



(12) CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: a 2019 00748

(22) Data de depozit: 15/11/2019

(41) Data publicării cererii:
28/05/2021 BOPi nr. 5/2021

(71) Solicitant:
• UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE
ASACHI" DIN IAȘI, STR. PROF. DR. DOC.
DIMITRIE MANGERON NR. 67, IAȘI, IS, RO

(72) Inventatori:
• MUNTEANU CORNELIU, SAT PĂUN
STR. COLINA PĂUNULUI NR. 57,
COMUNA BÎRNOVA, IS, RO;

• ISTRATE BOGDAN, STR.ATELIERULUI,
NR. 14A, ET.4, AP.26, IAȘI, IS, RO;
• LUPESCU ȘTEFAN-CONSTANTIN,
STR.CICOAREI, NR.51B,
SAT VALEA ADÂNCĂ,
COMUNA MIROSLAVA, IS, RO;
• SAVIN ADRIANA, STR. STEJAR NR.55,
BL. M1, SC.E, AP.9, IAȘI, IS, RO;
• ȘINDILAR EUSEBIU-VIOREL,
STR.SĂRĂRIE, NR.119, IAȘI, IS, RO

(54) ALIAJE BIOBEGRADABILE PE BAZĂ
DE MAGNEZIU-CALCIU CU ADAOS CONTROLAT DE YTRIU
(Mg-Ca-Y)

(57) Rezumat:

Invenția se referă la cinci aliaje biocompatibile biodegradabile pe bază de magneziu, calciu și ytriu destinate fabricării implanturilor biocompatibile utilizate în domeniul medical și în special în ortopedie pentru realizarea plăcilor de fixare de diferite forme și dimensiuni, la realizarea protezelor pentru articulații, a șuruburilor biodegradabile, a implanturilor și tijelor pentru fixarea temporară a fracturilor țesuturilor osoase. Aliajele conform invenției au următoarea compoziție chimică exprimată în procente de greutate:

- a) 99% Mg, 0, 5% Ca și 0, 5% Y;
- b) 98, 5% Mg, 0, 5% Ca și 1% Y;
- c) 98% Mg, 0, 5% Ca și 1, 5% Y;
- d) 97, 5% Mg, 0, 5% Ca și 2% Y;
- e) 96, 5% Mg, 0, 5% Ca și 3% Y.

Revendicări: 2
Figuri: 1

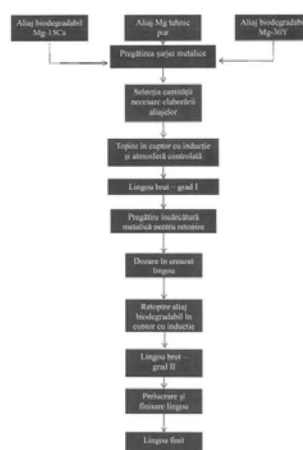


Fig. 1

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).



ALIAJE BIODEGRADABILE PE BAZĂ DE MAGNEZIU-CALCIU CU ADAOS CONTROLAT DE YTRIU (Mg-Ca-Y)

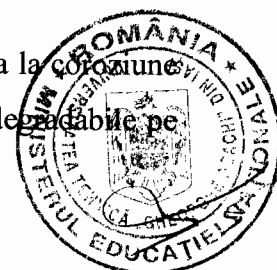
Invenția se referă la un sistem de cinci aliaje biocompatibile biodegradabile pe bază de magneziu-calciu cu adaos controlat de ytriu, destinate realizării de implanturi biodegradabile utilizate în domeniu medical, în special ortopedie. Aliajele sunt caracterizate prin compoziții chimice originale și proprietăți adecvate domeniului de aplicare a invenției. Aliajele biodegradabile biocompatibile pe bază de magneziu-calciu trebuie să prezinte biocompatibilitate ridicată, o rezistență la coroziune egală cu viteza de regenerare a țesutului osos și un modul de elasticitate (Young) apropiat sau similar cu osul biologic. Luând în considerare aceste considerente, compoziția chimică a aliajelor biodegradabile supuse brevetării conține elemente chimice care favorizează aceste proprietăți, precum magneziu, calciu și ytriu.

Scopul acestor aliaje este de a fi utilizate ca materiale pentru aplicații medicale, în special în ortopedie. Aliajele se pot utiliza la obținerea de plăci de fixare de diferite forme, proteze pentru articulații, șuturi biodegradabile, șuruburi, implanturi, tije, etc., pentru fixarea temporară a fracturilor. Fiind elemente chimice care influențează pozitiv biocompatibilitatea, aliajele de magneziu și magneziu-calciu necesită îmbunătățiri din punct de vedere a caracteristicilor de rezistență la coroziune, caracteristici mecanice și durată de biodegradare, care este mult prea rapidă în corelație cu procesul de osteosinteză. Adaosul controlat de ytriu, din categoria pământurilor rare, crește semnificativ durata de biodegradare și favorizând caracteristicile esențiale interacțiunii cu țesutul biologic, măbind durata de biodegradare în mod corespunzător.

Clasa de aliaje conform invenției are următoarele compoziții chimice, exprimată în procente de greutate: Mg (99-96.5%), Ca (0.5%), Y (0.5 – 3%). S-au elaborat cinci aliaje din clasa de aliaje Mg-Ca-Y, cu compoziție fixă de calciu și adaos controlat de ytriu. Cele 5 cinci aliaje biodegradabile au următoarele concentrații de zirconiu: Mg-0.5%Ca-0.5%Y, Mg-0.5%Ca-1%Y, Mg-0.5%Ca-1.5%Y, Mg-0.5%Ca-2%Y, Mg-0.5%Ca-3%Y.

Materialele metalice biocompatibile sunt folosite în general pentru realizarea implaturilor și protezelor în vederea regenerării țesutului osos uman sau animal, țesuturi cu rol de transmitere a mișcării, sau proteze implantabile destinate sistemului cardiovascular (stenturi, valve cardiace, stimulatori cardiaci, etc).

Principalul dezavantaj al aliajelor de magneziu și Mg-Ca îl reprezintă rezistența la coroziune scăzută în comparație cu viteza de vindecare a țesutului osos. Materialele biodegradabile pe

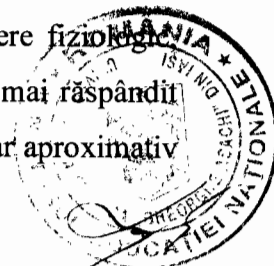


bază de magneziu sunt considerate a fi a treia generație de biomateriale după aliajele clasice, precum: oțeluri inoxidabile, aliajele Co-Cr și aliajele pe bază de titan. În baza de date RoPatentSearch nu se regasesc nici o clasă de aliaje biodegradabile pe baza de magneziu-calciu realizate și magneziu-calciu-ytriu. Consultând bazele de date internaționale de specialitate s-au identificat următoarele clase de aliaje biodegradabile pe bază de magneziu, magneziu-calciu și magneziu-calciu aliate cu diverse elemente: Mg-Ca-Sn-Y (CN200810237216.4), Mg-Zn-Y-Ca (CN201110095910.9) Mg-Ca-Sr (WO 2012/003502 A2), Mg-Ca (US7709434B2, CN109777915, JPS62228448), Mg-Ca-Ru (CN108330364), Mg-Ca-Th (CN108251729), Mg-Ca-Mn-Sn (CN106544563), Mg-Zn-Y-Ca-Zr (CN201710555447.9), Mg-Ca-Sr-Zn (CN104911427), Zn-Mg-Zr (CN108411158), Mg-Ca-Zn-Mn (WO2019/002277A1) pentru aplicații medicale și aplicații conexe, precum stenturi intravasculare, proteze pentru articulații, șuturi biodegradabile, șuruburi și implanturi.

Scopul invenției este de a patenta și proteja o rețetă proprie de aliaje biocompatibile biodegradabile pentru utilizare în domeniul medical. Aceste aliaje determină îmbunătățirea proprietăților de utilizare prin stabilirea unor compoziții chimice specifice din sistemul ternar de aliaje Mg-Ca-Y. Un obiectiv al invenției este de a proiecta aliaje pe bază de magneziu cu proprietăți necesare domeniului medical, proprietăți ce sunt influențate pozitiv prin introducerea elementului calciu în procent constant de 0.5% și variația crescătoare a procentului de ytriu de la 0.5% la 3%. Alt obiectiv al invenției este corelarea vitezei de biodegradare a aliajelor cu procesul de osteointegrare. Un al treilea obiectiv îl constă în obținerea unor proprietăți mecanice superioare (modulul de elasticitate, rezistență mecanică) față de magneziu tehnic pur.

Problema pe care o rezolva invenția este de obține prin tehnici cunoscute materiale biocompatibile biodegradabile pe bază de magneziu din sistemul Mg-Ca-Y, cu scopul folosirii în domeniul medical, în special în ortopedie. Conținutul diferit de ytriu din compoziția chimică influențează semnificativ caracteristicile aliajelor, implicit tipul de implant medical cu funcție structurală utilizată.

Magneziul și aliajele sale sunt metale deosebit de ușoare, având o densitate variind între 1,74 - 2g/cm³, mult mai mică decât a aliajelor de titan folosite în prezent ca implanturi (4,4-4,5 g/cm³) și foarte aproape de densitatea osului biologic (1,8 - 2,1g/cm³). Magneziul pur are ca punct de topire de 650°C (923°K), punctul de fierbere de 1090°C (1363°K), numărul atomic Z egal cu 12 și respectiv masa atomică egală cu 24.305. Din punct de vedere fiziologic magneziul este un element esențial în metabolismul uman și este al 4-lea cel mai răspândit cation al corpului uman, estimându-se că 25g Mg este stocat în corpul uman, iar aproximativ



jumatate din întreaga cantitate se află în tesutul osos. De asemeni, magneziul este cofactor pentru aproximativ 300 reacții enzimaticе ce se produc în organismul uman și se găsește și în structura AND-ului și a ARN-ului uman. Tenacitatea la rupere a magneziului este mai ridicată decât a biomaterialele ceramice cum ar fi hidroxiapatita, pe când modulul de elasticitate și tensiunea de curgere a magneziului sunt cele mai apropiate ca valoare cu a osului biologic față de celelalte materiale metalice folosite în osteosinteza, (Witte ș.a., 2008). Magneziul și aliajele acestuia se caracterizează prin valori medii ale rezistenței specifice (raportul rezistență de rupere/densitate), care o depășește pe cea a oțelurilor sau aliajelor de aluminiu durificate prin precipitare. Anumite aliaje de magneziu au rezistența de rupere la tracțiune de 285 MPa, în condițiile unei densități care nu depășește 1,8 kg/m³.

Conform literaturii de specialitate, aliajele de magneziu au densitatea cuprinsă între 1740-2000 kg/m³, modulul de elasticitate între 41-45 GPa, cel mai apropiat ca valoare de osul uman în comparație cu celelalte tipuri de biomateriale, tensiunea de curgere fiind între 65 și 100 MPa, reziliența(k_{1c}) între 15-40 MPa.m^{1/2}, (Staiger ș.a., 2006).

Ductilitatea magneziului comercial pur este ridicată și depinde mai ales de elementele care sunt introduse în aliere, cu toate că structura cristalină este α în sistem hexagonal. Atât consolidarea soluției solide cât și a precipitatelor îmbunătățesc rezistența, însă scad ductilitatea aliajului. Modulul de elasticitate longitudinal al aliajelor pe bază de magneziu prezintă valori de aproximativ 50% mai scăzute decât cele ale aliajelor de titan. Acest lucru se traduce printr-o flexibilitate deosebită, ce stă la baza utilizării magneziului pentru confecționarea dispozitivelor de tip stent și a altor dispozitive medicale implantabile utilizate în domeniul ortopedic, (Witte ș.a., 2008). Magneziul se găsește în grupa a II-a principală, cu o configurație electronică periferică 3s², fiind un element chimic alcalin și electropozitiv, în seria electrochimică a metalelor fiind situat între Al și Na. Structura cristalină a magneziului este de tip hexagonal compact având următorii parametri ai celulei: a=320,94 pm; b=320,94; c=521,08; $\alpha=90^\circ$; $\beta=90^\circ$; $\gamma=120^\circ$. (Davis J.R., 2003).

Magneziul este un metal foarte reactiv (imediat după aluminiu în seria activității metalelor). Reacționează intens în contact cu mediul lichid. Prezintă avantaje demne de luat în seamă, precum modulul de elasticitate apropiat de cel al osului și greutate specifică redusă. În ceea ce privește biocompatibilitatea, ionii de magneziu sunt prezenți în corpul uman într-o cantitate semnificativă și sunt implicați în multe mecanisme biologice și reacții metabolice. Cu toate aceste, utilizarea magneziului în aplicațiile ortopedice prezintă și un dezavantaj care ar fi rezistența foarte scăzută la coroziune în comparație cu celelalte proprietăți. Este extrem



de importantă înțelegerea mecanismului de coroziune a magneziului pentru stabilirea vitezelor de degradare a implanturilor introduse în organism.

Coroziunea aliajelor de magneziu în soluții se realizează după următoarele reacții 1.1, 1.2, 1.3 (Zheng ș.a., 2014):



Aplicarea încărcărilor mecanice poate accelera procesul de degradare datorită efectului dual al coroziunii și al tensiunilor și conduce la fisurarea implantului (fisurarea indusă de coroziune și oboseală la coroziune). Aliajele biodegradabile pe bază de Mg au arătat susceptibilitate la fisurare datorită coroziunii în SBF (simulated body fluid), evidențiată prin scăderea rezistenței la tracțiune. Raportul reducerii rezistenței a fost puternic influențat de geometria epruvetelor de încercare, (Kannan ș.a., 2011). Gu și colaboratorii (Gu ș.a., 2010) au arătat că aliajul turnat AZ91D și aliajul extrudat WE43 dezvoltă mai mult de 50 % pierdere din limita la oboseală în SBF la temperatura de 37 °C în comparație cu pierderile care s-ar realiza în atmosferă. Un aspect foarte important invenției îl prezintă controlarea vitezei de degradare a materialului biodegradabil în timp. Cunoașterea regimului de degradare în funcție de timp permite folosirea cu succes a acestor materiale ca implanturi în detrimentul biomaterialelor uzuale folosite până acum. Este necesar ca în timpul vindecării, materialul biodegradabil să aibă o rezistență mecanică adecvată, aspect vital în vederea recuperării postoperatorie. Cu cât degradarea evoluează, integritatea și caracteristicile materialului biodegradabil încep să scadă. S-a constatat că în timpul procesului de degradare a materialelor biodegradabile pe bază de magneziu apare o scădere accelerată a rezistenței la încovoirere, (Zhang ș.a., 2010).

Calciul este cel mai abundent mineral din corpul uman, reprezentând aproximativ 2% din greutatea corporală. Cea mai mare parte, 99%, se găsește în oase și dinți, unde are un rol structural, pe când magneziul este al patrulea mineral din organismul uman, participând la mai bine de 300 de procese metabolice din corpul uman. Calciul ca și stronțitul aparține grupei a II-a a tabelului periodic, prezentând solubilitate relativă în Mg (1,34%) în condiții de echilibru. Calciul suprasaturat în aliajele de magneziu conduce la formarea compusului Mg_2Ca la limita dintre grăunți (Salahshoor ș.a., 2012). Wan și colaboratorii au identificat faptul că alierea magneziului cu 0,6% Ca îmbunătățește rezistența la încovoirere și rezistența la coroziune, (Wan ș.a., 2008), iar pentru o degradare scăzută procentul de calciu trebuie să fie cuprins între 0,6% și 1%, (Kirkland ș.a., 2010). Alierea cu un procent cuprins între 1% și 3



% Ca, conduce la scăderea rezistenței mecanice și a alungirii specifice, (Li ș.a., 2008; Hassel ș.a., 2007), datorită consolidării compusului fragil Mg_2Ca .

Zheng și colaboratorii au introdus implanturi din aliajul Mg-1Ca în osul femural al iepurelui și au observat o bună biocompatibilitate și bioactivitate, cu activități intensive ale osteoblastelor și osteoclastelor, fără a induce citotoxicitate în celule, (Zheng ș.a., 2008). Erdmann și colaboratorii au efectuat un studiu comparativ între Mg-0.8Ca și oțelul inoxidabil 316L, din punct de vedere al biocompatibilității. S-a constatat o inflamație moderată pe ambele tipuri de materiale, efectul trecând după o săptămână de menținere în corp. Forțele de extragere ale implanturilor din organism au avut valori aproximativ egale, după două săptămâni de la operație, și o valoare simțitor mai mare pentru oțelul inoxidabil 316L după patru săptămâni de la operație, (Erdmann ș.a., 2010). Hassel și colaboratorii și Drynda și colaboratorii au studiat influența calciului asupra proprietăților mecanice ale aliajelor binare Mg-Ca. Alierea magneziului cu până la 4% Ca conduce la creșterea rezistenței la tracțiune de la aprox 200 MPa la 240 MPa. Alungirea la rupere scade dramatic odată cu creșterea procentului de calciu, de la valori de aproximativ 14%, la aproximativ 5%, (Hassel ș.a., 2007; Drynda ș.a., 2010).

Ytriuul s-a dovedit a fi non-toxic în studiile de lungă durată [Schroeder et.al, 1971], non-hepatotoxic [Nakamura et al, 1997], iar încorporat în aliaje biodegradabile a fost bine tolerat clinic ca stent metalic absorbabil [Zartner et al., 2005]. Ytriuul este considerat un element cu solubilitate ridicată în aliajele pe bază de magneziu, solubilitatea ytriului în aliajele Mg-Y fiind de 11.45 wt.%. Creșterea concentrației de ytriu și a elementelor rare duce la îmbunătățirea rezistenței mecanice, dar influențează negativ ductilitatea aliajului. Cercetătorii au identificat că concentrația necesară de Y pentru o viteză de degradare optimă este de aproximativ 2 wt.% [Liu, et al, 2010]. Liu și colab. arată că rezistența la coroziune scade în soluție de 0,1 Mol Na_2SO_4 atunci când conținutul de Y este mai mare de 3 wt.% (aproximativ 12 mm/an) [Yang și colab., 2011]. În general, cantități din ce în ce mai ridicate de ytriu și alte elemente - pământuri rare, conduc la o rezistență îmbunătățită a aliajului și o ductilitate slăbită. Peng și colab. au investigat o metodă eficientă de solidificare a aliajelor biodegradabile Mg-Y de înaltă puritate, iar rezultatul a arătat că rezistența la coroziune a aliajului Mg-8Y s-a îmbunătățit în mod deosebit în comparație cu rezistența aliajelor care nu conțin Y (2,17 mm / an vs 7,11 mm /an, viteză de biodegradare).

Li și colab. au dezvoltat un aliaj biodegradabil pe bază de Mg-1Ca-1Y și au raportat o alungire crescută (până la 15,9%) și o scădere a rezistenței la coroziune (Dana la 100g/mm²/zi) pentru aliajul Mg-Ca cu adaos de Y. Voi și colab. au investigat efectul alierii cu



ytriu pe un aliaj Mg-Ca-Y-Zr și au constatat că rezistența mecanică a fost în mare parte îmbunătățită odată cu adăugarea progresivă de Y (rezistența la rupere de 145–191 MPa, limita de curgere de 66–120 MPa și alungirea specifică de 5,4% - 8,3%). Chou și colab. au identificat că conținutul mai mare de Y prezent în aliajul WX41 studiat a contribuit la o creștere dimensională a grăunților de magneziu, la o rezistență mai mare la coroziune, datorită formării unui strat de pasivare mai stabil și la o viteză redusă de coroziune în condiții in vitro și in vivo. Nouri și colab. au studiat faptul că o cantitate redusă de ytriu a redus uzura aliajelor de Mg-Y în mediul apos, formând mici fragmente de oxid, ceea ce indică faptul că yttrium a contribuit la creșterea rezistenței la coroziune.

În urma celor descrise, sunt propuse 5 aliaje din sistemul Mg-Ca-Y pentru obținerea unor materiale biocompatibile biodegradabile cu compoziții chimice originale.

Noutatea în ceea ce privește compozițiile chimice asumate, parte a brevetului de invenție, se referă la conținutul constant de Ca și variabil de Y, în procente de masă, din sistemul de aliaje Mg-Ca-Y. Astfel s-au elaborat: **aliajul 1**: 99 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 0.5 % mas. Y; **aliajul 2**: 98.5 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 1 % mas. Y; **aliajul 3**: 98 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 1.5 % mas. Y; **aliajul 4**: 97.5 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 2 % mas. Y; **aliajul 5**: 96.5 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 3 % mas. Y.

Invenția prezintă următoarele avantaje:

- Elaborarea a cinci aliaje biocompatibile biodegradabile pe bază de magneziu, ca urmare a compozițiilor chimice folosite formate din elemente biocompatibile agreate de organismul uman;
- Elaborarea a cinci aliaje cu aplicații medicale concrete în ortopedie, dedicate prin controlul conținutului de calciu și ytriu;
- Elaborarea a cinci aliaje cu compoziții chimice care permit creșterea performanțelor fizico-chimice și mecanice a aliajelor biodegradabile;
- Prin fenomenul de biodegradare, aceste materiale utilizate în ortopedie ajută osteosinteza și elimină cea de 2-a etapă chirurgicală, de înlăturare a implantului, fiind benefică pacienților, prin reducerea stresului chirurgical.

Procedeul de obținere a aliajelor propuse pentru brevetare, este acela de topire-retopire a prealiajelor de magneziu într-un cuptor de elaborare în inducție cu atmosferă controlată, tehnologie ce asigură elaborarea unor aliaje cu compoziție precisă. Elaborarea în atmosferă controlată de argon înlătură impurificarea aliajelor cu alte gaze, magneziul fiind foarte reactiv în prezența oxigenului la temperatura de topire.



Cererea de brevet de invenție conține o schemă cu etapele procedurii de sinteză a aliajelor pe bază de Mg-Ca-Y, schemă prezentată în figura 1.

Analizând caracteristicile fizico-chimice ale elementelor care compun aliajele, Mg, Ca și Y, interacțiunea dintre ele și interacțiunea lor cu gazele din atmosferă, au fost evidențiate următoarele:

- Mg și Ca, sunt metale foarte reactive cu gazele - oxigenul, hidrogenul, azotul, reacționând violent cu ele la temperatura de topire și contribuie la apariția impurităților;
- Se folosesc prealiaje din magneziu, având temperaturi de topire aproximativ egale, fiind total miscibile pe întreg intervalul de concentrații, după solidificare formând soluții solide și compuși de tip eutectic.

Elaborarea aliajelor s-a realizat într-un cuptor de elaborare în atmosferă controlată, de serie de fabricație 369/2006, fiind destinat topiturilor metalice, având următoarele caracteristici:

➤ Caracteristicile mediului în care funcționează instalația:

- temperatura ambientală: 5-40°C;
- umiditate relativă a aerului: 80 la 20 °C fără condensare;
- mediu lipsit de substanțe chimice active, explozive, inflamabile,
- nu se admit vibrații și șocuri în timpul funcționării;
- altitudinea maximă 1000 m.

➤ Caracteristici principale:

- ✓ frecvența de lucru 30-100 kHz
- ✓ capacitate creuzet 200 g oțel
- ✓ timp topire cca. 2 min.
- ✓ tensiune alimentare 3x380V; 50 Hz
- ✓ consum apă răcire 12-14 l/min.

Cuptorul este alcătuit din două unități, respectiv: incinta etanșă din oțel inoxidabil amagnetic, care conține: trecere etanșă pentru circuitul de înaltă frecvență, inductor pentru creuzet de 200 g, capac cu închidere etanșă care să permită accesul la creuzetele din inductor, două orificii cu flanșe care permite conectarea la o sursă de vid sau atmosferă controlată - gabarit aproximativ: 330 x 20 mm și un generator static de putere de înaltă frecvență (IF).

În vederea obținerii aliajelor pe baza de Mg-Ca-Y s-a utilizat o instalație de topire prin inducție, în atmosferă controlată: cuptor de elaborare în atmosfera controlată, Seria de fabricație 369/2006 existent în cadrul Facultății de Știința și Ingineria Materialelor de la Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi din Iași.



Pentru elaborarea acestor compoziții, pentru o puritate și o calitate superioară, s-au utilizat ca materii prime, elemente de înaltă puritate precum: Mg-99,7%, cât și prealiaje cu compoziții controlate, Mg-15Ca, Mg-30Y, achiziționate de la producători autorizați la nivel național și mondial. Materiile prime au fost pregătite pentru topire și dozate pentru fiecare șarjă prin cântărirea cu o balanță electronică, conform calcului de șarjă.

În tabelul 1 este prezentată încărcătura materiei prime utilizată care a rezultat din calculul de încărcătură pentru aliajele experimentale. S-au utilizat creuzete cilindrice din grafit având următoarele dimensiuni: diametrul exterior: 30 mm, diametrul interior: 22 mm și înălțime de 60 mm. Calculul de șarjă estimat pentru umplerea creuzetelor a fost de aproximativ 23 grame. Șarja încărcăturii a fost degresată cu un solvent organic (alcool etilic), spălată în apă distilată și apoi uscată. Dozarea componentelor s-a făcut folosind o balanță piezoelectrică 0-200 grame. La dozarea componentelor s-a ținut cont de pierderile prin vaporizare (2-4%), și de faptul că se efectuează două topiri. După cântărire, materialele debitate au fost realizate la dimensiunile necesare utilizării pentru fiecare analiză de laborator în parte.

Tabelul 1. Calculul șarjelor pentru cele 5 aliaje proiectate experimental

Nr. Crt	Aliaj	Mg(g)	Mg-15Ca(g)	Mg-30Y(g)
1	Mg-0.5Ca-0.5Y	21.82	0.77	0.41
2	Mg-0.5Ca-1Y	21.42	0.77	0.82
3	Mg-0.5Ca-1.5Y	21.00	0.77	1.23
4	Mg-0.5Ca-2Y	20.59	0.77	1.64
5	Mg-0.5Ca-3Y	19.77	0.77	2.46

În timpul operațiilor de topire s-a realizat o atmosferă de vid de $4,7 \times 10^{-3}$ mbar, urmată de purjarea incintei cu gaz inert (Ar), ciclul repetat de trei ori pentru înlăturarea aerului din incinta de lucru a instalației. Procesul de elaborare a aliajelor de Mg-Ca-Y a fost controlat și dirijat pe tot parcursul topirii, prin fereastra de observare a incintei cuptorului. După răcirea lingoului în atmosfera controlată, acestea sunt supuse unei operații de debitare (extragerea lingoului) și de strunjire pe generatoare pentru îndepărtarea stratului superficial care acumulează în general impurități de tipul carburilor și oxizi. Lingoul astfel pregătit a fost debitat în mai multe părți, fiind introduse într-un nou creuzet în vederea retopirii (topirea H₂O₂). După efectuarea procesului de elaborare s-au obținut mini-lingouri cu următoarele compoziții chimice medii rezultate după efectuarea a 5 cinci măsurători EDS pe fiecare lingou.



Tabelul 2. Compozitiile chimice medii obținute prin analiza EDS în zone diferite.

Nr. Crt	Aliaj	% mas. Mg	% mas. Ca	% mas. Y
1	Mg-0.5Ca-0.5Y	98.18	0.86	0.73
2	Mg-0.5Ca-1Y	98.53	0.68	0.79
3	Mg-0.5Ca-1.5Y	97.78	0.71	1.51
4	Mg-0.5Ca-2Y	97.59	0.72	1.69
5	Mg-0.5Ca-3Y	96.64	0.64	2.64

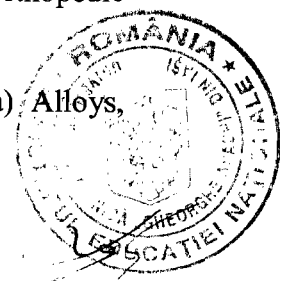


BIBLIOGRAFIE

- CN200810237216.4
- CN201110095910.9
- WO2012/003502 A2
- US7709434B2
- CN201710555447.9
- CN109777915
- JPS62228448
- CN108330364
- CN108251729
- CN106544563
- CN104911427
- CN108411158
- WO2019/002277 A1
- Chou D.T., Hong D., Saha P., Ferrero J., Lee B., Tan Z., Dong Z., Kumta P.N., In vitro and in vivo corrosion, cytocompatibility and mechanical properties of biodegradable Mg–Y–Ca–Zr alloys as implant materials, *Acta Biomaterialia*, Volume 9, Issue 10, November 2013, Pages 8518-8533.
- Davis J.R., *Handbook of Materials for Medical Devices-Overview of Biomaterials and Their Use in Medical Devices* ASM International, Ohio, 2003, p. 1–12.
- Drynda A., Hassel T., Hoehn R., Perz A., Bach F.W., Peuster M., Development and biocompatibility of a novel corrodible fluoride-coated magnesium-calcium alloy with improved degradation kinetics and adequate mechanical properties for cardiovascular applications, *Journal of Biomedical Materials Research Part. A*, 93 (2010) 763-775.
- Erdmann N., Bondarenko A., Hewicker-Trautwein M., Angrisani N., Reifenrath J., Lucas A., Meyer-Lindenberg A., Evaluation of the soft tissue biocompatibility of MgCa0.8 and surgical steel 316L in vivo: a comparative study in rabbits, *Biomedical Engineering Online*, 9, 2010.
- Geetha M., Singh A.K., Asokamani R., Gogia A.K., Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, *Progress in Materials Science*, Vol. 54, Is. 3, pp. 397-425, 2009.
- Gu X.N., Zhou W.R., Y.F. Zheng, Y. Cheng, S.C. Wei, S.P. Zhong, T.F. Xi, L.J. Chen, Corrosion fatigue behaviors of two biomedical Mg alloys–AZ91D and WE43–in simulated body fluid, *Acta Biomaterialia* 6 (12) (2010) 4605–4613.25.



- Hassel T., Bach F.W., Krause C., Influence of alloy composition on the mechanical and electrochemical properties of binary Mg-Ca alloys and its corrosion behavior in solutions at different chloride concentrations, In Proceedings of the 7th International Conference on Magnesium Alloys and Their Applications, Kainer, K.U., Ed.; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co.: Hoboken, NJ, USA, 2007, p. 789–795.
- Hort N., Huang Y., Fechner D., Stormer M., Blawert C., Witte F., Vogt C., Dru" cker H., Willumeit R., Kainer K.U., Feyerabend F., *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 1714–1725.
- Johnson I., Perchy D., Liu H., In vitro evaluation of the surface effects on magnesium-yttrium alloy degradation and mesenchymal stem cell adhesion. *J Biomed Mater Res A* 100, 2012 477–485.
- Kannan M.B., Raman R.K., Witte F., Blawert C., Dietzel W., Influence of circumferential notch and fatigue crack on the mechanical integrity of biodegradable magnesium-based alloy in simulated body fluid, *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 96B (2) (2011) 303–309.
- Kirkland N.T., Birbilis N, Walker J., Woodfield T., Dias G.J., Staiger M.P., In-vitro dissolution of magnesium-calcium binary alloys: Clarifying the unique role of calcium additions in bioresorbable magnesium implant alloys. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials* 95B (2010) 91–100.
- Li Y, Hodgson PD, Wen C. The effects of calcium and yttrium additions on the microstructure, mechanical properties and biocompatibility of biodegradable magnesium alloys. *J MaterSci* 2011;46(2):365–71.
- Li Z., Gu X., Lou S., Zheng Y., The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone, *Biomaterials* 29(10) (2008) 1329–1344.
- Nakamura Y., Tsumura Y., Tonogai Y., Shibata T., Ito Y. ,Differences in behavior among the chlorides of seven rare earth elements administered intravenously to rats *Toxicol Sci*, 37 (1997), pp. 106-116
- Peng Q, Huang Y, Zhou L, Hort N, Kainer KU. Preparation and properties of high purity Mg-Y biomaterials. *Biomaterials* 2010;31(3):398–403.
- Schroeder H.A., Mitchener M. Scandium, chromium(VI), gallium, yttrium, rhodium, palladium, indium in mice: effects on growth and life span *J Nutr*, 101 (1971),pp. 1431-1437.
- Staiger M. P., Pietak A. M., Huadmai J., Dias G., Magnesium and its alloys as orthopedic biomaterials: A review, *Biomaterials*, 27 (9) (2006) 1728-1734
- Salahshoor M., Guo Y., Biodegradable Orthopedic Magnesium-Calcium MgCa) Alloys, Processing, and Corrosion Performance, *Materials*, 5 (2012) 135-155.



- Wan Y., Xiong G., Luo H., He F., Huang Y., Zhou X., Preparation and characterization of a new biomedical magnesium–calcium alloy, *Materials & Design*, 29(10) (2008) 2034–2037.
- Witte F., Hort N., Vogt C., Cohen S., Kainer K.U., Willumeit R., Feyerabend F., Degradable biomaterials based on magnesium corrosion', *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 12 (5-6) (2008) 63–72.
- You S., Huang Y., Kainer K.U., Hort N., Influences of yttrium content on microstructure and mechanical properties of as-cast Mg-Ca-Y-Zr alloys. In: TMS Meeting Exhibition. Cham: Springer; 2018. p. 91–7.
- Zartner P., Cesnjevar R., Singer H., Weyand M., First successful implantation of a biodegradable metal stent into the left pulmonary artery of a preterm baby *Catheter Cardiovasc Interv*, 66 (2005), pp. 590-594
- Zheng Y.F., Gu X.N., Witte F., Biodegradable metals, *Materials Science and Eng. R*, 77 (2014) 1-34.
- Zheng Y.F., Li Z.J., Gu X.N., Lou S.Q., The development of binary Mg-Ca alloys for use as biodegradable materials within bone, *Biomaterials*, 29 (2008) 1329–1344.



REVENDICARI

1. Aliaje biocompatibile biodegradabile pe bază de Mg-Ca-Y **caracterizate prin aceea că** compozițiile chimice sunt originale (exprimate în procente de masă): aliajul 1: 99 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 0.5 % mas. Y; aliajul 2: 98.5 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 1 % mas. Y; aliajul 3: 98 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 1.5 % mas. Y; aliajul 4: 97.5 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 2 % mas. Y; aliajul 5: 96.5 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 3 % mas. Y; Aliajele sunt destinate pentru obținerea unor dispozitive medicale implantabile biodegradabile, cu aplicații în ortopedie.

2. Aliaje biocompatibile biodegradabile pe bază de Mg-Ca-Y (99 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 0.5 % mas. Y; 98.5 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 1 % mas. Y; 98 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 1.5 % mas. Y; 97.5 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 2 % mas. Y; 96.5 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 3 % mas. Y) **caracterizate prin aceea că** au un conținut constant de calciu și controlat de ytriu și sunt formate din elemente metalice cunoscute ca fiind biocompatibile.



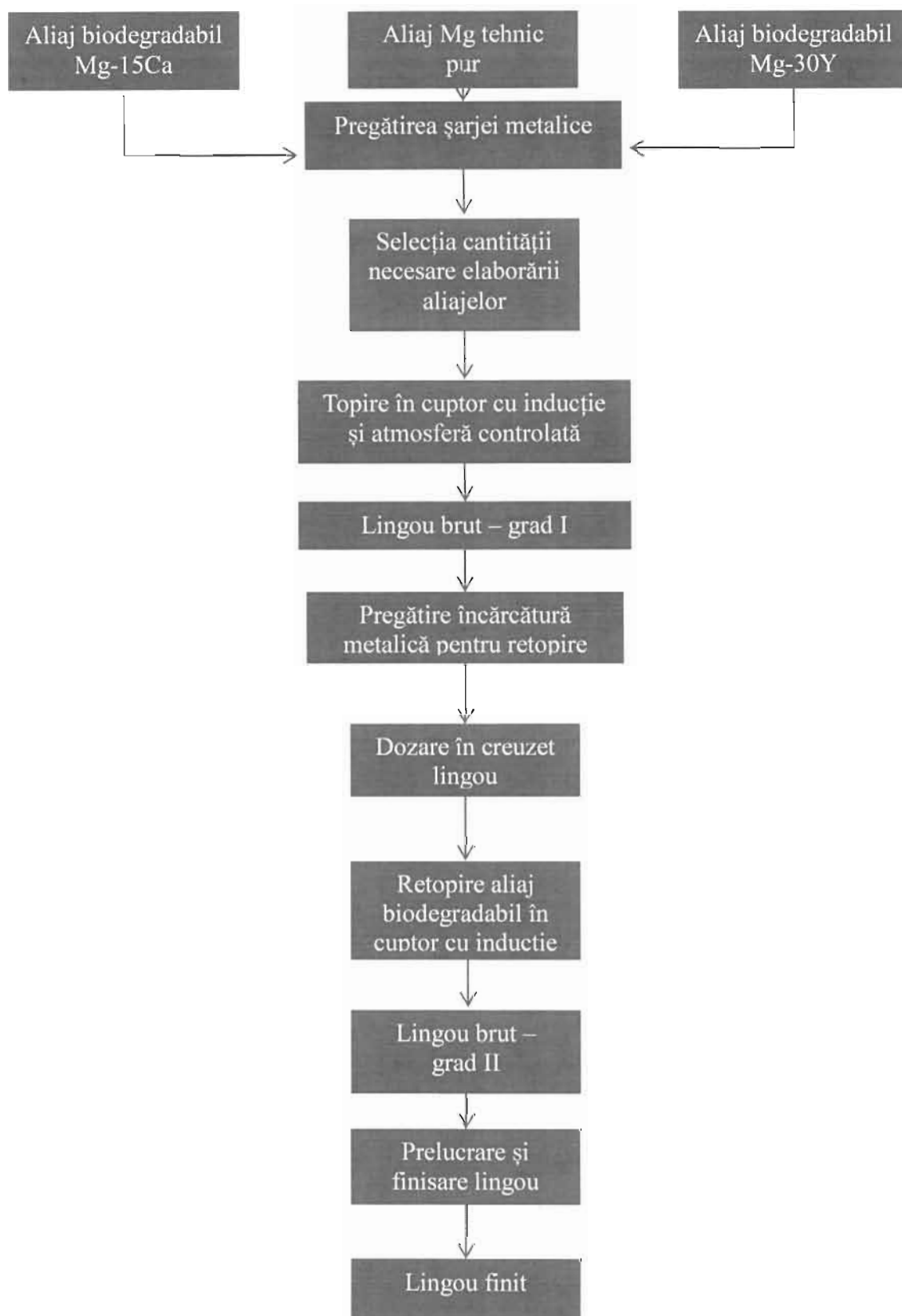


Figura 1. Fluxul tehnologic al elaborării aliajelor Mg-Ca-Y

