

CERCETĂRI TEORETICE ȘI EXPERIMENTALE PRIVIND DEPUNEREA DE STRATURI BIOCOMPATIBILE PRIN PULVERIZARE TERMICĂ

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR
de către

Ing. Ibolyka Vinczer

Conducător științific: Prof.dr.ing. Ioan Gheorghe Cartiș
Referenți științifici: Prof.dr.ing. Mihail Mangra
CS I dr.ing. Doru Romulus Pascu
Prof.dr.ing. Ion Mitelea

Ziua susținerii tezei: 30.09.2011

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|---------------------------------------------|--------------------------------------------|
| 1. Automatică | 8. Inginerie Industrială |
| 2. Chimie | 9. Inginerie Mecanică |
| 3. Energetică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 4. Ingineria Chimică | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 5. Inginerie Civilă | 12. Ingineria sistemelor |
| 6. Inginerie Electrică | 13. Inginerie energetică |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 14. Calculatoare și tehnologia informației |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2011

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Lucrarea de față se dorește a fi o abordare de actualitate în domeniul depunerii straturilor biocompatibile prin pulverizare termică. Pulverizarea termică, procedeul conex sudării, se caracterizează printr-o puternică interdisciplinaritate și printr-o intensă activitate de cercetare-dezvoltare desfășurată de specialiști din toată lumea.

Teza de doctorat a fost elaborată pe parcursul activității mele în cadrul Facultății de Mecanică, în laboratoarele Catedrei de Știința Materialelor și a Sudării a Universității „Politehnica” din Timișoara, precum și în laboratoarele Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare în Sudură și Încercări de Materiale, ISIM Timișoara.

Mulțumesc conducătorului de doctorat, Prof.dr.ing. Ioan Gheorghe Cartiș, membru titular al Academiei de Științe Tehnice din România pentru îndrumare. Mulțumesc doamnei Conf.dr.ing. Mihaela Popescu pentru sprijinul și încurajările oferite, precum și tuturor colegilor care m-au susținut în activitatea de cercetare depusă.

Timișoara, septembrie 2011

Vinczer (Bran) Ibolyka

Mulțumiri părinților , soțului și copiilor mei.

Vinczer, Ibolyka

Cercetări teoretice și experimentale privind depunerea de straturi biocompatibile prin pulverizare termică

Teze de doctorat ale UPT, Seria 11, Nr. 22, Editura Politehnica, 2011, 114 pagini, 101 figuri, 23 tabele.

ISSN: 1842-7855

ISBN: 978-606-554-349-2

Cuvinte cheie: pulverizare termică, materiale biocompatibile, proiectarea experimentelor

Rezumat,

Teza de doctorat cu titlul "Cercetări teoretice și experimentale privind depunerea de straturi biocompatibile prin pulverizare termică" este structurată pe 6 capitole. În capitolul 1 se face o abordare generală a tipurilor de acoperiri cu pulverizare termică, cu enumerarea avantajelor și dezavantajelor acestora. Capitolul 2 sintetizează informații cu privire la materialele folosite la realizarea implanturilor. Capitolul 3 prezintă noțiuni generale legate de procedeele de pulverizare termică și cercetările experimentale privind obținerea de straturi biocompatibile de hidroxiapatită prin pulverizare termică în jet de plasmă. Capitolul 4 este consacrat cercetărilor experimentale privind obținerea de straturi biocompatibile de hidroxiapatită prin pulverizare termică cu metoda HVOF. Capitolul 5 prezintă o modalitate de optimizare a parametrilor procesului de pulverizare utilizând programul Minitab 14. Capitolul 6 prezintă concluziile autoarei, principalele contribuții originale precum și direcțiile viitoare de cercetare.

CUPRINS

| | |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| Introducere | |
| Capitolul 1 Pulverizarea termică - domeniu interdisciplinar | |
| 1.1 Generalități | 8 |
| 1.2 Tipuri de acoperiri și aplicabilitatea acestora | 8 |
| 1.3 Preocupări convergente ale pulverizării termice | 9 |
| 1.3.1 Interdisciplinaritatea pulverizării termice prin implicarea științelor și disciplinelor | 9 |
| 1.3.2 Interdisciplinaritatea pulverizării termice prin implicarea organismelor internaționale | 12 |
| 1.4 Concluzii | 12 |
| Capitolul 2 Biomateriale folosite la realizarea implanturilor | 13 |
| 2.1 Introducere | 13 |
| 2.2 Materiale folosite la realizarea implaturilor | 13 |
| 2.2.1 Materiale metalice | 14 |
| 2.2.1.1 Oțeluri inoxidabile | 15 |
| 2.2.1.2 Aliaje pe bază de cobalt | 16 |
| 2.2.1.3 Titanul și aliajele sale | 17 |
| 2.2.2 Materiale ceramice | 22 |
| 2.2.2.1 Alumina | 23 |
| 2.2.2.2 Zirconia | 24 |
| 2.2.2.3 Biosticla | 25 |
| 2.2.2.4 Hidroxiapatita | 26 |
| 2.2.3 Materiale polimerice | 39 |
| 2.2.4 Biocompozite | 41 |
| 2.2.5 Materiale naturale | 41 |
| 2.3 Concluzii | 41 |
| Capitolul 3 Cercetări experimentale privind obținerea de straturi biocompatibile de hidroxiapatită prin pulverizare termică în jet de plasmă | 43 |
| 3.1 Generalități. Principiul metodei de pulverizare termică cu jet de plasmă | 43 |
| 3.2 Program experimental | 49 |
| 3.2.1 Materiale utilizate | 49 |
| 3.2.2 Modul de pregătire a probelor în vederea pulverizării termice | 51 |
| 3.2.3 Echipamentul de pulverizare termică cu plasmă utilizat în cadrul încercărilor experimentale | 53 |
| 3.3 Rezultate experimentale | 58 |
| 3.3.1 Încercări preliminare privind obținerea de straturi biocompatibile de hidroxiapatită prin procedeul de pulverizare termică în jet de plasmă | 58 |
| 3.3.2 Parametrii optimi ai procesului de pulverizare termică în jet de plasmă | 61 |
| 3.3.3 Examinări microscopice ale straturilor de hidroxiapatită | 62 |
| 3.3.4 Determinarea rugozității și a grosimii de strat a straturilor de hidroxiapatită | 66 |
| 3.3.5 Testarea "in vitro" a straturilor biocompatibile de hidroxiapatită | 68 |
| 3.3.6 Analize de difracție cu raze X | 70 |

| | |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| 3.4 Concluzii | 73 |
| Capitolul 4 Cercetări experimentale privind obținerea de straturi biocompatibile de hidroxiapatită prin pulverizare termică cu metoda HVOF | 74 |
| 4.1. Generalități. Principiul procedurii de pulverizare termică cu metoda HVOF | 74 |
| 4.2 Program experimental | 79 |
| 4.2.1 Materiale utilizate | 79 |
| 4.2.2 Echipamentul de pulverizare termică HVOF utilizat în cadrul încercărilor experimentale | 80 |
| 4.2.3 Rezultate experimentale | 83 |
| 4.2.3.1 Încercări preliminare privind obținerea de straturi biocompatibile de hidroxiapatită prin procedul de pulverizare termică cu metoda HVOF | 83 |
| 4.2.3.2 Parametrii optimi utilizați în cadrul procesului de pulverizare cu metoda HVOF | 86 |
| 4.2.3.3 Examinări micrografice ale straturilor de hidroxiapatită | 87 |
| 4.2.3.4 Determinarea rugozității și a grosimii de strat a straturilor de hidroxiapatită | 89 |
| 4.2.3.5 Testarea „in vitro” a straturilor biocompatibile de hidroxiapatită | 89 |
| 4.2.3.6 Analize de difracție cu raze X | 92 |
| 4.3 Concluzii | 93 |
| Capitolul 5 Planificarea experimentelor | 95 |
| 5.1 Planificarea experimentelor | 95 |
| 5.2 Optimizarea experimentelor | 105 |
| 5.3 Concluzii | 106 |
| Capitolul 6 Concluzii, contribuții originale și direcții viitoare de cercetare | 107 |
| Bibliografie | 109 |

INTRODUCERE

Teza de doctorat cu titlul „Cercetări teoretice și experimentale privind depunerea de straturi biocompatibile prin pulverizare termică” a fost elaborată în baza temei de program, în perioada 2006-2011.

Au fost susținute rapoartele cu titlurile: „Stadiul actual privind utilizarea aliajelor pe bază de titan în realizarea protezelor umane”, Referat 1, „Rezultate preliminare privind obținerea de straturi biocompatibile pe suport de titan utilizate pentru proteze umane prin metoda HVOF (High Velocity Oxy-Fuel)”, Referat 2, „Rezultate privind obținerea de straturi biocompatibile pe suport de titan prin pulverizare termică”, Referat 3.

Documentarea s-a făcut în biblioteci specializate, la UPT, ISIM și ASR și reviste de specialitate.

Experimentările tehnologice în vederea obținerii prin pulverizare termică de straturi de hidroxiapatită s-au realizat utilizând instalațiile aflate în dotarea Catedrei de Știința Materialelor și Sudării din cadrul Universității Politehnica din Timișoara, respectiv Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare în Sudură și Încercări de Materiale, ISIM Timișoara.

Investigațiile structurale asupra materialelor utilizate s-au realizat cu următoarele echipamente, aflate în dotarea Catedrei de Știința Materialelor și Sudării din cadrul Universității Politehnica din Timișoara:

- microscopul electronic cu baleiaj de tip Inspect-S, produs de firma FEI;
- microscopul optic metalografic OLYMPUS B X 51M;
- difractometru de tip DRON 3;
- spectrometrul de tip ARL QUANTO DESK (firma Thermo);
- aparatul Easy-Check (firma NAMICON, Japonia);
- aparatul Mitutoyo SJ – 201, Japonia.

Coordonatorul doctoratului a fost Prof. Dr.Ing. Ioan Gh.Cartiș, membru titular al Academiei de Științe Tehnice, căruia îi mulțumesc pentru coordonare și sprijin. La fel și membrilor catedrei SMS și UPT pentru susținere și sprijin.

CAPITOLUL 1

PULVERIZAREA TERMICĂ - DOMENIU INTERDISCIPLINAR

1.1. Generalități

Pulverizarea termică, procedeu conex sudării, cunoaște o aplicabilitate crescută, datorită numeroaselor avantaje pe care le prezintă. În momentul actual există ramuri industriale, în care utilizarea tehnologiilor de acoperire termică este indispensabilă, pentru obținerea caracteristicilor cerute de proiectanți [75]. Există două direcții majore de cercetare și inovare, în ceea ce privește acoperirile termice: obținerea de noi materiale cu caracteristici din ce în ce mai performante, respectiv utilizarea unor tehnologii de acoperire tot mai sofisticate, în vederea îmbunătățirii caracteristicilor stratului depus. În paralel, sunt depuse eforturi pentru creșterea productivității, scăderea costurilor, recondiționarea prin pulverizare, prototiparea rapidă, obținerea unor tehnologii mai robuste și ecologizarea procedurii. Tehnologiile de acoperire termică prin pulverizare a straturilor compozite, cermeți, ceramice sau metalo-ceramice, unele biocompatibile sunt relativ noi. Aceasta, în primul rând datorită incompatibilității dintre unele straturi și materialul de bază, ceea ce a făcut până nu demult imposibilă utilizarea lor ca straturi de protecție [1-139].

1.2. Tipuri de acoperiri și aplicabilitatea acestora

Procedeele de metalizare prin pulverizare prezintă față de încărcarea prin sudare următoarele avantaje [11, 64,71,75]:

- temperatura piesei în timpul procesului de acoperire rămâne de 150 – 200°C, fapt care nu conduce la modificări structurale sau deformații ale piesei de acoperit;
- cantitatea de metal depus este mai redusă și ușor de controlat în timpul depunerii;
- se pot realiza straturi, oricât de groase, luându-se doar măsuri pentru răcirea piesei după depuneri prelungite;
- stratul este poros, permițând înmagazinarea lubrifianului, micșorând în acest fel pericolul de gripare a piesei în mișcare;
- se pot obține pseudoaliaje din materiale care nu se pot alia în stare topită, cum ar fi plumbul cu aluminiul sau aluminiul cu oțelul;
- acoperirile se pot efectua pe orice materiale de bază, urmărindu-se asigurarea rugozității dorite.

Dintre dezavantajele procedurilor de acoperire termică prin pulverizare se menționează [75]:

- stratul are o rezistență redusă la încovoiere și tracțiune;
- imposibilitatea ca în straturile metalizate să se poată executa filete, canale;
- piesele metalizate prin pulverizare nu pot fi solicitate punctiform sau liniar, pe depunere fiind posibilă apariția de fisuri sau exfolieri;
- procedeul tehnologic de pulverizare nu este eficient pentru piese mici, deoarece se pierde mult material;

- este necesară asigurarea unei protecții ambientale corespunzătoare (ventilare, protecție la noxe etc).

1.3. Preocupări convergente ale pulverizării termice

Pulverizarea termică se caracterizează printr-o puternică interdisciplinaritate, concretizată prin implicarea numeroaselor științe și discipline (figura 1.1), dar și prin preocupări constante a numeroase organisme internaționale [71,72].

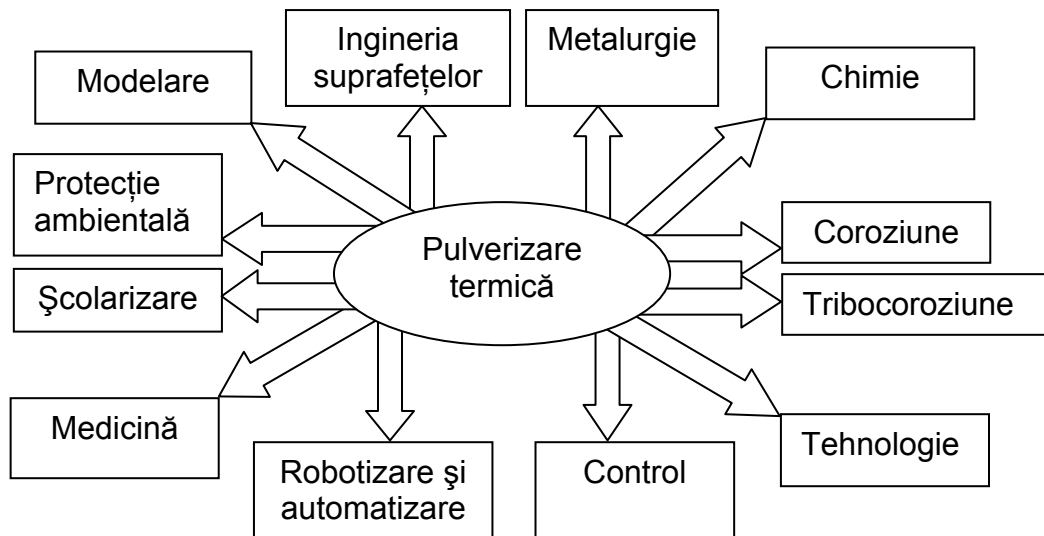


Figura 1.1 Interdisciplinaritatea domeniului pulverizării termice [72]

1.3.1 Interdisciplinaritatea pulverizării termice prin implicarea științelor și disciplinelor

Pulverizarea termică este rezultatul interdisciplinarității domeniilor, a unei activități de cercetare-dezvoltare-implementare susținută.

- Metalurgia, inclusiv cea a pulberilor, prin realizările sale participă activ la dezvoltarea domeniului pulverizării termice. Dacă inițial aplicațiile erau strict în domeniul realizării de structuri rezistente la uzare (încărcări dure pentru componente noi sau recondiționarea componentelor uzate) cu implicații ale tribologiei, apoi de prototipare rapidă, ulterior dezvoltarea a devenit spectaculoasă pentru aplicații în medicină, cu pulberi biocompatibile [75].
- Ingineria suprafețelor și tehnologia acoperirilor cuprinde acele procese care pot modifica suprafața materialelor, în scopul îmbunătățirii performanțelor comportamentului lor în exploatare, a duratei de viață, aspectului estetic și al economicității producției. Aceasta înseamnă modificarea suprafeței unei componente pentru a-i conferi proprietăți diferite de cele ale materialului de bază. Scopul poate fi creșterea rezistenței la coroziune, reducerea pierderilor de energie rezultate prin frecare, reducerea uzurii, realizarea unor sisteme de tip barieră termică (cu rol de izolare termică), de asemenea de a asigura durabilitatea și performanța de exploatare a materialului de bază, dar și obținerea unor depuneri biocompatibile sau realizarea de componente noi prin prototipare rapidă [105]. În scopul protecției unor componente și organe de

mașini împotriva uzurii și coroziunii s-au dezvoltat straturile de protecție compozite, de tip cermet (ceramic-metal). Cele mai utilizate straturi în domeniile menționate sunt straturile, care constau din particule de WC sau Cr_3C_2 distribuite într-o matrice metalică, care poate fi un metal pur sau un amestec (aliaj) constând din Ni, Cr, Co. Astfel de straturi sunt aplicate pe suprafața componentelor prin tehnologii de pulverizare termică [67, 72, 73,74].

- Tribocoroziunea este considerată ca știința transformărilor suprafețelor, ca rezultat al perturbărilor mecanice și al reacțiilor chimice care au loc între elementele unui tribosistem expus unui mediu corosiv. Procesul de tribocoroziune poate fi caracterizat prin sinergia sa, rezultată din cuplarea efectelor mecanice și de mediu [75]. Acest sinergism conduce la o degradare și deci la o pierdere de material. Frecarea induce tensiuni în materiale și deformări plastice, tensiuni reziduale și la o serie de materiale, putând cauza chiar transformări structurale. De asemenea, frecarea induce și o distrugere locală a stratului format din interacțiunea suprafeței materialului cu mediul. Tribocoroziunea implică interacțiuni mecanice și chimice, electrochimice între suprafețele aflate în mișcare relativă, una față de cealaltă, în prezența unui mediu corosiv. Procesul complex al tribocoroziunii este abordat în două mari categorii de aplicații: tribocoroziune în sistemele industriale și în sistemele vii [1].
- Automatizarea – robotizarea au devenit o necesitate în asigurarea unor depuneri calitative, cu o grosime constantă, controlată (figura 1.2).

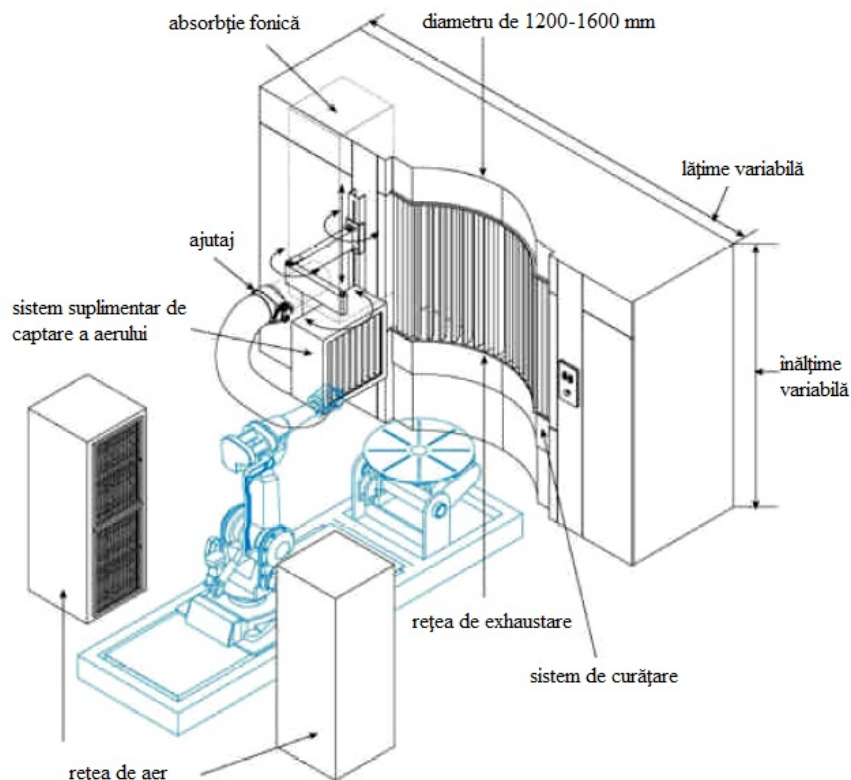


Figura 1.2 Spațiul de lucru al robotului utilizat la pulverizare termică [131]

În timpul pulverizării termice, operatorul controlează (monitorizează) parametrii din exteriorul cabinei de pulverizare, iar mișcările necesare în timpul procesului sunt realizate de un robot. Astfel se pot obține depuneri uniforme, cu o calitate corespunzătoare, iar operatorul nu mai este expus factorilor de risc (noxe, gaze, vapori toxici, zgomot).

Un sistem tipic de pulverizare robotizat prezintă dispunerea echipamentelor și a fluxului de aer cu următoarele caracteristici:

- Fluxul de aer circulă prin cabina de pulverizare din spate în față, furnizând un jet de aer curat în tot spațiul de lucru.
- Dimensiunea relativ redusă a conductei de evacuare dinspre cabina de pulverizare către colectorul de praf, astfel încât să fie menținută viteza aerului suficient de mare pentru a preveni depunerea particulelor rezultate în urma pulverizării, în rețeaua de conducte.
- Robotul se amplasează aproape de centrul cabinei de pulverizare cu partea activă către sistemul de exhaustare, iar piesa care urmează să fie pulverizată se poziționează între sistemul de exhaustare și robot.
- În zona în care tubulatura părăsește clădirea, se montează un dispozitiv de atenuare în tubulatură, pentru a preveni fluxul invers de aer din afara clădirii înapoi în cabina de pulverizare, în cazul în care sistemul de evacuare este oprit.
- Asigurarea calității, prin controlul nedistructiv și distructiv, a făcut posibilă realizarea de structuri corespunzătoare.
- Legislația internațională și europeană (prin armonizarea continuă) au reglementat toate aspectele ce țin de pulverizarea termică (de exemplu EN 657 și EN ISO 14917, compoziții de pulberi și condiții de livrare EN ISO 14232, straturi anorganice pentru acoperiri prin pulverizare termică-zinc, aluminiu și aliajele lor EN ISO 2063 și inspecția echipamentelor de pulverizare termică EN ISO 14231).
- Școlarizarea personalului, în sensul însușirii de cunoștințe teoretice și practice, se face conform ghidurilor EWF. Într-un sistem de management, un rol deosebit îl are competența profesională, ca o combinație de cunoștințe și experiență a personalului angrenat în activități specifice, într-un context în care nici un sistem de management nu poate avea succes în producție, fără competența tehnică specifică adecvată. Formarea și perfecționarea profesională continuă este deosebit de importantă și în domeniul pulverizării termice. Sub autoritatea Federației Europene de Sudare (EWF), în baza continuității (organizarea cursurilor standard de: inginer sudor european, inginer sudor internațional, inspector sudor, tehnolog sudor european, practician sudor european, specialist sudor european, sudor european etc) în prezent sunt concepute și se desfășoară și în domeniul pulverizării termice cursuri de: specialist european în pulverizare termică (EWF-459r1-06); pulverizator termic european (EWF-507r1-06); practician european pentru pulverizare termică (EWF -592-01) [119].
- Medicina beneficiază de aceste rezultate, atât pentru ortopedie-proteze, stomatologie-implanturi, cu aplicabilitate și în domeniul medicinei veterinare pentru animale de companie [11].
- Modelarea prin programe performante (de exemplu DOE-Design of Experiments) ajută la previzionarea comportării reperelor cu acoperiri prin pulverizare termică [Capitolul 5].

1.3.2 Interdisciplinaritatea pulverizării termice prin implicarea organismelor internaționale

Institutul Internațional de Sudură (IIS/IIW) prin Comisiile IC, respectiv VIII asigură elaborarea documentelor corespunzătoare, referitoare la pulverizare termică, atât pe latură tehnologică, cât și de sănătate ocupațională.

În figura 1.3 sunt prezentate schematic modul de implicare a organismelor internaționale în abordarea domeniului pulverizării termice [72, 119, 126, 129, 131].

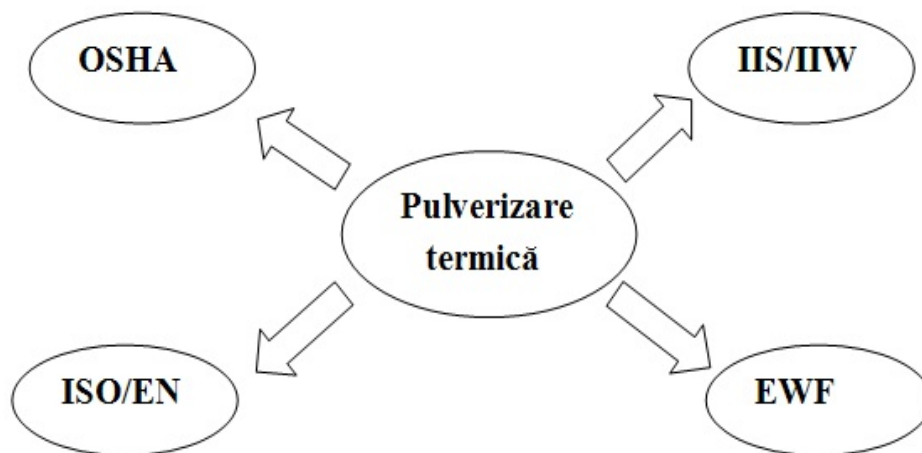


Figura 1.3 Modul de implicare a organismelor internaționale asupra domeniului pulverizării termice [71 - 74] OSHA - Occupational Safety and Health Administration (Organism de Sănătate Ocupațională și Igienă în Muncă), IIS/IIW - Internațional Institute of Welding (Institutul Internațional de Sudură), EWF - European Federation for Welding (Federația Europeană de Sudare), ISO/EN - International Organization for Standardization/ EURONORM (Organizație Internațională de Standardizare/ Standarde Europene)

1.4 Concluzii

Sunt trecute în revistă avantajele și dezavantajele utilizării pulverizării termice, precum și potențialele aplicații: încărcare dură, recondiționare, prototipare rapidă, implanturi în medicină.

Profunda interdisciplinaritate a domeniului pulverizării termice, prin implicarea a numeroase științe-discipline-tehnologii, în activitatea de cercetare-dezvoltare-implementare, respectiv implicarea organismelor internaționale, în abordarea domeniului pulverizării termice, sunt punctate înaintea demarării cercetărilor efectuate.

CAPITOLUL 2

BIOMATERIALE FOLOSITE LA REALIZAREA IMPLANTURILOR

2.1 Introducere

Biocompatibilitatea este proprietatea unui material de a fi compatibil cu organismul gazdă, adică de a fi acceptat definitiv de către organism, fără a genera reacții adverse. De asemenea este un concept complex, care ia în considerare toate procesele care au loc la interacțiunea dintre biomaterial și un organism viu [4, 128].

Biocompatibilitatea se clasifică în două categorii:

- biocompatibilitatea intrinsecă - suprafața implantului trebuie să fie compatibilă cu țesutul gazdă din punct de vedere chimic, biologic și fizic.
- biocompatibilitatea extrinsecă funcțională - se referă la proprietățile mecanice ale materialului (modulul de elasticitate, caracteristicile de deformare, etc) și transmiterea optimă a solicitărilor la interfața dintre implant și țesut [128].

Biocompatibilitatea unui implant poate fi influențată de numeroși factori, printre care se numără: starea generală de sănătate a pacientului, vârsta, permeabilitatea țesutului, factorii imunologici, caracteristicile implantului (rugozitatea și porozitatea materialului, reacțiile chimice, proprietățile de coroziune, toxicitatea acestuia).

Din punct de vedere chimic, materialele biocompatibile trebuie să fie stabile și să aibă o bună rezistență la coroziune, având în vedere particularitățile solicitărilor la care sunt supuse în corpul uman:

- compoziția chimică a mediului intern variază continuu, având un caracter de la bazic la acid; are loc și o coroziune microbiologică, care până în prezent nu a putut fi estimată în condiții de laborator;
- în funcție de destinație, unele materiale sunt supuse solicitărilor mecanice constante, generând coroziunea sub tensiune, respectiv ciclice, caz în care apare coroziunea la oboseală.

Biocompatibilitatea reprezintă capacitatea unui material de a rezista „in vivo” și „in vitro” o perioadă de timp, fără efecte dăunătoare asupra organismului gazdă. Toate materialele folosite la execuția implanturilor medicale trebuie să fie biocompatibile, ținând cont că există diferite grade de biocompatibilitate, în funcție de utilizare. Așadar, biomaterialul trebuie să nu prezinte toxicitate sau să nu producă reacții inflamatorii atunci când este introdus în organismul uman ca și implant [129].

2.2 Materiale folosite la realizarea implanturilor

Pentru fabricarea bioimplanturilor și biodispozitivelor se folosesc diverse clase de materiale pentru componentele corpului uman (figura 2.1), precum [89]:

- materiale metalice;
- polimeri;
- ceramice;
- compozite;
- materiale naturale,

considerate materiale moderne destinate implanturilor incluzând compozițiile chimice și tratamentele termice, conform seriei de standarde SR EN ISO 5832 (părțile 1-14, din 1997-2007).

2.2.1. Materiale metalice

Materialele metalice sunt utilizate pentru implanturi portante, cât și pentru dispozitive de fixare internă [17, 89]. Metoda de prelucrare și puritatea materialului utilizat determină caracteristicile sale de exploatare. Proprietățile reprezentative, care le recomandă, sunt: rezistența la rupere, elasticitatea ridicată, rezistența la încărcare ciclică (oboseală), rezistența la fluaj și rezistență ridicată la coroziune.

Materialele metalice se folosesc în aplicații precum: proteza de șold totală, articulații de genunchi, proteze dentare, dispozitive cardiovasculare, instrumente chirurgicale și altele.

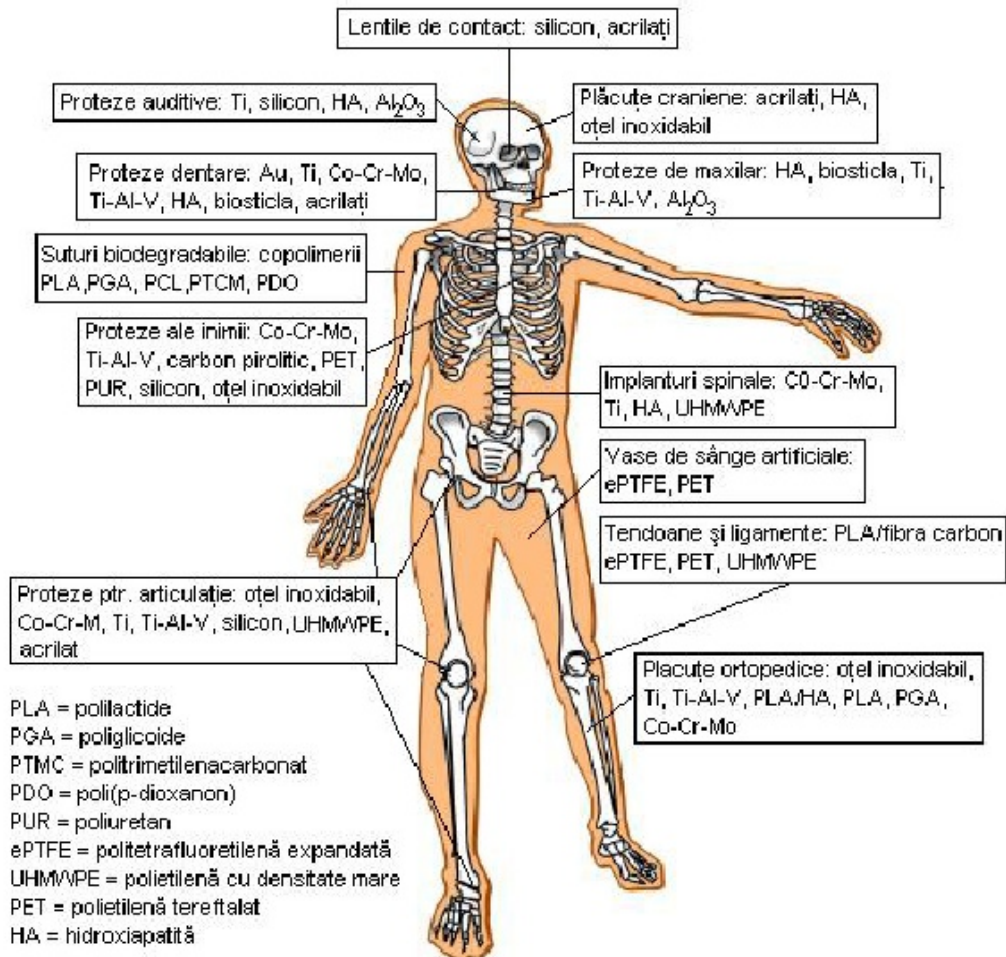


Figura 2.1 Exemple de materiale biocompatibile utilizate pentru realizarea implanturilor [128]

Dintre cele mai frecvent utilizate materiale metalice se amintesc [17, 19, 89]:

- oțelurile inoxidabile;
- titanul comercial pur;
- aliajele titanului;
- aliajele pe baza de cobalt;
- materialele de tipul aliajelor cu memoria formei.

2.2.1.1 Oțeluri inoxidabile

Oțelurile inoxidabile sunt aliaje ale fierului cu conținut minim de 10,5 % Cr ca element de aliere, necesar pentru a preveni coroziunea. Oțelul inoxidabil (18Cr-8Ni) a fost folosit prima dată în intervenții chirurgicale ortopedice în 1926 [22, 89].

Pentru aplicațiile de tip implant, oțelurile inoxidabile trebuie să aibă o bună rezistență la coroziune tip pitting la contactul cu lichidul din interiorul corpului uman.

Pentru realizarea oțelurilor inoxidabile de înaltă calitate s-au folosit tehnici speciale de elaborare, cum ar fi topirea în vid, topirea cu arc în vid, topirea în baie de zgură, rezultând astfel o cantitate minimă de incluziuni nemetalice.

În afară de aplicațiile de tip implant, oțelurile inoxidabile se folosesc pe scară largă pentru realizarea instrumentelor chirurgicale generale și stomatologice specifice, precum și pentru realizarea dispozitivelor de fixare (figura 2.2) [89]. Deși există multe tipuri de oțeluri inoxidabile (tabelul 2.1) folosite pentru realizarea aplicațiilor medicale, oțelul austenitic 316L (18 Cr-14 Ni-2.5Mo) este cel mai des utilizat.

Tabelul 2.1 Tipuri de oțeluri inoxidabile folosite pentru realizarea implanturilor [89]

| Tipuri de oțeluri inoxidabil | Conținutul în Cr [%] | Aplicații medicale |
|------------------------------|----------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| oțel inoxidabil martensitic | 10,5-18 | dălți dentare, instrumente chirurgicale etc |
| oțel inoxidabil feritic | 11-30 | mânere pentru instrumente, elemente de fixare etc |
| oțel inoxidabil austenitic | 16-26 | implante de șold, implante pentru genunchi, sterilizatoare cu aburi, plase pentru împiedicarea îngustării arterelor (stenturi) etc |



Figura 2.2 Dispozitive de fixare realizate din oțel inoxidabil 316 L [89]

Litera „L” din simbolizare denotă conținutul scăzut în C și ca urmare aceste oțeluri prezintă rezistență ridicată la coroziune „in vivo”.

Shih și colaboratorii săi [19, 89] au studiat efectul tratamentului de suprafață asupra coroziunii și rezistenței „in vitro” și biocompatibilitatea „in vivo” a oțelului inoxidabil 316L. Ei au demonstrat formarea unui strat de oxid amorf, care asigură bune proprietăți de rezistență la coroziune.

2.2.1.2 Aliaje pe bază de cobalt

Aceste aliaje conțin în jur de 58-70 % cobalt și 26-30% crom.

Dintre aliajele pe bază de cobalt, cel mai des utilizate pentru realizarea aplicațiilor biomedicale sunt aliajele Co-Cr. Prezența cromului conferă aliajelor o rezistență ridicată la coroziune, ca urmare a formării stratului superficial de Cr_2O_3 . Prin adăugarea de elemente, cum ar fi fierul, molibdenul sau wolframul se pot obține bune proprietăți la temperaturi ridicate și rezistență bună la abraziune [18, 89].

De menționat că principalele tipuri de aliaje Co-Cr utilizate pentru realizarea implanturilor sunt: Co-Cr-Mo (ASTM F75), Co-Cr-Mo (ASTM F799), Co-Cr-W-Ni (ASTM F90) și Co-Ni-Cr-Mo-Ti (ASTM F562) [17, 89].

Acestea sunt utilizate în stomatologie și chirurgie maxilo-facială pentru: proteze parțiale, implanturi dentare sau implanturi maxilo-faciale, iar în ortopedie pentru: plăci de fixare și șuruburi, proteze totale de șold, articulații genunchi, articulații pentru proteze de șold (figura 2.3).



Figura 2.3 Articulații pentru proteze de șold realizate din cobalt-crom [89]

Obținerea de implanturi din aliaje Co-Cr prin turnare nu este recomandată datorită faptului că solidificarea din timpul procesului de turnare duce la formarea dendritelor, iar mărimea de grăunte este relativ mare (figura 2.4).

Aliajele turnate au structura formată din faze intermetalice ($\sigma = Co_x(Cr, Mo)_y$, $\mu = Co_7(Mo, W)_6$ și $R = Co_{23}Cr_{15}Mo_{15}$) și carburi de tipul $M_{23}C_6$.

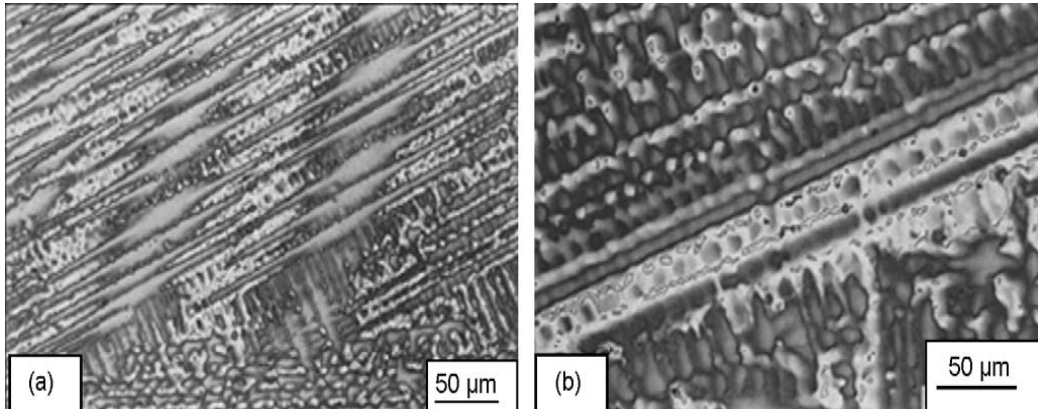


Figura 2.4 Aliaje Co-Cr-Mo turnate [89]

- a) separarea carburilor interdendritice
 b) benzi largi de carburi interdendritice în apropierea limitelor de grăunți

În urma turnării în aliajele Co-Cr pot să apară incluziuni nemetalice, iar contracția la solidificare poate da naștere unor microfisuri care reduc mult rezistența la oboseală a implanturilor obținute prin turnare [89]. Prin urmare, tehnica metalurgiei pulberilor, mai exact presarea izostatică (HIP) urmată de forjare permite obținerea formei finale a implantului. Structura obținută se caracterizează printr-o granulație foarte fină, lucru care duce la îmbunătățirea proprietăților sale mecanice dar și la creșterea rezistenței la coroziune (figura 2.5) [17, 89].

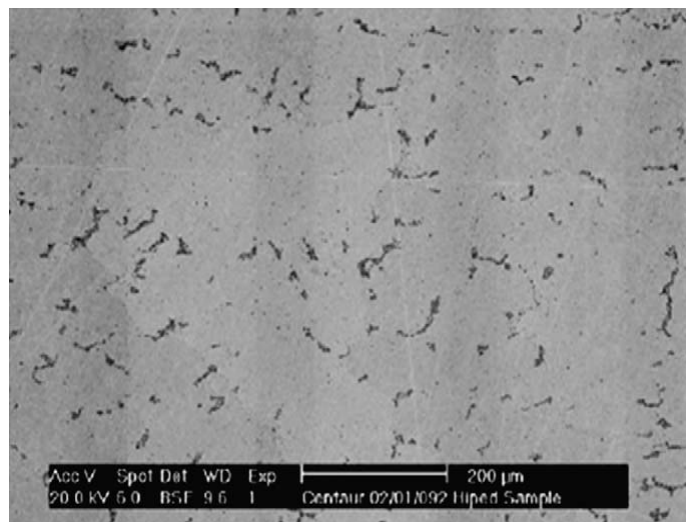


Figura 2.5 Microstructura aliajului Co-Cr-Mo obținut prin presare izostatică [89]

2.2.1.3 Titanul și aliajele sale

Titanul ca metal pur a fost implantat pentru prima dată în laboratoare, pe animale, în anul 1940 de către Bothe, Beaton și Davenport [89]. Ei au ajuns la concluzia că în comparație cu oțelul inoxidabil și aliajele cobalt-crom, titanul este mai bine tolerat, în condiții „in vivo”.

Două dintre cele mai utilizate materiale sunt titanul pur comercial (ASTM F67) și aliajul Ti-6Al-4V (ASTM F136). Aceste aliaje prezintă interes pentru realizarea implanturilor portante, datorită proprietăților sale mecanice superioare (rezistență la tracțiune, rezistență la oboseală) stabilitatea chimică (rezistență la coroziune ridicată) și biocompatibilitatea ridicată „in vivo” [24, 53, 89].

Titanul comercial pur este selectat pentru aplicații în care rezistența la coroziune este de primă importanță față de proprietățile mecanice, care sunt mai puțin importante.

Titanul pur comercial are un conținut de 98-99,6% titan. Conținutul de oxigen și de alte elemente interstițiale, precum azotul și carbonul, afectează semnificativ limita de curgere, rezistența de rupere și rezistența la oboseală.

Aliajul Ti-6Al-4V (ASTM F136) este un aliaj α - β , o microstructură caracteristică acestuia fiind prezentată în (figura 2.6) [34, 89].

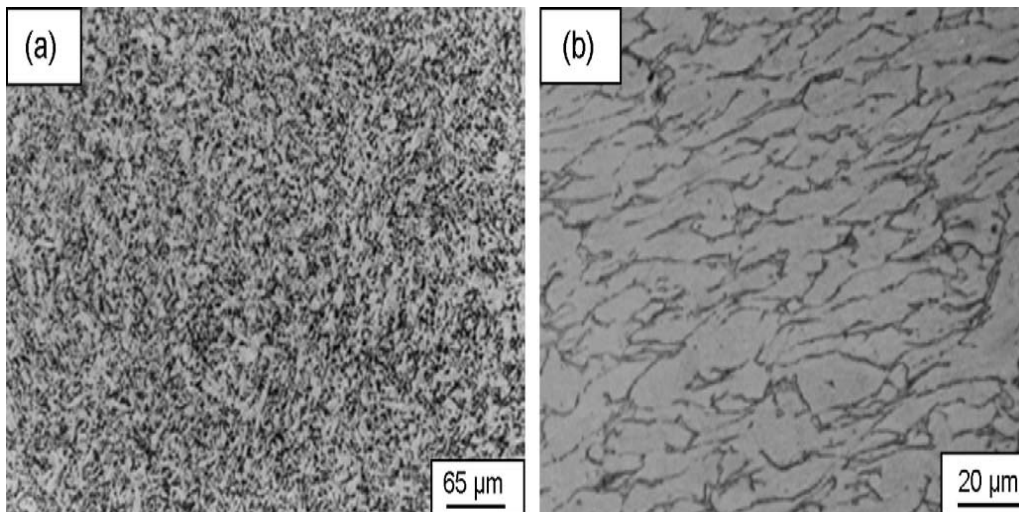


Figura 2.6 Microstructura aliajului Ti-6Al-4V a) după recoacere, b) după prelucrare la rece [89]

Structura aliajului Ti-6Al-4V poate fi analizată folosind diagrama binară de echilibru fazăc Ti-Al, prezentată în figura 2.7, respectiv Ti-V prezentată în figura 2.8 [111].

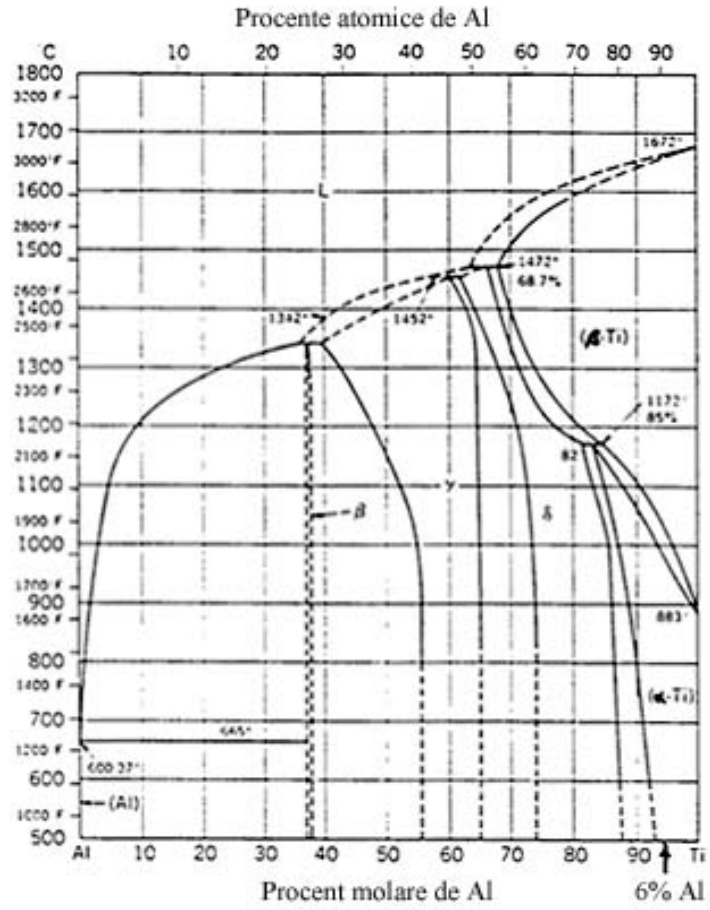


Figura 2.7 Diagrama de fază Ti-Al [111]

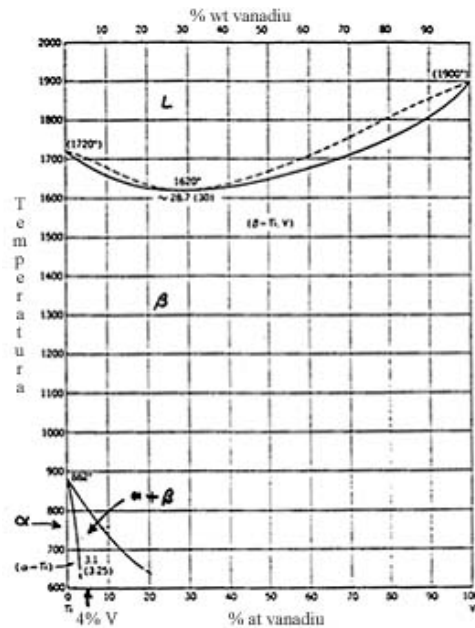


Figura 2.8 Diagrama de faze Ti-V [111]

Se observă că aluminiul este un stabilizator de fază α (HC), iar vanadiul este un stabilizator de fază β (CVC), ceea ce face ca aliajul Ti-6Al-4V utilizat pentru realizarea de implanturi să fie un aliaj α - β .

Datorită faptului că ionii de aluminiu și de vanadiu se dizolvă și au un efect toxic asupra organismului, s-au realizat o serie de cercetări pentru găsirea de noi aliaje biocompatibile pe bază de titan. Astfel, Ti-6Al-7Nb și Ti-13Nb-13Zr au fost cercetate în ceea ce privește rezistența la coroziune, proprietățile mecanice și biocompatibilitatea, comparativ cu Ti-6Al-4V [37, 51, 89].

În tabelul 2.2 sunt prezentate proprietățile mecanice și aplicațiile clinice pentru diferite aliaje de titan, iar în figura 2.9, figura 2.10, respectiv în figura 2.11 sunt prezentate câteva dintre aplicațiile realizate din aceste aliaje [39, 89].



Figura 2.9 Componente implant de șold din titan [89]

Tabelul 2. 2 Proprietățile mecanice și exemple de aplicații clinice ale titanului și aliajelor sale [89]

| Clasificare | Rezistența de rupere [MPa] | Limita de curgere [MPa] | Alungirea [%] | Modulul de elasticitate (GPa) | Aplicații |
|--------------|----------------------------|-------------------------|---------------|-------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| titanul pur | 240-550 | 170-480 | 15-24 | 102-110 | carcase pentru dispozitive de asistare ventriculară, implanturi dentare, implanturi maxilo-faciale, șuruburi și capse pentru chirurgia coloanei vertebrale |
| Ti6Al4V | 930 | 860 | 10-15 | 110 | proteze totale de șold, articulații genunchi |
| Ti-6Al-7Nb | 860 | 795 | 10 | 105 | plăci fracturi, componente de fixare, tije, șuruburi |
| Ti-13Nb-13Zr | 973-1037 | 836-908 | 10-16 | 79-84 | implanturi ortopedice |



Figura 2.10 Implanturi medicale din titan [84]



Figura 2.11 Implant ortodontic realizat din titan (TiAl6V4) [84]

Aliajul Ni-Ti (nitinol) prezintă două importante caracteristici mecanice asemănătoare cu biomaterialele naturale, care le recomandă pentru chirurgia ortopedică și orthodontică (figura 2.12) [41, 130]:

- un înalt grad de revenire elastică de până la 8%, care este apropiat de cel al osului (2%),

- un modul de elasticitate coborât de până la 48 GPa, care este apropiat de cel al osului (sub 20GPa).

De asemenea, aceste aliaje au proprietatea de a memora forma inițială a obiectului și a reveni la aceasta, după un anumit timp de la exercitarea unei deformări (memory effect), sub influența temperaturii [42].

Toate aceste proprietăți extraordinare ale nitinolului fac ca acesta să fie metalul cel mai apropiat din punct de vedere al proprietăților mecanice de materialele biologice și determină accelerarea creșterii osoase, o adeziune îmbunătățită la țesuturile înconjurătoare, regenerarea celulară rapidă, accelerarea procesului de vindecare a fracturilor osoase, precum și reducerea timpului de vindecare a persoanei căreia i s-a aplicat implantul.



Figura 2.12 Aplicații dentare ale Ni-Ti [130]

2.2.2 Materiale ceramice

Ceramicele sunt compuși anorganici, care pot avea în compoziția lor materiale metalice sau nemetalice, la care legăturile interatomice se realizează prin legături ionice sau covalente, la temperaturi ridicate. Această clasă de materiale este utilizată pentru refacerea țesuturilor osoase sau înlocuirea lor. De obicei sunt menționate în literatura de specialitate ca fiind materiale bioceramice [22, 59, 89].

Bioceramicele se împart în :

- bioinerte (alumina, zirconia);
- bioresorbabile (trifosfat de calciu, sulfat de calciu);
- bioactive (hidroxiapatita, sticla bioactivă, ceramica sticloasă

bioactivă) [89].

Ele pot fi poroase, folosindu-se pentru creșterea țesutului (hidroxiapatita de acoperire, biosticla ca strat de protecție pe materiale metalice) sau neporoase (alumina, zirconia) atașându-se de osul în creștere și producând cimentarea implantului în țesut (fixare morfologică).

Ceramicele bioresorbabile (trifosfat de calciu, sulfat de calciu) sunt folosite, deoarece acestea sunt înlocuite în timp de către os, degradându-se treptat.

Ceramicele bioactive (hidroxiapatita, sticla bioactivă, ceramica sticloasă bioactivă) provoacă un răspuns biologic la interfața materialului, acesta favorizând atașarea implantului de țesutul gazdă, prin formarea unei legături între țesut și material.

Acestea sunt utilizate în ortopedie pentru aplicații ca: plăci și șuruburi, proteză totală sau parțială de șold, acoperiri pe proteze metalice, umpluturi de spații ale unor zone bolnave ale osului, proteze pentru vertebre, distanțiere pentru vertebre, proteze etc. De asemenea se utilizează pe scară largă pentru valve

cardiace, implanturi cohleare, implanturi oculare și în stomatologie pentru restaurări dentare, implanturi, ortodonție etc [23, 24, 89].

2.2.2.1 Alumina

Alumina (oxidul de aluminiu- Al_2O_3) este un material ceramic foarte important, utilizat pe scară largă. Alumina ceramică tehnică conține cel puțin 80% Al_2O_3 . În alumina ceramică pot fi adăugate mici cantități de SiO_2 , MgO , ZrO_2 , iar prin adăugarea de ZrO_2 crește considerabil tenacitatea [24, 55, 35].

Este un material biocompatibil, ca urmare este utilizat pentru realizarea implanturilor ortopedice, componenta acetabulară (figura 2.13), precum și în stomatologie.

Proprietățile aluminei folosite în aplicațiile biomedicale sunt prezentate în tabelul 2.3, în care valorile empirice furnizate de către Muller și Greener (1970) sunt în contrast cu cele existente, conform ISO 6474 și cu cele în curs de elaborare [35].

Tabelul 2.3 Proprietățile aluminei [35]

| Proprietatea | Alumina | Alumina ISO 6474 | Alumina conform norma ISO în curs de elaborare |
|----------------------------------------------------|---------|------------------|------------------------------------------------|
| Densitatea [g/cm^3] | 3.98 | >3.90 | >3.94 |
| Al_2O_3 [%] | >99.7 | >99.5 | n.s. ¹ |
| $\text{SiO}_2+\text{Na}_2\text{O}$ [%] | <0.02 | <0.1 | n.s. |
| $\text{SiO}_2+\text{Na}_2\text{O}+\text{CaO}$ [%] | | | <0.1 |
| Dimensiunea medie a particulelor [μm] | 3.6 | <7 | <4.5 |
| Duritatea Vickers [HV0.1] | 2400 | >2000 | n.s. |
| Modulul de elasticitate [GPa] | 380-420 | n.s. | n.s. |
| Rezistența la compresiune [GPa] | 4-5 | n.s. | n.s. |
| Rezistența la tracțiune [MPa] | 350 | n.s. | n.s. |
| n.s. = nestandardizate | | | |

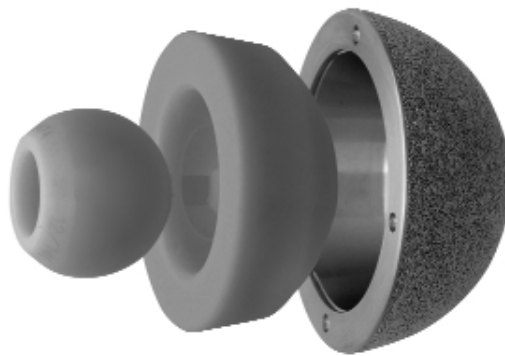


Figura 2.13 Componentă acetabulară realizată din alumina, cuplată cu componentă modulară de înlocuire a capului femural [35]

2.2.2.2 Zirconia

Zirconia (oxidul de zirconiu-ZrO₂) este un material bioinert, foarte rezistent. Acest material este mult utilizat în aplicațiile medicale (aparate auditive, membrane artificiale, tije, coroane, punți, implanturi dentare, componentă acetabulară, figura 2.14), datorită proprietăților sale excepționale, precum rezistența mare la îndoire și duritate. În tabelul 2.4 sunt prezentate cele mai importante proprietăți mecanice ale oxidului de zirconiu comercial [17, 22, 35].

Tabelul 2.4 Proprietățile mecanice ale oxidului de zirconiu comercial [35]

| Proprietatea | Valoare |
|-----------------------------------------------|-------------|
| Densitatea [g/cm ³] | 6.05 – 6.09 |
| Conținutul de zirconia [%] | 95 – 97 |
| Conținutul de ytriu [%] | 3 – 5 |
| Dimensiunea medie a particulelor [μm] | 0.2 – 0.4 |
| Duritatea Vickers [HV0.1] | 1200 – 1300 |
| Modulul de elasticitate longitudinal, E [GPa] | 150 – 210 |
| Rezistența la compresiune [MPa] | > 2000 |
| Rezistența la tracțiune [MPa] | > 650 |

Ytriu este elementul, care stabilizează parțial oxidul de zirconiu și îi conferă aceste proprietăți. Culoarea alb-fildes îl recomandă ca fiind ideal pentru realizarea implanturilor și reconstrucțiilor de dinți. Datorită faptului că are o compoziție pură nu provoacă alergii, nu corodează și nu irită. Legătura între un implant realizat din oxid de zirconiu și țesutul osos se realizează prin legăturile calcice între calciul din oase și mineral [17, 35].



Figura 2.14 Componentă acetabulară realizată din zirconia [35]

2.2.2.3 Biosticla

Biosticla odată implantate în organism pot reacționa ușor cu fluidele biologice și pot forma legături tenace cu țesuturile dure și moi prin intermediul activității celulare [89].

Regenerarea și lipirea țesuturilor dure și moi depinde de variația compoziției de Na_2O , CaO și SiO_2 (figura 2.15).

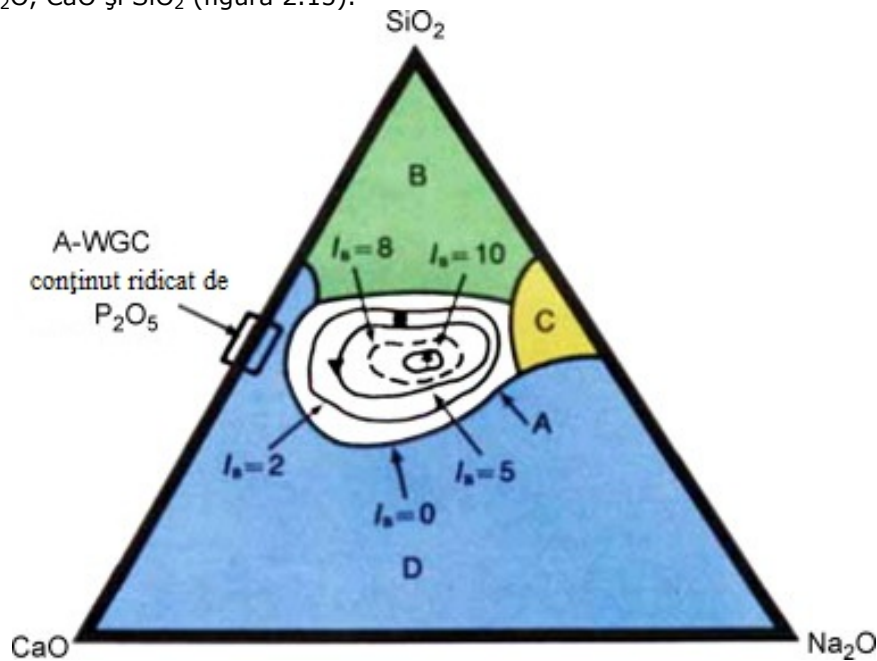


Figura 2.15 Dependența dintre variația compoziției de Na_2O , CaO și SiO_2 [89]

Compoziția de P_2O_5 este menținută constantă la 6% procente masice pentru toate biosticlele. Biosticlele situate în regiunea A pot forma cu ușurință o legătură cu osul, iar cele din regiunea B se comportă ca și materialele inerte. Biomaterialele din regiunea C sunt resorbabile sau biodegradabile și ar putea să dispară în circa 10-30 zile de la implantare. Cele din regiunea D nu au fost testate pentru aplicații de tip implant. S-a dezvoltat [17, 89] o biosticlă derivată din spumă sinterizată la 1000°C , timp de 1 h, iar bioactivitatea acesteia s-a dovedit prin formarea unui strat de apatită, după ce aceasta a fost imersată în lichid biologic timp de 3 zile, figura 2.16.

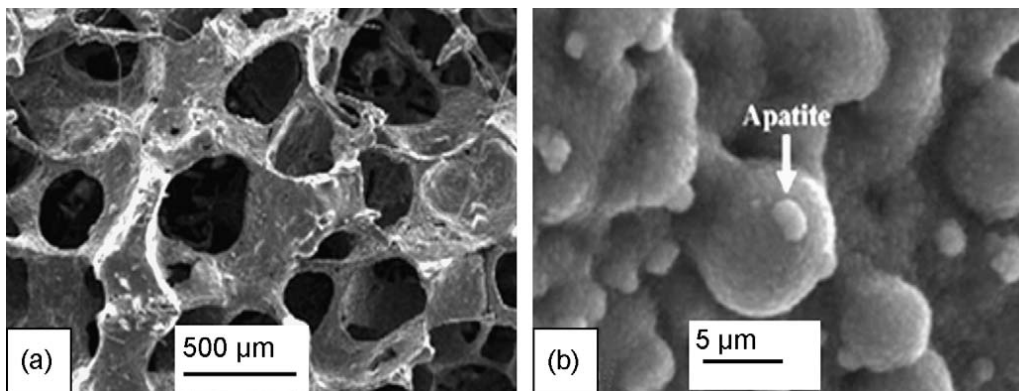


Figura 2.16 a) Structura unei biosticlate sinterizate la 1000°C timp de 1 h b) precipitarea de apatită biologică după imersarea în lichid biologic timp de 3 zile [89]

2.2.2.4 Hidroxiapatita

Generalități

Bolile degenerative în mare parte vor necesita în cele din urmă intervenții chirurgicale pentru a înlocui una sau ambele suprafețe deteriorate de șold folosind componente protetice (înlocuirea unei jumătăți din proteza de șold - hemiartoplastie, iar înlocuirea ambelor componente-artroplastie totală de șold) [8, 48 - 50].

O înlocuire totală de proteză de șold are două componente principale, o componentă acetabulară, care se fixează în șold și componenta femurală, care se introduce în femur. Acest lucru este prezentat în figura 2.17.

Prima procedură de înlocuire de șold a fost executată de un medic german dr. Thomas Gluck în 1886 [48]. Ideile dr. Gluck au fost revoluționare și au pregătit calea pentru înlocuirea totală de șold. Astăzi procedura de înlocuire de șold este una din procedurile efectuate cel mai frecvent în lumea occidentală. Peste 69000 din procedurile de înlocuire a protezelor de șold au fost efectuate în Anglia și Tara Galilor în 2007 [48]. Procedura este considerată pe scară largă ca fiind una din cele mai importante realizări în chirurgia ortopedică, în secolul 20 [8, 15, 48].

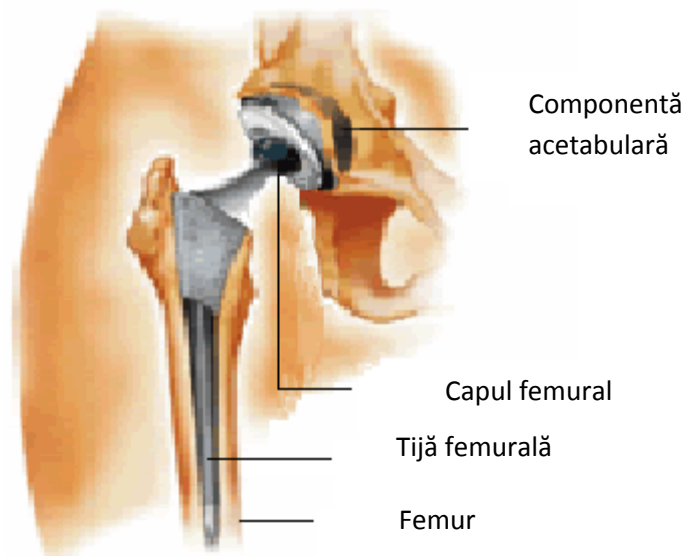


Figura 2.17 Proteză de șold [46, 48]

Fixarea implanturilor de șold

Protezele de șold pot fi clasificate în funcție de metoda de fixare: în proteze fixate dur (cementate) sau proteze fixate pe baza interacțiunii proteză-os, necimentate.

Implanturile dure sunt fixate de exemplu cu ajutorul cimentului acrilic PMMA, tip de fixare folosit în chirurgie de peste 40 ani [46, 48]. Înlocuirile de șold oferă ameliorarea durerii și îmbunătățirii funcției, deși interfața os-ciment nu este netedă și conține multe defecte, cum ar fi porii și microfisurile. Așadar, în condiții de încărcare ciclice, din cauza activității pacientului, la interfața os-ciment pot apărea fisuri. Fixarea dură are, de asemenea, alte dezavantaje, cum ar fi contracția cimentului cu până la 7% în timpul polimerizării, când apare o creștere a

temperaturii de până la 80°C, ceea ce duce la moartea țesutului viu din imediata apropiere [15, 46 - 50].

În anii 1970 s-au raportat un număr mare de eșecuri, care au condus la evoluții majore în domeniile implanturilor cementate.

Există trei tipuri de fixare, care se realizează pe baza interacțiunii proteză-os: fixare mecanică, biologică și bioactivă. Metodele de fixare mecanice pot fi clasificate ca fiind active sau pasive. Metodele de fixare active includ utilizarea de șuruburi, piulițe și fire. Fixarea pasivă presupune utilizarea unei interfețe între implant și os.

Fixarea bioactivă constă în creșterea de țesut osos pe materialul biocompatibil poros. Porii trebuie să fie mai mari de 100 μm în diametru, pentru a permite celulelor și țesutului să se formeze. Fixarea biologică în cavitățile poroase produce o structură de centralizare puternică, care poate rezista la condiții mai complexe decât cele fixate mecanic. Cu toate acestea, fixarea nu se face direct ci prin intermediul unui strat fibros format între os și implant. Fixarea bioactivă se poate realiza prin intermediul unor materiale cu proprietăți de suprafață active.

Prin material bioactiv se înțelege un material care provoacă o reacție biologică specifică la interfața materialului - care duce la formarea de legături între material și țesut. Formarea acestor legături poartă denumirea de osteointegrare. Exemple de materiale bioactive sunt: sticla bioactivă, ansamblul sticlă-ceramică bioactive, și hidroxiapatita. Dintre acestea cea mai utilizată fiind hidroxiapatita, HA.

Acoperirile protezelor cu hidroxiapatită este utilizată în clinici din anii 1980 [48].

Interfața HA-os

Când o proteză acoperită cu HA este implantată în os, aceasta este fixată mecanic și abia după aceea începe să apară refacerea osoasă din zona imediat afectată. S-a demonstrat că pe o tijă acoperită cu HA creșterea de celule osoase este mai mare decât pe o tijă fără acoperire [48, 49]. Acest os nou format crește și se dezvoltă în jurul implantului și îl ține în loc.

Pentru un implant neacoperit, osul va crește unilateral de la os spre implant. Când componentele osoase trabeculare ajung la suprafața implantului încep să se răspândească paralel cu suprafața creând punți de legătură. Pentru implanturile acoperite cu HA, numeroși cercetători au raportat creșteri de celule osoase pe ambele suprafețe creându-se mai rapid punți de legătură [46, 48,49,50].

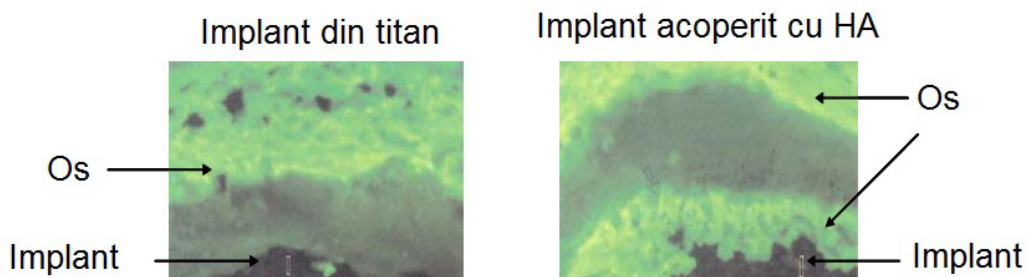


Figura 2.18 Microstructuri implanturi din titan neacoperite și acoperite [46]

În figura 2.18 sunt prezentate comparativ microstructurile unor implanturi de titan neacoperite, respectiv acoperite cu HA și modul în care se realizează creșterea de țesut osos pe suprafața acestora, studii realizate de către Soballe [15, 46].

Un alt avantaj al acoperirilor bioactive este acela că acestea protejează organismul de orice eliberare metal-ion de la implantul metallic. Eliberarea acestor ioni determină organismul să inițieze un răspuns imun, formând o membrană fibroasă în jurul implantului, cu rol în fixarea inadecvată os-implant. În studiile făcute de Soballe și alții [48] s-a demonstrat că stratul depus de HA are o compoziție asemănătoare cu cea a osului, și nu s-a observat formarea de membrană fibroasă, după cum se poate observa în figura 2.19, observație raportată de Nagano și alții [48].

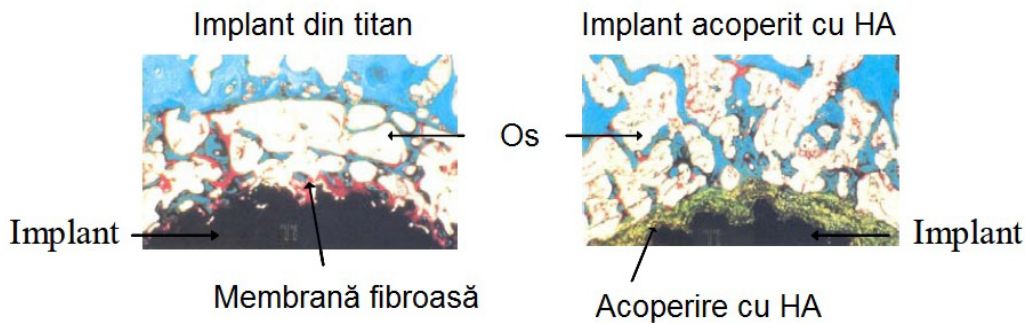


Figura 2.19 Formarea unei membrane fibroase la interfața implant-os [46]

S-a raportat că celulele osoase cresc direct pe stratul de HA formând o legătură chimică între os și implant. Aceste legături chimice permit ca transferul de forțe dintre cele două să se producă mai eficient. Forța de transmisie și condițiile mecanice de încărcare joacă un rol important în modelarea osoasă [33, 46], în condițiile în care o anumită cantitate de încărcare este necesară pentru remodelarea adecvată. În cazul în care există o încărcare mai mare sau mai mică apare resorbția osului. Acest proces de remodelare este controlat de legea Wolff, care spune că „osul suportă schimbări continue, pentru a face față sarcinilor mecanice la care este expus” [48].

Alți factori, care afectează puterea de modificare a osului sunt: forma și topografia implantului, factorii chirurgicali (referitoare la procedura chirurgicală folosită și calitatea tehnică operatorie), precum și calitatea osului.

Mecanismul considerat a fi responsabil pentru capacitatea de aderență între os și stratul de HA este procesul de dizolvare și precipitare. În acest proces are loc dizolvarea stratului de acoperire și apariția ionilor de calciu și fosfat, sub forma Ca^{2+} , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , PO_4^{3-} și $\text{CaH}_2\text{PO}_4^+$, care sunt eliberați în lichidul înconjurător [48]. Proteinele și ionii din stratul de acoperire cu HA facilitează precipitarea de calciu și fosfat de calciu pe suprafața de acoperire cu HA [48]. De menționat că remodelarea osului lezat are legătură cu dizolvarea stratului de acoperire. Apoi are loc remodelarea interfeței implant-os, până când între cele două se realizează o legătură puternică. Aceste legături chimice vor pregăti fixarea secundară, care va preveni slăbirea legăturii. Mecanismul este similar cu vindecarea unui os fracturat. Mișcările care au loc la interfața os-implant, trebuie să fie mai mici de 50μ , pentru a se realiza o osteointegrare de succes.

Performanțele clinice ale implanturilor acoperite cu HA

Analiza performanțelor unui implant poate fi dificilă din cauza timpului de urmărire foarte lung. Multe țări folosesc „Registre Naționale” pentru colectarea și raportarea datelor referitoare la o intervenție chirurgicală de înlocuire de proteze. Primul înființat a fost Registrul Național Suedez pentru înlocuirea totală a șoldului

[48]. Fondat în 1979, furnizează date importante referitoare la tipurile de implanturi și performanțele din acea dată [31].

Utilizarea tehnicii de fixare necimentată variază de la o țară la alta. De exemplu, statisticile sunt raportate de Registrul Național Englez și Scoțian pentru înlocuirea totală a șoldului [34, 48] în septembrie 2004, după cum se poate vedea în tabelul 2.5.

Tabelul 2.5 Tehnici de fixare a implanturilor [46]

| Registru național | Cupe cimentate | Cupe necimentate | Stem cimentat | Stem necimentat |
|-------------------|----------------|------------------|---------------|-----------------|
| Australia | 18,50% | 81,50% | 58,40% | 41,60% |
| Canada | 7% | 90% | 44% | 55% |
| Anglia și Scoția | 69,30% | 30,70% | 80,70% | 19,30% |

Principalele cauze, care duc la eșecul implanturilor necimentate identificate, sunt luxațiile (31%) și infecțiile (11%) [44, 48]. Slăbirea implanturilor acoperite cu HA sunt datorate, în general, dizolvării sau desprinderii stratului de HA. La momentul în care implanturile necimentate au fost introduse, rata de eșec a lor a fost foarte ridicată, dar în ultimii ani, performanțele implanturilor necimentate au dus la o creștere a duratei de viață similar cu cea a implanturilor cimentate [48].

Există, încă, probleme legate de performanțele pe termen lung ale acoperirilor cu HA. Aceste preocupări se referă în principal la durabilitatea acoperirilor „in vivo” știut fiind faptul că în acest timp apare fenomenul de dizolvare care duce la slăbirea acoperirilor, eventual eșecul implantului [45, 48].

În scopul de a răspunde acestor preocupări și de a obține o durată de viață lungă se vor face investigații suplimentare și optimizări ale acoperirilor cu HA.

Hidroxiapatita

În ultimii ani fosfatului de calciu i s-a acordat o atenție deosebită în cercetare datorită similitudinii lui chimice cu țesutul osos (oase, dinți). Acesta a fost folosit în stomatologie și medicină de aproape 30 de ani pentru aplicații de tipul implanturilor dentare, tratamentelor paradontale, în ortopedie, și chirurgie maxilo-facială [48]. Există diferiți compuși pe bază de fosfat de calciu, cei mai importanți dintre aceștia fiind prezentați în tabelul 2.6.

Tabelul 2.6 Exemple de compuși pe bază de fosfat de calciu [48]

| Simbol | Formula chimică | Denumirea chimică | Ca/P |
|--------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------|------|
| DCPA | CaHPO ₄ | Dicalciu fosfat anhidru | 1,00 |
| DCPD | CaHPO ₄ ·2H ₂ O | Dicalciu fosfat deshidratat | 1,00 |
| OCP | Ca ₈ H ₂ (PO ₄) ₆ ·5H ₂ O | Octacalcium fosfat | 1,33 |
| α-TCP | α-Ca ₃ (PO ₄) ₂ | α-tricalciu fosfat | 1,50 |
| β-TCP | β-Ca ₃ (PO ₄) ₂ | β-tricalciu fosfat | 1,50 |
| TTCP | Ca ₄ (PO ₄) ₂ O | Tetracalcium fosfat | 2,00 |
| OHA | Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ ·2xOx | Oxihidroxiapatită | - |
| OA | Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ O | Oxiapatita | 1,67 |
| HA | Ca ₁₀ (PO ₄) ₆ (OH) ₂ | Hidroxiapatită | 1,67 |

Dintre toate formele de fosfat de calciu, hidroxiapatita prezintă cel mai mare interes, deoarece are o structură apropiată de cea a fosfatului de calciu prezent în oase (figura 2.20).

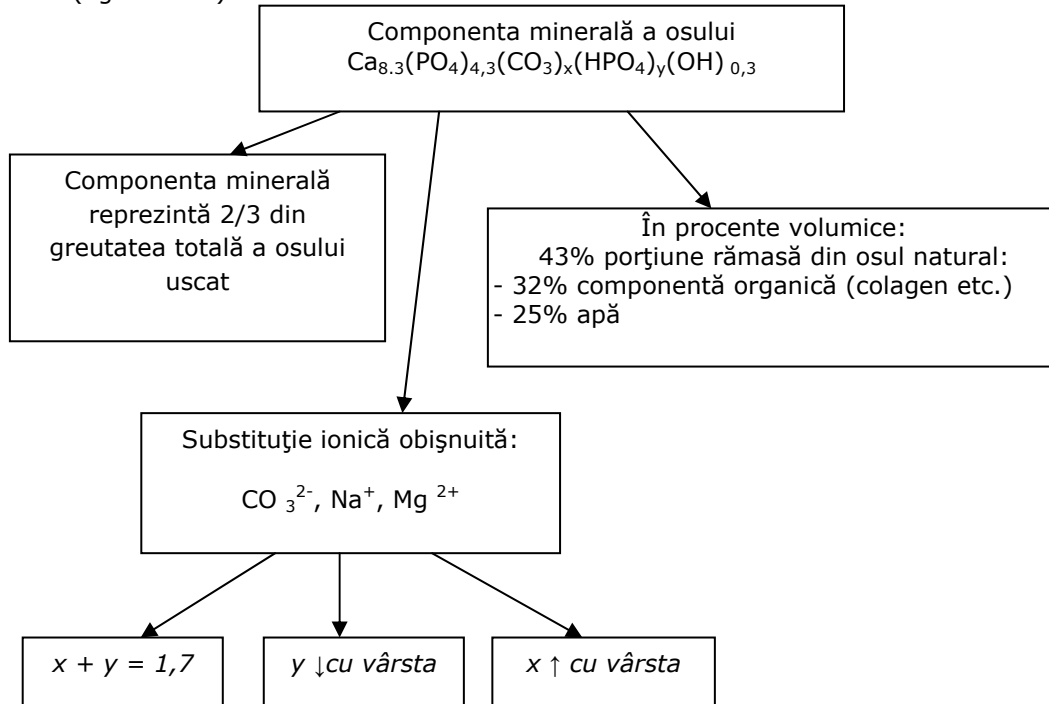


Figura 2.20 Alcătuirea componentei minerale a oaselor [55]

Structura chimică

Formula chimică generală pentru hidroxiapatită este $Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$ și are raportul Ca/P de 1,67. Celula unitate conține Ca, PO_4 și OH într-o strânsă legătură reprezentând structura apatitei [55].

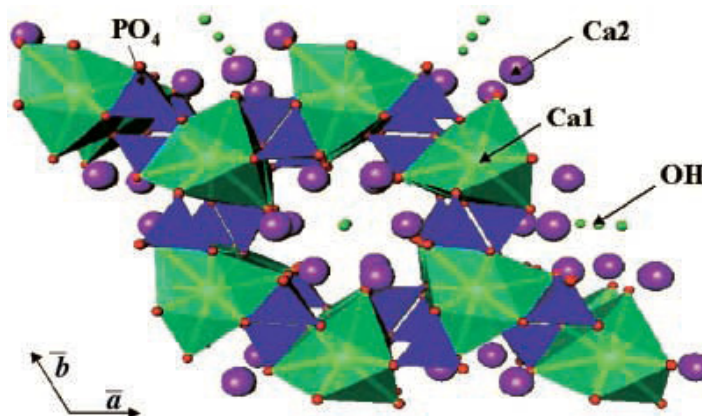


Figura 2.21 Structura hidroxiapatitei (hexagonală, grupare în spațiu P63/m) [55]

Cei mai mulți cercetători sugerează că hidroxiapatita are o structură hexagonală cu o grupare în spațiu, P63/m. Această structură poate fi observată în figura 2.21. Structura de tipul P63/m este asociată cu HA ne-stoichiometrică, ce prezintă impurități, iar structura de tipul P63 este asociată cu HA stoichiometrică [48, 55].

Hidroxiapatita biologică

Hidroxiapatita, precum cea prezentă în oase și dinți, conține multe impurități. Acest lucru se datorează faptului că structura apatitei permite substituiri de ioni. Hidroxiapatita biologică prezintă deficiență de calciu și carbonat (CO_3^{2-}). Câteva dintre elementele asociate cu apatita biologică sunt: magneziu (Mg^{2+}), carbonat (CO_3^{2-}), sodiu (Na^+), clorură (Cl^-), potasiu (K^+), fluor (F^-) și acid fosforic (HPO_4). Comparația dintre compoziția oaselor și a hidroxiapatitei este prezentată în tabelul 2.7.

Tabelul 2.7 Comparație între elementele din compoziția oaselor și a hidroxiapatitei [46]

| Constituenți (procente masice %) | Os | HA |
|----------------------------------|------|------|
| Ca | 24,5 | 39,6 |
| P | 11,5 | 18,5 |
| Ca/P | 1,65 | 1,67 |
| Na | 0,7 | idem |
| K | 0,03 | idem |
| Mg | 0,55 | idem |
| CO_3^{2-} | 5,8 | - |

Solubilitatea hidroxiapatitei

Rata de dizolvare „in vitro” a HA depinde de compoziția și cristalinitatea hidroxiapatitei. Factori cum ar fi raportul Ca/P, impuritățile de tipul F^- sau Mg^{2+} , gradul de micro-și macro-porozități, structura defectului, cantitatea și tipul de alte faze au efecte semnificative asupra biodegradării. Rata de dizolvare este dependentă de tipul și concentrația soluției înconjurătoare, de pH-ul soluției, gradul de saturare a soluției, raportul dintre solid/soluție și durata menținerii în soluție [2, 48, 62, 69].

Klein și colaboratorii săi [2, 48] raportează că există doar două tipuri de fosfat de calciu stabile la temperatura camerei, atunci când sunt în contact cu soluții apoase. La un pH mai mic de 4,2, dicalciu fosfat (DCP) este cel mai stabil, în timp ce la un pH mai mare decât 4,2 HA este faza stabilă. Solubilitatea diverselor faze de fosfat de calciu într-o soluție apoasă este prezentată în figura 2.22, pH-ul mediului fiziologic este 7,4.

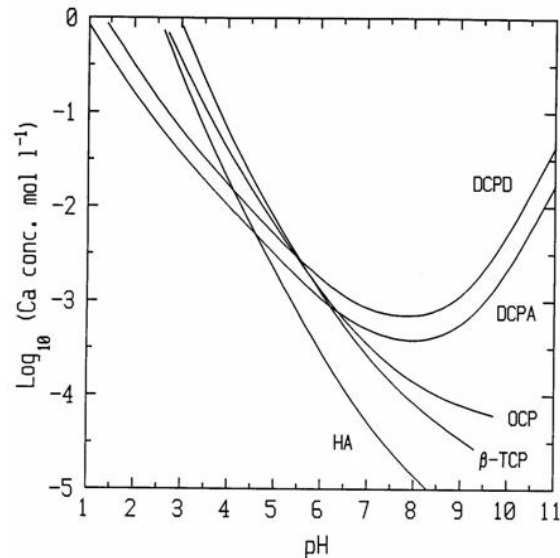
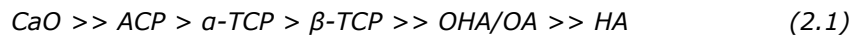


Figura 2.22 Izotermele solubilității diferitelor faze de fosfat de calciu [48]

După cum se poate observa din figura 2.22, HA cristalină este stabilă în aceste condiții, în timp ce β -TCP, OCP, DCPA, DCPD sunt mai puțin stabile, iar fosfatul de calciu amorf (ACP) este mai puțin stabil decât HA cristalin în condiții fiziologice [39].

Faze de descompunere precum CaO, α -TCP, β -TCP, OHA și OH sunt mai puțin stabile „in vivo” decât HA. Ordinea de dizolvare este prezentată în ecuația 2.1 [48]:



Mecanismul de degradare a fosfatului de calciu în organism este neclar. După unii cercetători, cum ar fi Yamada și alții [53], Nagano și alții [24] și Groot [54], procesul este unul fizico-chimic, în care particulele sunt ingerate de celulele osteoclaste și că apare dizolvarea intracelulară a acestor particule.

Dizolvarea fazelor instabile în stratul de acoperire este de nedorit, deoarece conduce la reducerea rezistenței mecanice a stratului. Cu toate acestea, aceste faze dizolvate s-au dovedit a stimula creșterea țesutului osos [48, 61, 63]. În studiile raportate de către Ducheyne, dar și Porter și alții [4, 48, 69] s-au raportat efectele dizolvării fazelor. Ducheyne și alții au comparat performanțele a trei straturi acoperite cu diferiți fosfați de calciu cu un implant neacoperit la comportarea „in vivo”. Implanturile acoperite cu fosfat de calciu permit o creștere mai mare de țesut osos, comparativ cu implanturile neacoperite. Dintre tipurile de acoperiri analizate, oxihidroxiapatita/ α -TCP/ β -TCP s-a comportat mai bine, decât celelalte [69].

Porter a făcut o comparație între un strat acoperit cu HA, cu cristalinitatea de $70\% \pm 5\%$ și o acoperire recoaptă cu o cristalinitate de $92\% \pm 1\%$. Pe suprafața acoperirilor care nu au fost recoapte, s-a observat precipitarea de apatită biologică, după numai 3 ore. Acest tip de creșteri nu au fost remarcate în apropierea acoperirilor recoapte, până la un punct, timp de 10 zile.

Comportarea termică

Procesul de pulverizare cu plasmă presupune temperaturi ridicate, temperatura flăcării fiind de 16000°C , depinzând de aplicațiile implicate. Atunci când particulele de pulbere de HA sunt depuse la temperaturi ridicate, are loc o

descompunere, precum și schimbarea conținutului de faze în fiecare particulă. Acest lucru conduce la obținerea de acoperiri cu HA, care prezintă o structură cristalină, cu compoziție de faze și morfologie, diferită pulberii inițiale. Modificările, care intervin în flacără în timpul pulverizării cu plasmă, trebuie bine cunoscute pentru a putea obține acoperirile cu compoziția dorită [61, 48].

Procesele implicate în descompunerea termică a HA

Este unanim acceptat faptul că încălzirea HA duce la apariția a trei procese după cum urmează [46]:

- Evaporarea apei
- Deshidratarea
- Descompunerea

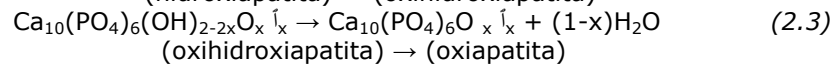
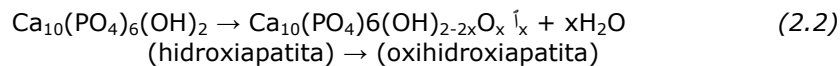
Evaporarea apei

Hidroxiapatita absoarbe ușor apa, care poate fi prezentă atât pe suprafața pulberii, cât și în pori. Când HA este încălzită la temperaturi scăzute, prima modificare care apare, este că apa absorbită începe să se evapore.

Deshidratarea

Apa este prezentă ca parte a structurii de rețea a hidroxiapatitei. La temperaturi mai ridicate se produce deshidratarea, deoarece HA își pierde treptat hidroxilul (OH⁻).

Reacția de deshidratare are loc în două etape conform ecuațiilor [35, 98, 139]:

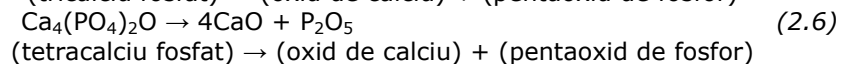
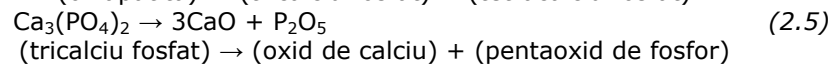
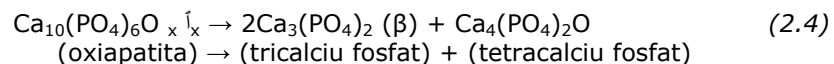


, unde \uparrow este o vacanță și $x < 1$

Primul pas presupune formarea unui produs cunoscut sub denumirea de oxihidroxiapatită (OHA). Mai mult, deshidratarea duce la formarea de oxiapatită. De menționat că oxihidroxiapatita și oxiapatita se transformă foarte ușor în hidroxiapatită în prezența apei [48, 52].

Descompunerea

Pentru temperaturi sub un anumit punct critic, HA își păstrează structura cristalină în timpul deshidratării. Cu toate acestea, odată ce punctul critic este depășit are loc deshidratarea completă și ireversibilă. Descompunerea HA duce la formarea fazelor de fosfați de calciu, precum β-TCP, TTCP. Reacțiile implicate în descompunere sunt prezente în ecuațiile [46 - 50, 82, 98]:



Stoichiometria pulberii de HA și presiunea parțială a apei în atmosfera din jur pot avea efecte asupra fazei, atunci când pulberea este încălzită. Consecințele modificării acestor factori au fost investigate în numeroase studii [70, 98].

Efectul stoichiometriei asupra stabilității termice a pulberii de HA a fost demonstrat de către Fang [46] din experimente, în care pulberea de HA cu raportul Ca/P de 1,52 la 1,67 sau 1,68 au fost încălzite la 1100°C. Rezultatele obținute arată

că pulberea cu raportul Ca/P de 1,52 se descompune în TCP, cea cu raportul Ca/P de 1,67 se descompune în TCP și HA, iar pulberea de HA cu raportul 1,68 nu se descompune. Acest lucru demonstrează faptul că stoichiometria este unul din factorii cheie care controlează stabilitatea termică a HA.

Diagramele de fază prezentate în figura 2.23, respectiv 2.24 descriu comportamentul termic al sistemului CaO-P₂O₅ la temperaturi ridicate, în medii, atât cu prezența vaporilor de apă, cât și fără [48].

În figura 2.23 este prezentată diagrama de faze a sistemului CaO-P₂O₅ fără prezența apei. Din diagramă se poate observa că HA nu este stabilă în aceste condiții, ci diverși alți compuși de calciu, precum tetracalcium fosfat (C₄P), tricalcium fosfat (C₃P), monetita (C₂P) și amestecuri de oxid de calciu (CaO) și tetracalcium fosfat (C₄P).

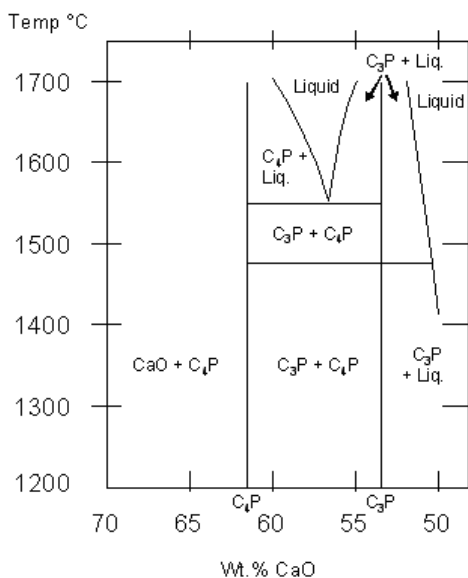


Figura 2.23 Diagrama de fază pentru sistemul CaO-P₂O₅ la temperaturi ridicate, în lipsa apei [46]

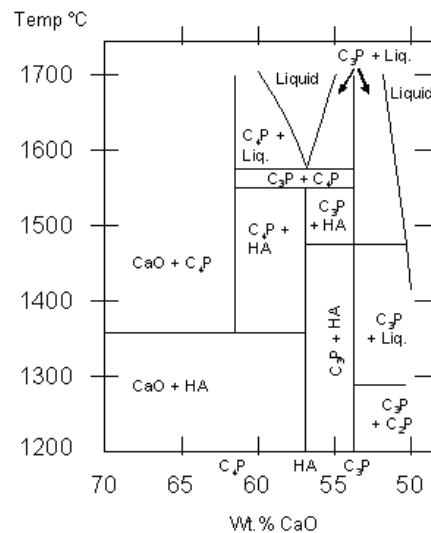


Figura 2.24 Diagrama de fază pentru sistemul CaO-P₂O₅ la temperaturi ridicate, în prezența vaporilor de apă având presiunea H₂O = 500 mmHg [46]

În figura 2.24 este prezentată diagrama de fază a sistemului CaO-P₂O₅ în prezența apei (presiunea apei 500 mmHg). În aceste condiții se poate observa faptul că HA este stabilă până la o temperatură maximă de 1550°C. Dacă raportul Ca/P nu este exact 10/6, alți fosfați de calciu sunt stabili la această temperatură, precum CaO și C₄P. Diagrama ilustrează totodată importanța factorilor, precum prezența apei și a raportului Ca/P în determinarea fazelor stabile.

Pentru a evita deshidratarea și descompunerea HA, în timpul procesului de pulverizare termică în plasmă este necesară utilizarea unei pulberi de HA stabile stoichiometric și cu un grad ridicat de cristalinitate. Condițiile de mediu pot avea un efect important asupra procesului și trebuie atent controlate. Pulverizarea într-o

atmosferă, care conține vapori de apă ar putea fi, de asemenea, benefică în controlul stabilității HA în timpul pulverizării.

Efectul temperaturii asupra HA

Deși cercetătorii au o opinie comună cu privire la procesele, care au loc în timpul descompunerii HA, este greu de precizat temperatura, la care au loc aceste reacții. Acest lucru se datorează faptului că reacțiile nu apar imediat, ci într-un interval larg de temperaturi, care depinde de o serie de factori, atât legați de mediul înconjurător, cât și de compoziția hidroxiapatitei.

Din literatura de specialitate se cunoaște faptul că evaporarea apei din HA apare într-un interval de temperatură cuprins între 25-600°C [46].

Reacțiile, care apar la diferite temperaturi, pornind de la temperatura camerei până la 1730°C, sunt prezentate în tabelul 2.8.

Tabelul 2.8 Efectul temperaturii asupra hidroxiapatitei [46]

| Temperatura | Reacții |
|---------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| 25 – 600°C | Evaporarea apei absorbite |
| 600 – 800°C | Decarburarea |
| 800 – 900°C | Dehidroxilarea HA, formând oxipatita parțial dehidroxilată (OHA) respectiv oxipatita complet dehidroxilată (OA) |
| 1050 – 1400°C | HA se descompune pentru a forma β -TCP și TTCP |
| < 1120°C | β -TCP este stabilă |
| 1120 -1470°C | β -TCP se transformă în α -TCP |
| 1550°C | Temperatura de topire a HA |
| 1630°C | Temperatura de topire a TTCP, rămânând CaO |
| 1730°C | Temperatura de topire a TCP |

Proprietățile biologice și comportarea "in vivo" și "in vitro" a implanturilor

Cele mai importante diferențe între bioceramicele active și celelalte tipuri de materiale folosite pentru realizarea implanturilor sunt: includerea în procesele metabolice ale organismului; adaptarea, fie de suprafață, fie a întregului material la biomediu; integrarea unui implant bioactiv în țesutul osos la nivel molecular sau înlocuirea completă a unei bioceramici resorbabile de către țesuturile osoase sănătoase [23, 83].

Toate procesele sunt legate de efectul organismului asupra implantului. Cu toate acestea, un alt aspect important este efectul implantului asupra organismului [23, 81]. De exemplu, folosirea de implanturi osoase, chiar și după ce acestea au fost tratate în diferite moduri, provoacă reacții imune, negative, în organism, ceea ce limitează aplicarea de astfel de implanturi [26, 40].

În această privință este util să ne îndreptăm atenția asupra proprietăților biologice ale implanturilor bioceramice, în special asupra fosfaților de calciu, care în decursul timpului pot fi resorbiți complet.

Interacțiunea implanturilor cu țesuturile înconjurătoare

Interacțiunea între un implant și țesuturile înconjurătoare este un proces dinamic. Apa, ionii dizolvați, biomoleculele și celulele înconjoară suprafața implantului, la câteva secunde după implantare. Nici un material străin plasat într-un organism viu nu este complet compatibil, numai substanțele, care sunt generate de către organism pot fi pe deplin acceptate, în timp ce alte substanțe care sunt recunoscute de organism drept străine inițiază anumite răspunsuri [23, 25].

Reacțiile care apar la interfața biomaterial/țesut sunt dependente de modificările, care apar în timp, în caracteristicile de suprafață ale biomaterialelor, cât și în țesuturile din imediata apropiere.

În scopul dezvoltării de noi biomateriale se impune să se cunoască și să se înțeleagă răspunsurile „in vivo”.

Biomaterialele și bioceramicele reacționează chimic cu mediul înconjurător, și în mod ideal nu induc modificări sau reacții nedorite în țesuturile învecinate sau la distanță.

În general, organismul poate trata implantul ca pe un material biotoxic (sau bioincompatibil), bioinert (sau biostabil), biotolerant (sau biocompatibil), bioactiv sau bioresorbabil.

Materialele biotoxice (aliaje care conțin cadmiu, vanadiu, plumb și alte elemente toxice) dacă depășesc concentrațiile suportate de către organism, pot declanșa formarea de reacții adverse, care pot cauza alergii, inflamații sau chiar septicemii asociate cu consecințe grave asupra sănătății organismului. Pot fi cauza modificărilor patologice, atrofierilor, precum și respingerii de către țesutul bun al materialului, ca urmare a proceselor chimice și biologice [23, 26].

Materialele bioinerte (de exemplu zirconia, alumina, titanul) și materialele biotolerante (de exemplu polimetilmetacrilat, titanul și aliajele Co-Cr) nu eliberează elemente toxice, dar nu interacționează pozitiv cu țesuturile vii. Ele provoacă un răspuns fiziologic, formând o capsulă fibroasă, realizând astfel izolarea materialelor de organism. În astfel de cazuri, grosimea stratului de țesut fibros de separare a materialului de alte țesuturi ale organismului poate servi ca o măsură bioinertă [23, 25].

În general, ambele fenomene: bioactivitatea și bioresorbabilitatea sunt bune exemple de reactivitate chimică, iar fosfații de calciu se încadrează în aceste două categorii de bioceramice [23, 26].

O caracteristică comună a materialelor oxidice cu proprietăți bioactive este modificarea reactivității suprafeței lor, imediat după implantare. La suprafață se formează un strat de hidroxiapatită carbonată (HAC), biologic activă, care formează o interfață de legătură cu țesutul osos.

Un material bioresorbabil se va dizolva în timp și permite creșterea de țesut osos pe suprafața neregulată a implantului. Funcțiile materialelor bioresorbabile sunt de a participa la procesele dinamice de formare și de resorbție, care apar în țesuturile osoase.

Interesantă este distincția dintre bioactive și bioresorbabile, care pot fi asociate doar din punct de vedere al factorului structural.

De exemplu, bioceramicele realizate din hidroxiapatită neporoasă, densă, cu cristalinitate ridicată se comportă ca și un material bioinert și se păstrează în organism între 5-7 ani, fără modificări notabile, în timp ce un material bioceramic extrem de poros cu aceeași compoziție poate fi resorbit pe parcursul unui an.

Un concept recent subliniază faptul că materialele bioactive și bioresorbabile sunt convergente: astfel materialele bioactive sunt bioresorbabile, în timp ce materialele bioresorbabile sunt bioactive.

Deși în urma experimentelor „in vivo” s-a observat că după implantarea bioceramicele de fosfați de calciu au apărut reacții inflamatoare, concluzia generală privind utilizarea bioceramicele de fosfați de calciu având raportul Ca/P de la 1,0 la 1,7 este că toate tipurile de implanturi bioceramice cu diverse porozități, structuri, sub formă de pulberi sau granule sunt non-toxice și nu induc reacții inflamatoare sau de corp străin. Răspunsurile biologice la implanturile din fosfați de calciu urmează o evoluție similară observată în vindecarea unei fracturi. Aceasta include

formarea unui hematom, inflamație, neovascularizare, resorbție osteoclastă și formarea de os nou. Reacțiile inflamatoare menționate anterior au fost de fapt cauza altor motive. De exemplu, o rată ridicată de inflamație a avut loc atunci când s-a folosit hidroxiapatită poroasă. Un alt motiv pentru producerea inflamației de către hidroxiapatită poroasă ar putea fi și micro-mișcările implantului, ceea ce poate conduce la perturbarea simultană a unui număr mare de micro-vase, care cresc în porii bioceramicelor. Acest lucru produce imediat o reacție inflamatoare [23, 25, 26].

Osteoinducția

Bioceramicile sintetice nu posedă proprietăți osteogenice și nici osteoinductive [1]. Când se atașează un material bioceramic într-un țesut osos sănătos, se produce un osteoid pe suprafața bioceramicii, în absența unui țesut moale la interfață. În consecință, osteoidul se mineralizează și rezultă un nou țesut osos.

Cu toate acestea, mai multe studii au arătat că anumite tipuri de fosfați de calciu prezintă proprietăți osteoinductive.

În plus, implantarea în laborator de materiale bioceramice β -TCP poroase a dus la formarea de noi țesuturi osoase în țesuturile moi de câine, în timp ce în cazul materialelor bioceramice α -TCP nu s-a observat formare de țesut osos [22, 23].

Implanturile de titan acoperite cu un strat microporos de OCP (octacalcium fosfat) induc formarea de țesut osos, în timp ce un strat neted de apatită carbonată pe același implant nu a fost capabilă să inducă formare osoasă.

Creșterea microporozității poate influența formarea de țesut osos direct sau indirect. În primul rând, o microporozitate crescută este direct legată de modificările în topografia de suprafață, adică crește rugozitatea suprafeței conducând la creșterea suprafeței de contact dintre implant și țesutul osos. În al doilea rând, o creștere a microporozității înseamnă indirect o suprafață mai mare, care este expusă la fluidele din organism, conducând la creșterea fenomenului de dizolvare/precipitare comparativ cu suprafețele care nu sunt poroase.

În toate cazurile osteoinductive s-au observat structuri poroase sau structuri ce prezintă suprafețe concave bine definite. Mai mult, formarea de țesut osos nu a fost observată la periferia implanturilor, ci în interiorul porilor sau concavităților.

Foarte important este faptul că suprafețele rugoase permit repartizarea asimetrică a celulelor stem osteoblaste, ceea ce ajută procesul de osteoinducție.

Biodegradarea

La scurt timp după implantare, procesul de vindecare este inițiat de modificările compoziționale ale biofluidelor din jurul implantului și de absorbția biomoleculilor [23].

După aceasta, diferite tipuri de celule ajung pe suprafața bioceramicelor, iar stratul absorbit dictează răspunsul celulelor. Astfel începe biodegradarea bioceramicelor. Acest proces poate să apară prin dizolvarea fizico-chimică cu posibilitatea transformării fazelor sau datorită activității celulare (bioresorbție) sau prin combinarea celor două procese.

Dizolvarea este un proces fizico-chimic care este controlat de anumiți factori printre care se amintesc: solubilitatea matricii implantului, suprafața de contact, aciditatea locală și temperatura [17, 23].

Cu puține excepții, viteza de dizolvare a fosfaților de calciu este invers proporțională cu raportul Ca/P, cu puritatea fazelor, respectiv, cu cristalinitatea și direct proporțională cu porozitatea suprafeței. Transformările fazelor au loc datorită faptului că acestea sunt instabile în medii apoase, în condiții fiziologice.

Bioresorbția este un proces biologic mediat de celule (în principal de osteoclaste) ce depinde de răspunsul celulelor. Biodegradarea fosfaților de calciu este o combinație de diferite procese ce apar pe rând sau simultan.

De obicei biodegradarea bioceramicelor de fosfat de calciu „in vitro” este evaluată prin introducerea materialului într-un mediu ușor acid ($\text{pH} \sim 5$) și monitorizarea ionilor de Ca^{2+} eliberați în timp.

Bioactivitatea

Materialele bioactive interacționează cu osul aflat în vecinătatea lor formând o legătură chimică cu țesutul osos. Fenomenul de bioactivitate este determinat atât de factorii chimici (faze cristaline și structuri moleculare ale biomaterialelor) cât și de factori fizici cum ar fi rugozitatea și porozitatea. În momentul de față, se menționează că osul nou format se leagă direct de biomaterial, prin intermediul unui strat ce se precipită la interfața os-biomaterial [17, 22, 23].

Există puține studii, în care mecanismul bioactivității fosfaților de calciu este descris. De exemplu, au fost studiate modificările chimice, care au avut loc după expunerea unei hidroxiapatite sintetice, atât „in vivo” cât și „in vitro”. În acest studiu o cantitate mică de hidroxiapatită a fost absorbită prin fagocitoză, iar partea cea mai mare, care a rămas, s-a comportat ca un centru din care s-au dezvoltat nuclee noi, fapt evidențiat de apariția unui mineral nou format. În timpul testelor „in vivo” s-a observat că asocierea activității celulare cu un mediu acid a dus la dizolvarea parțială a fosfaților de calciu, ducând la eliberarea de ioni de Ca^{2+} și de fosfați de calciu. Ionii eliberați au condus la creșterea gradului de suprasaturare locală a fluidelor biologice înconjurătoare, respectiv la precipitarea nanocristalelor de apatită biologică, încorporarea simultană a diferiților ioni prezenți în fluidul biologic. Aceste nanocristale au interacționat cu componentele bioorganice (proteinele) din organism, figura 2.25.

Un alt studiu important s-a realizat cu privire la formarea precipitatelor de fosfați de calciu, pe diferite suprafețe ceramice (atât în mediu SBF, cât și în țesut muscular de iepure). Bioceramicile utilizate au fost solide, poroase, sinterizate incluzând biosticla, vitro-ceramică, α -TCP, β -TCP și hidroxiapatită. În cadrul acestui studiu s-a determinat care este capacitatea acestor bioceramice de a produce precipitarea de fosfați de calciu. S-a ajuns la următoarele concluzii [22, 23]:

- a) S-a constatat că s-a format octafosfat de calciu (OCP) în toate tipurile de suprafețe bioceramice atât „in vitro” cât și „in vivo”, cu excepția cazului β -TCP;
- b) Formarea apatitei nu s-a produs pe fiecare tip de suprafață bioceramică;
- c) Precipitarea fosfaților de calciu pe suprafețe bioceramice a fost mai dificilă „in vivo” decât „in vitro”;
- d) Diferențele de precipitare de fosfați de calciu pe suprafețele bioceramice au fost mai puțin sesizabile „in vitro” decât „in vivo”;
- e) Bioceramicile β -TCP au arătat o abilitate mai scăzută de precipitare a OCP atât „in vivo” cât și „in vitro” (figura 2.25).

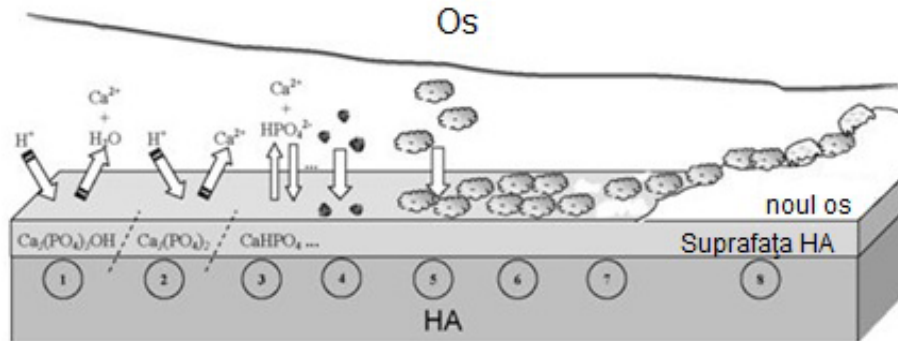


Figura 2.25. Diagramă reprezentând fenomenele care au loc la suprafața stratului de HA după implantare: 1) începutul implantării, în care începe solubilizarea suprafeței acoperite de HA; 2) continuarea solubilizării suprafeței acoperite de HA; 3) se ajunge la echilibrul între soluția fiziologică și stratul de HA; 4) absorbția proteinelor și/sau componentelor bio-organici; 5) adeviziunea celulară; 6) proliferarea celulelor; 7) începutul formării unui nou os; 8) formarea noului os [23].

Se apreciază că sunt necesare studii mai aprofundate, pentru a identifica mecanismele care au loc în timpul implantării din punct de vedere al bioactivității.

Răspunsul celular

Fixarea unui implant în corpul uman este un proces dinamic în cadrul căruia se remodelează zona de interfață dintre implant și țesutul viu la toate nivelele dimensionale, începând de la nivel molecular, trecând la celulă și țesut, precum și la toate intervalele de timp, începând din momentul implantării, până la un interval de câțiva ani după implantare [23].

Imediat după implantare, în apropierea suprafeței implantului, apare o zonă de biofluide. Cu timpul, proteinele vor fi absorbite la suprafața bioceramică favorizând astfel osteoinducția, prin intermediul dezvoltării celulare. O parte din celule se vor transforma în celule osoase, având loc apoi revascularizarea și în final închiderea zonelor rămase libere. În cazurile ideale se va forma o legătură puternică între implant și țesutul înconjurător.

Celulele osteoblaste crescute pe straturile bioceramice de hidroxiapatită sunt în general dificil de distins, de pe suprafața hidroxiapatitei, după aproximativ 2 ore de incubație.

Osteoblastele crescute pe un strat de hidroxiapatită poros prezintă o adeviziune mai mare, o diferențiere mai bună și o rată de dizolvare redusă în comparație cu straturile neporoase.

Dimensiunile, extinderea și interconectarea porilor în bioceramice influențează creșterea oaselor și formarea vaselor de sânge și a rețelilor de canalicule. S-a estimat că o dimensiune a porilor de minim 50 μm favorizează formarea vaselor de sânge, iar porii de aproximativ 200 μm duc la creșterea țesutului osos.

2.2.3 Materiale polimerice

Polimerii sunt substanțe compuse din molecule cu masă moleculară mare, formate dintr-un număr mare de molecule mici identice, numite monomeri, legate prin legături covalente. Acestea fac parte din familia de macromolecule și reprezintă cea mai mare clasă de biomateriale [17, 89].

Polimerii pot fi obținuți, fie din surse naturale, fie din surse organice sintetice. În tabelul 2.9 sunt prezentate diferite tipuri de polimeri și aplicațiile acestora.

Tabelul 2.9 Exemple de polimeri utilizați ca biomateriale [89]

| Aplicații | Polimeri |
|----------------------------------|---------------------------------------|
| articulații genunchi, șold, umăr | Polietilenă de înaltă densitate |
| articulații degete | silicon |
| tuburi traheale | silicon, nailon, acrilice |
| stimulator cardiac | acetal, polietilenă, poliuretan |
| vase de sânge | poliester, PVC, politetrafluoretilenă |
| segmente gastro-intestinale | nailon, PVC, silicon |
| proteze faciale | poliuretan, PVC |

În figura 2.26 sunt ilustrate câteva exemple de implanturi realizate din polimeri.

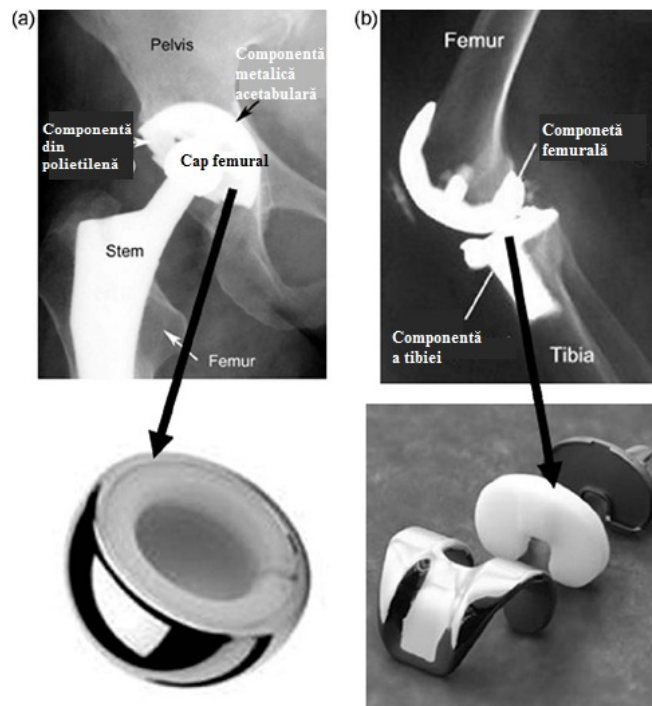


Figura 2.26 Aplicații ale polietilenei: a) articulație de șold; b) articulație genunchi [89]

Principalele avantaje, care le recomandă a fi utilizate, sunt [89]:

- se pot utiliza pentru realizarea de forme complexe;
- prezintă o gamă largă de compoziții și proprietăți fizice;
- prezintă bune proprietăți antifricțiune și anticoagulante (de aceea se folosesc în suprafețe de articulație cu frecare scăzută);
- au stabilitate și elasticitate bună (de aceea se folosesc pentru tendoane și ligament);
- sunt bioabsorbabile și biodegradabile.

Polimerii prezintă și o serie de dezavantaje precum [89]:

- riscul apariției reacției de respingere;
- absorbția cu ușurință a apei și biomoleculelor din împrejurimi și astfel apar modificări în structura suprafețelor;
- se descompun la temperatura ambiantă;
- sunt dificil de sterilizat;
- pot fi supuse uzării mecanice și desprinderii fiind materiale moi.

2.2.4 Biocompozite

Un compozit este alcătuit din două sau mai multe materiale, fiecare cu proprietățile fizice sau chimice distincte. Acestea au fost concepute pentru a avea cea mai bună combinație de caracteristici ale fiecărui component în parte. Biocompatibilitatea este cea mai importantă caracteristică a compozitelor [17, 42, 89].

Există trei tipuri diferite de compozite biomedicale, în funcție de materialul matricei [93]:

- compozite cu matrice polimerică, HA/HDPE;
- compozite cu matrice metalică, HA/Ti, HA/Ti-6Al-4V;
- compozite cu matrice ceramică, oțel inoxidabil/HA, sticlă/HA.

Se pot defini următoarele tipuri de compozite biomedicale, având în vedere bioactivitatea acestora:

- compozite bioinerte;
- compozite bioactive;
- compozite bioabsorbabile.

Factorii, care influențează performanța materialelor biocompozite, sunt:

- forma, mărimea și distribuția armării;
- proprietățile armării și volumul pe care-l ocupă;
- bioactivitatea armării;
- proprietățile matricii, precum greutatea moleculară și granulația.

Biocompozitele se utilizează pentru a construi discuri intervertebrale, plăcuțe de fixare și tije subțiri cu rigiditate controlată și proteze totale de șold.

2.2.5 Materiale naturale

Polimerii naturali, cum ar fi colagenul și glicozaminogliconul sunt materialele cele mai frecvent utilizate pentru aplicațiile clinice [89].

Colagenul este o proteină fibroasă, care conectează și susține alte țesuturi ale corpului cum ar fi pielea, oasele, tendoanele, mușchii și cartilagiile.

Glicozaminogliconul apare pe suprafața celulelor sau în matricea extracelulară.

Printre caracteristicile biomaterialelor naturale se numără:

- sunt acceptate de către mediul biologic și prin urmare sunt ideale din punct de vedere metabolic deoarece sunt similare cu substanțele macromoleculare;
- pot fi evitate problemele legate de toxicitate, inflamație cronică, respingere, ce apar cel mai adesea la materialele sintetice;
- sunt biodegradabile, și prin urmare pot fi utilizate pentru aplicații, unde se dorește a se oferi o funcție specifică pentru o perioadă temporară.

2.3 Concluzii

Pentru fabricarea bioimplanturilor și biodispozitivelor se folosesc diverse clase de materiale pentru diferite componente ale corpului uman, precum: materiale metalice, polimeri, ceramice, compozite, materiale naturale, considerate materiale moderne destinate implanturilor.

Din categoria materialelor metalice:

- oțelul inoxidabil austenitic 316 L este cel mai des utilizat pentru realizarea aplicațiilor medicale;
- dintre aliajele pe bază de Co-Cr, cel mai des utilizat pentru realizarea implanturilor distingem: Co-Cr-Mo (ASTM F75), Co-Cr-Mo (ASTM F799), Co-Cr-W-Ni (ASTM F90) și Co-Ni-Cr-Mo-Ti (ASTM F562);
- titanul comercial pur este selectat pentru aplicații în care rezistența la coroziune este de primă importanță față de proprietățile mecanice, care sunt mai puțin importante;
- aliajul *Ti-6Al-4V* (ASTM F136); acest aliaj prezintă interes pentru realizarea implanturilor portante, datorită proprietăților sale mecanice superioare (rezistență la tracțiune, rezistență la oboseală) stabilitatea chimică (rezistență la coroziune ridicată) și biocompatibilitatea ridicată „in vivo”;
- nitinolul datorită proprietăților sale extraordinare este metalul cel mai apropiat din punct de vedere al proprietăților mecanice de materialele biologice și determină accelerarea creșterii osoase, o adeziune îmbunătățită la țesuturile înconjurătoare, regenerarea celulară rapidă, accelerarea procesului de vindecare a fracturilor osoase, precum și reducerea timpului de vindecare a persoanei căreia i s-a aplicat implantul.

Din categoria materialelor ceramice:

- alumina - material biocompatibil, ca urmare este utilizat pentru realizarea implanturilor ortopedice, precum și în stomatologie;
- zirconia - material bioinert, foarte rezistent, este mult utilizat în aplicațiile medicale datorită proprietăților sale excepționale, precum rezistența mare la îndoire și duritate;
- biosticlele odată implantate în organism pot reacționa cu ușurință cu fluidele biologice și pot forma legături tenace cu țesuturile dure și moi prin intermediul activității celulare;
- dintre toate formele de fosfat de calciu, *hidroxiapatita* prezintă cel mai mare interes, deoarece are o structură apropiată de cea a fosfatului de calciu prezent în oase.

Materialele polimerice prezintă o serie de avantaje, care le recomandă a fi utilizate: se pot utiliza pentru realizarea de forme complexe, prezintă o gamă largă de compoziții și proprietăți fizice, prezintă bune proprietăți antifricțiune și anticoagulante (de aceea se folosesc în suprafețe de articulație cu frecare scăzută), au stabilitate și elasticitate bună (de aceea se folosesc pentru tendoane și ligament), sunt bioabsorbabile și biodegradabile.

Materialele compozite au fost concepute pentru a avea cea mai bună combinație de caracteristici ale fiecărui component în parte, biocompatibilitatea este cea mai importantă caracteristică a compozitelor.

Polimerii naturali, cum ar fi colagenul și glicozaminogliconul sunt materialele cele mai frecvent utilizate pentru aplicațiile clinice. Sunt acceptate de către mediul biologic și prin urmare sunt ideale din punct de vedere metabolic, deoarece sunt similare cu substanțele macromoleculare. Pot fi evitate problemele legate de toxicitate, inflamație cronică, respingere, ce apar cel mai adesea la materialele sintetice. Sunt biodegradabile, și prin urmare pot fi utilizate pentru aplicații, unde se dorește a se oferi o funcție specifică pentru o perioadă temporară.

CAPITOLUL 3

CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBȚINEREA DE STRATURI BIOCOMPATIBILE DE HIDROXIAPATITĂ PRIN PULVERIZARE TERMICĂ ÎN JET DE PLASMĂ

Cercetările teoretice și experimentale asupra obținerii (echipamentul folosit, parametrii procesului) și caracterizării (rugozitate, grosime de strat, microstructură, difracție cu raze X, test „in vitro”) straturilor biocompatibile de HA depuse prin pulverizare termică în jet de plasmă sunt abordate în cele ce urmează [6, 7].

3.1 Generalități. Principiul metodei de pulverizare termică cu jet de plasmă

Pulverizarea termică, conform SR EN 657:1994 cuprinde toate procedeele în care materialele de adaos pentru pulverizare sunt aduse în stare plastică, în interiorul sau în exteriorul aparatelor de pulverizare (pistol sau arzător) și apoi sunt pulverizate pe suprafața materialului de bază, care nu trebuie să ajungă în stare topită [3, 131]. Prezentarea schematică a procedeelelor de pulverizare termică este redată în figura 3.1.

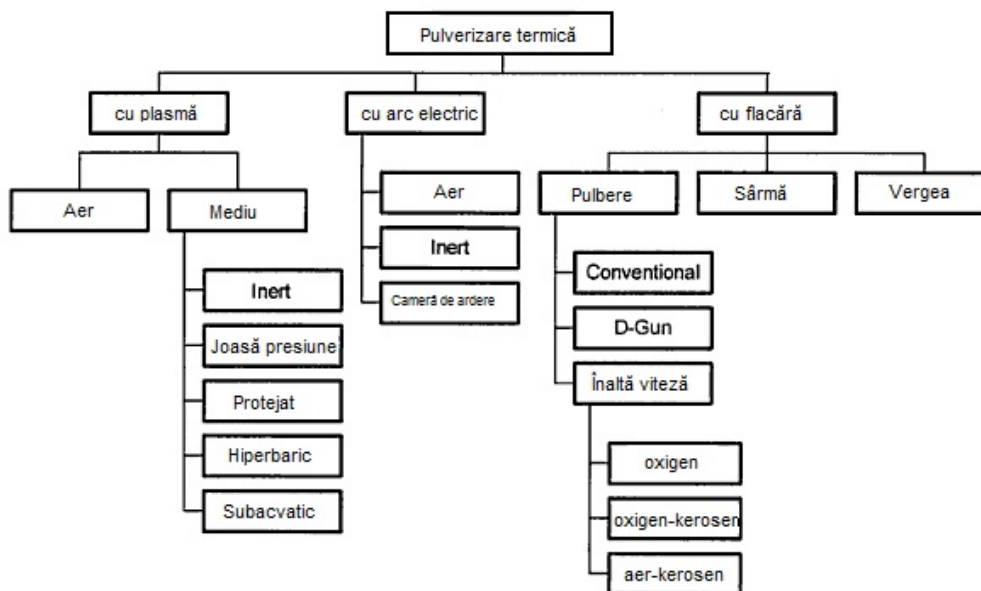


Figura 3.1 Clasificarea procedeelelor de pulverizare termică [131]

Toate procedeele de pulverizare termică au la bază același principiu, constând în încălzirea materialului ce urmează a fi depus (ce poate fi sub formă de pulbere sau sârmă) accelerarea acestuia și proiectarea particulelor pe suprafața substratului. Particulele vor fi deformate și apoi se vor ancora de substrat. Ancorarea particulelor de substrat se poate face fie mecanic, fie metalurgic. Etapele pulverizării termice pot fi observate în figura 3.2 [123].

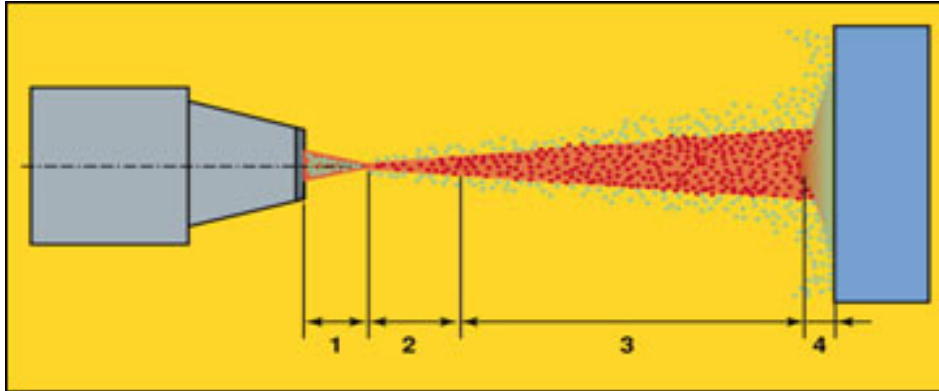


Figura 3.2 Etapele procesului de pulverizare termică: 1. fuziune; 2. atomizare și accelerare; 3. controlul temperaturii și vitezei; 4. obținerea stratului [123]

În timpul pulverizării particulele parcurg traseul prezentat în figura 3.3. Într-o primă fază se produce topirea și transportul particulelor către substrat cu ajutorul gazului purtător (1). În etapa a doua are loc impactul acestora cu suprafața (2), iar apoi transferul termic de la particule către substrat (3). Etapa următoare include atât solidificarea particulelor cât și contracția acestora datorată răcirii. În cadrul acestor patru etape are loc formarea propriu-zisă a stratului. Pentru a se realiza adeziunea acestuia este necesară obținerea unei legături mecanice (5), respectiv a fuziunii locale (6) [123].

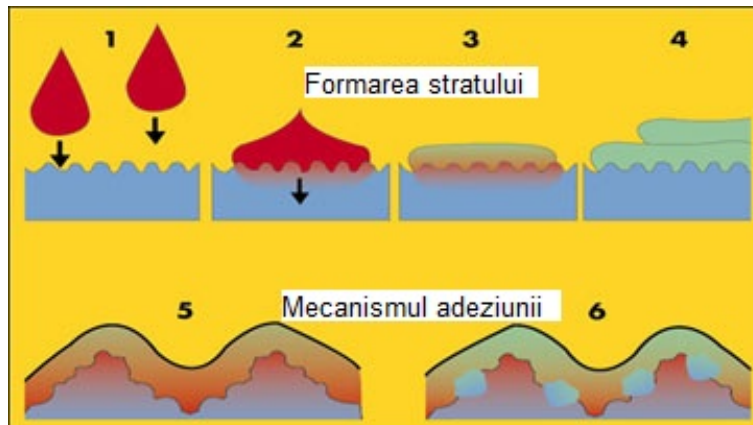


Figura 3.3 Traseul particulelor în timpul pulverizării termice [123]

Pentru pulverizarea cu plasmă energia termică necesară în timpul procesului este furnizată de un jet de plasmă de energie ridicată, ce se formează în interiorul

pistolului de pulverizare (figura 3.4). Pistoletul pentru pulverizare cu plasmă conține un electrod de wolfram (catod) și o duză de cupru (anod), răcite în permanență cu apă. Pentru amorsarea arcului, catodul este alimentat în curent continuu. Gazul plasmagen (argon, azot, hidrogen, heliu) este ionizat datorită unei descărcări înalte de tensiune, atinge o temperatură ridicată și disociază, formând plasma [48, 85]. Aceasta părăsește duza sub forma unei flăcări neutre, degajând o cantitate ridicată de energie termică. Temperaturile din timpul procesului ating în mod uzual 15000°C, făcând astfel posibilă pulverizarea materialelor cu temperaturi de topire ridicate, cum ar fi metalele refractare de tipul wolframului sau ceramicile ca zirconiu. Vitezele la care se desfășoară pulverizarea cu plasmă ating uzual 200-300 m/s.

În mod obișnuit pulberea se introduce în jetul de plasmă, prin intermediul unui gaz transportor, în direcție radială. Prin suprapunerea vitezei radiale a pulberii cu viteza axială a jetului de plasmă și datorită gradientilor mari de viteză, particulele de pulbere au traiectorii diferite, care depind și de granulația (densitatea și configurația geometrică) pulberii [85].

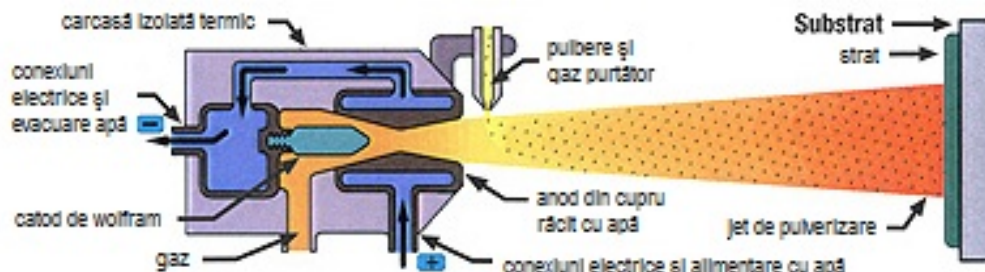


Figura 3.4 Schema metodei de pulverizare cu plasmă [116]

La parcurgerea câmpului termic al jetului de plasmă, caracterizat prin gradienti mari de temperatură, particulele de pulbere ajung la un grad diferit de topire. La ieșirea din ajutorul de plasmă pulberea are o distribuție sub formă de con, având un anumit unghi de înclinare față de axa jetului (figura 3.5).

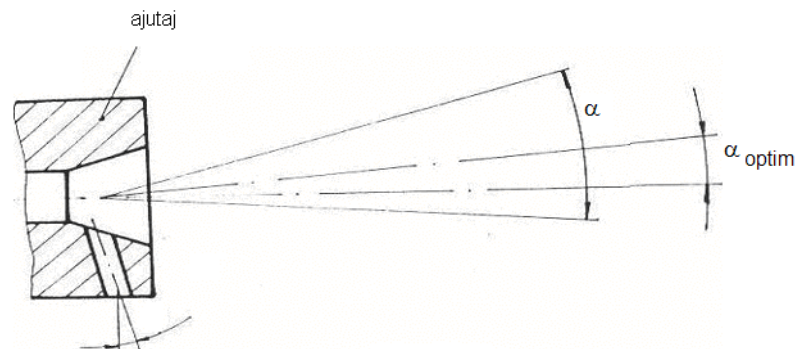


Figura 3.5 Forma jetului de plasmă [85]

Unghiul de înclinare a conului particulelor față de axa jetului de plasmă depinde de viteza inițială a pulberii, dar și de caracteristicile pulberii (granulație, greutate specifică, formă și de unghiul sub care se face admisia în jet). Cu cât unghiul de înclinare „ α ” este mai mare, cu atât randamentul pulverizării și calitatea stratului obținut scade, datorită faptului că particulele ajung pe suprafața de

prelucrat mai rece și nu aderă. Din acest punct de vedere, cele mai bune rezultate s-ar obține dacă admisia pulberii se face axial, caz în care se poate obține un unghi optim de înclinare a jetului de plasmă (α_{optim}). Viteza particulelor, la părăsirea ajutorului generatorului de plasmă este foarte diferită, fiind în strânsă dependență cu dimensiunea (granulația) acestora. Cercetările efectuate în acest sens au arătat că viteza particulelor este maximă la o anumită distanță față de orificiul de ieșire a ajutorului, după care se observă o scădere bruscă, frânarea fiind cu atât mai intensă cu cât granulația particulelor este mai mică.

Mecanismul trecerii căldurii între jetul de plasmă și pulbere este puțin cunoscut, iar cercetările efectuate au evidențiat ca posibilități de transmitere două căi:

- Principalul mod de transmitere a căldurii se realizează prin recombinarea ionilor gazului plasmagen pe suprafața granulelor de pulbere. Această reacție are loc cu punerea în libertate a energiei absorbite la ionizare. În cazul gazelor biatomice se eliberează și energia de disociere a moleculelor de gaz. Rezultă că transmiterea căldurii pe această cale este mult mai intensă, dacă materialul de adaos se comportă ca un catalizator al reacției de recombinație.

- Altă posibilitate de transmitere a căldurii, între jetul de plasmă și pulbere este conducția termică. Cum însă timpul de expunere în jet a particulei este foarte mic (de ordinul milisecundelor) transferul de căldură pe seama conducției este substanțial mai mic.

Unele materiale (de ex. SiO_2), deși au o temperatură de topire relativ scăzută (1713°C), atingerea acestei valori este greu de realizat deoarece încălzirea lor în jetul de plasmă este îngreunată de faptul că ele nu au proprietăți catalitice, iar coeficientul de conductivitate termică este de asemenea foarte redus ($0,003 \text{ Cal/cm s grad}$).

În timpul parcurgerii jetului de plasmă au loc unele transformări fizice și chimice care favorizează sau împiedică procesul de pulverizare termică [46, 48, 52].

Materialele care sublimează nu pot fi depuse prin pulverizare termică. Datorită absorbției masive de căldură răcirea lor între generator și piesă este foarte intensă și particulele pulverizate nu mai aderă pe suprafața pieselor.

Unii oxizi disociază și produc componente volatile, fapt ce face imposibilă pulverizarea lor cu gaze plasmagene uzuale. Este cazul MgO , iar pentru eliminarea acestei deficiențe se adaugă o cantitate de oxigen care favorizează reacția inversă.

În cazul pulverizării cu ZrO_2 utilizând argonul ca și gaz plasmagen se remarcă un fenomen de reducere parțială a acestuia. Remedierea se obține tot prin adăugarea unei cantități de oxigen.

Spre deosebire de aceste cazuri, unde un adaos de oxigen este benefic, în cazul pulverizării termice a altor materiale averse de oxigen se iau măsuri pentru a împiedica procesul de oxidare. În aceste situații, folosirea argonului nu este suficientă și trebuie luate măsuri speciale de precauție, ca depunerile să se facă în atmosferă controlată sau în vid.

Procesul de pulverizare termică în jet de plasmă se desfășoară în următoarele faze [48]:

- topirea materialului de adaos (a pulberii);
- accelerarea particulelor topite;
- faza de transfer a particulelor;
- impactul cu suprafața piesei de acoperit.

Particulele de pulbere se topesc în jetul de plasmă și datorită tensiunii superficiale iau o formă sferică. În drumul lor spre piesa de acoperit sunt puternic accelerate, apoi frânate. La ciocnirea particulelor topite cu suprafața rece a piesei

ele se strivesc în asperitățile acesteia și se ancorează mecanic. Particulele astfel dispuse vor căpăta o configurație neregulată, cu o rugozitate pronunțată, constituind o bază ideală pentru ancorarea particulelor următoare [58].

La început, energia cinetică a particulelor topite se transformă în energie de deformare prin care picăturile se lătesc și iau o formă lamelară și în final în energie termică care se cedează piesei. Prin suprapunerea mai multor picături aplatizate, sub formă lamelară, ce aderă între ele se formează microstratul depus.

Un rol foarte important în formarea microstratului depus îl are temperatura și viteza particulelor. Pentru ca particula să adere pe suprafața piesei trebuie ca temperatura ei să fie superioară temperaturii de plastifiere. Particulele a căror temperatură este sub această valoare nu aderă la suprafața sau aderența lor este foarte mică. De asemenea, dacă viteza particulei este mică se formează un strat mai puțin dens și cu o neuniformitate accentuată.

Particulele incomplet topite, prin înglobarea lor în microstrat, formează goluri (pori), care ulterior nu mai pot fi umplute de particulele următoare rezultând un strat cu porozitate ridicată. O altă parte a particulelor incomplet topite sau netopite nu vor adera pe suprafața piesei, ci se pierd prin ricoșare, scăzând randamentul de utilizare a pulberii de pulverizat.

Datorită temperaturilor diferite atinse de metalul de bază și de microstratul depus, precum și a coeficienților de dilatare/contractie diferiți, în microstratul depus apar tensiunii care pot conduce la apariția fisurilor sau chiar la exfolierea microstratului. Printr-o tehnologie adecvată acestea pot fi mult diminuate sau chiar eliminate prin realizarea unor microstraturi intermediare (tampon) din alte materiale cu coeficienți de dilatare/contractie intermediari între materialul de bază și materialul depus final.

În faza de zbor particulele topite de pulbere pot reacționa cu elementele din atmosferă (O_2 , N_2) apărând oxizi, nitrați sau pot avea loc chiar reacții de reducere sau descompunere. Aceste reacții depind de temperatură, presiunea parțială a gazului și de afinitatea pulberii față de aceste gaze. Aceste reacții pot fi mult reduse sau chiar eliminate în condițiile pulverizării în atmosferă controlată de gaze inerte sau în vid.

Morfologia particulelor sferice depinde de temperatura plasmă. Dacă temperatura plasmă este ridicată, atunci se produc particule sferice cu formă „aplatizată” mai degrabă decât sub formă de „floare” (figura 3.6). Forma de „floare” depinde la rândul său de vâscozitatea particulelor topite. Dimensiunea și masa particulelor influențează și ele la rândul lor morfologia particulelor sferice, în condițiile în care particulele de dimensiuni mari au tendința de a forma particule sferice de tip „floare”. În timpul procesului de pulverizare în plasmă se pot obține o varietate de particule sferice. Acest lucru se datorează faptului că particulele au dimensiuni diferite, viteze diferite și traiectorii diferite în anumite momente din timpul pulverizării [48, 58].

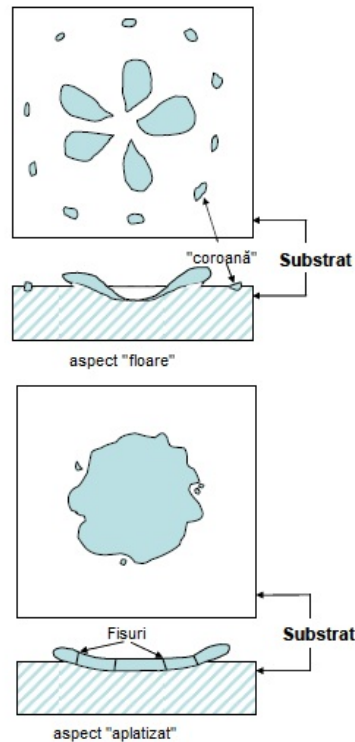


Figura 3.6 Morfologia particulelor sferice [48]

Tehnologia de depunere prin pulverizare termică cuprinde următoarele etape:

- pregătirea suprafețelor de prelucrat;
- pulverizarea propriu-zisă.

Aderența dintre substrat și materialul de acoperire, realizarea uniformă a straturilor de acoperire, respectiv omogenitatea structurii pot fi obținute numai printr-o pregătire adecvată a substratului.

Pregătirea suprafeței substratului presupune efectuarea următoarelor etape [65]:

- Curățarea și degresarea, adică îndepărtarea urmelor de grăsimi, uleiuri, murdării și oxizi pe cale mecanică (periere sau sablare) și chimică (în solvenți), cu o uscare ulterioară.
- Realizarea unei suprafețe rugoase, prin sablare (cu nisip, electrocorindon, carborund sau alică de fontă), strunjire (filetare, randalinare) sau asperizare electrică (creare de asperități sub forma unor microcratere datorită arcurilor electrice multiple produse între un electrod de Ni și suprafață, legate la o sursă de curent pulsator), metodă folosită pentru sablarea pieselor cu duritate mare.

3.2 Program experimental

3.2.1 Materiale utilizate

În cadrul programului experimental s-au realizat depuneri de straturi biocompatibile de hidroxiapatită prin pulverizare termică în jet de plasmă.

Pentru realizarea straturilor de acoperire s-a folosit pulberea de hidroxiapatită ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) cu dimensiunea medie a particulelor cuprinsă între 5 și 15 μm (produsă de firma Sigma-Aldrich). Ca substrat s-a folosit aliajul de titan (Ti6Al4V) sub formă de discuri $\text{Ø}30 \times 5\text{mm}$ (produs de firma Bibus Metal), figura 3.7.

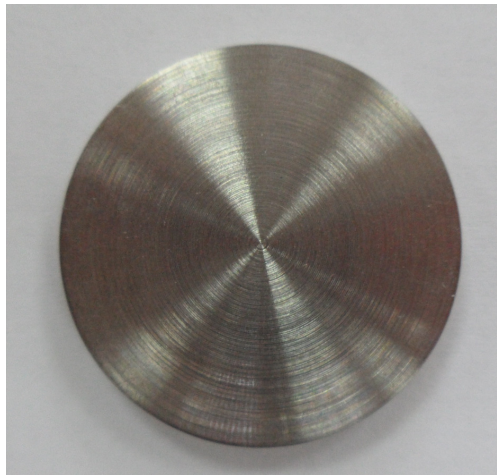


Figura 3.7 Substratul de titan (Ti6Al4V) utilizat în cadrul programului experimental

Compoziția chimică a aliajului de titan a fost determinată cu ajutorul spectrometrului de tip ARL QUANTO DESK (firma Thermo), figura 3.8, prin spectroscopie de emisie optică din dotarea laboratorului SMS, rezultatele obținute fiind trecute în tabelul 3.1.

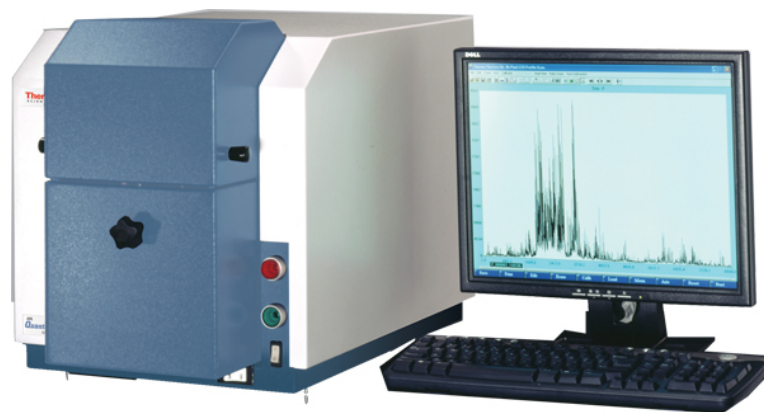


Figura 3.8 Spectrometrul de tip ARL QUANTO DESK

Tabelul 3.1. Compoziția chimică a aliajului de titan folosit ca substrat

| Chemical element | Ti | Al | V | Mn | Fe | W |
|------------------|-------|------|------|------|------|------|
| % | 88,79 | 6,50 | 4,17 | 0,23 | 0,11 | 0,08 |

Principiul metodei se bazează pe analiza spectrului unei descărcări electrice, aplicate de regulă unui material conductor, fiind dedicată mai ales metalelor și aliajelor; senzorii electronici de tip CCD, folosiți actualmente, permit determinarea simultană a unui mare număr de elemente, inclusiv elementele ușoare. Limita de detecție este, de regulă, de 10 până la 1000 de ori mai mică decât concentrația elementelor de aliere. Durata unei determinări propriu-zise este de aproximativ 30 de secunde, dar este necesară, pentru obținerea unor rezultate cât mai exacte, verificarea și corecția calibrării aparatului la fiecare pornire a acestuia. Precizia realizată permite cu ușurința identificarea materialelor de bază. Prelucrarea probelor este asemănătoare pregătirii probelor metalografice, fiind necesară obținerea unei suprafețe plane, curate cu o rugozitate ridicată.

Spectrometrul de emisie optică (figura 3.8) este în esență un aparat ce include o sursă de tensiune ce va genera arcul electric, o incintă presurizată cu argon spectral (de puritate 6N), un sistem optic ce preia lumina generată de arcul electric și apoi o descompune după lungimile de undă, un sistem de achiziție a spectrelor astfel obținute și un sistem de calcul ce va efectua prelucrarea datelor.

Sursa de tensiune este controlată de sistemul de achiziție a datelor ce impune în mod automat valorile de tensiune și curent aplicate (preluate dintr-o bază de date), în funcție de tipul de aliaj ce urmează a fi analizat: oțeluri, oțeluri inoxidabile, aliaje de Al, aliaje de Cu, aliaje de Ti.

Arcul electric este descărcat în atmosfera de argon de puritate înaltă pentru a evita pătrunderea gazelor din atmosferă în plasma arcului electric. Atmosfera conține inclusiv CO₂, iar prezența gazelor din atmosferă în arcul electric ar duce la obținerea unor date fără nici o relevanță, ținând cont că elemente precum C și S sunt prezente, atât în atmosferă, cât și în aliaje.

Lumina produsă de arcul electric este preluată și focalizată pe o rețea de difracție care o va împrăști după lungimea de undă (un fenomen asemănător cu ceea ce se întâmplă cu lumina soarelui când este împrăștiată de picăturile de ploaie, curcubeul fiind tot o descompunere a luminii după lungimile de undă). Spre deosebire de lumina soarelui care produce un spectru continuu, plasma arcului electric produce un spectru discontinuu, în funcție de elementele prezente în arc. Se știe că lumina este produsă de fenomenele de dezexcitare ale atomilor care pentru a se relaxa emit fotoni. Lungimea de undă a acestor fotoni este determinată strict de tipul de atom (mai exact de numărul atomic Z, dar și de numărul de masă A) și de nivelul de excitație al acestuia. Astfel culoarea luminii emise este dependentă de elementele prezente în materialul pe care are loc descărcarea și în gazul în care are loc aceasta.

În plasma arcului electric folosit de spectrometrele de emisie optică pe lângă elementele prezente în materialul inspectat vor exista însă și atomi sau ioni de argon, ale cărui linii spectrale nu coincid, în general, cu cele ale metalelor. Astfel prezența unor linii spectrale la lungimi de undă specifice (exacte și cunoscute) în spectrul colectat de spectrometru va indica prezența unor tipuri de atomi în aliajul inspectat.

3.2.2 Modul de pregătire a probelor în vederea pulverizării

Modul de pregătire a suprafeței substratului influențează semnificativ rezistența îmbinării dintre strat-substrat după pulverizarea termică. Textura și topografia substratului joacă un rol important în ceea ce privește calitatea stratului pulverizat. Prezența impurităților și a grăsimilor pe suprafața substratului duce la scăderea aderenței stratului depus, putând apărea fisuri sau exfolieri. În majoritatea cazurilor, este necesară îndepărtarea oxizilor de pe suprafața substratului. Cea mai importantă etapă în ceea ce privește pregătirea substratului este obținerea unei rugozități ridicate, îmbunătățind astfel aderența stratului la substrat.

Metodele de pregătire a suprafețelor, în vederea acoperirii, se stabilesc în funcție de specificul piesei, grosimea materialului depus și starea inițială a suprafețelor.

Procesul de sablare implică propulsia de particule abrazive neregulate pe suprafața substratului cu viteze foarte ridicate. Principalii parametri de sablare sunt prezentați în tabelul 3.2.

Tabelul 3.2 Parametrii de sablare

| Procesul | Parametrii |
|---------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| Particule abrazive | Material, dimensiunea granulației, duritatea |
| Substrat sablat | Modulul de elasticitate, grosimea, duritatea |
| Principiul de alimentare cu particule | Aspirația, gravitațional |
| Atmosfera de sablare | Cabina de sablare, sablarea în aer liber |
| Tehnica de sablare | Timp de sablare, unghi de sablare, distanța de sablare |

În timpul procesului de sablare o parte din particulele abrazive se încorporează pe suprafața substratului. Din acest motiv materialul de sablare trebuie să fie dintr-un material care nu are nici un efect advers asupra calității suprafeței acoperite și să nu afecteze biocompatibilitatea stratului depus. Cel mai utilizat material pentru sablarea implanturilor de titan este alumina albă, Al_2O_3 .

Unghiul de sablare poate afecta numărul de particule care se încorporează în suprafața substratului, respectiv rugozitatea suprafeței obținute. Din literatura de specialitate se știe că unghiul optim de sablare este de $75^\circ C$. La acest unghi aderența stratului este maximă.

După sablare, suprafețele sunt insuflate cu jet de aer uscat și curat pentru îndepărtarea particulelor de praf și a urmelor materialului cu care s-a făcut curățarea suprafețelor, și apoi degresate.

Înainte de depunere, suprafețele substratului au fost sablate cu electrocorindon [7, 8], figura 3.10 conform datelor din tabelul 3.3 după schema prezentată în figura 3.9, cu instalația redată în figura 3.11, aflată în dotarea Institutului Național de Cercetare-Dezvoltare în Sudură și Încercări de Materiale, ISIM Timișoara.

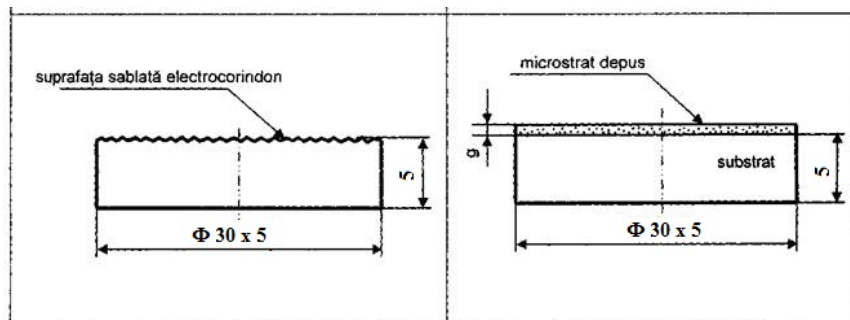


Figura 3.9 Modul de pregătire și sablare a probelor în vederea pulverizării termice



Figura 3.10 Aspectul probelor sablate

Cabinele de sablare sunt sisteme de sablare în mediu închis, cu recuperare și recirculare a materialului abraziv. Au aplicații în sablarea diferitelor piese de dimensiuni relativ mici, piese de serie sau unicate. Modul de lucru poate fi manual, semiautomat sau automat.

Deoarece funcționează fără emisii de praf, se pot utiliza în locuri de muncă închise și în ateliere. Nu necesită sisteme speciale de fixare (fundăție), fiind suficientă fixarea lor pe beton industrial mediu. Acoperirea prin pulverizare termică trebuie efectuată la un interval de maximum 4 ore, după pregătirea suprafeței [26], iar în cazul unei atmosfere umede sau saline, după maximum 2 ore.

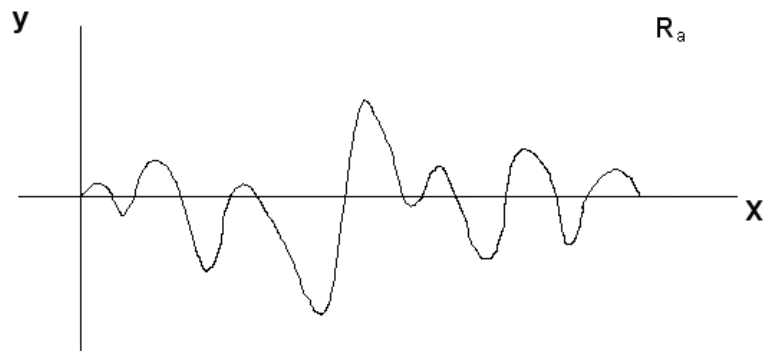


Figura 3.11 Instalația de sablare

Tabelul 3.3 Modul de pregătire a substratului înainte de pulverizare

| | |
|--------------------------------------------|--------------------------------------------------|
| Temperatura substratului (°C): max. 100 | Pregătirea suprafeței: sablare |
| | Material sablare: electrocorindon |
| | Granulația (mm): 0,4 - 1,7 |
| Temperatura mediului ambiant (°C): 23 | Presiunea aerului la sablare: 7 bar |
| | Diametrul duzei pistolului de sablare (mm): 8 |
| | Degresare: acetonă |

Profilul suprafeței substratului este un parametru important atunci când se dorește realizarea de acoperiri prin pulverizare termică. Rugozitatea este caracterizată de diferite mărimi, R_a , R_z și R_{max} . R_a -rugozitatea medie absolută, fiind distanța medie între suprafața de acoperire și linia medie, figura 3.12; R_z -adâncimea medie; R_{max} -adâncimea maximă. În aplicații cel mai adesea se utilizează rugozitatea medie absolută, R_a .

Figura 3.12 Reprezentarea schematică a rugozității medii absolute, R_a [46]

3.2.3 Echipamentul de pulverizare termică cu plasmă utilizat în cadrul încercărilor experimentale

Depunerea de straturi biocompatibile de HA prin pulverizarea termică în jet de plasmă s-a realizat cu ajutorul instalației de pulverizare termică în jet de plasmă Sulzer-Metco, care se compune din:

- generatorul de plasmă;
- unitatea de răcire primară a generatorului de plasmă;
- unitatea secundară de răcire a unității primare;
- modulul de comandă a echipamentului;
- sursa de alimentare cu curent a jetului de plasmă;
- butelia de alimentare cu gaz plasmagen;
- unitatea de alimentare cu pulbere (dozatorul);
- butelia de alimentare cu gaz de transport a pulberii.

Generatorul de plasmă este de tipul Sulzer Metco 3MBM Spray Gun utilizabil în sistem robotizat și adaptat pentru pulverizare manuală.

În figura 3.13 se prezintă vederea de ansamblu a generatorului de plasmă.



Figura 3.13 Generatorul de plasmă

Părțile componente ale generatorului de plasmă sunt prezente în figura 3.14. Acestea sunt :

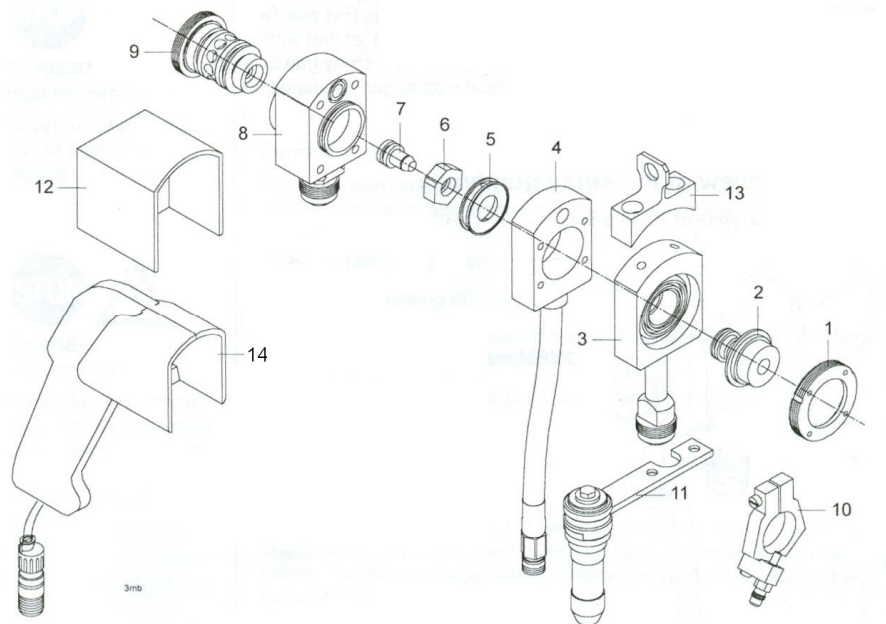


Figura 3.14 Părțile componente ale generatorului de plasmă:

- 1) Bucșă fixare duză, 2) Duză, 3) Corp anod, 4) Izolator, 5) Distribuitor gaz plasmagen, 6) Piuliță fixare electrod, 7) Electrode nefuzibil W_f , 8) Corp catod, 9) Corp fixare electrod nefuzibil,
- 10) Injector pulbere, 11) Mâner, 12) Carcasă, 13) Suport fixare,
- 14) Carcasă comandă

Generatorul de plasmă, necesită o răcire intensă pentru formarea jetului de plasmă, și este răcit prin două circuite:

- circuitul primar de răcire a generatorului de plasmă;
- circuitul secundar de răcire a circuitului primar.

Circuitul primar de răcire a generatorului de plasmă utilizează ca agent de răcire apă deionizată cu o conductivitate de maxim $5 \mu\text{s}$ (micro Simens).

Circuitul primar al generatorului de plasmă utilizează în cadrul experimentărilor o instalație de răcire tip Sulzer Metco CLIMET-HE (figura 3.15).



Figura 3.15 Instalație de răcire a circuitului primar

Circuitul secundar de răcire a circuitului primar utilizează ca agent de răcire apă distilată, circuitul secundar de răcire în cadrul experimentărilor a fost o instalație de răcire tip EF COOLING – WKL 290 (figura 3.16).



Figura 3.16 Instalație de răcire a circuitului secundar

Modulul de comandă asigură interoperabilitatea secvențelor procedurii de pulverizare în jet de plasmă în timpul procesului și controlul parametrilor regimului de pulverizare.

Parametrii controlați sunt:

- curentul arcului;
- tensiunea arcului;
- presiunea a gazului plasmagen;
- debitul gazului plasmagen.

În figura 3.17 se prezintă modulul de comandă a echipamentului.



Figura 3.17 Modulul de comandă a instalației

Sursa de curent asigură alimentarea jetului de plasmă cu energie electrică.

Sursa de curent tip IPP 800 (figura 3.18) asigură: curent maxim de lucru 800A (DA 60 %).

- domeniul de reglare a curentului 150-800 A;
- tensiunea de mers în gol 130 V.



Figura 3.18 Sursa de curent a instalației

Unitatea de alimentare cu pulbere (dozatorul) asigură alimentarea jetului de plasmă cu pulbere. El este de tip Sulzer Metco – 5MPE Powder Feeder (figura 3.19)

Datele tehnice a dozatorului:

- temperatura de lucru $+10^{\circ}\text{C}$ - $+40^{\circ}\text{C}$;
- rata depunerii 5g - 30 g/min;
- granulația pulberii 2 - 200 μm ;
- gaz transport pulbere Ar (4 bar); N_2 (2,7 bar);
- debit gaz transport 2 - 11 l/min.



Figura 3.19 Unitatea de alimentare

Imaginea din timpul procesului de pulverizare în jet de plasmă este prezentată în figura 3.20.



Figura 3.20 Imagine din timpul procesului de pulverizare în jet de plasmă

3.3 Rezultate experimentale

3.3.1 Încercări preliminare privind obținerea de straturi biocompatibile de hidroxiapatită prin procedeul de pulverizare termică în jet de plasmă

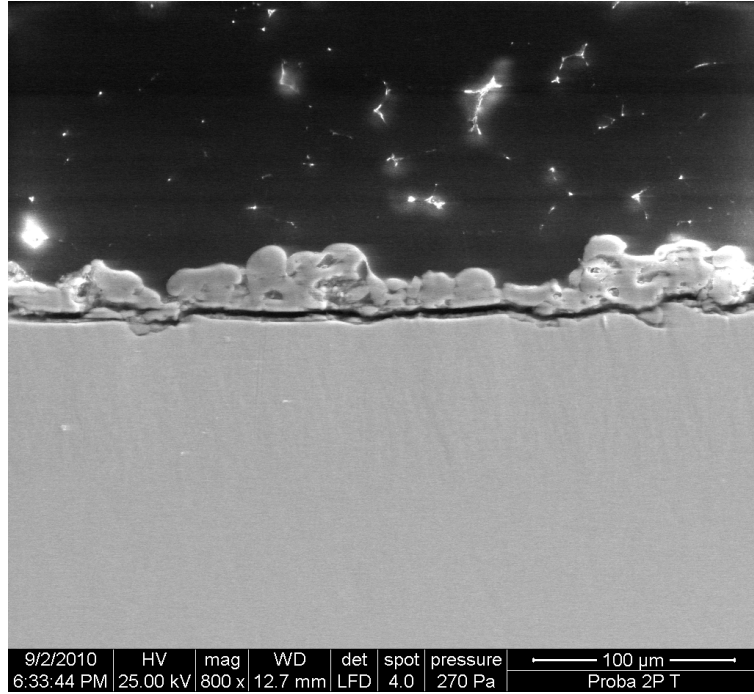
Parametrii utilizați în cadrul încercărilor preliminare pentru depunerea straturilor biocompatibile prin pulverizare termică în jet de plasmă sunt prezentați în tabelul 3.4

Tabelul 3.4 Parametrii tehnologici de pulverizare termică în jet de plasmă

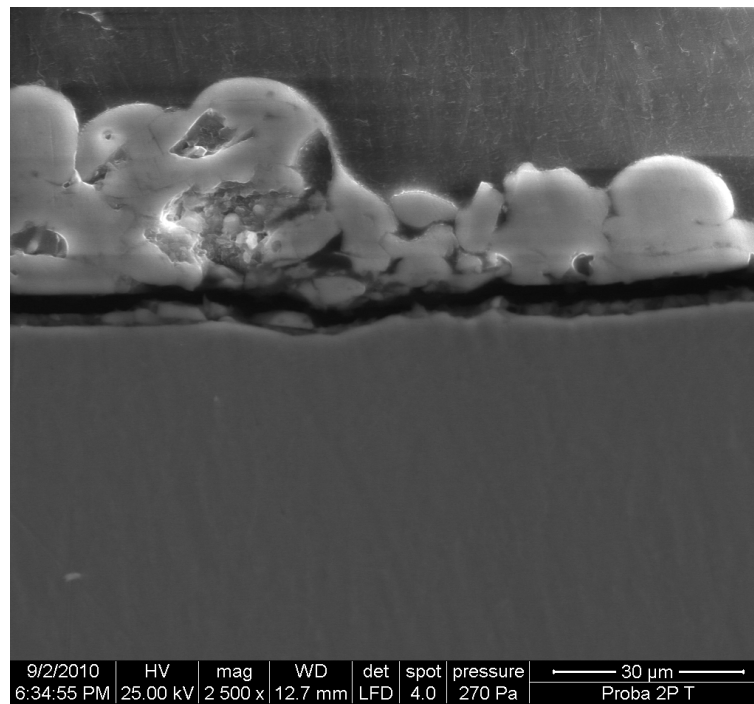
| | |
|--------------------------------------|----------------------------------------------|
| Tipul dozatorului | Sulzer Metco – 5MPE Powder Feeder |
| Forma probelor | Disc Ø30 x 5mm |
| Materialul depus | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ |
| Mărimea grăunților [μm] | 5 - 15 |
| Gaz plasmagen | Ar+6%H |
| Presiune gaz plasmagen [bar] | 8 - 9 |
| Debit gaz plasmagen [l/min.] | 40-45 |
| Tip curent | CC |
| Curentul arcului [A] | 320-330 |
| Tensiunea arcului [V] | 90-100 |
| Gaz transport pulbere | Ar |
| Presiune gaz transport pulbere [bar] | 2 - 3 |
| Debit gaz transport pulbere [l/min.] | 6-7 |
| Debit pulbere [g/min.] | 15-17 |
| Distanța de pulverizare [mm] | 100-220 |

La pulverizarea termică în jet de plasmă, ca gaz plasmagen s-a folosit argon cu 6% hidrogen, la un debit de 40-45 l/min, iar gazul purtător al pulberii a fost argon, cu un debit de 6-7 l/min. Distanța de pulverizare a fost variată în intervalul 100-220 mm.

În figura 3.21(a, b, c, d) este prezentată analiza SEM a stratului de hidroxiapatită în secțiune transversală depusă prin pulverizare termică în jet de plasmă.



a)



b)

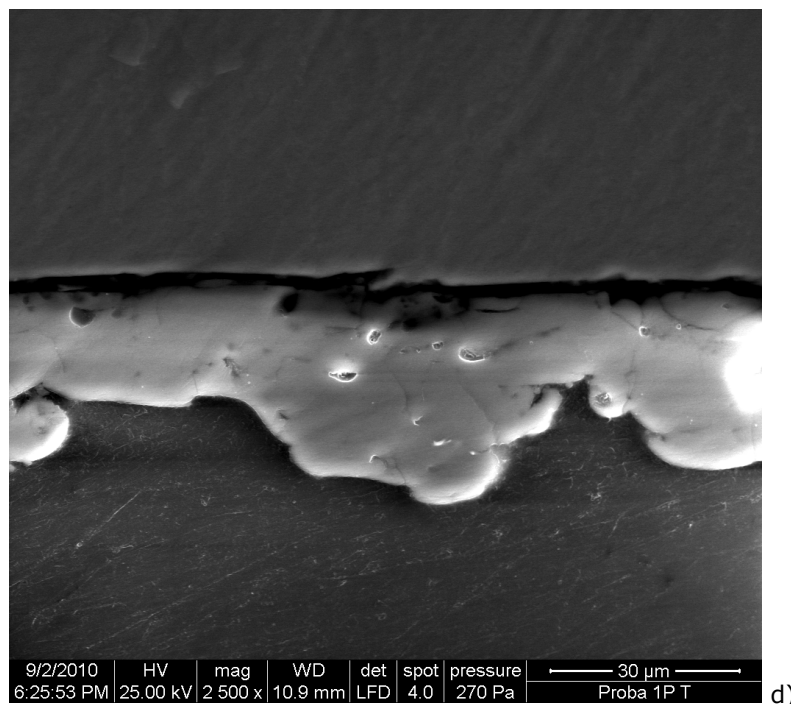
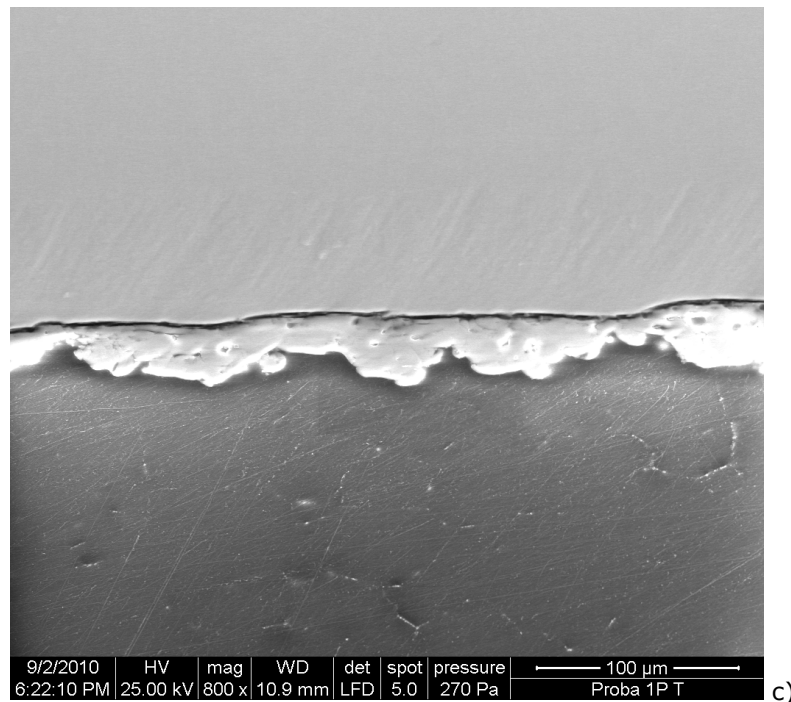


Figura 3.21 Imaginea SEM a stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică în jet de plasmă în secțiune transversală la mărimi de 800× (a, c), 2500× (b, d)

În urma analizelor microscopice s-a observat prezența unor defecte de tipul: exfolieri, fisurări, lipsa de adeziune a stratului de substrat, defecte specifice procedeelelor de pulverizare termică. De asemenea, se observă că stratul nu este omogen.

3.3.2 Parametrii optimi ai procesului de pulverizare termică în jet de plasmă

Parametrii optimi (determinați în urma încercărilor experimentale preliminare și confirmați de analizele microscopice efectuate) utilizați pentru obținerea straturilor biocompatibile de hidroxiapatită prin pulverizare termică în jet de plasmă sunt inserați în tabelul 3.5 [7].

Tabelul 3.5 Parametrii tehnologici de pulverizare termică în jet de plasmă [7]

| | |
|--------------------------------------|----------------------------------------------|
| Tipul dozatorului | Sulzer Metco - 5MPE Powder Feeder |
| Numărul probei | 1 |
| Forma probei | Disc Ø30 x 5mm |
| Materialul depus | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ |
| Mărimea grăunților [μm] | 5 - 15 |
| Gaz plasmagen | Ar+6%H |
| Presiune gaz plasmagen [bar] | 8 - 9 |
| Debit gaz plasmagen [l/min.] | 40-45 |
| Tip curent | CC ⁻ |
| Curentul arcului [A] | 320-330 |
| Tensiunea arcului [V] | 90-100 |
| Gaz transport pulbere | Ar |
| Presiune gaz transport pulbere [bar] | 2 - 3 |
| Debit gaz transport pulbere [l/min.] | 6-7 |
| Debit pulbere [g/min.] | 15-17 |
| Distanța de pulverizare [mm] | 150-155 |

La pulverizarea termică în jet de plasmă, ca gaz plasmagen s-a folosit argon cu 6% hidrogen, la un debit de 40-45 l/min, iar gazul purtător al pulberii a fost argon, cu un debit de 6-7 l/min. Distanța de pulverizare a fost menținută constant la o valoare de 150±5mm.

Aspectul probei pulverizate prin metoda pulverizării în jet de plasmă, figura 3.22.

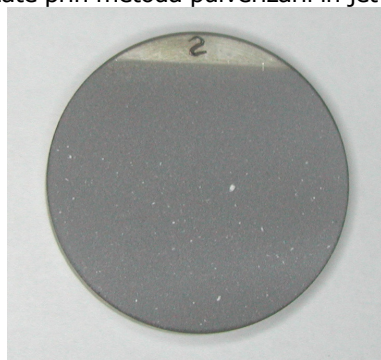


Figura 3.22 Aspectul probei pulverizate prin metoda pulverizării în jet de plasmă

3.3.3 Examinări microscopice ale straturilor de hidroxiapatită

Imaginile SEM la diferite mărimi a pulberii de hidroxiapatită utilizată în cadrul experimentelor sunt prezentate în figura 3.23, figura 3.24, respectiv figura 3.25.

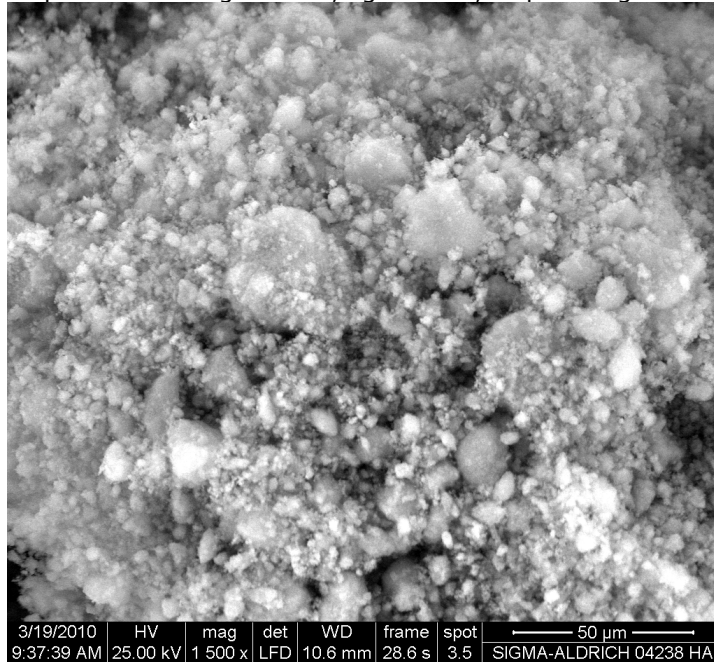


Figura 3.23 Imaginea SEM a pulberii de HA, 1500x

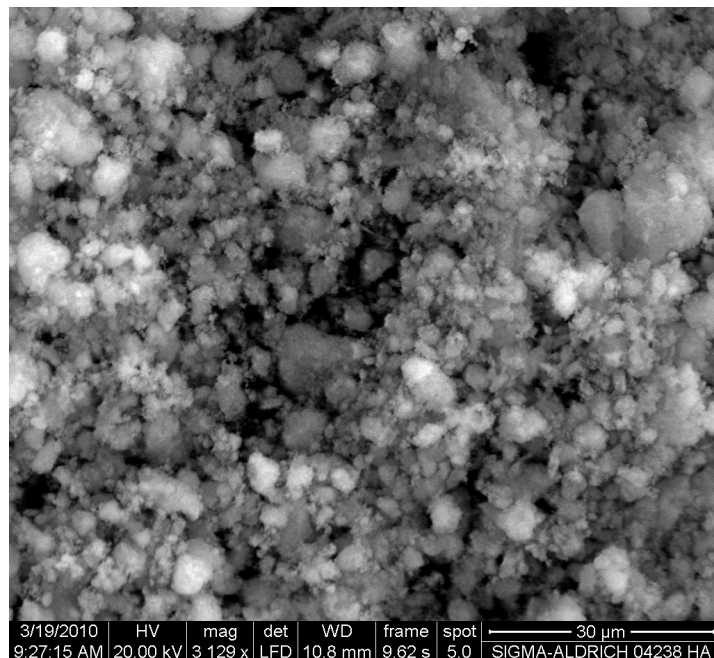


Figura 3.24 Imaginea SEM a pulberii de HA, 3000x

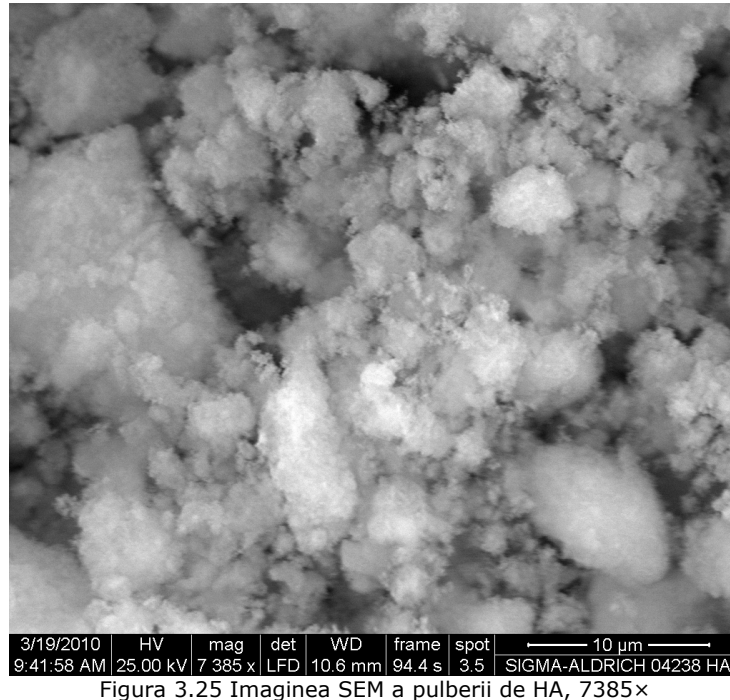


Figura 3.25 Imaginea SEM a pulberii de HA, 7385x

Din imaginile SEM ale pulberii de HA se observă că particulele au formă sferică și prezintă tendințe de aglomerare [12].

În figura 3.26 este prezentată imaginea obținută la microscopul optic metalografic OLYMPUS B X 51M (determinare conform SR EN 17025:2005) a substratului de titan Ti6Al4V (din literatura de specialitate se cunoaște faptul că acest aliaj are o structură bifazică de tip $\alpha+\beta$).

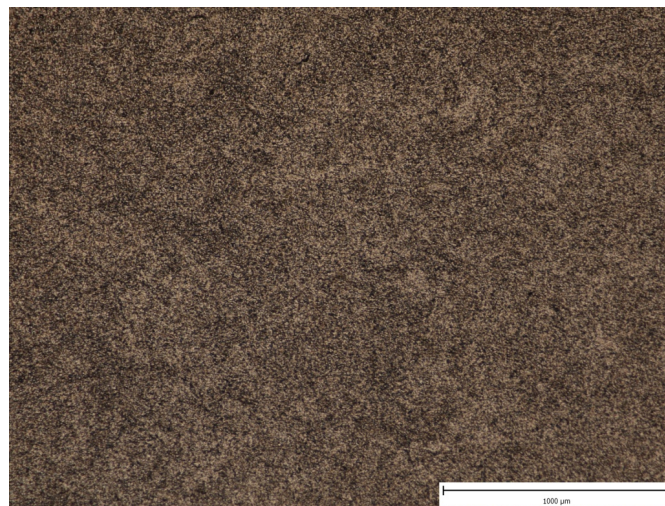


Figura 3.26 Analiza prin microscopie optică a substratului de Ti6Al4V, 200x

În figura 3.27 este prezentată analiza de microscopie optică a stratului de hidroxiapatita în secțiune transversală depus prin pulverizare termică în jet de plasmă, iar în figurile 3.28 , 3.29, 3.30, 3.31 sunt prezentate analizele SEM a suprafeței stratului.

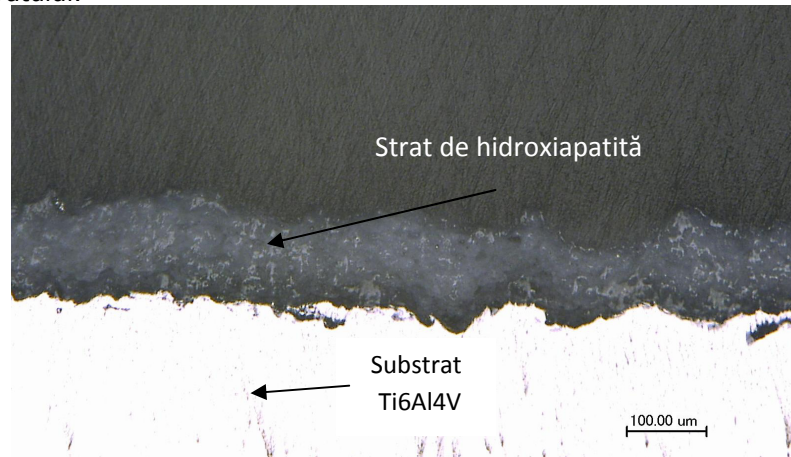


Figura 3.27 Imaginea obținută prin microscopie optică a stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică în jet de plasmă în secțiune transversală, 200x

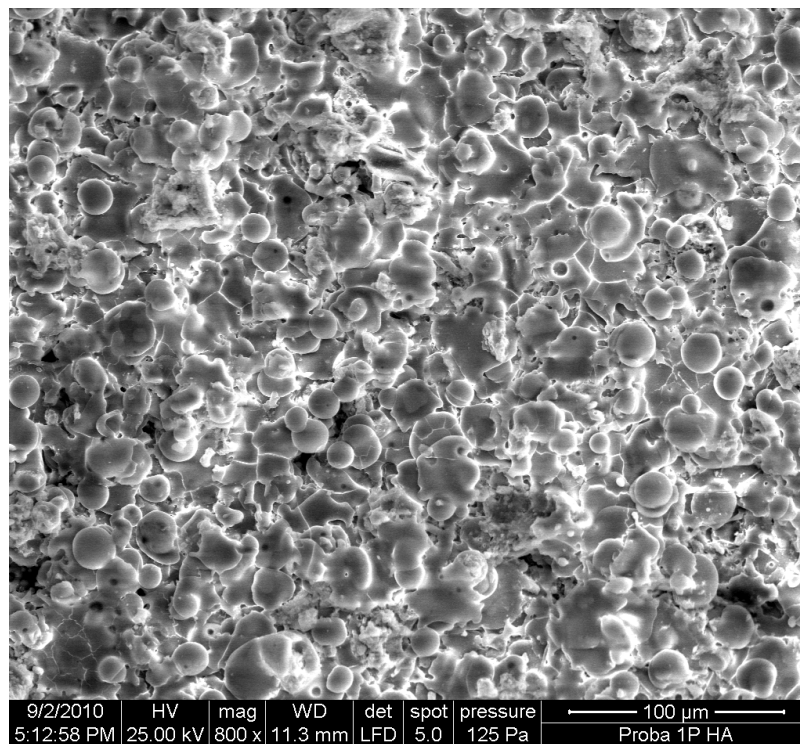


Figura 3.28 Analiza SEM a stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică, 800x

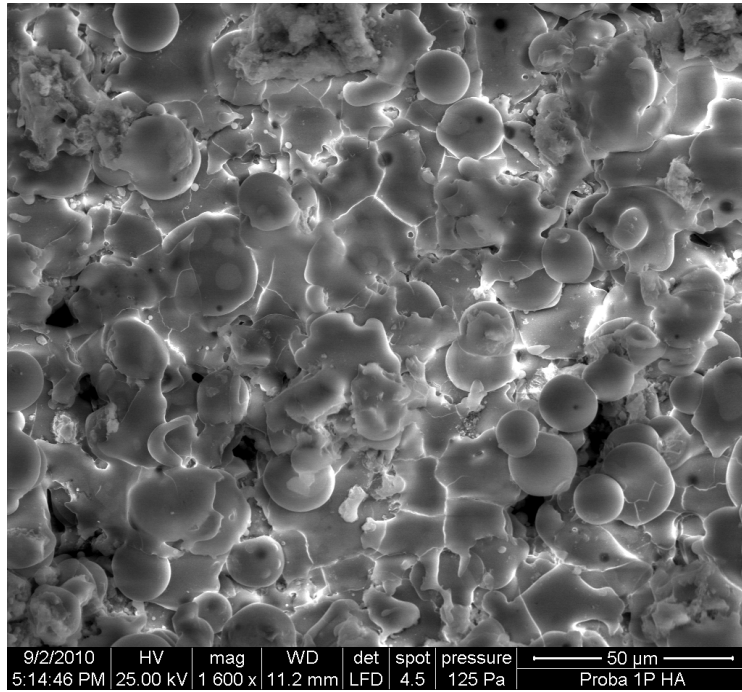


Figura 3.29 Analiza SEM a stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică, 1600x

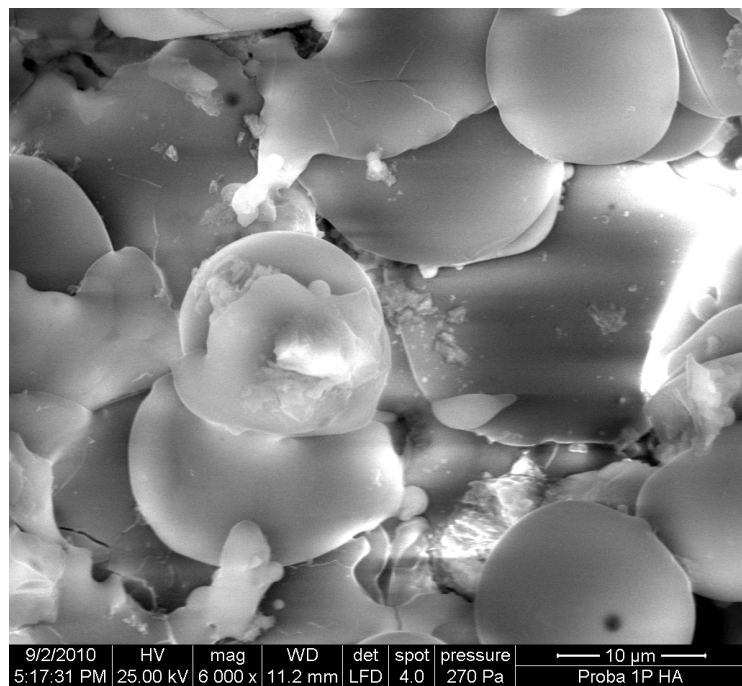


Figura 3.30 Analiza SEM a stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică, 6000x

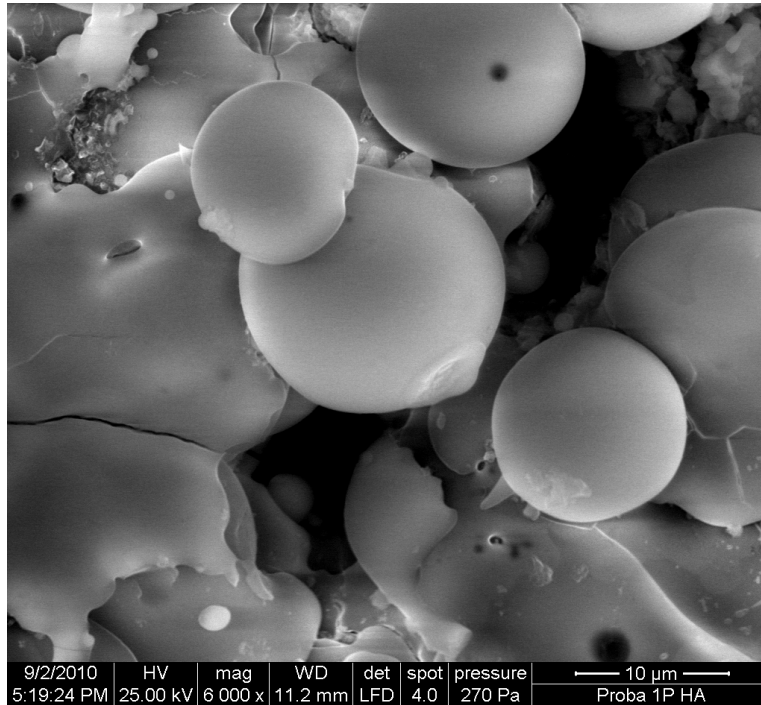


Figura 3.31 Analiza SEM a stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică, 6000x

În urma analizelor microscopice nu s-au observat defecte specifice procedeele de pulverizare termică (microfisuri, exfolieri). De asemenea, se observă că stratul este format din particule sferice și particule lamelare datorită deformării particulelor de pulbere topite în urma impactului cu suprafața substratului [12].

3.3.4 Determinarea rugozității și a grosimii straturilor de hidroxiapatită

Într-o primă fază s-au efectuat măsurători de grosime a microstraturilor obținute utilizând aparatul Easy-Check (firma NAMICON, Japonia) (figura 3.32), rezultând valorile inserate în tabelul 3.6.



Figura 3.32 Măsurarea grosimii straturilor cu aparatul Easy-Check

Tabelul 3.6 Grosimea microstraturilor obținute prin pulverizare

| Marcajul probei | Grosimi de microstraturi, g [μm] | |
|-----------------|------------------------------------------------|----------------|
| | Valori individuale | Valoarea medie |
| 1 | 163, 166, 168, 181, 185, 200, 205, 209, 222 | 188 |

Analizând valorile din tabelul 3.6 se observă că acestea sunt cuprinse între 160-220 μm .

Valorile rugozității straturilor de hidroxiapatită, determinate cu aparatul Mitutoyo SJ – 201, Japonia (figura 3.33) sunt inserate în tabelul 3.7. Măsurătorile s-au realizat în mai multe zone, calculându-se rugozitatea medie (R_a mediu), ca medie aritmetică a valorilor măsurate.



Figura 3.33 Măsurarea rugozității straturilor depuse cu aparatul Mitutoyo

Tabelul 3.7 Rugozitatea microstraturilor obținute prin pulverizare termică

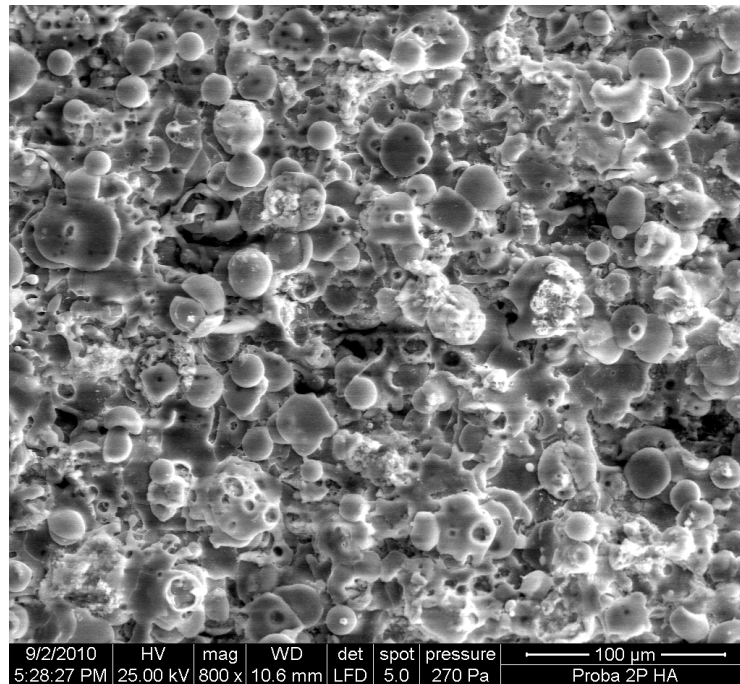
| Marcajul probei | Rugozitatea , R_a [μm] | |
|-----------------|---------------------------------------------------------------|----------------|
| | Valori individuale | Valoarea medie |
| 1 | 4,60; 4,62; 4,64; 4,80; 4,91; 5,13; 5,22; 5,46; 5,66; 5,67 | 5,07 |

Analizând valorile din tabelul 3.6 se observă că valorile sunt cuprinse între 4,6-5,67 μm .

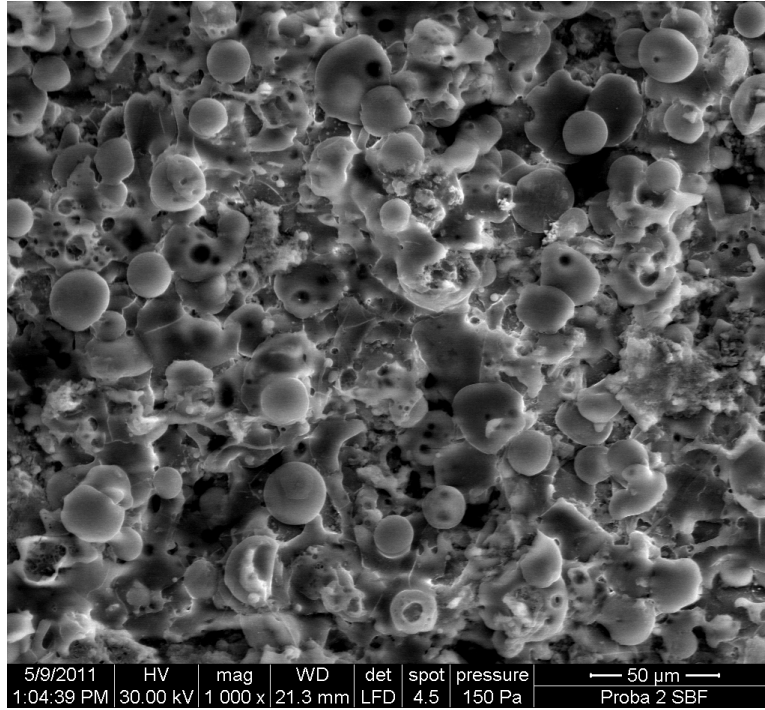
3.3.5 Testarea „in vitro” a straturilor biocompatibile de hidroxiapatită

Testarea straturilor de hidroxiapatită depuse prin pulverizare termică în jet de plasmă, în ceea ce privește bioactivitatea a fost realizată in vitro prin imersarea în soluții ce simulează fluidele biologice (SBF) [86]. Soluțiile SBF sunt compuse din 142,0mM Na⁺, 5,0mM K⁺, 1,5mM Mg²⁺, 2,5mM Ca²⁺, 147,8mM Cl⁻, 4,2mM HCO₃⁻, 1,0mM HPO₄²⁻, și 0,5mM SO₄²⁻. Probele au fost imersate în recipiente de sticlă, iar după scoaterea acestora din SBF au fost curățate cu apă distilată și supuse investigațiilor de raze X și SEM. Scopul acestor investigații a fost de a analiza modificările care apar în structură, atunci când acestea sunt introduse în soluții SBF, pentru a putea explica eventualele modificări care pot influența comportarea implantelor în corp.

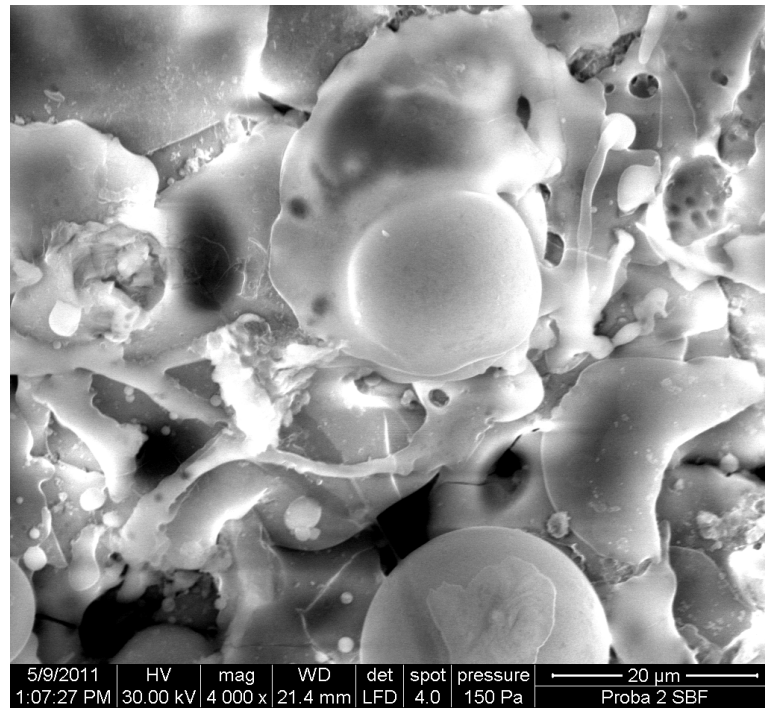
În figura 3.34 este prezentată analiza SEM a suprafeței și a secțiunii stratului de HA depuse prin pulverizare termică în jet de plasmă după imersarea SBF timp de 21 de zile, la temperatura de 37°C.



a)



b)



c)

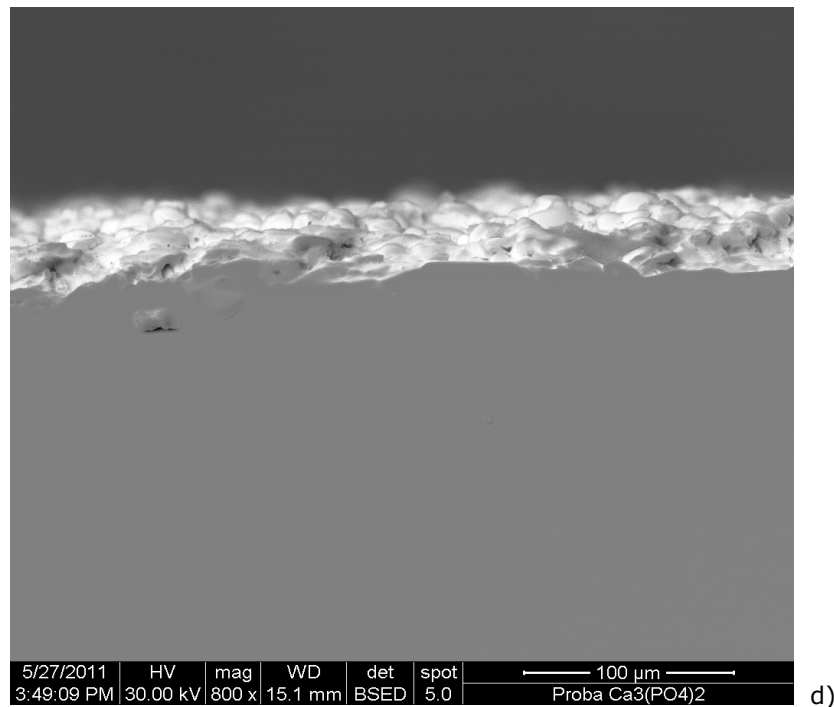


Figura 3.34 Analiza stratului de HA depus prin pulverizare termică în jet de plasmă, după imersarea timp de 21 de zile în SBF: a) 800x, b)1000x, c)4000x, d) secțiune transversală, 800x

Analizând imaginile SEM ale stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică în jet de plasmă se observă că morfologia particulelor a rămas neschimbată [86]. De asemenea se observă că germinarea hidroxiapatitei s-a făcut în proporție mică, acest lucru datorându-se prezenței TCP în structură într-un procent ridicat în comparație cu cel de hidroxiapatită.

3.3.6 Analize de difracție cu raze X

În figura 3.35 este prezentat spectrul de difracții cu raze X a pulberii de hidroxiapatită folosită la realizarea depunerilor de straturi biocompatibile prin pulverizare termică în jet de plasmă.

Spectrele de difracție pentru probele examinate au fost ridicate cu radiația cuprului, cu lungimea de undă $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, pe o instalație de tip DRON 3 (figura 3.36).

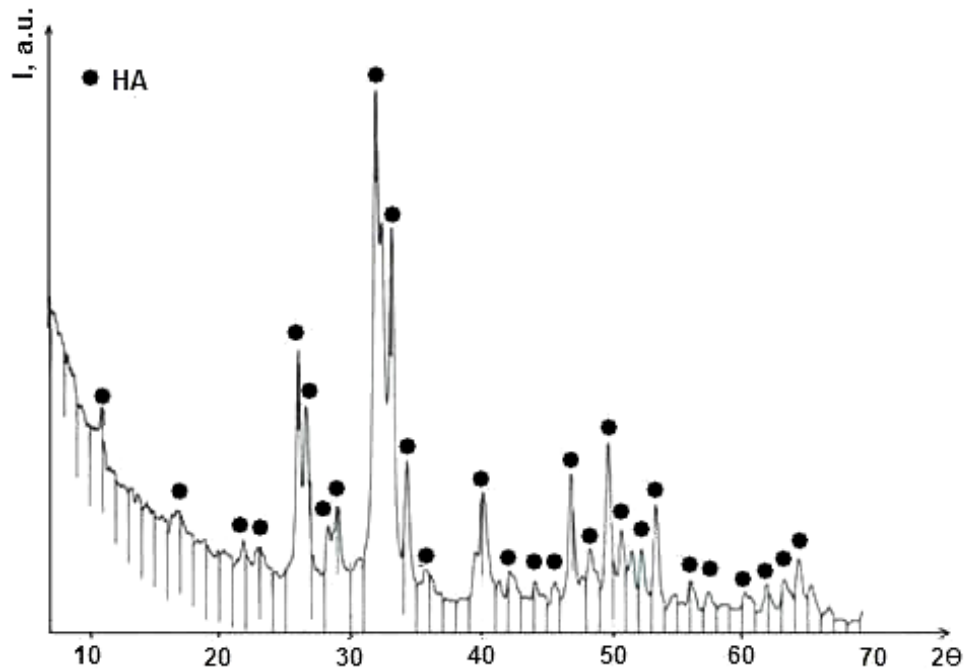


Figura 3.35 Analiza de difracție cu raze X a pulberii de hidroxiapatită



Figura 3.36 Instalația de difracție cu raze X, DRON 3

În urma analizei spectrului de difracție cu raze X a pulberii de hidroxiapatită se observă că aceasta nu conține faze amorfе precum TCP sau CaO [7, 12].

În figura 3.37 este prezentată analiza de difracții cu raze X a stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică în jet de plasmă, înainte și după introducerea în SBF, timp de 21 de zile.

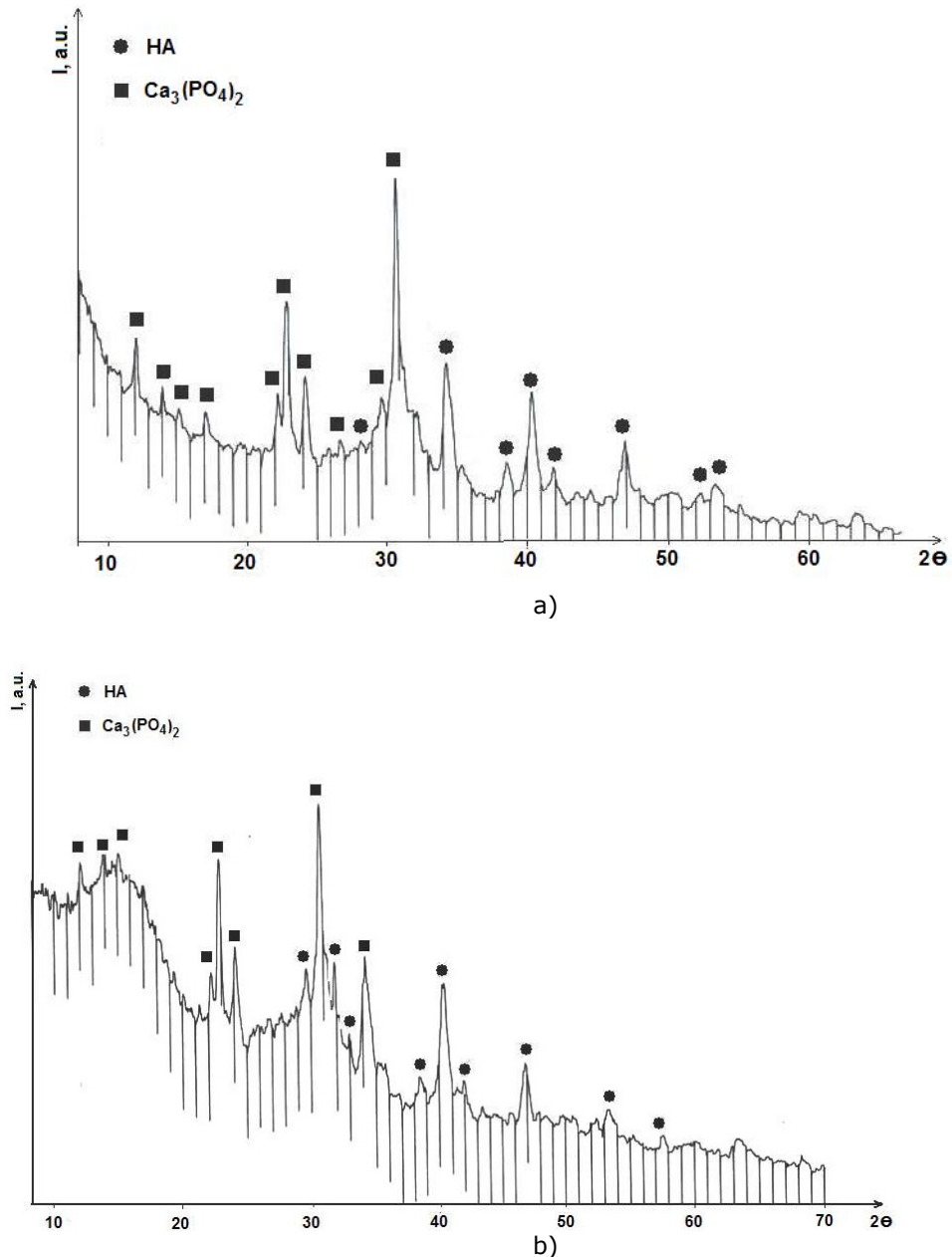


Figura 3.37 Analiza de difracții cu raze X a stratului de hidroxiapatită: a) depus prin pulverizare termică în jet de plasmă, b) după imersarea în SBF timp de 21 zile

Se observă că după depunerea prin pulverizare termică în jet de plasmă, structura hidroxiapatitei a suferit modificări importante, aceasta degradându-se și conducând la formarea fazei TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Acest aspect se datorează temperaturilor ridicate din timpul procesului de pulverizare termică ($\approx 15000^\circ\text{C}$).

Odată ce punctul critic este depășit are loc deshidratarea completă și ireversibilă a hidroxiapatitei [17].

Hidroxiapatita prezintă o stabilitate ridicată la valori ale pH-ului mai mari de 4,3, având caracteristici bioinerte și un efect inhibitor asupra proliferării celulare. Descompunerea fosfatului de calciu amorf (ACP) conduce la formarea tricalciului fosfat (TCP), a tetracalciumului fosfat (TTCP) și a oxidului de calciu (CaO), iar dehidroxilarea (dehydroxylation) produce structuri ca oxihidroxiapatită (OHA) și oxiapatită (OA) ce prezintă solubilitate corespunzătoare în lichidul ce simulează corpul uman după următoarea relație [12]:



Dizolvarea fazelor instabile în stratul de acoperire este de nedorit, deoarece conduce la reducerea rezistenței mecanice a stratului proces ce poate să conducă la eșecul implantului. Analizând rezultatele de difracții cu raze X ale stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică în jet de plasmă și menținut în SBF timp de 21 de zile se observă că structura nu a suferit modificări importante, datorită descompunerii hidroxiapatitei în mare parte în TCP.

3.4 Concluzii

Parametrii optimi utilizați în cadrul programului experimental pentru realizarea straturilor biocompatibile prin pulverizare termică în jet de plasmă pe substratul din aliaj de titan (Ti6Al4V) sunt: $I_p=320$, $U_a=90V$, $Q_p=40l/min$, $Q_{tr}=6l/min$, $m_p=15g/min$, $d_p=150$ mm, $N_n=3$.

Rugozitatea medie a stratului biocompatibil de HA este de $5,07 \mu m$, rugozitate care va asigura o osteointegrare mai bună a implantului în organismul uman datorită creșterii suprafeței de contact.

Grosimea stratului depus are o valoare medie de $188 \mu m$, valoare situată peste valoarea de $150 \mu m$ găsită în literatura de specialitate ca asigurând o stabilitate pe termen lung a straturilor de HA.

Investigațiile efectuate prin microscopie optică și electronică au demonstrat că stratul depus prin pulverizare termică în jet de plasmă este constituit din particule sferice și lamelare dispuse pe întreaga suprafață. Nu s-au observat defecte specifice depunerii prin pulverizare termică de tipul microfisurilor sau exfolierilor la interfața strat-substrat fapt ce atestă o aderență bună a stratului de HA depus.

Spectrele de difracție cu raze X efectuate asupra straturilor de HA depuse prin procedeul pulverizării termice în jet de plasmă ne informează asupra faptului că stratul de HA s-a descompus în mare parte în TCP ($Ca_3(PO_4)_2$). Această descompunere se datorează temperaturilor ridicate din timpul procesului de pulverizare termică în jet de plasmă ($\approx 15000^\circ C$).

Analizând spectrele de difracție cu raze X ale stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică în jet de plasmă și menținut în SBF timp de 21 de zile se observă că structura nu a suferit modificări importante, datorită descompunerii hidroxiapatitei în mare parte în TCP. Straturile obținute sunt biocompatibile dar nu prezintă proprietăți bioactive.

CAPITOLUL 4

CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND OBȚINEREA DE STRATURI BIOCOMPATIBILE DE HIDROXIAPATITĂ PRIN PULVERIZARE TERMICĂ CU METODA HVOF

4.1. Generalități. Principiul procedurii de pulverizare termică cu metoda HVOF

Metoda de pulverizare HVOF a cunoscut o dezvoltare majoră începând cu anii 1980, când a fost produs primul sistem comercial de către firma Deloro Stellite.

În principiu, gazele combustibile sunt alimentate într-o cameră de ardere, comprimate și apoi ejectate printr-o duză cu lungimi între 8-30 cm (figura 4.1). Volumele mari de gaz combinate cu temperaturi ridicate de ardere duc la obținerea de viteze ale gazului cuprinse între 1525-1825 m/s la ieșirea din duză. Printre gazele utilizate pentru metoda HVOF de pulverizare termică se numără: hidrogenul, propilena, propanul, acetilena și kerosenul.

Este important de precizat că există două categorii distincte de dispozitive de pulverizare, împărțite în funcție de presiunea care se crează în camera de ardere [29]. O primă categorie prezintă presiuni ce depășesc 240 kPa și energie termică de 530 MJ. O a doua categorie operează la presiuni între 620 și 830 kPa cu energii termice de aproximativ 1GJ alimentat de regulă cu kerosen. Pistoletele alimentate cu kerosen utilizează fie aerul, fie oxigenul pentru a întreține arderea. Pistoletele HVOF au în general camere de ardere răcite cu aer sau cu apă, în care amestecul combustibil-oxigen este ars sub presiune, flacăra rezultată fiind accelerată și ejectată prin duza răcită [30]. Pulberea care este transportată de către gazul purtător este alimentată prin duză și este antrenată în flacăra de înaltă presiune.

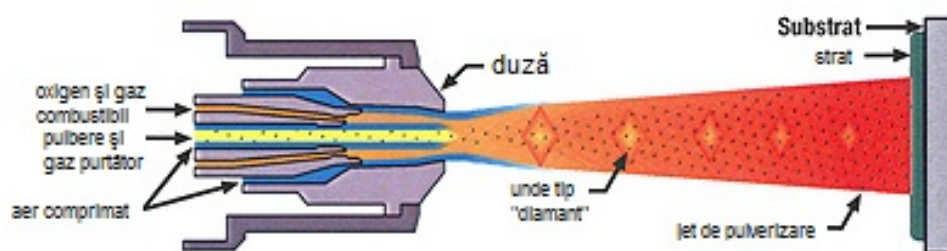


Figura 4.1 Schema metodei de pulverizare HVOF [116]

Componentele de bază ale unui pistol HVOF sunt: sistemul de răcire cu apă, sistemul de alimentare cu pulbere, injectorul de pulbere, duza în interiorul căreia se produce expansiunea gazelor de ardere. Vitezele mari ale gazelor generate în timpul pulverizării HVOF duc la creșterea vitezelor particulelor, îmbunătățindu-se astfel densitatea și aderența stratului. Temperaturile scăzute, în comparație cu pulverizarea cu plasmă la care ajung particulele de pulbere reduc gradul de oxidare

4.1. Generalități. Principiul procedurii de pulverizare termică cu metoda HVOF 75

respectiv de topire a acestora. Vitezele ridicate de impact ale particulelor duc la deformarea acestora și la ancorarea lor mecanică.

În general, pe lângă pistolul de pulverizare, celelalte componente care intră în structura unui sistem de pulverizare HVOF sunt prezentate în figura 4.2 [94].

În principiu aceste componente includ:

- circuitele de transport pentru oxigen, gaz combustibil și pulbere;
- pistolul pentru pulverizare;
- circuite de răcire cu apă sau cu aer;
- sistemul de alimentare cu pulbere, conținând dozatorul de pulbere de înaltă presiune;
- sistemul de control și de comandă;
- cabina de pulverizare și sistemul de extragere și filtrare a noxelor.

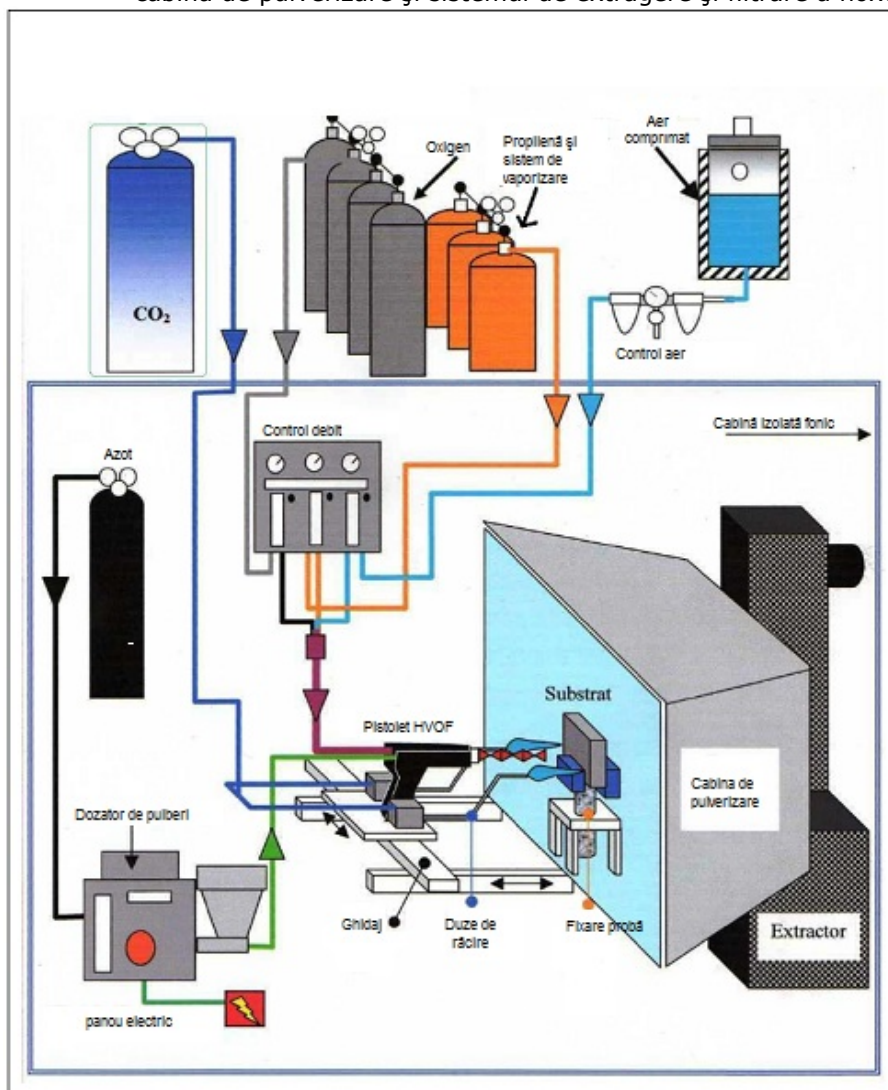


Figura 4.2 Schema de principiu a unui sistem de pulverizare HVOF [94]

Pistoalele utilizate pentru pulverizarea cu metoda HVOF pot avea diferite variante constructive, figura 4.3 [131]:

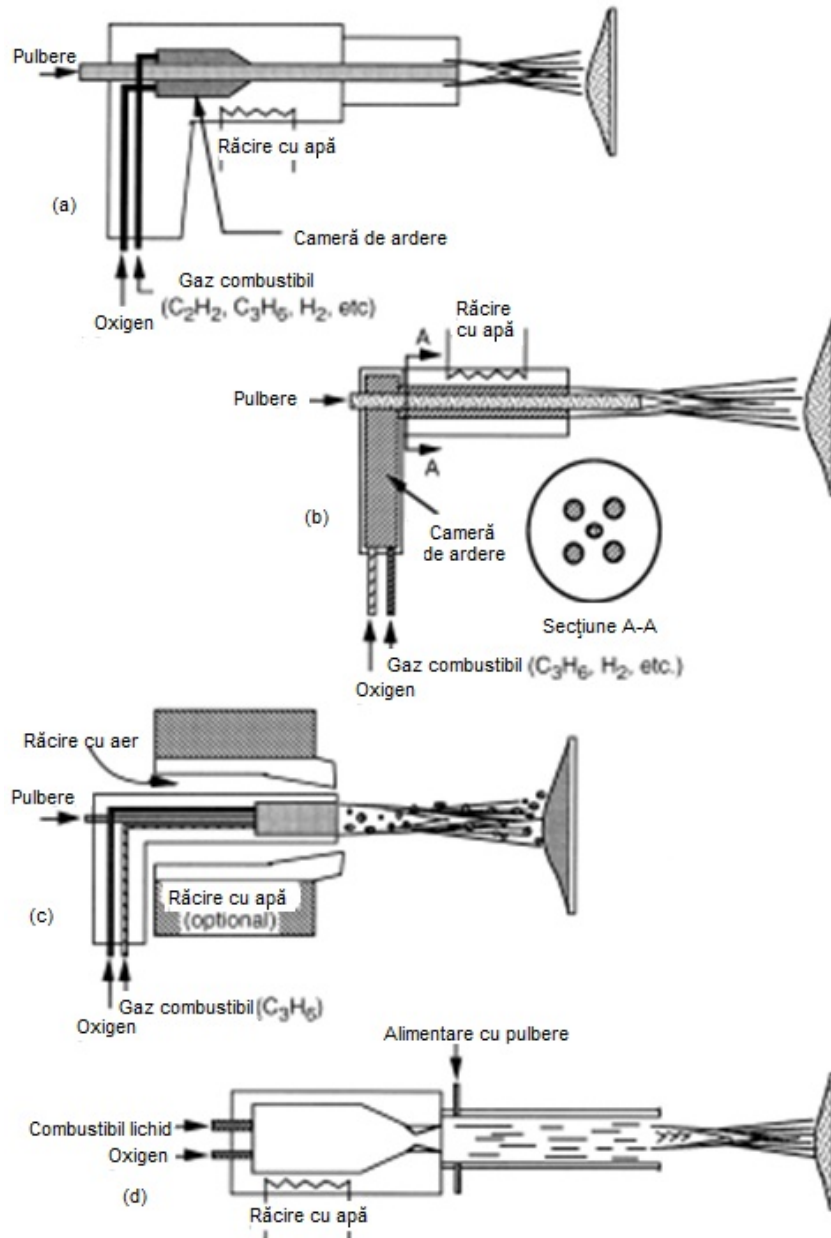


Figura 4.3 Variante ale pistolurilor de pulverizare termică [131]

4.1. Generalități. Principiul procedurii de pulverizare termică cu metoda HVOF 77

- camera de ardere și duzele sunt aliniate axial, iar gazele sunt amestecate și alimentate în camera de ardere. Gazul purtător și particulele de pulbere sunt injectate în camera de combustie printr-un orificiu axial;
- camerele de ardere în care gazele sunt introduse printr-un conector în unghi drept în duză. Pulberea este injectată printr-un orificiu prin porțiunea din spate a conectorului, centrând astfel fluxul de pulbere în duză;
- o variantă a pistolurilor convenționale cu flacără în care arderea este sau nu îngădită prin intermediul unei duze răcite cu apă, duză în care este injectat un flux de pulbere împreună cu gazul purtător;
- sisteme de înaltă presiune alimentate cu kerosen cu injectare radială a fluxului de pulbere.

Fiecare dintre aceste variante are avantaje și dezavantaje, dar și anumite limitări. Modelul din figura 4.3 a) este recomandat în mod special pentru pulverizarea materialelor ceramice și a carburii de crom. Variantele b)-d) sunt mai potrivite pentru pulverizarea metalelor.

În timpul pulverizării cu metoda HVOF se ating viteze foarte mari (1 Mach) care generează niveluri mari de sunet, depășind 125 dB, chiar 133 dB în cazul utilizării kerosenului.

Avantajele procedurii de pulverizare termică HVOF sunt [65]:

- microstraturile și straturile depuse sunt mai omogene și mai compacte decât microstraturile și straturile depuse prin pulverizare termică în jet de plasmă, cu porozitatea sub 2 %;
- aderența microstraturilor și straturilor depuse este foarte ridicată, în comparație cu alte procedee de pulverizare termică;
- rezistență la coroziune este ridicată (medii alcaline și acide) pentru straturile depuse;
- permite realizarea de straturi depuse cu materiale avansate (carburi de crom, carburi de wolfram, carburi complexe cobalt-crom, materiale metalo-ceramice etc);
- eficiență înaltă pentru recondiționarea pieselor defecte sau uzate oferind o alternativă de cost scăzut, în comparație cu achiziția de piese noi. Suprafețele tratate au o durată de viață de până la 20 de ori mai mare decât componenta neacoperită cu straturi depuse.

Dezavantajele procedurii de pulverizare termică HVOF sunt [65]:

- nu pot fi depuse prin acest procedeu anumite materiale ceramice, de regulă amestec de oxizi ceramici;
- costurile sunt relativ ridicate, datorită consumului mare de gaze;
- nivelele de zgomot sunt ridicate (130 dB); de aceea instalațiile de pulverizare HVOF necesită operarea în incinte izolate fonic.

O abordare comparativă a procedurilor de pulverizare poate fi observată în figura 4.4, respectiv în tabelul 4.1 [122].

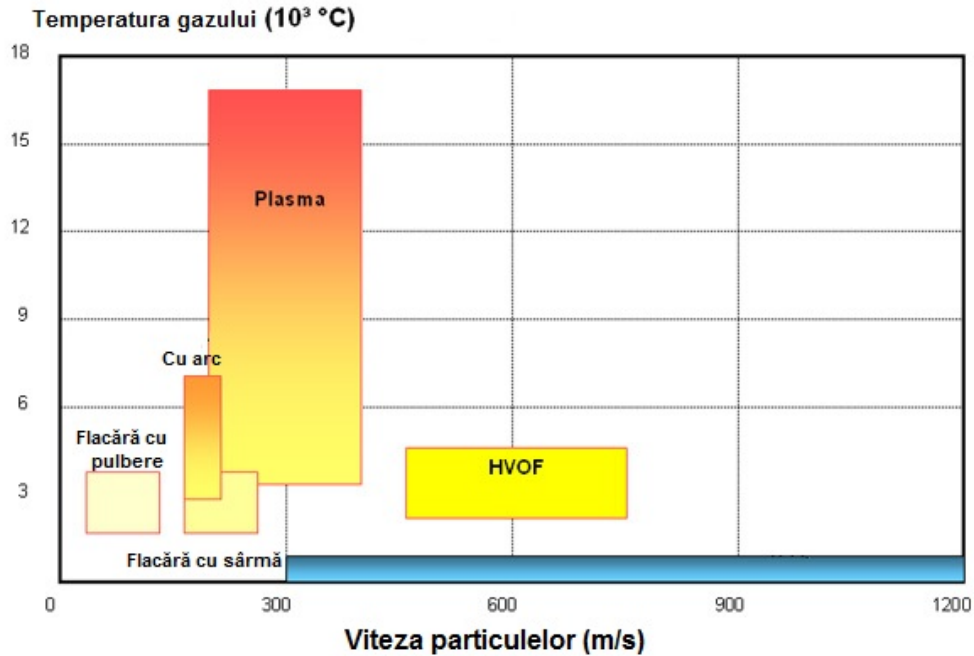


Figura 4.4 Variația vitezei particulelor și a temperaturii gazelor pentru diverse metode de pulverizare termică [122]

Tabelul 4.1 Caracteristici specifice pulverizării termice [122]

| Caracteristici | Pulverizare cu flacăra | Pulverizare HVOF | Pulverizare cu plasmă |
|------------------------------|------------------------|------------------|-----------------------|
| Temperatura gazului (°C) | 3000 | 2600-3000 | 12000-16000 |
| Rata de pulverizare (kg / h) | 1-9 | 1-9 | 2-8 |
| Viteza particulelor (m / s) | >50 | >700 | >450 |
| Grosimea de acoperire (mm) | 0,1-3 | 0,05-2,5 | 0,1-2,5 |
| Duritatea (HRC) | 20-60 | 20-60 | 20-60 |
| Porozitatea (%) | 10-15 | <2 | 2-5 |

Dimensiunile pulberilor utilizate la realizarea straturilor prin pulverizare termică sunt prezentate în figura 4.5 [122].

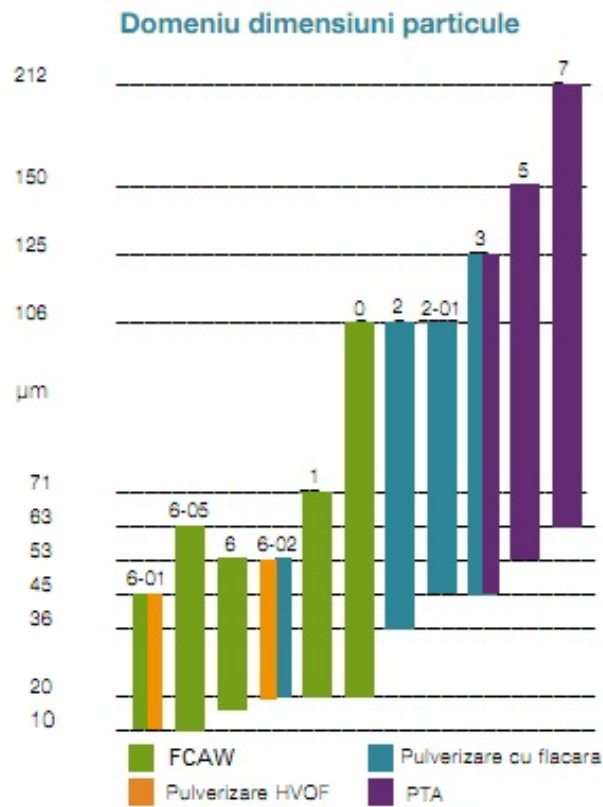


Figura 4.5 Dimensiunile pulberilor utilizate la realizarea straturilor prin pulverizare termică (FCAW – depunere cu sârmă tubulară, PTA – pulverizare cu arc transferat) [122]

4.2 Program experimental

4.2.1 Materiale utilizate

În cadrul programului experimental s-au realizat depuneri de straturi biocompatibile de hidroxiapatită prin pulverizare termică cu metoda HVOF [9, 10].

Pentru realizarea straturilor de acoperire s-a folosit același tip de pulberea de hidroxiapatită ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) (produsă de firma Sigma-Aldrich), iar ca substrat s-a folosit același aliaj de titan (Ti6Al4V) sub formă de discuri $\text{Ø}30 \times 5 \text{mm}$ (produs de firma Bibus Metal), cu compoziția chimică descrisă în capitolul 3, tabelul 3.1.

Modul de pregătire al probelor în vederea pulverizării cu metoda HVOF este identic cu modul de pregătire al probelor în vederea pulverizării în jet de plasmă, și este descris în capitolul 3.

4.2.2 Echipamentul de pulverizare termică HVOF utilizat în cadrul încercărilor experimentale

Depunerile de straturi biocompatibile de HA prin pulverizare termică cu metoda HVOF s-au realizat cu ajutorul instalației produse de firma Thermico GmbH and Co Germania.

Sistemul de pulverizare are ca și componentă principală de ultimă generație un pistol de pulverizare de tip ID CoolFlow HP (figura 4.6) [129]. Spre deosebire de sistemele de pulverizare anterioare produse de această firmă (Carbide-Jet, Top Gun K, Osu Carbide Jet), cu ajutorul arzătorului de tip ID CoolFlow se pot pulveriza suprafețe interne și piese cu geometrie complexă, în timpul procesului având loc o încălzire joasă sau moderată a piesei de pulverizat. El a fost construit astfel încât flacăra să atingă viteze supersonice deja în interiorul pistolului. Acest fenomen conduce la mărirea vitezei particulelor (aproximativ 600 până la 650 m/s) .



Figura 4.6 Arzătorul de tip ID CoolFlow [129]

Caracteristicile tehnice ale sistemului ID CoolFlow sunt prezentate mai jos [129]:

- debitul de oxigen: 200-500 l/min;
- debitul de hidrogen: 40-150 l/min;
- debitul de kerosen: 1-5 l/h;
- presiunea în camera de ardere: 7-18 bar;
- gaz purtător: azot N_2 – 4-10 l/min;
- mediu răcire: apa;
- presiunea mediului de răcire: 8 bar;
- puterea instalației de răcire: 17-40 kW;
- greutate: 2,3 kg;
- cel mai mic diametru intern posibil de pulverizat: 150 mm.

În camera de ardere se ajunge la presiuni de 18 bari, flacăra fiind obținută prin arderea amestecului kerosen – oxigen. Pentru obținerea și stabilizarea flăcării se folosește hidrogenul. Pulberea este alimentată și dozată radial prin intermediul gazului purtător (azotul în cazul acestei instalații), cu ajutorul dispozitivului de dozare (figura 4.7) către flacăra, unde este topită și apoi ejectată pe suprafața substratului.

Dozatorul de pulbere este format din 2 containere de pulbere, permițând controlul gazului purtător cu o precizie de $\pm 1\%$ și al debitului de pulbere cu o precizie de $\pm 5\%$, figura 4.8. Containerele de pulbere pot fi încălzite până la 80°C.

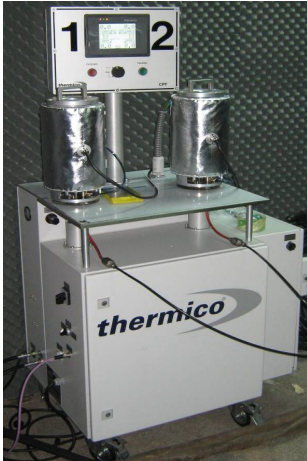


Figura 4.7 Dozatorul de pulbere

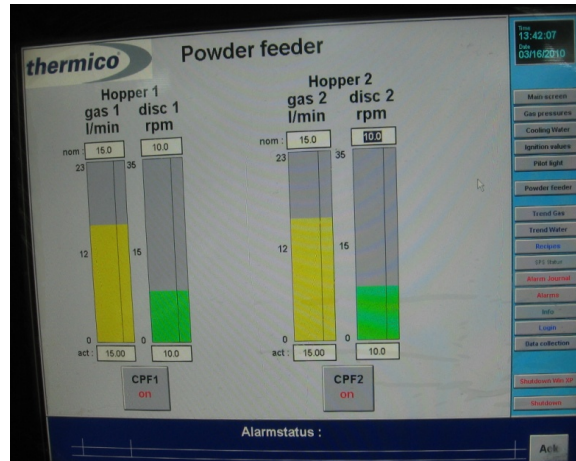


Figura 4.8 Panoul de control al gazului purtător respectiv al debitului de pulbere

Modulul de comandă, figura 4.9, asigură un control precis al procesului de pulverizare, are o construcție compactă tip bloc, cu dimensiuni reduse, și conține:

- unitatea de control a oxigenului;
- unitatea de control a hidrogenului și azotului;
- unitatea de control a kerosenului și a apei de răcire.

Computerizarea procesului permite selecția următorilor parametri: tipul pistolului, parametrii procesului de pulverizare, presiunea gazului de intrare, debitul apei de răcire, debitul de kerosen, oxigen, hidrogen, presiunea în camera de ardere, etc.

Deoarece în timpul pulverizării prin metoda HVOF se produc niveluri de zgomot care pot atinge circa 125 dB, procesul trebuie să se desfășoare într-o cabină izolată fonic. Pereții acesteia conțin un material izolator fonic, reducându-se astfel zgomotul la exterior la o valoare acceptabilă pentru urechea umană, de circa 85 dB, figura 4.10 [13].

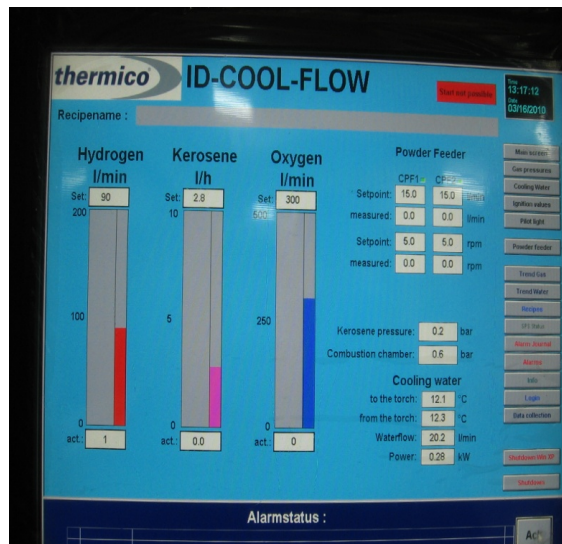


Figura 4.9 Modulul de comandă



Figura 4.10 Incinta izolată fonic pentru pulverizare HVOF

Este de asemenea obligatorie dotarea echipamentului cu un sistem de filtrare și evacuare a noxelor, rezultate în timpul procesului de pulverizare termică.

În figura 4.11 este prezentată imaginea din timpul procesului de pulverizare termică cu metoda HVOF [13].



Figura 4.11 Imagine din timpul procesului de pulverizare termică cu metoda HVOF

4.2.3 Rezultate experimentale

4.2.3.1 Încercări preliminare privind obținerea de straturi biocompatibile de hidroxiapatită prin procedeul de pulverizare termică cu metoda HVOF

Parametrii utilizați în cadrul încercărilor preliminare pentru depunerea straturilor biocompatibile prin pulverizare termică cu metoda HVOF sunt inserați în tabelul 4.2.

Tabelul 4.2 Parametrii procesului de pulverizare prin metoda HVOF

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Tipul arzătorului | ID CoolFlow |
| Forma probelor | Disc Ø30 x 5mm |
| Materialul depus | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ |
| Dimensiunea medie a particulei de pulbere de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [μm] | 5 - 15 μm |
| Oxigen [l/min] | 300-320 |
| Kerosen [l/h] | 2,8-3,0 |
| Hidrogen [l/min] | 90-95 |
| Gaz suport transportor (azot) [l/min] | 15-20 |
| Debit de dozare a pulberii [g/min] | 15 |
| Distanța de pulverizare [mm] | 50-100 |
| Unghiul de pulverizare [$^\circ$] | 15 |
| Viteza de rotație [min^{-1}] | 180 |
| Viteza robotului [m/sec] | 0,008 |
| Răcire cu aer | DA |

În figura 4.12, 4.13 este prezentată analiza SEM a stratului de hidroxiapatită în secțiune transversală depus prin metoda HVOF, iar în figurile 4.14, 4.15, 4.16 sunt prezentate imaginile SEM ale suprafeței stratului de HA depus prin pulverizare termică cu metoda HVOF.

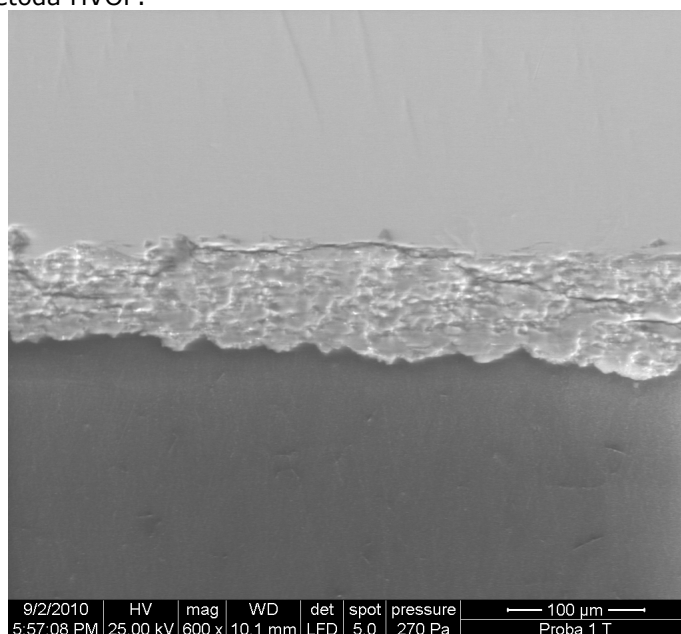


Figura 4.12 Imaginea SEM a stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică cu metoda HVOF în secțiune transversală, 600 \times

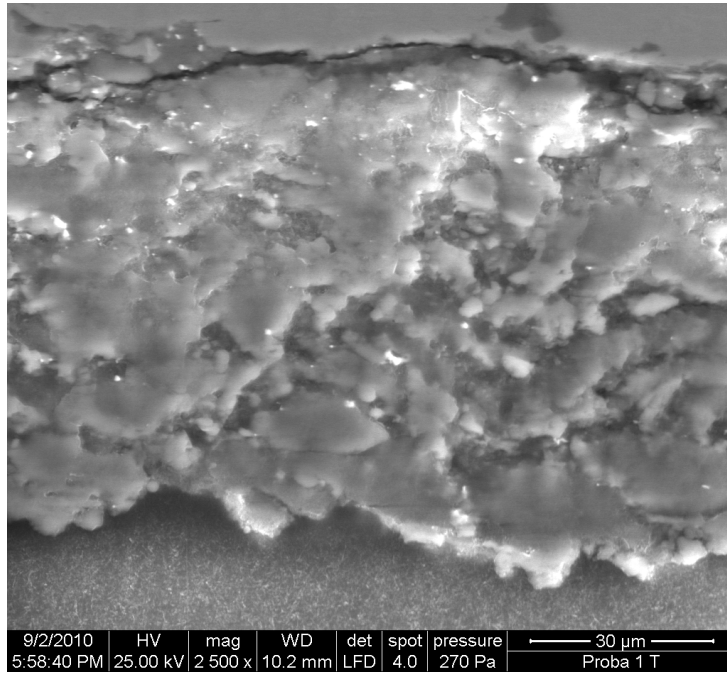


Figura 4.13 Imaginea SEM a stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică cu metoda HVOF în secțiune transversală, 2500x

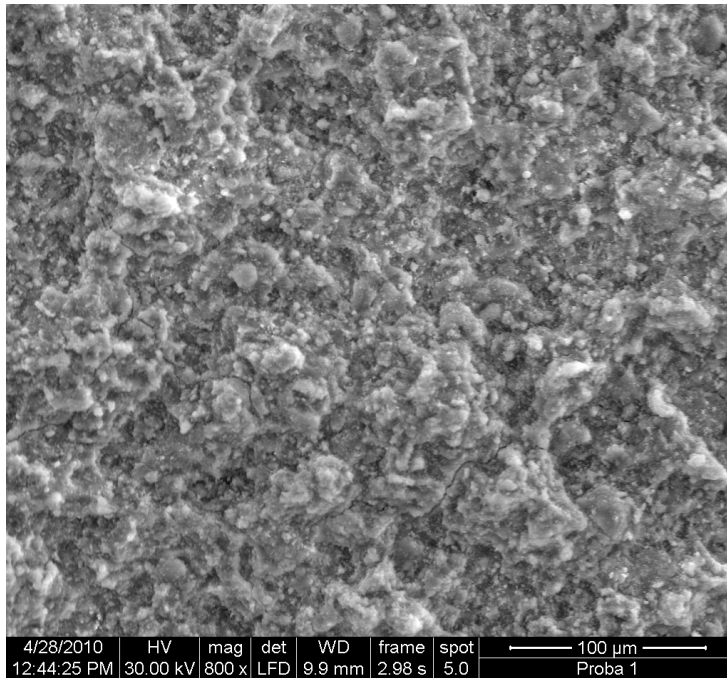


Figura 4.14 Imaginea SEM a suprafeței stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică cu metoda HVOF, 800x

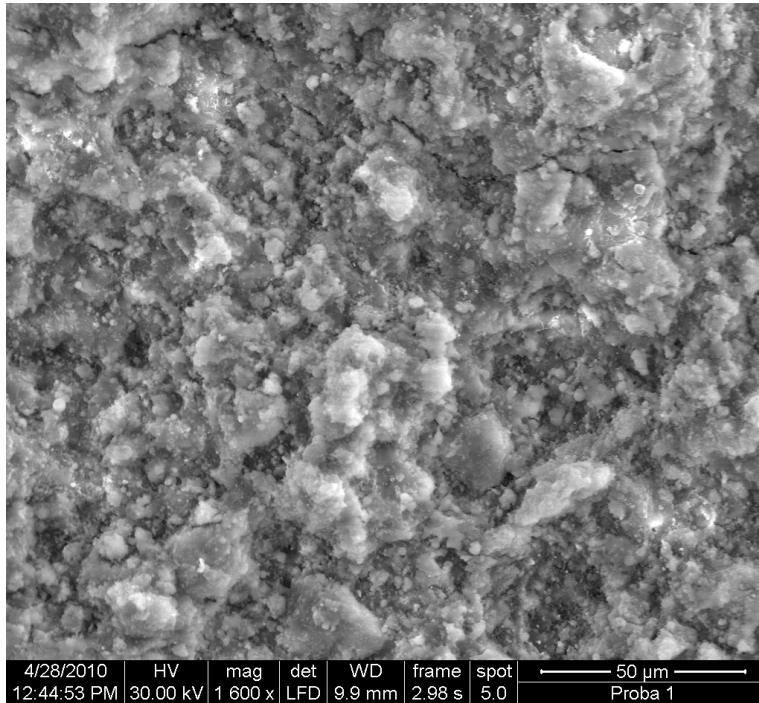


Figura 4.15 Imaginea SEM a suprafeței stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică cu metoda HVOF, 1600x

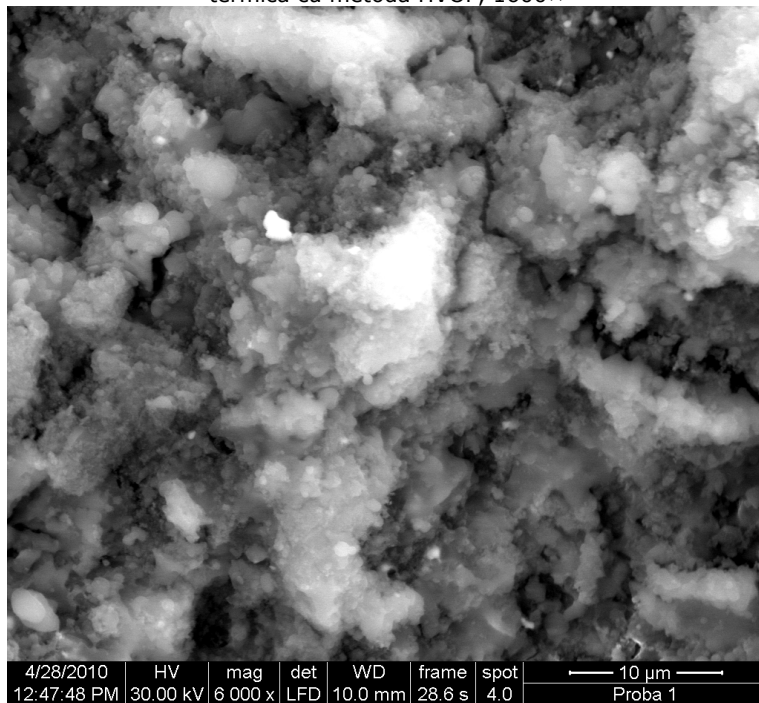


Figura 4.16 Imaginea SEM a suprafeței stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică cu metoda HVOF, 6000x

Se constată că la interfața strat-substrat apar defecte de tipul fisurilor sau microfisurilor, ceea ce denotă faptul că aderența stratului la substrat nu este corespunzătoare. De asemenea, se observă prezența fisurilor și în interiorul stratului, fapt explicabil prin apariția tensiunilor interne datorate utilizării parametrilor de proces necorespunzători.

4.2.3.2 Parametrii optimi utilizați în procesului de pulverizare cu metoda HVOF

Parametrii optimi (determinați în urma încercărilor experimentale preliminare și confirmați de analizele microscopice efectuate) utilizați pentru obținerea straturilor biocompatibile de hidroxiapatită prin pulverizare termică cu metoda HVOF sunt prezentați în tabelul 4.3 [10].

Pentru ardere s-a folosit kerosenul, la un debit de 2,8 l/oră, iar gazul purtător al pulberii a fost azotul, cu un debit de 15 l/min. Distanța de pulverizare a fost menținută constant la o valoare de 70 mm [12].

Tabelul 4.3 Parametrii procesului de pulverizare prin metoda HVOF [10]

| | |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------|
| Tipul arzătorului | ID CoolFlow |
| Numărul probei | 1 |
| Forma probei | Disc Ø30 x 5mm |
| Materialul depus | $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ |
| Dimensiunea medie a particulei de pulbere de $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ [μm] | 5 - 15 μm |
| Oxigen [l/min] | 300-320 |
| Kerosen [l/h] | 2.8-4.0 |
| Hidrogen [l/min] | 90-95 |
| Gaz suport transportor (azot) [l/min] | 15-20 |
| Debit de dozare a pulberii [g/min] | 15 |
| Distanța de pulverizare [mm] | 70 |
| Unghiul de pulverizare [$^\circ$] | 15 |
| Viteza de rotație [min^{-1}] | 180 |
| Viteza robotului [m/sec] | 0.008 |
| Răcire cu aer | DA |

Aspectul probei pulverizate prin metoda HVOF este prezentat figura 4.17.

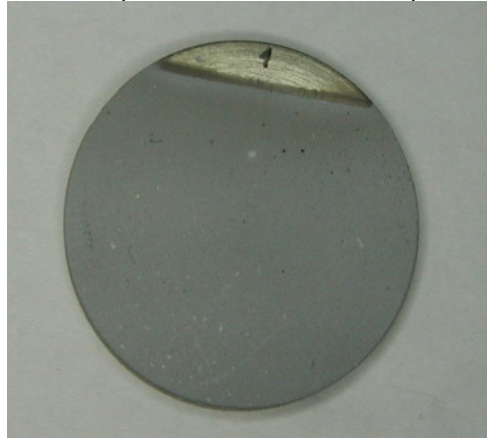


Figura 4.17 Aspectul probei depuse prin pulverizare termică cu metoda HVOF

4.2.3.3 Examinări micrografice ale straturilor de hidroxiapatită

În figura 4.18 este prezentată analiza cu microscopul optic a stratului de hidroxiapatita în secțiune transversală depus prin metoda HVOF, iar în figurile 4.19, 4.20, 4.21 sunt prezentate imaginile SEM ale suprafeței stratului de HA depus prin pulverizare termică cu metoda HVOF.

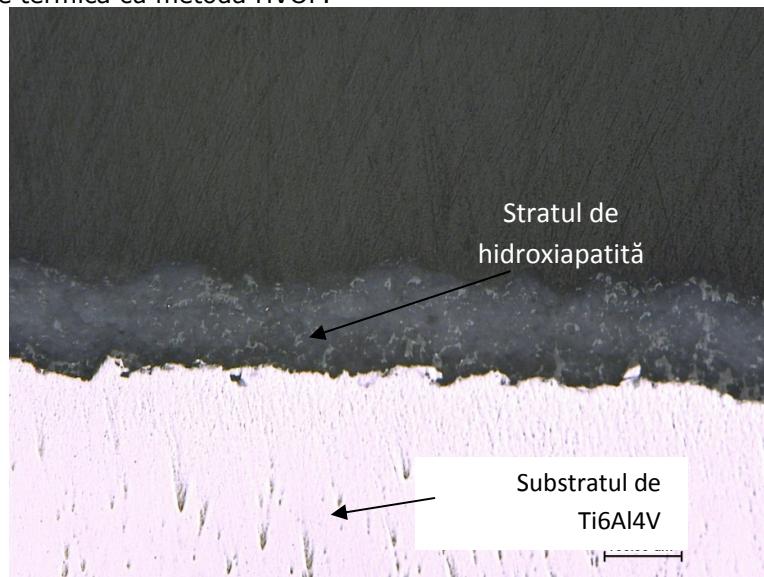


Figura 4.18 Imaginea obținută prin microscopie optică a stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică cu metoda HVOF în secțiune transversală, 200x

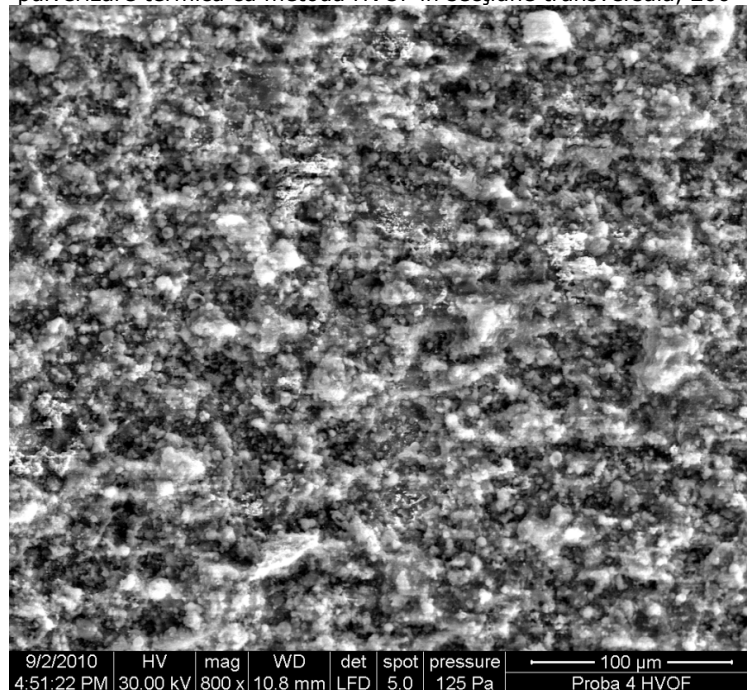


Figura 4.19 Analiza SEM a stratului de hidroxiapatită depus metoda HVOF, 800x

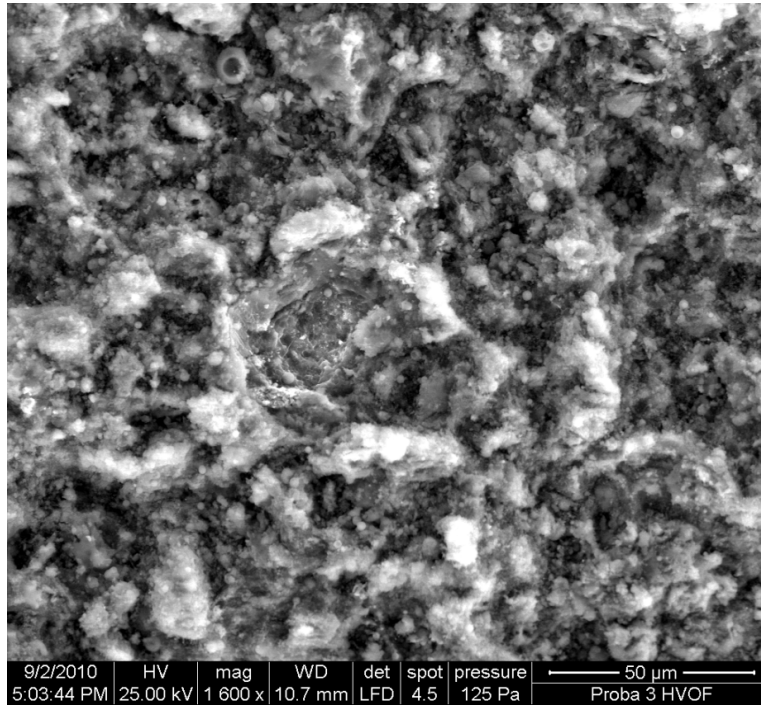


Figura 4.20 Analiza SEM a stratului de hidroxiapatită depus metoda HVOF, 1600x

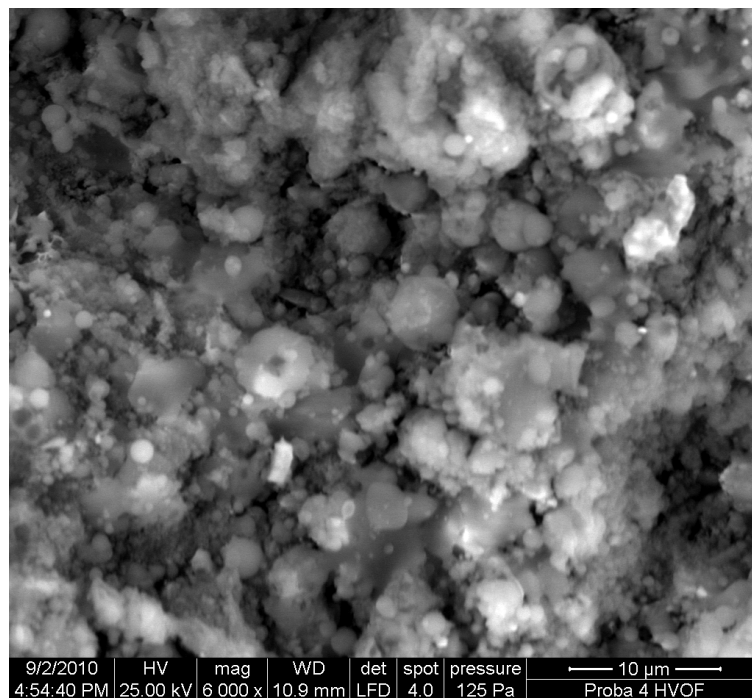


Figura 4.21 Analiza SEM a stratului de hidroxiapatită depus metoda HVOF, 6000x

În urma analizelor microscopice se observă că straturile sunt dense și compacte, de formă lamelară, acest lucru se datorează vitezelor ridicate ale jetului de gaz din timpul procesului de pulverizare [10, 12].

De asemenea se constată că la interfața strat-substrat nu apar defecte de tipul fisurilor sau microfisurilor, ceea ce denotă faptul că aderența stratului la substrat este corespunzătoare.

4.2.3.4 Determinarea rugozității și a grosimii straturilor de hidroxiapatită

Într-o primă fază s-au efectuat măsurători de grosime a microstraturilor obținute, utilizând aparatul Easy-Check (firma NAMICON) , Japonia, prezentat în capitolul 3, rezultând valorile inserate în tabelul 4.4.

Tabelul 4.4 Grosimea microstraturilor obținute prin pulverizare termică prin metoda HVOF

| Marcajul probei | Grosimi de microstraturi, g [μm] | |
|-----------------|-----------------------------------------------|----------------|
| | Valori individuale | Valoarea medie |
| 1 | 171, 175, 183, 185, 195, 196, 197, 198, 201 | 189 |

Analizând valorile din tabelul 4.4 se observă că acestea sunt cuprinse între 170-200 μm .

S-a trecut apoi la măsurarea rugozității straturilor de hidroxiapatită, utilizând un aparat de tip Mitutoyo SJ - 201, Japonia, prezentat în capitolul 3, rezultând valorile inserate în tabelul 4.5 Măsurătorile s-au realizat în mai multe zone, calculându-se rugozitatea medie (R_a mediu), ca medie aritmetică a valorilor măsurate.

Tabelul 4.5 Rugozitatea microstraturilor obținute prin pulverizare termică

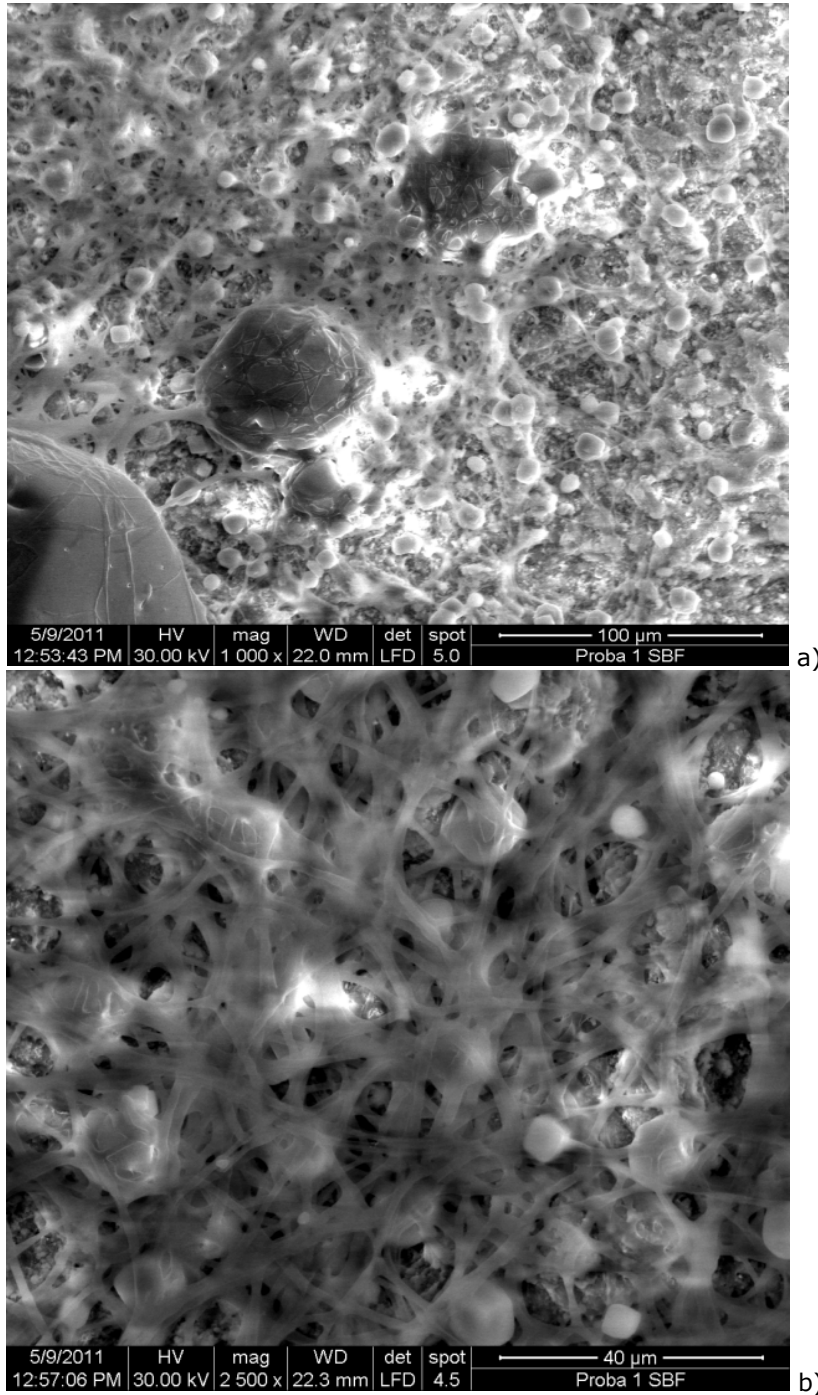
| Marcajul probei | Rugozitatea , R_a [μm] | |
|-----------------|-----------------------------------------------------------|----------------|
| | Valori individuale | Valoarea medie |
| 1 | 5,0; 5,03; 5,08; 5,32; 5,38; 5,44; 5,45; 5,58; 5,61; 5,70 | 5,35 |

Analizând valorile din tabelul 4.5 se observă că acestea sunt cuprinse între 5,0-5,70 μm ; aceste valori ale rugozității asigură o osteointegrare mai bună a implantului în corpul uman datorită creșterii suprafeței de contact.

4.2.3.5 Testarea „in vitro”a straturilor biocompatibile de hidroxiapatită

Testarea straturilor de hidroxiapatită depuse prin pulverizare termică cu metoda HVOF în ceea ce privește bioactivitatea a fost realizată „in vitro” prin imersarea în soluții ce simulează fluidele biologice (SBF) [10]; compoziția chimică a SBF este prezentată în capitolul 3.

În figura 4.22 (a, b, c, d) sunt prezentate imaginile SEM ale stratului de hidroxiapatită depuse prin metoda HVOF după imersarea în SBF timp de 21 de zile, la temperatura de 37°C.



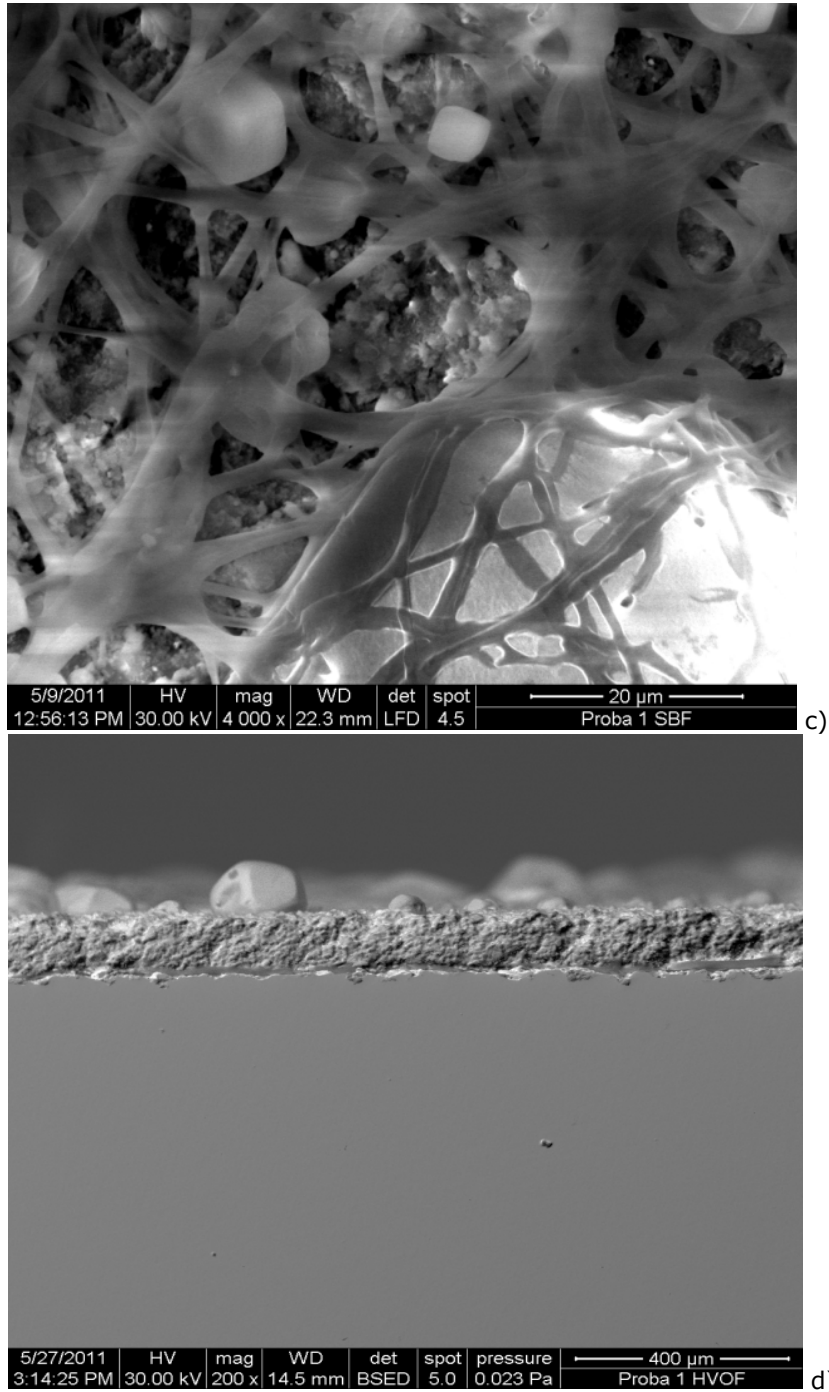


Figura 4.22 Analiza stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică cu metoda HVOF, după imersarea timp de 21 de zile în SBF: a) 1000x, b)2500x, c)4000x, d) în secțiune, 200x

Analizând imaginile SEM se observă o germinare importantă a HA biologice în timpul imersării în SBF timp de 21 de zile, la temperatura de 37°C și dezvoltarea pe suprafață a cristalitelor de diferite dimensiuni. Testele au arătat că formarea stratului superficial de HA biologică se declanșează imediat după imersarea probelor în SBF.

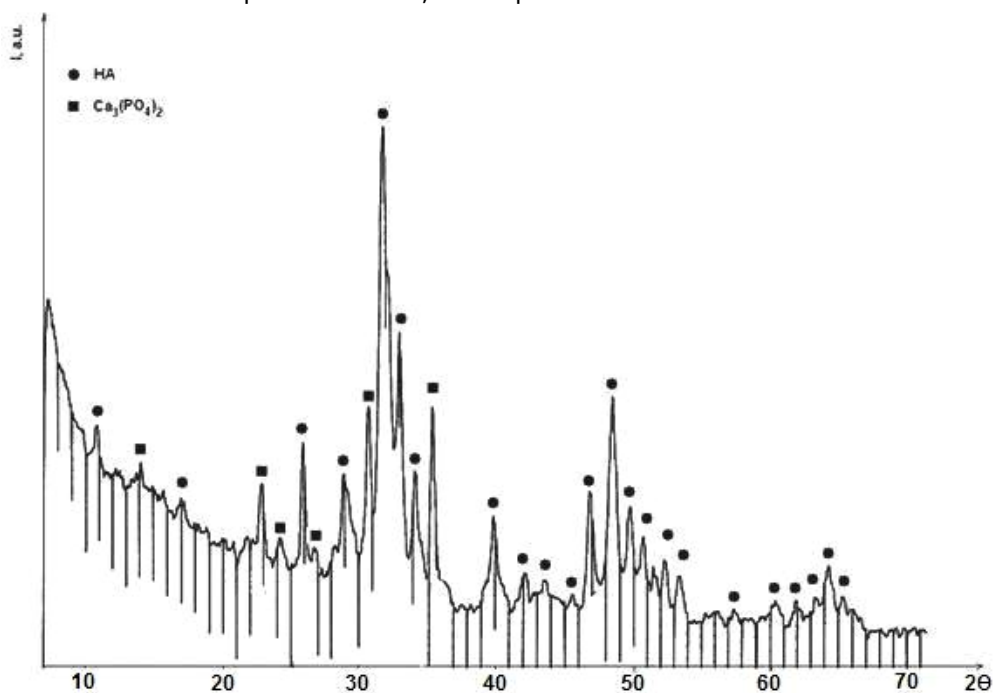
Dezvoltarea HA biologice atestă faptul că stratul depus prezintă o bună bioactivitate, fapt ce conduce la concluzia că metoda HVOF este optimă pentru obținerea de straturi biocompatibile de HA cu proprietăți bioactive, aceasta fiind o condiție esențială cerută implanturilor acoperite cu materiale bioactive, pentru a se obține legătura acestora cu țesutul viu.

Odată ce grăunții de HA biologică se formează, aceștia pot crește spontan prin consumarea ionilor de calciu și fosfat din lichidul înconjurător. De asemenea pe suprafața stratului de HA biologică format se observă existența porilor interconectați. Aceștia ajută la creșterea țesutului osos, aspect ce are ca efect ancorarea protezei de os, prevenind astfel desprinderea implantului.

4.2.3.6 Analize de difracție cu raze X

Pentru o identificare precisă a constituenților structurali, s-a efectuat analiza prin difracție cu raze X a probelor obținute prin pulverizare termică cu metoda HVOF. Spectrul de difracție pentru proba examinată a fost ridicat cu radiația cuprului cu lungimea de undă $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$, pe o instalație de tip DRON 3 [12].

În figura 4.23 (a, b) se prezintă analiza de difracție cu raze X a stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică cu metoda HVOF înainte și după imersarea în SBF timp de 21 de zile, la temperatura de 37°C.



a)

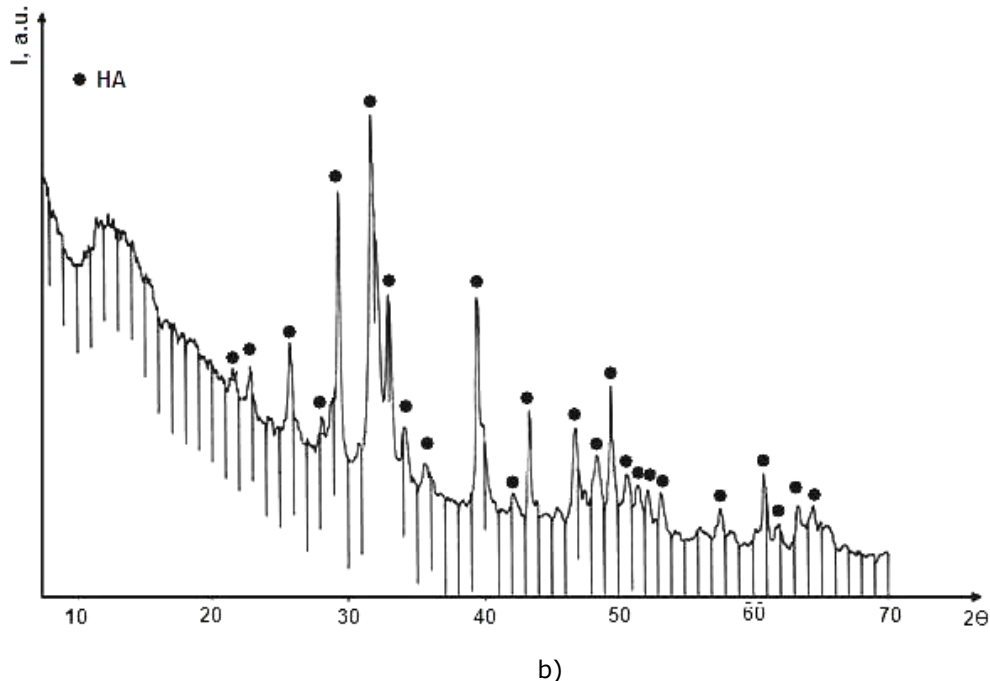


Figura 4.23 Analiza de difracții cu raze X a stratului de hidroxiapatită: a) depus prin metoda HVOF, b) după introducerea în SBF timp de 21 de zile

Se observă că după depunere prin metoda HVOF structura hidroxiapatitei a suferit mici modificări, formându-se tricalciu fosfat în cantități mici (figura 4.23 a). În urma menținerii în SBF a stratului de hidroxiapatită timp de 21 de zile se observă că structura acesteia este formată numai din HA biologică, datorită reacțiilor ce au loc între stratul de hidroxiapatită depus și elementele componente din SBF (figura 4.23 b). Aceste reacții ce conduc la formarea HA biologice, atestă buna biocompatibilitate a straturilor astfel obținute.

4.3 Concluzii

Parametrii utilizați în cadrul programului experimental pentru realizarea straturilor biocompatibile prin pulverizare termică cu metoda HVOF pe substratul din aliaj de titan (Ti6Al4V) sunt: debitul de oxigen [l/min]: 300-320, hidrogen [l/min]: 90-95, kerosen [l/h]: 2,8-3, debitul de azot [l/min]:15-20, rata de depunere a pulberii [g/min]: 15, număr de treceri: 4.

Rugozitatea medie a stratului biocompatibil de HA este de 5,35 μm , rugozitate care va asigura o osteointegrare mai bună a implantului în organismul uman datorită creșterii suprafeței de contact.

Grosimea de strat a stratului depus are o valoare medie de 189 μm , valoare situată peste valoarea de 150 μm găsită în literatura de specialitate ca asigurând o stabilitate pe termen lung a straturilor de HA.

Investigațiile efectuate prin microscopie optică și electronică au demonstrat că stratul depus prin pulverizare termică cu metoda HVOF este dens, compact, cu formă lamelară. Nu s-au observat defecte de tipul microfisurilor sau exfolierilor la interfața strat-substrat, fapt ce atestă o aderență bună a stratului de HA depus.

Spectrele de difracție cu raze X ridicate în urma analizei straturilor de HA depuse prin pulverizare termică cu metoda HVOF arată că stratul de HA a suferit mici modificări, formându-se mici cantități de TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Această descompunere se datorează temperaturilor scăzute din timpul procesului de pulverizare termică cu metoda HVOF ($\approx 2750^\circ\text{C}$).

Analizând spectrele de difracție cu raze X ale stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică cu metoda HVOF și menținute în SBF timp de 21 de zile, se observă că structura stratului de HA este formată din HA biologică, urmare a reacțiilor care au loc între stratul de HA depus și elementele componente din SBF. Formarea HA biologice asigură o bună biocompatibilitate a straturilor obținute.

CAPITOLUL 5 PLANIFICAREA EXPERIMENTELOR

5.1 Planificarea experimentelor

Planificarea experimentelor (Design of Experiments, DOE) reprezintă o serie de teste al căror scop este modificarea variabilelor procesului pentru a se putea urmări modificările care vor apărea în răspunsul (ieșirea) procesului, figura 5.1 [57, 94].

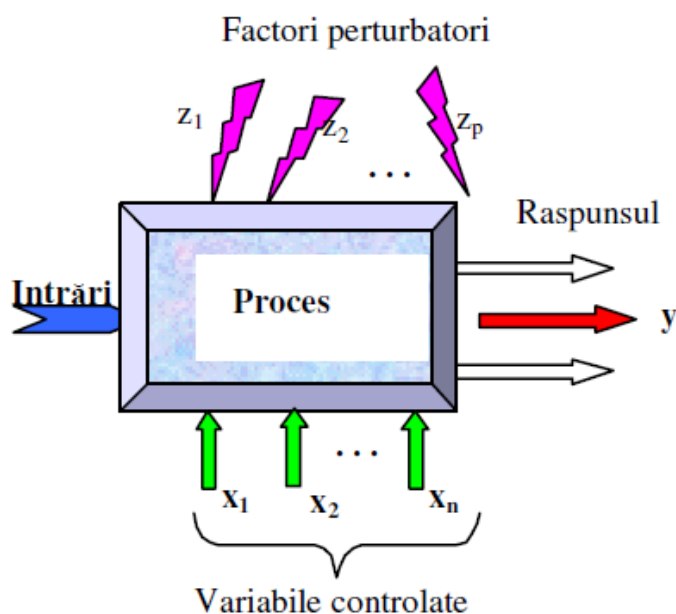


Figura 5.1 Modelul general al unui proces sau sistem [57]

Având în vedere calitatea deosebită a stratului depus prin HVOF s-a optat pentru aplicarea programului de proiectare a experimentelor DOE în cazul acestui procedeu.

Procesul de pulverizare termică HVOF este influențat de un număr mare de parametri [9, 16]. Parametrii, care influențează proprietățile straturilor de HA, sunt selectați și sunt analizați cu ajutorul programului Minitab 14. Dintre parametrii considerați importanți și care vor fi analizați pe parcursul acestui experiment se enumeră: debitul de oxigen, hidrogen, kerosen și gazul de transport, azotul. Toți acești parametri sunt ușor de controlat și se pot regla cu ajutorul controller-ului instalației de pulverizare utilizate. În tabelul 5.1 se prezintă parametrii care vor fi investigați în timpul experimentelor.

Tabelul 5.1 Parametrii investigați în timpul experimentărilor [9]

| Parametru | Minim | Maxim |
|--------------------------|-------|-------|
| Debitul de oxigen, l/min | 300 | 320 |
| Hidrogen, l/min | 90 | 95 |
| Kerosen, l/h | 2,8 | 3 |
| Azotul, l/min | 15 | 20 |

S-a planificat un experiment factorial cu patru factori, având domeniul de reglare al factorilor prezentat în tabelul 5.1, factori care pot fi controlați pe parcursul experimentului. Ei vor influența una sau mai multe mărimi urmărite (răspunsuri) ale fenomenului supus observației. Răspunsurile urmărite sunt rugozitatea stratului depus, respectiv grosimea de strat obținută.

În afara factorilor de control (parametrii prezentați în tabelul 5.1) fenomenele pot fi influențate și de o serie de alți factori perturbatori. Aceștia nu pot fi controlați, dar chiar și în prezența acestora se dorește ca prin setarea factorilor care pot fi astfel controlați, să se obțină un răspuns cât mai apropiat de optim.

Obiectivele acestui experiment sunt stabilirea ponderii de influență a factorilor de control precum și modul în care se schimbă răspunsul urmărit pe parcursul experimentului când fiecare dintre acești factori este schimbat.

Un alt scop al acestor experimente este optimizarea procesului, care se poate realiza tot cu ajutorul aceluiași program.

Folosind datele de intrare stabilite, programul Minitab 14 generează automat un program experimental, prezentat în tabelul 5.2 [9].

Următorul pas este prelucrarea datelor pentru fiecare răspuns în parte, „rugozitate” respectiv „grosime de strat”.

Tabelul 5.2 Programul experimental generat de Minitab 14

| StdOrder | RunOrder | CenterPt | Blocks | O2 | H | K | Gaz (N2) | Rugozitate | Grosime |
|----------|----------|----------|--------|-----|----|-----|----------|------------|---------|
| 1 | 1 | 1 | 1 | 300 | 90 | 2,8 | 15 | 5,7 | 201 |
| 4 | 2 | 1 | 1 | 320 | 95 | 2,8 | 15 | 5,45 | 195 |
| 9 | 3 | 1 | 1 | 300 | 90 | 2,8 | 15 | 5,08 | 175 |
| 8 | 4 | 1 | 1 | 320 | 95 | 3 | 20 | 5,03 | 171 |
| 16 | 5 | 1 | 1 | 320 | 95 | 3 | 20 | 5,03 | 171 |
| 11 | 6 | 1 | 1 | 300 | 95 | 2,8 | 20 | 5,61 | 198 |
| 5 | 7 | 1 | 1 | 300 | 90 | 3 | 20 | 5,58 | 197 |
| 6 | 8 | 1 | 1 | 320 | 90 | 3 | 15 | 5,44 | 195 |
| 14 | 9 | 1 | 1 | 320 | 90 | 3 | 15 | 5,44 | 195 |
| 10 | 10 | 1 | 1 | 320 | 90 | 2,8 | 20 | 5,32 | 183 |
| 3 | 11 | 1 | 1 | 300 | 95 | 2,8 | 20 | 5,61 | 198 |
| 12 | 12 | 1 | 1 | 320 | 95 | 2,8 | 15 | 5,45 | 195 |
| 15 | 13 | 1 | 1 | 300 | 95 | 3 | 15 | 5,38 | 185 |
| 13 | 14 | 1 | 1 | 300 | 90 | 3 | 20 | 5,58 | 197 |
| 2 | 15 | 1 | 1 | 320 | 90 | 2,8 | 20 | 5,32 | 183 |
| 7 | 16 | 1 | 1 | 300 | 95 | 3 | 15 | 5,48 | 196 |

Fractional Factorial Design

Factors: 4 Base Design: 4; 8 Resolution: IV
 Runs: 16 Replicates: 2 Fraction: 1/2
 Blocks: 1 Center pts (total): 0

Design Generators: D = ABC

Alias Structure

I + ABCD
 A + BCD
 B + ACD
 C + ABD
 D + ABC
 AB + CD
 AC + BD
 AD + BC

Factorial Fit: Rugozitate; Grosime

Factorial Fit: Rugozitate versus O₂; H; K; Gaz

Estimated Effects and Coefficients for Rugozitate (coded units)

| Term | Effect | Coef | SE Coef | T | P |
|---------------------|---------|---------|---------|--------|-------|
| Constant | | 5,4063 | 0,03925 | 137,74 | 0,000 |
| O ₂ | -0,1925 | -0,0962 | 0,03925 | -2,45 | 0,040 |
| H | -0,0525 | -0,0262 | 0,03925 | -0,67 | 0,522 |
| K | -0,0725 | -0,0363 | 0,03925 | -0,92 | 0,383 |
| Gaz | -0,0425 | -0,0212 | 0,03925 | -0,54 | 0,603 |
| O ₂ *H | -0,0875 | -0,0438 | 0,03925 | -1,11 | 0,297 |
| O ₂ *K | -0,0775 | -0,0388 | 0,03925 | -0,99 | 0,352 |
| O ₂ *Gaz | -0,2275 | -0,1138 | 0,03925 | -2,90 | 0,020 |

S = 0,157003 R-Sq = 69,49% R-Sq(adj) = 42,80%

Influența semnificativă o are O₂ și interacțiunea de ordinul doi O₂* gaz deoarece au p<0,05.

Analysis of Variance for Rugozitate (coded units)

| Source | DF | Seq SS | Adj SS | Adj MS | F | P |
|--------------------|----|--------|--------|---------|------|-------|
| Main Effects | 4 | 0,1875 | 0,1875 | 0,04687 | 1,90 | 0,204 |
| 2-Way Interactions | 3 | 0,2617 | 0,2617 | 0,08723 | 3,54 | 0,068 |
| Residual Error | 8 | 0,1972 | 0,1972 | 0,02465 | | |
| Pure Error | 8 | 0,1972 | 0,1972 | 0,02465 | | |
| Total | 15 | 0,6464 | | | | |

Prin prelucrarea datelor s-a obținut diagrama Pareto, atât pentru „rugozitate” cât și pentru „grosime de strat”. Cu ajutorul acesteia s-a pus în evidență ponderea de influență pe care o au parametrii asupra răspunsului.

Analizând diagrama Pareto din figura 5.2, trasată pentru rugozitate, se poate observa faptul că factorul interacțiune de ordinul doi O₂* gaz respectiv, factorul O₂ are o pondere mare. Interacțiunea de ordinul doi O₂* gaz are ponderea cea mai mare deoarece depășește verticala, care indică pragul de 5% și are și o influență semnificativă [57].

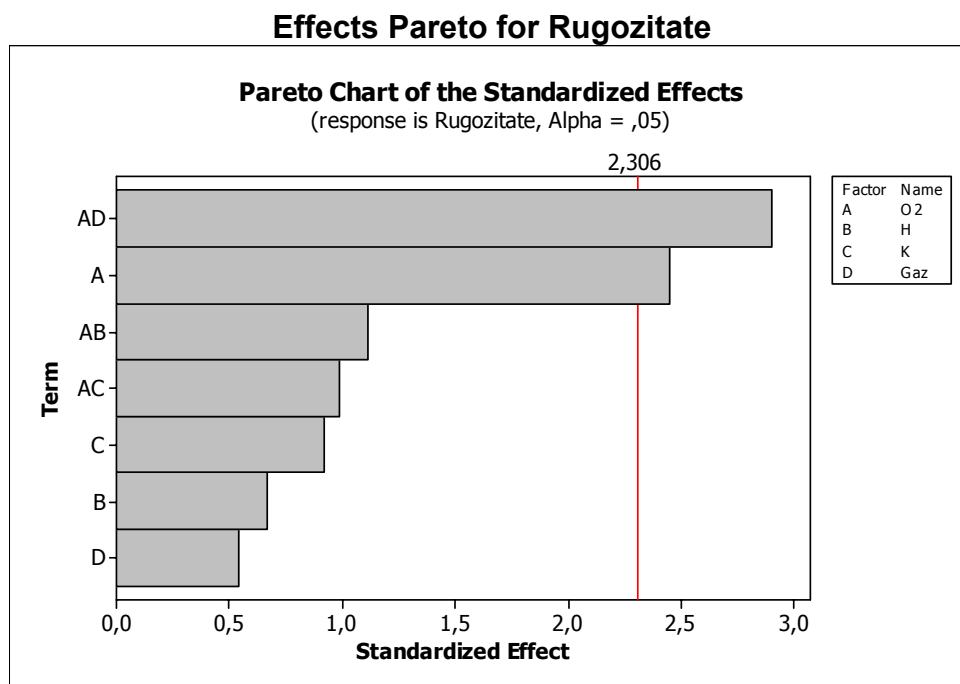


Figura 5.2 Diagrama Pareto pentru „rugozitate”

Factorial Fit: Grosime versus O₂; H; K; Gaz

Estimated Effects and Coefficients for Grosime (coded units)

| Term | Effect | Coef | SE Coef | T | P |
|---------------------|---------|---------|---------|--------|-------|
| Constant | | 189,688 | 1,764 | 107,51 | 0,000 |
| O ₂ | -7,375 | -3,688 | 1,764 | -2,09 | 0,070 |
| H | -2,125 | -1,062 | 1,764 | -0,60 | 0,564 |
| K | -2,625 | -1,313 | 1,764 | -0,74 | 0,478 |
| Gaz | -4,875 | -2,437 | 1,764 | -1,38 | 0,204 |
| O ₂ *H | -3,875 | -1,937 | 1,764 | -1,10 | 0,304 |
| O ₂ *K | -3,375 | -1,688 | 1,764 | -0,96 | 0,367 |
| O ₂ *Gaz | -13,125 | -6,562 | 1,764 | -3,72 | 0,006 |

S = 7,05780 R-Sq = 74,31% R-Sq(adj) = 51,84%

Influența semnificativă are interacțiunea de ordinul doi O_2 *gaz, iar O_2 este aproape de influența semnificativă.

Analysis of Variance for Grosime (coded units)

| Source | DF | Seq SS | Adj SS | Adj MS | F | P |
|--------------------|----|--------|--------|--------|------|-------|
| Main Effects | 4 | 358,3 | 358,3 | 89,56 | 1,80 | 0,223 |
| 2-Way Interactions | 3 | 794,7 | 794,7 | 264,90 | 5,32 | 0,026 |
| Residual Error | 8 | 398,5 | 398,5 | 49,81 | | |
| Pure Error | 8 | 398,5 | 398,5 | 49,81 | | |
| Total | 15 | 1551,4 | | | | |

Interacțiunile de ordinul doi au o influență semnificativă ($p < 0,05$).

Effects Pareto for Grosime

Alias Structure

I + O_2 *H*K*Gaz

O_2 + H*K*Gaz

H + O_2 *K*Gaz

K + O_2 *H*Gaz

Gaz + O_2 *H*K

O_2 *H + K*Gaz

O_2 *K + H*Gaz

O_2 *Gaz + H*K

Analizând diagrama Pareto pentru „grosime de strat” (figura 5.3), putem observa faptul că factorul interacțiune de ordinul doi O_2 * gaz are o pondere mare și faptul că depășește dreapta verticală, ce indică pragul de 5%, arată că are și o influență semnificativă [16].

Sensul de influență a factorilor de control (O_2 , H, K, N_2) asupra rugozității este pus în evidență prin reprezentarea grafică din figura 5.4. Panta mai mare a dreptelor indică o influență mai mare, iar direcția de înclinare indică faptul că are o influență negativă sau pozitivă. În cazul de față factorul O_2 are o influență semnificativ negativă, ceilalți factori având o influență nesemnificativ negativă [9].

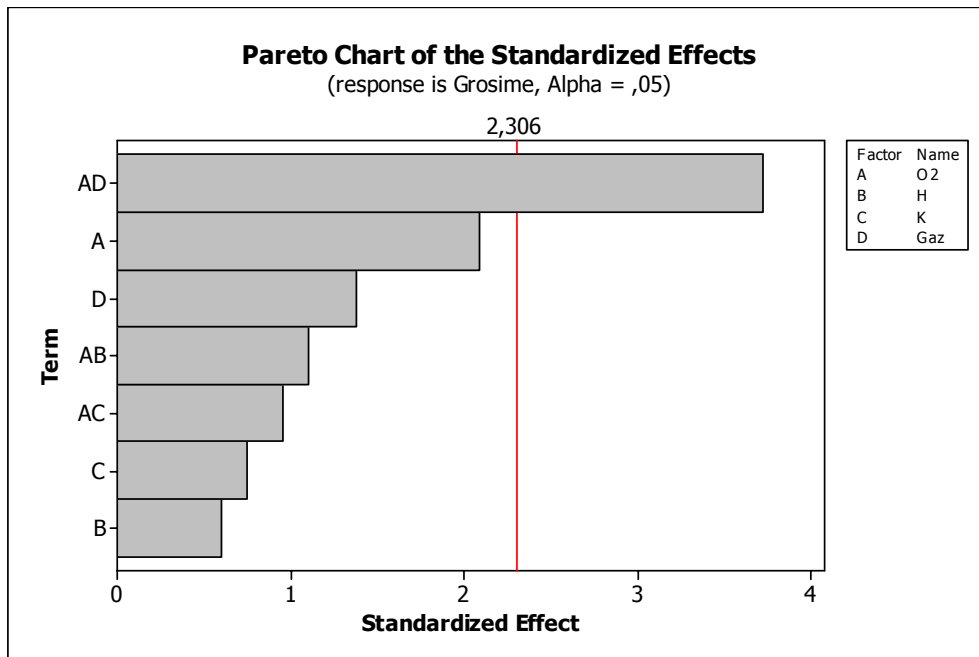


Figura 5.3 Diagrama Pareto pentru „grosime de strat”

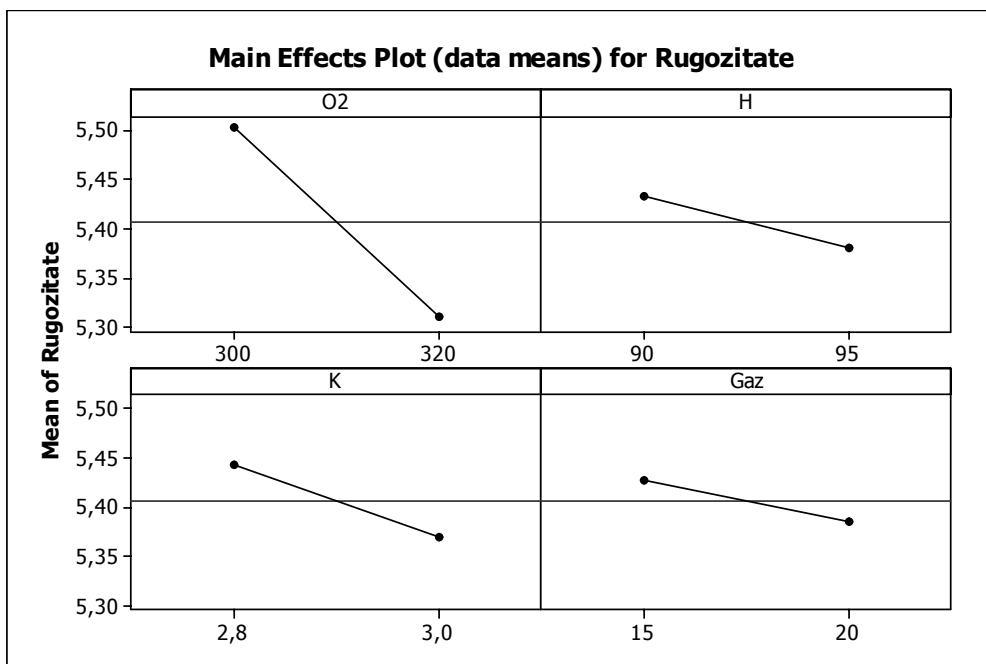


Figura 5.4 Intervale pentru „rugozitate”

Din figura 5.5 se poate observa că și în cazul „grosimii de strat” influență semnificativ negativă o are doar factorul O_2 , ceilalți având o influență nesemnificativ negativă.

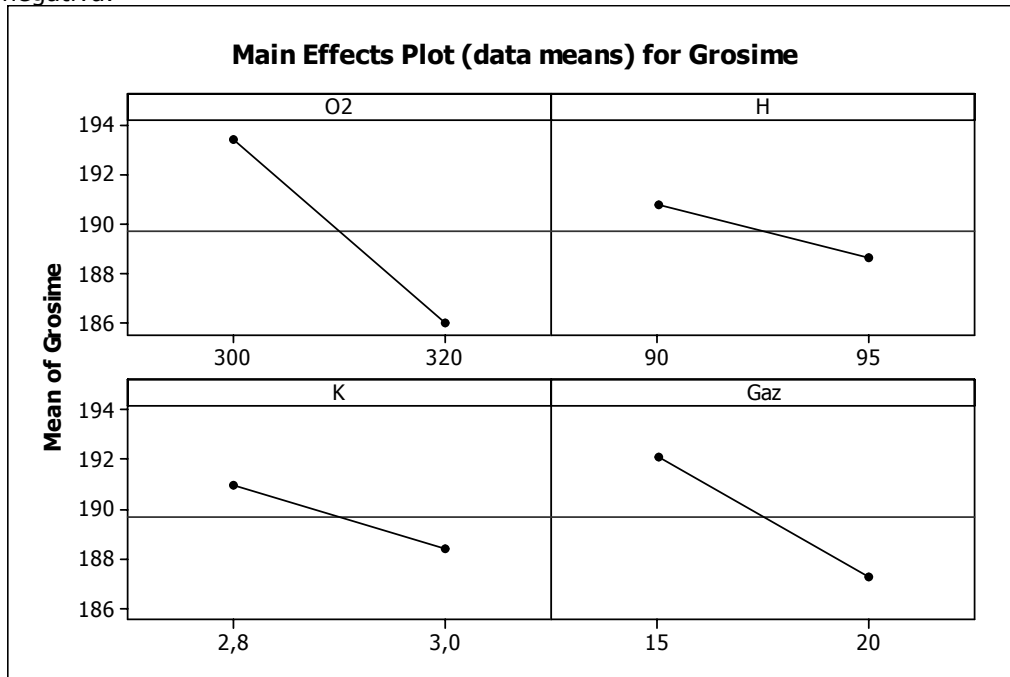


Figura 5.5 Intervale pentru „grosime de strat”

Analizând graficele din figurile 5.6 respectiv 5.7, se poate evalua dacă între factorii de control există sau nu interacțiuni. Dacă dreptele din grafic sunt paralele sau aproximativ paralele atunci se poate spune că nu există interacțiuni. Dacă diferența de paralelism este mai mare atunci sunt interacțiuni între factori.

Analizând figura 5.6, trasate pentru „rugozitate”, se poate observa că există interacțiuni semnificative între O_2 *gaz respectiv H * K.

Similar, în cazul „grosimii de strat”, figura 5.7, interacțiuni semnificative există între O_2 *gaz respectiv H * K.

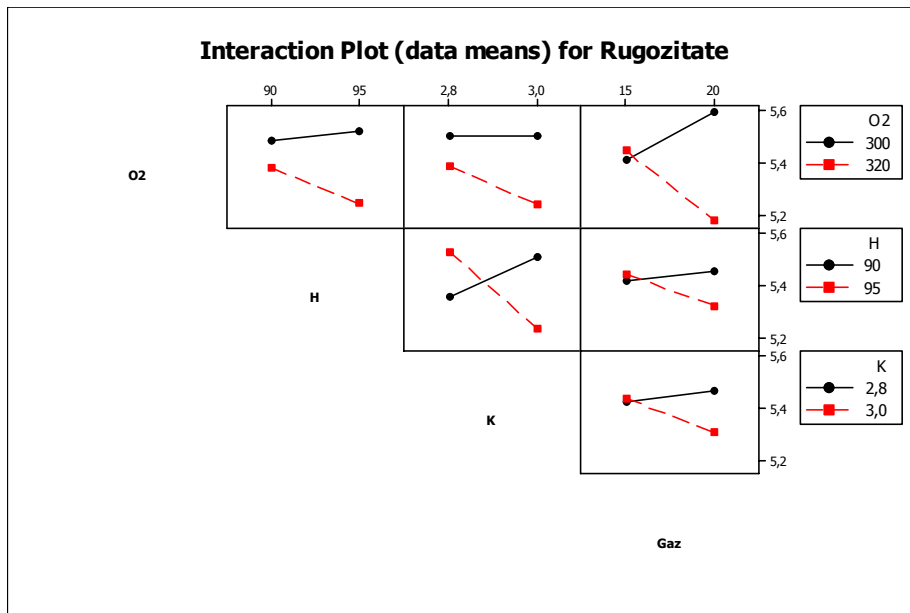


Figura 5.6 Graficul de interacțiune pentru „rugozitate”

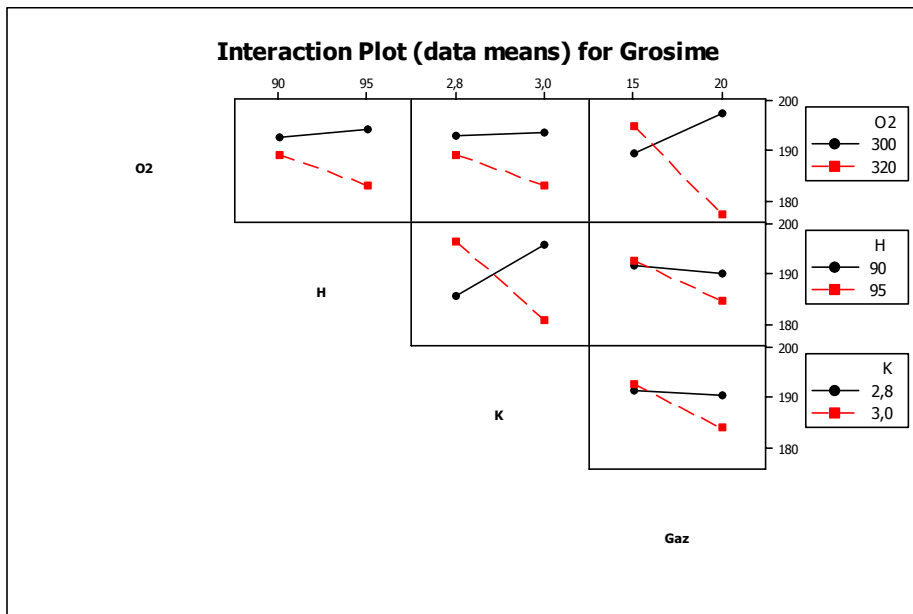


Figura 5.7 Graficul de interacțiune pentru „grosime de strat”

Figurile 5.8, 5.9 ne arată existența unui optim pentru combinația acestor factori de control. Evident, se pot observa combinațiile de factori care conduc la valori ale rugozității cuprinse între 5,35 -5,60 μm (figura 5.8) și la valori ale grosimii de strat cuprinse între 185 -200 μm (figura 5.9) [9, 16, 57, 94].

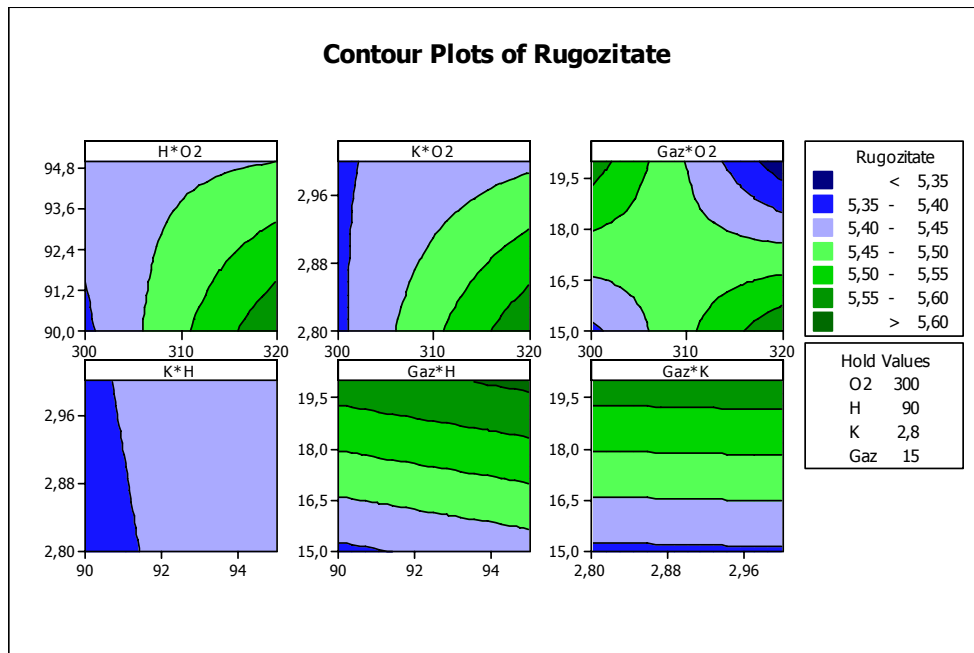


Figura 5.8 Reprezentarea 2D pentru „rugozitate”

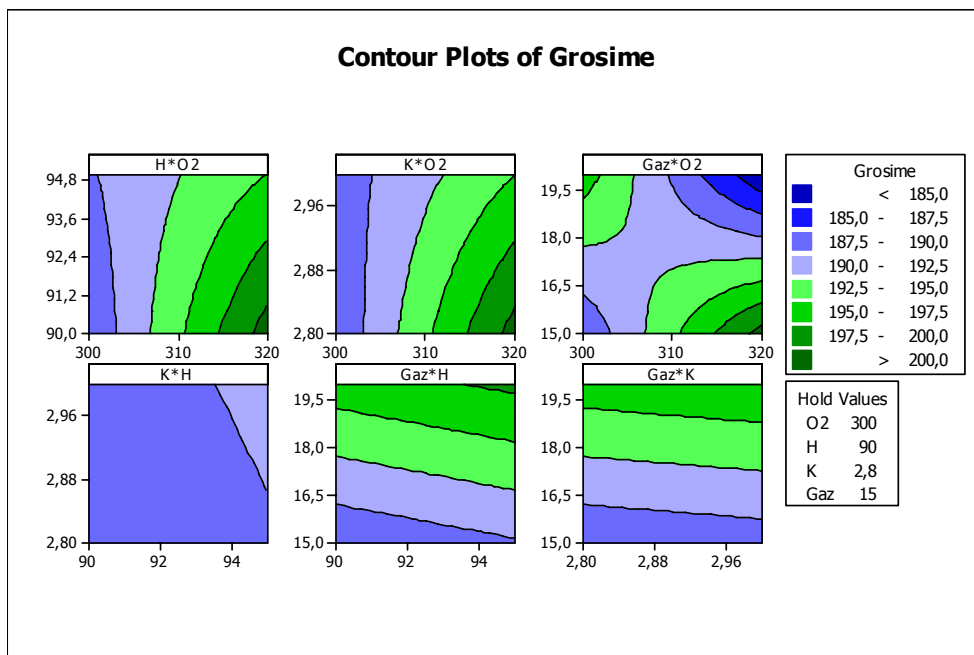


Figura 5.9 Reprezentarea 2D pentru „grosime de strat”

Datele experimentale sunt reprezentate în format 3D și interpolate pentru a genera o suprafață continuă a „rugozității”, respectiv a „grosimii de strat”. Această suprafață a „rugozității” este prezentată în figura 5.10, iar suprafața „grosimii de strat” este prezentată în figura 5.11.

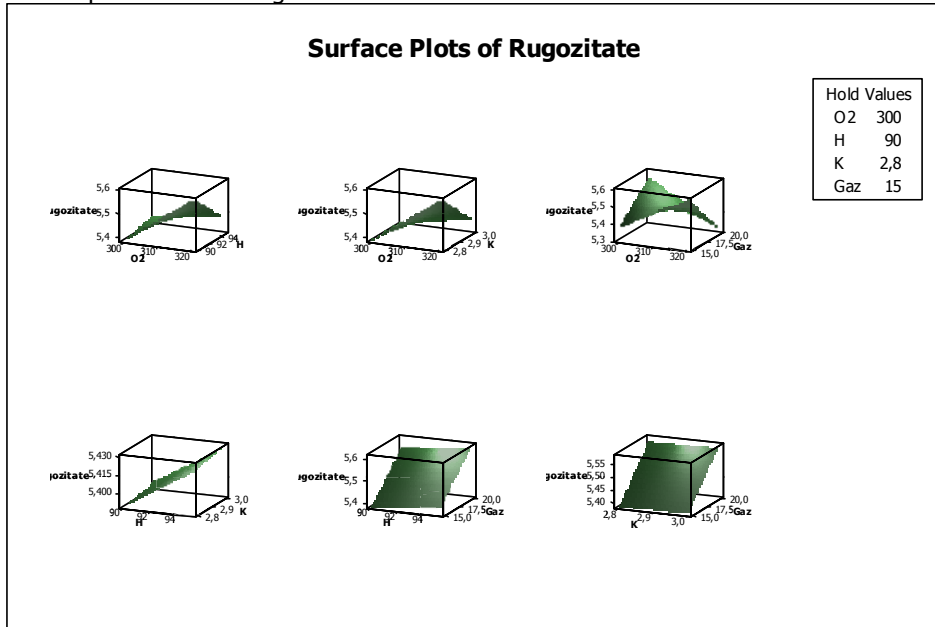


Figura 5.10 Reprezentarea 3D pentru „rugozitate”

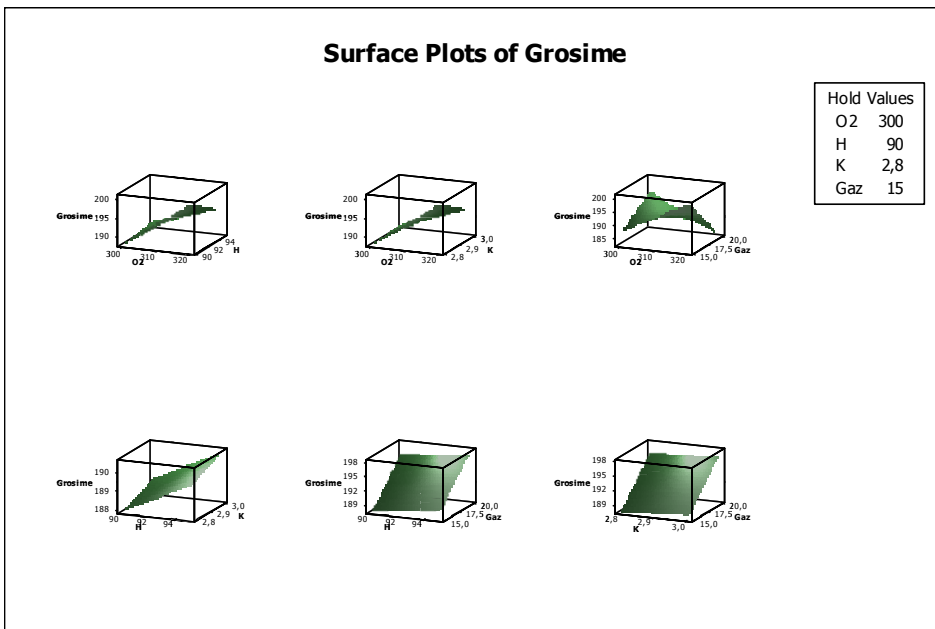


Figura 5.11 Reprezentarea 3D pentru „grosime de strat”

5.2 Optimizarea experimentelor

În faza de caracterizare a procesului s-au urmărit care dintre factorii de control influențează mai mult „rugozitatea”, respectiv „grosimea de strat” pe parcursul experimentelor realizate. Optimizarea experimentului determină zona de setare a factorilor de control care oferă cel mai bun răspuns [9, 16].

Fazele necesare optimizării mai multor răspunsuri sunt:

- planificarea experimentului, prin care se vor analiza toate răspunsurile,
- realizarea unui model pentru fiecare răspuns al experimentului,
- stabilirea obiectivelor pentru fiecare răspuns (minimizare, maximizare sau o valoare țintă).

Metoda de optimizare constă în obținerea unei valori individuale dorite pentru fiecare răspuns (rugozitate, grosime de strat), notată cu (d) precum și combinarea valorilor individuale dorite, în vederea obținerii unei valori compuse dorite (D).

Response Optimization

Parameters

| | Goal | Lower | Target | Upper | Weight | Import |
|------------|---------|-------|--------|-------|--------|--------|
| Rugozitate | Maximum | 5 | 5,4 | 5,4 | 1 | 1 |
| Grosime | Target | 170 | 180,0 | 190,0 | 1 | 1 |

Global Solution

| | | |
|-----|---|---------|
| O2 | = | 320,000 |
| H | = | 92,488 |
| K | = | 2,800 |
| Gaz | = | 20,000 |

Predicted Responses

| | | | | |
|------------|---|----------|----------------|---------|
| Rugozitate | = | 5,250; | desirability = | 0,62587 |
| Grosime | = | 180,015; | desirability = | 0,99850 |

Composite Desirability = 0,79053

Pentru cazul aplicației realizate, reprezentarea grafică a optimizării este redată în figura 5.12. Se observă că s-a găsit un optim local care asigură o rugozitate de 5,2 μm , respectiv o grosime de strat de 180 μm . Factorii de control care asigură aceste valori sunt prezentați în partea superioară a figurii 5.12, în paranteze pătrate.

Pentru fiecare răspuns s-a determinat proporția de realizare; astfel pentru „rugozitate” proporția este de 62% , iar pentru „grosime de strat” este de 99%.

Optimizarea procesului a asigurat valorile dorite în proporție globală de 79%.

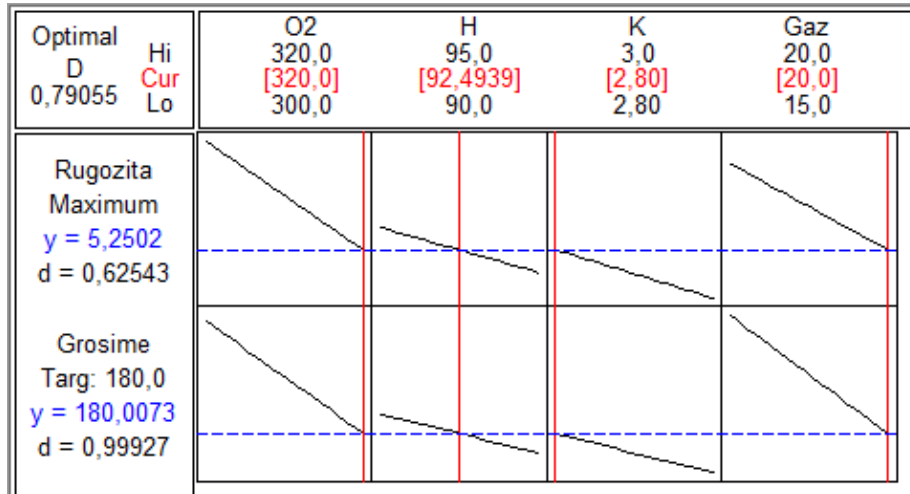


Figura 5.12 Reprezentarea grafică a optimizării parametrilor

Depunerile de straturi biocompatibile se vor realiza prin pulverizare termică, mai precis prin metoda HVOF, deoarece este o metodă de ultimă generație, care se desfășoară la temperaturi de aproximativ 3000°C. Valoarea temperaturii este foarte importantă deoarece nu apar modificări esențiale în structura materialului care se va depune. Stratul obținut este de dorit să fie rugos pentru o mai bună aderare a țesutului osos la implant, de aceea s-a urmărit în acest experiment obținerea unei anumite valori ale rugozității [9, 16, 57].

5.3 Concluzii

Având în vedere calitatea deosebită a stratului depus prin pulverizare termică cu metoda HVOF s-a optat pentru optimizarea procesului prin planificarea experimentelor utilizând programul Minitab 14.

Procesul de pulverizare termică cu metoda HVOF este influențat de un număr mare de parametri. Dintre parametrii considerați importanți și care sunt analizați pe parcursul acestui experiment se enumeră: debitul de oxigen, hidrogen, kerosen și gazul de transport, azotul. Ei influențează una sau mai multe mărimi urmărite (răspunsuri) ale fenomenului supus observației. Răspunsurile urmărite sunt „rugozitatea” stratului depus, respectiv „grosimea de strat” obținută.

Obiectivele acestui experiment sunt stabilirea ponderii de influență a factorilor de control precum și modul în care se schimbă răspunsul urmărit pe parcursul experimentului când fiecare dintre acești factori este schimbat.

Optimizarea experimentului determină zona de setare a factorilor de control care oferă cel mai bun răspuns.

Pentru fiecare răspuns s-a determinat proporția de realizare; astfel pentru „rugozitate” proporția este de 62% , iar pentru „grosime de strat” este de 99%.

Optimizarea procesului a asigurat valorile dorite în proporție globală de 79%.

Optimul local care asigură o rugozitate de 5,2 μm, respectiv o grosime de strat de 180 μm, este asigurat de utilizarea următorilor parametrii: O₂ [l/min] - 320; H [l/min] - 92,49; K [l/h] - 2,8; Gaz (azotul) [l/min] - 20.

CAPITOLUL 6

CONCLUZII, CONTRIBUȚII ORIGINALE ȘI DIRECȚII VIITOARE DE CERCETARE

Concluzii și contribuții originale

Rezultatele obținute au fost valorificate prin 18 lucrări susținute la conferințe naționale și internaționale și articole publicate în reviste de specialitate din domeniu. Lucrările elaborate pot fi detaliate astfel:

- 6 la conferințe ISI în străinătate (Modtech și Metal 2011);
- 3 la conferințe internaționale în străinătate (2 Radmi, 1 Demi-Serbia);
- 6 în publicații BDI (3 Ulrich-Analele Universității din Oradea, 3 Index Copernicus Master-List cu factor de impact 3,55, Buletinul AGIR și AGROAGIR);
- 3 în publicații de tip B (Buletinul AGIR și Buletinul Facultății de Mecanică).

A fost evidențiată complexitatea domeniului pulverizării termice, prin sublinierea interdependenței a numeroase științe și discipline, respectiv a interdisciplinarității lor.

Variantele potențiale de procedee de pulverizare termică sunt enumerate, precum și clasificarea lor, insistându-se pe procedeele de pulverizare cu plasmă și HVOF, aplicate în prezenta teză. Abordarea lor comparativă, cu evidențierea avantajelor și dezavantajelor este și ea prezentată.

Biomaterialele și aplicabilitatea lor prin avantajele pe care le prezintă, sunt prezentate, insistându-se pe cazul particular al hidroxiapatitei.

O condiție esențială cerută implanturilor acoperite cu materiale bioactive, pentru a se obține legătura acestora cu țesutul viu, este formarea unui strat de hidroxiapatită biologică cu structura similară cu cea a osului, pe suprafața lor, la introducerea în organismul uman.

Programul experimental a fost desfășurat în baza planului stabilit inițial și a constat din depunerea de straturi biocompatibile de hidroxiapatită prin pulverizare termică.

Straturile de hidroxiapatită depuse prin cele două metode APS (pulverizare termică în jet de plasmă) și HVOF (High-Velocity-Oxy-Fuel) nu au prezentat defecte de pulverizare termică de tipul fisurilor sau exfolierilor.

Utilizând ambele metode de pulverizare, s-a obținut o rugozitate medie de aproximativ 5 μm , rugozitate ce va asigura o bună osteointegrare a implanturilor acoperite, datorită suprafeței de contact mărită dintre țesutul osos și implant.

Analizând morfologia suprafețelor straturilor de HA depuse prin cele două procedee (APS și HVOF) se observă că stratul depus prin pulverizare termică în jet de plasmă este format din particule sferice, în timp ce stratul depus prin metoda HVOF este format din particule aplatizate. Acest lucru se datorează vitezelor ridicate din timpul procesului de pulverizare termică, ce fac ca particulele să lovească substratul metalic cu viteze supersonice, conducând la o formă aplatizată a particulelor.

S-a observat că după depunerea prin pulverizare termică în jet de plasmă, structura hidroxiapatitei a suferit modificări importante, aceasta degradându-se și conducând la formarea fazei amorfe TCP ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$). Acest aspect se datorează temperaturilor ridicate din timpul procesului de pulverizare termică ($\approx 15000^\circ\text{C}$).

Interpretând rezultatele analizei prin difracție cu raze X ale stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică în jet de plasmă și menținut în soluția ce simulează fluidul biologic (SBF) timp de 21 de zile, s-a demonstrat că structura nu a suferit modificări importante. S-a observat descompunerea hidroxiapatitei în mare parte în TCP, iar această fază nu prezintă proprietăți bioactive.

Rezultatele obținute prin depunerea de straturi biocompatibile de hidroxiapatită prin metoda HVOF au arătat că structura acestora a suferit mici modificări în comparație cu structura obținută în urma depunerii prin pulverizare termică în jet de plasmă, formându-se tricalciu fosfat (TCP) în cantități foarte mici.

În urma menținerii în SBF a stratului de hidroxiapatită timp de 21 de zile, s-a observat că structura este formată numai din hidroxiapatită biologică, datorită reacțiilor ce au loc între stratul de hidroxiapatită depus și elementele componente din SBF. Aceste reacții, ce conduc la formarea hidroxiapatitei biologice, atestă buna biocompatibilitate a straturilor obținute prin metoda HVOF.

Analizând imaginile SEM ale stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică în jet de plasmă, după introducerea în SBF, se observă că morfologia particulelor a rămas neschimbată, germinarea hidroxiapatitei producându-se în proporție foarte mică, proces sesizabil doar la mărimi mari.

Imaginile SEM ale stratului de HA depus prin metoda HVOF și menținut în mediu biologic simulat (SBF) evidențiază o germinare importantă a hidroxiapatitei biologice și formarea grăunților de hidroxiapatită biologică. Testele au arătat că formarea stratului superficial de hidroxiapatită biologică se declanșează imediat după imersarea probelor în soluția ce simulează fluidul biologic. Dezvoltarea hidroxiapatitei biologice atestă faptul că stratul depus prezintă o bună bioactivitate. În concluzie, stratul de hidroxiapatită depus prin metoda HVOF prezintă o biocompatibilitate ridicată în comparație cu cel depus prin metoda APS. De asemenea, pe suprafața stratului de hidroxiapatită biologică format se observă existența porilor interconectați, ce ajută la creșterea țesutului osos, aspect ce are ca efect ancorarea protezei de os, prevenind astfel desprinderea implantului.

Modelarea realizată utilizând programul Minitab 14 a avut ca scop determinarea parametrilor optimi de pulverizare termică, asigurând obținerea unor valori țintă pentru „rugozitate”, respectiv „grosime de strat”.

Direcții viitoare de cercetare

- Utilizarea și a altor pulberi de materiale biocompatibile, de exemplu TiO_2 și a amestecurilor compozite din $\text{Ti}+\text{TiO}_2$;
- Posibilitatea aplicării unor tratamente termice post depunere în vederea îmbunătățirii cristalinității straturilor obținute prin procedee de pulverizare termică;
- Urmărirea calității straturilor depuse în funcție de granulația pulberilor materialelor biocompatibile și dezvoltarea programului experimental aferent;
- Dezvoltarea unui program de simulare în baza rezultatelor nou obținute;
- Modelarea câmpului termic la depunerea cu plasmă și HVOF a hidroxiapatitei respectiv modelarea câmpului de tensiuni-deformații la depunerea straturilor, prin aplicarea analizei de element finit;
- Analizarea posibilităților de automatizare și robotizare a instalației de pulverizare termică, pe care s-au făcut experimentările, în scopul obținerii de depuneri uniforme, cu grosime constantă și controlată și al evitării îmbolnăvirii operatorilor din cadrul procesului manual.

Bibliografie

- [1]. BARRADAS, A. M.C., YUAN, H., BLITTERSWIJK., A, HABIBOVIC, A.: Osteoinductive biomaterials: current knowledge of properties, experimental models and biological mechanisms, EUROPEAN CELLS AND MATERIALS, 2011, Vol. 21, pp. 407-429, ISSN1473-2262
- [2]. BERTAZZO, S., ZAMBUZZI, W. F., CAMPOS, D. P., OGEDA, T. L., FERREIRA, C. V., BERTRAN, C. A: Hydroxyapatite surface solubility and effect on cell adhesion, COLLOIDS SURFACES, BIOINTERFACES, 2010, Vol.78, pp. 177-184, ISSN 0927-7765
- [3]. BHTIA, A. : Thermal Spraying Technology and Applications, Course No: T04-002, Continuing Education and Development, Inc, 1999
- [4]. BLACKWOOD, D.J., CHUA, A.W.C., SEAH, K.W.H., TEOH, S.H.: Corrosion of Metallic Implants, ENGINEERING MATERIALS FOR BIOMEDICAL APPLICATION, Published by World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd., 2004, ISSN 0947-8396
- [5]. **BRAN*, I.**: Stadiul actual privind utilizarea aliajelor pe bază de titan în realizarea protezelor umane, Referat 1, Doctorat UPT, 2009
- [6]. **BRAN*, I.**, LIȚĂ, M., LOCOVEI, C., POPESCU, M., ROȘU, R.A., OPRIS, C.: Characterization methods of biocompatible layers, 10th International Conference "Research and Development in Mechanical Industry" RaDMI 2010, Serbia, 2011, Proceedings of the 11th International Conference "Research and Development in Mechanical Industry" RaDMI 2011, pp. 314-319, ISBN 978-86-6075-018-3
- [7]. **BRAN*, I.**, ROȘU, A.R., POPESCU, M.: Structural characterization of biocompatible hydroxyapatite layers deposited by plasma thermal spraying, Scientific Bulletin of the "POLITEHNICA " University of Timișoara, Transactions on Mechanics, 2010, vol.55(69), pp.55-10, ISSN 1224-60077
- [8]. **BRAN*, I.**, ROȘU, R.: Hydroxiapatite transactions in thermal spraying processes and its implications in biocompatibility process, Scientific Bulletin of the "POLITEHNICA" University of Timișoara, Transactions on Mechanics, 2011, vol.56 (70), iss.1, pp38-42, ISSN 1224-6077
- [9]. **BRAN*, I.**, ROȘU, R.A., POPESCU, M., OPRIS, C., GROZAV, I.: Optimization of biocompatible materials deposited by HVOF thermal spraying process, METAL 2011 Conference ISI, 18-25.05.2011, Brno, Czech Republic, EU, pp.88, ISBN 978-80-87294-22-2
- [10]. **BRAN*, I.**, ROȘU, R.A., POPESCU, M., OPRIS, C., LIȚĂ, M.: Experimental researches to obtain hydroxiapatite biocompatible microlayers by HVOF thermal spraying method, 10th International Conference "Research and Development in Mechanical Industry" RaDMI 2010, Serbia, 16-19 Septembrie 2010, Proceedings of the 10th International Conference "Research and Development in Mechanical Industry" RaDMI 2010, pp. 205-209, ISBN 978-86-6075-018-3¹
- [11]. **BRAN*, I.**, ROȘU, R.A., POPESCU, M., OPRIS, C.: Modern methods for obtaining biocompatible layers by thermal spraying, AgroBuletin Agir (Index Copernicus Journal Master List, factor de impact 3, 55) 2010, nr.7, pp.110-115, ISSN 2066-6179
- [12]. **BRAN*, I.**, ROȘU, R.A., POPESCU, M., OPRIS, C.: Properties of hydroxyapatite biocompatible layers deposited by two thermal spraying methods (APS and HVOF), Proceedings ISI, ModTech International Conference: Modern

* Vinczer căsătorită Bran

Technologies, Quality and Innovation, 25-27 may 2011, Vadul lui Voda-Chișinau, Republica Moldova, pp.129-132, ISSN 2069-6736

[13]. **BRAN*, I.**: Rezultate preliminare privind obținerea de straturi biocompatibile pe suport de titan utilizate pentru proteze umane prin metoda HVOF (High Velocity Oxy-Fuel), Referat 2, Doctorat UPT, 2010

[14]. **BRAN*, I.**: Rezultate privind obținerea de straturi biocompatibile pe suport de titan prin pulverizare termică, Referat 3, Doctorat UPT, 2011

[15]. CARLSSON, L. V., Mac DONALD, W., JACOBSSON, C. M. ALBREKTSSON, T.: Osseointegration principles in orthopedics: Basic research and clinical applications, BIOMATERIALS IN ORTHOPEDICS, Ed., New York: Marcel Dekker, 2004, pp. 223-239, ISSN0391-3988

[16]. CARȚIȘ, I.G., **BRAN*, I.**, OPRIȘ, C.: Planificarea experimentelor pentru optimizarea proprietatilor straturilor biocompatibile obtinute prin pulverizare termică, Conferința Academiei de Științe Tehnice Române, Timișoara, sept.2011

[17]. DAVIS, J.R.: Handbook of Materials for Medical Devices, Ohio: ASM International, 2003, ISBN 1743-444

[18]. DEMETRESCU, I., POPESCU, B.; Aspects of metallic biomaterials degradation in various simulated biological fluids, EUROPEAN CELLS AND MATERIALS, 2003, Vol. 5, No.1, pp. 7-9, ISSN1473-2262

[19]. DEMIAN, C. : Cercetări privind comportarea materialelor destinate implantării osoase conform normelor europene de calitate, Teză de doctorat UPT, 2007, ISSN:1842-4937

[20]. DERAM, V., M INICHELLO, C., VANNIER, R., MAGUER, A. L., PAWLOWSKI, L., MURANO, D.: Microstructural characterizations of plasma sprayed hydroxyapatite coatings, SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, Vol. 166, pp. 153-159, 2003, ISSN 0257-8972

[21]. DERAM, V., MINICHELLO, C., R. - Vannier, A. Le Maguer, L. Pawlowski and D. Murano, Microstructural characterizations of plasma sprayed hydroxyapatite coatings, SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, 2003, vol. 166, pp. 153-159, 3/24. 3, ISSN 0257-8972

[22]. DOROZHKIN, S.V: Medical Application of Calcium Orthophosphate Bioceramics, BIO 2011, No. 1, pp.1-51

[23]. DOROZHKIN, Sergey V: Calcium Orthophosphates in Nature, Biology and Medicine, Materials, pp.399-498, 2009, ISSN1996-1944

[24]. DUBOK, V. A: Bioceramics — Yesterday, Today, Tomorrow, Powder Metallurgy and Metal Ceramics, 39, pp.381-394, 2000, ISSN 0032-5899

[25]. FAZAN, F.: In vitro behaviour of plasma sprayed hydroxyapatite coatings, Ph.D. Thesis, University of Birmingham, Birmingham, UK, 2000

[26]. GLEHILL, H. C., TURNER, I. G., DOYLE, C.: In Vitro dissolution behaviour of two morphologically different thermally sprayed hydroxyapatite coatings, BIOMATERIALS, 2001, Vol. 22(4), pp. 695-700, ISSN 0142-9612

[27]. HABIBOVICS, P., GBURECK, U.; DOILLON, C. J., BASSETT, D. C.; van B LITTERSWIJK, C. A., BARRALET, J. E., Osteoconduction and osteoinduction of low-temperature 3D printed bioceramic implants, BIOMATERIALS, 2008, Vol. 29, pp. 944-953, ISSN 0142-9612

[28]. HACKETT, C. M., SETTLES, G. S., MILLER, J. D.: On the gas dynamics of HVOF thermal sprays, Proceedings 5-th National Thermal Spray Conference, Anaheim, California, USA, 1993, pp. 167-172

[29]. HACKETT, C. M. et al.: Independent Control of HVOF Particle Velocity and Temperature, Proceedings of the 9th National Thermal Spray Conference, Ohio, USA, 1996, pp. 665-673, ISSN 1241-3074

- [30]. HACKETT, C. M. et al.: The Influence of Nozzle Design on HVOF spray Particle Velocity and Temperature, Proceedings of the 8th National Thermal Spray Conference, Texas, USA, 1995, pp. 135-140, ISSN 1241-3074
- [31]. HALL, A.: The effect of torch hardware on particle temperature and particle velocity distribution in the powder flame spray process, 2010, Vol.19, No.4, pp.824-827, DOI: 10.1007/s, ISBN 11666-010-9487
- [32]. HAMAN, J.D., LUCAS, L.C., CRAWLER, D.: Characterization of high velocity oxy-fuel combustion sprayed hydroxyapatite, BIOMATERIALS, 1995, No. 16, pp.229-232, ISSN 0142-9612
- [33]. HAVERTY, D., TOFAIL, S. A. M., STANTON, K.T., McMONAGLE, J.B.: Structure and stability of hydroxyapatite: Density functional calculation and Rietveld analysis, PHYSICAL REVIEW B, 2005, vol. 71, pp. 094103-094112, ISSN 0163-1029
- [34]. HAYASHI K., MASHIMA T., UENOYAMA K.: The effect of hydroxyapatite coating by bony ingrowth into grooved titanium implants, BIOMATERIALS, 1999, No. 20, pp.111-119, ISSN 0142-9612
- [35]. HEIMANN, R.B.: Thermal spraying of biomaterials, SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, 2006, vol. 201, pp. 2012-2019, ISSN 0257-8972
- [36]. HELALI, M., HASHMI, M. S. J.: A Comparative Study of Plasma Spraying and HVOF Thermal Spraying, Proceedings of the 10th Irish Manufacturing Committee (IMC-10) Conference, Galway, Ireland 1993, pp. 376-387
- [37]. HENCH, L.: Biomaterials: a forecast for the future, BIOMATERIALS, 1998, No. 19, pp. 1419-1423, ISSN 0142-9612
- [38]. HOWES, C.P. Thermal spray safety and OSHA compliance. Protecting operators from ultraviolet light, fumes, dust, compressed air, gases, THE FABRICATOR.COM, 2001, www.fabricator.com
- [39]. KHAN, M.A., WILLIAMS, R.L., WILLIAMS, D.F.: The corrosion behaviour of Ti-6Al-4V, Ti-6Al-7Nb and Ti-13Nb-13Zr in protein solutions, BIOMATERIALS, 1999, No.20, pp.631-637, ISSN 0142-9612
- [40]. KHOR, K.A., Li, H., P. CHEANG, P. BOEY, S. Y.: In vitro behavior of HVOF sprayed calcium phosphate splats and coatings, BIOMATERIALS, 2003, vol. 24, No. 2, pp. 723-735, ISSN 0142-9612
- [41]. KIM, G. E., WALKER, Jr J., WILLIAMS, Jr J. B., US Patent 2003/0049449 A1 - Nanostructured titania coated titanium, March 13, 2003
- [42]. KOHN J., New biomaterials for tissue engineering, MRS Bulletin, 1996, Vol. 21, pp.22-26, ISSN 0883-7694
- [43]. KWEH, S.W.K, K.A. KHOR, K.A., CHEANG, P.. : Plasma-sprayed hydroxyapatite (HA) coatings with flame-spheroidized feedstock: microstructure and mechanical properties, BIOMATERIALS, 2000, No. 21, pp.1223-1234, ISSN 0142-9612
- [44]. LACOUT, J. L., Calcium phosphates as bioceramics, in Biomaterials-Hard Tissue Repair and Replacement, D. Muster, Ed., North- Holland, Editure Elsevier Science Publishers, pp. 81-95, 1992
- [45]. LE GEROS, R.Z.: Calcium-phosphate based osteoinductive materials, CHEMICAL REVIEW, No.108, pp.4742-4753, 2008, ISSN 1468-4837
- [46]. LEVINGSTONE, T. J.: Optimisation of Plasma Sprayed Hydroxyapatite Coatings, Ph.D. Thesis, Dublin City University, Ireland, 2008
- [47]. LEMONS, J.E.: Surface modifications of surgical implants, SURFACE & COATINGS TECHNOLOGY, 1998, pp.103-104, pp.135-137, ISSN 0257-8972
- [48]. LEVINGSTONE, T.J.: Ceramics for Medical Applications, Dublin City University, Ireland, 2008, 222 p
- [49]. LEVINGSTONE, T.J., HINGSTON, J.: Issue 2: Guide to Hip Replacements for Engineers: Design, Material and Stress Issues, in Head Start: Graduate Level

Resources Materials Engineering, Lisa Looney, ed., Dublin, Materials Processing Research Centre, Dublin City University, 2008

[50]. LEVINGSTONE, T.J.: Issue 1: Ceramics for Medical Applications, in Head Start: Graduate Level Resources Materials Engineering, Lisa Looney, ed., Dublin, Materials Processing Research Centre, Dublin City University, 2008

[51]. LEYENS, C., PETERS, M.: Titanium and titanium alloys: fundamentals and applications, ADVANCES IN ELECTROCHEMICAL SCIENCES AND ENGINEERING Series, 2003, vol.5, nr.5, pp.345-350, ISBN 1865-3014

[52]. LIMA, R.S., LEBLANC, L., MARPLE, B.R.: Abrasion behavior of nanostructured and conventional titania coatings thermally sprayed via APS, VPS and HVOF, Proceedings of the International Thermal Spray Conference, DVS-Verlag GmbH, Dusseldorf, Germany, 2004, ISSN

[53]. LONG M., RACK H.J.: Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective, BIOMATERIALS, 1998, No.19, pp. 1621-1639, ISSN 0142-9612

[54]. LUGSCHEIDER, E., KNEPPER, M., NYLAND, A.: Characterisation of Thermal Sprayed Bioactive Coating; COLLOIDS AND SURFACES, B: BIOINTERFACES, 1996, No.6, pp. 56-62, ISSN 0927-7765

[55]. MARIA, VALLET-REGÍ: Ceramics for medical applications, Journal of Chemistry Society, Dalton Transactions, 2001, pp. 97-108, ISSN 1472-7773

[56]. MATEJICEK, J.: Selected Patent Related to Thermal Spraying, JOURNAL OF THERMAL SPRAY TECHNOLOGY, 2005, Vol.14, No.3, pp. 306-320, ISSN 1059-9630

[57]. MIRON, M., GROZAV, I., TODEA, C. : Notiuni fundamentale de metodologia cercetarii stiintifice medicale, Editura Marineasa, 2004, Timisoara, ISBN 973-631-189-9

[58]. MORSE, M. F., KOBAYASHI, A.: Effect of gun current on the microstructure and crystallinity of plasma sprayed hydroxyapatite coatings, APPLIED SURFACE SCIENCE, 2007, Vol. 253(17), pp. 7136-7142, ISSN 0169-4332

[59]. MYOUI, A., TAMAI, N., NISHIKAWA, M., YOSHIKAWA, H., ARAKI, N., NAKASE, T., AKITA, A.: Three-dimensionally engineered hydroxyapatite ceramics with interconnected pores as a bone substitute and tissue engineering scaffold, BIOMATERIALS IN ORTHOPEDIC RESEARCH, Marcel Dekker, New York, 2004, pp. 287-300, ISSN 0736-0266

[60]. NAVARRO, M., MICHIARDI, A., CASTANO, O., PLANELL, J.A.: Biomaterials in orthopaedics, JOURNAL OF THE ROYAL SOCIETY IN MEDICINE, 2008, ISSN 0141-0768

[61]. OHTSUKI, C., KAMITAKAHARA, M., MIYAZAKI, T : Bioactive Ceramic-Based Materials with Designed Reactivity for Bone Tissue Regeneration, JOURNAL OF THE ROYAL SOCIETY INTERFACE, 2009, No. 6, pp. S349-S360, ISSN 1742-5689

[62]. OKUDA, T., IOKU, K., YONEZAWA, I., MINAGI, H., KAWACHI, G., GONDA, Y., MURAYAMA, H., SHIBATA, Y., MINAMI, S., KAMIHARA, S., KUROSAWA, H., IKEDA, T: The effect of the microstructure of beta-tricalcium phosphate on the metabolism of subsequently formed bone tissue, BIOMATERIALS, No.28, pp. 2612-2621, 2007, ISSN 0142-9612

[63]. OOMS, E.M., WOLKE J., Van de HEUVEL, G.C., JESCHKE, B., JANSEN, J.A.: Histological evaluation of the bone response to calcium phosphate cement implanted in cortical bone, BIOMATERIALS, 2003, vol. 24, pp. 989-1000, ISSN 0142-9612

[64]. OOSTERBOS, C. J. M., RAHMY, A. I. A., TONINO, A. J. , WITPEERD, W.,: High survival rate of hydroxyapatite-coated hip prostheses 100 consecutive hips

followed for 10 years, ACTA ORTHOPAEDICA SCANDINAVICA, vol. 75, pp. 127-133, 2004, ISSN 0001-6470

[65]. OPRIȘ, C.: Contribuții privind obținerea de straturi de tip cermet prin pulverizare termică, Teză de doctorat UPT, Editura Politehnica, 2010, ISSN: 1842-7855

[66]. OPRIȘ, C., POPESCU, M., **BRAN*, I.**: Environment and personnel protection at thermal spraying Proceedings of the Annual Session of Scientific Papers "IMT Oradea" 2010, pp. 4.654.70, ISBN 978-606-10-10-0128-6

[67]. OPRIȘ, C., ȘERBAN, V.A., **BRAN*, I.**, POPESCU, M.: Sliding wear behaviour of CERMET coatings deposited by thermal spraying,, Proceedings ISI, ModTech International Conference: Modern Technologies, Quality and Innovation, 25-27 may 2011, Vadul lui Voda-Chișinău, Republica Moldova, pp.781-784, ISSN 2069-6736

[68]. PARK, E., CONDRATE, Sr. R. A., LEE, D., KOCIBA, K., . GALLAGHER, P.K.: Characterization of hydroxyapatite: Before and after plasma spraying, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE: MATERIALS IN MEDICINE, 2002, vol. 13, pp. 211-218, ISSN 0957-4530

[69]. PARK, J.B.: Hip joint prosthesis fixation - problems and possible solutions, The Biomedical Engineering Handbook, 2 -nd ed., vol. 1, J. D. Bronzino, Ed., Heidelberg; Springer, CRC Press, 2000, pp. 1-18, ISSN 0302-9743

[70]. PAWLOWSKI, L.: The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, Ed. Wiley and Sons, UK, 1995

[71]. POPESCU, M., **BRAN*, I.**, ROȘU, R.A., OPRIȘ, C.: Gases and ventilation systems at thermal spraying, Annals of the Oradea University, Fascicle of Management and Technological Engineering, 2011, Volume X (XX), Nr.1, pp.4.132 - 4.138, ISSN 1583-0691

[72]. POPESCU, M., **BRAN*, I.**, ROȘU, R.A., OPRIȘ, C.: Thermal spraying-interdisciplinary domain, Annals of the Oradea University, Fascicle of Management and Technological Engineering, 2011, Volume X (XX), Nr.2, pp.4.130 - 4.139, ISSN 1583-0691

[73]. POPESCU, M., OPRIȘ, C., **BRAN*, I.**, ROSU, R.A.: Thermal spraying approached based on the principle of sustainable development, Proceedings ISI, ModTech International Conference: modern Technologies, Quality and Innovation, 25-27 may 2011, Vadul lui Voda-Chisinau, Republica Moldova, pp.133-136, ISSN 2069-6736

[74]. POPESCU, M., OPRIȘ, C., **BRAN*, I.**: Thermal spraying according to UE's requirements for environment protection, Proceedings ISI, ModTech International Conference: modern Technologies, Quality and Innovation, 25-27 may 2011, Vadul lui Voda-Chisinau, Republica Moldova, pp.897-890, ISSN 2069-6736

[75]. POPESCU, M., ROȘU, R.A., **BRAN*, I.**, OPRIȘ, C.: Principii de aplicabilitate a pulverizării termice, Buletinul AGIR, 2011, nr. 2, pp. 91-97, ISSN 1224-7928

[76]. POPESCU, M., ROȘU, R.A., OPRIȘ, C., **BRAN*, I.**, MICU, L.: Application of thermal spraying, technology to agricultural equipments reconditioning parts, Buletin Agro Agir (Index Copernicus Journal Master List, factor de impact 3, 55), 2011, nr.8, pp. 18-26, ISSN 2066-6179

[77]. POPESCU, M., ROȘU, R.A., OPRIȘ, C., **BRAN*, I.**: Environment Protection for welding and allied techniques, 10-th Anniversary International Conference on Accomplishments in Electrical and Mechanical Engineering and Information Technology DEMI, 2011, pp.955-960, ISBN 978-99938-39-36-1

- [78]. PORTER, A.E., . HOBBS, L.W., ROSEN, V.B., SPECTOR, M.: The ultrastructure of the plasma-sprayed hydroxyapatite-bone interface predisposing to bone bonding, *BIOMATERIALS*, vol. 23, pp. 725-733, 2002, ISSN 0142-9612
- [79]. RAHAMAN, M. N., YAO, A., BAL, B. S., GARINO, J. P., RIES, M. D.: Ceramics for Prosthetic Hip and Knee Joint Replacement, *JOURNAL OF THE AMERICAN CERAMIC SOCIETY*, 2007, No. 90, pp. 1965-1988, ISSN 0002-7820
- [80]. RAMOS, J.E, PITARMA, R.A., FERREIRA, M.E, CARVALO, M.G.: Indoor environment quality: a new challenge for environmental education, *INTERNATIONAL JOURNAL OF SELECTED ENVIRONMENT AND SUSTAINABLE DEVELOPMENT*, 2005, Vol.4, No. 2, pp. 154-165, ISSN 1474-6778
- [81]. RAVAGLIOLI, A., KRAVJIK, A.: *Bioceramics - Materials, Properties, Applications*, Chapman and Hall, London, 1992
- [82]. RAY, C.: Dissolution properties of calcium phosphates, 2-nd Annual Biomaterials Workshop, Cranfield University, UK, 2004
- [83]. ROBERT, B., HEIMANN : *Modern bioceramic materials: design, testing and clinical application*, 2001
- [84]. RODRIQUEZ, B., ROMERO, A., SOTO, O., VARORNA, O.: Biomaterials for ortopedics, 2004, academic.uprm.edu/~mgoyal/materialsmay2004/Ko4_ortopaedic
- [85]. ROȘU, R.: *Metode de obținere și de prelucrare a biomaterialelor*, Teză de doctorat UPT, Editura Politehnica, 2008, ISSN: 1842-7588
- [86]. ROȘU, R.A., **BRAN***, I., POPESCU, M., OPRIȘ, C.: In vitro characterization of hydroxiapatite layers deposited by APS and HVOF thermal spraying methods (acceptat spre publicare in revista *Ceramics- Silikaty CZ*, factor de impact relativ al revistei **0,5377**, scor relativ de influenta **1,29242**)
- [87]. ROȘU, R.A., ȘERBAN, V.A., TSAKIRIS, V., UȚU, D., **BRAN***, I., HULKA, I.: Characterization of titanium nitride layers obtained by HVOF thermal spraying method, Proceedings ISI, ModTech International Conference: modern Technologies, Quality and Innovation, 25-27 may 2011, Vadul lui Voda-Chișinau, Republica Moldova, pp.925-928, ISSN 2069-6736
- [88]. SAUER, J.P., SAHOO, C.C., BERNDT, K.A., KHOR, E.F., LUGSCHEIDER, E.: *Thermal Spray 2001: New Surfaces for a New Millenium*, ASM International, Materials Park, OH, USA, pp. 791-796, 2001
- [89]. SAMEER, R., PAITAL, NARENDRA, B., DAHOTRE: Calcium phosphate coatings for bio-implant applications: Materials, performance factors, and methodologies, *MATERIALS SCIENCE AND ENGINEERING* , vol. 66, 2009, pp.1-70
- [90]. SCANNELL, P.T., PRENDERGAST, P.J.: Simulation of changes in bone around hip replacement implants, *INTERNATIONAL JOURNAL OF ENGINEERING SCIENCE AND TECHNOLOGY* , 2005, vol. 59, 6th July 2, ISSN 0975-5462
- [91]. SERRES, N., HLAVKA, F. : . Dry coatings and ecodesign. Part 1, Environmental performances and chemical properties, *SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY*, 2009,, Vol.24, pp.187-196, ISSN 0257-8972
- [92]. SERRES, N., HLAVKA, F.: Dry coatings and ecodesign Part 2. Environmental performances and chemical properties, *SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY*, 2009, Vol.24, pp. 197-204, ISSN 0257-8972
- [93]. SERRES, N., HLAWKA, F: Ecodesign of surface coatings: How to conciliate environmental and technical performance?, Proceedings of the International Thermal Spray Conference, 2009, pp.1084-1089, ISBN 978-884672426-7
- [94]. SHARIAR, H: Design of experiment analysis of high velocity oxy-fuel coatings of hydroxyapatite, 2009, (Available on-line, accessed May 2010)

- [95]. SHI, D.: Introduction to Biomaterials, World Scientific, Tsinghua University Press, China, 2006, ISBN 7-302-04676-x
- [96]. SHUKLA, A.K., BALASUBRAMANIAM, R., BHARGAVA, S.: Properties of passive film formed on CP titanium, Ti-6Al-4V and Ti-13.4Al-29Nb alloys in simulated human body conditions, INTERMETALLICS, 2005, No. 13, pp 631-637, ISSN 0966-9795
- [97]. SMITH & NEPHEW Inc., Hip arthroscopy using the Smith & Nephew Hip Access System [online], http://www.strongasanox.com/1300_oxhips.html, (Accessed May 25th 2008)
- [98]. SRIDHAR, T. M., KAMACHI, M., SUBBAIYAN, M.: Sintering atmosphere and temperature effects on hydroxyapatite coated type 316L stainless steel, CORROSION SCIENCE, 2003, vol. 45, pp. 2337-2359, ISSN 0010-938x
- [99]. STEFFENS, H. D., WILDEN, J. : Moderne Beschichtungsverfahren, Publishing Hause DGM, 1996, ISBN 3-88355-223-2
- [100]. SUN, L., BERNDT, C. C., Grey C. P.: Phase, structural and microstructural investigations of plasma sprayed hydroxyapatite coatings, MATERIALS SCIENCE & ENGINEERING A, Vol. 360(11/15), pp. 70-84, 2003, ISSN 0921-509
- [101]. SUN, L., BERNDT C., KHOR, K. A., GROSS, K. A. , CHEANG, H. N.: Surface characteristics and dissolution behavior of plasma-sprayed hydroxyapatite coating, JOURNAL BIOMEDICAL MATERIALS RESEARCH, 2002, vol. 62, pp. 228-236, ISSN 1470-39472010
- [102]. SUN, L., BERNDT, C.C., LIM, R.S., KUCUK, A., KHOR, K.A.: Effects of Spraying Parameters on Phase Formation and Distribution in Plasma-Sprayed Hydroxyapatite Coatings, International Thermal Spray Conference 2000
- [103]. SWANK, W.D , FINCKE, J.R., HAGGART, D.C., IRONS, G.: HVOF Gas Flow Field Characteristics, THERMAL SPRAY INDUSTRIAL APPLICATIONS, Ed., ASM International, pp. 313-330, 1994, ISSN 1516-1439
- [104]. TAMILSELVI, I S., RAMAN, V., RAJDREAN, N.: Corrosion behaviour of Ti-6Al-7Nb and Ti-6Al-4V ELI alloys in the simulated body fluid solution by electrochemical impedance spectroscopy, ELECTROCHEMICA ACTA, 2006, No.52, pp 839-846, ISSN 0013-4686
- [105]. THORPE, R. et al.: HVOF Thermal Spray Technology, JOURNAL OF ADVANCED MATERIALS AND PROCESSES, 2000, Vol. 157(4), pp. 27-29, ISSN 1070-9789
- [106]. TOMOHIRO, U., KOHEI, Y., ICHIRO, S., MASANOBU, K., MAKOTO, O., CHIKARA, O.: Hydroxyapatite formation on porous ceramics of alpha-tricalcium phosphate in a simulated body fluid, JOURNAL OF MATERIALS SCIENCE. MATERIALS IN MEDICINE, 2010, vol. 21, No.6, pp. 1921-1926, ISSN 0957-4530
- [107]. TORRICELLI, P., FINI, M., BORSARI, V., LENGGER, H.: Biomaterials in ortopedic surgery, 2003, ISBN 0391-3988
- [108]. TSUI, Y. C., DOYLE, C., CLYNE, T. W.: Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates Part 2: optimisation of coating properties, BIOMATERIALS, Vol. 19(11), pp. 2031-2043, 1998, ISSN 0142-9612
- [109]. TSUI, Y.C., DOYLE, C., T.W. CLYNE, T.W.: Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates, Part 1: Mechanical properties and residual stress levels, BIOMATERIALS 1998, No.19, pp. 2015-2029, ISSN 0142-9612
- [110]. UKAI, H., MURAKAMI, K. : Surface characterization of Ca implanted titanium for biomaterials. Surface Modification Technologies on CD (ASM International), 2001

- [111]. VOICU, A.: Studiul biocompatibilității implantelor chirurgicale din aliaje de titan în organismul uman, Teză de doctorat UPT, Editura Politehnica, 2007, ISSN 1842-4937
- [112]. Von RECUM, A. F. : Handbook of biomaterials evaluation – Scientific, technical and clinical testing of implant materials, 2-nd ed. (Philadelphia: Taylor & Francis), 1999
- [113]. WENG, J., WANG, M., . CHEN, J.H.: Plasma Sprayed Calcium Phosphate Particles with High Bioactivity and their Use in Bioactive Scaffolds, BIOMATERIALS, No. 23, pp. 2623, 2002, ISSN 0142-9612
- [114]. WILLIAMS D. F: On the nature of biomaterials, BIOMATERIALS, 2009, No. 30, pp. 5897-5909, ISSN 0142-9612
- [115]. www. SULZER METCO-thermal spraying.com, 2009
- [116]. www.advanced-coating.com
- [117]. www.asm.com/2009
- [118]. www.aws.org/safety/index.html/2009
- [119]. www.ewf.org/2010
- [120]. www.faculty.rsn.edu
- [121]. www.gordenengland.co.uk
- [122]. www.hoganasthermalspray.com
- [123]. www.lni.wa.gov/Safety/Research/ThermalMetalSpraying.pdf/2009
- [124]. www.novaswiss.com (NOVA SWISS), 2010
- [125]. www.nitisurgical.com
- [126]. www.osha.gov/2009
- [127]. www.praxair.com/2010
- [128]. www.scribd.com
- [129]. www.thermico.de
- [130]. xxx : Implants for surgery- hydroxyapatite. Part 1: Ceramic hydroxyapatite, BS ISO 13779-1: 2000, International Organisation for Standards, USA (2000)
- [131]. xxx: ASM THERMAL SPRAY SOCIETY (TSS), 2008
- [132]. xxx: Department of Orthopaedic Surgery Haukeland University Hospital, The Norwegian Arthroplasty Register Report 2004, [online], <http://www.haukeland.no/nrl/>, (Accessed 25th May 2008)
- [133]. xxx: Enciclopedia of Occupational Health and Safety: Chemical, Industries and Manufacturing, Stewart Forbes, Environmental issue in metal finishing and industrial coatings, 2008
- [134]. xxx: ISO 13779-2 Implants for Surgery—Hydroxyapatite—Part 2: Coating of Hydroxyapatite, Arthritis Foundation of Ireland, [online], <http://www.arthritisireland.ie>, (Accessed 25th May 2008)
- [135]. xxx: SURFACE AND COATINGS TECHNOLOGY, Surf Coating Tech Published/Hosted by Elsevier Science, ISSN 0257-8972
- [136]. xxx: National Joint Registry (England and Wales) [online], www.njrcentre.org.uk, (Accessed 24th May 2008)
- [137]. xxx: Sulzer Metco, [online], www.sulzermetco.com, (Accessed 25th May 2008)
- [138]. xxx: The Swedish National Hip Arthroplasty Register [online], <http://www.jru.orthop.gu.se/>, (Accessed 24th May 2008)
- [139]. YANG, Y., KIM, K., AGRAWAL, C. M., ONG, J. L.: Interaction of hydroxyapatite-titanium at elevated temperature in vacuum environment, BIOMATERIALS, 2004, vol. 25, pp. 2927-2932, ISSN 0142-9612