



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2013 00864

(22) Data de depozit: 18.11.2013

(41) Data publicării cererii:
29.05.2015 BOPI nr. 5/2015

(71) Solicitant:

• INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ
"ILIE MURGULESCU" AL ACADEMIEI
ROMÂNE, SPLAIUL INDEPENDENȚEI
NR. 202, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• R&D CONSULTANȚĂ ȘI SERVICII S.R.L.,
STR. MARIA GHICULEASA NR. 45,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO

(72) Inventatori:

• CALDERON MORENO JOSE MARIA,
STR. CRÂNGULUI NR. 9-11, SECTOR 1,
BUCUREȘTI, B, RO;
• POPA MONICA, STR. CRÂNGULUI
NR. 9-11, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B, RO;

• VASILESCU CORA, STR. LOTRIOARA
NR. 5, BL. V31, SC. C, AP. 113, SECTOR 3,
BUCUREȘTI, B, RO;
• DROB SILVIU IULIAN,
STR. RĂUL DOAMNEI NR. 5, BL. C4, SC. D,
AP. 140, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;
• STANCIU DOINA ECATERINA,
STR. MARIA GHICULESCU NR. 45,
SECTOR 2, BUCUREȘTI, B, RO;
• IVĂNESCU STELIANA,
STR. LUNCA BRADULUI NR. 6, BL. M31,
SC. A, AP. 24, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B,
RO;
• DAN IOAN, STR. BUZEȘTI NR. 61, BL. A 6,
ET. 8, AP. 55, SECTOR 1, BUCUREȘTI, B,
RO

(54) **METODE DE OBTINERE BIOALIAJ TI-ZR CU SUPRAFAȚĂ
FUNCȚIONALIZATĂ PENTRU STABILITATE LA COROZIUNE
ȘI BIOACTIVITATE ÎN MEDII FIZIOLOGICE, CU APLICAȚIE ÎN
IMPLANTOLOGIA DENTARĂ**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la o metodă de obținere a unui aliaj pe bază de Ti având în compoziție Zr, element cu biocompatibilitate ridicată, care îi conferă caracteristici mecanice și de rezistență la coroziune îmbunătățite față de titanul comercial pur, și la o metodă de funcționalizare a suprafeței prin tehnică electrochimică, crescând astfel rezistența la coroziune și a bioactivității în medii fiziologice. Metoda de obținere a aliajului Ti-20Zr, conform invenției, constă în topirea aliajului într-un cuptor cu levitație, cu creuzet rece, în vid și atmosferă inertă de argon, la temperatura de 2000°C, turnarea aliajului în lingouri cilindrice cu diametrul de 30...40 mm

și lungime cuprinsă în intervalul 70...100 mm, se răcește în cuptor timp de 15 min, se retopește în aceleași condiții, iar după solidificare, se evacuează din cuptor. Metoda de funcționalizare a suprafeței aliajului Ti-20Zr, conform invenției, utilizează metoda electrochimică de anodizare galvanostatică la un curent de 10 mA/cm², în soluție de acid ortofosforic 1 M, timp de 45 min, la temperatura camerei.

Revendicări: 1

Figuri: 3

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



2013 - CC 864
18.11.2013

14

DESCRIERE

Metode de obținere bioaliaj Ti-Zr cu suprafața funcționalizată pentru stabilitate la coroziune și bioactivitate în medii fiziologice, cu aplicație în implantologia dentară

Domeniul tehnic la care se referă invenția

Invenția se referă la metoda de obținere a unui aliaj pe bază de titan având în compoziție zirconiu, element cu biocompatibilitate ridicată care îi conferă caracteristici mecanice și de rezistență la coroziune îmbunătățite față de titanul comercial pur și la metoda de funcționalizare a suprafeței prin tehnică electrochimică pentru creșterea stabilității la coroziune și a bioactivității în medii fiziologice. Aliajul cu suprafața funcționalizată este destinat aplicațiilor în stomatologie pentru execuția implanturilor dentare.

Prezentarea stadiului cunoscut al tehnicii din domeniu

În implantologia dentară, titanul și aliajele de titan se utilizează pentru diferite dispozitive stomatologice ca implanturi, componente de implanturi (șuruburi) sau coroane, punți. Există mai multe tipuri de implanturi dentare: oseointegrate, mini-implanturi pentru ancoraj ortodontic și zigomatice. Fiecare grup de implanturi necesită diferite proprietăți mecanice, pentru realizarea lor utilizându-se după caz, titanul comercial pur sau aliaje de titan, dintre care în prezent cel mai utilizat este Ti-6Al-4V. Titanul comercial pur este în mod preferențial utilizat pentru implanturi dentare endoosoase.

Noile direcții de cercetare în domeniul biomaterialelor pe bază de titan vizează dezvoltarea unor noi generații de implanturi cu biocompatibilitate și bioactivitate ridicate, precum și proprietăți mecanice adecvate cerințelor pentru implanturi mai sigure, mai sănătoase și mai fiabile. Aceste direcții se referă la:

- dezvoltarea de noi compoziții de aliaje de titan pentru implantologie;
- îmbunătățirea caracteristicilor fizico-mecanice;
- funcționalizarea suprafeței pentru creșterea stabilității, biocompatibilității, bioactivității, oseointegrării prin aplicarea de acoperire nanostructurată.

Cercetări privind noi compoziții de aliaje de titan pentru implantologie

Cele mai recente tendințe în domeniul unor noi biomateriale cu baza titan pentru dispozitive medicale implantabile inactive (dentare, ortopedice, etc.) evidențiază cercetări pentru dezvoltarea aliajelor de titan compuse din elemente netoxice. Elementele de aliere selectate ca netoxice și nealergice pe baza datelor raportate privind viabilitatea celulelor, rezistența la polarizare (rezistența la coroziune) sunt Nb, Ta, și Zr; pe lângă acestea, Mo și Sn au fost acceptate ca elemente fără efecte toxice semnificative asupra creșterii și proliferării

[Signature]

celulelor țesuturilor biologice. (M. Niinomi, Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and health care goods, Sci. Technol. Adv. Mater., 4, 445-454, 2003; C.Y. Cui, D.H. Ping, Microstructural evaluation and ductility improvement of a Ti-30Nb alloy with Pd addition, J. Alloy Compd., 471, 248-252, 2009).

Aliajele de titan cercetate pe plan mondial, raportate recent ca biomateriale, sunt din sistemele Ti-Zr, Ti-Mo, Ti-Ta, Ti-Ta-Zr, Ti-Nb-Hf, Ti-Nb-Zr, Ti-Nb-Sn, Ti-Nb-Ta-Zr, Ti-Fe-Ta, Ti-Mo-Zr-Sn, Ti-Sn-Nb-Ta, Ti-Mo-Zr-Fe, Ti-Mo-Nb-Si, Ti-Mo-Ga, Ti-Mo-Ge. Multe dintre aceste aliaje conțin cantități mari de Nb, Ta, Zr, Mo și/ sau Sn.

Cercetări privind îmbunătățirea caracteristicilor mecanice

Caracteristicile mecanice de bază care se au în vedere la proiectarea și dezvoltarea unui nou aliaj pe bază de titan pentru aplicații în implantologie sunt: rezistența la uzură; rezistența la tracțiune; rezistența la oboseală; modulul de elasticitate.

Titanul nealiat are valori relativ scăzute pentru aceste proprietăți, astfel că se poate aprecia că Ti va avea valori relativ mari ale frecării, precum și tendință de transfer de material și uzură adevzivă în fluidul biologic. De aceea pentru implanturi ce necesită o rezistență mecanică mai mare cum sunt implanturile dentare, este necesară utilizarea aliajelor de titan.

Cercetări privind funcționalizarea suprafeței

Topografia suprafeței are o influență importantă asupra oseointegrării unui implant; o suprafață cu rugozitate la nivel micro sau nano (R.B. Heimann, Structure, properties, and biomedical performance of osteoconductive bioceramic coatings, Surf. Coat. Technol., 233, 27-38, 2013; S.-E. Kim, S.-B. Lee, S.-W. Kwak, C.-K. Kim, K.-N. Kim, Nanoporous anodic oxidation titanium enhances cell proliferation and differentiation of immortalized mouse embryonic cells, Surf. Coat. Technol., 228, S37-S40, 2013; S.-H. Tsai, Y.-C. Yang, Synthesis of the mesoporous TiO₂ array for hydroxyapatite precipitation, Surf. Coat. Technol., 231, 578-582, 2013) poate asigura o integrare fermă cu osul și stabilitate pe termen lung. Suprafața rugoasă poate fi obținută prin anodizare electrochimică; prin oxidare anodică, filmul de oxid de pe suprafața aliajului crește, se îngroașă în funcție de potențialul și densitatea de curent aplicate (T. Cheng, Y. Chen, X. Nie, Surface morphology manipulation and wear property of bioceramic oxide coatings on titanium alloy, Surf. Coat. Technol., 215, 253-259, 2013); în porii formați se pot încorpora elemente chimice și celule, materialul stimulând formarea de os, deci fiind bioactiv. Anodizarea poate fi aplicată galvanostatic, la curent constant (R. Narayanan, S.K. Seshadri, Phosphoric acid anodization of Ti-6Al-4V – Structural and corrosion aspects, Corros. Sci., 49, 542-558, 2007; V.S. Saji, H.C. Choe, Electrochemical corrosion behaviour of nanotubular Ti-13Nb-13Zr alloy in Ringer's solution, Corr. Sci., 51,

1658-1663, 2009) folosind diferite soluții ca: acid fosforic, sulfuric, fluorhidric, clorhidric, fluoruri, cloruri, etc.

Soluțiile cunoscute au în vedere realizarea implanturilor dentare endoosoase, bioactive, oseointegrative din titan, în varietatea de forme cerută de implantologia dentară. Cele mai frecvente sunt cu forma de șurub, disponibile la diametre de 3,3 - 6,0 mm și lungimi de 6,0 - 16,0 mm. Unele dintre implanturile dentare au diametre și grosimi de perete mici. Pentru aceste cazuri nu mai este adecvat titanul pur care are o rezistență mecanică insuficientă, utilizându-se aliaj de titan Ti-6Al-4V pentru a se preveni fisurarea.

În cazul implantării aliajului Ti-6Al-4V, se pot detecta cantități însemnate din metalele componente clasificate ca toxice, Al (neurotoxic), V (cancerigen), eliberate din implant în țesutul local înconjurător. Deși aliajul este considerat biotolerat, s-a observat formarea unor structuri de celule fibroase în jurul implantului și anomalii ale membranei celulare (S. Bartakova et al., New titanium β -alloys for dental implantology and their laboratory-based assays of biocompatibility, Scripta Medica, 82, 76-82, 2009; M. Niinomi, Low modulus titanium alloys for inhibiting bone atrophy, In: Biomaterials Science and Engineering, 249-268, 2011, InTech).

Probabilitatea realizării unor implanturi stomatologice complexe cu utilizări pe termen lung, din Ti-6Al-4V este scăzută. Pe perioade de exploatare îndelungate, printr-o interacțiune corespunzătoare între biomaterial și țesut, ansamblul implant/țesut devine un sistem integrat și omogen acceptat de organism, simpla tolerare nefiind suficientă.

Este cunoscut că pe plan mondial a fost dezvoltat un aliaj binar Ti-Zr pentru implanturi dentare cu o foarte bună biocompatibilitate, care depășește limitările mecanice ale titanului pur, putând înlocui și aliajul Ti-6Al-4V. Acest aliaj Ti-Zr are stabilitate mecanică semnificativ crescută comparativ cu titanul comercial pur grad 4 (CPTi Gr4), combinând o înaltă rezistență mecanică cu o excelentă osteointegrare, ceea ce îl face adecvat și pentru implanturi dentare cu diametru mic, necesare în situații speciale de alveole dentare înguste sau spații mici între dinți. Aliajul de titan cu 13-17% Zr, cu marca înregistrată „Roxolid” se afla în anul 2008 în teste preclinice, în 2010 în teste clinice, iar la începutul anului 2011 a primit aprobare de intrare pe piață. Pe baza cererii de brevet înregistrată în anul 2009, pentru acest biomaterial a fost publicat în anul 2012 brevetul *US Patent 8,168,012*, „Binary titanium-zirconium alloy for surgical implants and a suitable manufacturing process”, care se referă la un aliaj binar Ti-Zr cu compoziții recomandate între 5-19% Zr (în procente de greutate), destinat execuției de șuruburi, plăci sau ace pentru tratarea fracturilor și pentru chirurgie ortopedică, dar și pentru implanturi chirurgicale dentare, maxilofaciale și extraorale.

În privința funcționalizării suprafeței aliajelor binare Ti-Zr nu am identificat brevete. Sunt însă comercializate pe piață implanturi din aliajul Roxolid cu suprafața funcționalizată „SLActive” (marcă înregistrată), care se referă la biofuncționalizare mecanică (sablare), urmată de o funcționalizare chimică în mediu controlat, conferind implanturilor o micro și nano rugozitate, precum și o bună hidrofilicitate care contribuie la o mai rapidă oseointegrare.

Expunerea invenției

Prezentarea problemei tehnice pe care o rezolvă invenția

Problema pe care o rezolvă invenția este realizarea unui bioaliaj cu baza titan, cu proprietăți superioare mecanice, de biocompatibilitate și bioactivitate față de titanul comercial pur (materialul metalic cel mai utilizat în prezent pentru implanturi dentare), cu suprafața funcționalizată pentru asigurarea unei bune stabilități și bioactivități în medii fiziologice, utilizând metode de obținere cu înaltă eficiență tehnologică. Noutatea în ceea ce privește biomaterialul propus care face obiectul brevetului constă în faptul că aliajul pe bază de titan are în compoziție zirconiu, 20% (procente de greutate), este obținut prin metoda de topire în levitație în cuptor cu creuzet rece și are suprafața funcționalizată prin metodă electrochimică, în vederea creșterii stabilității în fluide biologice și a bioactivității.

Aliajul conține titan și zirconiu, elemente cu biocompatibilitate ridicată, confirmată în literatură pe baza rezultatelor unor cercetări citologice asupra culturilor de celule vii și poate fi supus unor tratamente de funcționalizare a suprafeței care să permită obținerea unei pasivări mai bune în medii fiziologice precum și bioactivitate.

Acoperirea care face obiectul invenției este nanostructurată și este formată din dioxid de titan, TiO_2 , tip rutil, cristalin, cu ioni de fosfor încorporați și are o rugozitate în domeniul submicronic și nanometric, favorabilă aderenței celulelor osoase. Acest nanostrat se prezintă sub formă de plachete care conferă protecție suplimentară substratului de aliaj Ti-20Zr iar în porii săi se pot fixa și prolifera celulele osteoblaste, deci este bioactiv.

Prezentarea soluției tehnice

Aliajul care face obiectul invenției conține titan și zirconiu într-o proporție aleasă astfel încât să îi asigure pe lângă o înaltă biocompatibilitate și rezistență mecanică adecvată pentru utilizarea în implantologia dentară, inclusiv pentru execuția implanturilor cu diametru mic (2,5-3,3 mm). Compoziția aliajului, în procente de greutate, este Ti: 80%; Zr: 20%.

Metoda de elaborare a aliajului este topirea în levitație în cuptor cu creuzet rece, în atmosferă inertă de argon, care asigură topirea completă a elementelor greu fuzibile din compoziție (Ti, Zr), omogenitatea chimică și structurală a aliajului, granulație fină a structurii

solidificate, necontaminarea aliajului cu gaze sau alte impurități, posibilitatea turnării de lingouri în forma dorită.

Pentru funcționalizarea suprafeței aliajului Ti-20Zr s-a aplicat metoda anodizării galvanostatice în soluție de acid ortofosforic, H_3PO_4 1M la o densitate de curent de 10 mA/cm², la temperatura camerei, timp de 45 minute.

Prezentarea avantajelor invenției în raport cu stadiul tehnicii

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- obținerea unui aliaj cu biocompatibilitate ridicată, superioară față de cea a titanului comercial pur utilizat în prezent în implantologia dentară;
- obținerea unui aliaj cu rezistență mecanică superioară titanului comercial pur;
- aliajul are o structură compactă, fină, omogenă, atât din punct de vedere al compoziției chimice cât și al dimensiunii și formei grăunților, structură care avantajează prelucrarea termo-mecanică;
- utilizarea metodei de topire în levitație în cuptor cu creuzet rece asigură realizarea unui bioaliaj cu compoziție și structură omogenă și consum redus de energie;
- scăderea accentuată a vitezei de coroziune și de eliberare de ioni a aliajului Ti-20Zr funcționalizat, acoperirea realizată acționând ca un strat barieră împotriva difuziei ionilor și asigurând o toxicitate foarte redusă;
- în timp, acest nanostrat își îmbunătățește proprietățile protectoare prin îngroșarea sa;
- după imersie timp de 1500 h în soluție Ringer neutră (pH = 7,58) și alcalină (pH = 8,91) s-a depus hidroxiapatită (HA), $Ca_5(PO_4)_3(OH)$ iar în soluția Ringer acidă (pH = 3,36) s-a depus brushita, $CaHPO_4$, component principal al osului, respectiv precursor care asigură și bioactivitate
- substratului de aliaj Ti-20Zr.

Figura 1 prezintă fluxul tehnologic.

Prezentarea în detaliu a unui mod de realizare a invenției revendicate

Aliajul Ti-20Zr s-a elaborat într-un cuptor de topire în levitație cu creuzet rece, cu următoarele caracteristici tehnice:

- puterea utilă maximă: 25kW;
- temperatura maximă: peste 2000°C;
- volumul creuzetului de topire: 32 cm³.

Fluxul tehnologic de elaborare a aliajului cuprinde următoarele operații:

- pregătirea materiilor prime;
- dozarea prin cântărire a materiilor prime conform calculului de șarjă;



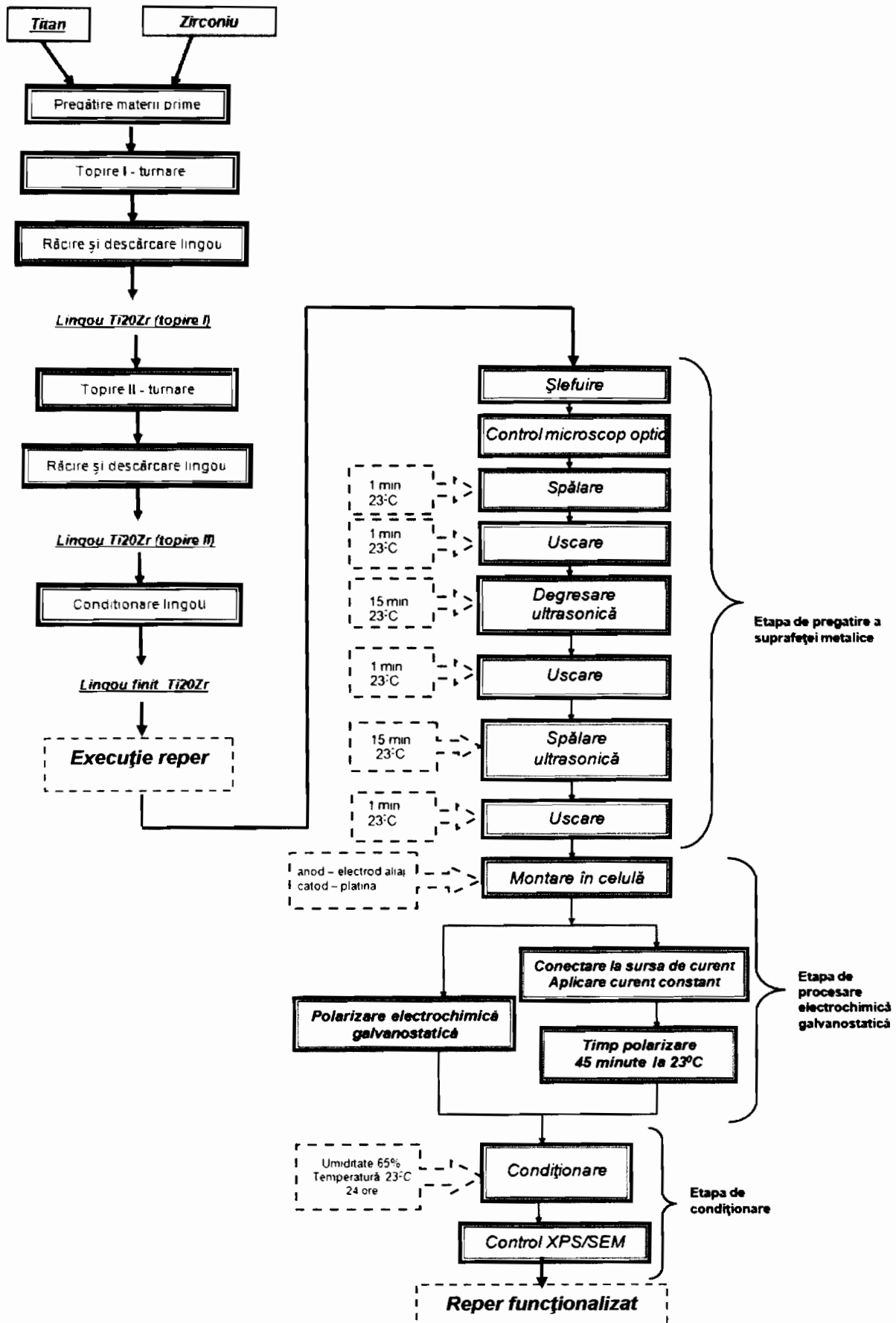


Fig. 1. Fluxul tehnologic al metodelor de obținere bioaliaj și suprafață funcționalizată

- încărcarea materiilor prime în creuzetul cuptorului;
- vidarea instalației și realizarea atmosferei inerte controlate (Ar) în incinta de topire;
- topirea;
- turnarea;
- răcirea și evacuarea lingoului solidificat din lingotieră;

Materii prime utilizate la elaborarea aliajului:

- titan metalic grad 4 cu compoziția conform ASTM F67;
- zirconiu metalic, calitate nenucleară Zr3, cu compoziția conform UNS R60702

În tabelul 1 este prezentată compoziția de calcul pentru o șarjă de 100g.

Tabelul 1 - Compoziția de calcul.

Aliaj	Ti (g)	Zr (g)
TiZr	80,0	20,0

Materiile prime debitate la dimensiuni de la 2 mm³ până la 1 cm³, curățate în baie cu ultrasunete și degresate cu solvenți organici volatili (ex: acetonă), se dozează conform calculului de șarjă, se introduc în creuzet și se închide etanș instalația. Se videază incinta de lucru a cuptorului și se introduce argon pentru realizarea atmosferei controlate. Prin creșterea treptată a puterii cuptorului până la 23 kW, la o frecvență a câmpului magnetic de 215 kHz se atinge o temperatură de cca 2000⁰C, suficientă pentru topirea aliajului și trecerea sa în stare de levitație, în care se menține timp de câteva secunde pentru omogenizare. Se reduce brusc puterea cuptorului, aliajul se toarnă în lingotieră, se solidifică și se răcește datorită apei din circuitul de răcire, în cca. 15 minute. Pentru creșterea gradului de omogenizare chimică și structurală, aliajul se retopește în aceleași condiții și după solidificare se evacuează din cuptor.

Compoziția rezultată pentru aliajul topit se determină prin analiză chimică.

În tabelul 2 se prezintă o compoziție reprezentativă rezultată dintr-un număr mare de experimentări.

Tabelul 2 - Analiza chimică a aliajului turnat (în procente de greutate)

Elementul	%
Titan	rest
Zirconiu	20,14

Timpu scurt de elaborare a aliajului prin procedeul de topire în levitație permite realizarea unui consum de energie redus comparativ cu alte procedee specifice pentru elaborarea aliajelor din metale greu fuzibile (topire în vid în cuptor cu arc și electrod consumabil, topire în flux de electroni).

În tabelul 3 sunt prezentate caracteristicile mecanice ale aliajului Ti-20Zr în comparație cu cele ale titanului pur, din care rezultă că atât alungirea la rupere (ϵ_r), limita maximă de rezistență (σ_{max}) și limita de curgere ($\sigma_{0.2}$) sunt superioare față de cele ale titanului pur iar modulul de elasticitate (E) are valoarea de 81,56 GPa, foarte apropiată de modulul dintelui uman, 83 GPa (M. Staines, W.H. Robinson, J.A.A. Hood, Spherical indentation of tooth enamel, J. Mater. Sci., 16, 2551-2556, 1981)

Tabelul 3 – Caracteristicile mecanice ale aliajului Ti-20Zr

Material	E (GPa)	σ_{max} (MPa)	ϵ_r (%)	$\sigma_{0.2}$ (MPa)
CP Ti	105	344	20	170-244
Ti-20Zr	81,56	606,8	29,9	417,8

Funcționalizarea anodică galvanostatică s-a realizat cu ajutorul unei surse de curent de mare putere MATRIX (China) cu următoarele caracteristici tehnice:

- curent maxim de 3 A;
- potențial până la 160 V.

Celula electrochimică de sticlă este prevăzută cu intrări cu șlif pentru electrodul de lucru și electrodul auxiliar de platină. Conexiunile electrice s-au realizat cu cabluri electrice monofilare ecranate și conectori metalici.

Soluția în care s-a efectuat polarizarea electrochimică galvanostatică a fost soluția de acid ortofosforic (H_3PO_4) de concentrație 1M. Volumul soluției a fost dozat, asigurându-se 10 ml de soluție pentru fiecare centimetru pătrat de suprafață metalică.

Parametrii optimi caracteristici tehnologiei de activare electrochimică a suprafeței bioaliajului prin metoda galvanostatică, care conduc la obținerea celui mai performant film au fost următorii:

- curent de polarizare electrochimică anodică galvanostatică de 10 mA/cm²;
- timpul de polarizare electrochimică anodică galvanostatică de 45 minute;
- concentrația optimă a soluției de acid ortofosforic de 1M;
- temperatura optimă de lucru de 23°C.



Fluxul tehnologic de funcționalizare electrochimică a suprafeței aliajului Ti-20Zr prin metoda polarizării anodice galvanostatic cuprinde următoarele operații:

- șlefuire avansată până la granulație 2000;
- control cu microscop optic pentru a nu exista nici un fel de defecte de suprafață;
- șlefuire cu granulație 600 pentru obținerea unei suprafețe rugoase;
- spălare în apă ultrapură;
- uscare pe hârtie de filtru, prin tamponare timp de 1 minut la temperatura ambiantă;
- degresare ultrasonică în acetonă de puritate specială pentru celule umane timp de 15 minute la temperatura ambiantă;
- uscare pe hârtie de filtru, prin tamponare timp de 1 minut la temperatura ambiantă;
- spălare ultrasonică în apă ultrapură timp de 15 minute la temperatura ambiantă;
- uscare pe hârtie de filtru, prin tamponare timp de 1 minut la temperatura ambiantă;
- montare în celulă a electrodului de lucru și a contraelectrodului de platină;
- conectare la sursa de curent continuu cu caburi electrice prevăzute cu conectori metalici;
- polarizare electrochimică anodică galvanostatică la curent controlat de 10 mA/cm^2 , timp de 45 minute la temperatura ambiantă;
- spălare în apă ultrapură timp de 1 minut la temperatura ambiantă;
- condiționare la umiditatea de 65% și temperatura de 23°C , timp de 24 ore;
- controlul stratului format cu spectroscopie fotoelectronică de raze X (XPS) și/sau microscopie electronică de baleiaj (SEM).

Materii prime utilizate:

- pentru pregătirea suprafeței metalice s-au folosit următoarele materiale și substanțe:
 - hârtie de șmirghel de granulații de la 300 la 2000 pentru îndepărtarea neregularităților, fisurilor și a tuturor defectelor existente inițial pe suprafață;
 - microscop optic pentru controlul suprafeței până nu mai apare nici un fel de defect;
 - hârtie de șmirghel de granulație 600 pentru a obține o suprafață rugoasă;
 - apă bidistilată ultrapură pentru spălare;
 - hârtie de filtru clasa 15 pentru uscare;
- pentru operațiile de degresare ultrasonică s-a folosit acetonă de puritate specială pentru celule umane (catalog Sigma Aldrich) și apă ultrapură asigurându-se câte 10 ml de fluid pentru fiecare centimetru pătrat de suprafață procesată;
- pentru operația de polarizare galvanostatică s-a folosit:
 - acid ortofosforic de puritate specială pentru celule umane (catalog Sigma Aldrich) de concentrație 85% și apă ultrapură; acidul a fost riguros dozat prin calcularea și măsurarea cu

precizie a volumului necesar pentru prepararea soluției; s-au asigurat câte 10 ml de acid pentru fiecare centimetru pătrat de suprafață procesată;

- contraelectrod (catod) de platină sub formă de plăcuță sau sită cu suprafața de aprox. 1/10 din suprafața materialului ce trebuie acoperit.

Acoperirea obținută prin anodizare electrochimică galvanostatică în H_3PO_4 1M, la o densitate de curent de 10 mA/cm^2 , timp de 45 min. a fost caracterizată după cum urmează:

- topografia și rugozitatea cu măsurători de microscopie de forțe atomice, AFM (Fig. 2a); dimensiunile topografice sunt în domeniul submicronic și nanometric, favorabil pentru adeziunea și proliferarea celulelor osoase;

- morfologia cu microscopie electronică de baleiaj, SEM (Fig. 2b) care a evidențiat că depunerea este sub formă de solzi și plachete cu diametre în domeniul submicronic și grosimi în domeniul nanometric, deci un film de anodizare foarte bun;

- analiza compozițională a nanostratului anodizat cu metoda spectrometriei de dispersie de energie de raze X, EDX (Fig. 2c) a detectat că acest strat conține elementele componente ale aliajului, Ti și Zr, precum și O din oxizii formați pe suprafață și în plus P încorporat din soluția de anodizare;

- micro-spectroscopia Raman (Fig. 2d) prin banda largă care apare la 600 cm^{-1} indică existența dioxidului de titan TiO_2 de tip rutil format din mici nuclee cristaline;

- spectroscopia de transformată Fourier de infraroșu, FT-IR (Fig. 2e) a determinat două benzi largi la 800 cm^{-1} și 1100 cm^{-1} ce caracterizează legături Ti-O-P, specifice fosfo-titanatului, respectiv legături P-O-P, grupul fosfat datorat ionilor P^{5+} încorporați în nanostratul de oxid;

- analiza de suprafață cu spectroscopia fotoelectronică de raze X, XPS (Fig. 2f) a revelat atât prezența elementelor Ti, Zr, O cât și a elementului P;

- acoperirea obținută prin anodizare galvanostatică conține oxizii protectori TiO_2 și ZrO_2 și ioni de P care au redus foarte mult curentul și viteza de coroziune, și cantitatea totală de ioni eliberați (Tabel 4), deci au îmbunătățit foarte mult proprietățile protectoare și au redus toxicitatea substratului de aliaj Ti-20Zr;



[Handwritten signature]

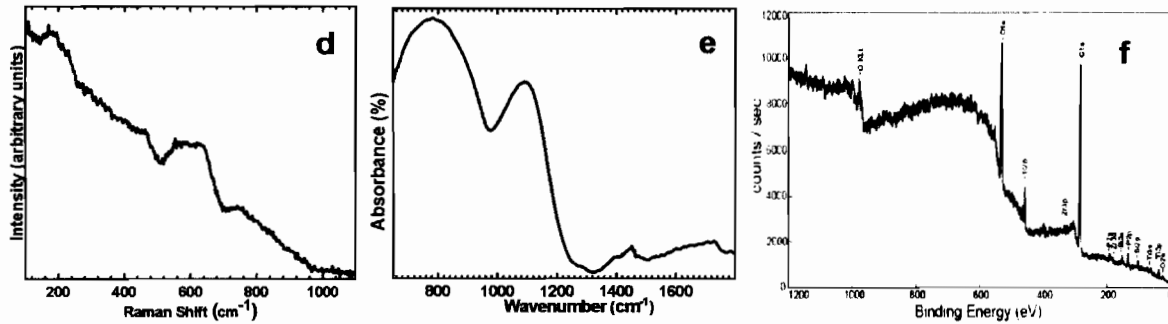


Fig. 2.

Tabelul 4 – Principalii parametri de coroziune ai aliajului Ti-20Zr în soluții Ringer la 37°C

Ti-20Zr	i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{y}$)	Clasa de rezistență	Ion release (ng/cm^2)	R_p ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)
Ringer pH = 3.36					
Turnat	0.516	4.835	FS	491.20	114
Anodizat	0.029	0.273	PS	27.74	951
Ringer pH = 7.58					
Turnat	0.060	0.565	PS	574.10	314
Anodizat	0.009	0.091	PS	9.25	2220
Ringer pH = 8.91					
Turnat	0.089	0.838	PS	851.91	287
Anodizat	0.018	0.169	PS	17.17	879

FS – Foarte Stabil; PS – Perfect Stabil

- în timp, nanostratul depus electrochimic s-a îngroșat prin noi depuneri din soluțiile fiziologice simulate; în soluție Ringer neutră și alcalină s-a format hidroxiapatita, HA, $\text{Ca}_5(\text{PO}_3)_3(\text{OH})$, identificată cu SEM (Fig. 3A respectiv 3B) prin morfologia specifică acestui compus, spectroscopie Raman - Fig. 3D – curbele b și c evidențiind un singur maxim la $\sim 960 \text{ cm}^{-1}$ caracteristic HA cristalină și spectroscopie FT-IR (Fig. 3E, curba b) unde apare banda specifică ionului OH^- la $\sim 665 \text{ cm}^{-1}$; în soluție Ringer acidă s-a depus brushita, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ cu morfologie diferită de cea a HA (Fig. 3C), spectru Raman (Fig. 3D, curba a) cu maxime la $\sim 995 \text{ cm}^{-1}$ și $\sim 930 \text{ cm}^{-1}$ tipice pentru brushită și spectru FT-IR (Fig. 3F, curba a) unde apar benzile caracteristice ionilor PO_4^{3-} , CO_3^{2-} și nu apare ionul OH^- ce se găsește numai în HA.

- compușii HA și brushită reprezintă component respectiv precursor al osului uman, deci, acoperirea obținută conferă substratului de aliaj Ti-20Zr atât protecție cât și bioactivitate.

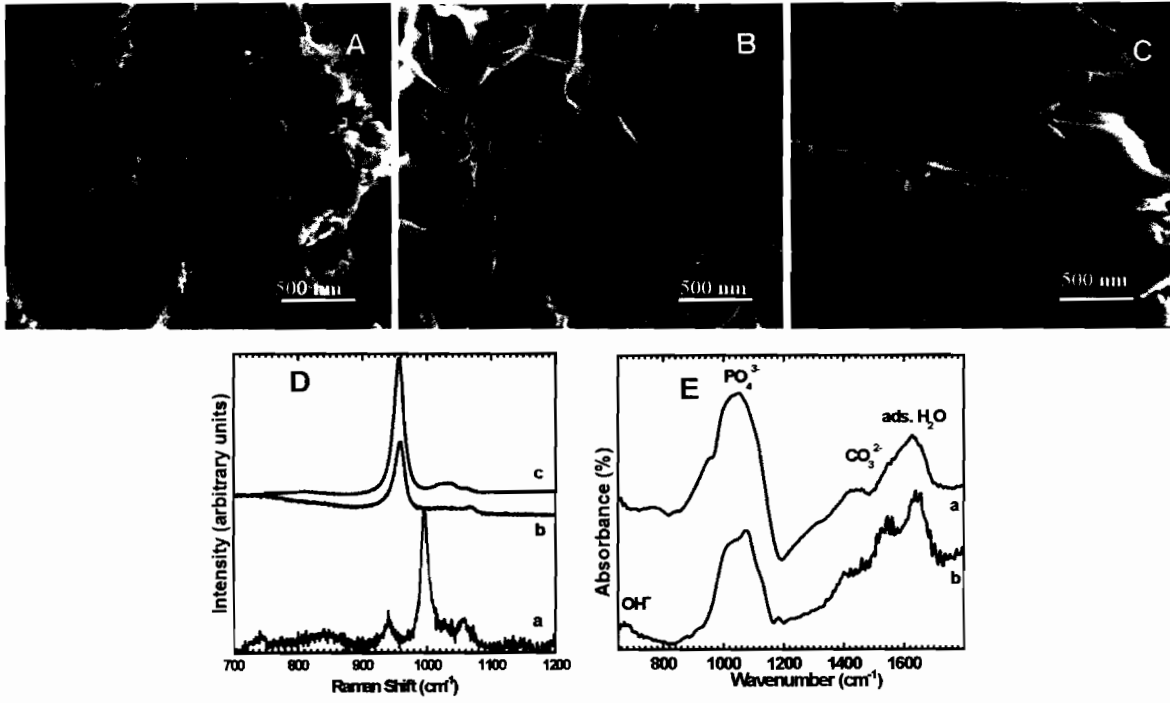


Fig. 3

REVENDICĂRI

Metode de obținere bioaliaj Ti-Zr cu suprafața funcționalizată pentru stabilitate la coroziune și bioactivitate în medii fiziologice, cu aplicație în implantologia dentară

Metodă de obținere a unui bioaliaj cu baza titan și adaos de zirconiu cu suprafața funcționalizată pentru creșterea stabilității la coroziune și a bioactivității în medii fiziologice, cu aplicații în stomatologie, pentru implanturi dentare.

- Bioaliaj Ti-20Zr **caracterizat prin aceea că** adaosul de 20% zirconiu (în procente de greutate) crește rezistența mecanică comparativ cu titanul comercial pur care este cel mai utilizat material în practica stomatologică mondială la execuția implanturilor dentare: rezistență mecanică $\sigma_{\max} = 606,8$ MPa pentru bioaliajul Ti-20Zr față de $\sigma_{\max} = 344$ MPa pentru Ti comercial pur Grad 4.

- Metodă de obținere a bioaliajului Ti-20Zr **caracterizată prin aceea că** utilizează topirea în levitație în cuptor cu creuzet rece în atmosferă inertă de argon, urmată de răcire rapidă, care asigură aliajului o structură compactă, fină cu un grad avansat de omogenitate atât din punct de vedere al compoziției chimice cât și al dimensiunii și formei grăunților, precum și un conținut foarte scăzut de impurități gazoase.

- Metodă de funcționalizare a suprafeței bioaliajului Ti-20Zr, **caracterizată prin aceea că** utilizează anodizarea galvanostatică în soluție de acid ortofosforic, pentru obținerea unei nanoacoperiri protectoare care conține bioxid de titan forma rutil și ioni de fosfor încorporați.

- Suprafață funcționalizată **caracterizată prin aceea că** nanostratul electrodepus crește de peste 10 ori rezistența la coroziune a substratului de aliaj Ti-20Zr, se îngroașă în timp în mediul fiziologic prin depuneri noi de compuși ce reprezintă principalul component anorganic al osului uman, deci nanoacoperirea obținută conferă substratului metalic protecție și bioactivitate.