



Denumirea Programului din PN II: PARTENERIATE ÎN DOMENII PRIORITYARE
Autoritatea Contractantă: Unitatea Executivă pentru Finanțarea Învățământului Superior, a Cercetării, Dezvoltării și Inovării
Contractor: UNIV.DE MEDICINA SI FARMACIE - CAROL DAVILA

Raport științific și tehnic al Proiectului:
**ÎMBUNĂȚĂȚIREA SĂNĂȚĂȚII ORALE ȘI SISTEMICE FOLOSIND
LUCRĂRI DENTARE DIN ALIAJE MODIFICATE**

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

Etapa IV 30.09.2017

Caracterizarea comportării electrochimice și a biocompatibilității in vitro a noului aliaj pe termen lung. Demonstrarea și validarea tehnologiei de laborator de elaborare a noului aliaj dentar și tehnologiei de execuție a lucrărilor dentare. Compararea performanțelor noului aliaj cu a celor existente. Partea a II-a

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 FIZICA - 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

CUPRINS

Capitolul 1 Introducere. Obiectivele generale. Obiectivele etapei. Rezumatul etapei	2
Capitolul 2. Raport privind activitatea A4.1. Demonstrarea și validarea tehnologiei de laborator pentru elaborare aliaj dentar- tranșa 2 (Partener 4 R&D CONSULTANTA SI SERVICII S.R.L.).....	3
Capitolul 3. Raport privind activitatea A 4.2. Elaborarea modelului functional de lucrari dentare-demonstrator – Partea a II-a (Partener 5- DENTAL ART GROUP SRL	7
Capitolul 4. Raport privind activitatea A4.3. Evaluarea vitezei de detasare a ionilor metalici din noul aliaj nanostructurat pe termen mediu din masuratori ICP-MS Partea II Partener (P1) – UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCURESTI.....	9
Capitolul 5. Raport privind activitățile A.4.4 Caracterizarea electrochimică, morfostructurală și de biocompatibilitate a lotului test de aliaj turnat Partea II, Partener 2- INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICA – ILIE MURGULESCU.....	12
Capitolul 6. Raport privind activitățile A.4.5 Evaluarea stabilității suprafeței nanostructurate prin studii SEM. Partea II Partener 2- INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICA – ILIE MURGULESCU.....	13
Capitol 7. Raport privind activitatea A4.6. Demonstrarea și validarea tehnologiei de laborator de nanostructurare a noului aliaj prin introducerea de nanoparticule cu efect antibacterian partea 2 Diseminarea rezultatelor Comunicare științifică Elaborare lucrare Partener 1 – UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCURESTI, Partener 2- INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICA – ILIE MURGULESCU.....	14
Capitol 8. Raport privind activitatea A4.7. Caracterizarea comportării electrochimice pe termen scurt și mediu și a biocompatibilității in vitro a noului aliaj. Partener P1 –	

UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCURESTI, Partener 2- INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICA – ILIE MURGULESCU Partener 3- UNIVERSITATEA BUCURESTI.....	16
Capitol 9. Raport privind activitatea A4.8. Monitorizarea în timp a dinamicii eliberării de ioni, urmărindu-se efectul elementului de aliere nou adăugat și acțiunea protectoare a acoperirii antibacteriene Partener 1 – UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCURESTI, Partener 2- INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICA – ILIE MURGULESCU.....	19
Capitol 10. Raport privind activitatea A4.9. Compararea performanțelor noului aliaj cu a celor existente. Partea a II-a Partener 1 – UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCURESTI, Partener 2- INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICA – ILIE MURGULESCU Partener 3- UNIVERSITATEA BUCURESTI.....	21
Capitolul 11. Raport privind activitatea A4.10 Monitorizarea evoluției clinice a grupurilor țintă Coordonator - UNIV.DE MEDICINA SI FARMACIE - CAROL DAVILA	26
Capitolul 12. Raport privind activitatea A.4.11 Diseminarea rezultatelor Coordonator - UNIV. DE MEDICINA SI FARMACIE - CAROL DAVILA.....	27
Capitolul 13. Raport privind activitatea A.4.12 Organizare manifestari stiintifice. Diseminare rezultate Coordonator - UNIV. DE MEDICINA SI FARMACIE - CAROL DAVILA	27
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 caracterizarea comportării electrochimice și a biocompatibilității in vitro a noului aliaj pe termen lung, demonstrarea și validarea tehnologiei de laborator a noului aliaj dentar și a tehnologiei de execuție a lucrărilor dentare. Compararea performanțelor noului aliaj cu a celor existente. A doua parte

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 patra etapă pentru îndeplinirea obiectivelor **Partenerul 4** în cadrul **Activității 4.1 a realizat** experimentarea tehnologiei de sinteza a aliajului pentru sinteza lotului de test 2 și caracterizarea chimică a aliajului. Au fost obținute 6 lingouri de aliaj, cu compoziția **Co26,5Cr6Nb4,5Mo1Si0,8Mn0,8Zr** (în procente de masă). În **Activitatea 4.2, Partenerul 5** a elaborat modelul funcțional de lucrări dentare- partea 2 (demonstrarea tehnologiei de execuție a lucrărilor dentare din noul aliaj Co- Cr- Nb prin acoperirea structurilor metalice obținute în etapa anterioară cu materiale fizionomice ceramice) precum și validarea tehnologiei în laboratorul de tehnică dentară.

În **Activitatea 4.3, Partenerul 1** a realizat evaluarea vitezei de detasare a ionilor metalici din noul aliaj nanostructurat. Caracterizarea electrochimică, morfostructurală și de biocompatibilitate a lotului test de aliaj turnat a fost realizată de către **Partenerul 2** în cadrul **Activității 4.4**. Evaluarea stabilității suprafeței nanostructurate prin studii SEM a fost

realizată în **Activitatea 4.5** de către Partenerul 2. În cadrul **Activității 4.6 Partenerul 1 a realizat** validarea eficienței tehnologiei de laborator de nanostructurare prin introducerea de nanoparticule cu efect antibacterian. **Activitatea 4.7** a cuprins comportarea electrochimică pe termen lung a noului aliaj nanostructurat în medii fiziologice realizată de către **Partenerul 1**, caracterizarea comportării electrochimice pe termen mediu și lung și caracterizarea biocompatibilității in vitro a noului aliaj realizată de către **Partenerul 2** precum și evaluarea biocompatibilității noului aliaj prin investigarea producției de oxid nitric de către macrofage de șoarece aparținând liniei celulare RAW264.7 de către **Partenerul 3**. Partenerii 1 și 2 au realizat în **Activitatea 4.8** monitorizarea în timp a dinamicii eliberării de ioni, urmărindu-se efectul elementului de aliere nou adăugat și acțiunea protectoare a acoperirii antibacteriene. **Activitatea 4.9** a fost realizată de către **Partenerii 1,2 și 3** și este reprezentată de compararea performanțelor noului aliaj cu a celor existente față de referință. **Activitatea 4.10** s-a desfășurat în cadrul **Coordonatorului**, Universitatea de Medicină și Farmacie Carol Davila, Facultatea de Medicină dentară, Disciplina Patologie Orală s-au urmărit clinic pacienții care au fost incluși în lotul de studiu. **Activitățile 4.11 și 4.12** reprezentate de organizarea manifestărilor științifice și de diseminarea rezultatelor prin comunicări și publicare națională sau internațională a fost realizată prin contribuția tuturor partenerilor implicați în proiect.

Capitolul 2. Raport privind activitatea A4.1. Demonstrarea și validarea tehnologiei de laborator pentru elaborarea aliaj dentar- tranșa 2 (Partener 4 R&D CONSULTANTA SI SERVICII S.R.L.)

1. Obținerea lotului de test 2

1.1 Aspecte generale

În etapele anterioare ale proiectului, s-a stabilit ca aliajul $\text{Co}_{26,5}\text{Cr}_{6}\text{Nb}_{4,5}\text{Mo}_{1}\text{Si}_{0,8}\text{Mn}_{0,8}\text{Zr}$ (% masă) asigură în cea mai bună măsură proprietățile necesare pentru un bioaliaj utilizat la execuția lucrărilor dentare turnate. De asemenea, a fost stabilită tehnologia de sinteză a aliajului în cuptor de topire cu creuzet rece.

1.2 Compoziția de calcul a aliajului

Compoziția de calcul a aliajului este cea din tabelul nr. 1.

Tabelul nr. 1 - Compoziția aliajului CoCrNbMoSiMnZr (% de masă)

Aliajul	Compoziția (% masă)							
	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

1.3 Materiile prime

Pentru obținerea aliajelor de CoCr cu adaos de niobiu, molibden, zirconiu, siliciu și mangan în cuptorul de topire cu creuzet rece se utilizează:

- 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 % N_2 , 0,01 % S, 0,35 % O_2 , 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 metalic, cu min. 99,7 % Mn, max. 0,04 % C, max. 0,05 % S, max. 0,005 % P, max. 0,205 % Fe+Si+Se.

1.4 Obținerea lotului de test 2 din aliajul CoCrNbMoSiMnZr

a) Fluxul tehnologic pentru sinteza aliajului CoCrNbMoSiMnZr in cadrul acestui proiect, utilizand pentru topire cuptorul cu creuzet rece, este cel stabilit in etapa anterioara a proiectului.

b) Pregătirea materiilor prime

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).

c) Dozarea

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 2 au fost elaborate 6 lingouri din aliajul CoCrNbMoSiMnZr. Compozitia sarjelor este cea din tabelul nr. 2.

Tabelul nr.2 - Compozitia sarjelor de aliaj CoCrNbMoSiMnZr

Elementul	Aliaj CoCrNbMoSiMnZr			
	Sarja 1		Sarja 2	
	(g)	(%)	(g)	(%)
Cobalt	84,55	60,39	84,58	60,40
Crom	37,11	26,51	37,09	26,49
Niobiu	8,41	6,01	8,39	5,99
Molibden	6,31	4,51	6,32	4,51
Siliciu	1,40	1,00	1,39	0,99
Mangan	1,12	0,80	1,13	0,81
Zirconiu	1,11	0,79	1,13	0,81
Total	140,01	100,00	140,03	100,00
	Sarja 3		Sarja 4	
Cobalt	84,59	60,38	84,56	60,40
Crom	37,12	26,50	37,09	26,49
Niobiu	8,41	6,00	8,41	6,01
Molibden	6,3	4,50	6,31	4,51

Siliciu	1,41	1,01	1,4	1,00
Mangan	1,12	0,80	1,1	0,79
Zirconiu	1,14	0,81	1,12	0,80
Total	140,09	100,00	139,99	100,00
	Sarja 5		Sarja 6	
Cobalt	84,55	60,38	84,59	60,37
Crom	37,12	26,51	37,11	26,49
Niobiu	8,39	5,99	8,4	6,00
Molibden	6,32	4,51	6,33	4,52
Siliciu	1,41	1,01	1,42	1,01
Mangan	1,13	0,81	1,13	0,81
Zirconiu	1,11	0,79	1,13	0,81
Total	140,03	100,00	140,11	100,00

f) Incarcarea in creuzetul de topire

Materiile prime au fost introduse in creuzet in ordinea descrescatoare a punctului de topire, asa cum cere protocolul de lucru al cuptorului utilizat.

g) Vidarea si realizarea atmosferei controlate

Dupa incarcarea sarjei s-a inchis instalatia si s-a pus in functiune pompa de vid primar, realizandu-se in incinta un vid de 10^{-2} mm Hg. In continuare, s-a pornit pompa de difuzie, pentru a realiza o evacuare avansata a gazelor din incinta – vid de 10^{-4} mm Hg. Incinta a fost apoi pusa sub atmosfera controlata de argon (la un vid slab de - 0,2 ... - 0,3 bari).

h) Topirea I

Puterea utilizată la topire a fost de cca. 21 kW cu o frecvență a câmpului magnetic de 106 kHz.

i) Turnarea

Dupa topire, aliajul a fost turnat in lingotiera, prin deplasarea degetului de turnare.

Turnarea aliajului se face in acelasi mediu, atmosfera inerta de argon, ca si topirea.

j) Racirea si evacuarea

Debitul apei din circuitul de racire a fost mentinut pana la racirea completa a lingotierei. Dupa racirea lingotierei aceasta s-a desprins de cuptor si s-a scos lingoul rezultat.

k) Incarcarea pentru retopire, retopirea, turnarea, racirea si evacuarea lingoului final

Operatiile de mai sus s-au efectuat in conditii similare cu cele prezentate la obtinerea aliajului de prima topire. Bilantul de materiale la topirea si retopirea lingourilor de aliaj CoCrNbMoSiMnZr se prezinta in tabelul nr. 3.3. Bilantul de materiale arata un randament total cuprins intre 82,47 si 82,54 %.

Tabelul nr.3 – Bilant de materiale la topire si retopire 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	115,50	82,49	24,51	17,51	23,50	16,78	1,01	0,72
2	140,03	115,49	82,48	24,54	17,52	23,48	16,77	1,06	0,76

3	140,09	115,53	82,47	24,56	17,53	23,50	16,77	1,06	0,76
4	139,99	115,51	82,51	24,48	17,49	23,48	16,77	1,00	0,71
5	140,03	115,52	82,50	24,51	17,50	23,51	16,79	1,00	0,71
6	140,11	115,54	82,46	24,57	17,54	23,48	16,76	1,09	0,78

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

-**) pierderile nerecuperabile au constat din evaporari.

1) Curatarea lingoului

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 strunjitre. Lingourile finale rezultate au avut diametrul de cca. 18,5 mm si inaltimea cuprinsa intre 40 si 42 mm.

3.2 Caracterizarea chimica a aliajului

Compozitia rezultata pentru aliajele topite a fost determinata cu ajutorul unui spectrometru cu fluorescenta de raze X, tip XEPOS 03, cu program specializat pentru analiza materialelor metalice, fabricat de SPECTRO ANALYTICAL INSTRUMENTS GmbH - Germania. Pentru o precizie mai buna, masuratorile s-au efectuat in vid.

Rezultatele obtinute sunt prezentate in tabelul nr. 4, respectiv Anexa 1.

Tabelul nr. 4 - Analiza chimica a aliajului CoCrNbMoSiMnZr

Aliajul	Compozitia (% masa)						
	Co	Cr	Nb	Mo	Si	Mn	Zr
CoCrNbMoSiMnZr	59,96	26,44	6,06	4,56	0,95	0,81	0,81

Aliajul rezultat a avut compozitia chimica foarte apropiata de compozitia de calcul, pierderile nerecuperabile inregistrate datorita tensiunii mici de vapori a unora dintre elemente fiind foarte mici.

4. REZULTATE

Prin executia activitatilor care i-au revenit, conform Planului de realizare, partenerul R&D Consultanta si Servicii a atins obiectivele vizate in etapa 4 a proiectului.

Obiectivele proiectului privind obtinerea lotului de test 2, respectiv caracterizarea aliajului au fost indeplinit integral obtinandu-se urmatoarele rezultate: lot de test 2, obtinut prin experimentarea tehnologiei de sinteza; au fost produse 6 lingouri cu compozita Co_{26,5}Cr₆Nb_{4,5}Mo₁Si_{0,8}Mn_{0,8}Zr (% de masa); caracteristici material (chimice).

5. CONCLUZII

1. Activitatile in sarcina partenerului R&D Consultanta si Servicii in etapa 4 a proiectului derulata in anul 2017 au fost:- sinteza lotului de test 2; - caracterizarea chimica a aliajului in stare turnata;

2. Experimentarea tehnologiei de laborator pentru obtinerea aliajului CoCrNbMoSiMnZr a avut in vedere cerintele stabilite pentru procesul de elaborare, in cuptor de topire cu creuzet rece. Au fost obinute 6 lingouri de aliaj CoCrNbMoSiMnZr, constituind lotul de test 2, cu diametrul de 18,5 mm si lungimea de 40-42 mm.

3. Aliajul rezultat a avut compozitia chimica foarte apropiata de compozitia de calcul, pierderile nerecuperabile inregistrate datorita tensiunii mici de vapori a unora dintre elemente fiind foarte mici.

Avand in vedere cele de mai sus, rezulta ca activitatile din sarcina partenerului R&D Consultanta si Servicii au fost realizate integral, obiectivele propuse fiind indeplinite in totalitate.

Capitolul 3. Raport privind activitatea A 4.2. Elaborarea modelului functional de lucrari dentare-demonstrator – Partea a II-a (Partener 5- DENTAL ART GROUP SRL)

Pentru validarea tehnologiei privind obtinerea lucrarilor dentare stabilita in etapa 2 s-au utilizat aliajul nou, ceramica Heraceram, Creation si Zirconia, precum si echipamente din dotarea DAG prezentate mai jos:

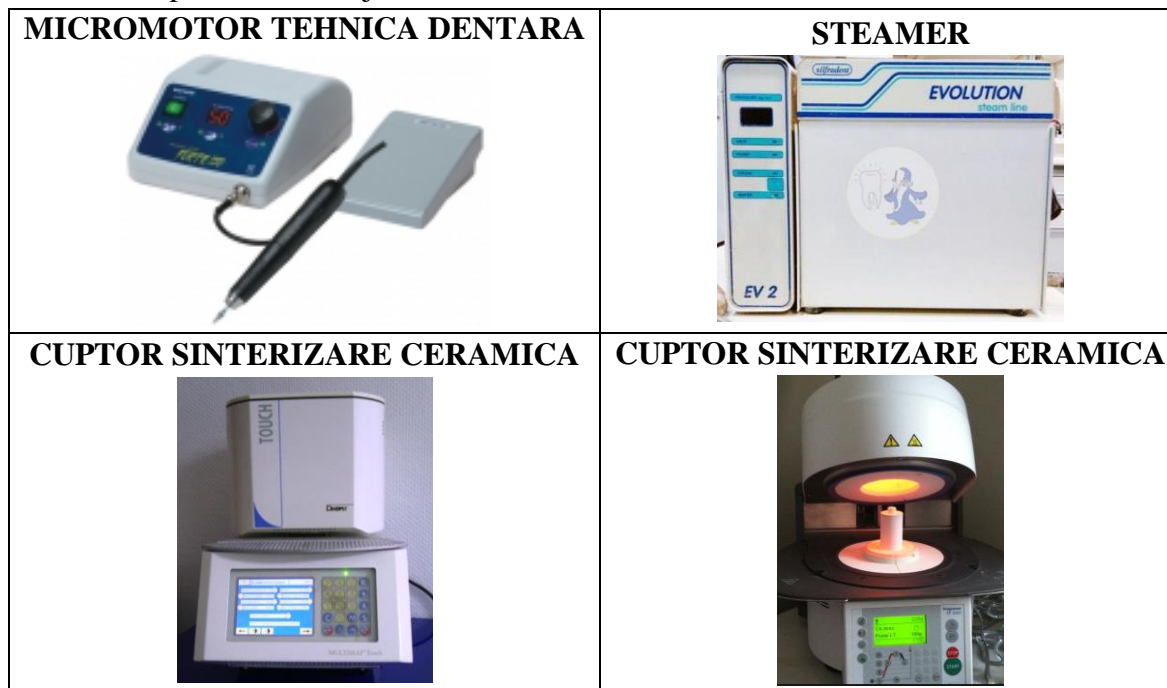


Figura 1. Echipamentele folosite în laborator

In urma procesului de fabricatie s-au obtinut 10 lucrari dentare fizionomice, toate fiind in conformitate cu standardul normelor de lucru.

Elaborarea modelului functional de lucrari dentare- partea 2

Folosindu-se fluxul tehnologic detaliat în figura 2 s-au desfasurat urmatoarele activitati principale:

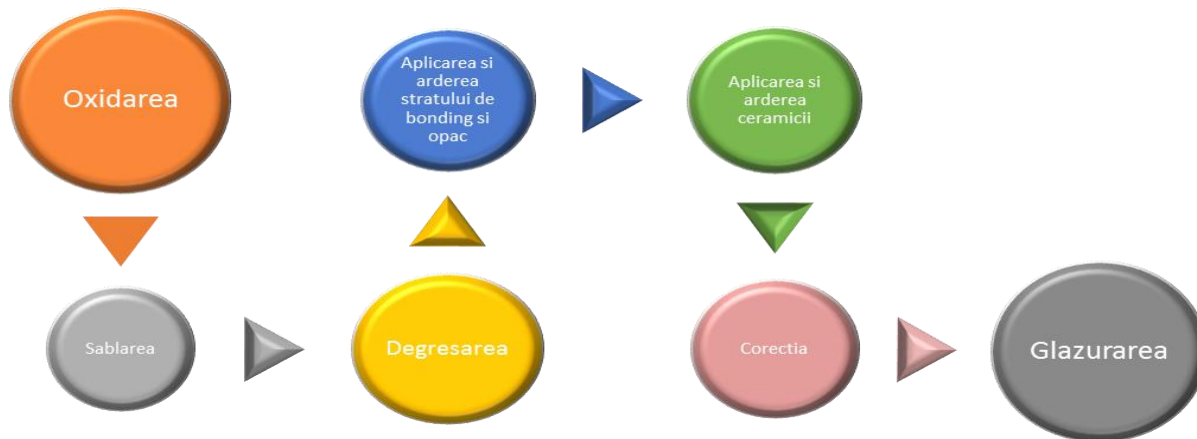


Figura 2. Fluxul tehnologic

a) Oxidarea

Arderea de oxidare caracteristica structurilor din aliaje metalo- ceramice consta in oxidarea metalului in vid, temperatura se ridica progresiv de la 550°C cu 100°C/ min pana la 980°C unde se mentine timp de 5 min. In urma oxidarii in cuptorul de sinterizare s-a obtinut un strat superficial de oxizi. Rolul acestei faze consta in: eliminarea gazelor acumulate in structura aliajului in urma turnarii si detensionarea structurii metalice.

b) Sablarea

Sablarea s-a facut prin eroziune cu oxid de aluminiu de 250 microni la o presiune de 2- 3 barr, folosindu-se pense pentru a evita contactul cu degetele. Rolul sablarii este de a se: indeparta stratul de oxizi si favoriza legatura fizico- chimica intre cele doua componente (structura metalica si ceramica).

c) Degresarea

Degresarea s-a facut cu aparatul cu jet de aburi urmarindu-se indepartarea urmelor de grasime.

d) Aplicarea si arderea stratului de bonding si opac (grund)

In cazul aliajelor puternic oxidante este deosebit de importanta folosirea bonding- ului. Acesta faciliteaza o legatura rezistenta si sigura intre aliaj si ceramica. Bonding-ul s- a aplicat cu pensula intr-un strat subtire, in urma arderii (temperatura se ridica progresiv de la 550°C cu 80°C/ min pana la 980°C unde se mentine timp de 1 min in vid) rezultand un aspect auriu pe suprafata piesei.

Aplicarea opacului se face intr-un strat de cca 0,25mm fara a transpara culoarea metalului, folosindu-se acelasi program de ardere cu cel de la bonding. In cazul in care este necesar, pt a se acoperi in totalitate transparenta metalului, se poate realiza o a doua ardere (temperatura se ridica progresiv de la 550°C cu 80°C/ min pana la 950°C unde se mentine timp de 1 min in vid).

e) Aplicarea si arderea ceramicii

Peste stratul de opac s- au aplicat mase ceramice: opace, cu cromatica specifica culorii dentinei, transparente, opale, intensive, de colet, de smalt (pt. a obtine transparenta incizala). Modelarea s- a facut in exces in toate directiile cu cca 20- 30% pt a comensa contractia masei ceramice. Piesa astfel pregatita se aseaza pe suportul refractar si se introduce in camera cuptorului de sinterizare (temperatura se ridica progresiv de la 580°C cu 55°C/ min pana la 920°C unde se mentine timp de 1 min in vid).

f) Corectia

Dupa ardere si racire s- a constatat o suprafata neteda si usor stralucitoare a ceramicii si o contractie mai mare in zonele cu volum mai mare. Inainte de corectie lucrarea s- a finisat si curatat cu jet de aburi. Corectia s- a realizat cu mase ceramice translucide doar pe contur, puncte de contact si forma (temperatura se ridica progresiv de la 580°C cu 55°C/ min pana la 910°C unde se mentine timp de 1 min in vid).

g) Glazurarea

Suprafata ceramicii a fost finisata mecanic cu freze si pietre diamantate si sablata cu perle de sticla de 50 microni pt a asigura aderența pastei de glazura. Dupa arderea glazurii la temperatura de 900°C in prezenta aerului timp de 1 min a rezultat piesa finala.

Rezultate

Prin executia activitatilor care i-au revenit conform Planului de Realizare, partenerul DAG a atins obiectivul vizat in etapa IV a proiectului. Obiectivul proiectului privind "validarea tehnologiei in laboratorul de tehnica dentar; elaborarea modelului functional de lucrari dentare- partea 2" a fost indeplinit integral obtinandu-se 10 lucrari dentare, probele fiind trimise partenerilor din proiect pentru a se putea realiza caracterizari ulterioare specifice.

Concluzii

a) Activitatile in sarcina partenerului DAG in etapa IV a proiectului derulata in anul 2017 au fost:

- i) Validarea tehnologiei in laboratorul de tehnica dentar
- ii) Elaborarea modelului functional de lucrari dentare- partea 2

Pentru validarea tehnologiei si elaborarea modelului functional s-au folosit materiale si aparate din dotarea DAG, alegerea acestora avand in vedere analiza beneficii/ dezavantaje pt. a minimiza pierderile.

In baza validarii din etapa trecuta, s-a constatat că noul aliaj are proprietăți foarte bune de turnare, deși intervalul de topire este mai ridicat față de aliajele uzuale, turnabilitatea și vâscozitatea acestuia au permis obținerea unor piese protetice precise dimensional, fără contracții sau deformări. Suprafețele pieselor obținute sunt de bună calitate, remarcându-se lipsa porilor sau fisurilor. In ceea ce privește rezultatele obținute în această etapă, acestea au demonstrat în continuare calitățile foarte bune ale noului aliaj. Stratul de oxizi obținut a fost corespunzător din punct de vedere al cantității și calității pt aderarea masei ceramice și nu a afectat negativ culoarea opacului. Nu au fost constatate fisuri vizibile în masa ceramică ce ar fi putut fi datorate șocului termic la răcire sau incompatibilității coeficientului termic de expansiune. Piesa finită nu prezintă bule de aer care pot influența negativ atât rezistența cât și estetica lucrării.

Capitolul 4. Raport privind activitatea A4.3. Evaluarea vitezei de detasare a ionilor metalici din noul aliaj nanostructurat pe termen mediu din masuratori ICP-MS Partea II Partener (P1) – UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCURESTI

Aceasta activitate a fost precedata de nanostructurarea aliajului care s-a realizat prin doua protocoale de lucru total diferite, care au in sa in comun introducerea Ag pentru cresterea activitatii antibacteriene. Procedeele sunt nominalizate in cele de mai jos. :

Protocol de depunere al particulelor de Ag pe aliajul de CoCr

Discurile de CoCr au fost smirgheluite cu hartie abraziva cu granulatie crescatoare (800, 1200, 2400) pana cand a fost obtinuta o suprafata de tip „oglină”. Discurile smirgheluite au fost apoi curatate cu apa si etanol timp de 15 minute fiecare in baia de ultrasonicare. Particulele de argint au fost obtinute pe cale electrochimica dintr-o solutie de 0.5mM AgNO₃ si 50mM NaNO₃. Pentru depunerea electrochimica a fost folosit un sistem de trei electrozi: electrodul de lucru - discurile de CoCr; referinta - Ag/AgCl; contraelectrod - Pt. Particulele de argint au fost depuse folosind metoda potentiostatica in puls, aplicand un potential de -350mV vs. Ag/AgCl in 500 de pulsuri de 4 milisecunde.

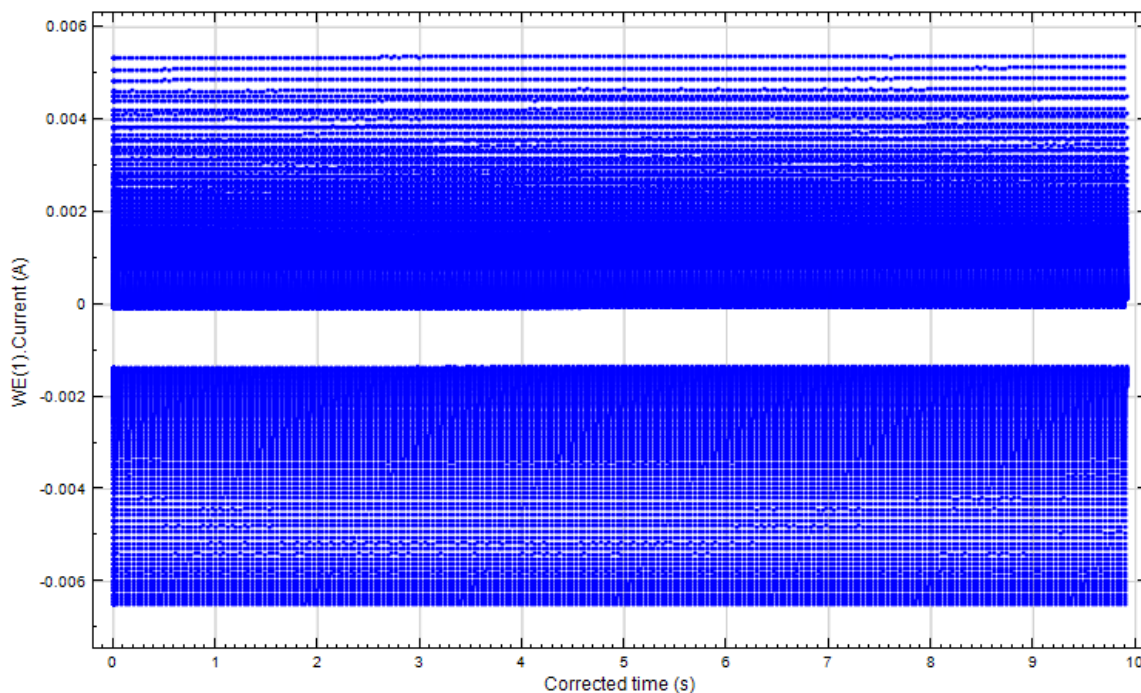


Figura 3.Curba de depunere in puls.

Dupa depunere, probele au fost spalate cu apa deionizata.

Pentru depunerea DLC dopata cu Ag probele au fost acoperite conform protocolului existent in literatura plasma thermionic Vacuum Arc (TVA) Imaginile SEM cu vederea de sus a a morfologiei filmului DLC cu Ag incorporat latruri de aliajul neacoperit sunt prezentate in Figura 3.

Tabel 5 .Compozitia procentuala din aliaj si acoperire Ag-DLC

Proba	Procente , at%									
	C	O	Al	Si	Zr	Nb	Mo	Ag	Cr	Co
aliaj	3.88	0.75	1.91	1.76	0.65	1.45	2.50	-	28.50	58.60
AlAgC5	19.14	0.55	1.66	1.51	0.52	1.12	2.09	3.06	23.94	46.41

Potrivit Figurii 3 in proba cu Ag electrodepus prezenta Ag este pusa in evident dar cantitatea de Ag fiind mica nu este posibil de a fi cuantificata din determinari EDX.

Probele caracterizate au fost supuse determinarii ionilor eliberati in timp a caror valoare este data in Tabelul 5. Probele au fost analizate la spectrometrul de masă cu plasma cuplată inductiv ICP-MS Elan DRC-e Perkin Elmer SCIEX U.S.A cu limita de detectie de $0.001 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$. Probele sub forma lichida a biolichidului Hank de testare au fost introduse cu ajutorul unei pompe peristaltice într-un nebulizator in-situ prin intermediul sistemului de introducere a probei. Din nebulizator au trecut în plasmă, unde datorită temperaturii ridicate (6000 K), se transforma in vapori vapori si sunt transportate la ICP-MS pentru analiza elementară cantitativă. Solutia Hank in care au fost introduse pentru diferiti timpi are compozitia in mg/L cu urmatoarele valori NaCl ,8000 KI 400, KH_2PO_4 , 60, Glucoza 1000, Na_2HPO_4 anhyd.47.86, Na_2HPO_4 anhyd., Na_2CO_3 350.

Spectrometria de masa cu plasma cuplata inductiv (ICP-MS) este un tip de spectrometrie de masa, extrem de sensibila prin care se poate masura o gama larga de metale si unele nemetale, la concentratii foarte mici, la nivel de 1-10 parti per trilion (ppt). Spre

deosebire de spectrometria de absorbție atomică (AAS), ICP-MS, are capacitatea de a detecta toate elementele simultan.

Metoda ICP-MS se bazează pe combinarea metodei plasmă cuplate inductiv, ca metoda de ionizare, cu spectrometria de masă, ca metoda de separare și detecție a ionilor. În multe cazuri este nevoie să se determine nu numai cantitatea totală dintr-un anumit element, ci și forma chimică a acestuia, întrucât aceasta are un impact semnificativ asupra biodisponibilității, mobilității și toxicității aceluși element. Combinată cu diverse tehnici de separare cromatografică (cum ar fi cromatografia în gaz sau lichid), metoda ICP-MS este o metodă puternică și versatilă pentru analiza speciilor elementare, inclusiv a speciilor izotopice. S-a lucrat în condiții de temperatură și umiditate constante, asigurate de lucrul în atmosferă lipsită de contaminanți a unei încălzi curate de tip ISO clasă 7.

Au fost supuse analizei ICP-MS, 18 probe de CoCr (6 probe CoCr simplu, 6 probe CoCr+Ag și 6 probe CoCr+DLC). Metalele de interes au fost: Co, Cr, Mo, Nb, Zr, Mn și Si. Ca blank a fost folosită saliva artificială Tani-Zuchi. A fost urmărită concentrația acestor metale pe diferite perioade de timp (3, 7, 14, 32, 40, 65 de zile).

Determinările s-au efectuat folosind un aparat masă ELAN DRC-e Perkin Elmer SCIEX U.S.A. cu limita de detecție 0.001 μg/g. Perkin Elmer. Curbele de calibrare s-au trasat folosind standarde multielement de concentrație 10mg/L. Probele lichide au fost introduse cu ajutorul unei pompe peristaltice într-un nebulizator in-situ prin intermediul sistemului de introducere a probei. De acolo au ajuns în plasmă, au fost aduse, datorită temperaturii ridicate a acestuia de 6000 K, sub stare de vapori și au fost transportate la ICP-MS pentru analiza elementară cantitativă a ionilor din soluție. Au fost determinate simultan 7 elemente (a se vedea tabelul 5). Concentrația elementelor de interes este exprimată în ppm. în Tabel 6

Element	CoCr simplu-Concentrație (ppm)					
	3 zile	7 zile	14 zile	32 zile	40 zile	65 zile
Co	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mo	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Nb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Zr	0,004	0,005	0,014	0,029	0,029	0,071
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Si	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Element	CoCr+Ag-Concentrație (ppm)					
	3 zile	7 zile	14 zile	32 zile	40 zile	65 zile
Co	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mo	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Nb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Zr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,004
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Si	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Element	CoCr+DLC-Concentratie (ppm)					
	3 zile	7 zile	14 zile	32 zile	40 zile	65 zile
Co	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Cr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mo	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Nb	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Zr	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Mn	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000
Si	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000

Tabel 6. Ioni eliberati din aliajul nemodificat si modificat la 3,7,14,32,40 si 65 de zile
Din aliajul CoCr tratat DLC nu s-a eliberat in perioadele de timp testate niciun ion metalic. Pentru aliajul CoCr cu nanoparticule de Ag a inceput sa se elibereze Zr dupa 65 de zile de la imersie. Pentru aliajul CoCr simplu s-a eliberat doar Zr in cantitati foarte mici, modificarile fiind vizibile doar la a doua si a treia zecimala.

Capitolul 5. Raport privind activitățile A.4.4 Caracterizarea electrochimică, morfostructurală și de biocompatibilitate a lotului test de aliaj turnat Partea II, Partener 2- INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICA – ILIE MURGULESCU

Atât microstructura (Figura 4) cât și parametrii electrochimici, de coroziune (Tabel 7) și de biocompatibilitate ai aliajului CoCrNbMoZr turnat s-au reprodus în lotul test, dovedind stabilitatea acestui aliaj.

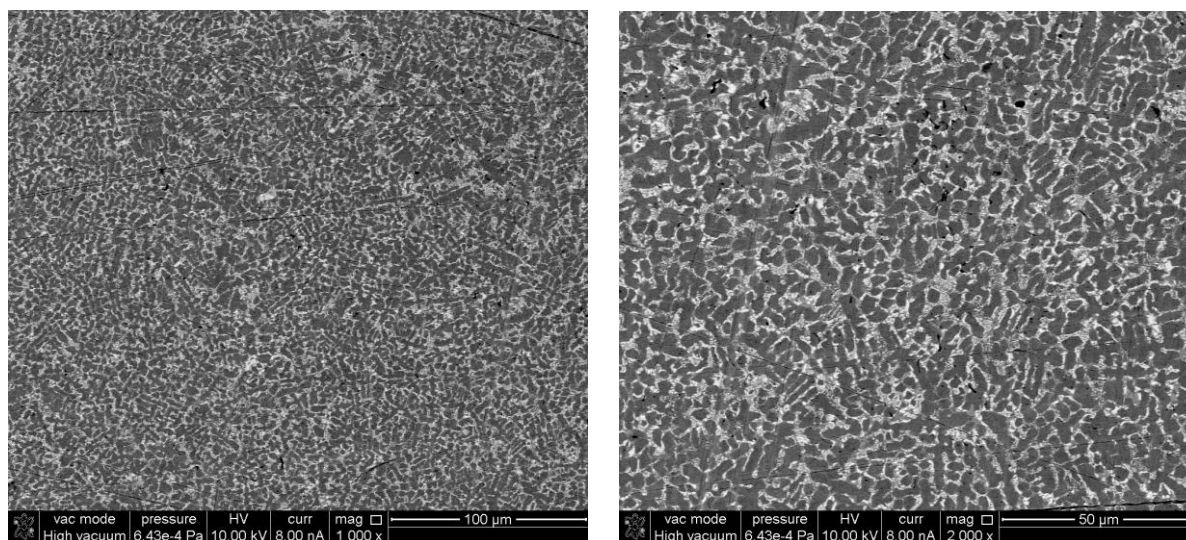


Figura 4. Imagini SEM ale lotului test de aliaj CoCrNbMoZr turnat

Tabel 7. Principalii parametrii electrochimici si de coroziune pentru aliajul CoCrNbMoZr

Parametru	Saliva pH = 3.83	Saliva pH = 7.84	Saliva pH = 9.11	Saliva + 0.05M NaF pH = 8.21
	CoCrNbMoZr	CoCrNbMoZr	CoCrNbMoZr	CoCrNbMoZr
E_{corr} (mV)	-382	-252	-305	-405
E_p (mV)	-300	-171	-202	-305
$ E_{corr} - E_p $ (mV)	82	81	103	100

E_T (mV)	+755	+751	+750	+700
i_p ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	1.5	0.8	1	2
i_{corr} ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)	0.019	0.012	0.015	0.033
V_{corr} ($\mu\text{m}/\text{Y}$)	0.15	0.087	0.110	0.374
R_p ($\text{k}\Omega \text{ cm}^2$)	254.9	753.4	164.3	209.5

Capitolul 6. Raport privind activitățile A.4.5 Evaluarea stabilității suprafeței nanostructurate prin studii SEM. Partea II Partener 2- INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICA – ILIE MURGULESCU

Microstructura aliajului nu s-a modificat (Figura 5) iar compoziția (Figura 6) stratului pasiv de pe suprafață a rămas nemodificată, ca rezultat al stabilității aliajului.

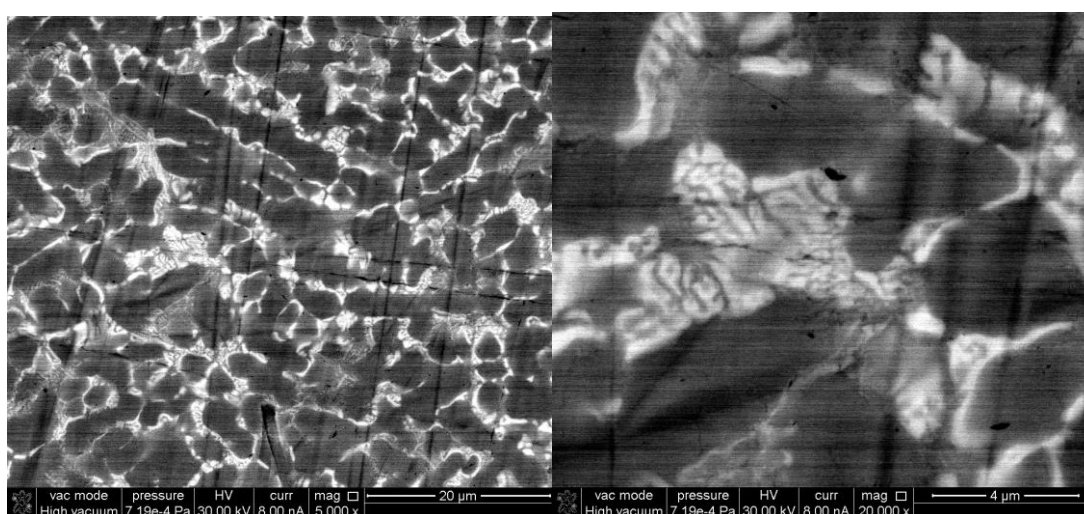


Figura 5. Micrografiile SEM ale aliajului CoCrNbMoZr

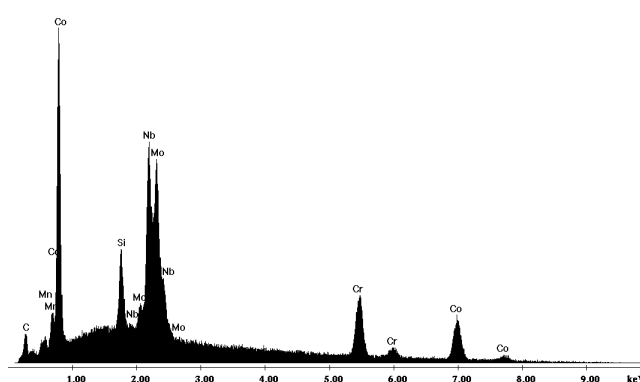


Figura 6. Analiza EDS a suprafeței aliajului CoCrNbMoZr.

Capitol 7. Raport privind activitatea A4.6. Demonstrarea si validarea tehnologiei de laborator de nanostructurare a noului aliaj prin introducerea de nanoparticule cu efect antibacterian partea 2 Diseminarea rezultatelor Comunicare stiintifica Elaborare lucrare Partener 1 – UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCURESTI, Partener 2- INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICA – ILIE MURGULESCU

Tehnologia de laborator a fost descrisa in activitatea anterioara prin protocoale de lucru iar demonstrarea tehnologiei cu indicarea particulelor de Ag s-a realizat prin SEM-urile existente in Figura 7.a, b si c este prezentata mai jos prin imaginile SEM cu vederea de sus a a morfologiei filmelor si a aliajului neacoperit sunt prezentate in fig.2. Nanotopografia acoperirii cu Ag indica dimensiuni medii de 100 nm, pe baza valorilor cuprinse intre 70-150 nm.

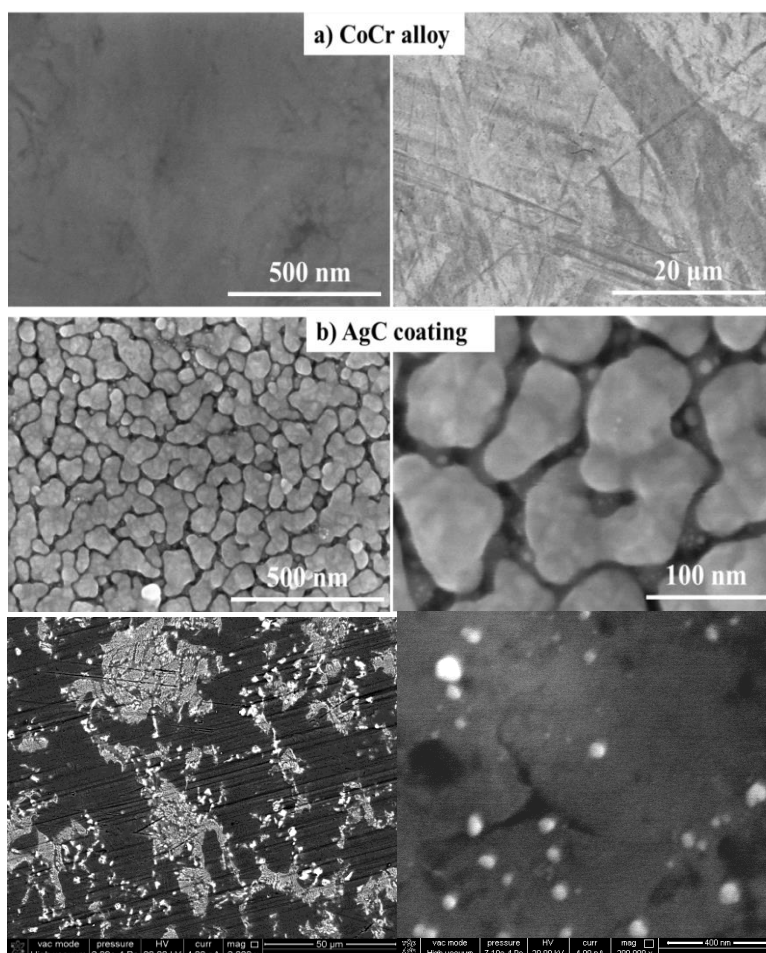


Figura 7. Imagini SEM top-view pentru aliajul neacoperit (a) pentru filmul DLC dopat cu Ag(b), si pentru electrodepunere in puls a nanoparticulelor de Ag (c)
 Analiza EDX a) prezentata in figura 8 unde sunt identificate si peakurile pentru Ag a caror date precum si maparea b) lor permite aflarea distributiei elementelor care este subiectului tabelului 8.

Tabel 8. Compozitia procentuala din aliaj si acoperire Ag-DLC

Proba	Procente , at%									
	C	O	Al	Si	Zr	Nb	Mo	Ag	Cr	Co
aliaj	3.88	0.75	1.91	1.76	0.65	1.45	2.50	-	28.50	58.60
AlAgC5	19.14	0.55	1.66	1.51	0.52	1.12	2.09	3.06	23.94	46.41

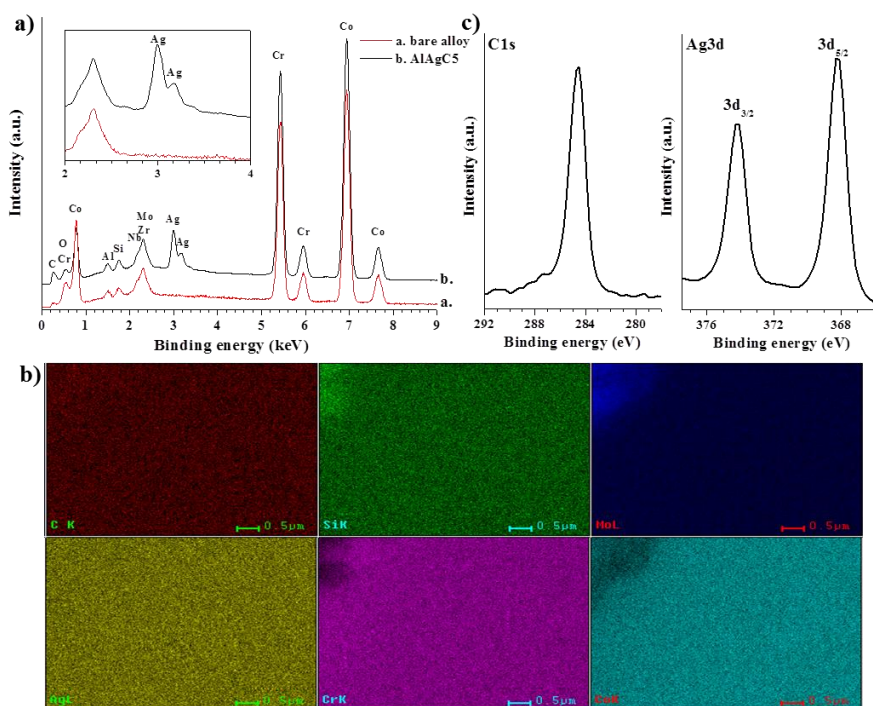


Figura 8. Analiza EDAX a)maparea datelor b) c) analiza XPS de inalta rezolutie pentru C1s si Ag3d

Potrivit Fig.7.c proba cu Ag electrodepus prezenta Ag este pusa in evident dar cantitatea de Ag fiind mica nu este posibil de a fi cuantificata din determinari EDX. Structura este dendritica pentru elementele Co, Cr, Nb, Mo, Ta ale aliajului si interdendritic se evidentiaza Mo si Nb. O caracteristica a acestei acoperiri este data si de aparitia de aglomerari de nanoparticule Ag.

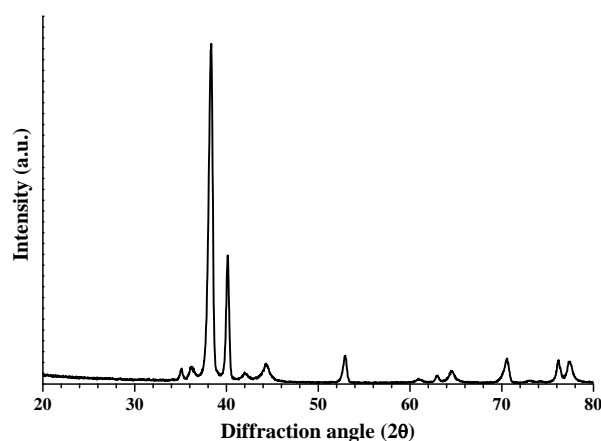


Figura 9. Analiza XRD cu identificarea de faze.

Validarea eficientei tehnologiei de laborator de nanostructurare prin introducerea de nanoparticule cu efect antibacterian a fost realizata prin determinarea efectului inhibitor bacterian al acoperirilor realizate. Metoda folosita a fost turbidimetria cu analizorul automat Chemwell 6010 si a inclus utilizarea a doua bacterii, una Gram pozitiva *Staphylococcus Aureus* si una Gram negativa *Pseudomonas aeruginosa*

Probele de testat s-au introdus in suspensii de bacterii in tuburi sterile. Probele control negativ si cele cu suspensii de bacterii au fost incubate la 37°C pentru 24 ore. Absorbanta

s-a masurat la 600 nm si a permis calculul factorului de inhibitie bacteriana (I) potrivit formulei:

$$I\% = \frac{(C_{24} - C_0) - (T_{24} - T_0)}{(C_{24} - C_0)} \times 100$$

unde, C_0 si C_{24} —sunt densitatile optice corectare pentru controlul probei albe la timpul 0 si respectiv la 24 ore iar T_0 si T_{24} — sunt densitatile optice corectare pentru controlul mediului infectat in prezenta materialului de testat la la timpul 0 si respectiv la 24 ore. Conform protocolului de mai sus s-au obtinut valorile din tabelul 9

Tabel 9. Factori de inhibitie.

	I (acoperire Ag-DLC)	I pentru acoperire cu Ag electrodepus.
<i>Staphylococcus Aureus</i>	61.75	67.24
<i>Pseudomonas aeruginosa</i>	56.4	59.82

Dupa cum se vede indicii de inhibitie antibacteriana au valori destul de mari pentru ambele acoperiri si in cazul ambelor bacterii. Efectul este mai pronuntat pentru acoperirea cu Ag electrodepus in cazul bacteriei Staphilococcus aureus. Caracterizarile efectuate in activitatea 4.3 si aceasta activitate au permis demararea pregatirii unui manuscris pentru publicare care se va finaliza prin adaugarea rezultatelor activitatii 4.7. Diseminarea s-a realizat prin trimiterea manuscrisului la o revista din Top 25.

Capitol 8. Raport privind activitatea A4.7. Caracterizarea comportării electrochimice pe termen scurt și mediu și a biocompatibilității in vitro a noului aliaj. Partener P1 – UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCURESTI, Partener 2- INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICA – ILIE MURGULESCU Partener 3- UNIVERSITATEA BUCURESTI

Partener 2 Comportarea electrochimica (Tabel 10) s-a reprodus pe termen mediu si lung; de asemenea biocompatibilitatea aliajului exprimata de Ion release; rezulta o comportare constanta si stabila a aliajului CoCrNbMoZr.

Tabel 10. Monitorizarea eliberării de ioni din aliajul CoCrNbMoZr in saliva Carter-Brugirard, la 37°C.

Solutie pH	Timp (h)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} ($\mu m/year$)	Clasa de rezistenta	Eliberarea de ioni (ng/cm^2)
3.83	24	0.020	0.16	PS	16.11
	100	0.022	0.17	PS	16.46
	500	0.025	0.19	PS	19.30
	1000	0.029	0.23	PS	22.49
7.84	24	0.012	0.093	PS	9.45
	100	0.014	0.11	Ps	11.18
	500	0.019	0.15	PS	15.24

	1000	0.024	0.18	PS	19.28
9.11	24	0.015	0.12	PS	12.17
	100	0.023	0.18	PS	16.28
	500	0.030	0.24	PS	22.37
	1000	0.035	0.28	PS	25.43
0.05M NaF 8.21	24	0.033	0.26	PS	28.47
	100	0.037	0.29	PS	31.53
	500	0.044	0.35	PS	35.59
	1000	0.048	0.37	PS	40,11

Partener 1. Inainte de fiecare masuratoare electrochimica probele de aliaj au fost polizate cu hartie abraziva , curatate ultrasonic in acetona si etanol clatite cu apadeionizata si uscate la aer. S-au evaluat probele cu suprafata nanostructurata cu Ag conform protocolului 1 si 2 introduse la activitatea 4.3 Drept electrolit de testare a fost aleasa: saliva Tani Zucchi de compozitie: Tani-Zucchi 1.5 g/L KCl, 1.5 g/L NaHCO₃, 0.5g/L NaH₂PO₄, 0.5 g/L KSCN, 0.9 g/L lactic acid;

Toate experimentele electrochimice au folosit un echipament. AutoLab PGSTAT 12 EcoChemie potentiostat/ galvanostat si o celula electrochimica cu 3 electrozi un electroauxiliar de Pt, un electrod de referinta Ag/AgCl, KCl si electrodul de studiat pentru monitorizarea potentialului in timp in biolichidele alese perioada de timp a fost de 30 de minute (timp scurt). Comportarea electrodului de lucru la polarizare a utilizat metoda potentiodynamica In toate experimentele polarizarea electrochimica inceput la 30 de minute dupa imersarea electrodului de studiat si a fost urmarita pe un domeniu de potential de la -0.6 V la 0.6 V vs. Ag/AgCl cu o viteza de scanare de 2 mV/s. Caracterizarea EIS s-a investigat pe domeniu de frecventa $10^{-2} \text{ Hz} \leq f \leq 10^5 \text{ Hz}$ cu ac amplitude $\pm 10 \text{ mV}$. Spectrele Nyquist si Bode au fost interpretate pe baza circuiteleor echivalente ca model electrochimic de interfata, utilizand softul specializat de fitare Zview 2.90c.

In Tabelul 11 sunt prezentate valorile potentialului de coroziune obtinute 30 minutes dupa imersia probelor in SBF

Tabel 11. Valori OCP si saliva artificiala Tani-Zuchi

Electrolit	Probe	E _{OCP} , mV vs Ag/AgCl
Artificial saliva	CoCr	-200
	CoCr + Ag	-100
	CoCr + DLC	-140

Valoarea potentialului in circuit deschis a probelor cu Ag este deplasată spre valori mai electropozitive.

Din curbele de polarizare potentiodynamica prezentate in figura 10 se poate observa o descrestere a vitezei de coroziune pentru probele modificate cu Ag. Deasemenea se observa o deplasare anodica a potentialui.

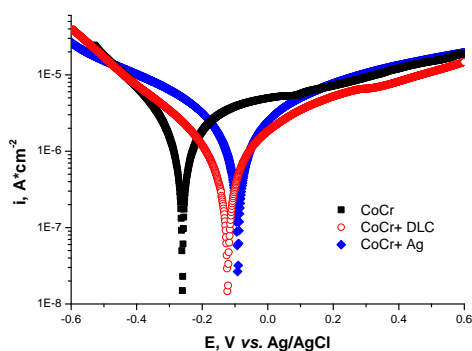


Figura 10. Curbe de polarizare potentiodinamica in saliva pentru aliaj si aliajul modificat cu Ag

Figura 10 indica o descrestere a curentului de coroziune pentru suprafetele modificate. Descresterea este mai pronuntata pentru proba acoperita Ag-DLC si este prezenta in ambele biolichide de testare, fapt ce indica o capacitate protectoare mai accentuata datorata calitatilor depunerii legate de grosime si uniformitate. Datele cinetice sunt in tabelul 12.

Tabel 12. Parametri cinetici ai Aliajului CoCr cu suprafata modificata si nemodificata in SBF si saliva artificiala Tani-Zuchi

Electrolit	Material	Metoda pantei Tafel				Metoda rezistentei de polarizare	
		E_{corr} , mV	i_{corr} , $\mu A cm^{-2}$	K_g , $gm^{-2}h^{-1}$	P , $mm an^{-1}$	R_p , $K\Omega$	i_{cor} , $\mu A cm^{-2}$
Artificial saliva	CoCr	-247	1.127	0.01279	0.01435	44062	1.013
	CoCr+DLC	-139	0.39	0.00443	0.00497	97875	0.373
	CoCr+Ag	-102	0.86	0.00988	0.01108	52860	0.767

Studiul efectuat cu metoda EIS la valoarea potentialului in circuit deschis la 30 minute de imersie in saliva artificiala Tani-Zuchi este reprezentat de figura 11.

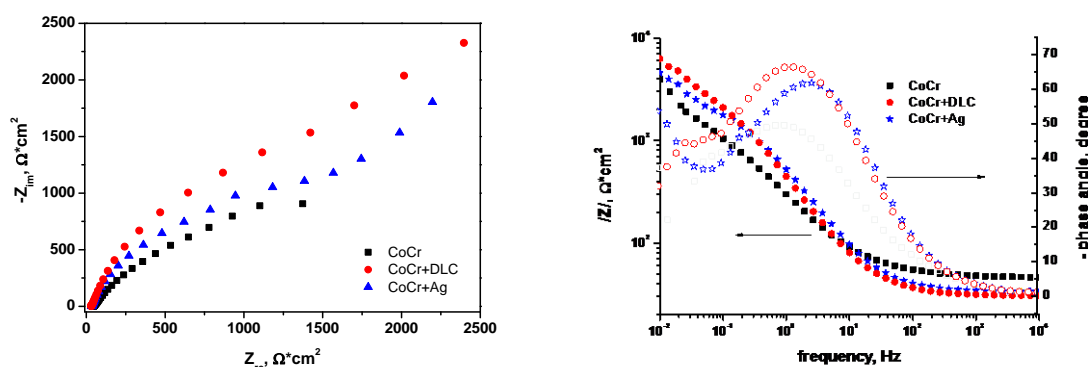


Figura 11. Diagrame Nyquist si Bode pentru noul aliaj CoCr cu suprafata nemodificata si modificata la 30 de minute dupa imersie in saliva Tani-Zuchi la valoarea potentialului OCP

Partenerul P3 a evaluat biocompatibilitatea noului aliaj prin investigarea producției de oxid nitric de către macrofage de șoarece aparținând liniei celulare RAW264.7.

Oxidul nitric (NO) este un mesager fiziologic important și o moleculă efectorie în multe sisteme biologice. Investigarea formării oxidului nitric presupune măsurarea nitritului (NO_2^-), care este unul dintre cele două produse de descompunere primară, stabilă și non-volatilă ale NO. Această analiză se bazează pe o reacție de diazotare care a fost descrisă inițial

de Griess în 1879. De-a lungul anilor au fost descrise multe celulele modificări ale reacției inițiale.

Sistemul de reactivi Griess se bazează pe reacția chimică dintre sulfanilamidă și N-1-naftiletildiamină diclorhidrat (NED) în condiții acide (acid fosforic).

Concret, producția de oxid nitric (NO) de către celulele RAW264.7 a fost evaluată la 24h și 48h de la însămânțare pe noul aliaj, utilizând Reactivul Griess (Promega). Concret, la 24h și 48h de la însămânțare a fost prelevat mediu de cultură de pe probe și după prelucrare conform indicațiilor din kit a fost determinată absorbanta soluțiilor obținute la 538 nm. Datele astfel obținute au fost reprezentate grafic (fig. 12) cu ajutorul softului GraphPad Prism 3.03.

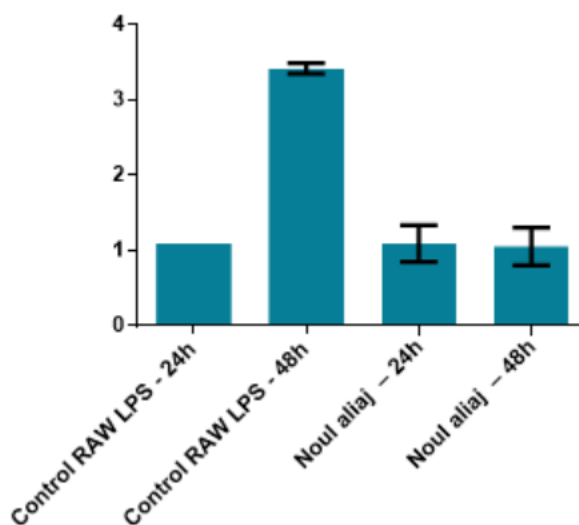


Figura 12. Grafic reprezentând producția de oxid nitric de către macrofagele RAW267.4 la 24h și 48h de la însămânțarea pe noul aliaj. Control: celule RAW264.7 stimulate cu LPS 24h și 48h. Proba: celule RAW264.7 nestimulate, cultivate 24h și 48h pe suprafața noului aliaj

Rezultatele arată că la 24h producția de NO este similară pentru celulele control stimulate și cele nestimulate, însă la 48h celulele RAW 264.7 nestimulate produc semnificativ mai puțin NO față de celulele control stimulate cu LPS. Acest lucru indică faptul că noul aliaj **nu** stimulează producția de NO.

Capitol 9. Raport privind activitatea A4.8. Monitorizarea în timp a dinamicii eliberării de ioni, urmărindu-se efectul elementului de aliere nou adăugat și acțiunea protectoare a acoperirii antibacteriene Partener 1 – UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI, Partener 2- INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICA – ILIE MURGULESCU

Partener 1. Aceasta activitate s-a executat în aceleași condiții ca și activitatea 4.3 utilizându-se același echipament și modificându-se doar timpul după care au fost luate probele S-a ales timpul de 130 zile care reprezintă perioada de timp la care elementele Mo, Co și Cr au avut valori măsurabile. S-a urmărit comparația elementelor de interes la 65 și 130 de zile. Concentrația elementelor de interes este exprimată în ppm. în tabelul 13

Element	CoCr simplu-Concentrație (ppm)	
	Element	
	65 zile	130 zile
Co	0,000	1,121

Cr	0,000	0,076
Mo	0,000	0,006
Nb	0,000	0,000
Zr	0.071	2,147
Mn	0,000	0,000
Si	0,000	0,000

Element	CoCr+Ag-Concentratie (ppm)	
	Element	
	65 zile	130 zile
Co	0,000	0,576
Cr	0,000	0,032
Mo	0,000	0,002
Nb	0,000	0,000
Zr	0,004	0,078
Mn	0,000	0,000
Si	0,000	0,000

Element	CoCr+DLC-Concentratie (ppm)	
	Element	
	65 zile	130 zile
Co	0,000	0,178
Cr	0,000	0,029
Mo	0,000	0,001
Nb	0,000	0,000
Zr	0,000	0,021
Mn	0,000	0,000
Si	0,000	0,000

Tabel 13. Ioni eliberati din aliajul cu suprafata nemodificata si din aliajul cu suprafata modificata cu particole de Ag prin cele doua procedee

Din aliajul CoCr tratat DLC nu s-a eliberat in perioadele de timp scurt testate niciun ion metalic. Dupa 130 de zile se elibereaza Co in cantitatea cea mai mare, Cr si Zr, si foarte putin Mo.

Pentru aliajul CoCr cu nanoparticule de Ag a inceput sa se elibereze Zr dupa 65 de zile de la imersie. Dupa 130 de zile se elibereaza in solutie Co, Cr si Zr si foarte putin Mo.

Pentru aliajul CoCr simplu pe timp scurt s-a eliberat doar Zr in cantitati foarte mici, modificarile fiind vizibile doar la a doua si a treia zecimala. Dupa 130 de zile se elibereaza in solutie Co, Cr, Mo si Zr in concentratii de cateva ppm.

Partener 2 Monitorizarea in timp a dinamicii eliberarii de ioni s-a calculat cu ajutorul valorii vitezei de corozine V_{corr} si cantitatea totala de ioni eliberati in mediul uman in timp. Din Tabelul 14 rezulta o usoara crestere in timp a cantitatii de ioni eliberati adica aliajul este usor activ.

Tabel 14. Dinamica eliberarii de ioni din aliajul CoCrNbMoZr in saliva Carter-Brugirard, la 37°C.

Solutie pH	Timp (h)	i_{corr} ($\mu A/cm^2$)	V_{corr} ($\mu m/year$)	Clasa de rezistenta	Eliberarea de ioni (ng/cm^2)
3.83	24	0.019	0.15	PS	15.24
	100	0.021	0.16	PS	16.26
	500	0.025	0.19	PS	19.30
	1000	0.028	0.22	PS	22.35

7.84	24	0.012	0.093	PS	9.45
	100	0.014	0.11	PS	11.18
	500	0.019	0.15	PS	15.24
	1000	0.025	0.19	PS	19.30
9.11	24	0.016	0.12	PS	12.19
	100	0.021	0.16	PS	16.26
	500	0.028	0.22	PS	22.35
	1000	0.032	0.25	PS	25.40
0.05M NaF 8.21	24	0.031	0.24	PS	28.45
	100	0.036	0.28	PS	31.50
	500	0.040	0.31	PS	35.56
	1000	0.045	0.35	PS	39.96

Capitol 10. Raport privind activitatea A4.9. Compararea performanțelor noului aliaj cu a celor existente. Partea a II-a Partener 1 – UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCURESTI, Partener 2- INSTITUTUL DE CHIMIE FIZICA – ILIE MURGULESCU Partener 3- UNIVERSITATEA BUCURESTI

Partener 1. Datele obtinute la efectuarea acestei activitati au fost obtinute cu aceleasi echipamente

Ca si activitatea 4.7 schimbandu-se doare un parametru si anume electrolitul de testare care a fost SBF de compozitie

si SBF	Na ⁺	K ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	Cl ⁻	HCO ₃ ⁻	HPO ₄ ²⁻
	142.0	5.0	1.5	2.5	148.8	4.2	1.0

Rezultatele obtinute sunt redete in figurile si tabelul de mai jos

Tabel 15. Valori OCP in SBF pentru probele obtinute confrom activitatii 4.3

Electrolyte	Materials	E _{OCP} , mV vs Ag/AgCl
SBF	CoCr	-250
	CoCr + Ag	-90
	CoCr + DLC	-120

Din curbele de polarizare potentiodynamică prezentate in figura 13 se poate obseva o descreștere a vitezei de coroziune pentru probele modificate cu Ag. Deasemenea se obseva o deplasare anodica a potentialui.

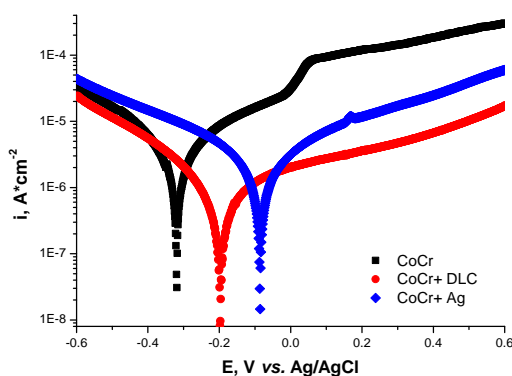


Figura 13. Curbe de polarizare potentiodynamică in SBF pentru aliaj si aliajul modificat cu Ag

Tabel 16. Parametri cinetici ai Aliajului CoCr cu suprafata modificata si nemodificata in SBF

Electrolit	Material	Metoda pantei Tafel				Metoda rezistentei de polarizare	
		E_{corr}, mV	$i_{corr}, \mu A cm^{-2}$	$K_g, gm^{-2}h^{-1}$	$P, mm an^{-1}$	$R_p, K\Omega$	$i_{cor}, \mu A cm^{-2}$
SBF	CoCr	-327	2.268	0.0257	0.0289	19.06	2.172
	CoCr+DLC	-194	0,498	0.0056	0.0063	135.86	0.32
	CoCr+Ag	-88	1.159	0.0132	0.0148	47.87	0.924

Studiul efectuat cu metoda EIS la valoarea potentialului in circuit deschis la 30 minute de imersie in solutie SBF este reprezentat de figura

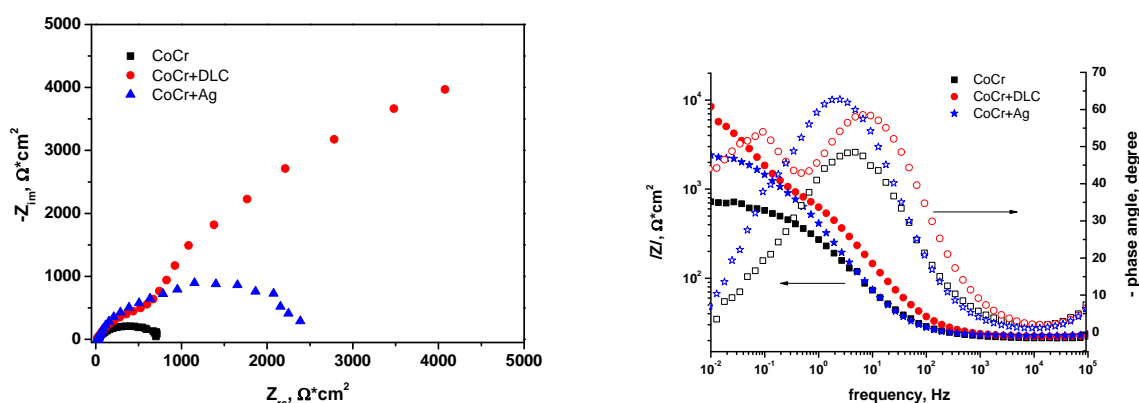


Figura 14. Diagrame Nyquist si Bode diagrams pentru noul aliaj CoCr cu suprafata nemodificata si modificata la 30 de minute dupa imersie in SBF la valoarea potentialului OCP

Dupa cum se poate vedea in Fig.14 diagrama Niquist prezinta un semicerc capacitiv. Diagrama Bode indica doua constante de timp. Acestea sunt prezente pentru ambele suprafete modificate cu Ag dar sunt mult mai evidente pentru suprafata acoperita Ag-DLC.

Curbele EIS (atat cele obtinute la activitatea 4.7 cat si cele realizate in cadrul activitatii 4.9) interpretate cu softul conduc la circuitele echivalente de mai jos din figura 15.

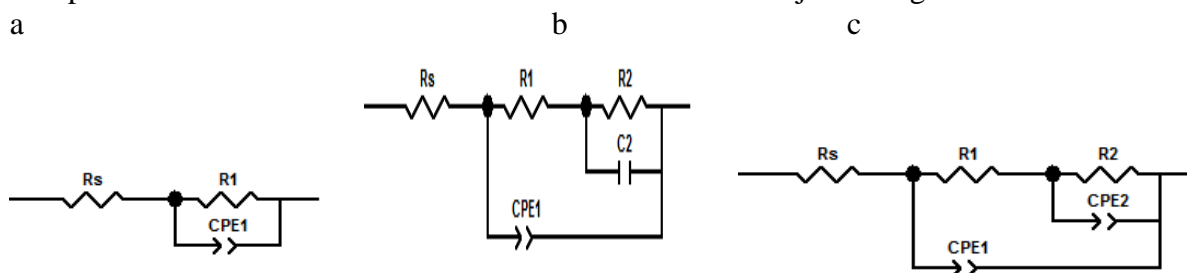


Figura 15. Circuitele echivalente care simuleaza datele EIS pentru probele studiate.

In figura 15 R_s este rezistenta ohmica a electrolitului in a avem un circuit simplu Randles modificat cu un singur element de faza CPE1 reprezentand un pseudo-capacitor cu doua straturi (b) este o combinatie in paralele a unui capacitor (C_2) si a unei rezistente de transfer de sarcina (R_2). (c) este o combinatie care contine elemental de faza constanta CPE 1 si mai contine in paralel uni alt element de faza constanta (CPE_2) responsabil de deviatiile stratului dublu de la comportarea pur capacitive la rezistenta de transfer de sarcina (R_2).

Tabel 17. Parametri circuitelor echivalente EIS in SBF si saliva TaniZucchi pentru aliajul CoCr modificat si nemodificat .

Materials	Rs, Ω	R1, Ω	CPE ₁ -T, μF	CPE ₁ -P	R2, Ω	C ₂ , μF	CPE ₂ -T, μF	CPE ₂ -P
SBF								
CoCr	21.13	715.1	857	0.704	-	-	-	-
CoCr+Ag	22.3	2552	515	0.711	7.55	99.4	-	-
CoCr+AgDL C	22.39	1185	260	0.795	10184	-	750	0.869
Saliva TaniZucch								
CoCr	46.46	3055	1044	0.671	-	-	-	-
CoCr+Ag	33.77	2687	426	0.807	12130	2868	-	-
CoCr+Ag DLC	31.04	4509	501	0.819	4398	-	2578	0.98

Elementul de faza constanta CPE 1 ia in considerare comportarea nonideal capacitivă a stratului dublu datorata neomogenitatii proceselor la suprafata schimbata a electrodului. Paramaterul T este asociat cu un capacitor pur si valoarea lui P variaza intre 0 (rezistor pur) si 1 (capacitor pur).

Comparand mediile, sunt diferente relative mici intre conductivitatea electrica a celor 2 electroliti folositi in teste, valoare mai mica fiind insa a SBF

In ceea ce priveste datele pentru brevet acestea au fost trimise la la partenerul ICF care a si inaintat brevetul

Partener 2. Noul aliaj are performante electrochimice si de coroziune (Tabel 18) mai bune decat cele ale aliajului comercial Heraenium.

Tabel 18. Compararea performantelor noului aliaj cu cele ale aliajului comercial Haerenium

Parametru	Saliva pH = 3.83		Saliva pH = 7.84		Saliva pH = 9.11		Saliva + 0.05M NaF pH = 8.21	
	Heraeni um	CoCrNb MoZr	Heraeni um	CoCrNb MoZr	Heraen ium	CoCrNb MoZr	Heraen ium	CoCrNb MoZr
E _{corr} (mV)	-412	-382	-300	-252	-350	-305	-438	-405
E _p (mV)	-200	-300	-200	-171	-250	-202	-200	-305
E _{corr} - E _p (mV)	212	82	100	81	100	103	238	100
E _T (mV)	+600	+755	+600	+751	+600	+750	+550	+700
i _p (μA/cm ²)	2 - 3	1.5	1 - 2	0.8	1.5 - 2.5	1	2.5 - 3.5	2
i _{corr} (μA/cm ²)	0.022	0.019	0.013	0.012	0.015	0.015	0.038	0.033
V _{corr} (μm/Y)	0.249	0.15	0.148	0.087	0.167	0.110	0.431	0.374
R _p (kΩ cm ²)	58.9	254.9	343.2	753.4	323,1	164.3	54.6	209.5

Partener 3. P3 a evaluat biocompatibilitatea noului aliaj acoperit cu o suprafață nanostructurată în raport cu același aliaj, neacoperit. Modelul celular folosit în acest scop a fost reprezentat de celulele preosteoblaste de șoarece - linia celulară MC3T3-E1.

Astfel, **morfologia preosteoblastelor MC3T3 – E1 in contact cu noul aliaj** a fost evaluata la 24h dupa insamantare, prin evaluarea adeziunii si citoscheletului. 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 s sunt prezentate in fig.16.

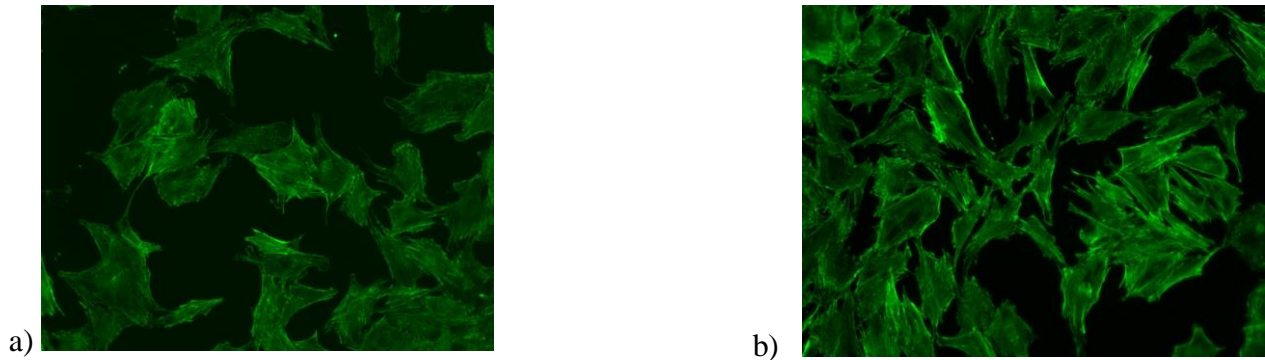


Figura 16- Evidențierea prin microscopie de fluorescență a filamentelor de actina (fluorescența verde) din structura citoscheletului preosteoblastelor de șoarece MC3T3 – E1 cultivate 48h în contact direct cu noul aliaj (a) și cu noul aliaj acoperit cu suprafață nanostructurată (b)

Pe baza rezultatelor obținute prin marcarea filamentelor de actină cu faloidină și vizualizarea acestora prin microscopie de fluorescență, se poate observa că la 48 de ore după însămânțare, preosteoblastele MC3T3 – E1 adoptă morfologia fibroblastică caracteristică atât în contact cu noul aliaj neacoperit cât și cu cel acoperit cu o suprafață nanostructurată. Preosteoblastele MC3T3 – E1 prezintă filamente lungi, bine individualizate în cazul ambelor probe, ceea ce demonstrează că ele aderă la ambele suprafețe. Totuși, imaginile de microscopie arată că la 48h sunt mai multe celule pe noul aliaj acoperit cu suprafață nanostructurată față de cel neacoperit, ceea ce sugerează că nanostructurarea suprafeței aliajului a stimulat adeziunea și/sau proliferarea celulelor MC3T3-E1.

Evaluarea viabilității celulare s-a realizat prin:

- evaluarea calitativă pe baza testului Live/Dead (Invitrogen) care pune în evidență concomitent celulele vii (marcare cu calceină AM) și celulele moarte (marcare cu bromură de etidiu).

Astfel, viabilitatea preosteoblastelor MC3T3 – E1 a fost evaluată la 48h 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 17).

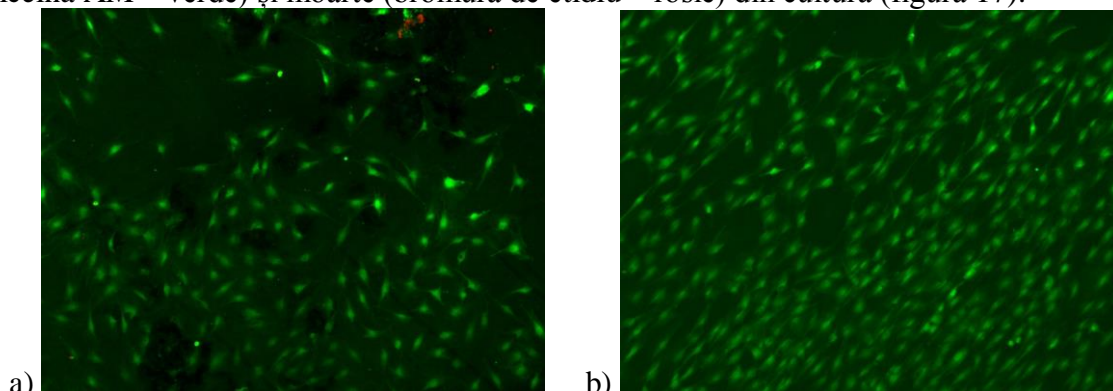


Figura 17. Evidențierea prin microscopie de fluorescență a celulelor vii (fluorescența verde) și a celor moarte (fluorescența roșie) la 48 h de la însămânțare în contact cu noul aliaj (a) și în contact cu noul aliaj acoperit cu o suprafață nanostructurată (b)

Dupa 48h de la însămânțare pe ambele probe au putut fi observate doar celule vii, marcate cu fluorescența verde. Totuși, din imaginile de microscopie de fluorescență se poate observa faptul că sunt mai multe celulele MC3T3-E1 pe noul aliaj acoperit cu suprafață nanostructurată decât pe același aliaj, neacoperit. Mai mult, nanostructurarea suprafeței a dus o aranjare uniformă a celulelor.

- 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 nu s-au observat diferențe statistice semnificative ($p > 0.05$) între viabilitatea celulelor MC3T3 – E1 cultivate pe plastic comparativ cu cele cultivate pe noul aliaj sau noul aliaj acoperit cu suprafață nanostructurată (fig. 18 a).

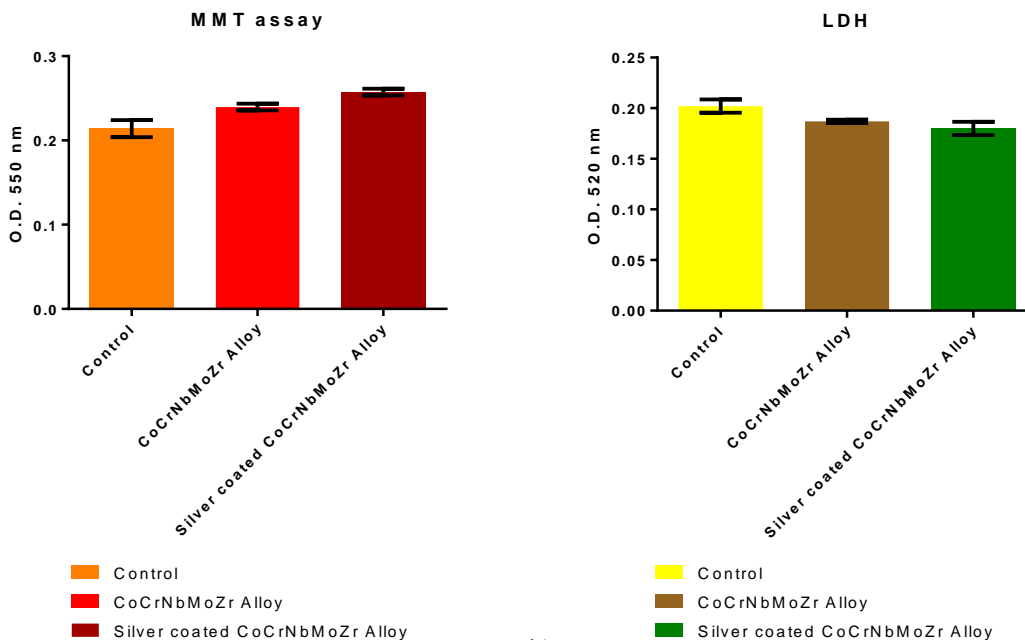


Figura 18 a) Evaluarea viabilității celulare în noul aliaj cu și fără acoperire, comparativ cu controlul la 48h b) Evaluarea potențialului citotoxic al noului aliaj cu și fără acoperire asupra celulelor MC3T3 – E1 la 48h

Evaluarea potențialului citotoxic al noului aliaj cu și fără acoperire asupra preosteoblastelor MC3T3 – E1 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 preosteoblastelor crescute pe suprafața noului aliaj cu și fără acoperire timp de 48h au fost prelucrate statistic cu softul GraphPad Prism 3.0 și reprezentate grafic în fig. 18b. Rezultatele noastre arată că la 48h de la însămânțare noul aliaj cu sau fără acoperire nu prezintă efect citotoxic asupra celulelor comparativ cu suprafața convențională de cultură.

În concluzie, evaluarea biocompatibilității noului aliaj acoperit cu suprafață nanostructurată a evidențiat următoarele:

- preosteoblastele MC3T3 – E1 prezintă o morfologie normală în contact cu noul aliaj acoperit; noul aliaj acoperit permite celulelor să adere, să se etaleze și să adopte morfologia tipică chiar la o scurtă perioadă de timp după însămânțare;
- preosteoblastele MC3T3 – E1 prezintă o distribuție organizată pe suprafața noului aliaj acoperit;
- noul aliaj acoperit este capabil să susțină viabilitatea celulelor MC3T3 – E1;
- noul aliaj acoperit nu prezintă efecte citotoxice asupra preosteoblastelor MC3T3 – E1

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 11. Raport privind activitatea A4.10 Monitorizarea evoluției clinice a grupurilor țintă Coordonator - UNIV.DE MEDICINA SI FARMACIE - CAROL DAVILA

În această etapă am continuat activitatea de urmărire clinică a pacienților din grupul țintă care au fost incluși în studiu în etapele anterioare ale proiectului. Lichenul plan oral este o afecțiune autoimună care are la bază un mecanism fiziopatogenic complex. În declanșarea acestei maladii un rol important îl au diferite alergene care modifică caracteristicile antigenice ale keratinocitelor bazale din structura mucoasei orale. Ținând cont de aceste date, am conceput acest studiu luând în considerare ipoteza potrivit căreia ionii metalici eliberați din restaurările conjuncte dentare metalice pot influența apariția lichenului plan oral. Astfel în metodologia cercetării am realizat un grup de studiu format din pacienți care au îndeplinit cumulativ cele două cerințe impuse de criteriile de includere în cercetare: diagnosticul de lichen plan oral clinic și histopatologic, precum și prezența restaurărilor dentare conjuncte cu componentă metalică în contact cu mucoasa afectată. În această etapă am continuat dispensarizarea pacienților din grupul de studiu.

Monitorizarea s-a realizat printr-o examinare clinică periodică, minuțioasă (prin inspecție și palpate) și printr-o metodă inovativă care presupune folosirea autofluorescenței tisulare, utilizând aparatura modernă achiziționată prin finanțare în cadrul proiectului. În cadrul acestor examene clinice am urmărit evoluția leziunilor după ablația lucrărilor dentare metalice situate perilezional și după înlocuirea acestora cu o restaurare protetică dentară fixă fizionomică, fără elemente metalice în contact direct cu mucoasa orală.

În unele situații după îndepărtarea în totalitate a lucrărilor dentare cu componentă metalică a fost remarcată remisiunea parțială a leziunilor iar în altele dispariția lor completă. Observațiile clinice au fost notate în fișele de urmărire ale pacienților examinați.

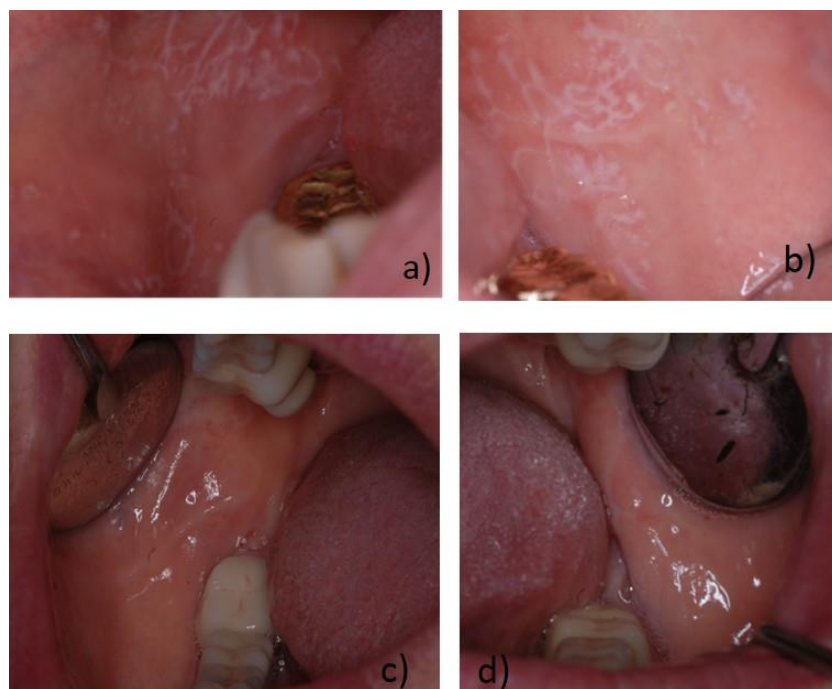


Figura 19. Pacient cu leziuni keratozice de lichen plan bucal jugal bilateral (a- jugal dreapta, b- jugal stanga) remise la un an după înlocuirea lucrărilor metalice cu restaurări conjuncte total fizionomice (c- jugal dreapta, d- jugal stânga)

Capitolul 12. Raport privind activitatea A.4.11 Diseminarea rezultatelor Coordonator - UNIV. DE MEDICINA SI FARMACIE - CAROL DAVILA

În cadrul acestei activități au participat toți partenerii prin implicarea în diseminarea rezultatelor proiectului de cercetare. Au fost prezentate 3 postere la manifestări științifice din țară și din străinătate.

Site-ul proiectului: http://cercetare-umf.ro/proiecte_parteneriate a fost îmbunătățit cu raportul științific al etapei prezente. 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 13. Raport privind activitatea A.4.12 Organizare manifestari stiintifice. Diseminare rezultate Coordonator - UNIV. DE MEDICINA SI FARMACIE - CAROL DAVILA

Pe perioada de desfășurare a acestei etape a fost organizat un Workshop cu titlul Proiectul Oralsis-Interferente si perspective interdisciplinare în data de 18 iulie 2017 în cadrul Facultății de Medicină Dentară, Clinica Eforie (Figura 20). La această manifestare științifică au luat parte un număr de 30 participanți din partea partenerilor implicați în proiect. S-au discutat detalii despre desfășurarea etapelor, unii parteneri au prezentat o parte din rezultatele obținute. În plus s-a realizat un bilanț al obiectivelor proiectului. În urma schimbului de experiență în domeniul cercetării și inovării dobândit pe parcursul desfășurării proiectului, partenerii implicați au stabilit utilitatea angajării în parteneriate viitoare. Astfel pe baza expertizei pozitive câștigate în comun prin desfășurarea prezentului proiect de cercetare putem afirma cu certitudine că sunt deschise căile de implementare ale unor noi perspective în acest domeniu.



Figura 20. Detalii legate de Workshop-ul proiectului Oralsis din 18 iulie 2017

Bibliografie selectivă

1. C.C. Surdu-Bob, M. Badulescu, The C-TVA plasma source – a chemical vacuum thin film deposition tool, Technical Proceedings of the 2013 NSTI Nanotech. Conference & Expo - Nanotech 2013, Vol. 2, pag 446-449
2. J.Vetter 60 years of DLC coatings: Historical highlights and technical review of cathodic arc processes to synthesize various DLC types, and their evolution for industrial applications Surface and Coatings Technology Volume 257, 25 October 2014, Pages 213
3. C. SURDU-BOB, I. MUSTATA, C. IACOB. General characteristics of the Thermoionic Vacuum Arc plasma. *Journal of optoelectronics and advanced materials*, **9**, 2932 (2007)
4. C. SURDU-BOB, R. VLADOIU, M. BADULESCU, G. MUSA. Control over the sp²/sp³ ratio by tuning plasma parameters of the Thermoionic Vacuum Arc. *Diamond and Related Materials*, **17**, 1625-1628 (2008) I.D.
5. Ionita, L. Ciohodaru, M. Prodana, I Demetrescu Metallic ion release from Titanium Alloy and Stainless Steel Coated with electrolytic Calcium Phosphate(HA), *Key Engineering Mater* , 361-363 ,729-732 , 2008.
6. Li, C. Ning, D. Ding, H. Liu, and L. Huang, "Biological properties of Ti-Nb-Zr-O nanostructures grown on Ti35Nb5Zr alloy," *Journal of Nanomaterials*, vol. 2012, Article ID 834042, 7 pages, 2012.
7. F Golgovici, Anca Mazare, Daniela Ionita, Marius Badulescu, Ioana Demetrescu date in curs de publicare 2017
8. A Mazare, Anghel A, Cristina Surdu-Bob, G Totea, I Demetrescu, D Ionita date in curs de publicare 2017
9. S.-H. Zhanga, T.-Y. Cho, J.-H. Yoon, W. Fang, K.-O Song, M.-X. Li, Y.-K. Joo, C.G. Lee, Characterization of microstructure and surface properties of hybrid coatings of WC-CoCr prepared by laser heat treatment and high velocity oxygen fuel spraying, *Mater.Charact.* 59 (2008) 1412 – 1418, doi:10.1016/j.matchar.2008.01.003.
10. G. S. Duffó, E. Quezada Castillo, Development of an Artificial Saliva Solution for Studying the Corrosion Behavior of Dental Alloys, *CORROSION*. 2004;60(6):594-602.
11. D.C. Romoñi, G. Voicu, M. Prodana, Electrochemical behavior of coated and uncoated nonprecious CoCr and NiCr alloys in artificial and natural saliva, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (9) (2015) 6935-6945
12. Drob, S.I., Vasilescu, C., Andrei, M., (...), Demetrescu, I., Vasilescu, E. Micro-structural, mechanical and anticorrosion characterisation of new CoCrNbMoZr alloy 2016 *Materials and Corrosion* 67 (7), pp. 739-747
13. E. Thiruppathi, M.K. Larson, G. Mani, Surface modification of CoCr alloy using varying concentrations of phosphoric and phosphonoacetic acids: albumin and fibrinogen adsorption, platelet adhesion, activation, and aggregation studies, *Langmuir* 31 (2015), 358–370
14. F Golgovici, Aa Mazare, D Ionita, Marius Badulescu, Ioana Demetrescu rezultate in curs de publicare 2017
15. Andrei, M., Galateanu, B., Hudita, A., (...), Drob, S.I., Demetrescu, I. Electro-chemical comparison and biological performance of a new CoCrNbMoZr alloy with commercial CoCrMo alloy 2016 *Mater Sci. and Eng. C* 59, pp. 346-355
16. D.C. Romoñi, G. Voicu, M. Prodana, Electrochemical behavior of coated and uncoated nonprecious CoCr and NiCr alloys in artificial and natural saliva, *Int. J. Electrochem. Sci.* 10 (9) (2015) 6935-6945
17. D. Ionita, C. Ungureanu, I. Demetrescu, Electrochemical and Antibacterial Performance of CoCrMo Alloy Coated with Hydroxyapatite or Silver Nanoparticles, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 2013, 22 (11), 3584
18. I. Milošev, H.-H. Strehblow, The composition of the surface passive film formed on CoCrMo alloy in simulated physiological solution, *Electrochimica Acta*, 2003, **48** (19), 2767
19. G. Totea, I.V. Branzoi, D. Ionita, Lactic acid influence on the electrochemical behaviour of stainless steel and CoCrMo alloy in human serum, *Revista de Chimie*, 2013, **64** (6) ,625
20. I. Milošev, H.-H. Strehblow, *The composition of the surface passive film formed on CoCrMo alloy in simulated physiological solution*, *Electrochimica Acta*, 2003, 48 (19), 2767

21. M. Metikoš-Huković, Z. Pilić, R. Babić, D. Omanović, *Influence of alloying elements on the corrosion stability of CoCrMo implant alloy in Hank's solution*, Acta Biomaterialia, 2006, 2 (6), 693
22. D. Ionita, C. Ungureanu, I. Demetrescu, *Electrochemical and Antibacterial Performance of CoCrMo Alloy Coated with Hydroxyapatite or Silver Nanoparticles*, Journal of Materials Engineering and Performance, 2013, 22 (11), 3584
23. C. Qian, X. Wu, F. Zhang, W. Yu., *Electrochemical impedance investigation of Ni-free Co-Cr-Mo and Co-Cr-Mo-Ni dental casting alloy for partial removable dental prosthesis frameworks*, J Prosthet Dent, 2016, 116 (1), 112

Anexa 1 – Buletin de analiza chimica aliaj CoCrNbMoSiMnZr

SPECTRO X-LabPro				Job Number: 2017_03	
Sample Name		ORALSIS 4	ORALSIS 4	03/02/2017 10:30:18	
Description			Method	TQ-Alloys_folie	
<u>Z</u>	<u>Symbol</u>	<u>Element</u>	<u>Norm. Int.</u>	<u>Concentration</u>	<u>Abs. Error</u>
12	Mg	Magnesium	0.2014	0.003%	0.012%
13	Al	Aluminum	0.0000	< 0.0020%	(0.0)%
14	Si	Silicon	735.6214	0.9544%	0.0023%
15	P	Phosphorus	0.0000	< 0.00030%	(0.0)%
16	S	Sulfur	0.0000	< 0.00020%	(0.0)%
20	Ca	Calcium	35.2874	0.00532%	0.00007%
22	Ti	Titanium	48.9103	< 0.00020%	(0.0)%
23	V	Vanadium	52.9559	< 0.00010%	(0.0)%
24	Cr	Chromium	47730.3014	26.44%	0.02%
25	Mn	Manganese	2114.8924	0.8076%	0.0064%
26	Fe	Iron	630.7248	0.1976%	0.0012%
27	Co	Cobalt	121482.8564	59.96%	0.04%
28	Ni	Nickel	277.2102	0.0884%	0.0031%



<u>Z</u>	<u>Symbol</u>	<u>Element</u>	<u>Norm. Int.</u>	<u>Concentration</u>	<u>Abs. Error</u>
29	Cu	Copper	70.2102	0.03854%	0.00096%
30	Zn	Zinc	11.4625	0.00455%	0.00036%
33	As	Arsenic	0.0000	< 0.00005%	(0.0)%
34	Se	Selenium	0.0000	< 0.00005%	(0.0)%
40	Zr	Zirconium	641.5224	0.8091%	0.0028%
41	Nb	Niobium	3901.2826	6.062%	0.008%
42	Mo	Molybdenum	4170.4856	4.560%	0.005%
47	Ag	Silver	0.0000	< 0.00020%	(0.0)%
48	Cd	Cadmium	3.6452	0.01032%	0.00086%
50	Sn	Tin	4.1069	0.00776%	0.00065%
51	Sb	Antimony	0.0000	< 0.00030%	(0.0)%
52	Te	Tellurium	0.5637	< 0.00056%	(0.00055)%
72	Hf	Hafnium	21.6976	0.0308%	0.0061%
73	Ta	Tantalum	25.7950	0.01148%	0.00080%
74	W	Tungsten	2.8354	0.0028%	0.0011%
78	Pt	Platinum	0.0000	0.0%	0.0%
79	Au	Gold	0.0000	0.0%	0.0%
81	Tl	Thallium	0.0000	< 0.00010%	(0.0)%
82	Pb	Lead	0.0000	< 0.00010%	(0.0)%
83	Bi	Bismuth	0.0000	< 0.00010%	(0.0)%
		Sum		100.00%	