



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2020 00701**

(22) Data de depozit: **05/11/2020**

(41) Data publicării cererii:  
**30/05/2022** BOPI nr. **5/2022**

(71) Solicitant:

• **UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI, STR. PROF. DR. DOC. DIMITRIE MANGERON NR. 67, IAȘI, IS, RO;**  
• **UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI, SPLAIUL INDEPENDENȚEI NR.313, SECTOR 6, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **UNIVERSITATEA DE MEDICINĂ ȘI FARMACIE "GRIGORE T. POPA" DIN IAȘI, STR. UNIVERSITĂȚII NR.16, 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;**  
• **POPESCU OANA-DIANA, ALEEA TUDOR NECULAI, NR.145, BL.1016, SC.D, ET.3, AP.15, IAȘI, IS, RO;**  
• **ANTONIAȘ VASILE-IULIAN, ALEEA EROU BUTEICĂ EMANOIL MARIUS NR.2, BL.68, SC.2, ET.2, AP.64, SECTOR 3, BUCUREȘTI, B, RO;**  
• **VLAD MARIA-DANIELA, STR.22 DECEMBRIE, BL.T13, SC.A, AP.8, VIȘEU DE SUS, MM, RO**

(54) **ALIAJE BIODEGRADABILE PE BAZĂ DE MAGNEZIU-CALCIU CU ADAOS CONTROLAT DE GADOLINIU (Mg-Ca-Gd)**

(57) Rezumat:

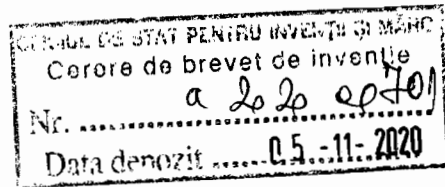
Invenția se referă la cinci aliaje biocompatibile și biodegradabile pe bază de magneziu - calciu cu un adaos controlat de gadolinu Mg - Ca - Gd, destinate realizării implanturilor biodegradabile utilizate în domeniul medical, cu pondere mare în ortopedie. Aliajele conform invenției au următoarele compoziții chimice exprimate în procente de masă: aliajul 1 - 99%Mg, 0,5% Ca și

0,5% Gd; aliajul 2 - 98,5%Mg, 0,5% Ca și 1% Gd; aliajul 3 - 98% Mg, 0,5% Ca și 1,5% Gd; aliajul 4 - 97,5% Mg, 0,5% Ca și 2% Gd; aliajul 5 - 96,5% Mg, 0,5% Ca și 3%Gd.

Revendicări: 2  
Figuri: 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 GADOLINIU (Mg-Ca-Gd)

Invenția se referă la un sistem de cinci aliaje biocompatibile biodegradabile pe bază de magneziu-calciu cu adaos controlat de gadoliniu, destinate realizării de implanturi biodegradabile utilizate în domeniul 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 gadoliniu.

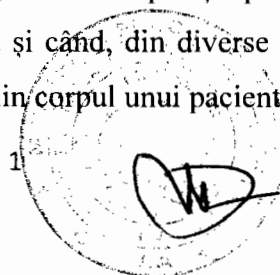
Scopul acestor aliaje este de a fi utilizate ca materiale pentru aplicații medicale, în special în ortopedie.

Dispozitivele pentru implanturi metalice, cum ar fi plăcuțele, șuruburile, cerclajele și tijele metalice centromedulare, stenturile sunt utilizate în mod obișnuit în practica chirurgiei implanturilor ortopedice, cranio-faciale și cardiovasculare. Mai mult, stenturile metalice sunt, de asemenea, implantate în corpul pacientului pentru a susține lumenii, de exemplu, arterele coronare.

Majoritatea acestor dispozitive ortopedice metalice prezent utilizate sunt construite din oțel inoxidabil, cobalt-crom (Co-Cr) sau aliaje de titan. În mod avantajos, aceste materiale de construcție prezintă proprietăți biomecanice bune. Cu toate acestea, dezavantajele sunt reprezentate de lipsa biodegradării lor. Astfel, o a doua operație poate fi necesară atunci când nu mai este nevoie de dispozitivul implantat și când, din diverse motive, chirurgia este necesară pentru a scoate dispozitivul metalic din corpul unui pacient.



*[Handwritten signature]*



De exemplu, în anumite cazuri, cum ar fi aplicațiile pediatrice, poate exista situația în care dacă dispozitivul metalic implantat nu este eliminat, poate fi în cele din urmă respins de organism și poate cauza complicații pentru pacient. Astfel, ar fi avantajos ca dispozitivul implantat să fie fabricat dintr-un material care este capabil să se degradeze pe o perioadă de timp identică cu faza de formare a calusului osos primitiv, într-un mediu fiziologic.

Fiind elemente chimice care influențează pozitiv biocompatibilitatea, aliajele de magneziu și magneziu-calcium necesită îmbunătățiri din punct de vedere al caracteristicilor de rezistență la coroziune, caracteristici mecanice și durată de biodegradare, care este mult prea rapidă în corelație cu procesul de osteosinteză. Adăosul controlat de gadolinium, din categoria pământurilor rare, crește semnificativ durata de biodegradare și favorizează caracteristicile esențiale interacțiunii acestuia cu țesutul biologic, măbind durata de biodegradare în mod corespunzător.

Clasa de aliaje conform invenției are următoarele compoziții chimice, exprimate în procente de greutate: Mg (99-96.5%), Ca (0.5%), Gd (0.5 – 3%). S-au elaborat cinci aliaje din clasa de aliaje Mg-Ca-Gd, cu compoziție fixă de calcium și adăos controlat de gadolinium. Cele 5 cinci aliaje biodegradabile au următoarele concentrații de gadolinium: Mg-0.5%Ca-0.5%Gd, Mg-0.5%Ca-1%Gd, Mg-0.5%Ca-1.5%Gd, Mg-0.5%Ca-2%Gd, Mg-0.5%Ca-3%Gd. 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, stimuloare cardiace, etc).

Degradarea materialelor metalice reprezintă proprietatea de rezistență la coroziune a materialelor cu valori scăzute. Chiar dacă în ultimii 30 de ani biomaterialele s-au bazat pe aliajele cu o rezistență crescută la coroziune, în ultimii ani o nouă clasă de materiale biocompatibile se impune în diverse aplicații medicale cu caracteristici scăzute de rezistență la coroziune, dar cu proprietăți de biocompatibilitate și integritate mecanică inițială. Principalul dezavantaj al aliajelor de magneziu și Mg-Ca îl reprezintă rezistența la coroziune scăzută în comparație cu viteza de vindecare a țesutului osos. În baza de date RoPatentSearch nu se regăsește nicio clasă de aliaje biodegradabile pe baza de magneziu-calcium realizate și magneziu-calcium-gadolinium. Consultând bazele de date internaționale de specialitate s-au identificat următoarele clase de aliaje biodegradabile pe bază de magneziu, magneziu-calcium și magneziu-gadolinium aliate cu diverse elemente: Mg-Ca-Mn-Sn (CN106544563A), Mg-Gd-Zn(-Zr) (CN104372225A), Mg-Gd-Zn(-Zr) (CN103184380A), Mg-Ca (US7709434B2, CN109777915, JPS62228444), Mg-Gd-Zn(-Zr) (CN104372225A), Mg-Gd-Zn(-Zr) (CN103184380A).



(CN109913724A), Mg-Ca-Th (CN108251729), Mg-Ca-Mn-Sn (CN106544563), Mg-Gd-Y-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, șunturi biodegradabile, șuruburi și implante.

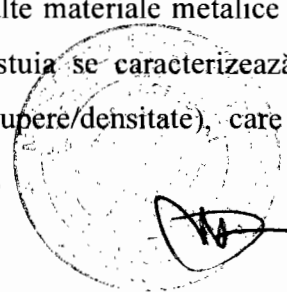
Scopul invenției este de a patentă și proteja o rețetă proprie de aliaje biocompatibile, biodegradabile pentru utilizare în domeniul medical. Aceste aliaje determină îmbunătățirea proprietăților de utilizare prin stabilirea unor compoziții chimice specifice din sistemul ternar de aliaje Mg-Ca-Gd. Un obiectiv al invenției este de a proiecta aliaje pe bază de magneziu cu proprietăți necesare domeniului medical, proprietăți care sunt influențate pozitiv prin introducerea elementului calciu în procent constant de 0.5% și variația crescătoare a procentului de gadolinu 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 magneziul tehnic pur.

Problema pe care o rezolvă invenția este de a obține prin tehnici cunoscute materiale biocompatibile biodegradabile pe bază de magneziu din sistemul Mg-Ca-Gd, cu scopul folosirii în domeniul medical, în special în ortopedie. Conținutul diferit de gadolinu 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  $1,74 - 2 \text{ g/cm}^3$ , mult mai mică decât a aliajelor de titan folosite în prezent ca implanturi ( $4,4 - 4,5 \text{ g/cm}^3$ ) și foarte aproape de densitatea osului biologic ( $1,8 - 2,1 \text{ g/cm}^3$ ). Magneziul pur are ca punct de topire de  $650^\circ\text{C}$  ( $923^\circ\text{K}$ ), punctul de fierbere de  $1090^\circ\text{C}$  ( $1363^\circ\text{K}$ ), 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 jumătate din întreaga cantitate se află în tesutul osos. De asemenea, magneziul este co-factor pentru aproximativ 300 de reacții enzimice ce se produc în organismul uman și se regăsește inclusiv în structura AND-ului și a ARN-ului uman. Tenacitatea la rupere a magneziului este mai ridicată decât a biomaterialelor ceramice cum ar fi hidroxiapatita, pe când modulul de elasticitate și tensiunea de curgere a magneziului sunt cele mai apropiate ca valoare cu cele ale osului biologic față de celelalte materiale metalice folosite în osteosinteza, (Witte ș.a., 2008). Magneziul și aliajele acestuia se caracterizează prin valori medii de rezistență specifică (raportul rezistență de rupere/densitate), care o depășesc.



13



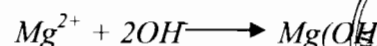
oțelurilor sau aliajelor de aluminiu durificate prin precipitare. Anumite aliaje de magneziu au rezistența de rupere la tracțiune de 285 MPa, în condițiile unei densități care nu depășește 1,8 kg/m<sup>3</sup>.

Conform literaturii de specialitate, aliajele de magneziu au densitatea cuprinsă între 1740-2000 kg/m<sup>3</sup>, 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( $k_{Ic}$ ) între 15-40 MPa.m<sup>1/2</sup>, (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  $\alpha$  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 3s<sup>2</sup>, 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 acestea, utilizarea magneziului în aplicațiile ortopedice prezintă și un dezavantaj cum 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 reacțiile 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 al invenției îl reprezintă 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).

Gu și colaboratorii au exemplificat faptul că Gd în magneziu are ca efect îmbunătățirea tensiunii de curgere și tensiunii la rupere. Pentru aliajul Mg-1%Gd s-a determinat experimental valoarea tensiunii la curgere, având valoarea de 80 MPa, tensiunea la rupere 193,77 MPa, iar alungirea specifică de 14,83%.

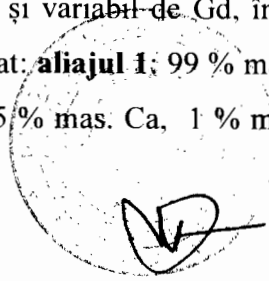
Aliajul Mg-1Ca evidențiază o viteză de degradare de trei ori mai mare decât aliajul de magneziu pur turnat. Zhang și colaboratorii au introdus Gd în Mg1Ca în scopul rafinării și modificării morfologiei. Astfel, s-a observat o îmbunătățire considerabilă a rezistenței la coroziune și a proprietăților mecanice odata cu introducerea Gd in aliaj [Zhang și colab., 2015].

Zhou și colaboratorii au identificat următoarele aspecte legate de aliajele Mg-Zr-Ca-Gd: Gd rafinează microstructura grauntelui de magneziu și rămâne separat relativ uniform distribuit în cuiburi. Aliajele Mg-Zr-Ca-Gd laminate la cald posedă o rezistență la compresiune sporită față de aliajele turnate din același sistem și osul uman, fiind o bună alegere pentru chirurgia ortopedica; la concentrații reduse de zirconiu și calciu, respectiv 0,5% Zr și 1% Ca se constată o rezistență sporită la coroziune; aliajele Mg-0,5Zr-1Ca1Gd și Mg-1Zr-2Gd posedă proprietăți mecanice superioare, rezistență la coroziune și o biocompatibilitate bună.

Li și colaboratorii au aratat ca adaosul de Gd in aliajele pe baza de Mg consolideaza limitele de graunte si astfel imbunatateste rezistenta si ductilitatea.

În urma celor descrise, sunt propuse 5 aliaje din sistemul Mg-Ca-Gd 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 Gd, în procente de până din sistemul de aliaje Mg-Ca-Gd. Astfel s-au elaborat: **aliajul 1**: 99 % mas. Mg, 0.5 % mas. Gd; **aliajul 2**: 98.5 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 1 % mas. Gd; **aliajul 3**: 98 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 1.5 % mas. Gd; **aliajul 4**: 97.5 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 2 % mas. Gd; **aliajul 5**: 97 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 2.5 % mas. Gd.



mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 1.5 % mas. Gd; **aliajul 4**: 97.5 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 2 % mas. Gd; **aliajul 5**: 96.5 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 3 % mas. Gd.

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 gadoliniu;
- 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-Gd, schemă prezentată în figura 1.

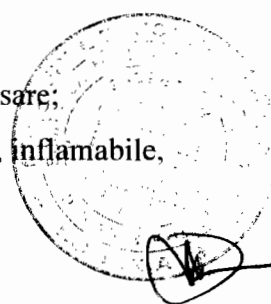
Analizând caracteristicile fizico-chimice ale elementelor care compun aliajele, Mg, Ca și Gd, interacțiunea dintre ele și interacțiunea lor cu gazele din atmosferă, au fost evidențiate următoarele:

- 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, 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 racire ..... 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-Gd 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 preliaje cu compoziții controlate, Mg-15Ca, Mg-30Gd, 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 calculului 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 la partea.



Tabelul 1. Calculul șarjelor pentru cele 5 aliaje proiectate experimental

Nr. Crt	Aliaj	Mg(g)	Mg-15Ca(g)	Mg-30Gd(g)
1	Mg-0.5Ca-0.5Gd	21.77	0.77	0.46
2	Mg-0.5Ca-1Gd	21.31	0.77	0.92
3	Mg-0.5Ca-1.5Gd	20.85	0.77	1.38
4	Mg-0.5Ca-2Gd	20.39	0.77	1.84
5	Mg-0.5Ca-3Gd	19.47	0.77	2.76

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-Gd 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 II). 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:

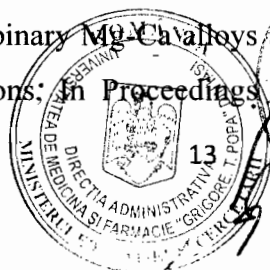
Tabelul 2. Compozițiile chimice medii obținute prin analiza EDS în zone diferite.

Nr. Crt	Aliaj	% mas. Mg	% mas. Ca	% mas. Y
1	Mg-0.5Ca-0.5Gd	98.68	0.66	0.66
2	Mg-0.5Ca-1Gd	98.29	0.69	1.02
3	Mg-0.5Ca-1.5Gd	97.83	0.68	1.50
4	Mg-0.5Ca-2Gd	97.56	0.65	1.79
5	Mg-0.5Ca-3Gd	96.32	0.70	2.98



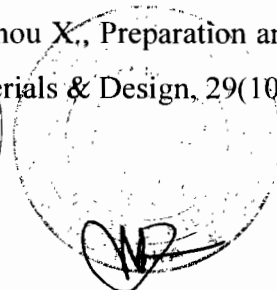
**BIBLIOGRAFIE**

- Cepeda-Jiménez, C. M., Prado-Martínez, C., and Pérez-Prado, M. T. (2018). Understanding the high temperature reversed yield asymmetry in a Mg-rare earth alloy by slip trace analysis. *Acta Mater.* 145, 264–277. doi: 10.1016/j.actamat.2017.12.021
- Hot deformation and processing maps of as-extruded Mg–9.8 Gd–2.7 Y–0.4 Zr Mg alloy H Zhou, QD Wang, B Ye, W Guo - *Materials Science and Engineering: A*, 2013
- Feyerabend, F., Fischer, J., Holtz, J., Witte, F., Willumeit, R., Drücker, H., et al. (2010). Evaluation of short-term effects of rare earth and other elements used in magnesium alloys on primary cells and cell lines. *Acta Biomater.* 6, 1834–1842. doi: 10.1016/j.actbio.2009.09.024
- 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.
- Li, Xia & Liu, Xiangmei & Wu, Shuilin & Yeung, Kelvin & Zheng, Yufeng & Chu, Paul. (2016). Design of Magnesium Alloys with Controllable Degradation for Biomedical Implants: from Bulk to Surface. *Acta biomaterialia*. 45. 10.1016/j.actbio.2016.09.005.
- Microstructure and mechanical properties of Mg-Gd-Y-Zr alloy processed by equal channel angular pressing Zhang F., Zhang K.-X., Tan C.-W., Yu X.-D., Ma H.-L., Wang F.-C., Cai H.-N.(2011) *Transactions of Nonferrous Metals Society of China (English Edition)*, 21 (10) , pp. 2140-2146.
- 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 at different chloride concentrations. In *Proceedings of the 7th International Conference*



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., Drücker 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 Mater Sci* 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) 1632–1637



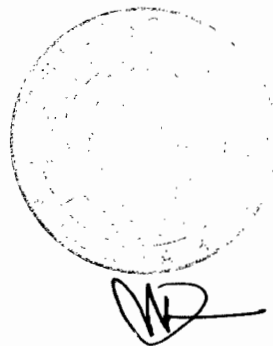
- Witte F., Hort N., Vogt C., Cohen S., Kainer K.U., Willumeit R., Feyerabend F., Degradable biomaterials based on magnesium corrosion', Current Opinion in Solid State and Materials Science, 12 (5-6) (2008) 63–72.
- Effects of rare-earth elements Gd and Y on the solid solution strengthening of Mg alloys Gao L., Chen R.S., Han E.H.(2009) Journal of Alloys and Compounds, 481 (1-2) , pp. 379-384.
- Zartner P., Cesnjevar R., Singer H., WeyandM., 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.

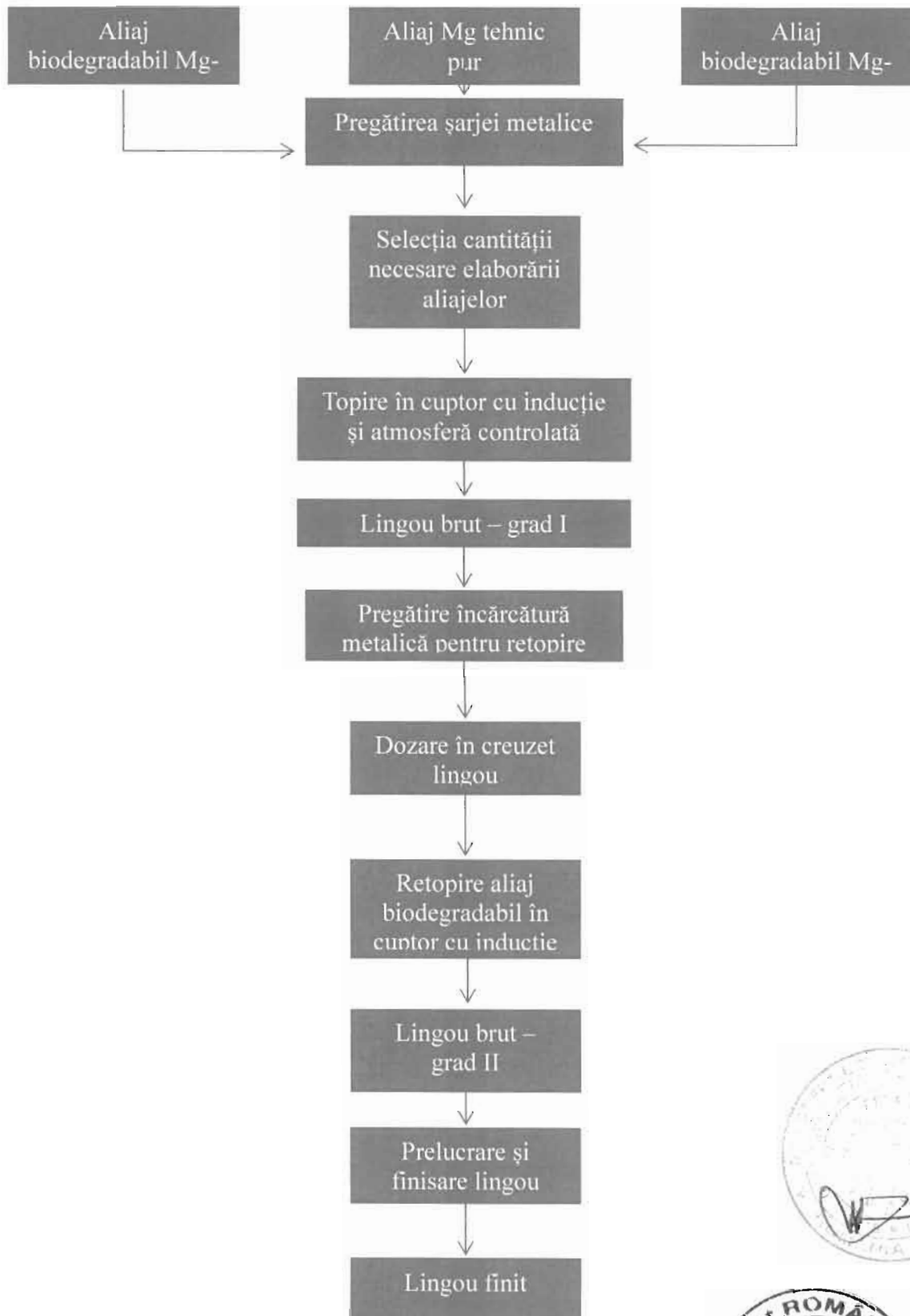


## REVENDICARI

1. Aliaje biocompatibile biodegradabile pe bază de Mg-Ca-Gd **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. Gd; aliajul 2: 98.5 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 1 % mas. Gd; aliajul 3: 98 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 1.5 % mas. Gd; aliajul 4: 97.5 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 2 % mas. Gd; aliajul 5: 96.5 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 3 % mas. Gd; Aliajele sunt destinate pentru obținerea unor dispozitive medicale implantabile biodegradabile, cu aplicații în ortopedie.

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





**Figura 1.** Fluxul tehnologic al elaborării aliajelor Mg-Ca-Gd