



(12) **CERERE DE BREVET DE INVENȚIE**

(21) Nr. cerere: **a 2020 00702**

(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;**
• **INSTITUTUL NAȚIONAL DE CERCETARE-DEZVOLTARE PENTRU FIZICĂ TEHNICĂ - IFT IAȘI, BD.PROF.DIMITRIE MANGERON NR.47, IAȘI, IS, RO;**
• **UNIVERSITATEA DE ȘTIINȚE AGRICOLE ȘI MEDICINĂ VETERINARĂ "ION IONESCU DE LA BRAD" DIN IAȘI, ALEEA MIHAIL SADOVEANU NR.3, IAȘI, IS, RO**

(72) Inventatori:
• **ISTRATE BOGDAN, STR.ATELIERULUI, NR.14A, ET.4, AP.26, IAȘI, IS, RO;**
• **MUNTEANU CORNELIU, SAT PĂUN STR. COLINA PĂUNULUI NR. 57, COMUNA BÎRNOVA, 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;**
• **LUPESCU ȘTEFAN-CONSTANTIN, STR.CICOAREI, NR.51B, SAT VALEA ADÂNCĂ, COMUNA MIROSLAVA, IS, RO**

(54) **ALIAJE BIODEGRADABILE PE BAZĂ DE MAGNEZIU-CALCIU CU ADAOS CONTROLAT DE MANGAN**

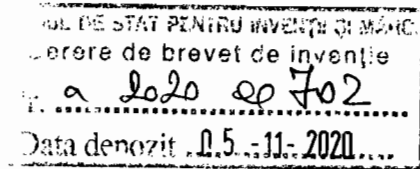
(57) Rezumat:

Invenția se referă la cinci aliaje biocompatibile pe bază de magneziu și calciu cu adaos controlat de mangan Mg - Ca - Mn, destinate fabricării implanturilor biodegradabile utilizate în domeniul medical, în special pentru chirurgia ortopedică. Aliajele con-form invenției au următoarele compoziții chimice exprimate în procente de masă: aliajul 1) 99% Mg, 0,5% Ca și 0,5% Mn; aliajul

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

Revendicări: 2
Figuri: 1





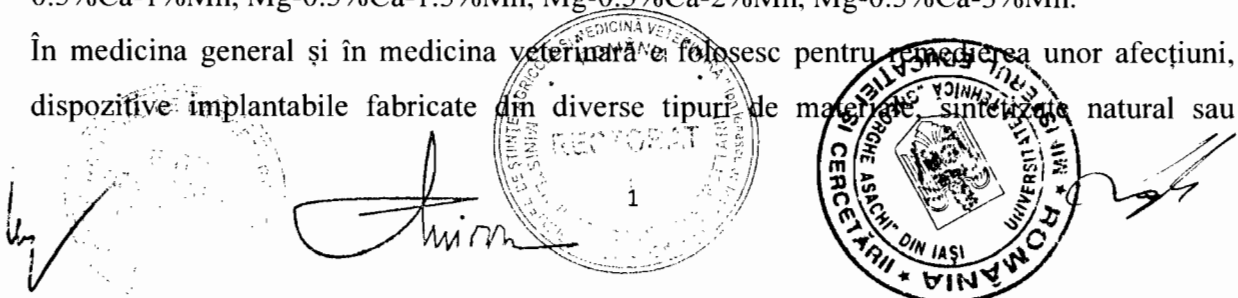
ALIAJE BIODEGRADABILE PE BAZĂ DE MAGNEZIU-CALCIU CU ADAOS CONTROLAT DE MANGAN

Invenția se referă la cinci aliaje biocompatibile și biodegradabile pe bază de magneziu, destinate fabricării de implanturi biodegradabile utilizate în domeniul medical, în special în chirurgia ortopedică. Aliajele sunt caracterizate prin compoziții chimice originale și conțin proprietăți adecvate domeniului de aplicare a invenției. Conform literaturii de specialitate, aliajele biodegradabile pe bază de magneziu trebuie să prezinte caracteristici mecanice apropiate cu cele ale osului biologic, respectiv modulul de elasticitate, proprietăți de rezistență la coroziune superioare și o bună biocompatibilitate. Respectând aceste considerente, compoziția chimică a aliajelor conține elemente care contribuie la aceste proprietăți.

Scopul acestor aliaje este de a fi utilizate ca materiale pentru aplicații medicale, în special în chirurgia ortopedică. Aliajele se pot utiliza la obținerea de broșe simple sau filetate, tije centromedulare, cerclaje etc., pentru fixarea temporară a fracturilor. Se folosesc elemente chimice care nu influențează biocompatibilitatea. Varianta inițială a acestei clase de materiale, realizată din elementele Mg-Ca, prezenta deficiențe din punct de vedere al caracteristicilor de rezistență la coroziune, proprietăți mecanice și durată redusă de biodegradare, mult prea rapidă în corelație cu procesul de osteosinteză. Adaosul controlat de mangan îmbunătățește aceste caracteristici esențiale interacțiunii cu țesutul biologic, mărind 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%), Mn (0.5 – 3%). S-au elaborat cinci aliaje din clasa de aliaje Mg-Ca-Mn, cu compoziție fixă de calciu și adaos controlat de mangan. Cele 5 cinci aliaje biodegradabile au următoarele concentrații de mangan: Mg-0.5%Ca-0.5%Mn, Mg-0.5%Ca-1%Mn, Mg-0.5%Ca-1.5%Mn, Mg-0.5%Ca-2%Mn, Mg-0.5%Ca-3%Mn.

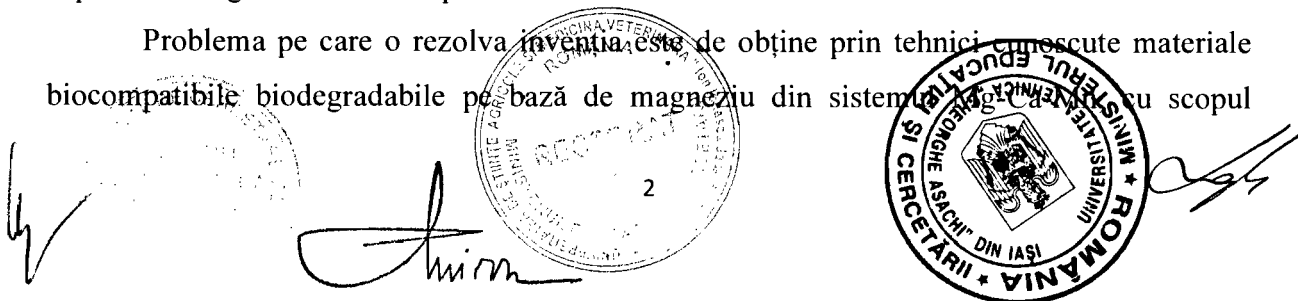
În medicina generală și în medicina veterinară se folosesc pentru remedierea unor afecțiuni, dispozitive implantabile fabricate din diverse tipuri de materiale sintetizate natural sau



artificial. În funcție de aplicabilitatea medicală specifică se utilizează fie materialele anorganice (metalice, ceramice), fie materiale organice (polimeri). Materialele metalice sunt folosite în special pentru obținerea implaturilor și protezelor în vederea vindecării țesutului osos uman sau animal, țesuturi cu rol de transmitere a mișcării, sau protezeimplantabile destinate sistemului cardiovascular (stenturi, valve cardiace, stimulatori cardiace). La nivel global, se folosesc următoarele clase de aliaje standardizate pentru fabricarea de dispozitive implantabile: 1) oțel inoxidabil (ISO 5832-1, ISO5832-9); 2) aliaje CoCrMo (ISO 5832-4, 5832-6, 5832-7, 5832-8, 5832-12) și CoCrWNi (ISO5832-5); 3) titanul nealiat (ISO 5832-2) și aliaje de titan (ISO 5832-3, 5832-11, 5832-14). De asemenea, un număr ridicat de aliaje de titan au fost investigate științific (Geetha ș.a., 2009) și propuse pentru brevetare (R0127102 A2, R0128388 A2, R0129303 A2, WO1998043550 AI) sau brevetate (W02009145406 AI, US5169597 A, US8512486 B2, US8568540 B2) din perspectiva domeniului de aplicare al invenției. Principalul dezavantaj al aliajelor de titan în comparație cu aliajele biodegradabile pe bază de magneziu-calcium cu utilizare medicală, este modulul de elasticitate și uzura ridicată a suprafețelor de contact aflate în mișcare relativă. 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 baza de titan. În baza de date RoPatentSearch nu se regăsesc nici o clasă de aliaje biodegradabile pe baza de magneziu-calcium realizate. În baza de date Espacenet o serie de inventatori au brevetat o serie de aliaje biodegradabile pe bază de Mg-Ca (CN109777915, JPS62228448), Mg-Ca-Ru (CN108330364), Mg-Ca-Th (CN108251729), Mg-Ca-Mn-Sn (CN106544563), Mg-Mn-Sn-Ti (CN107988536A), Mg-Mn-Ca (CN101392343A), Mg-Ca-Zn-Mn (WO2019/002277 A1) pentru aplicații medicale și aplicații conexe.

Scopul invenției este de a îmbunătăți proprietățile aliajelor de magneziu utilizate la fabricarea de materiale biodegradabile implantabile prin stabilirea unor compoziții chimice specifice din sistemul ternar de aliaje Mg-Ca-Mn. Un obiectiv al invenției este de a proiecta aliaje pe baza de magneziu cu proprietăți caracteristice domeniului medical, proprietățile sunt influențate prin introducerea elementului calciu în procent constant de 0.5% și variația graduală a procentului de mangan de la 0.5% la 3%. Alt obiectiv al invenției este de a obține aliaje biodegradabile cu viteză de coroziune redusă în corelație cu procesul de osteointegrare. Un al treilea obiectiv îl constă în obținerea unor caracteristici fizico-chimice și mecanice superioare magneziului tehnic pur.

Problema pe care o rezolvă invenția este de obține prin tehnici cunoscute materiale biocompatibile biodegradabile pe bază de magneziu din sistemul ternar Mg-Ca-Mn cu scopul



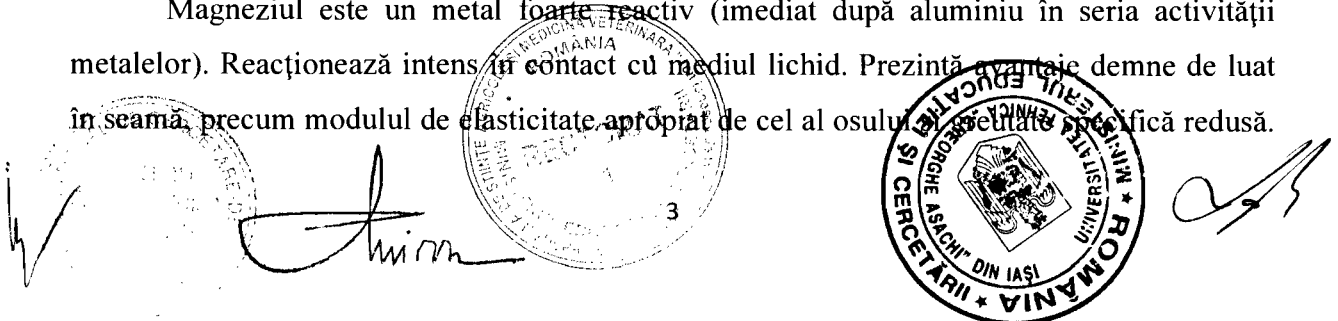
folosirii în domeniul medical, în special în ortopedie. Conținutul diferit de mangan din compoziția chimică influențează semnificativ caracteristicile aliajelor, implicit tipul de implant medical cu funcție structurală utilizat.

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. Se încadrează în categoria metalelor ușoare, având o densitate de 1738 kg/m^3 , fiind de aproximativ 1,6 ori mai puțin dens decât aluminiul, de 2,6 ori mai puțin dens decât titanul și de 4,5 ori mai puțin dens decât oțelurile. 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 uman decât 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 $1,8 \text{ kg/m}^3$.

Conform literaturii de specialitate, aliajele de magneziu au densitatea cuprinsă între $1740\text{-}2000 \text{ kg/m}^3$, 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 $15\text{-}40 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, (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 $3s^2$, 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: $a=320,94 \text{ pm}$; $b=320,94$; $c=521,08$; $\alpha=90^{\circ}$; $\beta=90^{\circ}$; $\gamma=120^{\circ}$. (Davis J.R., 2003).

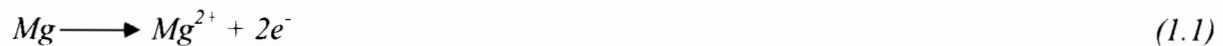
Magneziul este un metal foarte reactiv (imediat după aluminiu în seria activității metalelor). Reacționează intens în contact cu mediul lichid. Prezintă avantaje demne de luat în seamă, precum modulul de elasticitate apropiat de cel al osului și rezistență specifică redusă.



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.

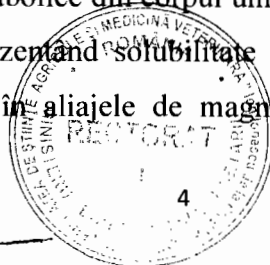
Coroziunea aliajelor de magneziu în soluții se realizează după următoarele reacțiile

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 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%) dinții de echilibru. Calciul suprasaturat în aliajele de magneziu conduce la pierderea corpului



Mg₂Ca la limita dintre grăunți (Salahshoor ș.a., 2012). Wan și colaboratorii au identificat faptul că alierea magneziului cu 0,6% Ca îmbunătățește rezistența la încovoiere 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 Mg₂Ca.

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).

În proiectarea biomaterialelor degradabile, elementele cu potențiale probleme toxicologice ar trebui evitate în mod ideal dacă este posibil, iar aceste elemente ar trebui utilizate doar în cantități

minime și în cantități acceptabile dacă nu pot fi excluse din proiectare. Deoarece Ca și Mn sunt esențiale pentru om aceste două elemente ar trebui să fie primele alegeri ca și elemente de aliere pentru magneziu biomedical.

Manganul este un element esențial care joacă un rol important în ciclul metabolic al lipidelor, aminoacizi și carbohidraților. În aliajul de magneziu, manganul este utilizat în principal pentru a crește ductilitate. Recent, aliajele magneziu-mangan au atras o atenție considerabilă datorită capacității mare de amortizare (aproximativ 80%), care poate ajuta la suprimarea vibrațiilor generate în timpul mișcării și stresului la interfața implant-os. Manganul îmbunătățește rezistența mecanică și ductilitatea (rafinarea structurii) precum și rezistența la fluj. Contribuie la funcțiile sistemului imunitar, creștere osoasă și coagularea sangelui și este un factor decisiv în circuitul metabolic a carbohidraților și aminoacizilor. Nivel normal de Mn în sânge este 0,8 μg/L. Manganul este un mineral esențial în organismul uman, benefic pentru structura osoasă și sănătatea pentru

0,8 μg/L

metabolismul osos și pentru crearea de enzime pentru formarea osoasă. Ajută la asistarea activității metabolice în corpul uman. Organismul poate conține cel mult 10-15 mg de mangan, concentrat mai ales în oase, iar restul este distribuit în organism în țesuturi precum rinichii, pancreasul, ficatul și glandele pituitare. Limita de solubilitate a Mn în Mg este de aproximativ 2,2% în greutate. Ajută la rafinarea graunțelor și îmbunătățirea rezistenței la întindere și rezistenței la coroziune a Mg.

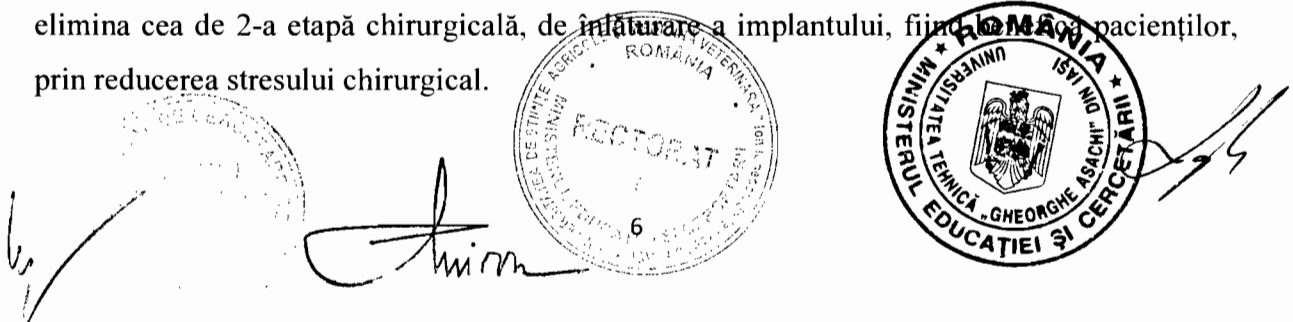
Literatura indica pentru alierea Mg cu Mn o bioabsorbție crescută în mediul biologic fără reziduuri ca implant. Pentru aliajul binar Mg-Ca, cercetările în domeniu raportează doar câteva informații despre proprietățile mecanice și bio-coroziune. În aliajele ternare Mg-Ca-Mn se raportează o scădere a mării graunțelor odată cu creșterea conținutului de Mn și ca s-a atins o mărime constantă a graunțului la un conținut de Mn mai mare de 0.5%. De asemenea, s-a raportat că prin adăugarea de Mn rezultă un proces de rafinare a graunțelor pe aliajul Mg-Ca și o scădere a ratei de coroziune din aliaj prin transformarea altor elemente metalice în compusi intermetalici inofensivi.

În urma celor descrise, sunt propuse 5 aliaje din sistemul Mg-Ca-Mn 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 Mn, în procente de masă, din sistemul de aliaje Mg-Ca-Mn. Astfel s-au elaborat: **aliajul 1**: 99 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 0.5 % mas. Mn; **aliajul 2**: 98.5 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 1 % mas. Mn; **aliajul 3**: 98 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 1.5 % mas. Mn; **aliajul 4**: 97.5 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 2 % mas. Mn; **aliajul 5**: 96.5 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 3 % mas. Mn.

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 mangan;
- Elaborarea a cinci aliaje cu compoziții chimice care permite 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 înălțare a implantului, fiind benefice pacienților, prin reducerea stresului chirurgical.



Procedeeul 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 atmosfera 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 procedeeului de sinteză a aliajelor pe baza de Mg-Ca-Mn, schema prezentată în figura 1.

Analizând caracteristicile fizico-chimice ale elementelor care compun aliajele, Mg, Ca și Mn, 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:

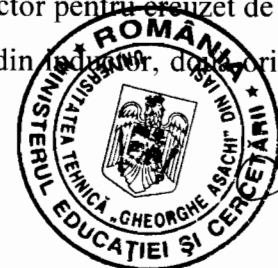
➤ Caracteristicile mediului în care funcționează instalația:

- temperatura ambientală: 5-40°C;
- umiditate relativă a aerului: 80 la 20 °C fără condensare;
- mediu lipsit de substanțe chimice active, explozive, inflamabile, pulberi bune conductoare de electricitate;
- 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 îndrumător, două orificii



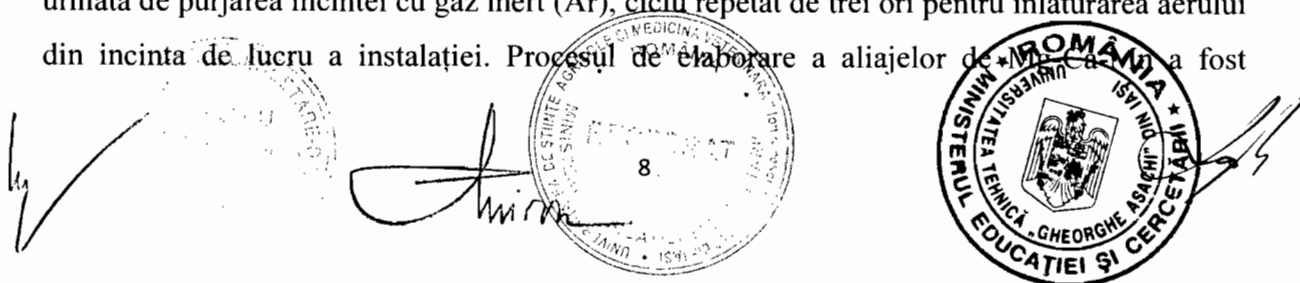
cu flanșe care permite conectarea la o sursă de vid sau atmosferă controlată- gabarit aproximativ: 330 x 20 mm și un generator static de putere de înaltă frecvență (IF).

În vederea obținerii aliajelor pe baza de Mg-Ca-Mn 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-3Mn, 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 laborator în parte.

Tabelul 1. Calculul șarjelor pentru cele 5 aliaje proiectate experimental

Nr. Crt	Aliaj	Mg(g)	Mg-15Ca(g)	Mg-3Mn(g)
1	Mg-0.5Ca-0.5Mn	18.40	0.77	3.83
2	Mg-0.5Ca-1Mn	14.56	0.77	7.67
3	Mg-0.5Ca-1.5Mn	10.73	0.77	11.50
4	Mg-0.5Ca-2Mn	6.90	0.77	15.33
5	Mg-0.5Ca-3Mn	-	0.77	22.23

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-Mn a fost



controlat și dirijat pe tot parcursul topirii, prin fereastra de observare a incintei cuptorului. După răcirea lingoului în atmosfera controlată, acesta este supus unei operații de debitare (extragerea lingoului) și de strunjire pe generatoare pentru îndepărtarea stratului superficial care acumulează în general impurități de tipul carburi și oxizi. Lingoul astfel pregătit a fost debitat în mai multe părți, fiind introduse într-un nou creuzet în vederea retopirii (topirea IIa).

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:

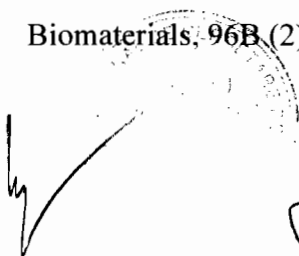
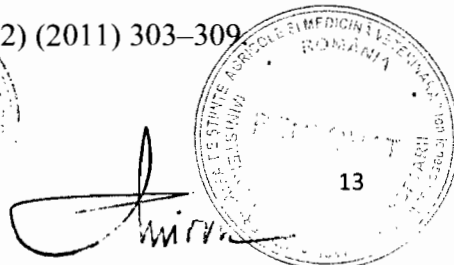
Tabelul 2. Compozițiile chimice medii obținute prin analiza EDS în zone diferite.

Nr. Crt	Aliaj	% mas. Mg	% mas. Ca	% mas. Mn
1	Mg-0.5Ca-0.5Mn	98.83	0.59	0.58
2	Mg-0.5Ca-1Mn	98.32	0.88	0.80
3	Mg-0.5Ca-1.5Mn	97.76	0.62	1.56
4	Mg-0.5Ca-2Mn	97.79	0.61	1.59
5	Mg-0.5Ca-3Mn	96.98	0.70	2.32



BIBLIOGRAFIE

- ISO 5832-1/ 5832-9 / 5832-4 / 5832-6 / 5832-7 / 5832-8 / 5832-12 / 5832-5 / 5832-2 / 5832-3 / 5832-11 / 5832-14
- Bohlen, J., Yi, S., Letzig, D., and Kainer, K. U. (2010). Effect of rare earth elements on the microstructure and texture development in magnesium-manganese alloys during extrusion. *Mater. Sci. Eng. A*. 527, 7092–7098. doi: 10.1016/j.msea.2010.07.081
- 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.
- Effect of manganese on microstructure and properties of Mg-2Gd magnesium alloy Zhao T., Hu Y., He B., Zhang C., Zheng T., Pan F.(2019) *Materials Science and Engineering A*, 765 art. no. 138292
- 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.
- 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 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.
- 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.
- 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.
- X. Sun, Z. Y. Cao, J. L. Zhang, D. M. Jiang & L. Guo (2014) Mechanical and corrosion properties of newly developed Mg–Mn–Ca alloys as potential biodegradable implant materials, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 49:4, 303-310, DOI: 10.1179/1743278213Y.0000000146



REVENDICARI

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

2. Aliaje biocompatibile biodegradabile pe bază de Mg-Ca-Mn (**98.83** % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 0.5 % mas. Mn; 98.5 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 1 % mas. Mn; 98 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 1.5 % mas. Mn; 97.5 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 2 % mas. Mn; 96.5 % mas. Mg, 0.5 % mas. Ca, 3 % mas. Mn) **caracterizate prin aceea că** au un conținut constant de calciu și controlat de mangan și sunt formate din elemente metalice cunoscute ca fiind biocompatibile.



Handwritten signature



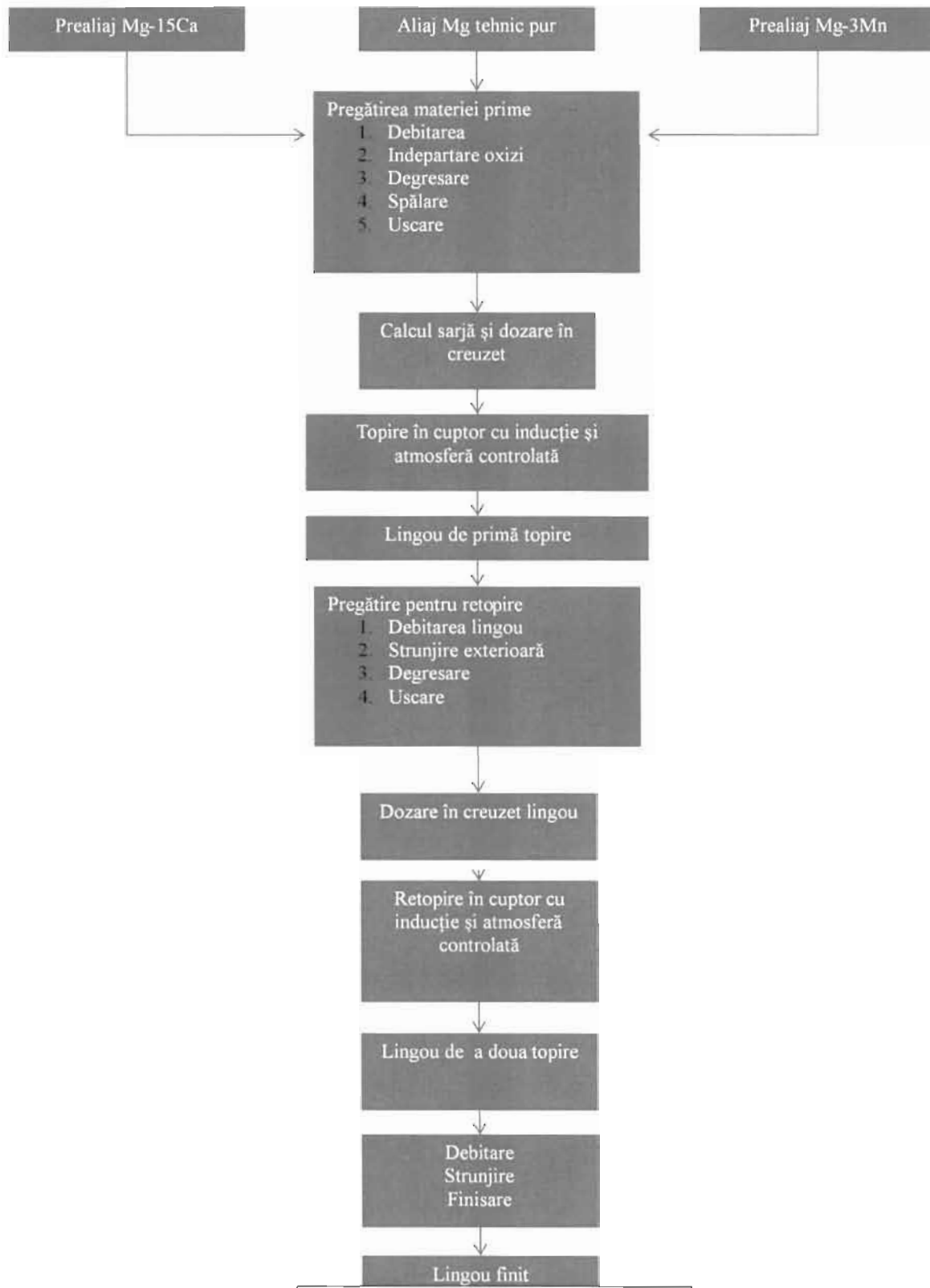


Figura 1. Fluxul tehnologic al elaborării aliajelor Mg-Ca-Mn

