Wiley & Sons, Chichester, pp 139–142
23. B. McKibbin, *The biology of fracture healing in long bones*, J. Bone Jt. Surg., Br. 60-B (1978), pp. 150–162
24. Langer R, Vacanti JP. 1993. Tissue engineering. Science 260:920–926
25. Yuan, H., De Groot, K., NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, Springer Netherlands 171(2005), 37-57
26. Kim, H. K., Jang, J. W., Lee, C. H., J. Mat.Sci.: Mat. In Med. 15(2004), 825-830
27. Liou, S. C., Chen, S. Y., Lee, H. Y., Bow, J. S., Biomaterials 25 (2004), 189-196
28. Elliot, J., Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates. New York, Elsevier, 1994
29. Ion si Tudor Petreus, “*Biomateriale ceramice*”, Ed. Didactica si Pedagogica, 2004
30. LeGeros, R. Z., Lee, Y.-K., J. Mat. Sci. Letters 39 (2004) 5577-5579
31. S. Lopez-Esteban, E. Saiz, S. Saiz, S. Fujino, T. Oku, K. Suganuma and A.P. Tomsia, J. Eur. Ceram. Soc. Vol. 23, 2921, 2003
32. N. Mihailescu, E. Gyorgy, *Pulsed Laser Deposition: An Overview*, in: *International Trends in Optics and Photonics*, T. Asakura (Ed.), Springer, Heidelberg, 1999
33. D. Bauerle, *Laser Processing and Chemistry*, Springer-Verlag, 3rd edition, 2000
34. *Preparation and properties of langasite and YAG amorphous films*, M. Popescu, F. Sava, A. Lorinczi, M. Stegarescu, S. Georgescu, I. N. Mihailescu, G. Socol, D. Stanoi, L. Daroczi, A. Kokenyesi, M. Leonovici, D. Wagner, Journal of Optoelectronics and Advanced Materials Vol. 7, No. 2, April 2005, p. 963 – 966
35. *Anatase phase TiO₂ thin films obtained by pulsed laser deposition for gas sensing applications*, E. Gyorgy, G. Socol, E. Axente, I. N. Mihailescu, C. Ducu, S. Ciuca, Applied Surface Science, 247, 429-433, (2005)
36. *Structural and optical characterization of WO₃ thin films for gas sensor applications*, E. György, G. Socol, I. N. Mihailescu, C. Ducu, S. Ciuca, Journal Appl. Physics **97**, 2005
37. *Optimization of Cr₈O₂₁ targets for Pulsed Laser Deposition*, L. Tortet, F. Guinneton, O. Monnereau, D. Stanoi, G. Socol, I. N. Mihailescu, T. Zhang, C. Grigorescu, Cryst. Res. Technol. 40, No. 12, 1124 – 1127 (2005)
38. *Chromium oxides thin films prepared and coated in situ with gold by pulsed laser deposition*, D. Stanoi, G. Socol, C. Grigorescu, F. Guinneton, O. Monnereau, L. Tortet, T. Zhang, I. N. Mihailescu, Materials Science & Engineering B, vol. 118, issue 1-3, 2005, pp. 74-78
39. *PLD thin films obtained from CrO₃ and Cr₈O₂₁ targets*, F. Guinneton, O. Monnereau, L. Argeme, D. Stanoi, **G. Socol**, I.N. Mihailescu, T. Zhang, C. Grigorescu, H.J. Trodah, L. Tortet, Applied Surface Science 247 (2005) 139–144
40. *Nanostructured ZnO coatings grown by pulsed laser deposition for optical gas sensing of butane*, T. Mazingue, L. Escoubas, L. Spalluto, F. Flory, **G. Socol**, C. Ristoscu, E. Axente, S. Grigorescu, I. N. Mihailescu, N. A. Vainos, Journal of Applied Physics, **98**(7) October 1, 2005
41. *Electrical properties of MIS capacitors with AlN films synthesized by pulsed laser deposition*, S. Bakalova, S. Simeonov, E. Kafedjijiska, A.Szekeres, S. Grigorescu, G. Socol, E. Axente, I. N. Mihailescu, Plasma Processes and Polymers, 2006, 3, 205–208

42. *Growth and characterization of α -SiC films obtained by multipulse fs laser ablation* C. Ghica, C. Ristoscu, G. Socol, D. Brodoceanu, L. C. Nistor, I. N. Mihailescu, A. Klini, C. Fotakis, *Applied Surface Science* 252 (2006) 4857–4862
43. *Fs pulse shaping for phase and morphology control in PLD: synthesis of cubic SiC*, C. Ristoscu, G. Socol, C. Ghica, I. N. Mihailescu, D. Gray, A. Klini, A. Manousaki, D. Anglos, C. Fotakis, *Applied Surface Science* 252 (2006) 4672–4677
44. *In situ grown epitaxial $YBa_2Cu_3O_{7-x}$ thin films by pulsed laser deposition under reduced oxygen pressure during cool-down time*, Maria Branescu, A. Vailionis, I. Ward, J. Huh, G. Socol, accepted for publication in *Applied Surface Science*, July 4, 2005
45. Alexandra Ioana Ioitescu, *Studiul descompunerii termice a unor precursori*, Tez de doctorat, 2007, Universitatea de Vest din Timisoara
46. P. Tra cu, I., *Tehnologia aliajelor dentare*, Ed. Libripress, Bucuresti, 2002.
47. P. Tra cu, I. *Materiale dentare. Lucrari practice*, Ed. Horanda Press, Bucuresti, 2002.
48. *** SR ISO 5832-2:1996, *Implanturi chirurgicale. Produse metalice. Partea 2: Titan nealiat*
49. *** SR ISO 5832-3:1996, *Implanturi chirurgicale. Produse metalice. Partea 3: Aliaj deformabil titan-aluminiu 6-vanadiu 4*
50. www.coromant.sandvik.com *Titanium Machining. Application guide*, AB Sandvik Coromant 2004.12
51. Bohner, M. - Calcium orthophosphates in medicine: from ceramics to calcium phosphate cements.- *Injury*. 31 (supp4), SD37-SD47, 2000.
52. Kapanen, A., - Biocompatibility of orthopedic implants on bone forming cells- Dissertation Thesis, University of Oulu, 2002.
53. Kobayashi E, Wang TJ, Doi H, Yoneyama T, Hamanaka H.- Mechanical properties and corrosion resistance of Ti-6Al-7Nb alloy dental casting.- *Mater Sc. Mater Med* 9:567-74, 1998.
54. Kujala, S., -Biocompatibility and biomechanical aspects of Nitinol shape memory metal implants -Dissertation Thesis, University of Oulu, 2003.
55. Lopez MF, Gutierrez A, Jimenez JA.- Surface characterization of new non-toxic titanium alloys for use as biomaterials.- *Surf. Sc.* 482:300-5, 2001.
56. Morais, S., Sousa, J.P., Fernandes, M.H., Carvalho, G.S.- In vitro iomineralization by osteoblast like cells. I. Retardation of tissue mineralization by metal salts.- *Biomaterials*, 19, 13-21, 1998.
57. Nagai, M., Hayakawa, T., Fukatsu, A., Yamamoto, M., Fukumoto- In vitro study of collagen coating of titanium implants for initial attachment- *Dent. Mater. J.*, 21, 250-260, 2002.
58. Piticescu R, G.C. Chitanu. M.L. Popescu, W. Lojkowski, A. Opalinska, T. Strachowski, - New hydroxyapatite based nanomaterials for potential use in medical field- *Annals of Transplantation* 9 (1A), 20-25, 2004.
59. Ruano, R., Jaeger, R.G., Jaeger, M.M.,- Effect of a ceramic and a non/ceramic hydroxyapatite on cell growth and procollagen synthesis of cultured human ingival fibroblasts- *J. Periodontol.*, 71, 540-545, 2000.
60. Tiberiu Gh. Silaghi - Mediatorii biologici în regenerarea parodontal i osoas - *Rev Actualitati stomatologice, Romania Dental Update* Nr. 16 Anul IV, Februarie 2003.
61. Uram-Tuculescu- Titanul in stomatologie- Ed.Signata- Timisoare, 2001
62. Vaccaro, A.R., -The role of the osteoconductive scaffold in synthetic bone grafts- *Orthopedics*, 25, 571-578, 2002
63. Yu SY, Scully JR. Vitros CM. - Influence of niobium and zirconium alloying additions on the anodic dissolution behavior of activated titanium in HCl solutions- *J Electrochem. Soc* 148:B 68-78, 2001.