



UNIVERSITATEA DE MEDICINĂ ȘI FARMACIE "CAROL DAVILA" BUCUREȘTI



Denumirea Programului din PN II:

Autoritatea Contractantă:

Contractor:

PARTENERIATE ÎN DOMENII PRIORITARE

Unitatea Executivă pentru Finanțarea Învățământului Superior, a Cercetării, Dezvoltării și Inovării

UNIV.DE MEDICINA SI FARMACIE - CAROL DAVILA

Raport științific și tehnic al Proiectului: ÎMBUNĂTĂȚIREA SĂNĂTĂȚII ORALE ȘI SISTEMICE FOLOSIND LUCRĂRI DENTARE DIN ALIAJE MODIFICATE

CONTRACTUL DE FINANȚARE PENTRU EXECUȚIE PROIECTE DE CERCETARE NR. 130 /2014

Etapa II/ 4.12.2015

Experimentarea tehnologiei de laborator privind elaborarea noului aliaj dentar CoCr. și a tehnologiei de execuție a lucrărilor dentare. Nanostructurarea suprafeței noului aliaj prin introducerea de nanoparticule cu efect antibacterian. Caracterizarea comportării electrochimice și a biocompatibilității in vitro a noului aliaj pe termen scurt și imediat. Monitorizarea și lărgirea grupurilor țintă de pacienți. Proiectarea, experimentarea, demonstrarea și validarea tehnologiei de nanostructurare a suprafeței noului aliaj prin introducerea de nanoparticule cu efect antibacterian

Director de proiect: Prof. Dr. Șerban Țovaru

Partenerii:

Coordonator UNIVERSITATEA DE MEDICINA ȘI FARMACIE - CAROL DAVILA, Facultatea de Medicină Dentară, Disciplina Patologie Orală

Partener 1 UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ DIN BUCUREȘTI, Departamentul Chimie Generală

Partener 2 INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ - ILIE MURGULESCU, Departamentul de Electrochimie și Coroziune

Partener 3 UNIVERSITATEA BUCUREȘTI, Departamentul de Biochimie și Biologie Moleculară

Partener 4 R&D CONSULTANTA SI SERVICII S.R.L.

Partener 5 DENTAL ART GROUP SRL

REZUMAT

CUPRINS

Capitolul 1 Introducere. Obiectivele generale. Obiectivele etapei. Rezumatul etapei	2
Capitolul 2. Raport privind activitatea A2.1. Proiectarea compoziției noului aliaj din sistemul CoCr. Proiectarea și experimentarea tehnologiei de elaborare (Partener 4 R&D CONSULTANTA SI SERVICII S.R.L.).....	4
Capitolul 3. Raport privind activitatea A2.2. Obținerea lotului de test I din aliajul CoCr – transa 1(Partener 4 R&D CONSULTANTA SI SERVICII S.R.L.).....	9
Capitolul 4. Raport privind activitatea A 2.3. Caracterizarea preliminară microstructurală, a rezistenței la coroziune și a biocompatibilității noului aliaj (Partener 2 - INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ – ILIE MURGULESCU, Partener 3- Universitatea București.....	11
Capitolul 5. Raport privind activitatea A2.4. Proiectarea și experimentarea tehnologiei de execuție a lucrărilor dentare (Partener 5 - DENTAL ART GROUP SRL).....	16

Universitatea de Medicină și Farmacie Carol Davila București

Strada Dionisie Lupu nr. 37 București, Sector 1, 020022 Români, Cod fiscal: 4192910

Cont: RO61TREZ701504601x000413, Banca: TREZORERIE sect. 1

+40.21 318.0719; +40.21 318.0721; +40.21 318.0722

www.umfcaroldavila.ro



Capitolul 6. Raport privind activitatea A2.5. Nanostructurarea suprafeței noului aliaj prin introducerea de nanoparticule cu efect antibacterian. Partener (P1) – UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI	18
Capitolul 7. Raport privind activitatea A.2.6 Caracterizarea comportării electrochimice pe termen scurt și mediu și a biocompatibilității in vitro a noului aliaj Partener 2 - INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICĂ – ILIE MURGULESCU	21
Capitolul 8. Raport privind activitatea A.2.7 Diseminarea rezultatelor prin comunicări și publicare națională sau internațională Partener 1 – UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI	23
Capitolul 9. Raport privind activitatea A2.8 Monitorizarea și lărgirea grupurilor țintă de pacienți Coordonator (CO) - UNIV.DE MEDICINA SI FARMACIE - CAROL DAVILA	24
Capitolul 10. Raport privind activitatea A2.9. Demonstrarea tehnologiei de execuție a lucrărilor dentare Partener 5 - DENTAL ART GROUP SRL.....	26
Bibliografie selectivă:.....	28

Capitolul 1 Introducere. Obiectivele generale. Obiectivele etapei. Rezumatul etapei

Obiectivul general al proiectului intitulat *“Îmbunătățirea sănătății orale și sistemice folosind lucrări dentare din aliaje modificate”* îl constituie formarea unui parteneriat interdisciplinar complex, care este capabil să actualizeze și să upgradeze serviciile de sănătate la nivel național, prin utilizarea de aliaje noi pe baza de CoCr, cu suprafață și compoziție modificată capabile să reducă potențialul de îmbolnăvire în cavitatea orală asigurând astfel o creștere a sănătății generale.

Obiectivele etapei sunt reprezentate de experimentarea tehnologiei de laborator privind elaborarea noului aliaj dentar CoCr, și a tehnologiei de execuție a lucrărilor dentare, nanostructurarea suprafeței noului aliaj prin introducerea de nanoparticule cu efect antibacterian, caracterizarea comportării electrochimice și a biocompatibilității in vitro a noului aliaj pe termen scurt și imediat, monitorizarea și lărgirea grupurilor țintă de pacienți, proiectarea, experimentarea, demonstrarea și validarea tehnologiei de nanostructurare a suprafeței noului aliaj prin introducerea de nanoparticule cu efect antibacterian.

Rezumatul etapei

Contractul 130/2014 are ca scop îmbunătățirea sănătății orale și sistemice a unui grup țintă de pacienți prin implementarea de noi metode de prevenție și intervenționale la nivel național și cu extindere internațională.

În această a doua etapă a fost elaborat noul aliaj dentar propus pe bază de Co-Cr de către **Partenerul 4**. Astfel în cadrul **Activității 2.1** s-a proiectat tehnologia de laborator privind sinteza aliajului din sistemul CoCr; s-a realizat modelul experimental pentru obținerea tehnologiei de sinteză; experimentarea tehnologiei de sinteză a aliajului. S-a proiectat fluxul tehnologic pe faze și operații și s-au stabilit echipamentele necesare pentru sinteză și caracterizarea materialului. În **Activitatea 2.2 (Partenerul 4)** a fost obținut lotul de test 1 – tranșa 1- reprezentat de către 8 lingouri de aliaj CoCrNbMoSiMnZr, cu diametrul de 18,5 mm și lungimea de cca. 42 mm. Lingourile obținute au fost trimise partenerilor la proiect. În cadrul **Activității 2.3 (Partenerul 2)**

Universitatea de Medicină și Farmacie Carol Davila București

Strada Dionisie Lupu nr. 37 București, Sector 1, 020022 Români, Cod fiscal: 4192910

Cont: RO61TREZ701504601x000413, Banca: TREZORERIE sect. 1

+40.21 318.0719; +40.21 318.0721; +40.21 318.0722

www.umfcaroldavila.ro



În ceea ce privește activitățile de diseminare din această etapă (**Activitatea 2.7**) menționăm participarea la Conferința RICCCCE la Sibiu a responsabilului de proiect Prof. Ioana Demetrescu, a Prof. Dr ing. Daniela Ionita, a tânărului coleg Stoian Andrei (P1) și din partea P2 a Silviu Drob, C. Vasilescu, P. Osiceanu, E. Vasilescu. Se remarcă publicarea a 4 lucrări la reviste cu factor de impact cumulat:8,15. În plus, pe lângă prezentarea rezultatelor la cursurile de master

menționăm faptul că tânărul medic Mihai Andrei participant în proiect în echipa P1 și-a susținut teza de doctorat care a cuprins și date experimentale din prezentul raport .

Activitatea 2.8 s-a desfășurat în cadrul **Coordonatorului**, Universitatea de Medicină și Farmacie Carol Davila, Facultatea de Medicină dentară, Disciplina Patologie Orală s-au monitorizat clinic pacienții care au fost incluși în lotul de studiu și s-a lărgit lotul inițial.

Pentru demonstrarea tehnologiei de execuție a lucrărilor dentare (**Activitatea 2.9- Partener 5**) a fost realizat modelul funcțional pentru elaborarea lucrărilor dentare din noul aliaj elaborat de către Partenerul P4.

Capitolul 2. Raport privind activitatea A2.1. Proiectarea compoziției noului aliaj din sistemul CoCr. Proiectarea și experimentarea tehnologiei de elaborare (Partener 4 R&D CONSULTANTA SI SERVICII S.R.L.)

Stabilirea metodei de elaborare a biomaterialului

Pentru alegerea metodei de elaborare este necesară analiza proceselor fizico-chimice care au loc în stare lichidă la elaborarea aliajului și a proprietăților fizico-chimice ale elementelor care intră în compoziția acestuia (Co și elemente de aliere: Cr, Mo, Nb, Zr, Si, Mn). Uzual, aliajele pe baza de cobalt se elaborează în agregate deschise, calitatea și compoziția lor chimică depinzând de procesele fizico-chimice care au loc în stare lichidă: încălzirea și topirea elementelor componente, dizolvarea elementelor de aliere în topitura de metal de bază (alierea), vaporizarea și fierberea metalelor în stare lichidă, interacțiunea metalelor în stare lichidă cu gazele din atmosfera instalației de topire. Unele elemente componente ale aliajului ce va fi dezvoltat în cadrul proiectului se încadrează în clasa de metale greu fuzibile, adică cu temperatura de topire mai mare de 1500 °C (Cr – 1857 °C, Mo – 2623 °C, Nb – 2468 °C, Zr – 1852 °C), numai Co, elementul de bază, are temperatura de topire mai mică de 1500 °C (Co – 1493 °C). Din acest motiv agregatul de elaborare trebuie să satisfacă în primul rând cerința legată de realizarea unei temperaturi de lucru care să facă posibilă topirea tuturor componentelor aliajului. Este cunoscut faptul că dizolvarea metalelor solide în baie metalică, cu agitare, se realizează în două etape: dizolvare superficială (reacție interfazică) și difuzia elementelor dizolvate în stratul adiacent la interfața solid-lichid. Dizolvarea este mai accelerată dacă are loc un proces de agitare al topiturii, ceea ce conduce la ideea că un cuptor de topire cu sistem de agitare al băii lichide de metal este indicat pentru elaborarea aliajului pe baza de cobalt, cu elemente de aliere ca: Cr, Mo, Nb, Zr, Mn, Si, etc. Fenomenele de vaporizare și fierbere din timpul topirii metalelor la elaborarea aliajelor au implicații asupra pierderilor nerecuperabile prin volatilizare ale componentelor sarjei, influențând astfel compoziția finală a aliajului. Cu cât presiunea vaporilor metalici este mai mare, cu atât pierderile prin vaporizare în timpul elaborării sunt mai ridicate. La topirea și turnarea majorității metalelor neferoase care se elaborează în atmosferă, în instalații deschise are loc interacțiunea metalelor în stare lichidă cu gazele din atmosfera instalației de topire: hidrogen, oxigen, azot, vapori de apă, oxid de carbon, dioxid de carbon, hidrocarburi, etc. Între metale și gaze se formează soluții solide, amestecuri mecanice și compusi chimici. Utilizarea fluxurilor de suprafață, în cazul elaborării aliajului în agregate deschise, micșorează parțial sau evita



interacțiunea topiturii cu gazele din atmosfera instalatiei de topire. *Cobaltul si cromul*, componente majoritare ale aliajului cercetat in proiectul de fata formeaza solutii solide cu hidrogenul, solubilitatea lui in aceste metale crescand cu temperatura atat in stare solida cat si lichida. *Zirconiul si molibdenul* dizolva in stare lichida o cantitate mare de oxigen, formand solutii solide de tip $Me-M_mO_n$. Aceste metale dizolva, de asemenea, azot in stare lichida, formand solutii solide si nitruri. In acest caz azotul are o influenta daunatoare asupra caracteristicilor aliajului.

Avand in vedere proprietatile elementelor componente ale aliajului cercetat in proiect si procesele fizico-chimice in faza lichida prezentate mai sus, procedeele de topire indicate pentru elaborarea aliajelor cu baza cobalt care ar putea fi utilizate si in cazul aliajului cercetat in proiect sunt: topirea prin incalzire cu flacara oxigen-gaz natural (metan sau propan-butan) in atmosfera deschisa; topirea in arc electric cu sau fara atmosfera controlata; topirea in inductie cu sau fara vid; topirea in fascicul de electroni; topirea in cuptor cu creuzet rece. Din analiza efectuata a rezultat ca *procedeul cel mai indicat pentru sinteza aliajului cercetat in proiect este topirea in cuptor cu creuzet rece. Topirea in cuptor cu creuzet rece (CCLM)* este cunoscuta ca o metoda curata de topire fara contaminarea materialului topit. Se poate aplica la topirea metalelor greu fuzibile si foarte reactive (ex. Ti, Mo, Zr, etc). Avantajele notabile ale acestui procedeu sunt acelea ca poate topi metale cu puncte diferite de topire, intre care pot fi si metale cu temperaturi foarte ridicate de topire, creaza aliaje cu compozitie uniforma printr-un efect puternic de agitare a topiturii datorita unei forte electromagnetice, permite topirea metalelor fara contaminare. In timpul operatiilor de topire si turnare se poate realiza o atmosfera de vid sau gaz inert pentru a se evita reactia cu oxigenul sau azotul din atmosfera cuptorului.

Din analiza prezentata privind proprietatile elementelor componente ale aliajului care va fi cercetat in proiect, in corelare cu metodele de elaborare care pot fi aplicate, a rezultat ca aceste metale fac parte din clasa metalelor greu fuzibile, cu temperaturi de topire mari (in intervalul 1495 °C cobaltul pana la 2610 °C molibdenul), densitatile lor sunt diferite si unele, in special zirconiu, molibdenul, cromul, au afinitate crescuta fata de gazele din atmosfera cuptorului in care se realizeaza sinteza, mai ales in stare lichida, dar si in stare solida la temperaturi scazute (200-400 °C). Din aceste motive, in cadrul proiectului, s-a optat pentru utilizarea metodei de elaborare a aliajului pe baza de cobalt cu continut de crom si molibden si modificat cu niobiu si zirconiu prin *topire in atmosfera controlata inerta cu agitare intensa*, pentru a asigura topirea completa, omogenitatea repartitiei componentelor in masa aliajului si un nivel scazut al impuritatilor, in special al celor gazoase, si un continut controlat de carbon.

Proiectarea tehnologiei de sinteza a aliajului $Co_{26},5Cr_{6}Nb_{4,5}Mo_{1}Si_{0,8}Mn_{0,8}Zr$

Proiectarea tehnologiei de sinteza a aliajului cu baza cobalt modificat cu niobiu si zirconiu pentru aplicatii in stomatologie are in vedere concluziile rezultate din studiile si analizele efectuate in prezentul raport de cercetare. In cadrul proiectarii tehnologiei de laborator, in baza



celor aratate mai sus, s-au stabilit: schema fluxului tehnologic; parametri de lucru; echipamentele din fluxul tehnologic; materiile prime.

a) Schema fluxului tehnologic

In Figura 1 este prezentat fluxul tehnologic de sinteza al aliajului structurat pe operatii.

b) Parametrii tehnologici ai procesului de sinteza: In cadrul experimentarilor privind sinteza aliajului in cuptorul cu creuzet rece este necesara atingerea urmatoarelor parametri tehnologici: masa sarja: 130 – 140 g; -diametru lingou: 20 mm; vid (primar si secundar) • vid primar: 4×10^{-2} torr • vid secundar: 9×10^{-5} torr, • atmosfera de lucru inerta (argon): - 0,3 bar - parametrii electrici ai cuptorului de topire in levitatie la sinteza aliajului • putere: 20 – 21 kW • frecventa: 105 – 110 Hz; - racirea instalatiilor de vid, a generatorului, a modulului de topire: continua.

c) Materiile prime

Pentru obtinerea aliajelor de CoCr cu adaos de niobiu, molibden, zirconiu, siliciu si mangan in cuptorul de topire cu creuzet rece se utilizeaza:

- *cobalt metalic*, cu min. 99,30 % Co; max. 0,20 % Fe, max. 0,03 % Mn, max. 0,02 % Cu, max. 0,3 % Ni, max. 0,02 % C;
- *crom electrolitic metalic (fulgi catod)*, 99,65 % Cr, 0,005 % N₂, 0,01 % S, 0,35 % O₂, 0,01 % Fe, 0,005 % Si, 0,005 % Al;
- *molibden metalic*, cu min. 99,95 % Mo, conform ASTM B387-90;
- *niobiu metalic* 99,81 % avand: 0,005 % Fe; 0,005 % Si; 0,010 % Mo; 0,010 % W; 0,002 % Ti; 0,002 % Cr; 0,1 % Ta; 0,005 % Ni; 0,02 % O₂; 0,02 % C; 0,0015 % H₂; 0,015 % N₂; rest Nb;
- *zirconiu metalic* 99,6% cu compozitia: 0,01% Fe; 0,035% Si; 0,03% Mo; 0,05% W; 0,01% Ti; 0,02% Ni; 0,02%O₂; 0,01% C; 0,0015 H₂; 0,01 N₂; 0,2% Nb; rest Zr;
- *siliciu metalic*, min 99,5 % Si, max. 0,20 % Fe, max. 0,20 % Al, max. 0,02 % Ca;
- *mangan electrolitic metallic*, cu min. 99,7 % Mn, max. 0,04 % C, max. 0,05 % S, max. 0,005 % P, max. 0,205 % Fe+Si+Se.

d) Realizarea modelului experimental (de laborator)

Pentru experimentarea tehnologiei de laborator privind obtinerea aliajului s-a realizat modelul experimental pentru sinteza si caracterizarea acestuia (figura nr. 2). Echipamentele stabilite sunt: 1 - Fierastrau cu panza continua; 2 - Baie cu ultrasunete; 3-Balanta electronica; 4 - Cuptor de topire cu creuzet rece; 5 - Strung; 6 - Masina de dbitat; 7 - Masina de inglobat; 8 - Masina de slefuit si polisat; 9 - Spectrometru; 10 - Masina de incercari mecanice; 11- Microdurimetru.

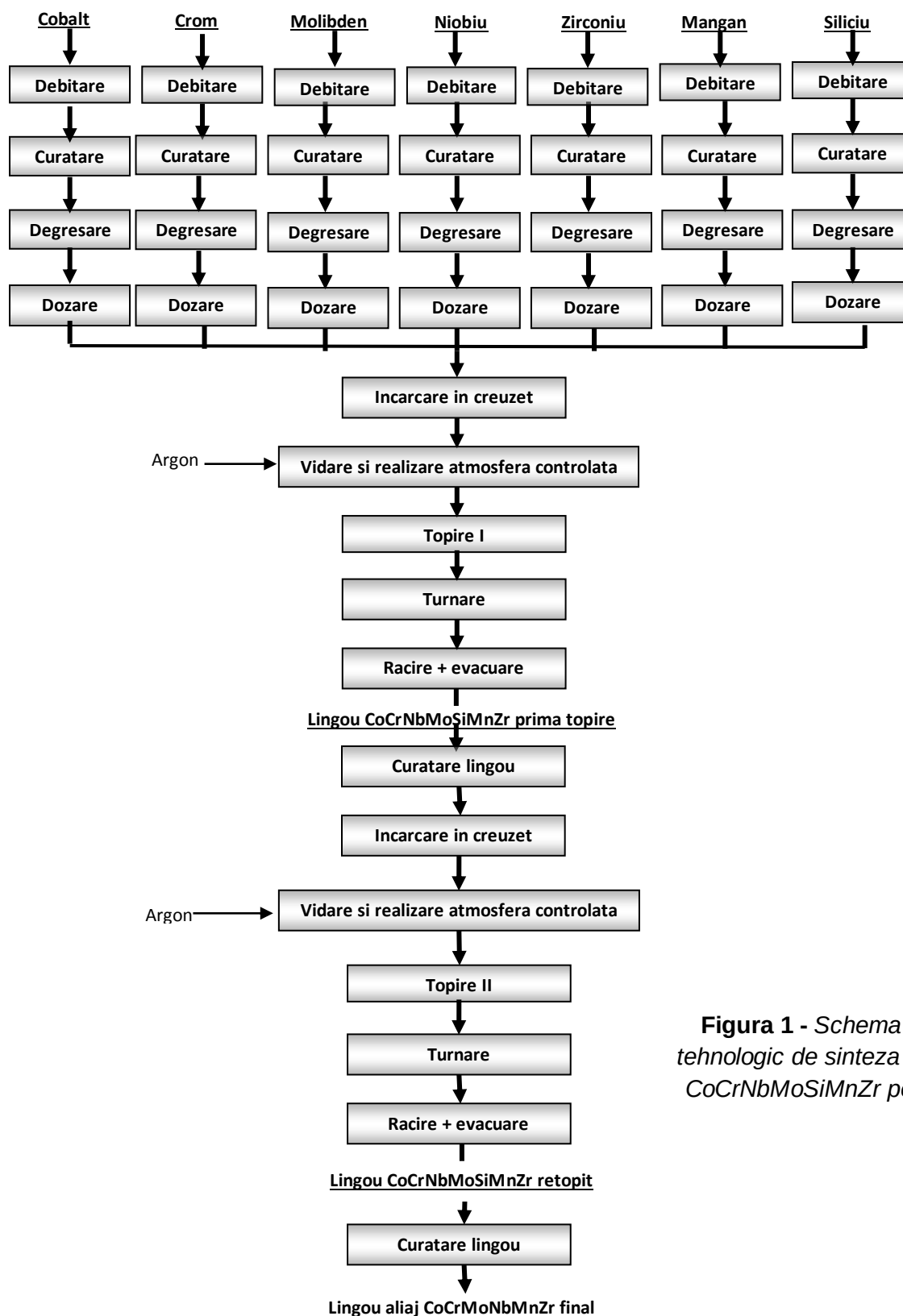


Figura 1 - Schema fluxului tehnologic de sinteza a aliajului CoCrNbMoSiMnZr pe operatii

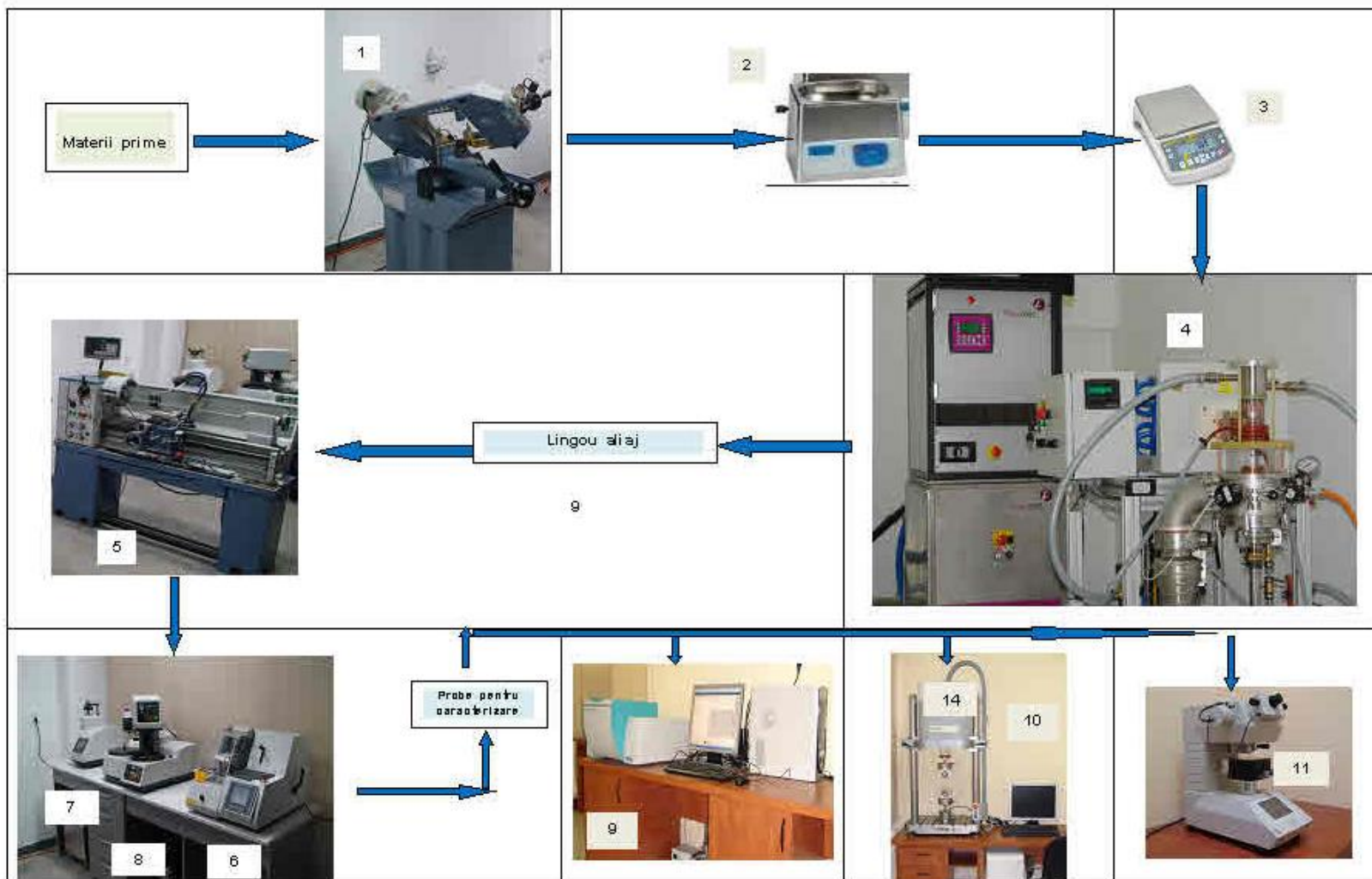


Figura 2 - Echipamente pentru sinteza și caracterizarea aliajului CoCrNbMoSiMnZr

Capitolul 3. Raport privind activitatea A2.2. Obținerea lotului de test I din aliajul CoCr – trasa 1(Partner 4 R&D CONSULTANTA SI SERVICII S.R.L.)

Fluxul tehnologic pentru sinteza aliajului *CoCrNbMoSiMnZr* in cadrul acestui proiect, utilizand pentru topire cuptorul cu creuzet rece, este cel prezentat in figura nr. 1.

Compozitia de calcul pentru aliajul cercetat este cea din tabelul nr. 1.

Tabelul 1 – Compozitia aliajului *CoCrNbMoSiMnZr* (% de masa)

Aliajul	Compozitia (% masa)							
	Co	Cr	Nb	Mo	Si	Mn	Zr	Altele (Fe+C)
CoCrmoNbMnZr	60,00	26,50	6,00	4,50	1,00	0,80	0,80	0,40

Pentru obținerea aliajului s-au utilizat materiile prime specificate in subcapitolul anterior. Pregătirea materiilor prime a constat in debitarea metalelor cu ajutorul fierastraului mecanic si a masinii de taiere de precizie in bucati cu dimensiunile de maxim 10 x 5 x 5 mm. Dupa debitare s-a executat curatarea materiilor prime in baia cu ultrasunete, uscarea si apoi degresarea lor in acetona pentru a fi indepartate eventualele urme de grasimi superficiale (ce ar putea afecta calitatea atmosferei de protectie din incinta cuptorului si in acelasi timp calitatea aliajului topit). Avand in vedere faptul ca topirea in cuptorul cu creuzet rece se realizeza cu pierderi nesemnificative, nu a fost necesara efectuarea de corectii fata de compozitia de calcul (fierul a fost luat in calcul din compozitia cobaltului). Materiile prime, debitate si degresate, au fost dozate prin cantarire cu o balanta electronica, in cantitatile corespunzatoare compozitiei de sarja. Pentru experimentarea tehnologiei de sinteza si obtinerea lotului de test au fost elaborate 8 lingouri din aliajul *CoCrNbMoSiMnZr*, compozitia sarjelor fiind cea din Tabelul 2.

Tabelul 2 - Compozitia sarjelor de aliaj *CoCrNbMoSiMnZr*

Elementul	Aliaj <i>CoCrNbMoSiMnZr</i>			
	Sarja 1		Sarja 2	
	(g)	(%)	(g)	(%)
Cobalt	84,55	60,39	84,51	60,37
Crom	37,08	26,48	37,11	26,51
Niobiu	8,38	5,99	8,42	6,02
Molibden	6,32	4,51	6,31	4,51
Siliciu	1,41	1,01	1,4	1,00
Mangan	1,13	0,81	1,11	0,79
Zirconiu	1,14	0,81	1,12	0,80
Total	140,01	100,00	139,98	100,00
Elementul	Sarja 3		Sarja 4	
	(g)	(%)	(g)	(%)
	(g)	(%)	(g)	(%)
Cobalt	84,57	60,39	84,55	60,41
Crom	37,12	26,51	37,09	26,50
Niobiu	8,41	6,01	8,39	5,99
Molibden	6,30	4,50	6,31	4,51
Siliciu	1,39	0,99	1,40	1,00
Mangan	1,13	0,81	1,10	0,79
Zirconiu	1,12	0,80	1,13	0,81
Total	140,04	100,00	139,97	100,00
Elementul	Sarja 5		Sarja 6	
	(g)	(%)	(g)	(%)
	(g)	(%)	(g)	(%)
Cobalt	84,56	60,37	84,58	60,39
Crom	37,12	26,50	37,11	26,50
Niobiu	8,41	6,00	8,42	6,01

Molibden	6,33	4,52	6,30	4,50
Siliciu	1,41	1,01	1,40	1,00
Mangan	1,13	0,81	1,14	0,81
Zirconiu	1,12	0,80	1,11	0,79
Total	140,08	100,00	140,06	100,00
		Sarja 7	Sarja 8	
Cobalt	84,57	60,42	84,55	60,38
Crom	37,09	26,50	37,08	26,48
Niobiu	8,41	6,01	8,42	6,01
Molibden	6,28	4,49	6,31	4,51
Siliciu	1,39	0,99	1,41	1,01
Mangan	1,12	0,80	1,14	0,81
Zirconiu	1,10	0,79	1,13	0,81
Total	139,96	100,00	140,04	100,00

Materiile prime au fost introduse în creuzet în ordinea descrescătoare a punctului de topire, așa cum cere protocolul de lucru al cuptorului utilizat. După încărcarea sarjei s-a închis instalația și s-a pus în funcțiune pompa de vid primar, realizându-se în incintă un vid de 10^{-2} mm Hg. În continuare, s-a pornit pompa de difuzie, pentru a realiza o evacuare avansată a gazelor din incintă – vid de 10^{-4} mm Hg. După aceasta, incinta a fost pusă sub atmosfera controlată de argon (la un vid slab de - 0,2 ... - 0,3 bari). Puterea utilizată la topire a fost de 21 kW cu o frecvență a câmpului magnetic de 106 kHz. După topire, aliajul a fost turnat în lingotieră, prin deplasarea degetului de turnare. Turnarea aliajului se face în același mediu, atmosfera inertă de argon, ca și topirea. Debitul apei din circuitul de răcire a fost menținut până la răcirea completă a lingotierei. După răcirea lingotierei aceasta s-a desprins de cuptor și s-a scos lingoul rezultat. Bilantul de materiale pe elemente la topirea 1 pentru cele 8 sarje de aliaj se prezintă în Tabelul 3

Tabelul 3– Bilant de materiale topire 1 aliaj CoCrNbMoSiMnZr

Sarja	Material intrat	Material rezultat							
	Materii prime Co, Cr, Nb, Mo, Si, Mn, Zr	Lingou Ø 20 mm		Pierderi totale					
				din care					
				Pierderi recuperabile*)		Pierderi nerecuperabile**)			
(nr.)	(g)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
1	140,01	115,82	82,72	24,19	17,28	23,67	16,91	0,52	0,37
2	139,98	115,91	82,80	24,07	17,20	23,35	16,68	0,72	0,51
3	140,04	115,79	82,68	24,25	17,32	23,44	16,74	0,81	0,58
4	139,97	115,67	82,64	24,30	17,36	23,37	16,70	0,93	0,66
5	140,08	115,98	82,80	24,10	17,20	23,64	16,88	0,46	0,33
6	140,06	115,83	82,70	24,23	17,30	23,51	16,79	0,72	0,51
7	139,96	115,78	82,72	24,18	17,28	23,42	16,73	0,76	0,54
8	140,04	115,81	82,70	24,23	17,30	23,37	16,69	0,86	0,61

-*) pierderile recuperabile au constat din material rămas în creuzet la turnare;

-**) pierderile nerecuperabile au constat din evaporări.

Bilanturile de mai sus arată un randament la faza de topire 1 cuprins între 82,64 și 82,80 %.

Încărcarea pentru retopire, retopirea, turnarea, răcirea și evacuarea lingoului final s-au efectuat în condiții similare cu cele prezentate la obținerea aliajului de prima topire. Bilantul de materiale la retopirea lingourilor de aliaj CoCrNbMoSiMnZr se prezintă în Tabelul 4.

Tabelul 4 – Bilant de materiale topire 2 aliaj CoCrNbMoSiMnZr

Sarja	Material intrat	Material rezultat							
	Lingou CoCrNbMoSiMnZr	Lingou Ø 20 mm		Pierderi totale					
				din care					
(nr.)	(g)	(g)	(%)	(g)	(%)	Pierderi recuperabile ^{*)}		Pierderi nerecuperabile ^{**) e**)}	
				(g)	(%)	(g)	(%)	(g)	(%)
1	139,49	115,58	82,86	23,91	17,14	23,43	16,80	0,48	0,34
2	139,26	115,60	83,01	23,66	16,99	23,14	16,62	0,52	0,37
3	139,23	115,55	82,99	23,68	17,01	23,11	16,60	0,57	0,41
4	139,04	115,43	83,02	23,61	16,98	23,10	16,61	0,51	0,37
5	139,62	115,57	82,77	24,05	17,23	23,46	16,80	0,59	0,42
6	139,34	115,49	82,88	23,85	17,12	23,23	16,67	0,62	0,44
7	139,20	115,66	83,09	23,54	16,91	23,07	16,57	0,47	0,34
8	139,18	115,59	83,05	23,59	16,95	23,16	16,64	0,43	0,31

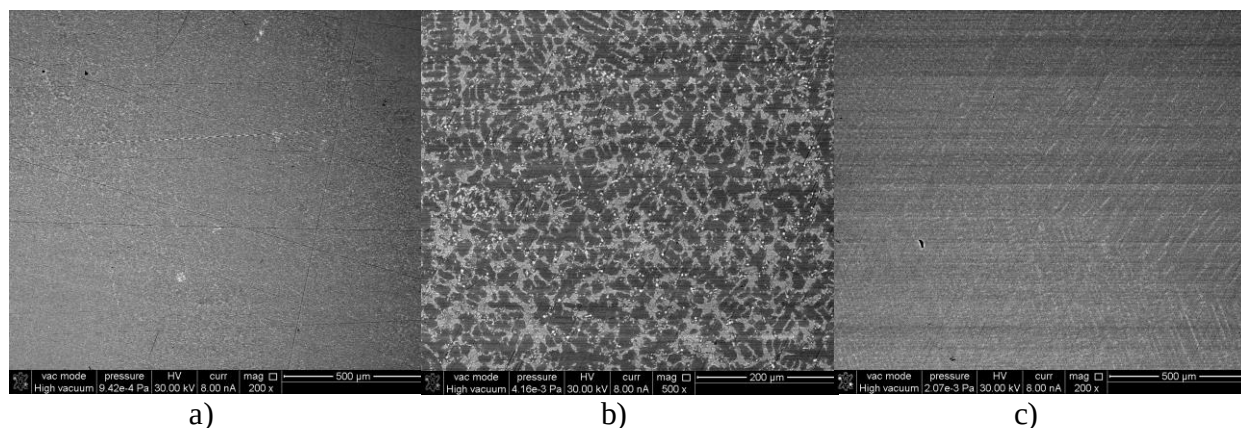
-*) pierderile recuperabile au constat din material ramas in creuzet la turnare;

-**) pierderile nerecuperabile au constat din evaporari.

Bilanturile de mai sus arata un randament cuprins intre 82,77 si 83,09 %, apropiat fata de cel realizat la faza de topire 1. Lingourile rezultate de la retopire au fost prelucrate in vederea eliminarii retasurii si curatarii prin debitare cu ajutorul unui fierastrau cu panza continua, respectiv prin strunjire. Lingourile finale rezultate au avut diametrul de 18,5 mm si inaltimea de cca. 42 mm.

Capitolul 4. Raport privind activitatea A 2.3. Caracterizarea preliminară microstructurală, a rezistenței la coroziune și a biocompatibilității noului aliaj (Partener 2 - INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICA – ILIE MURGULESCU, Partener 3- Universitatea București

Partener 2 - Institutul de Chimie-Fizică Ilie Murgulescu **a realizat studiile preliminare microstructurale**. Microstructura noului aliaj a fost determinată cu ajutorul metodei “scanning electron microscopy” SEM iar compoziția acesteia cu metoda “electron dispersive spectroscopy” EDS. Aliajul turnat CoCrNbMoZr arata o microstructura multicomponenta, dendritica fina (Figura 3 a-c) cu distante interdendritice variind de la cativa microni la 20 μm. Aliajul comercial Heraenium CE (Figura 3 d-f) evidentiaza matricea unei faze principale continand incluziuni cu dimensiuni de ~ 5 μm, o faza secundara formand o structura pseudo-lamelara, cu distante tipice intre liniile de incluziuni de aproximativ 20 μm.



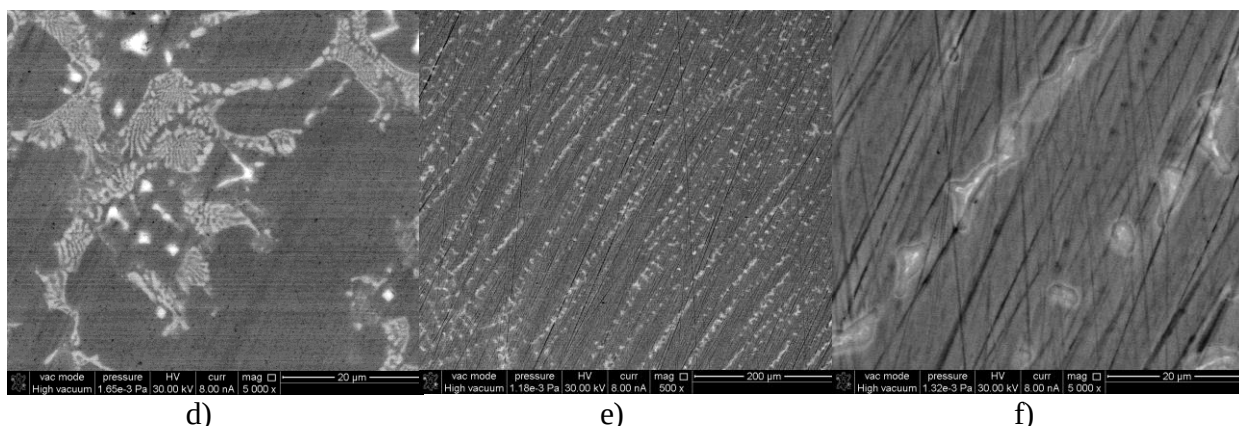


Figura 3. Micrografii SEM pentru (a-c) aliajul CoCrNbMoZr și (d-f) aliajul Heraenium CE.

Spectrele EDS ale aliajului turnat CoCrNbMoZr (Figura 4 a) au detectat elementele de aliere Co, Cr, Nb, Mo, Mn, Si (maximul specific Zr la ~ 2 keV este mascat de maximele secundare ale Nb și Mo). Analiza EDS a regiunilor interdendritice (faze mai luminoase ce se observa în micrografiile BS-SEM) a relevat că aceste regiuni sunt îmbogățite în elementele Mo, Nb, Si și C (Figura 4 b). Spectrele EDS pentru aliajul Heraenium CE (Figura 4 c) au detectat principalele elemente de aliere, Co, Cr, Mo, Si. Analiza EDS elementală a evidențiat că incluziunile sunt îmbogățite în Mo și Cr (Figura 4 d).

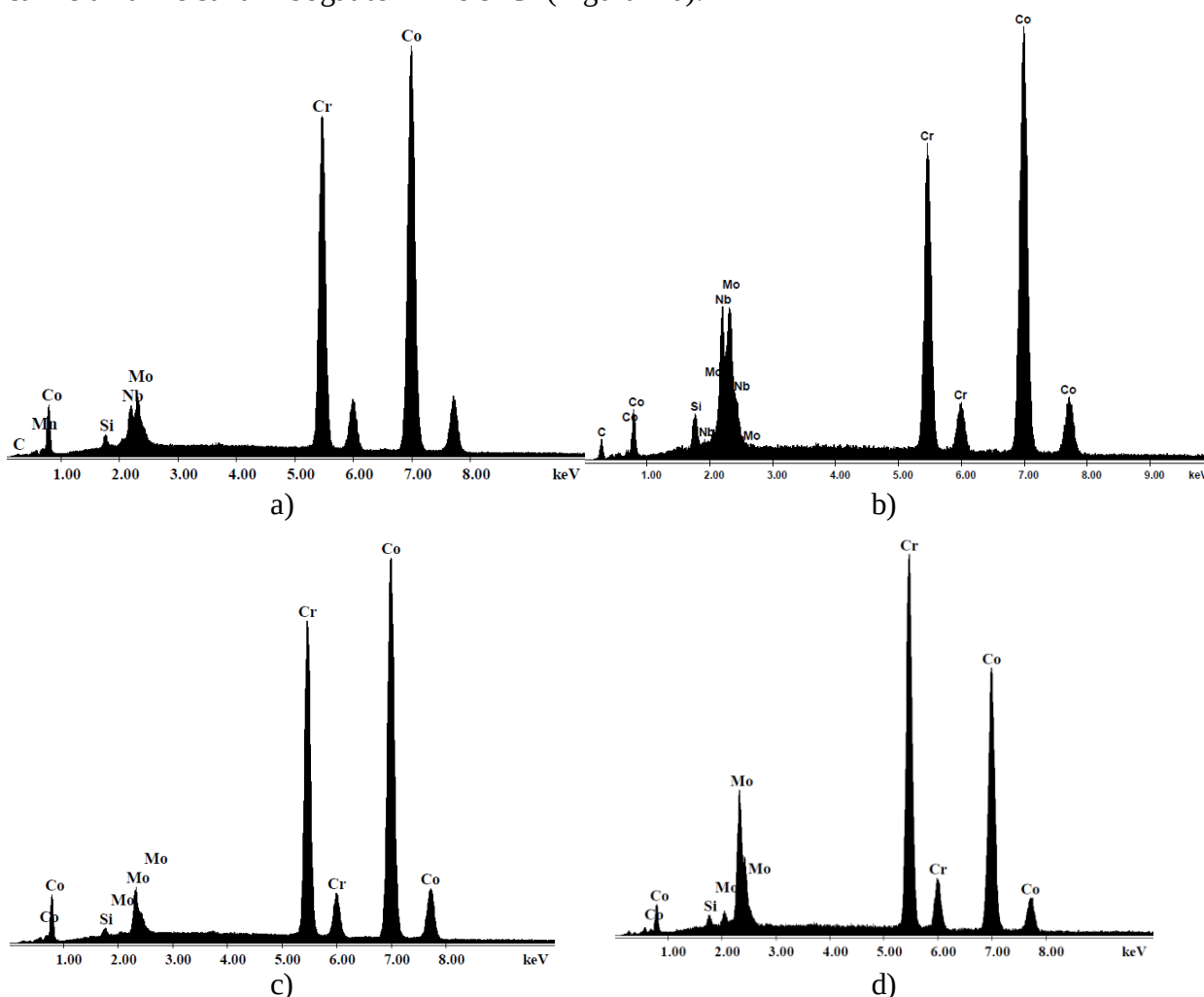


Figura 4. Spectre EDS pentru (a-b) aliajul CoCrNbMoZr și (c-d) aliajul Heraenium CE.
Studii preliminare de rezistență la coroziune a noului aliaj

Comportarea la coroziune a noului aliaj CoCrNbMoZr in comparatie cu aliajul comercial Heraenium CE a fost apreciata din reprezentarile Tafel obtinute in saliva artificiala Carter-Brugirard avand diferite valori de pH (acid, pH = 3.83; neutru, pH = 7.84; alcalin, pH = 9.11) si saliva dopata cu 0.05M NaF (pH = 8.21), simuland conditiile reale existente in cavitatea bucala. S-au determinat principalii parametri de coroziune: densitatile curentului de coroziune, i_{corr} , vitezele de coroziune, V_{corr} si rezistentele de polarizare, R_p . Tabelul 5 evidentiaza valori foarte scazute pentru densitatile curentului de coroziune, i_{corr} , si vitezele de coroziune, V_{corr} si valori relativ inalte ale rezistentelor de polarizare, R_p ; valorile acestor parametri denota ca ambele aliaje sunt rezistente in saliva Carter-Brufgirard. W. D. Calister Jr. [1] stipuleaza ca vitezele de coroziune ale materialelor metalice ar trebui sa nu depaseasca valoarea de 0.25 $\mu\text{m}/\text{an}$ pentru a evita reactii negative. Valori mai favorabile ale principalilor parametri de coroziune pentru noul aliaj trebuie remarcate: - densitatile curentului de coroziune, i_{corr} si vitezelor de coroziune, V_{corr} sunt mai mici pentru noul aliaj in comparatie cu aliajul Heraenium CE, demonstrand o rezistenta la coroziune mai buna ; - rezistentele la polarizare, R_p ale noului aliaj sunt de 2-3 ori mai mari decat cele ale aliajului de comparatie, ceea ce semnifica un strat pasiv mai rezistent.

Tabel 5. Principalii parametri de coroziune in saliva artificiala Carter-Brrugirard de diferite valori de pH, la 37 °C

Parametru	Saliva pH = 3.83		Saliva pH = 7.84		Saliva pH = 9.11		Saliva + 0.05M NaF pH = 8.21	
	Heraeniu m	CoCrNbMo Zr	Heraeniu m	CoCrNbM oZr	Heraeni um	CoCrNbM oZr	Heraeni um	CoCrNbM oZr
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	0.022	0.018	0.013	0.011	0.015	0.014	0.038	0.031
V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{Y}$)	0.249	0.14	0.148	0.086	0.167	0.109	0.431	0.372
R_p ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	58.9	251.9	343.2	751.4	323,1	164.3	54.6	206.5

Concluzii: Aliajul turnat CoCrNbMoZr arata o microstructura multicomponenta, dendritica fina; aliajul comercial Heraenium CE evidentiaza matricea unei faze principale continand incluziuni si o faza secundara formand o structura pseudo-lamelara. Spectrele EDS au detectat toate elementele de aliere pentru ambele aliaje iar analiza EDS a relevat imbogatirea in elementele de aliere a spatiilor interdendritice si a incluziunilor. Pricipalii parametri de coroziune au valori mai favorabile pentru noul aliaj in comparatie cu cel comercial, deci o rezistenta la coroziune mult mai buna.

Partenerul 3 (Universitatea București) a evaluat biocompatibilitatea noului aliaj (CoCrNbMoZr) fata de un aliaj comercial (Heraenium CE) in raport cu celulele stem mezenchimale adulte izolate din tesut adipos (hASCs). Astfel, **morfologia hASCs in contact cu noul aliaj: CoCrNbMoZr precum si distributia lor pe suprafata pieselor metalice** au fost evaluate la 6 ore si 5 zile de la insamantare. Morfologia hASCs in contact cu noul aliaj, precum si capacitatea acestora de a stabili interactii cu substratul au fost investigate la 6 ore dupa cultivare, prin evaluarea adeziunii si a citoscheletului. Distributia hASCs pe suprafata pieselor metalice a fost studiata la 5 zile dupa insamantare. Aceste investigatii au presupus fixarea celulelor si marcarea lor cu faloidina in vederea vizualizarii in fluorescenta a citoscheletului celular. Rezultatele obtinute prin microscopie de fluorescenta sunt prezentate in Figura 5.

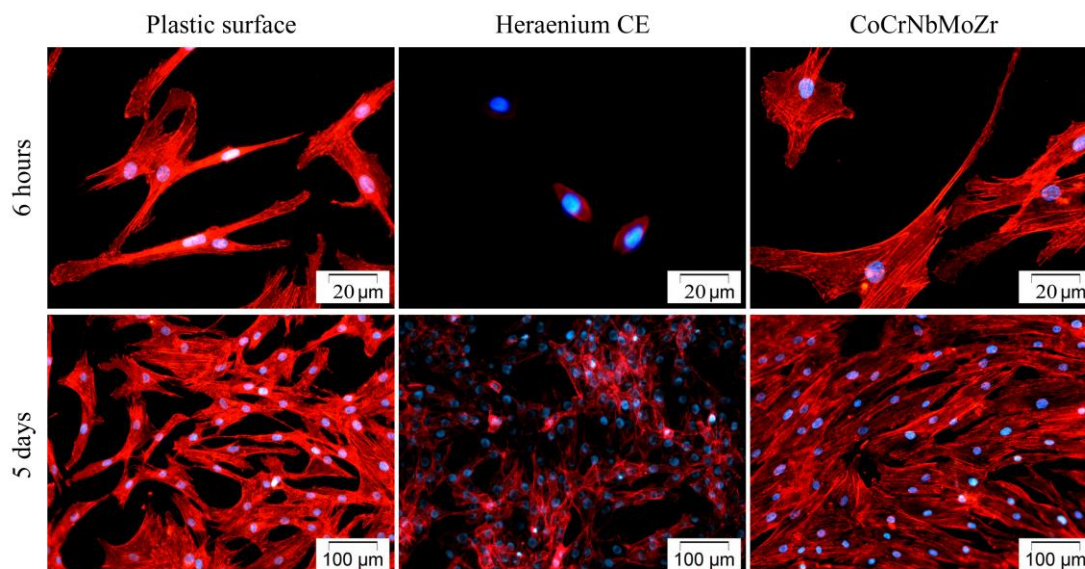


Figura 5. Evidențierea prin microscopie de fluorescență a filamentelor de actina din structura citoscheletului hASCs cultivate pe suprafața convențională de cultură, pe suprafața unui aliaj comercial (Heraenium CE) și pe suprafața noului aliaj (CoCrNbMoZr), după 6 h și 5 zile de la însămânțare.

Pe baza rezultatelor obținute prin microscopie de fluorescență, se poate concluziona că, la 6 ore după însămânțare, hASCs au adoptat morfologia fusiformă, caracteristică și au prezentat filamente lungi, bine individualizate. În cazul celulelor cultivate pe aliajul comercial (Heraenium CE) și pe noul aliaj (CoCrNbMoZr) nu s-a putut observa acest lucru, însă au fost evidențiate diferențe morfologice semnificative între cele două probe. Astfel, pe Heraenium CE, la 6 ore după însămânțare, hASCs păstrează morfologia sferică, iar filamente de actina evidențiate au fost scurte și condensate în jurul nucleilor. În ceea ce privește hASCs de pe suprafața noului aliaj, s-a observat o morfologie rotundă cu elongații în mai multe direcții ca dovadă a etalării celulelor pe substrat. Astfel, în timp (5 zile de la însămânțare), s-au putut remarca etalarea și morfologia fusiformă, caracteristică, doar în cazul hASCs de pe suprafața convențională de cultură și de pe suprafața noului aliaj. În plus, după 5 zile de cultivare s-a observat că hASCs adoptă o distribuție neuniformă pe suprafața convențională de cultură și pe aliajul comercial (Heraenium CE) față de o aranjare liniară a hASCs pe noul aliaj (CoCrNbMoZr).

Evaluarea viabilității celulare în contact cu noul aliaj s-a realizat prin:

- evaluarea calitativă pe baza kitului Live/Dead (Invitrogen) pune în evidență celulele vii (marcare cu calceină AM) și pe cele moarte (marcare cu bromură de etidiu). Astfel, viabilitatea hASCs pe noul aliaj a fost evaluată la 24 de ore și la 5 zile de la însămânțare prin microscopie de fluorescență, după marcarea concomitentă a celulelor vii (calceina AM – verde) și moarte (bromura de etidiu – roșie) din cultură (Figura 6).

După 5 zile de la însămânțare, pe suprafața ambelor aliaje au putut fi observate doar celule vii, marcate cu fluorescență verde. În plus, și acest test de microscopie a scos în evidență observația anterioară privind distribuția ordonată a celulelor pe suprafața CoCrNbMoZr față de Heraenium CE, atât la 24h cât și la 5 zile de la însămânțare.

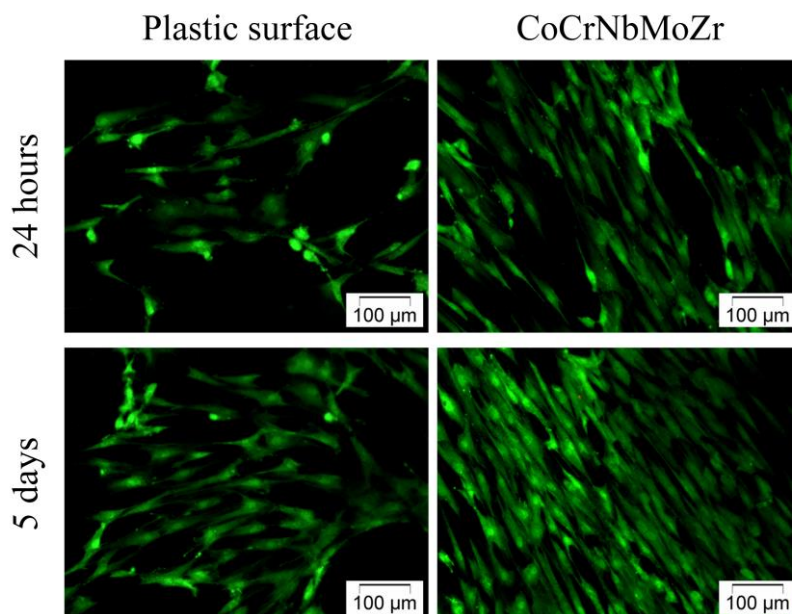


Figura 6. Evidențierea prin microscopie de fluorescență a celulelor vii și a celor moarte la 24 h și 5 zile de la însămânțare pe suprafața aliajului comercial Heraenium CE și a noului aliaj CoCrNbMoZr.

• Cuantificarea spectrofotometrică a concentrației de formazan rezultat prin metabolizarea compusului MTT de către celulele viabile și metabolic active (MTT, Sigma-Aldrich, Co). Prin prelucrarea statistică a datelor spectrofotometrice cu ajutorul softului GraphPad Prism 3.03 s-au observat diferențe statistice semnificative între viabilitatea hASCs cultivate pe Heraenium CE și CoCrNbMoZr atât la 24 h (#### $p < 0.0001$) cât și la 5 zile (## $p < 0.001$) de la însămânțare (Fig. 7a), probabil datorită nivelului scăzut de Co, Cr, Mo și Mn de pe suprafața noului aliaj în comparație cu cel comercial.

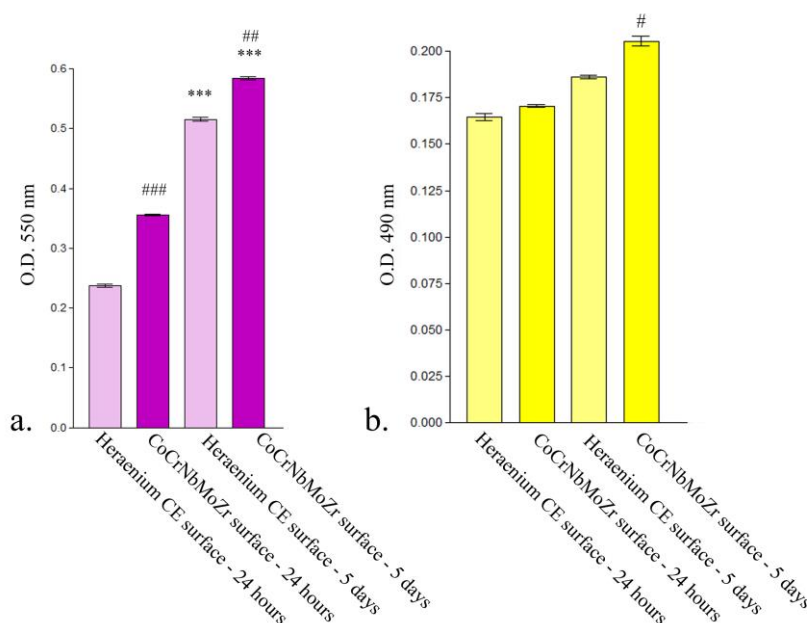


Figura 7 a. Evaluarea viabilității și a proliferării celulare în contact cu filmele aliajului comercial (Heraenium CE) și cu noul aliaj (CoCrNbMoZr) la 24 h și 5 zile de cultură; **b.** Evaluarea potențialului citotoxic al aliajului comercial (Heraenium CE) și a noului aliaj (CoCrNbMoZr), în hASCs la 24 h și 5 zile de cultură.

Evaluarea potentialului proliferativ al hASCs în contact cu noul aliaj s-a evidențiat prin :

- cuantificarea spectrofotometrică a concentrației de formazan rezultat prin metabolizarea compusului MTT de către celulele viabile și metabolic active (MTT, *Sigma-Aldrich, Co*) la 5 zile de la insamantare fata de 24 de ore.

Referitor la status-ul proliferativ al hASCs, după prelucrarea statistică a datelor folosind softul GraphPad Prism 3.03, s-a putut remarca o creștere a proliferării celulare în cele 5 zile experimentale, atât pentru hASCs cultivate pe Heraenium CE cât și pentru cele cultivate pe noul aliaj (***) $p < 0.0001$) (Figura 7a).

Evaluarea potențialului citotoxic al noului aliaj asupra hASCs s-a realizat prin cuantificarea spectrofotometrică a activității enzimei lactat dehidrogenaza (LDH), eliberată în mediul de cultură de către celulele care nu mai prezintă integritate membranară (*In vitro toxicology assay kit LDH based, Sigma-Aldrich, Co*)

Datele cantitative obținute în urma evaluării activității LDH în mediul de cultură al hASCs crescute pe suprafața Heraenium CE și a CoCrNbMoZr timp de 5 zile au fost prelucrate statistic cu softul GraphPad Prism 3.0 și reprezentate graphic în Figura 7b. Rezultatele noastre arată că, la 24 h de la insamantare nici unul dintre aliaje nu a exercitat efecte citotoxice asupra celulelor. Totuși, la 5 zile de cultură, a fost evidențiată o creștere statistic semnificativă ($p < 0.05$) a activității LDH în mediul de cultură al hASCs de pe Heraenium CE față de mediul de cultură al hASCs de pe noul aliaj. Acest lucru indică faptul că hASCs de pe Heraenium CE au murit într-o măsură mai mare decât cele de pe CoCrNbMoZr, probabil datorită potențialelor efecte citotoxice ale Co, Cr, Mo și Mn eliberate în mediu de către Heraenium CE într-o măsură mai mare decât noul aliaj.

În concluzie, evaluarea biocompatibilității noului aliaj CoCrNbMoZr a evidențiat ca:

- hASCs adera și se etalează mai repede pe suprafața noului aliaj în comparație cu un aliaj comercial (Heraenium CE), folosit drept referință;
- hASCs adoptă o distribuție organizată pe suprafața noului aliaj, în comparație cu suprafața unui aliaj comercial (Heraenium CE), folosit drept referință;
- viabilitatea hASCs pe CoCrNbMoZr a fost semnificativ mai mare atât la 24 de ore cât și la 5 zile de la insamantare față de viabilitatea hASCs cultivate pe un aliaj comercial (Heraenium CE), folosit drept referință;
- noul aliaj susține mai bine proliferarea celulelor hASCs decât un aliaj comercial (Heraenium CE), folosit drept referință;
- aliajul comercial (Heraenium CE), folosit drept referință a exercitat efecte citotoxice mai ridicate la 5 zile de la insamantare asupra hASCs decât noul aliaj.

Toate datele spectrofotometrice au fost analizate din punct de vedere statistic folosind softul GraphPad Prism 3.03, one-way ANOVA, testul Bonferroni. Experimentele au fost executate în triplicate biologice $n=3$, iar fiecare set de date este prezentat ca medie a 3 replicare (media $\pm$ DS).

Capitolul 5. Raport privind activitatea A2.4. Proiectarea și experimentarea tehnologiei de execuție a lucrărilor dentare (Partener 5 - DENTAL ART GROUP SRL)

Proiectarea tehnologiei

Fluxul tehnologic pentru obținerea lucrărilor dentare cuprinde următoarele etape:

- Pregătirea amprentei pt. turnarea modelului,
- Turnarea modelului
- Pregătirea bonturilor slefuite pe care se vor proiecta lucrările dentare
- Tratarea bonturilor cu lacuri și ceruri speciale
- Modelarea machetei de ceară a structurii metalice
- Pregătirea pentru turnare prin atasarea sistemului de tijare specific

- Ambalarea in masa refractara
- Preincalzirea si obtinerea tiparului
- Topirea aliajului
- Turnarea aliajului
- Curatarea scheletului metalic
- Prelucrarea si finisarea structurii metalice

A. Materii prime si echipamente

Avand in vedere destinatia aliajului, pentru aplicatii medicale si obtinerea preciziei si proprietatilor vizate, este necesara folosirea unor materiale specifice cu calitati superioare: gipsuri speciale clasa IV, lacuri si ceruri speciale, masa de ambalat, aliaj metalic, freze, mase ceramice, compozit sau acrilat folosite ulterior pt placare

Principalele echipamente folosite in fluxul tehnologic sunt prezentate în Figura 8

1. Pentru realizarea modelelor: Aparat dozare gips (1.1), Vacuum malaxor (1.2), Masuta vibratoare (1.3), Aparat de soclare a modelelor (1.4), Fierastrau sectionare modele (1.5), Micromotor si aspirator pentru pregatirea bonturilor slefuite (1.6)
2. Pentru realizarea machetelor din ceara: Baie de ceara pt imersia bonturilor (2.1), Spatula electrica utilizata pentru modelarea machetelor (2.2)
3. Pentru obtinerea tiparului: Aparat de dozarea masei de ambalat (3.1), Vacuum malaxor pentru ambalare (3.2), Cuptor preincalzire (3.3)
4. Pentru turnarea aliajului: Aparat de turnare (4.1) Cu incalzire prin inductie si centrifugare (4.2), Sub presiune in vid, cu incalzire prin inductie (4.3)
5. Pentru prelucrarea si finisarea lucrarilor: Aparat sablare si curatare (5.1), Aparat prelucrare si finisare (5.2)

B. Parametrii de lucru necesari pentru turnarea aliajului utilizand aparatul de turnare in vid sunt: atingerea in prealabil a unor parametrii tehnologici: 6-70g aliaj, diametru specific al lingoului, tipar preincalzit la cca. 930°C, vid obtinut cu pompa de vid, presiune de aprox. 4 barr, parametrii electrici specifici functionarii aparatului de turnare, putere- 230V, 50 Hz, 3.000 VA, frecventa- 150- 200 kHz

Pentru experimentarea tehnologiei privind obtinerea lucrarilor dentare conform fluxului tehnologic, s-au utilizat aliajul nou, materiale și echipamente din dotarea DAG prezentate în Figura 8.





Figura 8. Echipamentele folosite în fluxul tehnologic

Capitolul 6. Raport privind activitatea A2.5. Nanostructurarea suprafeței noului aliaj prin introducerea de nanoparticule cu efect antibacterian. Partener (P1) – UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI

Au fost obținute patru tipuri de acoperiri cu nanoparticule Ag după protocoale prezentate în Tabelul 6.

Tabelul 6. Proceduri folosite pentru obținerea probelor

Procedura	Proba 1	Proba 2	Proba 3	Proba 4
Tratament de suprafață cu $10^{-1}M$ Triton X-100	-	✓	-	✓
Depunere de nanosfere de polistiren (diametru 100nm)	-	✓	-	✓
Depunere potențialistică a nanoparticulelor de Ag (-350mV vs. Ag/AgCl -5 secunde)	✓	✓	-	-
Depunere în puls a nanoparticulelor de Ag (-350mV vs. Ag/AgCl; 100 de pulsuri; durată 4 secunde)	-	-	✓	✓
Îndepărtarea nanosferelor de polistiren cu toluen	-	✓	-	✓
Spălare cu apă deionizată	✓	✓	✓	✓

Topografia probelor obținute a fost analizată prin intermediul AFM. Echipamentul utilizat a fost Electrochemical AFM de la A.P.E. Research Company. Evaluarea balanței hidrofil-hidrofob s-a realizat la temperatura camerei și la lumina cu un echipament 100 Optical Contact Angle Meter – CAM 100, cu o precizie de $\pm 1^\circ$. Valorile raportate reprezintă valorile medii a trei determinări. În Fig. 9 este prezentată topografia suprafeței discului de CoCr după smirgheluire. Se pot observa ușoare urme date de procesul de polisare. Micile defecte prezente pe suprafață (diametru $\sim 1\mu m$, înălțime ~ 120 nm) nu au o contribuție importantă în etapele următoare ale experimentelor.

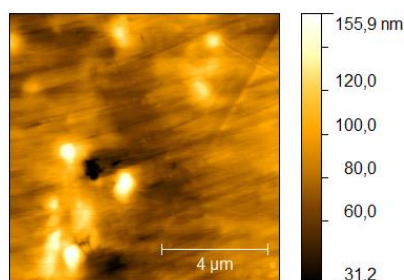


Figura 9. Aspect al suprafeței discului de CoCr după smirgheluire

Imaginile topografice realizate pentru Proba 1 (Fig.10) arată faptul că discul de CoCr a fost acoperit cu nanoparticule de Ag dispersate pe suprafață. Aceste nanoparticule nu au forme și dimensiuni uniforme, diametrele variind între 100 și 500 nm și înălțimile între 15 și 25 nm.

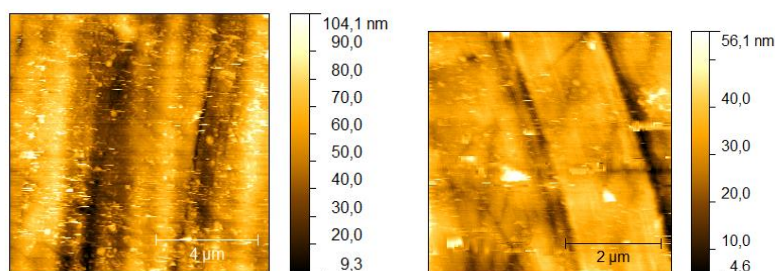


Figura 10. Imagini topografice ale Probei 1

Implementarea sistemului de nanostructurare prin folosirea nanosferelor de polistiren duce la o îmbunătățire a tipului de acoperire. În Fig.11 se poate observa că suprafața discului de CoCr a fost acoperită cu un film de nanosfere de polistiren cu diametre de 100 nm. După depunerea nanoparticulelor de Ag, aceste sfere au fost îndepărtate prin imersie în toluen timp de 2 ore.

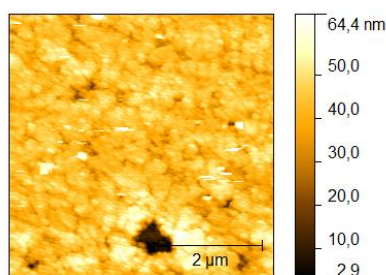


Figura 11. Imaginea Probei 2 – pasul intermediar de acoperire cu nanosfere de polistiren

În Fig. 12 se poate observa după îndepărtarea nanosferelor de polistiren că nanoparticulele Ag, deși încă dispersate pe suprafață, au forme și mărimi apropiate (diametre 150-200 nm și înălțimi 20-25 nm). Aceasta compactizare este dată de faptul că în timpul depunerii electrochimice, nucleii de creștere se formează în spațiile dintre sferele de polistiren autoordonate.

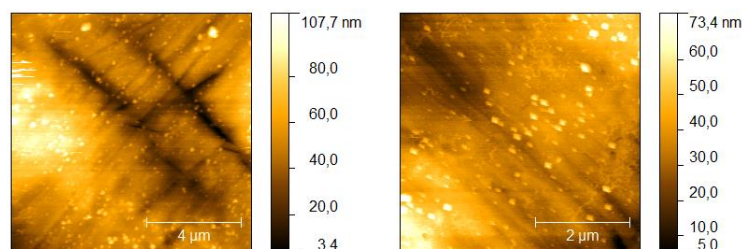


Figura 12. Imagini topografice ale Probei 2

Folosirea procedeului de depunere in puls a dus la formarea unui tip de acoperire diferit. In comparatie cu Proba 1, pe Proba 3 (Fig.13) se observa ca particulele de argint sunt mai mari si au o forma mai bine definită, ajungând să măsoare $\sim 1\mu\text{m}$ in diametru și $\sim 50\text{ nm}$ in inaltime.

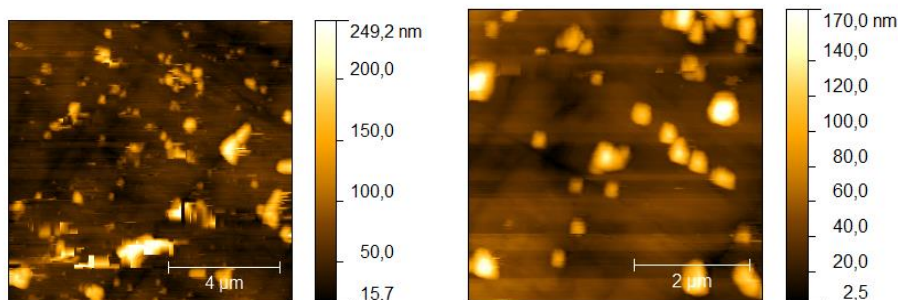


Figura 13. Imagini topografice ale Probei 3

Combinatia data de depunerea in puls si folosirea matricei de nanosfere de polistiren a dus la acoperirea uniforma a suprafetei disului de CoCr cu nanoparticule de de argint (Fig.14). Nanoparticulele de argint obtinute astfel au diametre de aproximativ 100 nm si inalții de aproximativ 8 nm si formeaza o pelicula uniforma pe suprafata aliajului. Din punct de vedere al uniformitatii, aceasta tehnica a dat cele mai bune rezultate.

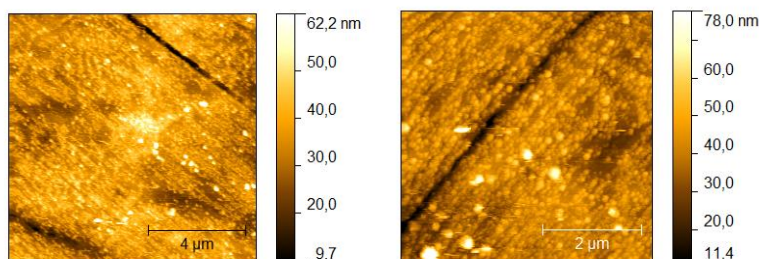


Figura 14. Imagini topografice ale Probei 4

Imaginile topografice AFM au fost analizate statistic, rezultatele fiind rezumate in Tabelul 7.

Tabelul 7. Marimi statistice calculate pentru probele de CoCr

Proba	Suprafata proiectata [μm^2]	Suprafata reala [μm^2]	Rugozitate medie [nm]	Marirea suprafetei (%)
CoCr polisat	100	100.264	13,0	0.26
CoCr+PS	100	101.938	8.1	1.94
	25	26.292	6.5	5.17
Proba 1	100	103.166	17.8	3.17
	25	26.512	6.3	6.05
Proba 2	100	100.893	12.7	1.01
	25	25.172	8.9	0.69
Proba 3	100	125.774	42.2	25.78
	25	26.196	25.5	4.79
Proba 4	100	100.684	7.3	0.69
	25	25.575	9.4	2.30

In tabelul 8 sunt prezentate comparativ valorile unghiului de contact pentru fiecare proba investigata, respectiv pentru aliajul de referinta Heraenium, pentru noul aliaj nemodificat, modificat prin adaos de nanoparticule de Ag si modificat prin adaos de nanoparticule de Ag prin folosirea matricei de nanosfere de polistiren.

Tabel 8. Valori medii ale unghiului de contact

Heraenium	77.635
CoCr nemodificat	87.435
CoCr+Ag np simplu	86.378
CoCr+Ag np nanostructurat	18.85

Se observa ca pentru toate probele investigate valorile unghiului de contact indica domeniu hidrofil, dar valorile pentru noul aliaj nemodificat si cu adaos de nanoparticule de Ag se apropie de domeniul hidrofob.

Capitolul 7. Raport privind activitatea A.2.6 Caracterizarea comportării electrochimice pe termen scurt și mediu și a biocompatibilității in vitro a noului aliaj Partener 2 - INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICA – ILIE MURGULESCU

Comportarea electrochimica pe termen scurt a noului aliaj CoCrNbMoZr in comparatie cu aliajul comercial Heraenium CE a fost studiata din curbele de polarizare ciclica potentiodynamica inregistrate in saliva artificiala Carter-Brugirard de pH acid, pH = 3.83; neutru, pH = 7.84; alcalin, pH = 9.11 si saliva dopata cu 0.05M NaF, pH = 8.21.

S-au determinat principalii parametri electrochimici: potentialul de coroziune, E_{corr} (potentialul la curent zero); potentialul de pasivare, E_p (potentialul de la care curentul devine constant); tendinta la pasivare ca diferenta $|E_{corr} - E_p|$ (valori mici arata o pasivare mai usoara, mai rapida); potentialul de transpasivitate, E_T (la care curentul creste datorita dizolvarii transpasive a unor elemnete de aliare); curentul de pasivitate, i_p (valoarea curentului constant). Figura 15 descrie o comportare pasivă atat pentru aliajul Heraenium CE cat si pentru noul aliaj CoCrNbMoZr in saliva Carter-Brugirard de pH acid, neutru si alcalin si in saliva dopata cu 0.05M NaF; unele diferente pot fi observate (Tabelul 9) intre cele doua aliaje:

- potentialele de coroziune E_{corr} , de pasivitate E_p si de transpasivitate E_T au valori mai electropozitive pentru noul aliaj in comparatie cu cel comercial; acest fapt denota un film pasiv mai rezistent pe suprafata noului aliaj.
- potentialele de transpasivitate sunt situate la aproximativ +600 mV (vs. SCE) pentru aliajul Heraenium CE si la aproximativ +750 mV (vs. SCE) pentru noul aliaj CoCrNbMoZr; in regiunea transpasive se dizolva elementul Cr si ingroasa filmul de oxid; s-a dovedit ca in saliva acida se dizolva ionii Co^{2+} si Cr^{2+} iar in saliva neutra si alcalina se formeaza oxizii CoO si CrO [1]; de asemenea, unii autori au arătat că potențialul in corpul uman variaza in jur de +400 ÷ +500 mV (vs. SCE); in acest caz, valorile potentialului E_T , pentru ambele materiale studiate depasesc aceste limite, asigurand o buna protectie impotriva ionilor agresivi din saliva;
- tendinta la passivare, $|E_{corr} - E_p|$ are valori mai scazute pentru noul aliaj CoCrNbMoZr aratand o pasivare mai buna, mai rapida, mai usoara ca rezultat al filmului pasiv mai rezistent;
- valorile densitatilor curentilor de pasivitate, i_p sunt mai mici pentru noul aliaj datorita aceluiasi film pasiv mai rezistent ;
- valorile parametrilor E_{corr} , E_p , E_T , $|E_{corr} - E_p|$, i_p din Tabelul 2.5.1. confirma observatiile de mai sus.

Tabelul 9. Principalii parametri electrochimici obtinuti in saliva artificiala Carter-Brugirard de diferite valori de pH, la 37 °C

Parametru	Saliva pH = 3.83		Saliva pH = 7.84		Saliva pH = 9.11		Saliva + 0.05M NaF pH = 8.21	
	Heraenium	CoCrNbMoZr	Heraenium	CoCrNbMoZr	Heraenium	CoCrNbMoZr	Heraenium	CoCrNbMoZr
E_{corr} (mV)	-412	-380	-300	-250	-350	-300	-438	-400
E_p (mV)	-200	-300	-200	-170	-250	-200	-200	-300
$ E_{corr}-E_p $ (mV)	212	80	100	80	100	100	238	100
E_T (mV)	+600	+750	+600	+750	+600	+750	+550	+700
i_p ($\mu A/cm^2$)	2 - 3	1.5	1 - 2	0.8	1.5 – 2.5	1	2.5 – 3.5	2

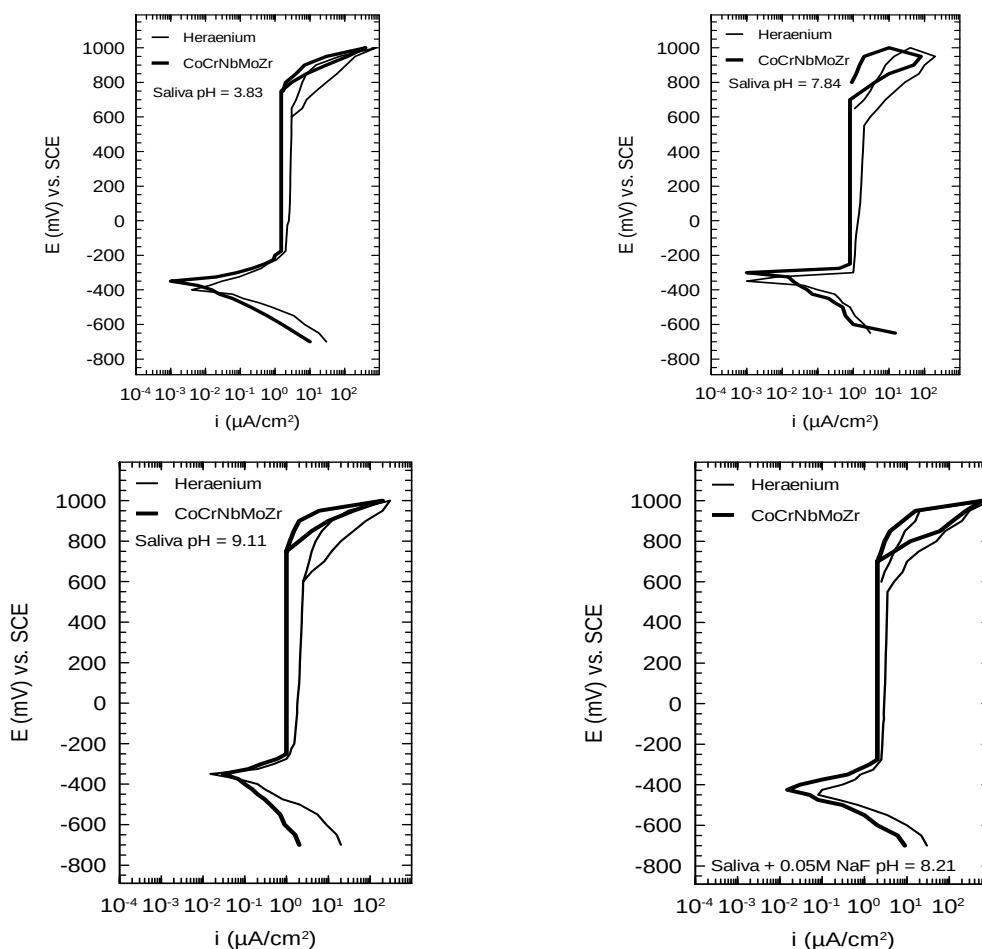


Figura 15. Curbele de polarizare ciclica potentiodinamica pentru aliajul Heraenium CE si pentru noul aliaj CoCrNbMoZr in saliva Carter-Brugirard de diferite valori de pH, la 37 °C

În concluzie: Valorile parametrilor electrochimici: potentaile de coroziune, de pasivitate, de transpasivitate, tendinta la pasivare si curentul de pasivate sunt mai bune pentru noul aliaj CoCrNbMoZr in comparatie cu cel comercial Heraenium CE, ceea ce denota un film pasiv mai rezistent, o pasivare mai buna, mai rapida, mai usoară.

Partenerul 1 a realizat caracterizarea comportării electrochimice pe termen scurt și mediu și a biocompatibilității *in vitro* a noului aliaj **prin** analize electrochimice. Testele electrochimice au fost efectuate in saliva (home made) Carter Brugirard si au cuprins determinari in circuit deschis (Figura 16) si calcule ale vitezei de coroziune prin determinari de rezisenta la coroziune aplicand un potential de ± 200 mV fata de potentialul liber inainte de nanostructurare.

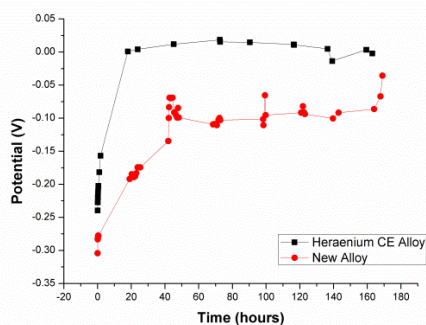


Figura 16. Evolutia potentialului in circuit deschis pentru aliaj referinta Heraenium si pentru aliaj nou

În Figura 17 sunt prezentate graficele Tafel pentru proba martor și pentru probele care au avut cele mai bune acoperiri (Proba 3 și Proba 4). Cel mai bun potențial de coroziune a fost înregistrat pentru Proba 3, dar cel mai bun curent de coroziune a fost înregistrat pentru Proba 4. Parametrii calculați (Tabelul 3) arată că Proba 4 are cea mai mică viteză de coroziune și cea mai mare rezistență la polarizare. Pentru aliajul Herenium viteza de coroziune calculată a fost $5,77 \mu\text{m}/\text{an}$ ceea ce o plasează pe poziția de cea mai joasă stabilitate comparativ cu celelalte probe investigate. Se poate trage concluzia că stratul de nanoparticule de argint creează un film uniform și protector pe suprafață.

Tabelul 10. Parametrii de coroziune pentru probele de CoCr

Proba	E _{corr} (mV)	j _{corr} (nA/cm ²)	i _{corr} (nA)	Viteza de coroziune (μm/an)	Rezistența la polarizare (Ω)
CoCr	-316	62	18,6	1,47	$654 \cdot 10^3$
Proba 3	5.16	9.17	2,75	0,217	$2.90 \cdot 10^6$
Proba 4	-51.6	5.17	1,55	0,122	$5.37 \cdot 10^6$

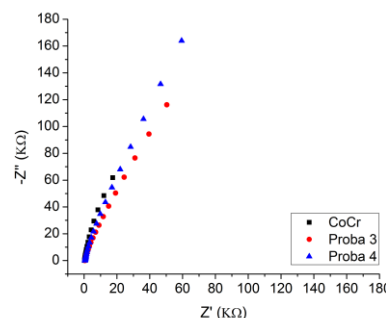
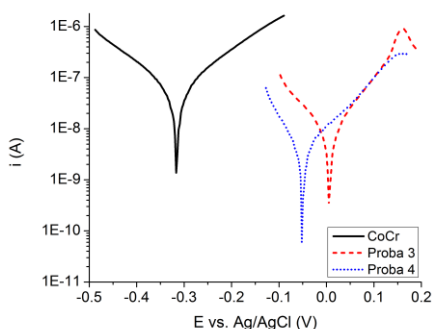


Figura 17. Grafice Tafel pentru probele de CoCr **Figura 18.** Grafice Nyquist pentru probele de CoCr

Datele EIS confirmă datele Tafel, observându-se în Figura 18 o creștere semnificativă a valorilor totale ale impedanței în cazurile probelor cu conținut de argint față de proba martor.

Concluzie: Stratul de nanoparticule de Ag a îmbunătățit semnificativ proprietățile electrochimice ale aliajului de CoCr, scăzându-i viteza de coroziune de 10 ori.

Capitolul 8. Raport privind activitatea A.2.7 Diseminarea rezultatelor prin comunicări și publicare națională sau internațională Partener 1 – UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI

În cadrul acestei activități au fost implicați mai mulți parteneri : P1, P2, P3, CO și factorul de impact cumulat al lucrărilor în care a avut loc diseminarea proiectului este ridicat (8,15)

P1: În ceea ce privește activitățile de diseminare din această etapă a doua menționăm participarea la Conferința RICCE la Sibiu a responsabilului de proiect Prof. Ioana Demetrescu, a Prof. Dr ing. Daniela Ionita și a tinarului coleg Stoian Andrei.

Remarcăm publicarea a 4 lucrări la reviste cu factor de impact cumulat :8,15 .

- Lucrare la Journal of Bionic Engineering 2015,12(4):583-596 (**Factor de impact: 1,65**) cu titlul: "Influence of doping ions on the antibacterial activity of biomimetic coating on CoCrMo alloy", autori G. Totea, D Ionita, I Demetrescu.
- Lucrare în Revista de Chimie 2015, 66(5):660-667 (**Factor de impact:0,677**) cu titlul: "Effect of reprocessing treatment on the corrosion of Co–Cr alloy in acid media" și autorii F. Golgovici , M. Prodana, A. Popescu

- ▶ Lucrare la Materials and Corrosion **IF: 1,373**, autori: S.I. Drob, C. Vasilescu, M. Andrei, J.M. Calderon Moreno, I. Demetrescu, E. Vasilescu,. Lucrarea este intitulata "Microstructural, mechanical and anticorrosion characterisation of new CoCrNbMoZr", DOI: 10.1002/maco.201508608 Lucrarea este rodul activitatii cuplate ale partenerilor P1 si P2.
- ▶ Lucrare la Materials Science and Engineering C Journal for Biological materials 59,346-355,2016 **IF: 3,08** Lucrarea este intitulata "Electrochemical comparison and biological performance of a new CoCrNbMoZr alloy with commercial CoCrMo alloy ", si autorii sunt :M. Andrei, B. Galateanu, A. Hudita, M. Costache, P. Osiceanu, J.M. Calderon Moreno, S.I. Drob, I. Demetrescu, care fac parte din echipele a trei parteneri , ceea ce dovedeste ca parteneriatul complex actioneaza fiind deja format
- ▶ Lucrare la Materials and Corrosion **IF: 1,373**, autori , M. Andrei, I. Parlatescu, Serban Tovu, C Pirvu „Correlation of corrosion resistance of dental alloy restorations with Oral Lichen Planus pathology” acceptată spre publicare
- ▶ B. Galateanu, A. Hudita, M. Stan, D. Sorina, A. Popescu, F. Golgovici, I. Demetrescu, *Cell Response and Kinetic Aspects of CoCr alloy in Simulated Erikson Saliva Doped with Fluoride Ions, Nano-Micro Letters*, in revizie **ISI = 1.94; SRI = 0,8**

Partener 2 Lucrari comunicate la Congrese internationale

1. S. I. Drob, C. Vasilescu, J. M. Calderon Moreno, P. Osiceanu, *New dental alloy with improved properties: its corrosion resistance in various conditions simulating oral cavity environment*, 66th ISE Annual Meeting, 2015, Taipei, Taiwan, s08-001.
2. S.I. Drob, C. Vasilescu, P. Osiceanu, E. Vasilescu, *Electrochemical behaviour and corrosion resistance of a new Co-Cr-Nb-Mo-Zr alloy in artificial saliva*, 19th Romanian International Conference on Chemistry and Chemical Engineering, RICCE 2015, Sibiu, Romania, Book of Abstracts, S3-11P

Ca aspecte ale activitatii de formare pe lângă prezentarea rezultatelor la cursurile de master menționăm faptul că tânărul medic Mihai Andrei participant în proiect în echipa P1 și-a susținut teza de doctorat care a cuprins și date experimentale din prezentul raport și ca îndrumă activitatea de cercetare a unei masterande, Chiscop Ramona.

Dezvoltarea site-ului proiectului: http://cercetare-umf.ro/proiecte_parteneriate Pe site-ul instituției coordonatoare UMF Carol Davila, în cadrul Departamentului de cercetare.Există link către proiectul ORALSIS unde sunt postate date despre proiect (Prezentare generală, Parteneriat, Bugetul, Rezumatul și Obiectivele). La elaborarea acestor documente au contribuit toți partenerii implicați în proiect.

Capitolul 9. Raport privind activitatea A2.8 Monitorizarea si largirea grupurilor țintă de pacienți Coordonator (CO) - UNIV.DE MEDICINA SI FARMACIE - CAROL DAVILA

În aceasta etapa am continuat activitatea de recrutare a pacienților din grupul tinta care au îndeplinit criteriile de includere în cercetare. În același timp, am efectuat monitorizarea și dispansarizarea pacienților selecționați în etapa anterioară. Astfel, am examinat și inclus în protocolul standard de abordare inițială toți pacienții prezentați în serviciul clinic de Patologie Orală care prezentau criteriile clinice minime necesare diagnosticului de lichen plan oral. Dintre aceștia, am selectat și inclus în grupul de studiu pe aceia care la care examenul histopatologic a confirmat diagnosticul clinic, iar la examinarea arcadelor dentare am observat prezența unor restaurații dentare cu componenta metalică în contact cu zonele mucoasei orale unde erau situate leziunile lichenoide. La acești pacienți am stabilit și inițiat planul de abordare din punct de vedere stomatologic similar etapei precedente. Astfel, s-a recurs la ablatia punctelor dentare cu componenta metalică în contact intim cu mucoasa orală (Figura

19), precum și la înlocuirea obturațiilor coronare metalice. Ioni metalici din componenta aliajelor dentare, prin procesul de coroziune pe care acestea îl suferă în mediul bucal pot constitui alergeni exogeni care modifică configurarea antigenică a keratinocitelor bazale și stau la baza declanșării și propagării cascadei imunologice care marchează debutul lichenului plan oral.



Figura 19. Leziuni keratozice reticulare în contact apropiat cu puntea dentară (Imaginea a) care au prezentat remitere parțială după îndepărtarea lucrării dentare metalice și înlocuirea cu o lucrare total fizionomică (Imaginea b) (Pacient UL).

Mecanismul fiziopatogenic astfel declanșat, va continua apoi neîntrerupt și cu intensitate variabilă de la o etapă evolutivă la alta. La nivel imunologic are loc o secreție importantă din punct de vedere cantitativ și anormală de citokine și activarea limfocitelor T care devin citotoxice și agresează keratinocitele bazale.

Luând în considerare această ipoteză etiologică, grupul țintă al cercetării a fost compus numai din pacienți care au îndeplinit criteriile clinice pentru stabilirea diagnosticului de lichen plan oral și care prezentau restaurări protetice dentare cu componentă metalică în contact cu mediul bucal, iar aceste lucrări dentare au fost realizate anterior apariției leziunilor orale. La acești pacienți, diagnosticul clinic de lichen plan a fost susținut prin evidențierea criteriilor microscopice obligatorii la examenul histopatologic. În această etapă au mai fost selecționați în grupul de studiu încă 6 pacienți, lotul țintă lărgindu-se astfel la 15 pacienți. Similar etapei precedente, am păstrat același protocol de abordare și investigare, iar pacienților nou selecționați li s-a efectuat un bilanț complet al stării de sănătate orală printr-o examinare clinică și radiologică completă și complexă. Au fost analizate pe rând starea dinților naturali restanți, prezența, gradul de adaptare marginală și tipul de material din care au fost realizate obturațiile coronare. În mod particular am analizat prezența lucrărilor dentare, adaptarea acestora față de dinții stâlpi și de creastă edentată, gradul de uzură, semnele coroziunii. În vederea investigării rolului pe care ioni metalici migrați prin coroziune din structura componentei metalice a punților dentare îl au în declanșarea lichenului plan oral am analizat prezența acestora în salivă și țesutul oral perilezional. Astfel, am recoltat de la pacienții selecționați în grupul țintă probe de salivă și fragmente de mucoasă orală prin biopsie care vor fi analizate de către P1.

Capitolul 10. Raport privind activitatea A2.9. Demonstrarea tehnologiei de execuție a lucrărilor dentare Partener 5 - DENTAL ART GROUP SRL

Demonstrarea tehnologiei de execuție a lucrărilor dentare din noul aliaj CoCrNbMoZr (realizarea modelului funcțional)

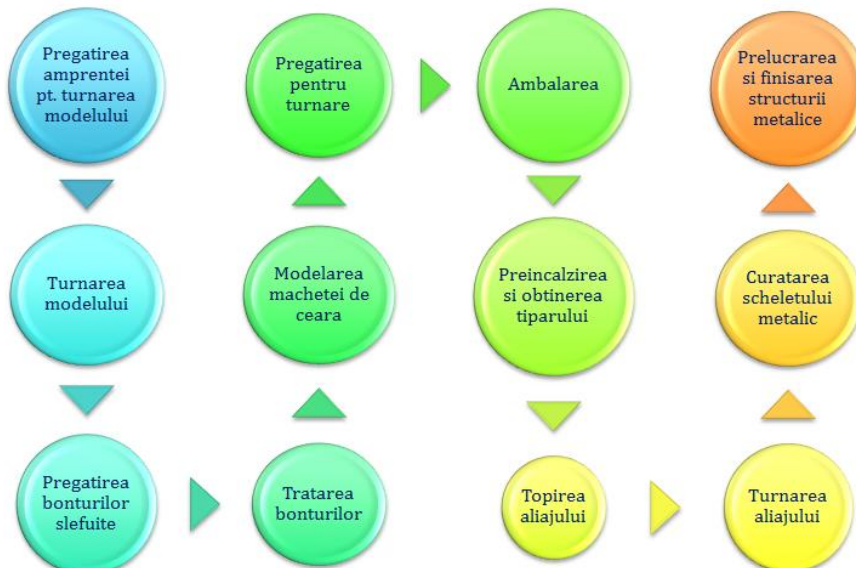


Figura 20. Fluxul tehnologic urmat pentru execuția lucrărilor dentare din noul aliaj

Urmând fluxul tehnologic din Figura 20, s-au desfășurat următoarele activități principale:

1. *Pregătirea ampretei pt. turnarea modelului:* Ampretele s-au dezinfectat și spălat sub jet de apă, apoi s-au uscat foarte bine.
2. *Turnarea modelului:* În amprenta pregătită conform pasului unu s-a turnat un gips special, de consistență fluidă, care are o precizie și o fluiditate deosebite. După întărirea (priza) gipsului s-a scos, cu foarte multă grijă și îndemănare, modelul funcțional din amprentă.
3. *Pregătirea bonturilor slefuite pe care se vor proiecta lucrările dentare:* Dintii slefuiți (bonturi dentare) s-au pregătit într-un mod specific, urmând ca pe aceștia să se confecționeze lucrarea dentară. Scopul pregătirii este obținerea unui acces cât mai bun la acești dinți în timpul etapelor de confecționare a lucrării dentare. Operațiunile cele mai importante care au fost realizate sunt: sectionarea modelului funcțional, îndepărtarea gipsului din jurul bonturilor dentare, pregătirea mecanică a zonei subgingivale preparată prin slefuire.
4. *Tratarea bonturilor cu lacuri și ceruri special:* Tratarea bonturilor cu ceruri speciale în vederea corectării micilor imperfecțiuni care pot apărea la turnarea modelului funcțional și cu lacuri pt. întărirea și protecția suprafeței bonturilor dentare.
5. *Modelarea machetei de ceară a structurii metalice:* Macheta lucrării dentare s-a realizat prin imersia bonturilor dentare în baie de ceară. Capele din ceară astfel obținute s-au modelat ulterior din punct de vedere funcțional. (Figura 21)



Figura 21. Capele de ceară

6. *Pregătirea pentru turnare prin atasarea sistemului de tijare specific:* După modelarea machetei din ceara a lucrării dentare s-au atasat tijele de turnare de forma cilindrică (diametru 2,5 mm), care după topirea cerii se vor transforma în canale prin care se va turna aliajul metalic topit (Figura 22).

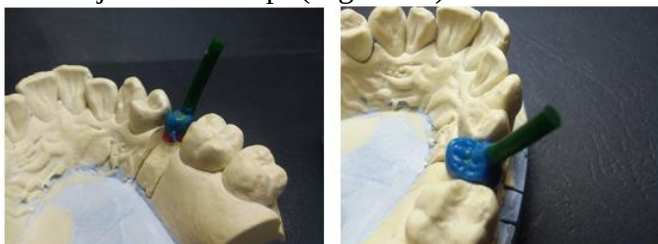


Figura 22. Tijele de turnare

7. *Ambalarea în masă refractară;* Ambalarea reprezintă operațiunea de învelire a machetei și a tijelor de turnare din ceară cu masă de ambalat, în vederea obținerii tiparului. Pentru turnarea noului aliaj de CoCrNbMoZr a fost folosită o masă de ambalat specifică aliajelor pe bază de Co-Cr, aceasta fiind extrem de rezistentă la temperaturi înalte (Figura 23)

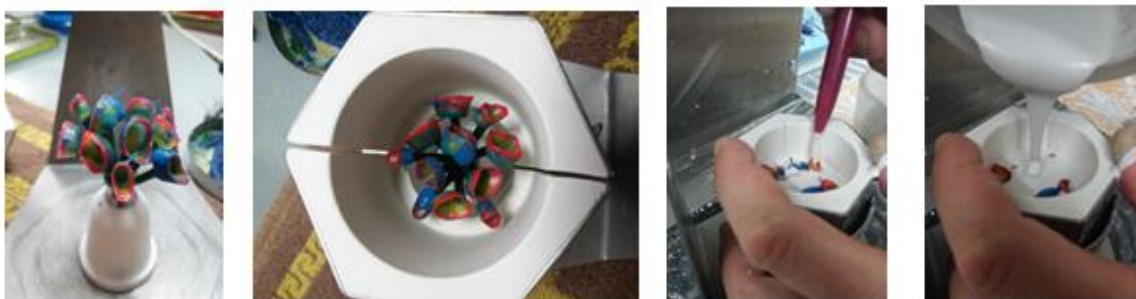


Figura 23. Pregătirea pentru ambalare

8. *Preîncalzirea și obținerea tiparului:* După priza finală a masei de ambalat, cuveța astfel obținută s-a încălzit la o temperatură de aprox. 250° C topindu-se ceara din interior și obținându-se tiparul (forma lucrării dentare în interiorul masei de ambalat în care se va turna aliajul metalic) (Figura 24). Ulterior s-a ridicat temperatura din interiorul cuptorului de turnare până la cca. 930° C, temperatura considerată a fi optimă pentru aliajele de tip Co-Cr.



Figura 24. Preîncălzirea

9. *Topirea aliajului* Pentru reducerea pierderilor s-a folosit topirea și turnarea aliajului direct în conul de turnare al tiparului, pierderile fiind nesemnificative față de topirea folosind creuzete de topire (Figura 25).



Figura 25. Topirea aliajului

10. Turnarea aliajului Pt. topirea și turnarea aliajului metallic s-a folosit aparatul de turnare sub presiune (4 barr), în vid, cu încălzire prin inducție (Tristolyt)(Figura 26)



Figura 26. Turnarea aliajului

11. Curatarea scheletului metalic Curatarea scheletului metalic s-a făcut prin eroziune cu oxid de aluminiu, la o presiune de cca. 2 barr, folosindu-se un aparat de sablare.
12. Prelucrarea și finisarea structurii metalice Pentru prelucrare s-au folosit freze din metal dur cu dantura fină, pietre dure înglobate în ceramica sau freze diamante sintetice.

Bibliografie selectivă:

1. W. D. Calister Jr. *Materials Science and Engineering: An Introduction*, Seventh Edition, Wiley, **2007**.
2. J. Black, *Biological Performance of Materials: Fundamentals of Biocompatibility*, M. Decker Inc. NY, **1992**.
3. D.J. Blackwood, A.W.C. Chua, K.H.W. Seah, R. Thampuran, *Corros. Sci.* **2000**, 42, 48
4. W. E. Hodgson, S. Kurz, S. Virtanen, V. Fervel, C. O. A. Olsson, S. Mischlen, *Electrochim. Acta* **2004**, 49, 2167.
5. E. Eisenbarth, D. Velten, M. Muller, H. Thull, *Biomaterials* **2009**, 25, 5705.
6. G. Rondelli, B. Vincentini, *Biomaterials* **2002**, 23, 639.
7. J. Black, *Biological performance of materials: Fundamentals of biocompatibility*, M. Decker Inc. NY, **1992**.
8. D.J. Blackwood, A.W.C. Chua, K.H.W. Seah, R. Thampuran, *Corros. Sci.* **2000**, 42, 481.
9. J.C. Walker, R.B. Cook, J.W. Murray, A.T. Clare, Pulsed electron beam surface melting of CoCrMo alloy for biomedical applications, *Wear* 301 (2013) 250–256.
10. Y. Bedolla-Gil, M.A.L. Hernandez-Rodriguez, Tribological behavior of a heat-treated Cobalt-based alloy, *J. Mater. Eng. Perform.* 22 (2013) 541–547.
11. G. Barucca, E. Santecchia, G. Majni, E. Girardin, E. Bassoli, L. Denti, A. Gato, L. Iuliano, T. Moskalewicz, P. Mengucci, Structural characterization of biomedical Co-Cr-Mo components produced by direct metal laser sintering, *Mater. Sci. Eng. C* 48 (2015) 263-269.
12. Y. Lu, S. Wu, Y. Gan, J. Li, C. Zhao, D. Zhou, J. Lin, Investigation on the microstructure, mechanical property and corrosion behavior of the selective laser melting CoCrW alloy for dental application, *Mater. Sci. Eng. C* 49 (2015) 517-525.
13. S. Dittrick, V.K. Balla, N.M. Davies, S. Bose, A. Bandyopadhyay, *In vitro* wear rate and Co ion release of compositionally and structurally graded CoCrMo-Ti6Al4V structures, *Mater. Sci. Eng. C* 31 (2011) 809-814
14. Milošev, H.H. Strehblow, The composition of the surface passive film formed on CoCrMo alloy in simulated physiological solution, *Electrochim. Acta* 48 (2003) 2767-2774.



15. F. Contu, B. Elsener, H. Böhni, Corrosion behaviour of CoCrMo implant alloy during fretting in bovine serum, *Corros. Sci.* 47 (2005) 1863-1875.
16. N. Rincic, A. Celebic, I. Baucic, J. Stipetic, E. Prohic, S. Miko, The release of ions from the base Co-Cr-Mo casting alloy in vitro into the phosphate buffer at pH 6.0, *Acta Stomatol. Croat.* 37 (2003) 13-16.
17. A. Cimpean, E. Vasilescu, P. Drob, I. Cinca, C. Vasilescu, M. Anastasescu, V. Mitran, S.I. Drob, Enhancement of the electrochemical behaviour and biological performance of Ti-25Ta-5Zr alloy by thermo-mechanical processing, *Mater. Sci. Eng. C* 38 (2014) 127-142.