

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 2/2015

Raportul științific și tehnic in extenso

Contractor:

S.C. TEHNOMED IMPEX CO S.A. BUCUREȘTI

Director de proiect:

.dr.med. Ion Alexandru POPOVICI

Decembrie 2015



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. Obiective generale	3
2. Obiectivele etapei de execu ie 2/2015	4
3. Prezentarea pe scurt a proiectului	4
4. Rezumatul fazei	4
5. Raport de cercetare	5
5.1. Determinarea experimental a coeficientului de frecare	5
5.2. Determinarea experimental a aderenței stratului superficial la substrat ..	7
5.2.1. StratURI cu un singur element de dopare (Ag sau Si)	8
5.2.2. StratURI cu dou elemente de dopare (Ag i Si)	9
5.3. Determinarea experimental a rezistenței la coroziune și a inerției chimice	10
5.4. Determinarea experimental a omogenit ții stratului superficial	
5.5. Determinarea experimental a rezistenței la steriliz ri multiple	
6. Evaluarea dup criteriile industriale a stratului superficial de acoperire a implanturilor de titan	
6.1. Alegerea metodei de depunere a straturilor superficiale	
6.2. Determinarea coeficientului de frecare minim (autobloc rii)	
6.3. Verificarea aderenței stratului depus	
7. Concluzii	

1. OBIECTIVE 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 optimală 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, INFLPR - coordonator și SC TEHNOMED IMPEX CO SA - partener, 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 integrității 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.

INFLPR, în calitate de coordonator al consorțiului de parteneri români, 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.

OBSERVAȚIA 1: Perioada de finanțare a consorțiului de parteneri români este de numai 2 ani din cei trei ani propuși inițial și acceptați de autoritatea contractantă din Polonia, coordonatorii internaționali ai proiectului. În consecință, ultimul obiectiv, referitor la execuția noilor implanturi de titan cu acoperirile executate în cadrul prezentului proiect, nu s-a mai trecut în planul de lucru al proiectului 7-084/2014.

OBSERVAȚIA 2: UEFISCDI, ca autoritate contractant român , a făcut contracte individuale cu fiecare dintre cei doi parteneri români, chiar dacă activitățile lor din proiect nu sunt independente.

2. OBIECTIVELE ETAPEI DE EXECUȚIE 2/2015

Obiectivele prezentei etape de execuție sunt reflectate de activitățile prevăzute în planul de realizare:

- A.II.1. Studii privind inerția chimică, omogenitatea, rezistența la coroziune, rezistența la multiple sterilizări;
- A.II.2. Evaluarea după criterii industriale a suprafeței efective a implantului acoperit cu straturi de carbon dopate cu Ag/Si.

La acestea s-au mai adăugat unele încercări privind stabilirea caracteristicilor mecanice ale straturilor superficiale studiate în prezentul proiect.

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 titanului 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 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 care abordează determinarea experimentală a coeficientului de frecare, determinarea experimentală a adeziunii stratului superficial, determinarea experimentală a rezistenței la coroziune și inerției chimice, determinarea experimentală a omogenității stratului superficial, determinarea experimentală a rezistenței la sterilizări multiple și un raport privind evaluarea după criterii industriale a stratului superficial de acoperire a implanturilor de titan.

Au fost proiectate și executate câteva loturi de modele experimentale de implanturi disc din titan nealiat, având diverse grosimi (0,2; 0,8) și diametre (8, 10, 12), care au fost acoperite de partenerul INFLPR cu straturi de carbon dopate în diferite combinații cu Ag/Si, prin metodele PLD, PLD combinatorial și MAPLE.

5. RAPORT DE CERCETARE

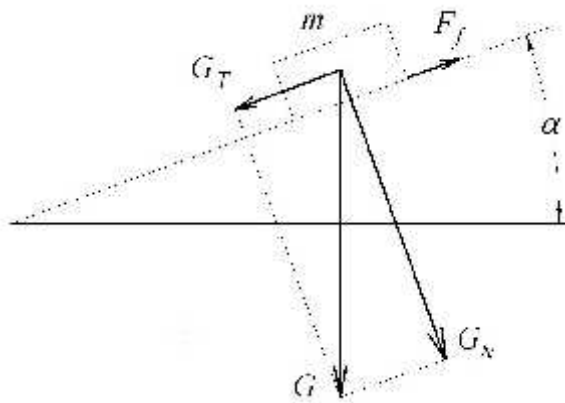
5.1. Determinarea experimentală a coeficientului de frecare

Coeficientul de frecare este, prin definiție, o mărime fizică mecanică, reprezentând raportul dintre forța de frecare și forța de apăsare dintre două corpuri în contact.

Măsurarea coeficientului de frecare se face cu ajutorul unui tribometru.

Există multe soluții tehnice de laborator și comerciale pentru tribometre, însă cea mai simplă variantă de determinare a coeficientului de frecare se bazează pe teoria cunoscută a planului înclinat, care se prezintă, pe scurt, în continuare.

Se consideră un corp solid de masă m , care se deplasează cu frecare pe un plan înclinat de unghi α (vezi figura de mai jos). Greutatea corpului G se descompune după două direcții, respectiv de-a lungul planului înclinat G_T și normal pe planul înclinat G_N . Apăsarea normală G_N duce la apariția forței de frecare F_f , care se opune tendinței de mișcare a corpului.



Deplasarea unui corp pe plan înclinat, cu frecare

Sunt binecunoscute relațiile:

$$G = m \cdot g; G_N = G \cdot \cos\alpha; G_T = G \cdot \sin\alpha; F_f = \mu \cdot G_N, \quad (1)$$

în care g este accelerația gravitațională, iar μ – coeficientul de frecare.

La limită, corpul începe să se deplaseze pe planul înclinat atunci când forța de tracțiune (componenta G_T) egalează forța de frecare F_f :

$$G_T = G \cdot \sin\alpha = F_f = \mu \cdot G_N = \mu \cdot G \cdot \cos\alpha, \quad (2)$$

ceea ce duce imediat la relația

$$\mu = \tan \alpha_{\text{critic}}. \quad (3)$$

În consecință, coeficientul de frecare nu depinde de masa, respectiv, de greutatea corpului care se deplasează pe planul înclinat, existând o valoare a unghiului planului înclinat, α_{critic} , sub care nu se produce deplasarea corpului. Acest unghi este cunoscut sub numele de unghi de autoblocare și are aplicabilitate directă la filetele uruburilor de fixare.

Pentru uruburile de fixare unghiul elicei filetelui trebuie să fie mai mic decât unghiul de autoblocare efectiv. Aceasta înseamnă că la creșterea coeficientului de frecare unghiul elicei filetelui poate crește, de asemenea, pasul filetelui poate crește.

Întrucât, în cazul implanturilor dentare de tip urub, diametrul exterior al filetelui este relativ mic (din motive antropometrice) este important să existe un coeficient de frecare cât mai mare între implant și os.

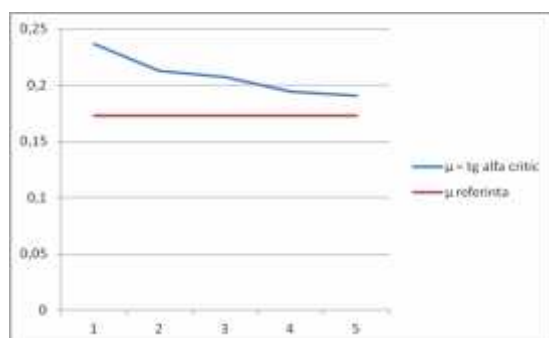
Experimentele au urmărit determinarea coeficientului de frecare între stratul depus prin metode laser și os, prin comparație cu coeficientul de frecare între titanul aliat Ti6Al4V (din care au fost executate discurile modele experimentale) și os.

Testele au fost executate utilizând un raportor digital cu braț de măsur mobil. Masa pe care s-a așezat raportorul a fost orizontalizată cu ajutorul unei nivele cu bul de aer. Pe brațul mobil al raportorului s-a fixat placa suport din os bovin, care a fost prelucrat mecanic pentru a avea suprafețe plane paralele atât la contactul cu brațul mobil al raportorului, cât și la contactul cu discurile având straturi de C:Ag și C:Si depuse prin metoda laser PLD combinatorial (cu două ținte din cele două materiale depuse). Brațul mobil al raportorului s-a înclinat progresiv până la momentul în care se observă începerea deplasării discului pe placa suport.

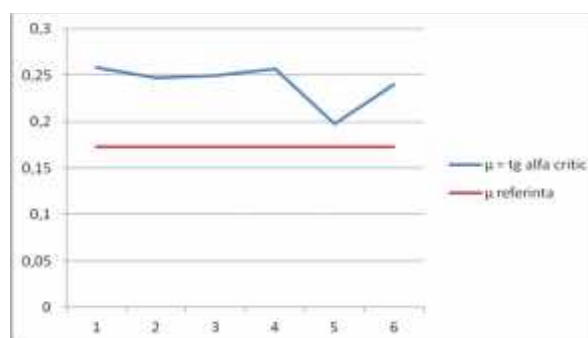
Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul următor, în care α_{critic} s-a determinat ca medie a măsurătorilor în triplicat. Aceleași rezultate sunt prezentate și grafic.

Tabelul 1. Rezultatele măsurătorilor coeficientului de frecare pentru probe acoperite prin metoda MAPLE

C:Ag						Ti6Al4V
Proba nr.	1	2	3	4	5	Ref.
α_{critic} [°]	13,3	12,4	11,7	11,0	10,8	9,8
$\mu = \text{tg } \alpha_{critic}$	0,2364	0,2199	0,2071	0,1944	0,1908	0,1727
C:Si						
Proba nr.	1	2	3	4	5	6
α_{critic} [°]	14,5	13,9	14,0	14,4	11,2	13,5
$\mu = \text{tg } \alpha_{critic}$	0,2586	0,2475	0,2493	0,2568	0,1980	0,2401



a) C:Ag (Ag crește de la 1 la 5)



b) C:Si (Si crește de la 1 la 6)

Fig. 1. Reprezentarea grafică a coeficientului de frecare pentru straturi având un singur element de dopare

Se constată că la creșterea concentrației în Ag în stratul C:Ag coeficientul de frecare scade fiind, totuși, mai mare față de situația implanturilor de Ti6Al4V neacoperite (referință), iar la creșterea concentrației de Si în stratul C:Si coeficientul de frecare are o ușoară tendință de scădere fiind, și acesta, mai mare față de situația implanturilor de Ti6Al4V neacoperite (referință).

O altă serie de teste pentru determinarea coeficientului de frecare s-au făcut pentru discuri acoperite prin metoda PLD cu straturi complexe C:Ag-Si (existând o singură țintă,

cu concentrația prestabilită a elementelor din stratul de acoperire), în aceleași condiții de măsurare, rezultatele fiind prezentate în tabelul 2 și figura 2.

Este de menționat faptul că straturile complexe C:Ag-Si pentru care s-au făcut măsurătorile sunt cele considerate de coordonatorul consorțiului de parteneri români, INFLPR, ca fiind optime din punct de vedere al rezultatelor cercetărilor fizico-chimice și al cercetărilor *in vitro*.

Tabelul 2. Rezultatele măsurătorilor coeficientului de frecare pentru probe acoperite cu straturi complexe C:Ag-Si prin metoda PLD

Proba	C93Ag5Si2	C88Ag10Si2 (1)	C88Ag10Si2 (2)	Ti6Al4V = Ref.
$\alpha_{\text{critic}} [^\circ]$	14,7	15,6	16,2	9,8
$\mu = \text{tg } \alpha_{\text{critic}}$	0,2623	0,2792	0,2905	0,1727

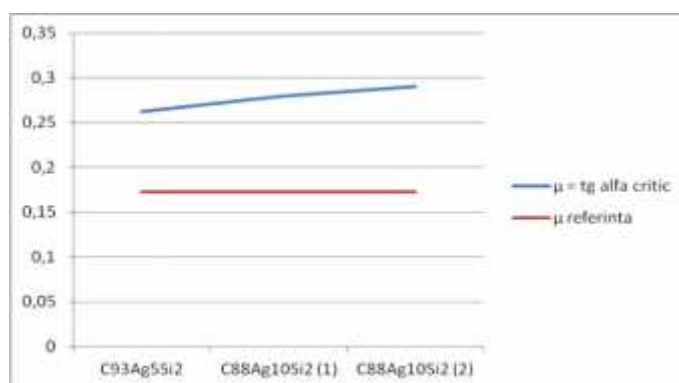


Fig. 2. Reprezentarea grafică a coeficientului de frecare pentru probe acoperite cu straturi complexe C:Ag-Si prin metoda PLD

Se constată că în toate cazurile coeficientul de frecare al straturilor depuse prin metoda PLD pe os este superior coeficientului de frecare al aliajului Ti6Al4V pe os.

În concluzie, din punct de vedere al coeficientului de frecare stratul C88Ag10Si2 este cea mai bună opțiune.

5.2. Determinarea experimentală a aderenței stratului superficial la substrat

Experimentele s-au realizat în colaborare cu INFLPR.

Pentru determinări s-au utilizat discuri de Titan aliat gr. 5 (Ti6Al4V), acoperite prin metoda PLD combinatorial cu straturi de C:Ag, respectiv, de C:Si, fiind utilizată metoda de smulgere (pull-out).

În experimente s-a utilizat un instrument de măsură PATHandy, cu posibilitatea de smulgere cu forța maximă de 1000 N.

Discurile testate au fost lipite cu adeziv cianoacrilic pe suprafața curățată, degresată și uscată a câte unei probe care, după lipire a fost menținută la temperatura de 130° într-un etuv stabilizat, timp de o oră.

Smulgerea s-a făcut cvasistatic, hidrolic, prin creșterea forței de smulgere până în momentul desprinderii stratului superficial sau a stratului de adeziv.

Etalonarea standului experimental s-a făcut prin lipirea cu adeziv a unor discuri de titan aliat gr. 5 fără strat de depunere, constatându-se că rezistența la smulgerea adezivului este de 58-62 N/mm².

5.2.1. Straturi cu un singur element de dopare (Ag sau Si)

În urma măsurătorilor, s-a determinat (printre punctele corespunzătoare mediilor măsurătorilor pentru câte trei probe cu aceeași concentrație) o dependență între rezistența la smulgerea stratului de C:Ag, respectiv, C:Si și concentrația de element de dopare (Ag, Si) de tip drept medie, dependențe prezentate în figurile 3 și 4.

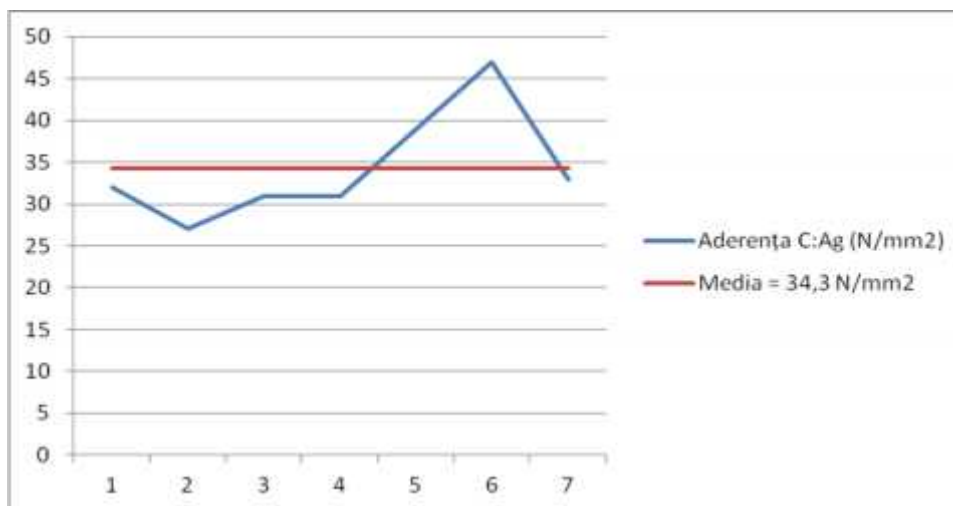


Fig. 3. Rezistența la smulgerea stratului de C:Ag în funcție de concentrația de Ag

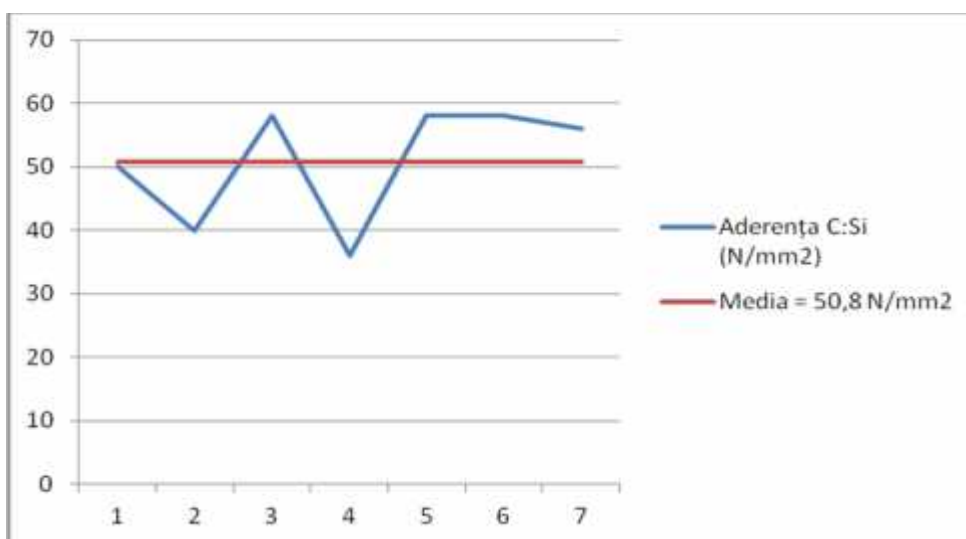


Fig. 4. Rezistența la smulgerea stratului de C:Si în funcție de concentrația de Si

Observații:

1. Depunerea straturilor superficiale prin metoda PLD combinatorial (cu ținte separate din fiecare material de depus) controlează grosimea stratului depus, dar nu controlează concentrația de elemente ale stratului depus. În consecință, între probele 1-7 din fiecare set de experimente variază concentrația de Ag, respectiv de Si, în sens crescător, însă numai calitativ.

2. Referitor la stratul C:Ag există două interpretări posibile ale rezultatelor. În ansamblu, aderența determinată experimental variază în limite largi, fiind posibil existența unei valori medii a aderenței, de 34,3 N/mm². În același timp, dacă se elimină valorile corespunzătoare concentrațiilor minim și maxim de Ag rezultă o creștere a aderenței cu creșterea concentrației de Ag. Desigur, există și o altă posibilitate și anume dispersia

rezultatelor acoperirilor executate datorat unei (mici) variații a parametrilor de lucru ai tehnologiei de acoperire laser.

3. Referitor la stratul C:Si aderența variază în mod imprevizibil și, mai ales, există cazuri în care aderența adezivului este comparabilă cu aderența stratului depus prin tehnologia laser. Cea mai probabilă dependență a aderenței față de concentrația de Si este dată de media valorilor măsurate, 50,8 N/mm². Există, desigur, și în acest caz posibilitatea dispersiei rezultatelor acoperirilor executate datorate unei (mici) variații a parametrilor de lucru ai tehnologiei de acoperire laser.

4. Din punctul de vedere al faptului că valorile determinate pentru aderența straturilor depuse sunt mai mari decât 15 N/mm², conform ISO 13779-2/2000, această situație este acceptabilă.

5.2.2. Straturi cu două elemente de dopare (Ag și Si)

Metodica de măsurare a fost aceeași ca în paragraful precedent.

Rezultatele sunt prezentate în tabelul 3.

Tabelul 3. Rezultatele măsurătorilor aderenței pentru probe acoperite cu straturi complexe C:Ag-Si prin metodele MAPLE și PLD

Proba	Tratament post-depunere	Aderența [N/mm ²]	Observații
C100 (MAPLE)	NU	8	-
C100 (MAPLE)	400°C/1h vid	20	-
C100 (MAPLE)	800°C/1h vid	40	-
C88,65Ag1,85Si9,5 (MAPLE)	NU	-	Stratul depus nu are aderență
C88,65Ag1,85Si9,5 (MAPLE)	400°C/1h vid	23	-
C87,1Ag3,6Si9,3 (MAPLE)	NU	-	Stratul depus nu are aderență
C87,1Ag3,6Si9,3 (MAPLE)	400°C/1h vid	9,5	-
C84Ag7Si9 (MAPLE)	NU	-	Stratul depus nu are aderență
C84Ag7Si9 (MAPLE)	400°C/1h vid	15	-
C93Ag5Si2	NU	25	-
C88Ag10Si2	NU	33,5	-

Se constată că prin metoda MAPLE straturile depuse au aderență numai după un tratament termic ulterior depunerii, ceea ce înseamnă eforturi mai mari. Aceste tratamente au însemnat creșterea temperaturii la 400°C, respectiv 800°C în vid, pentru a evita procesele de oxidare. Dacă fără aceste tratamente termice straturile superficiale depuse nu aveau aderență, aceasta crește odată cu creșterea temperaturii.

Metoda PLD a dus la obținerea unor valori crescute ale aderenței straturilor superficiale, ceea ce corespunde standardului internațional ISO 13779-2/2008 care reglementează fabricarea acoperirilor implantologice pentru aplicații biomedicale cu încărcări mecanice mari.

5.3. Determinarea experimental a rezistenței la coroziune și inerției chimice

Coroziunea este un proces de distrugere a unui metal sub efectul reacțiilor electrochimice dintre acesta și mediul în care este inserat. Fenomenul de coroziune al metalelor este un proces inevitabil, acestea având tendința să revină la starea lor inițială de oxizi sau sulfuri așa cum se găsește în natură și care, de altfel, reprezintă starea lor stabilă.

Când două materiale sunt introduse într-o soluție electrolitică, cum ar fi saliva, materialul cu potențialul de coroziune mai scăzut se va coroda negativ. Fenomenul de coroziune este dependent de electrolitul în care este introdus metalul și mai ales de pH-ul mediului, de concentrația de oxigen, ioni de clor, temperatura ori de gradientele tuturor acestor factori. Toate aceste date ne permit să înțelegem efectele negative ale polimetalizărilor întâlnite frecvent în cavitatea bucală și care se exprimă printr-o corodare a metalelor, iar la nivelul esuturilor biologice prin metaloză. Iată de ce trebuie să analizăm cu mare atenție biomaterialele și materialele utilizate în implantologia orală.

La ora actuală materialele utilizate în terapia implanto-protetică individualizată se testează prin patru teste:

- testul de urină, în care materialul este introdus în urina pacientului și se urmărește fenomenul de coroziune și toxicitate;
- testul de salivă, în care este analizat fenomenul de coroziune și toxicitate al unui material în saliva pacientului;
- testul pe tegumente, prin care se aplică pe pielea brațului plăsturi care conțin oxizi de diferite materiale, urmărindu-se reacția locală de toxicitate sub forma unor manifestări alergice locale;
- testul Helisa, în care cu ajutorul izotopilor prezenți în sângele pacientului se analizează unii produși de coroziune ai diferitelor materiale.

În continuare se prezintă studiul comportării electrochimice a unor probe de titan acoperite cu straturi complexe de C:Ag-Si, efectuat în colaborare cu coordonatorul consorțiului de parteneri români al proiectului CarLa, Institutul Național de Fizică Laserilor, Plasmei și Radiației Măgurele, Laboratorul de Laseri.

Mostre supuse studiului.

Au fost utilizate 4 probe de titan acoperite cu C-Ag-Si în două variante de compoziție, după cum urmează:

Tabelul 4. Probe de titan acoperite cu straturi de C:Ag-Si studiate

Eticheta mostrei pentru experiment	Compoziția stratului depus	Data depunerii	Obs.
A	C -Ag10%-Si2%	11.11.2015	Disc Ø 12 mm
B	C -Ag10%-Si2%	13.11.2015	Disc Ø 12 mm
C	C -Ag10%-Si2%	16.11.2015	Disc Ø 12 mm
D	C -Ag5%-Si2%	14.11.2015	Disc Ø 10 mm

Reactivi

Probele au fost testate în soluție SBF (Simulated Body Fluid) la temperatura de 20°C.

Echipe de măsură și montaj experimental

A fost folosit un potențostat-galvanostat OGS100 Orignalys echipat cu modul de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS). Echipamentul este operat cu aplicația software OrigaMaster 5. Celula cu trei electrozi capabilă să acomodeze probe de

dimensiuni diferite a fost realizat după un proiect al Laboratorului de Laseri. Montajul expune soluției de SBF o arie de 0.30 cm^2 din suprafața probei.

Electrod de referință : electrodul saturat de calomel ESC. Electrod auxiliar: Pt (5mmx5mm).

Metode electrochimice utilizate

S-au executat măsurări pe fiecare probă, utilizând următoarele metode:

- potențial în circuit deschis,
 - spectroscopie de impedanță electrochimică,
 - rezistența la polarizare,
 - voltametrie liniară pentru curba de polarizare,
- în această ordine.

Parametri de măsurare

a. Spectroscopia de impedanță electrochimică

- domeniul de frecvență 100kHz...100mHz, 10 puncte de măsurare pe decadă de frecvență,
- potențialul menținut în regim potențial static: potențialul măsurat în circuit deschis (OCP),
- amplitudine AC 10 mV.

b. Rezistența la polarizare R_p

- viteza de scanare 10 mV/s,
- supratensiune aplicată 25 mV,
- R_p calculat pe ramura anodică,
- 4 valori R_p calculate pe ciclu de măsurare.

c. Curba de polarizare

- domeniu de baleiaj: -200...+100 mV vs. ESC,
- viteza de baleiaj: 2 mV/s.

Curbele de polarizare au fost reprezentate $\log i$ vs E pentru obținerea parametrilor Tafel.

Rezultate experimentale

Rezultatele sunt prezentate în tabelul următor, ca valori reprezentative pentru cele două compoziții ale depunerilor:

- C-Ag10%-Si2% (Proba C)
- C-Ag5%-Si2% (Proba D)

Tabelul 5. Rezultate experimentale ale studiului comportării electrochimice

	Proba C		Proba D	
Marimea măsurată	Valoare măsurată	Variația la măsurare*	Valoarea măsurată	Variația la măsurare *
OCP	15 mV		-30 mV	
<i>Circuitul echivalent conform EIS</i>				
Rezistență R	8,4 k $\Omega \cdot \text{cm}^2$	10%	83 k $\Omega \cdot \text{cm}^2$	10%
Capacitate C	9,5 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	10%	12 $\mu\text{F}/\text{cm}^2$	10%
<i>Rezistența la polarizare R_p (metoda directă)</i>	7.7 k $\Omega \cdot \text{cm}^2$	0.1 k $\Omega \cdot \text{cm}^2$	22 k $\Omega \cdot \text{cm}^2$	0.5 k $\Omega \cdot \text{cm}^2$
<i>Parametri calculați cu metoda Tafel</i>				

E (i=0)	- 71 mV		- 78 mV	
Rp	7.4 k .cm ²		55 k .cm ²	
i _{coroziune}	0.33 μA/cm ²	10%	0.27 μA/cm ²	10%
anodic	101 mV/decad		87 mV/decad	
catodic	-113 mV/decad		-104 mV/decad	
Rata anual a coroziunii	2.9 μm/an	10%	2.3 μm/an	10%

* estimări selective

Pentru comparație sunt prezentate:

- în figura 5: datele EIS în reprezentare Nyquist,
- în figura 6,a,b: curbele de polarizare în reprezentare Tafel.

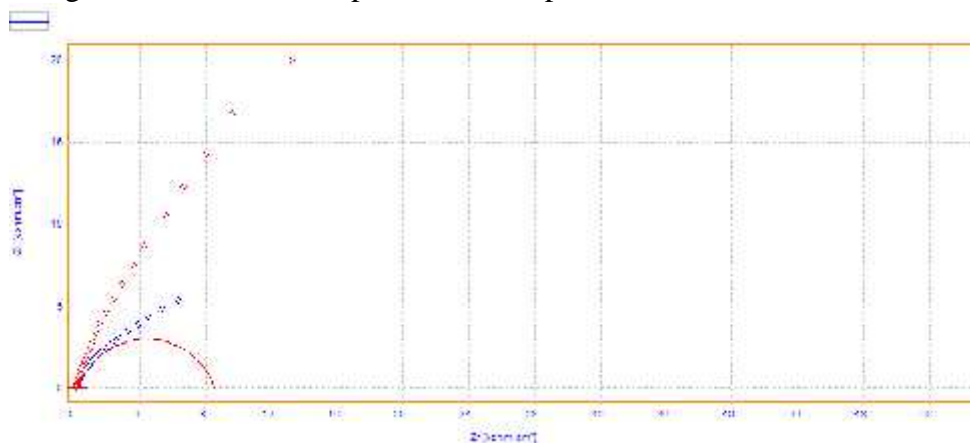
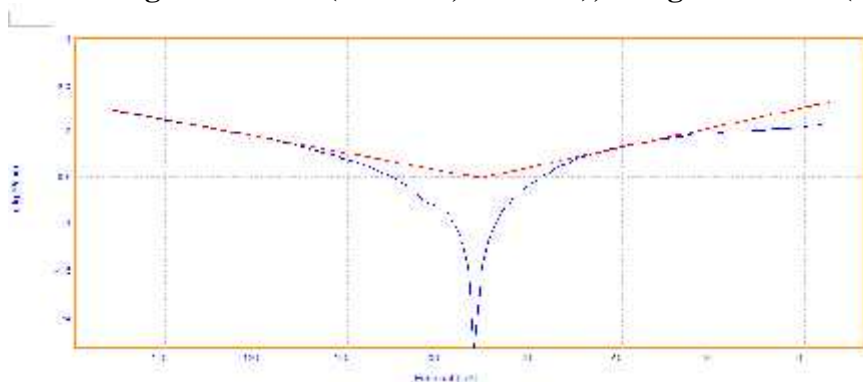
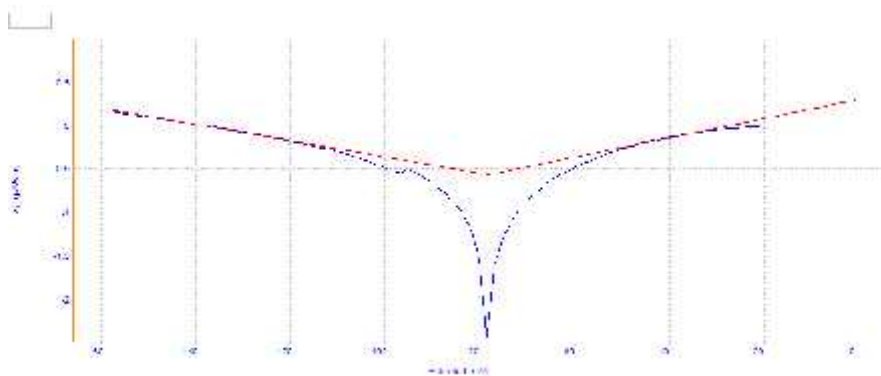


Fig 5. Spectrele de impedanță electrochimică :
C-Ag10%-Si2% (Proba C, albastru); C-Ag5%-Si2% (Proba D, roșu)



a)



b)

Fig 6. Curbele de polarizare în reprezentare log i vs E (Tafel)
a). C-Ag10%-Si2% (Proba C); b). C-Ag5%-Si2% (Proba D)

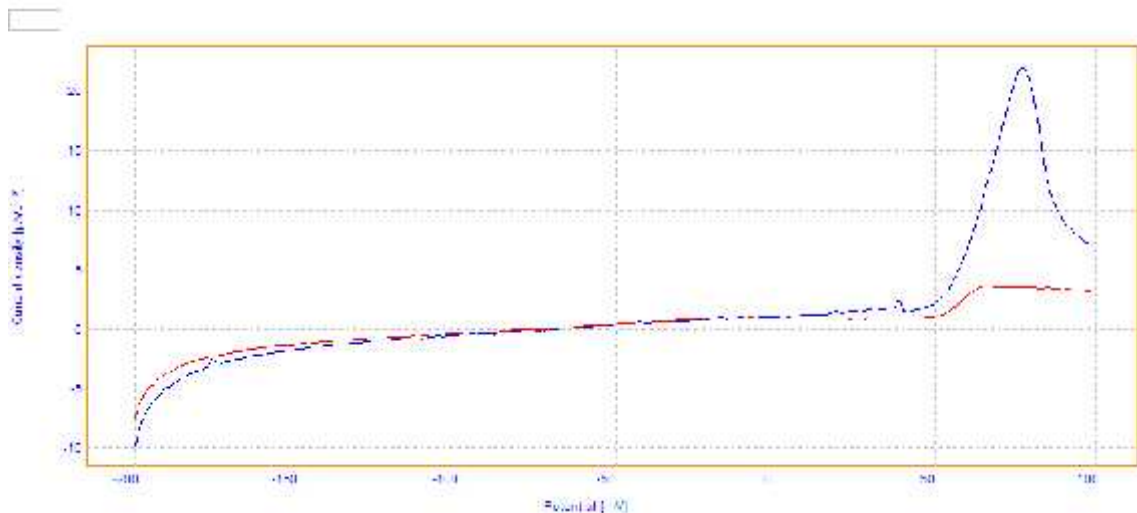


Fig 7. Oxidarea Ag identificat în curbele de polarizare la $E=60$ mV vs. ESC: C-Ag10%-Si2% (Proba C, albastru); C-Ag5%-Si2% (Proba D, roșu)

Interpretarea rezultatelor

Stratul de suprafață C-Ag-Si, fiind în contact cu soluția conținând electroliți este cel responsabil de comportamentul electrochimic. Conținutul de Ag influențează semnificativ rezistența la polarizare, curentul și rata de coroziune, respectiv inerția chimică. Comportamentul mai rezistiv al probelor cu conținut mai mic de Ag este confirmat atât prin măsurări electrochimice directe, cât și prin valorile circuitului RC deduse din măsurările EIS.

La potențialul de + 0.70 mV vs ESC a fost pus în evidență clar și curentul de oxidare al Ag (Fig. 7). Aspectul poate fi exploatat pentru a măsura concentrația efectivă de Ag în stratul depus și a o corela cu variația parametrilor electrici.

Pe baza acestor date se poate estima rezistența la coroziune și, respectiv, inerția chimică a straturilor depuse și se poate controla suplimentar rezultatul procesului de depunere prin metode laser.

5.4. Determinarea experimentală a omogenității stratului superficial

În scopul determinării experimentale a omogenității straturilor superficiale depuse prin metode laser de către INFLPR s-a folosit metoda microscopiei optice.

Pentru aceasta s-a utilizat un microscop IOR de atelier, având obiectiv cu mărirea 1000x, cu cameră pentru preluare de imagini digitale MegaView, cu software propriu.

Au fost studiate trei seturi de probe, după cum urmează :

1. Straturi de C:Ag depuse pe discuri de titan de 12 mm diametru și grosime de 0,2 mm prin metoda PLD combinatorial,
2. Straturi de C:Si depuse pe discuri de titan de 8 mm diametru și grosime de 0,2 mm prin metoda PLD combinatorial,
3. Straturi de C88Ag10Si2 (considerate de INFLPR ca fiind combinația optimă) depuse pe discuri de titan de 10 mm diametru și grosime de 0,8 mm prin metoda PLD clasic (cu o singură țintă executat presat din combinația menționată de pulberi din materialele componente ale stratului).

Rezultatele măsurătorilor de microscopie optică sunt prezentate în anexele 1 (C:Ag), 2 (C:Si) și, parțial, 3 (C88Ag10Si2, înainte de sterilizare).

Interpretarea rezultatelor este prezentată în continuare.

Straturile de C:Ag au fost studiate pe 5 probe supuse depunerii prin metoda PLD combinatorial. Aceasta înseamnă că două ținte, din carbon și, respectiv, argint au fost ablate și s-au depus pe cinci probe amplasate în linie, concentrația de carbon scăzând de la proba 1 la proba 5, concentrația de argint crescând de la proba 1 la proba 5.

O primă observație critică este aceea că se observă cu ochiul liber o zonă clară de demarcație între straturile cu concentrație maximă din fiecare element: carbon și argint. Aceasta se observă prin virarea culorii stratului depus.

A doua observație critică este aceea că nu se cunoaște exact concentrația fiecărui element de depunere: carbon și argint.

Microscopia optică a evidențiat următoarele aspecte:

- la concentrația maximă de carbon (proba 1) depunerea are un aspect omogen de stropi de carbon cu diametrul de cca 10 μm, dispuși în rețea,
- la concentrația maximă de argint (proba 5) depunerea are un aspect omogen de stropi de argint cu diametrul de cca 1 μm, dispuși în linii paralele,
- probele intermediare, 2, 3 și 4 prezintă treceri graduale între cele două situații extreme, cu observația că doar pe probele 4 și 5 se observă straturile de argint, pe celelalte probe (1, 2, 3) observându-se straturi de carbon.

Straturile de C:Si au fost studiate pe 6 probe supuse depunerii prin metoda PLD combinatorial. Aceasta înseamnă că două ținte, din carbon și, respectiv, siliciu au fost ablate și s-au depus pe șase probe amplasate în linie, concentrația de carbon scăzând de la proba 1 la proba 6, concentrația de siliciu crescând de la proba 1 la proba 6.

Nu se observă cu ochiul liber zona de demarcație dintre straturile de carbon și, respectiv, de siliciu, însă nu se cunoaște exact concentrația fiecărui element de depunere.

Microscopia optică a evidențiat următoarele aspecte:

- din punct de vedere al mărимrimii stropilor din stratul de depunere se constată o uniformitate a acestora, fără o dependență evidentă față de concentrația de elemente ale stratului,
- există stropi izolați de diametru mai mare (cca. 0,04-0,05 μm), care nu influențează, totuși, omogenitatea stratului.

Straturile de C88Ag10Si2 au fost studiate pe două probe depuse la date diferite (09.11.2015, respectiv, 12.11.2015). Metoda de depunere a fost PLD clasic. Aceasta înseamnă că s-a folosit o singură țintă având exact combinația dorită de elemente ale stratului de depunere: C 88%, Ag 10% și Si 2%.

Microscopia optică a evidențiat următoarele aspecte:

- structura straturilor depuse este omogenă, cu stropi mai mari în diametru, de cca. 10-30 μm,
- stratul depus are un aspect microfisurat.

Concluziile studiului sunt următoarele:

1. Depunerile prin metoda PLD combinatorial nu garantează concentrația impusă de elemente ale stratului depus, spre deosebire de metoda PLD clasic, cu țintă din combinația prescrisă de elemente.
2. Argintul, în combinație cu carbonul, dar în concentrație relativ mică (10%) duce la obținerea unor stropi (grăunți) de diametru 10-30 μm, dimensiune optimă pentru osteointegrare, având în vedere dimensiunile celulelor osoase, de cca. 20 μm.
3. Stratul depus din C:Ag-Si are tendința de microfisurare, ceea ce este un aspect negativ.
4. Cu observațiile precedente, straturile depuse sunt omogene.

5.5. Determinarea rezistenței la sterilizări multiple

Sterilizarea implanturilor se efectuează înainte de implantare la utilizator (cabinetul de implantologie), în conformitate cu prevederile Ordinului Ministrului Sănătății nr.185/2003. Este interzisă reutilizarea implanturilor care au fost implantate și extrase. Implanturile trebuie să reziste la minim 4-5 sterilizări repetate.

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

a) Faza de pretratament și preîncălzire (prevacuare):

Pretratamentul constă în mai multe secvențe de admisie de abur și evacuare, realizat printr-un număr de variații de presiune – purjări – (+0,8 ÷ +1 atm.) și are drept scop să îndepărteze aerul din materialul de sterilizat concomitent cu umezirea acestuia, necesar înainte de faza de sterilizare.

b) Faza de sterilizare:

Timpul de sterilizare se măsoară din momentul atingerii temperaturii de sterilizare.

Pentru sterilizatorul cu abur saturat la presiune înalt (cu pre și post vacuumare) cu programe prestabilite sau programe optionale, faza de sterilizare se declanșează în momentul în care traductorul de temperatură din incinta de sterilizare semnalizează o temperatură egală sau mai mare decât temperatura specifică a programului selectat. Variația temperaturii de sterilizare admisă este de $\pm 1,5^\circ\text{C}$.

Pentru implanturile executate din titan și pentru instrumentarul executat din aliaj de titan și oțel inoxidabil vor fi folosiți următorii parametri:

Tabelul 6. Parametrii de sterilizare la autoclav

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

c) Faza de post-tratament (postvacuumare)

Este destinat normalizării în ceea ce privește temperatura și umiditatea materialului de sterilizat. Toate tipurile de material de sterilizat sunt expuse unui vacuum mai scăzut de -0,7 bari pentru o anumită perioadă de timp.

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

Nu se va deschide niciodată sterilizatorul cu abur sub presiune înainte ca temperatura să fie sub 100 °C. La extragerea pachetelor din sterilizatorul cu abur sub presiune se folosesc numai din bumbac.

Testele de sterilizare multiple au utilizat o autoclav clasa B tip Getinge K5+.

Metodica de experimentare a presupus sterilizarea probelor de C88Ag10Si2 de 5 ori, după fiecare sterilizare verificându-se probele prin microscopie optică și prin testarea manuală la presiune și zgâriere a stratului superficial.

Microscopia optică a fost realizată cu un microscop IOR de atelier, având obiectiv cu mărirea 1000x, cu cameră pentru preluare de imagini digitale MegaView, cu software propriu.

Rezultatele experimentale sunt prezentate în Anexa 3.

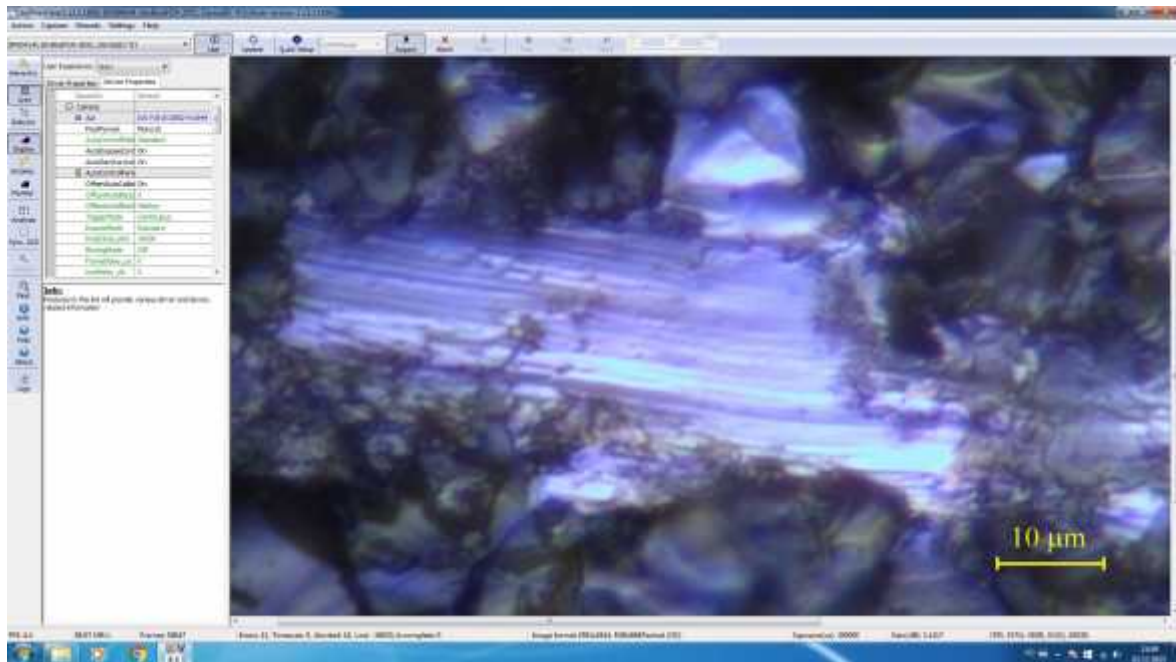


Fig. 8. Proba 2 C88Ag10Si2, zgâriat după 4-a sterilizare

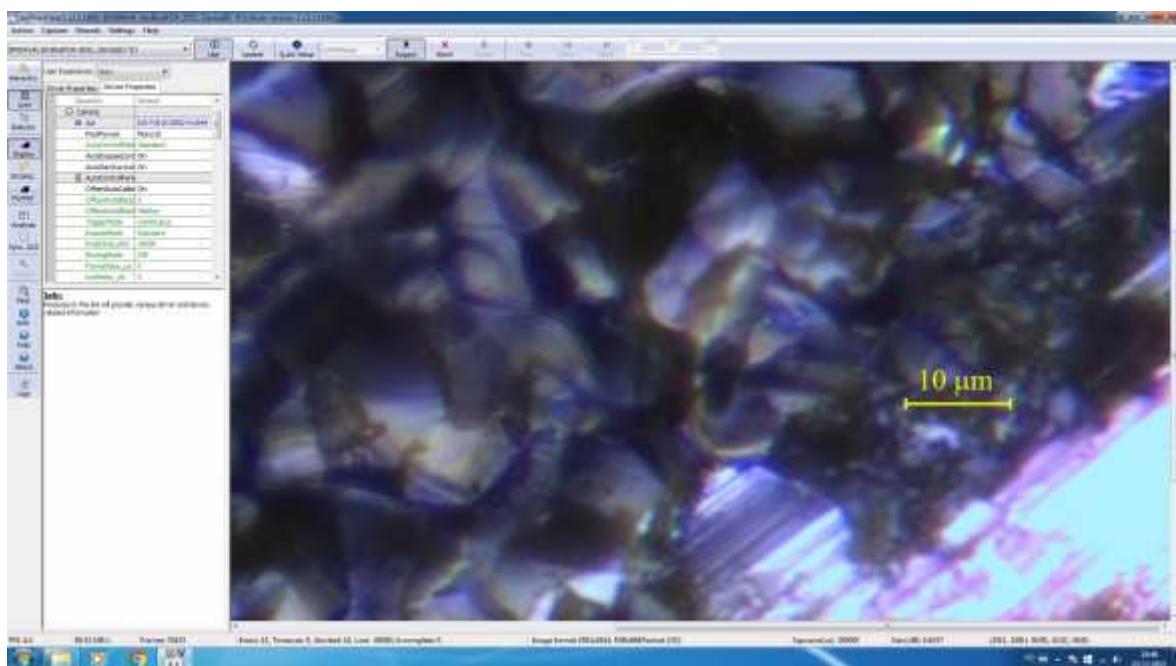


Fig. 9. Proba 2 C88Ag10Si2, zgâriat după 5-a sterilizare

Concluziile obținute sunt următoarele:

1. De la bun început straturile depuse au o tendință de microfisurare, care se accentuează prin sterilizări multiple.
2. După 5 sterilizări ambele probe au rezistență la presiune manuală cu un obiect metalic de tip sferă.
3. După 4-5 sterilizări una dintre probe (Proba 2) are rezistență scăzută la zgârierea cu un obiect metalic de tip lamă (vezi figurile 8 și 9).
4. După 5 sterilizări se constată un comportament relativ neuniform al celor două probe, ceea ce duce la problema verificării constanței parametrilor de lucru în metoda de depunere.

6. EVALUAREA DUPĂ CRITERII INDUSTRIALE A STRATULUI SUPERFICIAL DE ACOPERIRE A IMPLANTURILOR DE TITAN

De la bun început trebuie menționat faptul că evaluarea straturilor de C:Ag-Si depuse prin metode laser se face pentru implanturile dentare de tip șurub, executate de SC Tehnomed Impex Co SA.

Datorită duratei reduse de la 3 la 2 ani a proiectului ERANET cu acronimul CarLa obiectivul realizării implanturilor dentare acoperite cu straturi complexe de C:Ag-Si nu a mai fost trecut în planul de realizare a contractului 7-084-2014.

În aceste condiții, acest raport prezintă metodologia de evaluare după criterii industriale a implanturilor de titan acoperite cu straturi complexe de C:Ag-Si depuse prin metode laser.

6.1. Alegerea metodei de depunere a straturilor superficiale

În cadrul proiectului 7-084-2014 au fost utilizate o serie de tehnici de depunere laser a straturilor superficiale de tip C:Ag-Si, după cum urmează.

Metoda PLD (Pulsed Laser Deposition) este metoda prin care un fascicol laser este focalizat pe o țintă solidă (PLD clasic) sau pe mai multe ținte solide (PLD combinatorial).

În ambele variante, sub acțiunea laserului ținta sublimază (operația se numește ablație) norul de plasmă format depunându-se pe substratul solid din apropiere, care poate fi de tip placă, cilindru, șurub ș.a. Materialele din care este confecționat substratul sunt materiale solide de tip metal, sticlă ș.a. Temperatura plasmei este superioară temperaturii de 400 °C. Diferența dintre cele două variante constă în numărul de ținte.

În cazul metodei PLD clasice există o singură țintă solidă, executată fie dintr-un singur material de depunere, fie dintr-o combinație unică de materiale de depunere. Concentrația în elemente de depunere în cazul țintelor realizate din mai multe materiale este aceeași, variază grosimea stratului depus, însă această grosime este de ordinul submicronic.

În cazul metodei PLD combinatorial există două sau mai multe ținte solide executate din materiale diferite, monosubstanțe. Combinarea și concentrația materialelor în stratul de depunere depinde de poziția substratului pe care se face depunerea față de fiecare țintă ablată. Concentrația fiecărui material depus se determină calitativ, ea se poate determina cantitativ din calcule.

Metoda MAPLE (Matrix Assisted Pulsed Laser Evaporation) este metoda prin care un fascicol laser este focalizat pe o țintă solidă realizată ca soluție solidă (congelată) de apă având în suspensie pulberi din materialele de depunere, în concentrația dorită. Sub acțiunea laserului ținta se evaporază, pulberile conținute fiind depuse pe substrat.

Din definiția metodelor laser de depunere a straturilor superficiale rezultă că metoda PLD este superioară datorită faptului că este echivalent unei depuneri „prin sudare” a particulelor materialului (materialelor) de depunere, față de depunerea simplă de particule de material de depunere prin metoda MAPLE. Acest lucru se constată și din tabelul 3, paragraful 5.2.2.

În aceste condiții și luând în considerare diferențele dintre variantele PLD clasic și PLD combinatorial, **se alege ca metodă de executare a straturilor superficiale de C:Ag-Si metoda PLD clasic, utilizând o singură țintă executată presat din combinația de pulberi C 88%, Ag 10% și Si 2%.**

6.2. Determinarea coeficientului de frecare minim (autobloc rii)

Așa cum s-a menționat în subcapitolul 5.1, există o strâns legătură între coeficientul de frecare și unghiul de autoblocare.

În cazul filetelor de fixare (cazul implanturilor dentare de tip urub) unghiul elicei filetelui trebuie să fie mai mic decât unghiul de autoblocare.

Unghiul elicei filetelui se determină cu relația

$$\alpha = \arctg(p/D), \quad (4)$$

în care p este pasul filetelui, iar D – diametrul filetelui.

Implanturile dentare de tip urub executate de SC Tehnomed Impex Co SA au filetul pentru inserarea în os cu pasul $p = 0,8$ mm, în lățimea filetelui $h = 0,5$ mm și diametrul exterior în gama $D = 3,6 - 6$ mm.

În aceste condiții, unghiul maxim posibil al elicei filetelui apare în cazul diametrului minim de fund al filetelui. În acest caz, diametrul de fund este

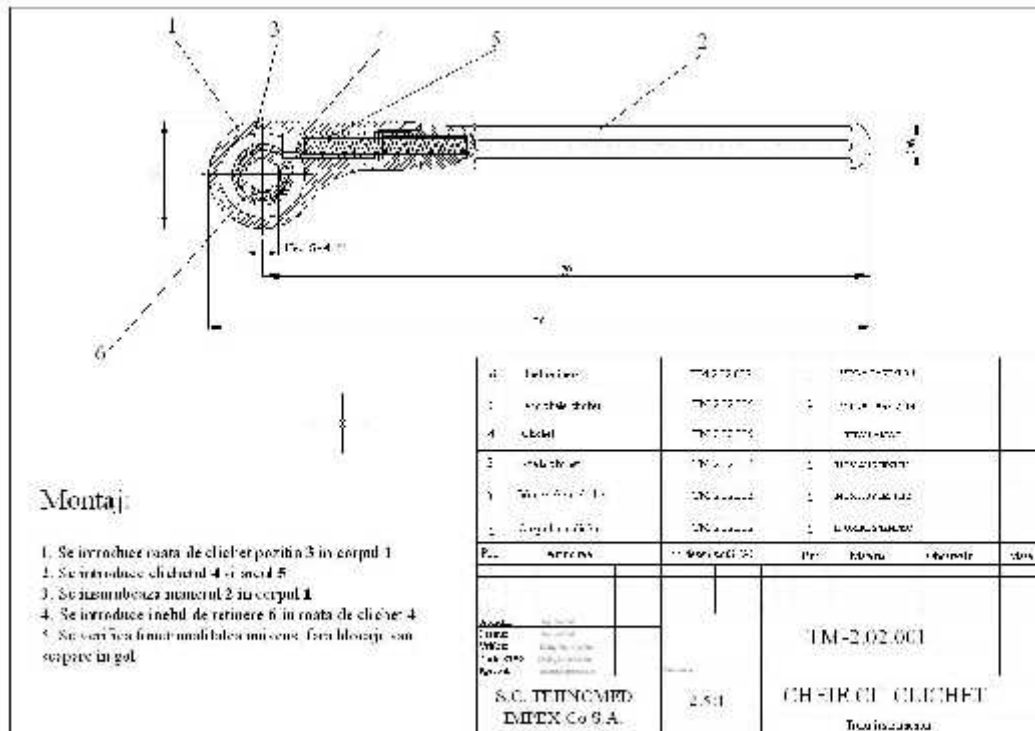
$$d = D - 2h \Rightarrow d_{min} = 2,6 \text{ [mm]}; d_{max} = 5 \text{ [mm]}, \quad (5)$$

iar unghiul elicei filetelui este

$$\alpha_{max} = \arctg(0,8/2,6) = 17,1^\circ; \quad \alpha_{min} = \arctg(0,8/5) = 9,1^\circ. \quad (6)$$

În concluzie, unghiul elicei filetelui oricărui implant dentar Tehnomed este mai mic decât oricare dintre unghiurile de autoblocare determinate în subcapitolul 5.2., ceea ce înseamnă că indiferent de materialul implantului, atât cel de bază (titan aliat) sau cel de acoperire (C:Ag-Si) se produce autoblocarea.

Pentru executarea verificării practice a autoblocării (respectiv a coeficientului de frecare minim) se utilizează cheia dinamometrică cu clichet, pentru inserarea implantului la pacient, prezentată în desenul de ansamblu următor.



Momentul maxim de r sucire pe care îl dezvolt această cheie este de 20 daNcm.

Dacă la testul de inserare a implantului într-un loca executat în os bovin acesta rezist mecanic la momentul de r sucire maxim de 20 daNcm și nu se desface la simpla inversare a sensului de rotire a cheii dinamometrice cu clichet se consideră că autoblocarea este corectă și, deci, coeficientul de frecare este corespunzător.

6.3. Verificarea aderenței stratului depus

Din punctul de vedere al unui implant dentar de tip șurub (produs de SC Tehnomed Impex Co SA) verificarea aderenței prin smulgere (vezi subcapitolul 5.2) este interesantă, dar nu definitorie, întrucât stratul superficial depus pe implant nu este supus smulgerii, ci compresiunii șurubului implant cu osul. În consecință, în continuare se prezintă câteva considerații practice.

Prin simulare cu ajutorul software-ului DEFORM 2D™ s-a determinat starea de tensiuni și forța de strângere axială la contactul dintre os și un implant de tip șurub în doi timpi, cu diametrul exterior de 4 mm, din gama executată de SC Tehnomed Impex Co SA.

Simularea s-a făcut în colaborare cu Universitatea POLITEHNICA din București, Centrul Național de Cercetare a Performanțelor Sistemelor Tehnologice OPTIMUM. Software-ul DEFORM 2D™ simulează deformarea plastică a corpurilor în regim dinamic, utilizând metoda elementelor finite.

În figurile 10 și 11 se prezintă rezultatul simulării.

Premisele simulării au fost următoarele:

- s-a luat în considerare o porțiune de os de 10 milimetri în prejurul axei implantului dentar de tip șurub (culoare albastru);
- s-a considerat că strângerea filetului implantului tip șurub se face pe un sfert de rotație (90°), ceea ce corespunde unei deplasări axiale a implantului de 0,2 mm;
- viteza deplasării axiale a șurubului s-a considerat 0,1 mm/s.

În aceste condiții s-au obținut următoarele concluzii:

- practic, imediat după contactul implant dentar – os (echivalent unei curse axiale de 0,012 mm) apare o forță de strângere de cca. 1,26 tf, echivalent unei tensiuni efective maxime de 40-50 N/mm²;
- la finele cursei axiale programate (0,2 mm) forța axială ajunge la 2,23 tf, echivalent unei tensiuni efective maxime de 95-105 N/mm², ceea ce nu este posibil din cauza rezistenței efective a osului uman. Această situație ar duce la fracturarea osului.

Dacă se consideră momentul de r sucire maxim aplicat implantului dentar de tip șurub, de 20daNcm, se poate determina forța de strângere din șurub cu relația

$$F_{urub} = M_{max} \times d_{filet} / tg \alpha, \quad (7)$$

în care $M_{max} = 20$ daNcm și d_{filet} – diametrul filetului pentru care s-a calculat unghiul de înclinare a elicei.

Rezultatul, deci, domeniul de variație a forței reale de strângere din șurub în domeniul de la $F_{urub,min} = 531,3$ N pentru implantul dentar de diametru 3,6 mm la $F_{urub,max} = 1967,2$ N pentru implantul dentar de diametru 6 mm.

Pentru cazul simulat al implantului dentar de tip șurub cilindric de diametru 4 mm forța reală de strângere din șurub este de $F_{urub} = 706,1$ N.

Din aceste calcule rezultă că în cazul real, față de simularea făcută, forța de strângere nu va depăși valorile calculate, datorită limitării momentului de r sucire al cheii dinamometrice cu clichet. Desigur, valoarea cursei maxime din simulare este o valoare de calcul și nu este o valoare reală.

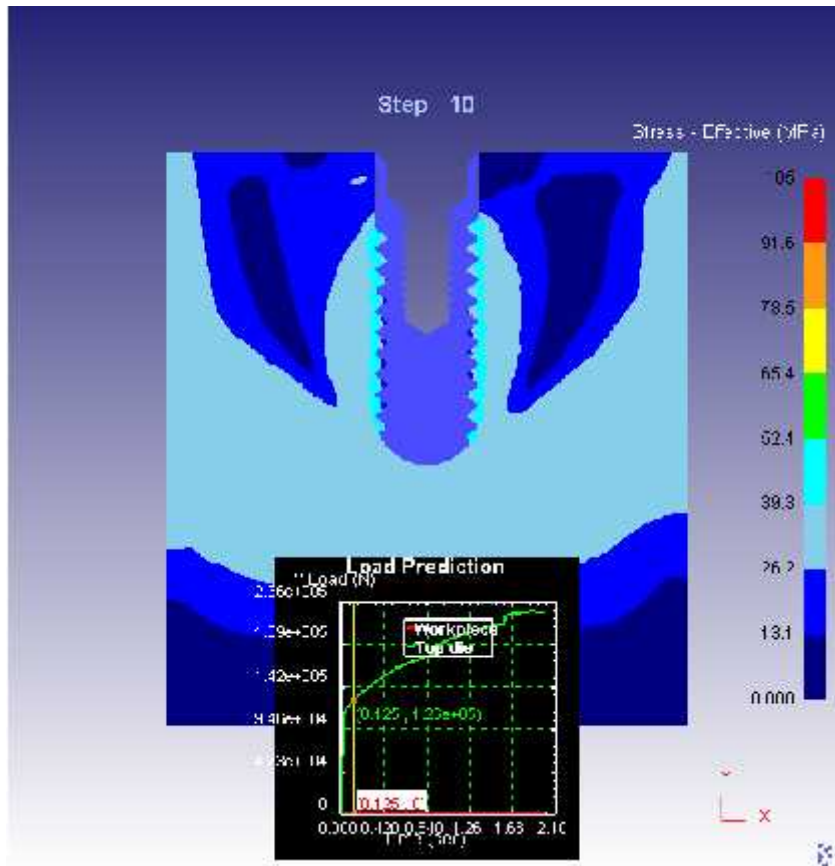


Fig. 10. Starea de tensiuni și forța de strângere la începutul filet rii implantului în os

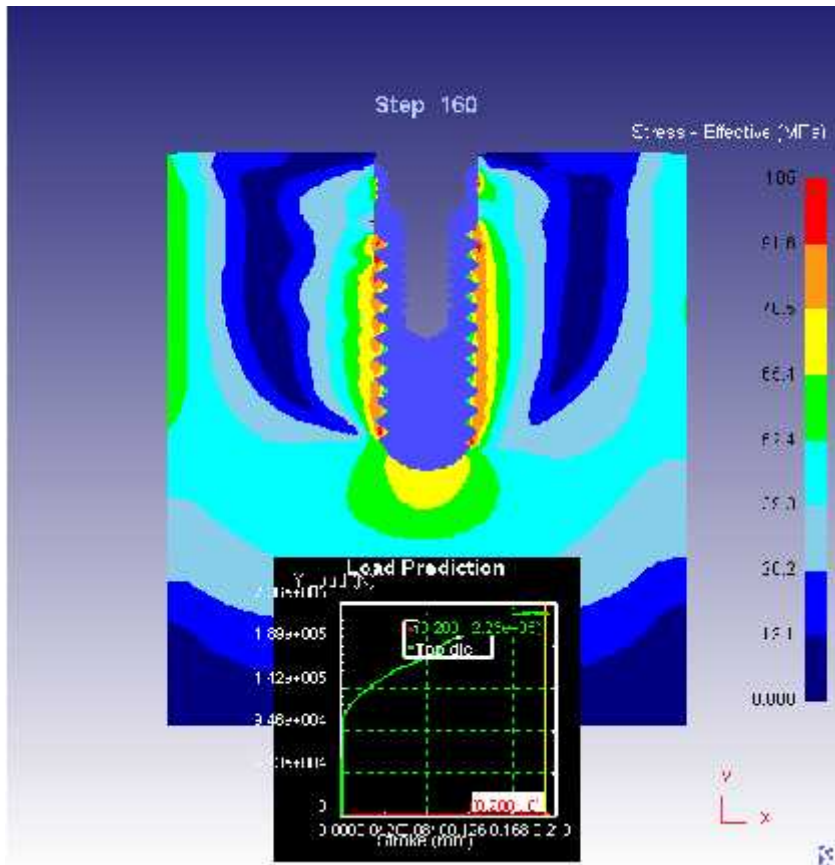


Fig. 11. Starea de tensiuni și forța de strângere la sfârșitul filet rii implantului în os

În aceste condiții, *verificarea industrial a calității aderenței stratului superficial* *depus se va face în trei etape:*

1. *Verificarea vizual a stratului superficial* *depus și zgârierea fin a acestuia, manual, cu un instrument metalic dur. În cazul în care stratul superficial* *depus este îndepărtat sau se constată că stratul nu are aderență ;*

2. *Se învârt la maxim cu cheia dinamometrică cu clichet implantul dentar având strat superficial* *depus într-un loc executat în os bovin, în mod similar execuției loca ului în cavitatea bucală a pacientului, după care se extrage. Dacă se face din nou verificarea de la punctul anterior și se constată că stratul superficial* *depus este îndepărtat sau se constată că stratul nu are aderență ;*

3. *Se spală implantul dentar având strat superficial* *depus într-o baie cu ultrasunete. Dacă se face din nou verificarea de la punctul 1 și se constată că stratul superficial* *depus este îndepărtat sau se constată că stratul nu are aderență .*

7. CONCLUZII

Realizarea prezentei etape a contractului de finanțare 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.

Au fost proiectate și executate mai multe loturi de modele experimentale de implanturi disc din titan aliat Ti6Al4V, care au fost acoperite de partenerul INFLPR cu straturi de carbon dopate în diferite combinații C:Ag-Si prin diferite metode: MAPLE, PLD combinatorial, PLD clasic.

Etapa a fost realizată și finalizată prin prezentul raport științific și tehnic, conținând un raport de cercetare care abordează determinarea experimentală a coeficientului de frecare, determinarea experimentală a adeziunii stratului superficial, determinarea experimentală a rezistenței la coroziune și inerției chimice, determinarea experimentală a omogenității stratului superficial, determinarea experimentală a rezistenței la sterilizări multiple și un raport privind evaluarea după criteriile industriale a stratului superficial de acoperire a implanturilor de titan, de către SC Tehnomed Impex Co SA.

Metoda PLD clasic este varianta optimă de depunere a straturilor superficiale.

Referitor la colaborarea în consorțiul internațional, INFLPR, în calitate de coordonator al consorțiului de parteneri români, a avut permanent consultații și schimb de probe cu partenerii din Polonia, de la Lodz.

Pagina web a SC Tehnomed Impex Co SA, pe care se găsesc informații referitoare la prezentul proiect este www.tehnomedimplant.ro/Proiecte

BIBLIOGRAFIE

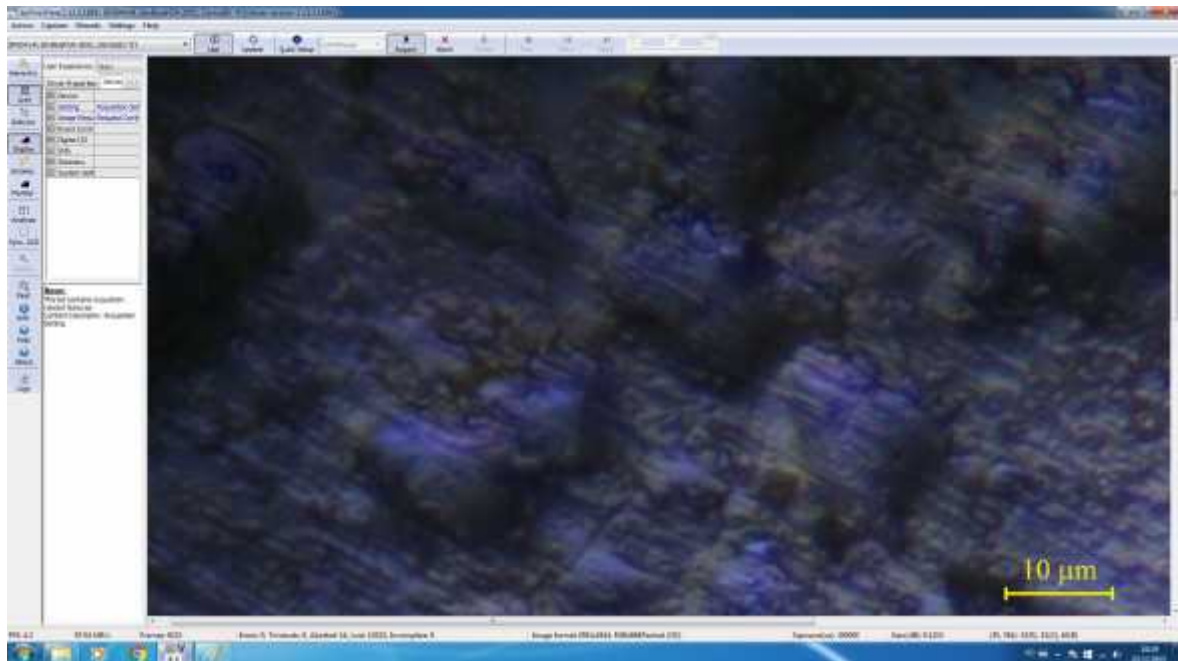
1. Linkow LI. *The blade vent--a new dimension in endosseous implantology*. Dent Concepts. 1968 11(2):3–12.Spring;
2. Linkow LI. *Prefabricated mandibular prostheses for intraosseous implants*. J Prosthet Dent. 1968 Oct;20(4):367–375.
3. Branemark P-I, Hansson BO, Adell R, et al. *Osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. Experience from a 10-year period*. Scand J Plast Reconstr Surg. 1977;11(suppl 16).
4. 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* VolII V, Chapter 10. CRC Press: Boca Raton Fl; 1982.
5. Marta Cerruti *Silicate Biomaterials for Orthopaedic and Dental Implants* Reviews in Mineralogy and Geochemistry; January 2006; v. 64;1; p. 283-313;
6. Mihai Augustin, *Implantologia Orala*, 2000, pp 87-99
7. [Lemons JE](#), *Dental implant biomaterials*. [J Am Dent Assoc](#). 1990 Dec;121(6):716-9
8. [Lemons JE](#)., *Biomaterials, biomechanics, tissue healing, and immediate-function dental implants* [J Oral Implantol](#). 2004;30(5):318-24.
9. 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
10. Parks GA (1965) *The isoelectric point of solid oxides, solid hydroxides and aqueous hydroxocomplex systems*. Chem Rev 65:177–198
11. Tengvall P, Lundström I (1992) *Physico-chemical considerations of titanium as a biomaterial*. Clinical Materials 9:115–134
12. 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
13. Vaquila I, Vergara LI, Passeggi MCG, Vidal RA, Ferron J (1999) *Chemical reactions at surfaces: titanium oxidation*. Surf Coating Technol 122:67–71
14. 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
15. Steinemann SG (1998) *Titanium – the material of choice?* Periodontology 2000 17:7–21
16. 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
17. 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
18. Lausmaa J (1996) *Surface spectroscopic characterization of titanium implant materials*. J Electron Spectrosc Relat Phenom 81(3):343–361
19. Healy KE, Ducheyne P (1992) *Hydration and preferential molecular adsorption on titanium in vitro*. Biomaterials 13(8):553–561
20. 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

21. 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: Olefjord 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
22. Langer R, Vacanti JP. 1993. Tissue engineering. *Science* 260:920–926
23. Yuan, H., De Groot, K., NATO Science Series II: Mathematics, Physics and Chemistry, Springer Netherlands 171(2005), 37-57
24. Liou, S. C., Chen, S. Y., Lee, H. Y., Bow, J. S., *Biomaterials* 25 (2004), 189-196
25. Elliot, J., *Structure and chemistry of the apatites and other calcium orthophosphates*. New York, Elsevier, 1994
26. Ion si Tudor Petreus, “*Biomateriale ceramice*”, Ed. Didactica si Pedagogica, 2004
27. N. Mihailescu, E. Gyorgy, *Pulsed Laser Deposition: An Overview*, in: *International Trends in Optics and Photonics*, T. Asakura (Ed.), Springer, Heidelberg, 1999
28. D. Bauerle, *Laser Processing and Chemistry*, Springer-Verlag, 3rd edition, 2000
29. *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
30. *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)
31. *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
32. *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)
33. *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
34. *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
35. *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
36. *Electrical properties of MIS capacitors with AlN films synthesized by pulsed laser deposition*, S. Bakalova, S. Simeonov, E. Kafedjijjska, A.Szekeres, S. Grigorescu, G. Socol, E. Axente, I. N. Mihailescu, *Plasma Processes and Polymers*, 2006, 3, 205–208
37. *Growth and characterization of s-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
38. *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
39. *In situ grown epitaxial YBa₂Cu₃O_{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

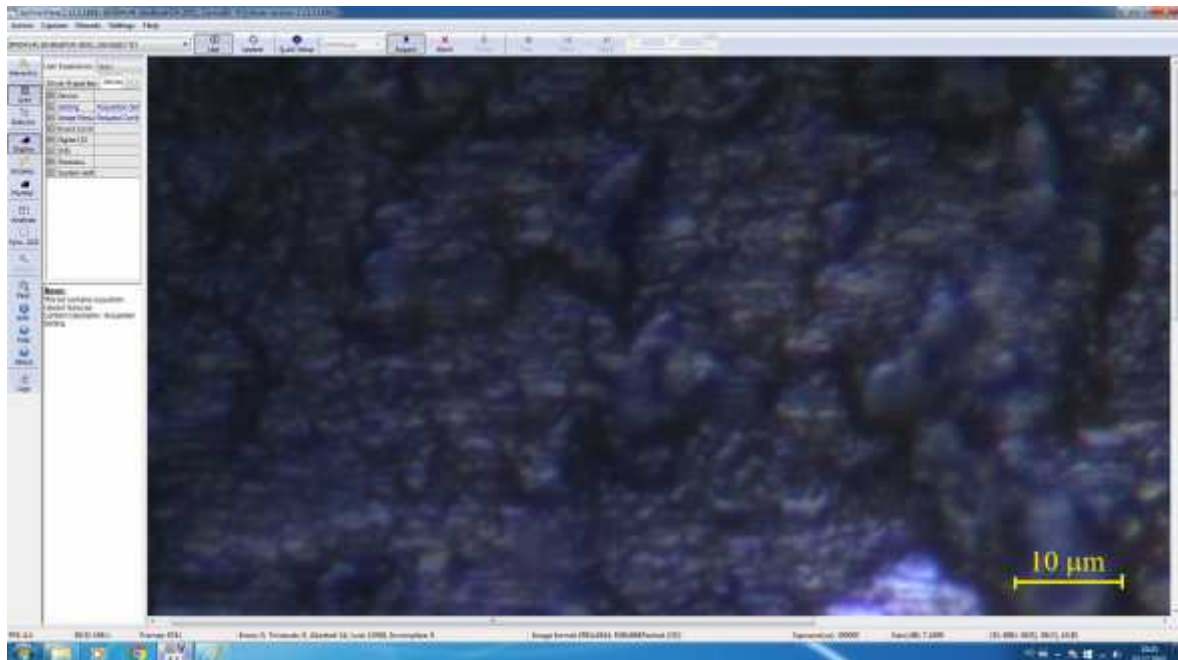
40. Alexandra Ioana Ioitescu, *Studiul descompunerii termice a unor precursori*, Tez de doctorat, 2007, Universitatea de Vest din Timisoara
41. P tra cu, I., *Tehnologia aliajelor dentare*, Ed. Libripres, Bucuresti, 2002.
42. P tra cu, I. *Materiale dentare. Lucrari practice*, Ed. Horanda Press, Bucuresti, 2002.
43. *** SR ISO 5832-2:1996, *Implanturi chirurgicale. Produse metalice. Partea 2: Titan nealiat*
44. *** SR ISO 5832-3:1996, *Implanturi chirurgicale. Produse metalice. Partea 3: Aliaj deformabil titan-aluminiu 6-vanadiu 4*
45. Bohner, M. - Calcium orthophosphates in medicine: from ceramics to calcium phosphate cements.- *Injury*. 31 (supp4), SD37-SD47, 2000.
46. 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.
47. Kujala, S., -Biocompatibility and biomechanical aspects of Nitinol shape memory metal implants -Dissertation Thesis, University of Oulu, 2003.
48. Lopez MF, Gutierrez A, Jimenez JA.- Surface characterization of new non-toxic titanium alloys for use as biomaterials.- *Surf. Sc.* 482:300-5, 2001.
49. 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.
50. 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.
51. 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.
52. 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.
53. Uram-Tuculescu- Titanul in stomatologie- Ed.Signata- Timisoare , 2001
54. Vaccaro, A.R., -The role of the osteoconductive scaffold in synthetic bone grafts- *Orthopedics*, 25, 571-578, 2002

ANEXA 1. Rezultatele microscopiei optice (x 1000) pentru probele C:Ag
Concentrația de carbon scade de la Proba 1 la Proba 5, iar concentrația de argint crește de la Proba 1 la Proba 5.

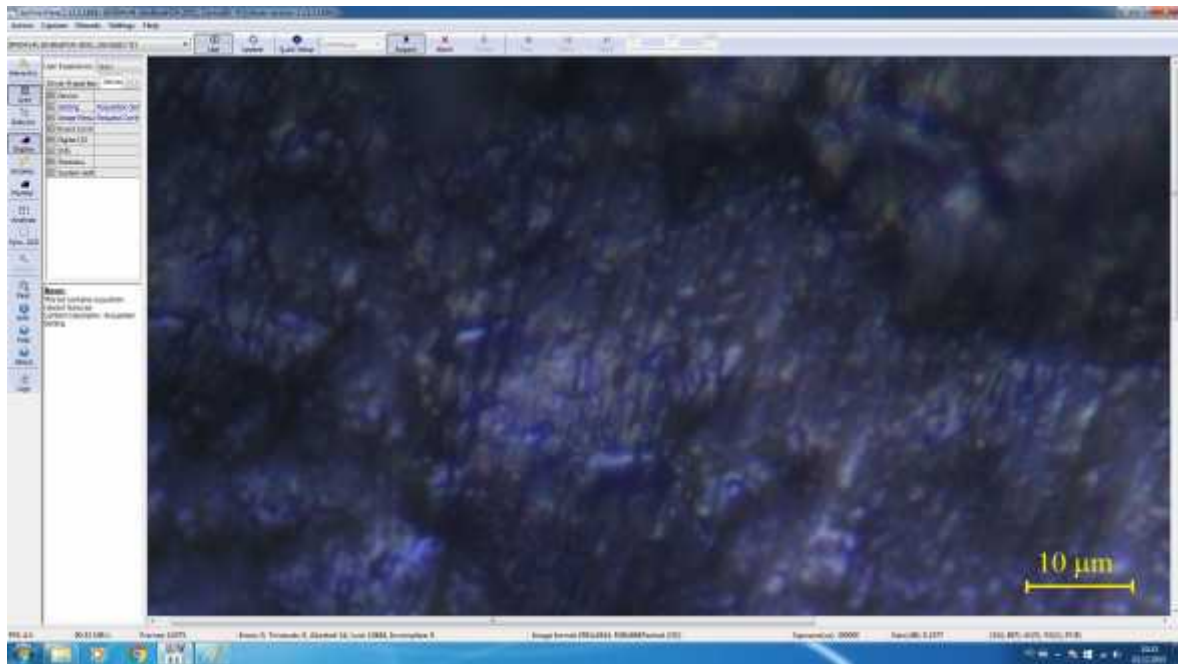
Proba 1



Proba 2



Proba 3



Proba 4



Proba 5

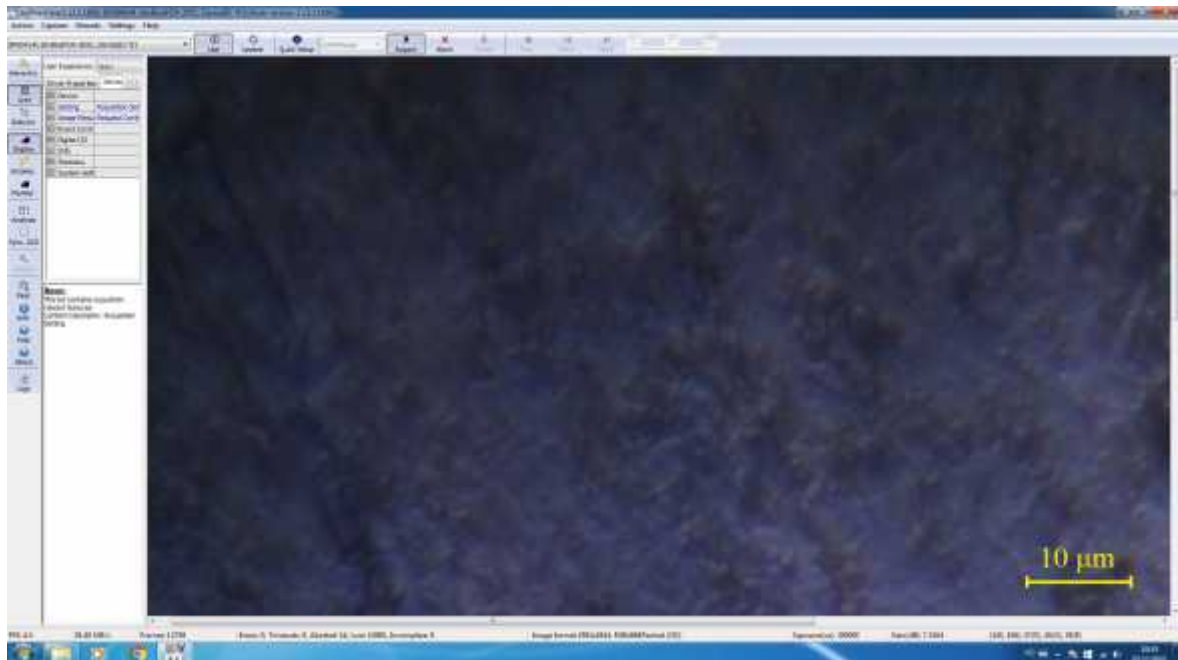


ANEXA 2. Rezultatele microscopiei optice (x 1000) pentru probele C:Si
Concentrația de carbon scade de la Proba 1 la Proba 6, iar concentrația de siliciu crește de la Proba 1 la Proba 6.

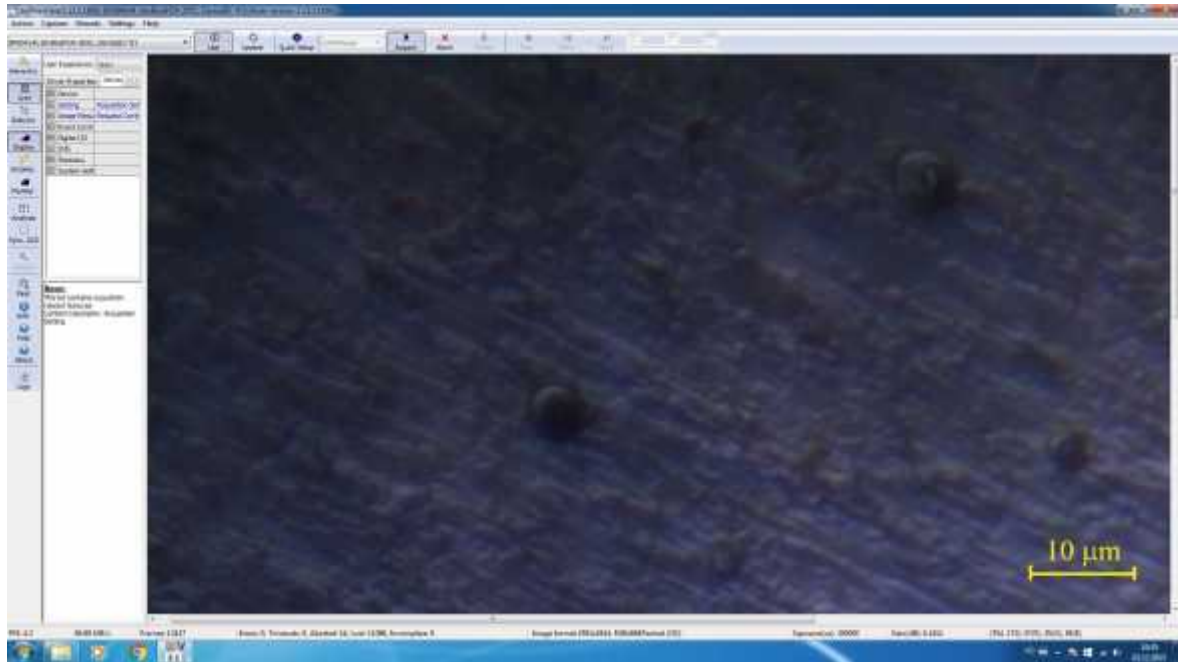
Proba 1



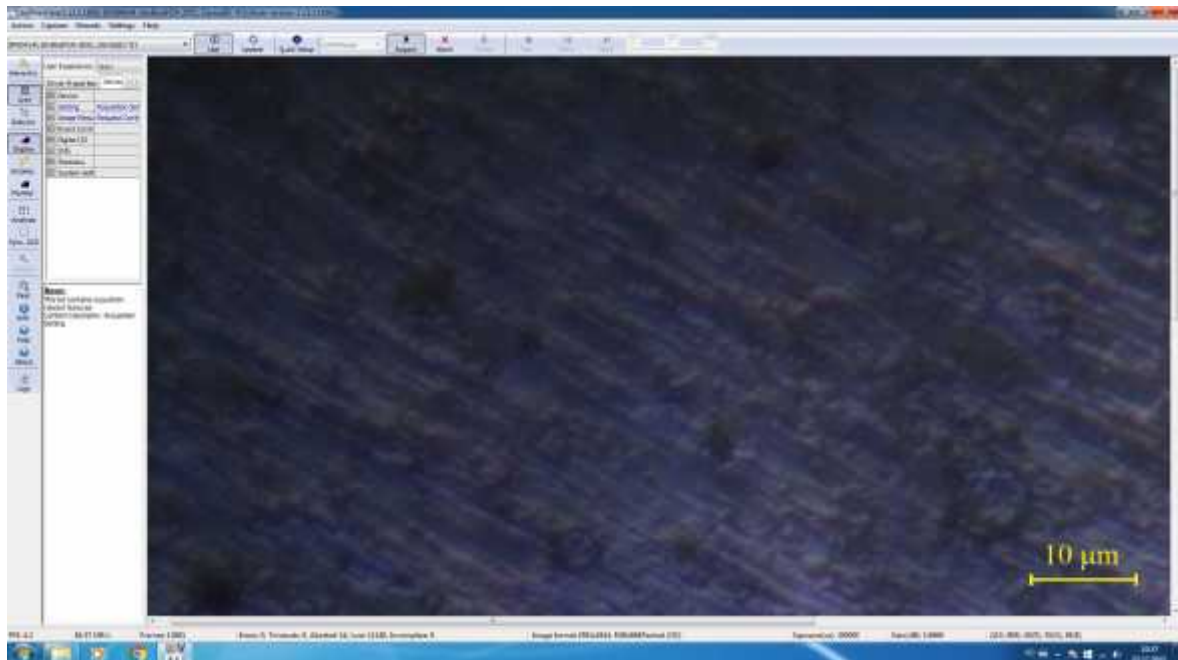
Proba 2



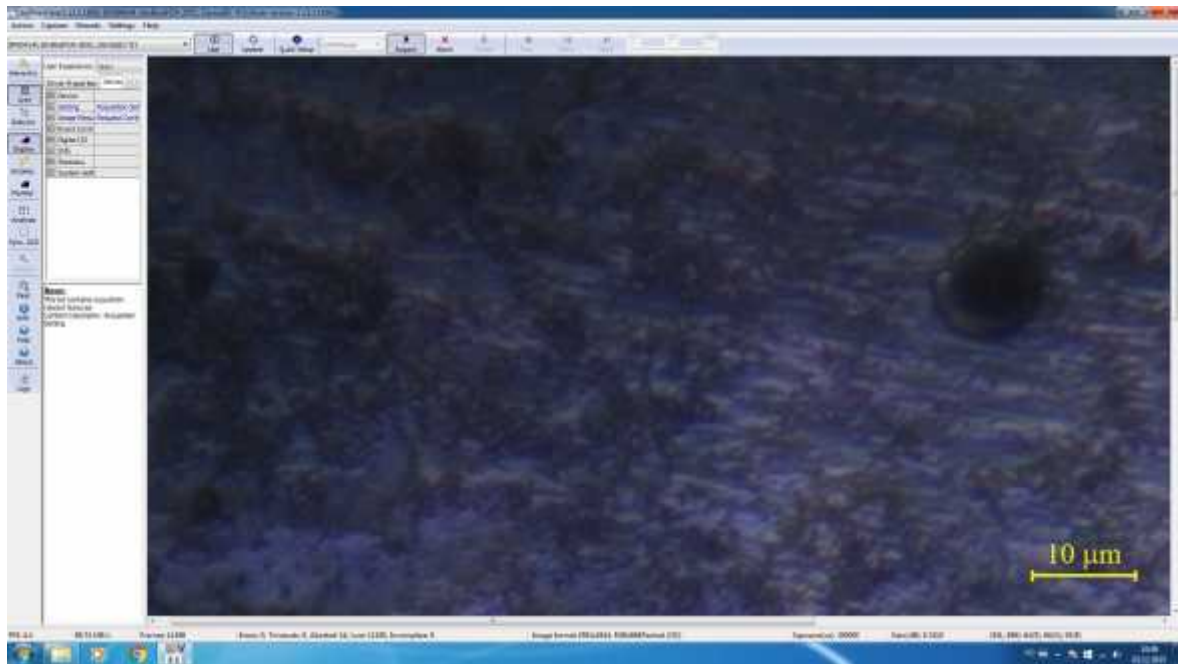
Proba 3



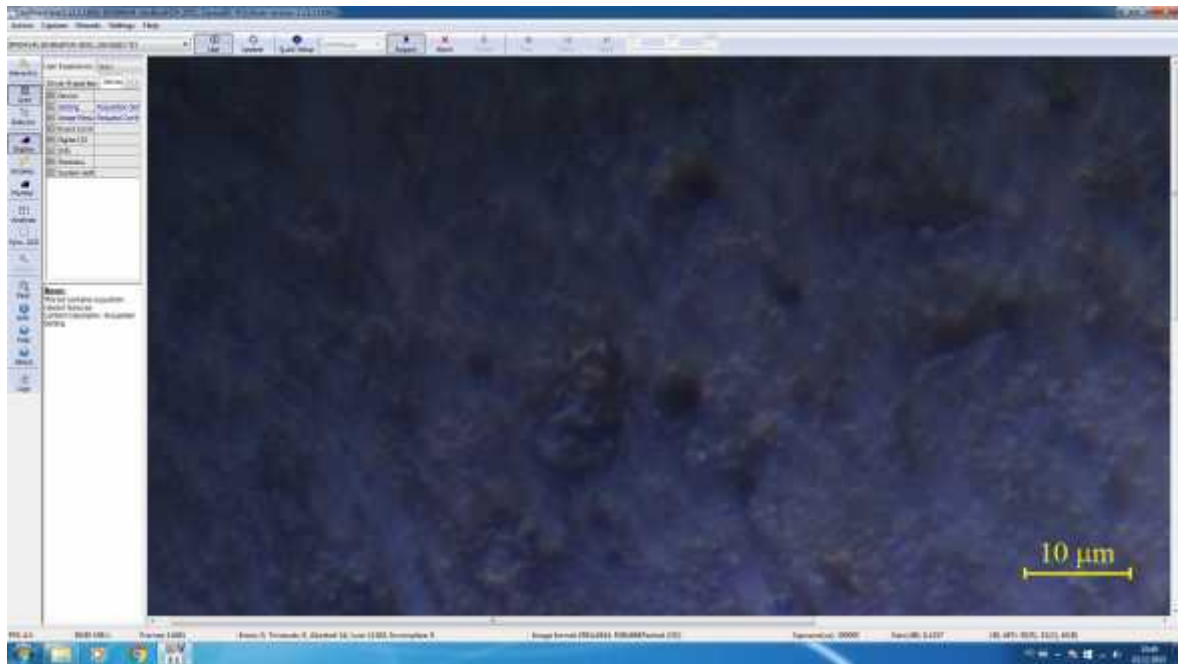
Proba 4



Proba 5

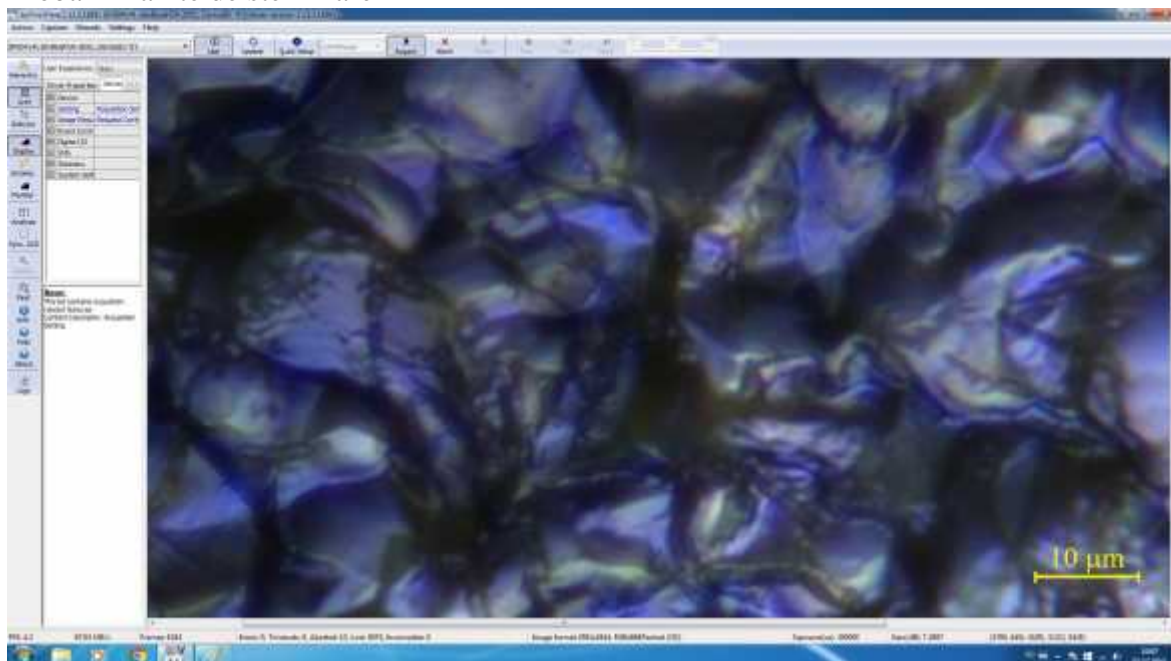


Proba 6

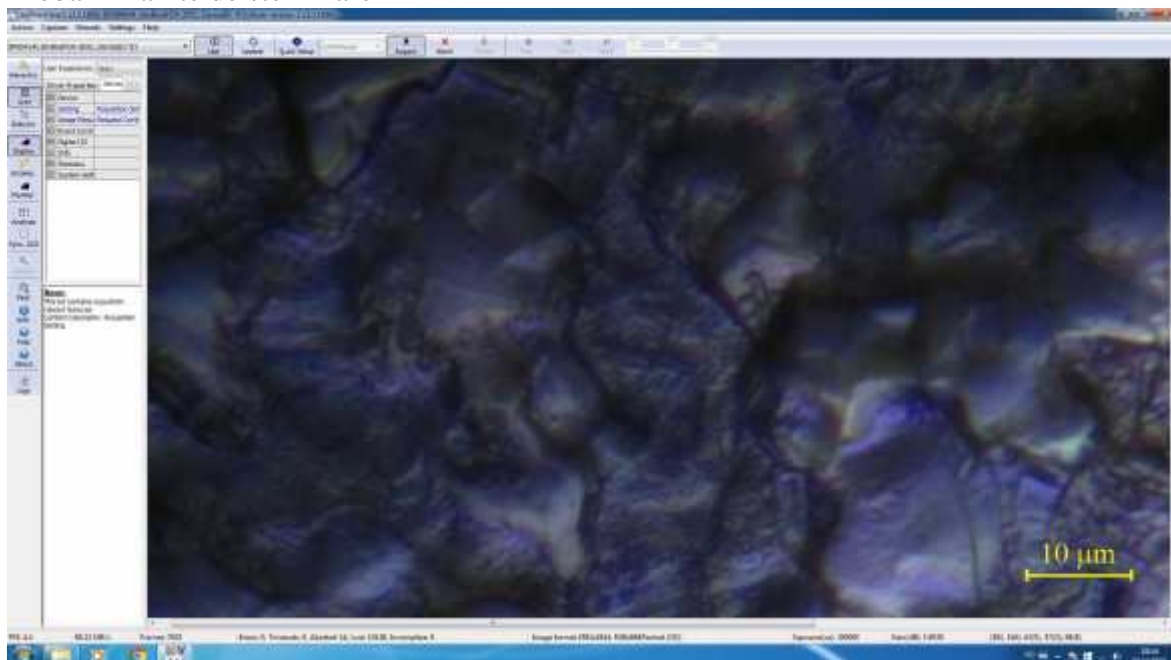


ANEXA 3. Rezultatele microscopiei optice (x 1000) pentru probele C88Ag10Si2

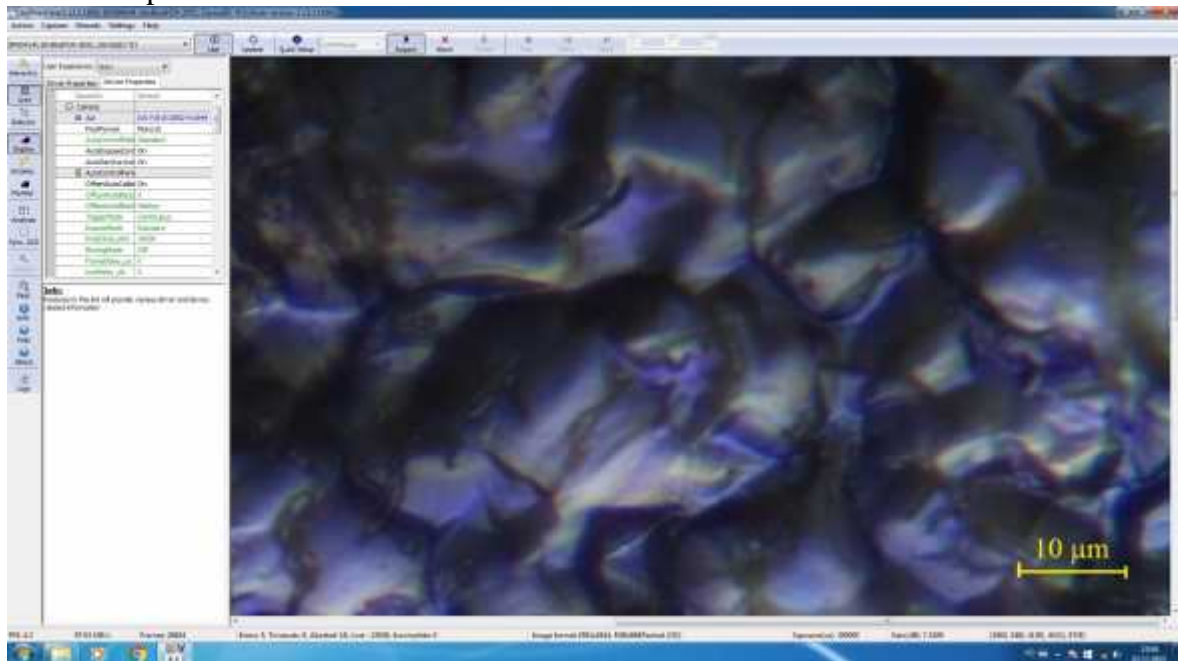
Proba 1 înainte de sterilizare



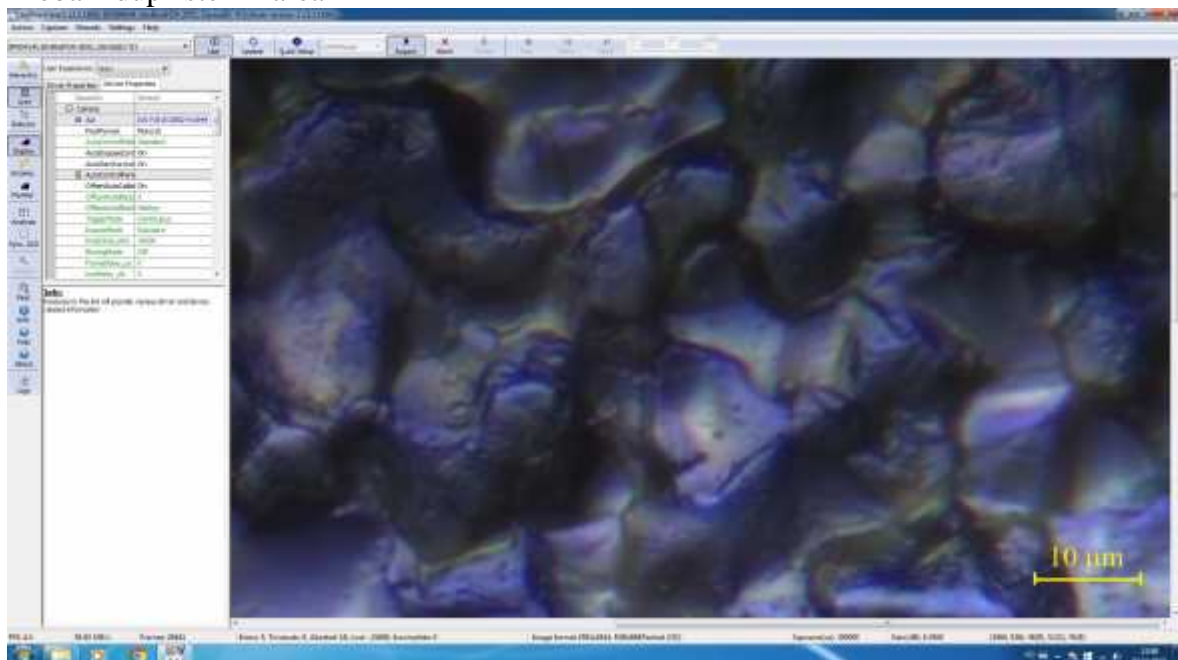
Proba 2 înainte de sterilizare



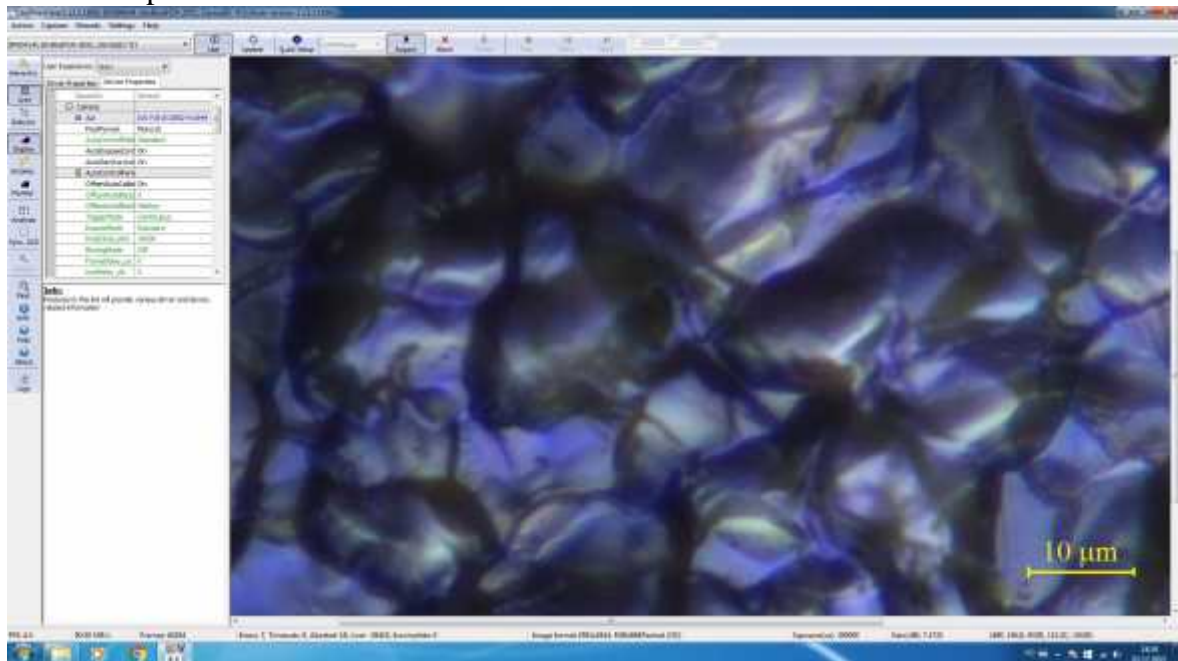
Proba 1 dup sterilizarea 1



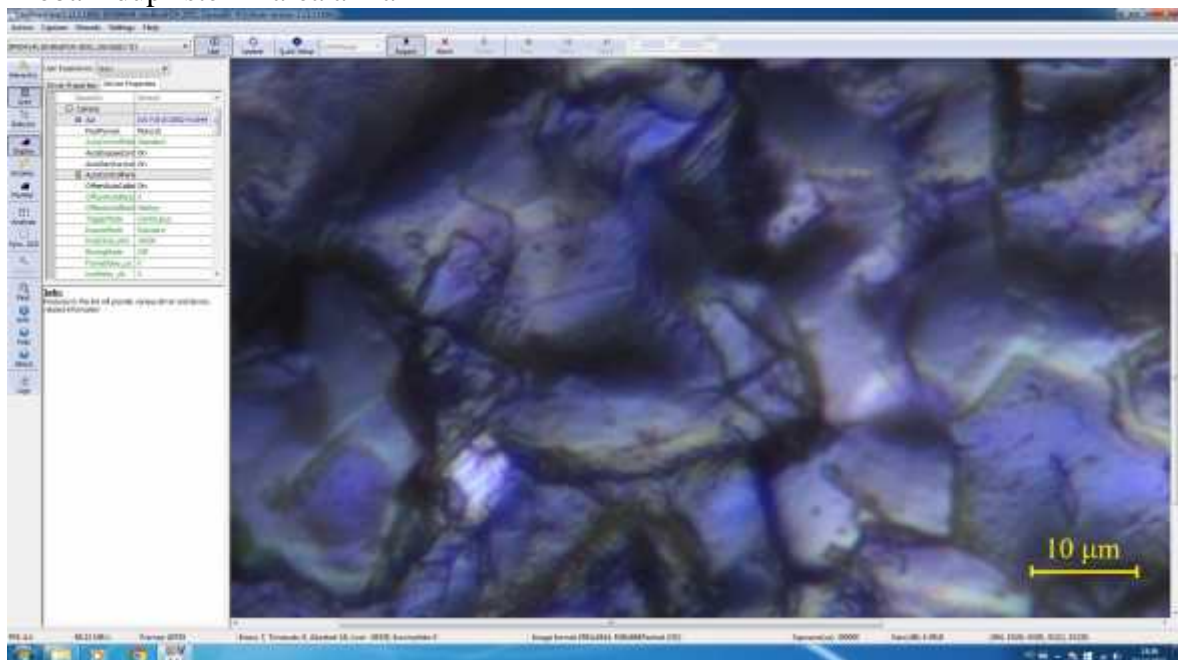
Proba 2 dup sterilizarea 1



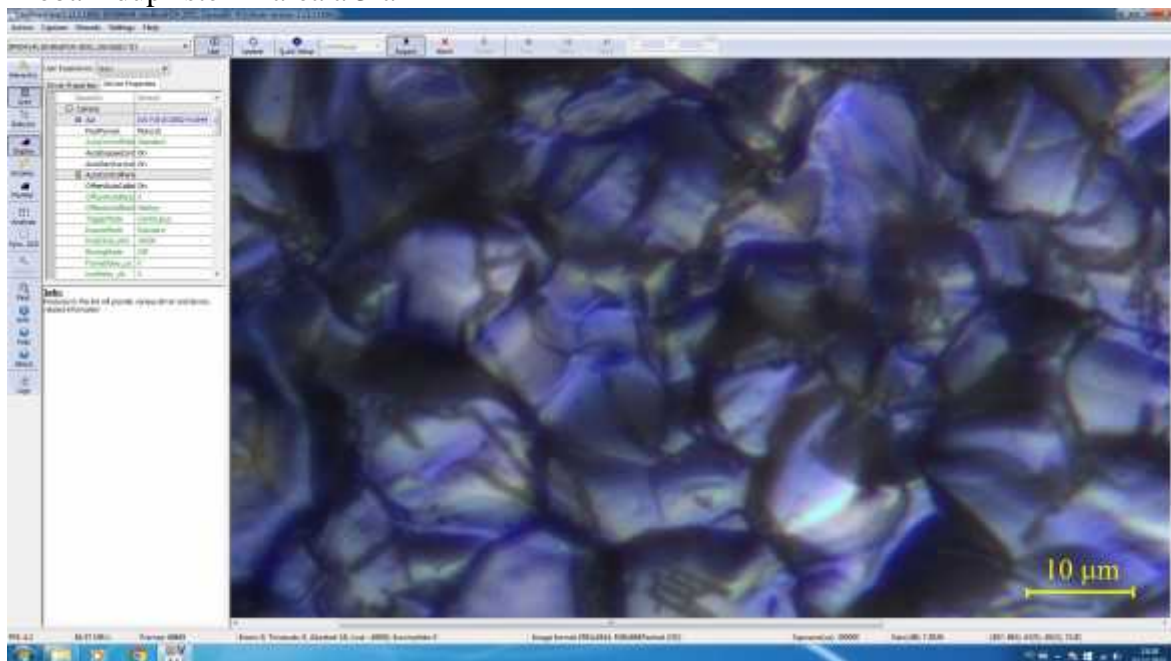
Proba 1 dup sterilizarea a 2-a



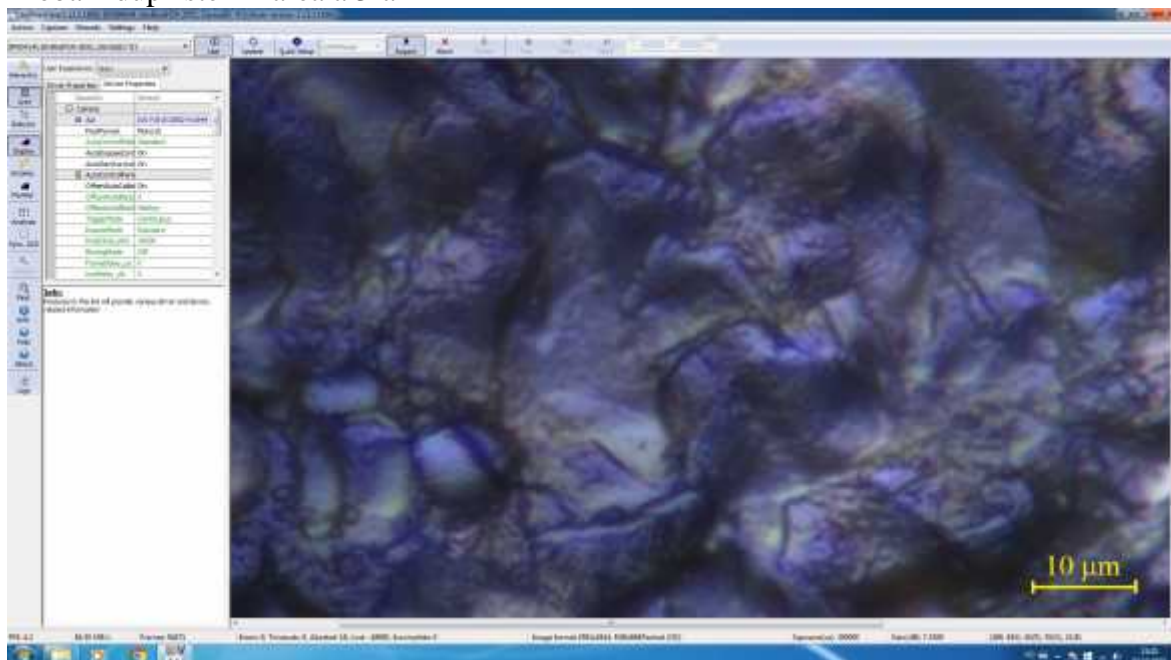
Proba 2 dup sterilizarea a 2-a



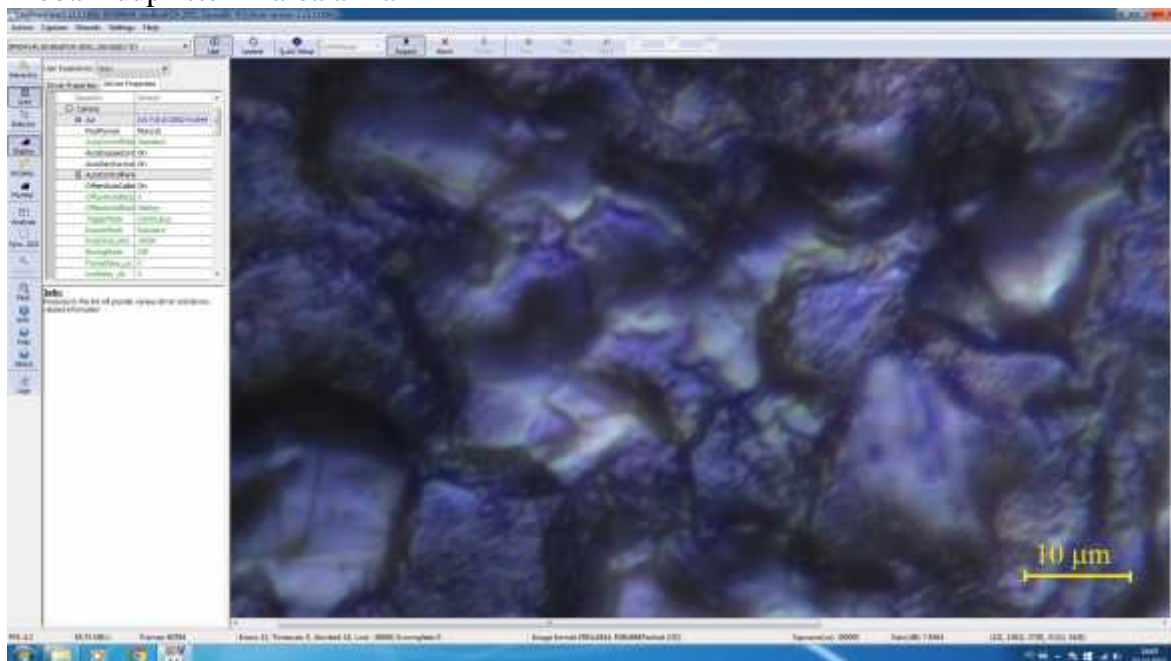
Proba 1 dup sterilizarea a 3-a



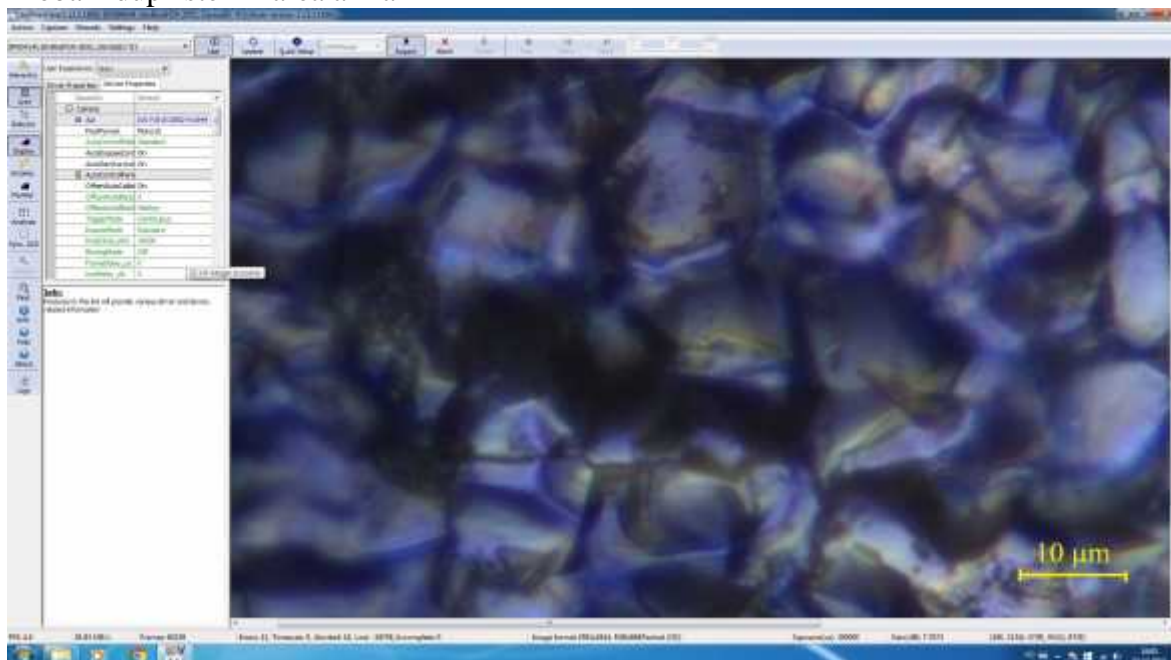
Proba 2 dup sterilizarea a 3-a



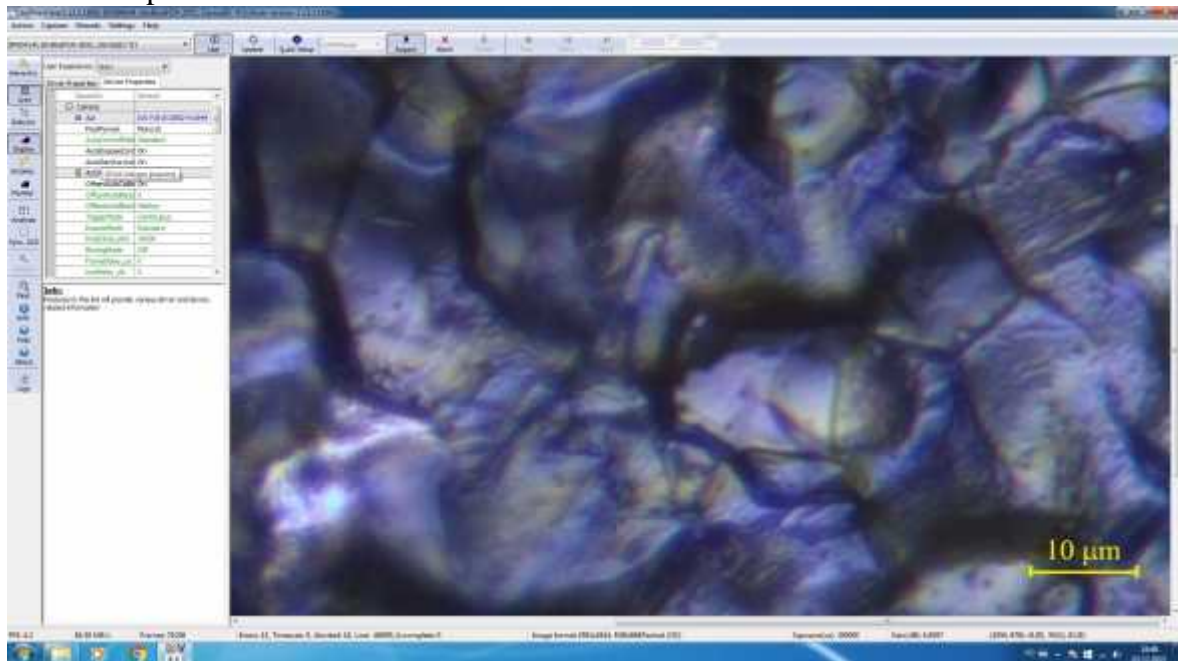
Proba 1 dup sterilizarea a 4-a



Proba 2 dup sterilizarea a 4-a



Proba 1 dup sterilizarea a 5-a



Proba 2 dup sterilizarea a 5-a

