



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR
Departamentul Știința Materialelor și Metalurgie Fizică

Rezumatul tezei de doctorat

*Contribuții în domeniul materialelor metalice utilizate la
execuția instrumentarului medical*

*Contribution in the field of metallic biomaterials used for
surgical instruments*

Conducător de doctorat:
Prof. univ. dr. ing. Rami ȘABAN

Doctorand:
Med. Răzvan Daniel Ionescu

BUCUREȘTI - 2013

Cuprins rezumat

Cuprins rezumat	2
Mulțumiri	3
Introducere	4
Capitolul 1. Introducere în instrumentarul medical	5
Capitolul 2. Stadiul actual al cercetărilor în domeniul depunerilor	6
Capitolul 3. Rezultate experimentale privind alegerea materialelor, a tehnologiilor și echipamentelor de depunere, și realizarea efectivă a depunerilor	8
3.1. Cercetări experimentale privind obținerea unor depuneri de straturi prin metoda de depunere cu arc catodic în atmosferă reactivă	8
3.2. Cercetări experimentale privind obținerea unor depuneri de straturi prin metoda de depunere în jet de plasmă	10
Capitolul 4. Rezultate experimentale privind calitatea acoperirilor obținute prin depunere și caracterizarea acestora	15
4.1. Investigarea și caracterizarea straturilor de ZrCN și Zr/ZrCN depuse prin metoda de depunere cu arc catodic în atmosferă reactivă	15
4.2. Investigarea și caracterizarea straturilor de YSZ și TiO ₂ depuse prin metoda de depunere în jet de plasmă	17
Capitolul 5. Rezultate experimentale privind proprietățile de interes ale acoperirilor obținute	22
5.1. Rezultate experimentale privind rezistența la coroziune a acoperirilor obținute	22
5.2. Rezultate experimentale privind efectul operațiunilor de sterilizare asupra acoperirilor obținute	24
Capitolul 6. Rezultate experimentale privind biocompatibilitatea acoperirilor obținute	26
6.1. Rezultate experimentale privind citotoxicitatea acoperirilor obținute	26
6.2. Rezultate experimentale privind comportamentul în vivo al acoperirilor obținute, prin teste de implantare	28
Capitolul 7. Concluzii și contribuții personale	32
7.1. Concluzii	32
7.2. Contribuții personale	34
7.3. Valorificarea rezultatelor cercetării și perspective de dezvoltare ulterioară	36
Bibliografie selectivă	37
Cuprins teză de doctorat	38

Mulțumiri

În această lucrare ne-am propus ca obiectiv principal îmbunătățirea proprietăților funcționale ale reperelor de instrumentar chirurgical executate din materiale metalice prin depuneri de straturi subțiri utilizând diferite metode de depunere, respectiv metoda de depunere cu arc catodic în atmosferă reactivă și metoda de depunere în jet de plasmă, modificând astfel caracteristicile de suprafață și proprietățile funcționale ale reperelor de instrumentar chirurgical.

Pornind de la reperatele de instrumentar chirurgical și materialele utilizate în prezent în chirurgie, în Capitolul 1 se realizează o trecere în revistă a informațiilor cu aspect general privind instrumentarul chirurgical. Studiul bibliografic se continuă în Capitolul 2 în care se prezintă succint metodele de depunere și respectiv stadiul actual al cercetărilor în domeniul acoperirilor. În Capitolul 3 se evidențiază contribuțiile personale în ceea ce privește alegerea materialelor pentru substraturi precum și ale rețetelor și parametrilor de depunere pentru acoperiri. Rezultatele experimentale în ceea ce privește calitatea acoperirilor și caracterizarea structurală a acestora sunt prezentate în Capitolul 4. În capitolele următoare sunt prezentate rezultatele experimentale în ceea ce privește proprietățile funcționale, respectiv rezistența la coroziune și efectul sterilizării asupra proprietăților de suprafață (Capitolul 5) și de biocompatibilitate (Capitolul 6) ale acoperirilor. Capitolul 7 încheie lucrarea printr-o serie de concluzii de mare interes pentru știința aplicată în domeniul depunerilor pe repere de instrumentar medical.

Mulțumesc în mod deosebit conducătorului științific, domnului Prof. Univ. Dr. Ing. Rami Șaban, pentru competența și permanenta îndrumare științifică, pentru sprijinul real acordat pe întreaga perioadă de desfășurare a doctoratului și a elaborării tezei de doctorat.

Mulțumesc domnilor Dr.Fiz. Viorel Braic (INOE 2000 Măgurele) și Prof.Dr.Ing. Corneliu Munteanu (Universitatea Tehnică "Gh. Asachi" Iași) pentru oferirea posibilității de a sintetiza acoperirile ceramice necesare bunei desfășurări a planului de cercetare al tezei. Le sunt recunoscător atât pentru încrederea acordată cât și pentru implicarea în procesul de valorificare a rezultatelor cercetării, prin susținerea și publicarea acestora în diverse reviste de specialitate atât din țară cât și din străinătate.

Doresc să adresez mulțumirile cuvenite Facultății de Știința și Ingineria Materialelor și în special colectivului din departamentul de Știința Materialelor, Metalurgie Fizică, celor care, direct sau indirect, prin determinările efectuate și sugestiile oferite, au contribuit la șlefuirea acestui demers științific și m-au susținut în finalizarea lui.

Nu în ultimul rând, mulțumesc familiei mele care m-a susținut necondiționat pe întreaga durată a activității mele de cercetare.

București, Noiembrie 2013

Introducere

Instrumentarul medical utilizat în chirurgie este foarte divers, existând numeroase tipuri și forme de obiecte destinate îndeplinirii unor anume manevre sau operațiuni chirurgicale. Instrumentele chirurgicale se fabrică din biomateriale metalice, cu o bună rezistență mecanică, care să permită curățirea perfectă și sterilizarea lor repetată. În afară de aceste calități ele trebuie să fie ușoare, simple și manevrabile fără dificultate – într-un cuvânt ergonomice. Oțelurile inoxidabile, titanul și aliajele sale sunt utilizate cu precădere la execuția reperelor de instrumentar medical [4]. De asemenea se acordă atenție finisării și prelucrării suprafețelor – muchii rotunjite pentru a nu leza țesuturile, îmbinări perfect realizate pentru a nu permite infiltrarea materialelor biologice. Inconvenientul major al reperelor de instrumentar medical constă în faptul că, după un număr de curățiri și sterilizări repetate, pot să apară defecte de material sau deteriorări ale suprafeței acestuia ce pot conduce la reacții adverse sau alergii ale pacienților, și în final la scăderea duratei de utilizare în condiții optime a reperelor de instrumentar medical.

În această lucrare ne-am propus ca obiectiv principal îmbunătățirea proprietăților funcționale ale reperelor de instrumentar chirurgical executate din materiale metalice prin depuneri de straturi subțiri utilizând diferite metode de depunere, respectiv depuneri de straturi prin metoda de depunere cu arc catodic în atmosferă reactivă și depuneri de straturi prin metoda de depunere în jet de plasmă, modificând astfel caracteristicile de suprafață și proprietățile funcționale ale reperelor de instrumentar chirurgical.

Teza de doctorat este structurată în șapte capitole, din care primele două capitole cuprind un studiu bibliografic necesar interpretării rezultatelor experimentale originale prezentate detaliat în următoarele capitole (capitolele 3-6); în capitolul 7 sunt prezentate concluziile și contribuțiile personale.

Capitolul 1 conține informații cu aspect general privind instrumentarul chirurgical, materialele metalice utilizate în fabricarea reperelor de instrumentar medical, condiții de lucru, solicitări și aspecte specifice referitoare la utilizarea clinică și întreținerea practică a instrumentarului medical. Studiul bibliografic a continuat în **Capitolul 2** în care au fost prezentate succinct metodele de depunere și respectiv stadiul actual al cunoștințelor în domeniul acoperirilor. Sunt prezentate în detaliu rezultatele unor cercetări cu privire la depunerile de straturi prin metode PVD, CVD și prin pulverizare termică. În **Capitolul 3** se evidențiază contribuțiile personale în ceea ce privește selectarea substraturilor, alegerea materialelor pentru depuneri, precum și ale rețetelor și parametrilor de depunere pentru acoperirile efective. S-au realizat depuneri de straturi prin metoda de depunere cu arc catodic în atmosferă reactivă (monostrat ZrCN și multistrat Zr/ZrCN) și depuneri de straturi prin metoda de depunere în jet de plasmă (YSZ-zirconie stabilizată cu oxid de

ytriu și TiO₂). Rezultatele experimentale în ceea ce privește calitatea acoperirilor și caracterizarea structurală a acestora sunt prezentate în **Capitolul 4**. În capitolele următoare sunt prezentate rezultatele experimentale în ceea ce privește proprietățile funcționale, respectiv rezistența la coroziune și efectul sterilizării asupra proprietăților de suprafață (**Capitolul 5**), și de biocompatibilitate (**Capitolul 6**) ale acoperirilor obținute experimental. **Capitolul 7** (“Concluzii și contribuții personale”) reprezintă sinteza întregii activități desfășurate de doctorand atât pe parcursul programului de pregătire cât și în timpul realizării tezei.

Ansamblul studiilor efectuate ne permite să conchidem că acoperirea unor repere de instrumentar chirurgical executate din oțel inoxidabil austenitic tip 316L cu straturi de tip ZrCN, prin metoda de depunere cu arc catodic în atmosferă reactivă, poate conduce la proprietăți funcționale îmbunătățite și o durată de funcționare mai mare a reperelor de instrumentar chirurgical în condițiile de întreținere și sterilizare existente în spitalele și clinicile din România.

CAPITOLUL 1.

INTRODUCERE ÎN INSTRUMENTARUL MEDICAL

Instrumentarul medical utilizat în chirurgie este foarte divers, existând numeroase tipuri și forme de obiecte destinate îndeplinirii unor anume manevre sau operațiuni chirurgicale [1, 2, 3]. Instrumentarul chirurgical cu care sunt dotate sălile de operații este denumit comun, fiind completat cu o serie de alte instrumente denumite speciale, destinate intervențiilor pe anumite sisteme, organe sau regiuni și care sunt văzute, studiate și folosite de obicei în timpul stagiului la specialitățile chirurgicale respective: neurochirurgie, ortopedie, chirurgie cardiacă etc.

Instrumentele chirurgicale se fabrică din biomateriale metalice, cu o bună rezistență mecanică, care să permită curățirea perfectă și sterilizarea lor repetată. În afară de aceste calități ele trebuie să fie ușoare, simple și manevrabile fără dificultate – într-un cuvânt ergonomice. Oțelurile inoxidabile, titanul și aliajele sale sunt utilizate cu precădere la execuția reperelor de instrumentar medical [4]. De asemenea se acordă atenție finisării și prelucrării suprafețelor – muchii rotunjite pentru a nu leza țesuturile, îmbinări perfect realizate pentru a nu permite infiltrarea materialelor biologice. Inconvenientul major al reperelor de instrumentar medical constă în faptul că, după un număr de curățiri și sterilizări repetate, pot să apară defecte de material sau deteriorări ale suprafeței acestuia ce pot conduce la reacții adverse sau alergii ale pacienților, și în final la scăderea duratei de utilizare în condiții optime a reperelor de instrumentar medical [1, 5, 6].

Cuprinzând o gamă foarte largă, instrumentarul chirurgical este greu de clasificat după criterii stabile. De obicei, clasificarea instrumentelor cele mai utilizate în chirurgie, se face în funcție de întrebuințarea lor după cum urmează [1, 2]: (1) instrumente pentru tăiat/secționat țesuturile; (2) instrumente pentru hemostază; (3) instrumente de prindere și prezentare a țesuturilor;

(4) depărtătoare; (5) instrumente pentru sutura țesuturilor; (6) instrumente speciale; (7) instrumente diverse.

Cele mai utilizate biomateriale metalice pentru realizarea instrumentarului medical sunt oțelurile inoxidabile și aliajele de titan [10, 11].

Oțelurile inoxidabile sunt o clasă de materiale metalice care prezintă în mare parte proprietățile impuse materialelor ce sunt utilizate în mediul corpului uman: stabilitate chimică, termică și mecanică în condițiile deosebite ale mediului uman, biocompatibilitate. Convențional, denumirea de oțeluri este dată aliajelor Fe-C, cu un conținut de carbon sub 1,7%. Oțelurile inoxidabile sunt acele oțeluri care conțin cel puțin 12% Cr și au o participare sub 0,1% C, având și alte elemente de aliere: Ni, Mo, Ti, alte elemente. Sub denumirea de oțel inoxidabil nu se înțelege o singură marcă de oțel bine definită, ci o mare varietate de mărci de oțel ce au compoziții chimice foarte variate. Proprietatea caracteristică oțelurilor inoxidabile este buna rezistență la coroziune, datorită fenomenului de *pasivare*, care asigură formarea la suprafața produselor din oțel inoxidabil a unui strat protector aderent, continuu și stabil în timp, de regulă, în multe medii [4, 12, 13].

Aliajele de titan sunt utilizate și ele la execuția pieselor de instrumentar medical. Pentru ca prin aliere să se obțină rezultatele scontate, metalul de bază (titanul) trebuie supus în prealabil unor operații de purificare, de micșorare a concentrațiilor elementelor impurificatoare, și să se obțină astfel anumite proprietăți cerute de utilizarea rațională și eficientă a aliajelor de titan. Principalele elemente impurificatoare în titan sunt: O, N, C, H, Fe, Si. Principalul element de aliere în aliajele industriale de titan este aluminiul, el fiind prezent în aproape toate aliajele de titan pentru că este accesibil și economic. Următoarele două elemente de aliere importante sunt V și Mo. Sistemul Ti-Al-V stă la baza multor aliaje de înaltă rezistență, iar sistemul Ti-Al-Mo stă la baza unor aliaje refractare. Multe aliaje moderne de titan sunt cuaternare, ca Ti-Al-V-Mo. Alte elemente de aliere în titan sunt: Cr, Mn, Fe, Cu, Sn, Zr, W; rareori se utilizează Nb și Ta; și mai rar se folosesc Ga, Sb, Bi.

În practica zilnică, o mulțime de repere de instrumentar medical suferă modificări de suprafață datorate întreținerii curente, respectiv a impactului de natură chimică, mecanică sau fizică [23, 24, 53]. În continuare vom prezenta o serie de exemple frecvent întâlnite în practica clinică, care se produc în cazul reperelor de instrumentar medical executate din materiale metalice [28, 54].

Acestea pot fi grupate în două mari categorii:

- Fenomene de depunere: Depuneri și reziduuri organice; Depuneri și pete datorate calcarului; Depuneri de silicați și alți compuși minerali; Depuneri și înnegriri.
- Fenomene de coroziune: Coroziunea în puncte (pitting); Coroziunea în crevasă; Coroziunea sub tensiune.

Depunerile și reziduurile organice pot apărea datorită prezenței urmelor de sânge, proteine și reziduuri de medicamente. Durata de viață a reperelor de instrumentar medical este scăzută în general datorită modificării proprietăților de suprafață ale instrumentelor metalice în urma întreținerii defectuoase de către personalul medical care efectuează operațiile de decontaminare și sterilizare (acestea neavând cunoștințe de știința materialelor), a utilizării improprii a reactivilor chimici sau a unei calități scăzute a apei utilizate în procesele de decontaminare. Ca urmare a acestor modificări de suprafață ale reperelor de instrumentar metalic, pot apărea cazuri grave de infecții și reacții alergice ale pacienților, în condițiile în care majoritatea acestor instrumente intră în contact cu țesuturile umane. Soluțiile identificate pentru îmbunătățirea acestor proprietăți de suprafață ale reperelor de instrumentar chirurgical executate din materiale metalice constau în depuneri de straturi protectoare.

CAPITOLUL 2.

STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR ÎN DOMENIUL INGINERIEI SUPRAFETELOR

Termenul ingineria suprafețelor a fost definit ca fiind un domeniu de cercetare care cuprinde acele tehnici și procese utilizate să inducă, să modifice și să îmbunătățească performanța suprafețelor în ceea ce privește proprietățile funcționale, cum ar fi: uzura, frecarea, rezistența la oboseală, coroziunea și biocompatibilitatea (în cazul aplicațiilor medicale) [56, 57]. Clasificarea propusă de Holmberg și Matthews (figura 23) pentru tehnicile de modificare a suprafețelor prin depuneri are la bază divizarea proceselor care au loc pe grupe diferite (gazoase, soluție, topite și semi-topite), în funcție de starea fazei de depunere [64]. Tehnicile de modificare a suprafeței sunt utilizate pentru a îmbunătăți performanțele materialului de substrat prin intermediul unor modificări în zona din apropierea suprafeței.

Tehnicile de depunere din stare de vapori sunt clasificate în general în două categorii: depunere chimică din stare de vapori (CVD) și depunere fizică din stare de vapori (PVD).

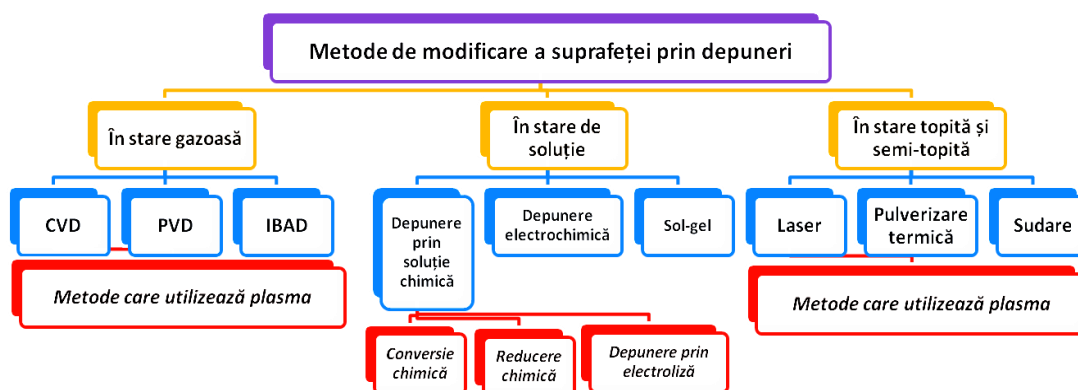


Figura 23. Clasificarea generală a tehnicilor de acoperire utilizate în ingineria suprafeței [64]

Depunerea fizică din stare de vapori (PVD) include tehnici simple cu fascicul atomic/ionic. Sunt disponibile o gamă largă de tehnici, în cadrul cărora obiectivul fundamental este acela de a atrage ionii metalici la suprafața piesei de lucru sub influența unei tensiuni electrice la care este supus substratul și în prezența unui gaz reactiv în condiții de vid parțial [72]. În multe cazuri, procesul implică generarea și acțiunea unei plasme. Faza de vapori este creată prin patru tipuri principale de procese. Acestea sunt: evaporarea, pulverizarea, placarea ionică și placarea ionică reactivă [59]. Pentru PVD, este dificil de obținut un strat uniform pe componente cu zone adâncite. Ajustând locația sursei sau folosind un echipament cu surse multiple, în combinație cu rotirea probei este posibilă formarea de depuneri uniforme pe geometrii complexe. Cu toate acestea, nu se pot obține cu ușurință straturi uniforme, conforme, comparabile cu cele depuse prin CVD. Temperaturile de depunere se încadrează între temperatura ambiantă până la 450°C, semnificativ mai mici decât cele pentru CVD și ca urmare, este adecvată materialelor care prezintă substraturi sensibile la temperatură. Dintre principalele procese de acoperire comerciale disponibile, straturile de nitrură de titan (TiN) obținute prin PVD asistată de plasmă reprezintă unele dintre cele mai frecvent utilizate straturi [73]. Activarea plasmei este realizată pentru a energiza suplimentar faza de vapori și pentru a optimiza densitatea filmului. În general, procesele CVD față de procesele PVD oferă avantajul unei bune conformități, în timp ce procesele PVD oferă rate de depunere mai mari decât cele ale proceselor CVD [70]. Compoziția chimică a stratului, precum și morfologia acestora pot fi controlate și ajustate în ambele procese. Temperatura maximă de depunere acceptabilă reprezintă un alt criteriu de selecție dintre cele două procese. Pulverizarea termică este formată dintr-un grup de procese de realizare a straturilor subțiri, în care pulberi fine, metalice sau nemetalice, sunt depuse în stare topită sau semi-topită pentru a forma un strat de acoperiri cu proprietăți impuse de către domeniul de utilizare.

Procedeele permite depunerea oricărui tip de pulbere, cu condiția ca acesta să poată fi topit sau să devină plastic pe durata procesului de pulverizare [129]. Acoperirea se formează în momentul în care milioanele de particule pulverizate sunt depuse în straturi succesive. O trăsătură comună tuturor tipurilor de acoperiri obținute prin pulverizare termică este dată de structura lenticulară sau lamelară a grăunților stratului obținut ca rezultat al solidificării rapide a particulelor de pulberi aplatizate ca urmare a energiei mari de impact cu substratul de depunere aflat la temperatură mult mai mică. Pe baza experienței clinice au fost selectate două repere de instrumentar uzuale, executate din biomateriale metalice de tipul oțelurilor inoxidabile austenitice 316L, fiind considerate a fi expuse unei rate mai mari de degradare și deteriorare a suprafeței, cu implicații majore în practica chirurgicală, respectiv o pensă și un blefarostat.

În conformitate cu studiul de literatură efectuat și cazurile întâlnite în practica clinică, am selectat acoperirile candidate, respectiv două clase de materiale utilizabile pentru acoperirea reperelor de instrumentar selectate, fiecare dintre acestea depuse printr-o metodă specifică: biomateriale ceramice dure (TiO_2 și YSZ – zirconie stabilizată cu oxid de ytriu) depuse prin metoda de depunere în jet de plasmă, respectiv carbonitru de zirconiu depuse prin metoda de depunere cu arc catodic. Combinând procesul de selecție și abordarea acoperirilor comparative propuse a fi realizate și testate experimental, considerăm că va fi realizată o selecție optimă a unei acoperiri pentru reперele de instrumentar medical selectate de către noi care să îndeplinească cerințele impuse (creșterea duratei de viață a instrumentarului medical și reducerea riscului de reacții alergice sau a infecțiilor în practica chirurgicală datorită instrumentarului chirurgical). În figura 43 este prezentat cadrul abordării cercetărilor experimentale propuse pentru prezenta teză de doctorat.

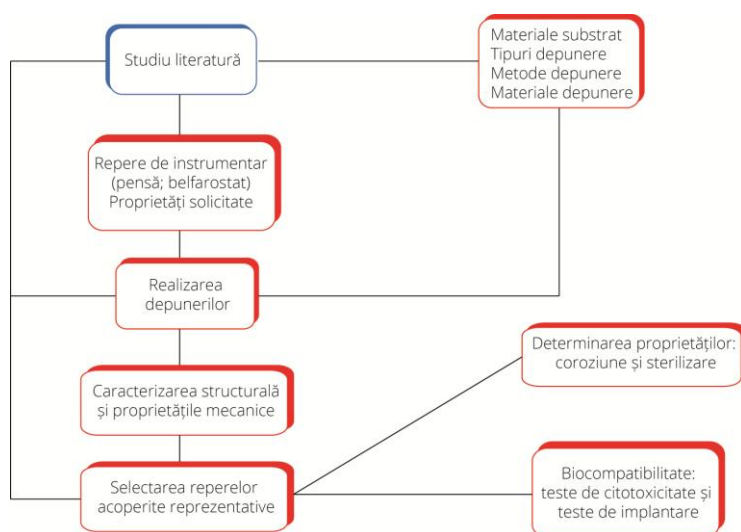


Figura 43. Modul de abordare al cercetărilor experimentale

CAPITOLUL 3.

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND ALEGEREA MATERIALELOR, A TEHNOLOGIILOR ȘI ECHIPAMENTELOR DE DEPUNERE, ȘI REALIZAREA EFECTIVĂ A DEPUNERILOR

3.1. Cercetări experimentale privind obținerea unor depuneri de straturi prin metoda de depunere cu arc catodic în atmosferă reactivă

În cadrul prezentei teme de doctorat, una dintre metodele selectate pentru obținerea unor straturi protectoare pe reперele din oțel inoxidabil austenitic tip 316L și aliaj de titan Ti6Al4V este **depunerea cu arc catodic în atmosferă reactivă**, din categoria metodelor de depunere de straturi subțiri de tip PVD (Physical Vapor Deposition). Aceasta metodă de depunere a fost selectată pentru realizarea straturilor subțiri deoarece este o metodă versatilă, eficientă și cu productivitate mare, având abilitatea de a genera plasmă cu grad de ionizare ridicat, ceea ce este

benefic pentru depunerea straturilor multicomponente dure [141]. Este de remarcat faptul că această tehnologie corespunde actualelor cerințe ecologice de protecție a mediului, deoarece nu implică utilizarea de substanțe chimice toxice și nu generează noxe.

Etapele procesului de depunere sunt prezentate schematic în figura 45.

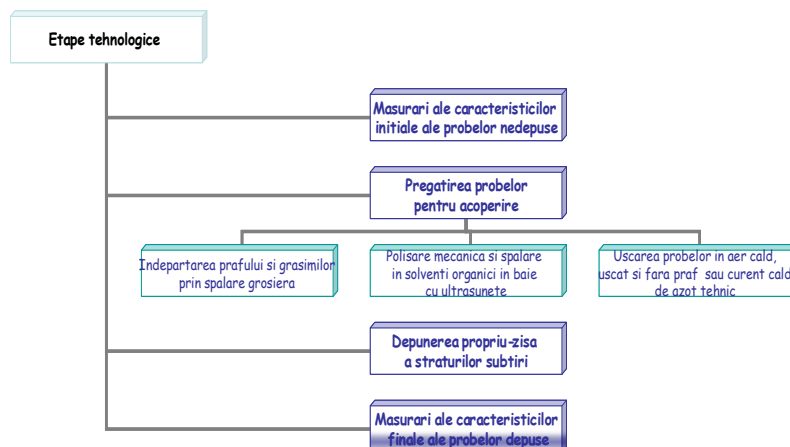


Figura 45. Etapele tehnologice pentru obținerea straturilor subțiri prin metoda depunerii prin evaporare cu arc catodic

Au fost realizate depuneri experimentale de straturi subțiri, în structura mono și multistrat (ZrCN și, respectiv, Zr/ZrCN) pe epruvete din oțel inoxidabil 316L și aliaj Ti6Al4V, având o geometrie circulară. Durata depunerilor a fost astfel aleasă încât grosimea straturilor să fie aproximativ aceeași ($\sim 1 \mu\text{m}$). Astfel, prin metoda de depunere cu arc catodic în atmosferă reactivă, au fost obținute patru tipuri de probe experimentale: (1) monostrat de ZrCN depus pe substrat din 316L (codificată **P1.1**); (2) monostrat de ZrCN depus pe substrat din Ti6Al4V (codificată **P2.1**); (3) multistrat Zr/ZrCN depus pe substrat din 316L (codificată **P1.2**); (4) multistrat Zr/ZrCN depus pe substrat din Ti6Al4V (codificată **P2.2**).

3.2. Cercetări experimentale privind obținerea unor depuneri de straturi prin metoda de depunere în jet de plasmă

Acoperirile prin metoda de pulverizare în jet de plasmă au început să fie din ce în ce mai utilizate în ultimii ani în scopul îmbunătățirii duratei de viață a unor componente care funcționează în medii agresive. Aceste acoperiri sunt foarte utile împotriva mecanismelor uzuale de degradare a suprafețelor, cum ar fi: coroziunea, oxidarea, uzura sau defectele cauzate de supraîncălzire. Pulverizarea în jet de plasmă a fost dezvoltată inițial în scopul realizării depunerilor din materiale ceramice, fiind încă cel mai important procedeu de realizare a acestor straturi.

În cadrul prezentei teze, cercetarea a fost efectuată pe două tipuri de straturi depuse prin pulverizare în jet de plasmă prin utilizarea următoarelor pulberi:

- pulbere de zirconie ZrO_2 stabilizată cu oxid de ytriu (20% procente masice) (denumită în continuare **YSZ**). Straturile obținute din această pulbere au densitate mare, sunt rezistente la oxidare și coroziune la temperatură ridicată, asigurând și o rezistență bună la uzură, la eroziune și un coeficient scăzut de contracție.
- pulbere de dioxid de titan TiO_2 . Straturile obținute ca urmare a utilizării acestei pulberi prezintă rezistență la oxidare la temperaturi de lucru de aproximativ 550 °C, au un comportament bun în medii alcaline sau acide, și prezintă o bună rezistență la uzură.

În Tabelul 16 sunt prezentați parametrii de lucru ai procesului de depunere în jet de plasmă utilizați pentru obținerea straturilor ceramice preparate în cadrul tezei de doctorat.

Tabel 16. Parametrii procesului de acoperire prin pulverizare în jet de plasmă

Parametri de lucru	Pulbere utilizată	
	TiO_2	YSZ
Debitul de Ar (l/min)	46	46
Debitul de H_2 (l/min)	13,5	13,5
Debitul de Ar (gaz purtător) (l/min)	45	45
Tensiunea de lucru (V)	60	60
Intensitatea de lucru (A)	600	600
Distanța de pulverizare (mm)	120	120

Prima etapă parcursă pentru realizarea depunerilor a constat în pregătirea suprafețelor metalice pe care s-a efectuat depunerea. Mai întâi, eșantioanele au fost sablate cu ajutorul unei instalații de sablare folosind ca material abraziv electrocorindon tip F20, iar ulterior acestea au fost curățate în baie cu ultrasunete folosind o soluție degresantă de tricloretilenă. Baia cu ultrasunete model UC-50 este produsă de Sturdy Industrial CoLtd și funcționează la o frecvență de 46 kHz.

Pentru a putea efectua acoperirea, a fost realizat un dispozitiv de prindere potrivit profilului eșantioanelor experimentale, astfel încât acestea să aibă o poziție fixă controlabilă pe durata procesului de pulverizare. Cu ajutorul acestui dispozitiv au fost fixate probele pe masa rotativă, fiind cuplate în loturi de câte trei, astfel încât straturile depuse pe acestea să aibă aceleași caracteristici. Mișcarea pistolului de pulverizare montat pe brațul robotizat a fost comandată cu ajutorul software-ului COSIROP din dotarea echipamentului și a constat în deplasarea cu viteză constantă pe liniile orizontale ale unui câmp dreptunghiular ales astfel încât cele trei discuri să fie acoperite în urma procesului de pulverizare.

Prin metoda de depunere în jet de plasmă au fost obținute patru tipuri de probe: (1) strat depus din pulbere YSZ pe substrat din 316L (codificată P1.3); (2) strat depus din pulbere YSZ pe substrat din Ti6Al4V (codificată P2.3); (3) strat depus din pulbere TiO_2 pe substrat din 316L (codificată P1.4); (4) strat depus din pulbere TiO_2 pe substrat din Ti6Al4V (codificată P2.4).

Eșantioanele experimentale acoperite au fost supuse în continuare unor investigații și caracterizări, pentru a se determina calitatea acoperirilor obținute, caracterizarea structurală a acestora și o parte din proprietățile acestora.

Pulberile utilizate au fost caracterizate preliminar morfologic, compozițional și structural prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), spectroscopie după dispersie de energie (EDS) și prin difracție de raze X (XRD). Micrografiile SEM, prezentate în figurile 59 și 60, au fost realizate cu ajutorul microscopului electronic tip Quanta 200 3D din dotarea laboratorului de microscopie electronică al Universității Tehnice „Gh.Asachi” din Iași.

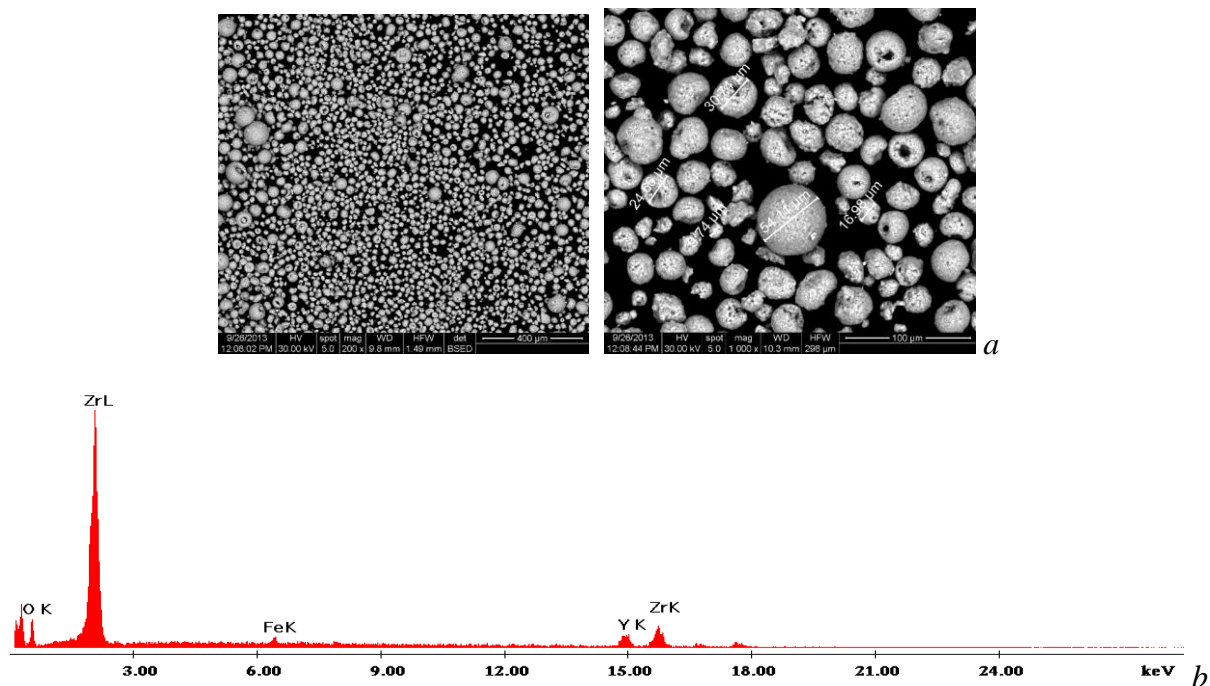


Figura 59. Investigații de microscopie SEM (a) și analiza chimică elementală EDS (b) pentru pulberea ținută de zirconie stabilizată cu oxid de ytriu (YSZ).

Se observă din micrografiile SEM granulația micrometrică a pulberii de YSZ, cu valori situate într-o plajă largă: $\sim 9 - 55 \mu\text{m}$. Totuși, se poate aprecia faptul că majoritatea particulelor care compun pulberea sunt de aproximativ $20 \mu\text{m}$. Spectrul EDS ne arată maximele caracteristice elementelor componente ale pulberii YSZ (Zr, Y, O); prezența unui procent mic de fier se datorează suportului pe care s-a așezat pulberea pentru analiză în interiorul microscopului. Absența altor elemente chimice confirmă puritatea din punct de vedere al compoziției chimice a pulberii utilizate.

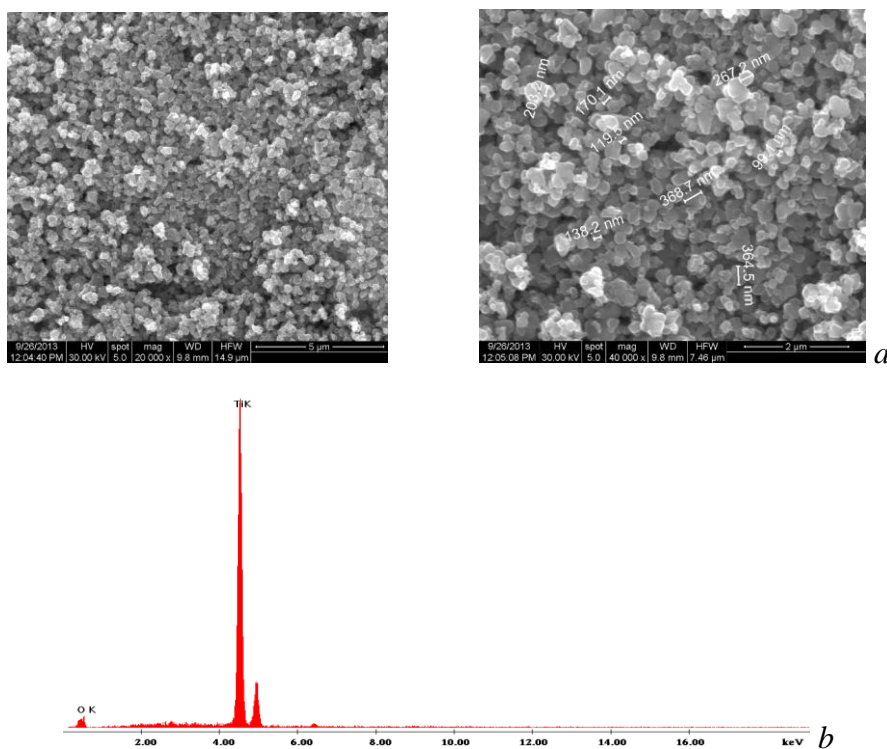


Figura 60. Investigații de microscopie SEM (a) și analiza chimică elementală EDS (b) a pulberii de dioxid de titan (TiO_2).

Se observă din micrografiile SEM o granulație nanometrică a pulberii de TiO_2 variind în plaja 100 – 370 nm. Spectrul EDS confirmă faptul că pulberea de oxid de titan nu prezintă impurități, prin prezenta doar a celor două maxime caracteristice Ti și O.

De asemenea, pulberile ceramice au fost investigate structural cu ajutorul difracției de raze X. Analiza XRD a fost realizată cu ajutorul unui difractometru cu raze X din dotarea laboratorului de Studiul Materialelor, Universitatea Tehnică “Gh. Asachi” din Iași, marca PANalytical X’PERT PRO MRD. Acest echipament permite determinarea fazelor, orientarea cristalitelor și a parametrilor de rețea (indicii Miller) pentru materiale solide și nanopulberi. Rezultatele experimentale obținute sunt prezentate în continuare.

În figura 62 este reprezentată difractograma pulberii de zirconie stabilizată cu oxid de ytriu (YSZ). A fost relevat faptul că pulberea studiată conține majoritar o fază monoclinică de oxid de zirconiu (ZrO_2 , ICDD: 72-6679), însă a fost semnalată și prezența a două alte faze cubice suplimentare de oxid de ytriu și zirconiu: YZrO_3 (ICDD: 89-5593) și $\text{Zr}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.9}$ (ICDD: 82-1246). Liniile intense și subțiri ale fazelor identificate sugerează gradul înalt de cristalizare al pulberii analizate.

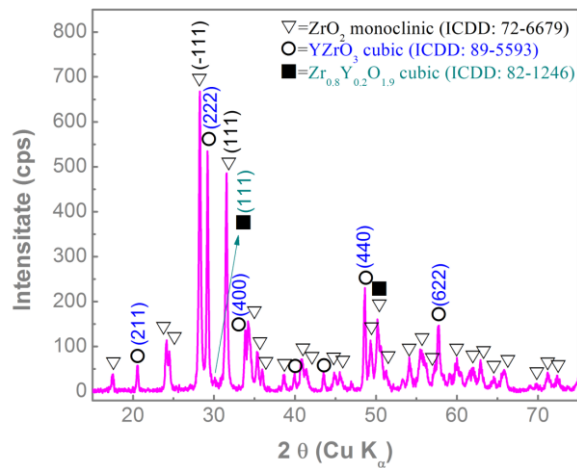


Figura 62. Diagrama de difracție de raze X (XRD) pentru pulberea YSZ

În Figura 63 este reprezentată difractograma pulberii de TiO_2 . S-a observat gradul înalt de cristalinitate al materialului, fiind identificate maximele specifice pentru cele mai cunoscute două faze alotropice ale dioxidului de titan: anatasul (faza majoritară) și rutilul (faza secundară minoritară).

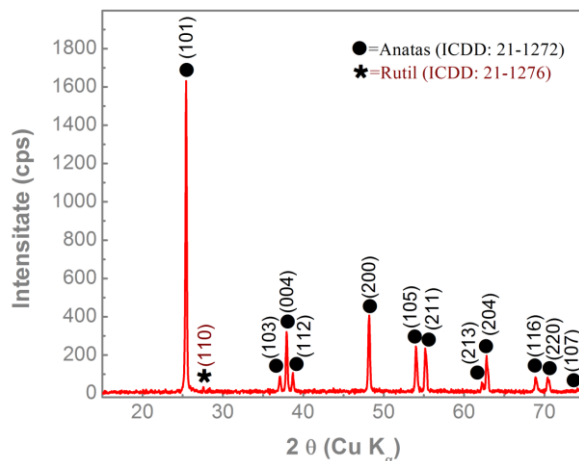


Figura 63. Diagrama de difracție de raze X (XRD) pentru pulberea TiO_2 .

CAPITOLUL 4. REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND CALITATEA ACOPERIRILOR OBTINUTE PRIN DEPUNERE ȘI CARACTERIZAREA ACESTORA

4.1. Investigarea și caracterizarea straturilor de ZrCN și Zr/ZrCN depuse prin metoda de depunere cu arc catodic în atmosferă reactivă

Pentru punerea în evidență a compoziției fazice și texturii straturilor depuse, s-au făcut analize de difracție de raze X, utilizându-se un difractometru de raze X de tipul DRON cu radiație CuK_α . În figura 68 sunt prezentate difractogramele tipice pentru monostratul de ZrCN și multistratul de Zr/ZrCN.

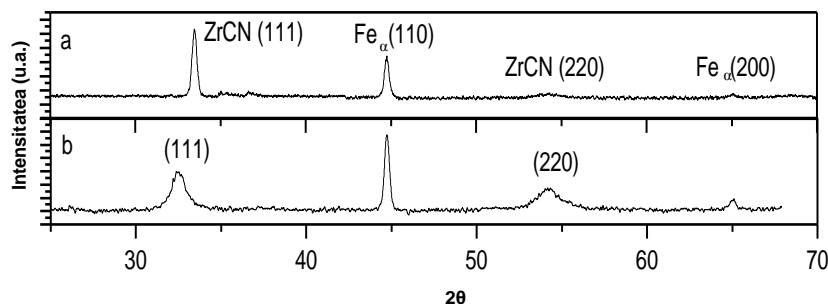


Figura 68. Diagrama de difracție de raze X pentru monostratul de ZrCN (a) și multistrat Zr/ZrCN (b)

În cazul monostratului se observă maximele corespunzătoare fazei ZrCN, cu orientare preferențială (111), rezultat care este în acord cu ceea ce a fost prezentat și în alte lucrări privind straturile în care energia de deformare este predominantă. Așa cum era de așteptat, maximul (111) este localizat la $2\theta = 33.4^\circ$ între poziția fazei ZrN ($2\theta = 33.9^\circ$) și a celei de ZrC (33.0°). Pentru multistratul de Zr/ZrCN se remarcă maxime corespunzătoare reflexiei Bragg pe planele (111) și (220). Comparativ cu monostratul, maximul (111) este mai larg și de slabă intensitate, ceea ce indică o scădere a cristalinității. Se observă, de asemenea, că linia (111) este deplasată spre unghiuri Bragg mai mici, fiind poziționată la $2\theta = 32.5^\circ$ între linia fazei ZrCN ($2\theta = 33.4^\circ$) și a celei de Zr ($2\theta = 32^\circ$), rezultat semnalat în literatură și pentru alte tipuri de multistraturi metal/carbonitrura. Din difractogramele prezentate au fost calculate dimensiunile graunților folosind relația Debye-Sherrer:

$$D = 0,9 \lambda / w \cos \theta$$

unde:

λ este lungimea de undă a radiației X (1,5405Å pentru radiația Cu_{α}),

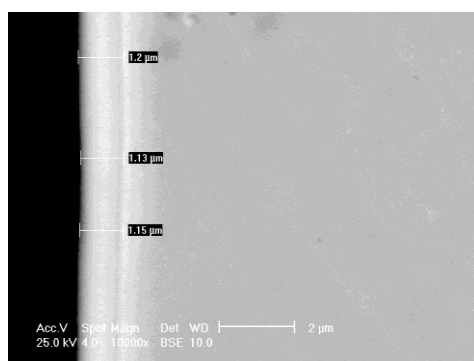
w este largimea liniei la semi-înălțime și θ este unghiul Bragg al liniei investigate.

Pentru monostratul de ZrCN, utilizându-se maximele corespunzătoare planurilor (111) și (220), a rezultat o dimensiune medie a grăunților de aproximativ 19 nm. În cazul multistratului Zr/ZrCN, s-a calculat dimensiunea ca fiind de 25 nm.

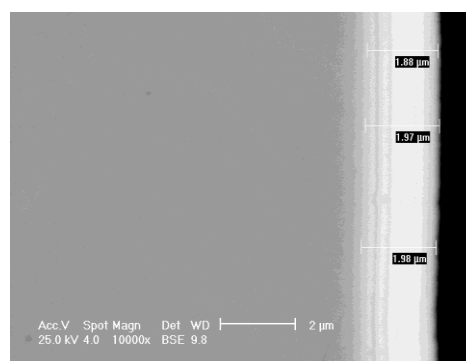
Au fost efectuate determinări de microscopie optică cantitativă și calitativă, în corelație cu determinări de microscopie electronică de baleiaj, pentru caracterizarea acoperirilor biofuncționale efectuate. Determinarea grosimii de strat se poate face fie printr-o examinare la microscopul optic a unei secțiuni transversale realizată prin strat și substrat (fiind deci o metodă distructivă), fie prin metode nedistructive, precum cele bazate pe microscopie electronică de baleiaj. Determinările au fost efectuate în laboratorul de Microscopie Optică Calitativă și Cantitativă din departamentul Știința Materialelor și Metalurgie Fizică, Facultatea Știința și Ingineria Materialelor, Universitatea Politehnică din București. A fost utilizat un microscop optic marca Reihart, model Univar, dotat cu

o cameră foto digitală de 4Mp, conectată la un sistem computerizat de achiziție și analiză digitală a imaginii, model Omnimet. Determinările de microscopie electronică de baleiaj au fost efectuate utilizând un microscop electronic de baleiaj tip Philips tip XL30ESM-TMP având atașat un spectrometru EDS, din departamentul Știința Materialelor și Metalurgie Fizică, Facultatea Știința și Ingineria Materialelor, Universitatea Politehnica din București.

Conform rezultatelor de microscopie optică, se poate aprecia grosimea straturilor obținute (valoare medie): 1,16 μm pentru P1.1 (Monostrat ZrCN / 316L) ; 1,14 μm pentru P2.1 (Monostrat ZrCN / Ti6Al4V) ; 1,80 μm pentru P1.2 (Multistrat Zr/ZrCN / 316L) ; 3,34 μm pentru P2.2. (Multistrat Zr/ZrCN/ Ti6Al4V). Deoarece microscopia optică are unele limitări în determinarea precisă a dimensiunii straturilor foarte subțiri și din dorința de a evidenția clar morfologia multistraturilor depuse, au fost efectuate în continuare determinări de microscopie electronică de baleiaj. Rezultatele sunt prezentate în figurile 84 și 85.

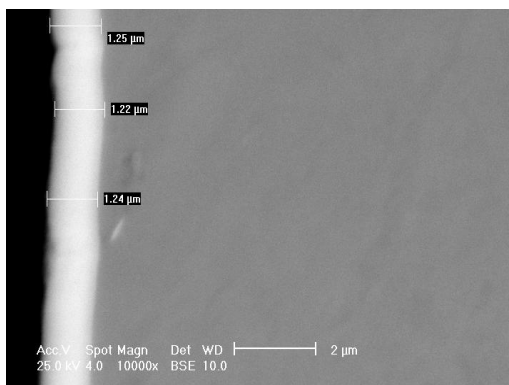


monostrat de ZrCN

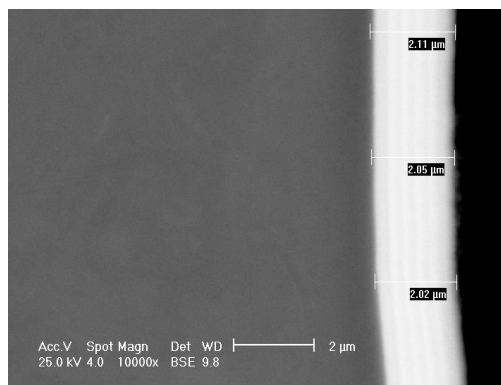


multistrat de Zr/ZrCN

Figura 84. Imagini SEM ale depunerilor obținute prin metoda de depunere cu arc catodic în atmosferă reactivă pe substratul din 316L (în secțiune transversală)



monostrat de ZrCN



multistrat de Zr/ZrCN

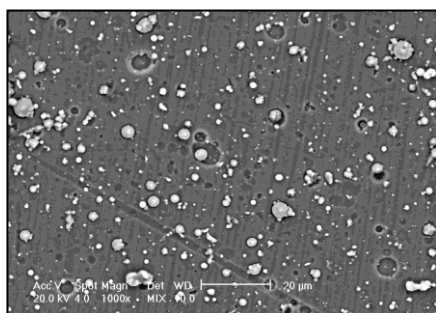
Figura 85. Imagini SEM ale depunerilor obținute prin metoda de depunere cu arc catodic în atmosferă reactivă pe substratul din Ti6Al4V (în secțiune transversală)

Din imaginile obținute se observă omogenitatea multistraturilor depuse. De asemenea, pe baza rezultatelor de microscopie electronică de baleiaj se poate aprecia mult mai precis grosimea straturilor obținute (valoare medie):

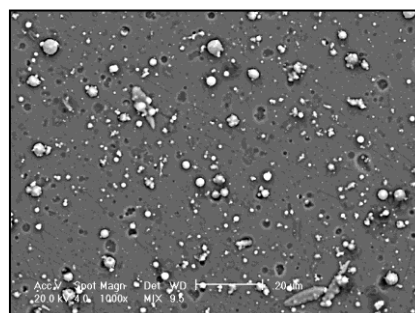
- 1,16 μm pentru P1.1 (Monostrat ZrCN / 316L)
- 1,24 μm pentru P2.1 (Monostrat ZrCN / Ti6Al4V)
- 1,94 μm pentru P1.2 (Multistrat Zr/ZrCN / 316L)
- 2,06 μm pentru P2.2. (Multistrat Zr/ZrCN/ Ti6Al4V)

Pe baza acestor rezultate, se poate spune că materialul metalic utilizat ca substrat nu a influențat în mod direct grosimea de strat în cazul depunerilor obținute prin metoda de depunere cu arc catodic în atmosferă reactivă, acestea fiind de ordinul 1,2 μm pentru monostrat și de 2 μm pentru multistrat.

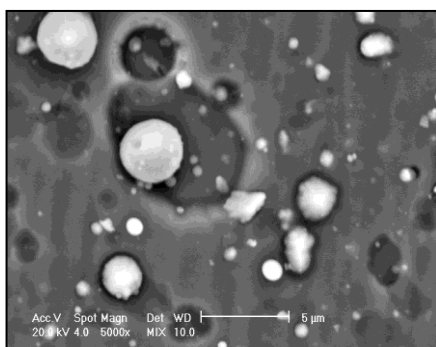
De asemenea, au fost efectuate determinări de microscopie electronică de baleiaj pentru evidențierea morfologiei suprafeței depunerilor (figura 88).



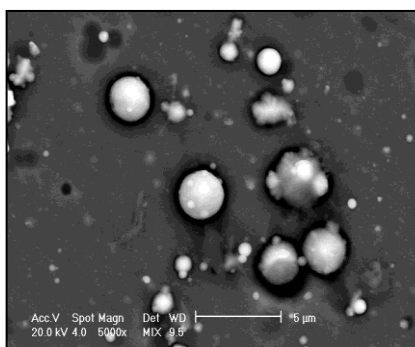
monostrat de ZrCN depus pe oțel 316L



monostrat de ZrCN depus pe Ti6Al4V



multistrat Zr/ZrCN depus pe oțel 316L



multistrat Zr/ZrCN depus pe Ti6Al4V

Figura 88. Micrografii SEM ale suprafeței depunerilor obținute prin metoda de depunere cu arc catodic în atmosferă reactivă

4.2. Investigarea și caracterizarea straturilor de YSZ și TiO₂ depuse prin metoda de depunere în jet de plasmă

Grosimea de strat a fost determinată prin analize de microscopie electronică de baleiaj, în secțiune transversală, utilizând un microscop electronic de baleiaj tip Philips XL30ESM-TMP având atașat un spectrometru EDS, din departamentul Știința Materialelor și Metalurgie Fizică, Facultatea Știința și Ingineria Materialelor, Universitatea Politehnica din București. Se poate remarca faptul că și în acest caz, compoziția chimică a substratului nu afectează grosimea de strat. Un aspect important este acela că grosimile de strat obținute la straturile depuse prin pulverizare în

plasmă (de ordinul 14 μm pentru acoperirile cu YSZ și 8 μm pentru acoperirile cu TiO_2) sunt mult mai mari raportat la straturile depuse prin metoda de depunere cu arc catodic în atmosferă reactivă (de ordinul 1,2 μm pentru monostrat ZrCN și de 2 μm pentru multistrat Zr/ZrCN). Acoperirile obținute prin metoda de depunere în jet de plasmă au fost și ele supuse investigațiilor de microscopie electronică de baleiaj SEM, analizelor compoziționale EDS și investigațiilor structurale de difracție de raze X. Pentru conformitate, au fost utilizate aceleași echipamente de caracterizare utilizate și în cazul pulberilor inițiale.

Proba P1.3: YSZ/316L. Micrografiile SEM (Fig. 93) au indicat depuneri cvasi-uniforme de oxid de zirconiu. La mărituri mari au fost identificate atât o serie de microfisuri de contracție ale depunerii, cât și prezența unor pori având diametre situate în plaja 1–4 μm .

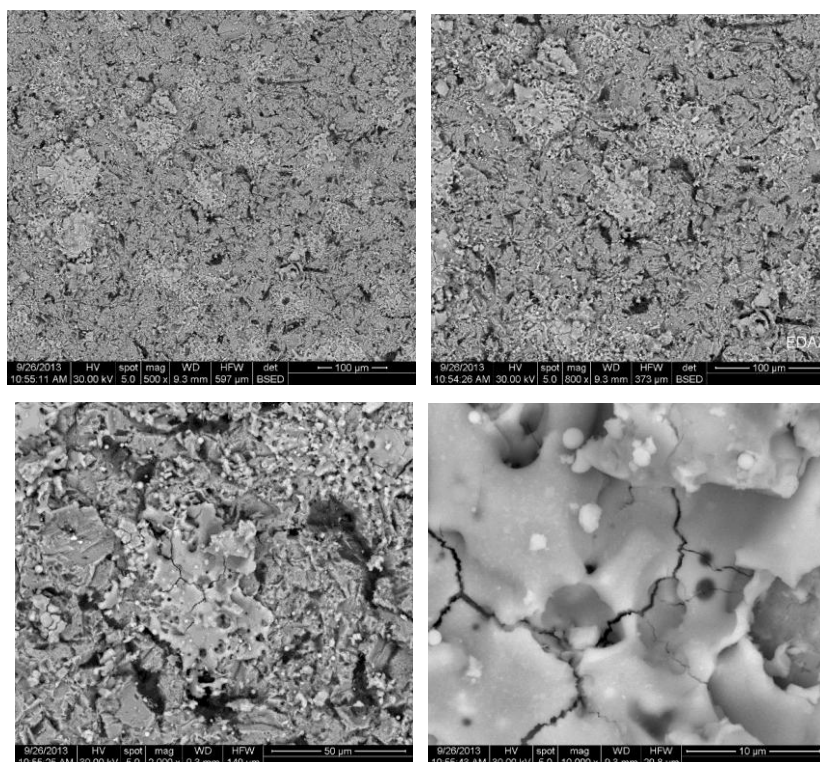


Figura 93. Micrografii SEM ale stratului de YSZ depus pe substrat de oțel 316L

Microfisurile apar doar în zonele acoperirii YSZ unde sunt prezente neuniformități morfologice generate de particule cu aspect împrăscat (deci care au ajuns la substrat cu energie mare), ca rezultat a unei interacții explozive cu substratul. Astfel se generează tensiuni mecanice și termice mari în film. Aceste fenomene nedorite sunt stimulate și de diferența coeficienților de dilatare termică pentru cele două materiale ($\text{CTE}_{\text{otel } 316\text{L}} \approx 16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$; $\text{CTE}_{\text{YSZ}} \approx 10-11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$). Apariția porilor este un fenomen tipic metodei de acoperire prin depunere în jet de plasmă, și este datorată în principal contactului imperfect al materiei topite ajunse pe substrat, și energiei de suprafață diferite a unor zone de materie având temperaturi diferite, ajunse pe substrat la momente diferite.

Analiza EDS a confirmat prezența elementelor chimice constitutive ale filmului depus. Maximele corespunzătoare elementelor substratului (Fe, Cr) sunt însă cele dominante, din cauza porozității și/sau prezenței microfisurilor. În suportul acestei ipoteze vine și identificarea semnalelor corespunzătoare siliciului, determinate de prezența unor particule implantate în suprafața substraturilor în urma proceselor de șlefuire mecanică a acestora cu discuri abrazive de carbură de siliciu (SiC). Masurătorile de difracție de raze X (Figura 95) au indicat faptul că filmul de YSZ are o structură monofazică de zirconie cubică (ICDD: 89-9069). Utilizând ecuația Scherrer [142] pentru maximul de difracție (111) a fost estimată o dimensiune de cristalit de ~52 nm. Analizele XRD au reliefat și semnale puternice ale substratului de oțel 316L, în acord cu rezultatele EDS prezentate mai sus.

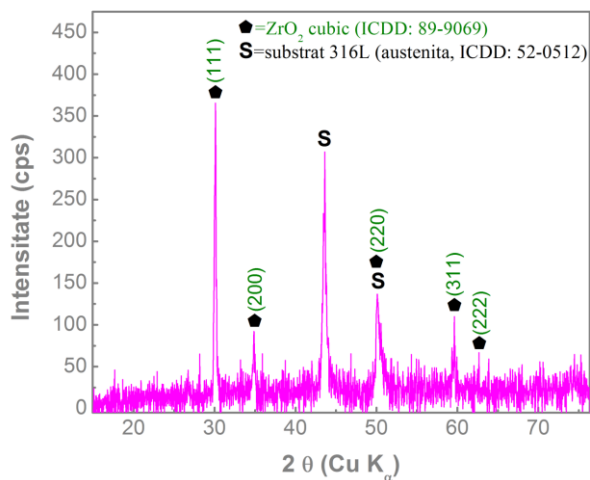
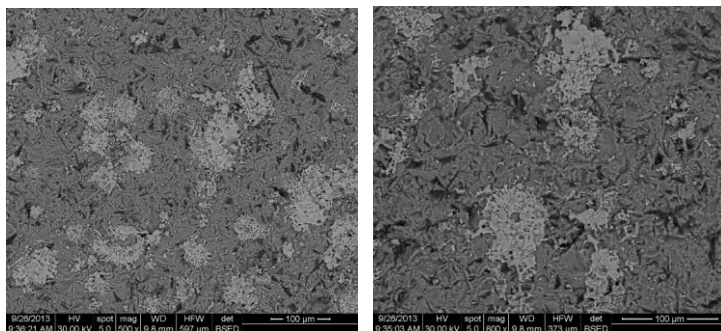


Figura 95. Diagrama de difracție de raze X a stratului de YSZ depus pe substrat de oțel 316L.

Proba P2.3: YSZ/Ti6Al4V

Și în cazul acoperirilor YSZ depuse pe substrat Ti6Al4V, imaginile SEM (Figura 96) au relevat aceleași particularități morfologice ca și în cazul probelor P1.3. Se poate spune că rezultatele obținute sugerează necesitatea efectuării pe viitor a unor reoptimizări ale procesului de depunere pentru obținerea unor filme omogene fără microfisuri și porozități. Prin analizele EDS s-a detectat, și în acest caz, pe lângă elementele constitutive ale filmului YSZ (Zr, Y, O), și semnale puternice ale substratului de depunere (Ti, Al, V). Așa cum a fost menționat mai sus, prezența Si este cauzată de procesele de șlefuire mecanică a substratului realizată premergător depunerii filmelor.



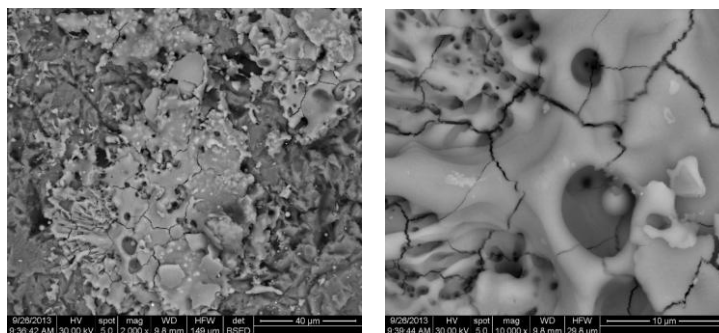


Figura 96. Micrografii SEM ale stratului de YSZ depus pe substrat Ti6Al4V

În Figura 98 este prezentată difractograma filmului de zirconie depus pe substrat din aliaj de titan tip Ti6Al4V.

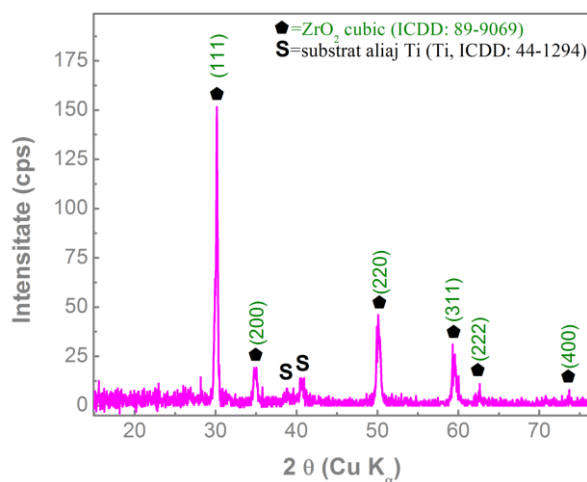
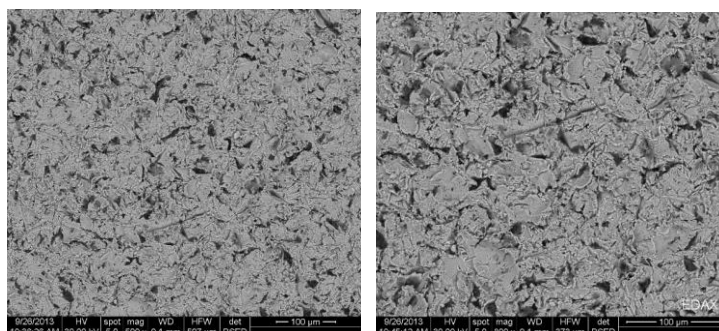


Figura 98. Diagrama de difracție de raze X a stratului de YSZ depus pe substrat Ti6Al4V

Și în acest caz a fost relevată structura monofazică a stratului depus, constând din aceeași fază de zirconie cubică (ICDD: 89-9069), identificată în cazul filmelor depuse pe substrat de oțel 316L. Utilizând ecuația Scherrer [142] pentru maximul de difracție (111) a fost estimată o dimensiune de cristalit de ~50 nm. Se demonstrează astfel buna reproductibilitate chimică a procesului de depunere. De asemenea este remarcabil că plecând dintr-o țintă multi-fazică (faze de zirconie monoclinică și cubică), prin procesele fizice specific metodei de depunere plasma spray, a fost posibilă obținerea unui film monofazic, compus dintr-o fază stabilă de zirconie cubică.

Proba P1.4: TiO₂/316L. Imaginile SEM (Fig. 99) au indicat în cazul probelor P1.4 acoperirea uniformă a substraturilor de oțel 316L cu filme groase și rugoase de TiO₂.



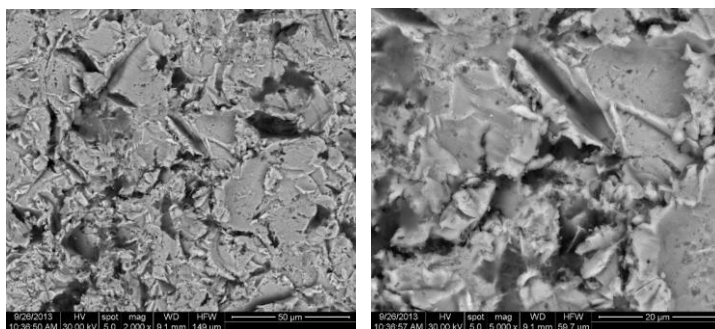


Figura 99. Micrografii SEM ale stratului de TiO_2 depus pe substrat de oțel 316L

Analizele EDS au confirmat puritatea excelentă a filmului depus, nefiind detectate impurități cationice. Semnalele mult mai puternice provenite de la elementele chimice din componența substratului (Fe, Cr) sugerează un grad de porozitate ridicat al filmului depus. În plus, și grosimea filmelor TiO_2 ($\sim 8 \mu m$) este la limita de penetrare a fasciculului de electroni de energie înaltă (20 keV). Rezultatele XRD (Fig. 101) au evidențiat prezența unui film de TiO_2 -rutil slab cristalizat (nanoscristalin) (ICDD: 80-501).

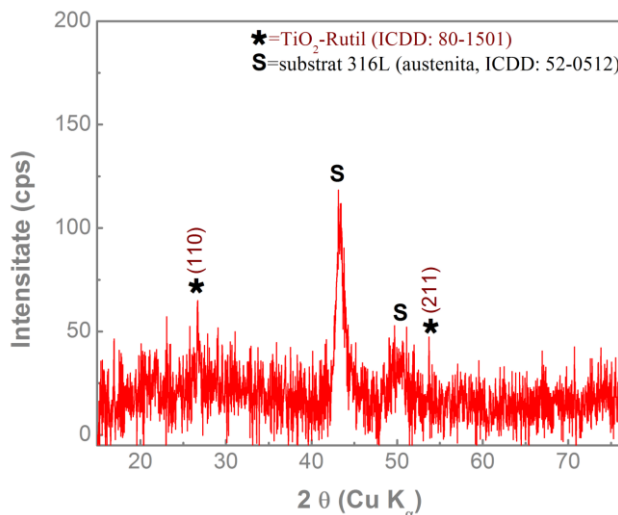


Figura 101. Diagrama de difracție de raze X a stratului de TiO_2 depus pe substrat de oțel 316L

Utilizând ecuația Scherrer [142] pentru maximul de difracție (110) a fost estimată o dimensiune de cristalit de $\sim 15-20$ nm. Maximele dominate ale difractogramei aparțin unei faze de tip austenită (ICDD: 52-0512), specifică substratului din oțel 316 L.

Proba P2.4: $TiO_2/Ti6Al4V$. În cazul probelor din $Ti6Al4V$ acoperite cu TiO_2 , imaginile SEM (Fig. 102) au evidențiat faptul că au o morfologie relativ uniformă, fiind însă observată în acest caz atât prezența particulelor împrăștiate (și inerent a microfisurilor în aceste regiuni) cât și a unor zone cu particule netopite.

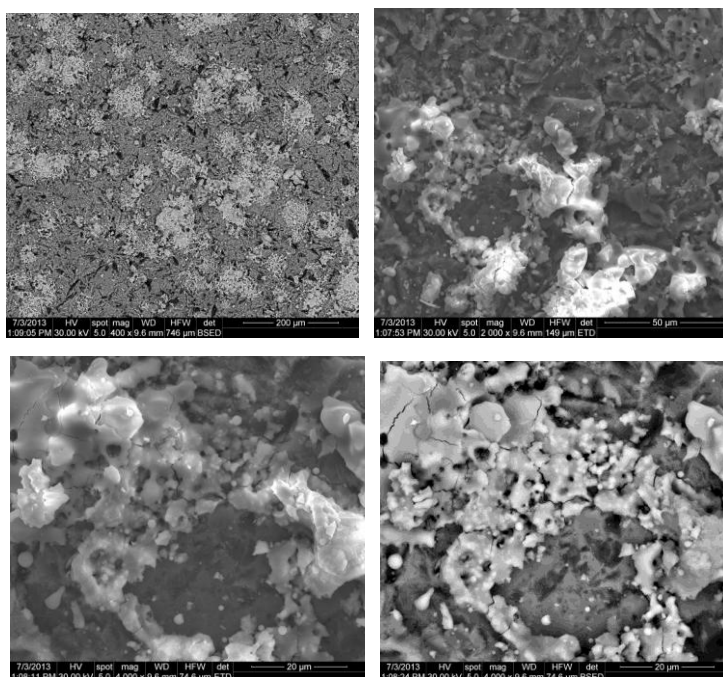


Figura 102. Micrografii SEM ale stratului de TiO_2 depus pe substrat de $Ti6Al4V$

În acest caz a fost dificilă identificarea semnalelor filmului prin analize EDS datorită coincidenței chimice, respectiv datorită faptului că elementul constitutiv majoritar atât pentru filmul depus cât și pentru substrat este titanul. Rezultatele difracției de raze X asupra stratului de TiO_2 depus pe substrat de $Ti6Al4V$ sunt prezentate în Figura 104.

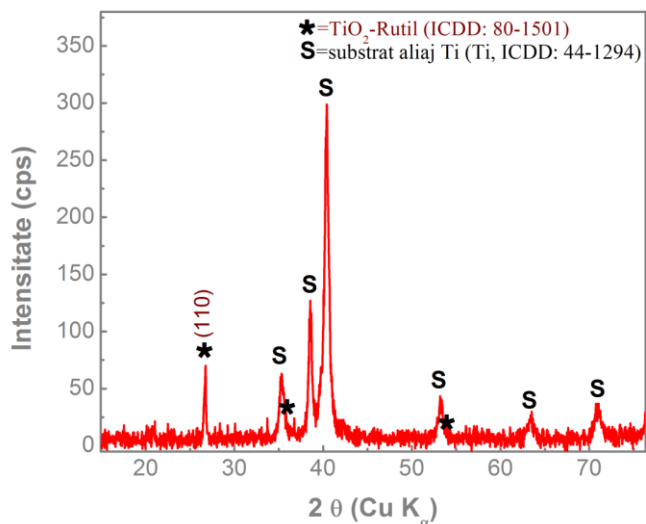


Figura 104. Diagrama de difracție de raze X a stratului de TiO_2 depus pe substrat de $Ti6Al4V$

Și în cazul utilizării acestor tipuri de substraturi ($Ti6Al4V$), filmul este compus din aceeași fază de TiO_2 -rutil (ICDD: 80-1501), însă cu un grad de cristalinitate net superior. Utilizând ecuația Scherrer [142] pentru maximul de difracție (110) a fost estimată o dimensiune de cristalit de ~45 nm.

CAPITOLUL 5.

REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND PROPRIETĂȚILE DE INTERES ALE ACOPERIRILOR OBTINUTE EXPERIMENTAL

5.1. Rezultate experimentale privind rezistența la coroziune a acoperirilor obținute experimental

Eșantioanele experimentale selectate au fost supuse testelor privind rezistența la coroziune. Rezistența la coroziune a fost determinată prin *tehnica polarizării liniare*, ce presupune trasarea curbelor de polarizare potențiodinamice de la -1 V (vs OC) la +1 V (vs SCE), cu o rată de scanare de 0,5 mV/s. Testele de evaluare a rezistenței la coroziune au fost realizate cu ajutorul unui Potențiostat / Galvanostat (model PARSTAT 4000, produs de Princeton Applied Research), iar curbele potențiodinamice au fost achiziționate cu ajutorul software-ului VersaStudio.

Pentru realizarea testelor s-a utilizat o celulă de coroziune care are în componență un electrod saturat de calomel (SCE) drept electrod de referință, un electrod din platină ca și electrod de înregistrare și electrodul de lucru propriu-zis, care a constat din eşantioanele investigate (respectiv cele patru straturi subțiri și proba martor din oțel inoxidabil 316L). Testul s-a efectuat în soluție perfuzabilă de ser fiziologic (NaCl concentrație 7%), la temperatura camerei ($25\pm 1^\circ\text{C}$), conform standardului ASTM G15-97a.

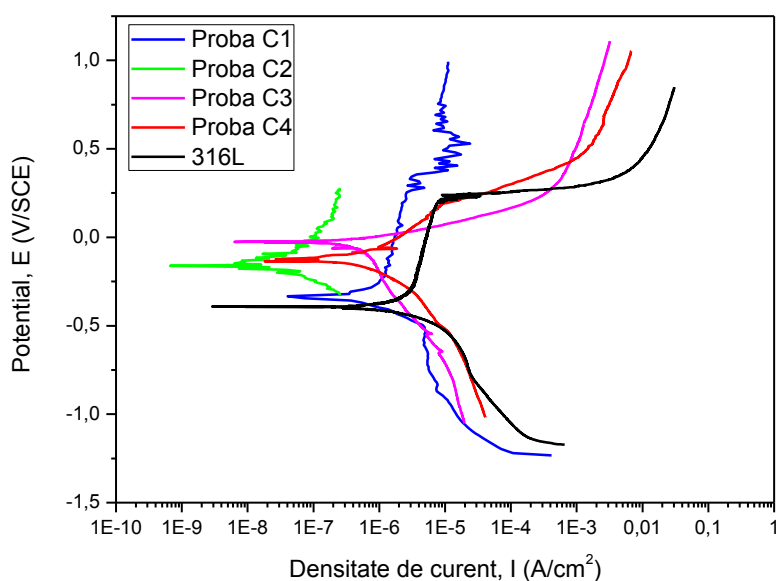


Figura 111. Curbele potențiodinamice ale tuturor straturilor studiate, raportate la eşantionul de 316L utilizat ca substrat pentru depuneri (C1-proba 1.4 - $\text{TiO}_2/316\text{L}$; C2-proba 1.3- $\text{YSZ}/316\text{L}$; C3-proba 1.1- monostrat $\text{ZrCN}/316\text{L}$; C4-proba 1.2- multistrat $\text{Zr}/\text{ZrCN}/316\text{L}$)

Din curbele de polarizare au fost determinați următorii parametri ce caracterizează rezistența la coroziune a probelor investigate: potențialul de coroziune ($E_i=0$); densitatea curentului de coroziune (i_{cor}). În Tabelul 22 sunt prezentați principalii parametri ai procesului de coroziune electrochimică.

Tabelul 22 – Principalii parametri ai procesului de coroziune

Material testat - Codificare	E_{cor} [mV]	i_{cor} [A/cm ²]
TiO ₂ /316L (proba 1.4) - C1	-333,040	3,65x10 ⁻⁷
YSZ / 316L (proba 1.3) - C2	-161,194	1,51x10 ⁻⁸
Monostrat ZrCN / 316L (proba 1.1) - C3	-29,411	3,51x10 ⁻⁷
Multistrat Zr/ZrCN (proba 1.2) - C4	-116,330	2,54x10 ⁻⁷
Oțel 316L (substrat) - 316L	-390,057	2,15x10 ⁻⁶

Rezistența la coroziune a eșantioanelor experimentale a fost examinată pe baza mai multor criterii de evaluare. Dacă evaluăm valorile potențialului de coroziune (E_{cor}), obținute în urma prelucrării curbelor potențiodinamice, se observă că stratul cu comportarea la coroziune cea mai bună dintre straturile studiate o are stratul ZrCN cu valoarea cea mai electropozitivă (-29,411 mV). Valoarea electropozitivă imediat următoare este cea înregistrată de multistratul Zr/ZrCN și în consecință o comportare la coroziune mai bună decât straturile de TiO₂ și ZrO₂. Din comparația acestor valori ale E_{cor} obținute pentru eșantioanele experimentale studiate din punct de vedere al comportării la coroziune în soluție perfuzabilă, se observă că toate straturile obținute prezintă valori mai electropozitive decât aliajul 316L (-390,057 mV) aceasta presupunând o mai bună comportare la coroziune. Valorile cât mai mici ale densităților intensităților de coroziune denotă o comportare mai bună la coroziune. Luând în considerare acest criteriu stratul ZrO₂ are cea mai mică densitate a curentului de coroziune (1,51x10⁻⁸ A/cm²), urmată apoi de straturile pe bază de ZrCN. Stratul TiO₂ din punct de vedere al densităților de curent are cea mai mică valoare și în consecință cea mai slabă comportare la coroziune dintre straturile studiate. Și din analiza densităților de curent se observă o creștere a rezistenței la coroziune a straturilor obținute față de oțelul inoxidabil 316L, acesta înregistrând un curent cu un ordin de mărime mai mare decât al straturilor (2,15x10⁻⁶ A/cm²).

Se poate observa din alura curbelor potențiodinamice, în cazul straturilor TiO₂ și ZrO₂, o activitate intensă atât în partea catodică cât și în cea anodică a curbelor printr-o fluctuație a densității de curent. Această instabilitate a intensității curentului înregistrat, caracterizează în sens negativ comportarea la coroziune a acestor straturi.

Ca și concluzie generală se poate spune că straturile pe baza de ZrCN prezintă cele mai bune valori ale parametrilor de coroziune și în consecință cea mai bună rezistență la coroziune în mediul de testare utilizat.

5.2. Rezultate experimentale privind efectul operațiunilor de sterilizare asupra acoperirilor obținute experimental

În practica zilnică, o mulțime de instrumente chirurgicale suferă modificări de suprafață datorate impactelor chimice sau fizice. La originea acestor modificări stau condițiile de procesare și

folosință curentă a acestora. Eșantioanele experimentale au avut dimensiuni foarte mici 0,3 - 0,5 cm și formă cilindrică (pastile). Materialele au fost păstrate în casete metalice (casolette) fiind sterilizate la autoclav zilnic – în trusă de urgență timp de 2 luni (aprox 100 cicluri de sterilizare; ciclul de sterilizare fiind de 120 minute la temperatura de 180°C) ele au fost investigate în condiții de asepsie și antisepsie tipice pentru sala operatorie de chirurgie curată. În afară de lotul de eșantioane experimentale acoperite care a fost supus unor cicluri normale de sterilizare la etuvă, un lot similar a fost supus unei curățiri chimice în Perasafe (timp de 30 minute înaintea fiecărui ciclu de sterilizare) două ore la 160°C. A fost observată macroscopic orice modificare de structură sau culoare la nivelul suprafețelor modificate sau nu, și a fost comparată cu o serie de observații din practica anterioară (martori pozitivi).

Pentru a pregăti probele pentru sterilizare, am parcurs mai multe etape: curățare/decontaminare, clătire, dezinfecție, clătire, uscare și verificarea integrității instrumentelor și împachetare în vederea sterilizării.

Pentru cercetarea experimentală, au fost incluse în studiu 13 probe, după cum urmează:

Proba P1 este proba martor; Proba P2 este proba din Zr/ZrCN /316L; Proba P3 este proba din ZrCN /316L; Proba P4 este proba din TiO₂/316L; Proba P5 este proba din YSZ/316L; Proba P6 este proba din Zr/ZrCN /316L supusă doar sterilizării uscate; Proba P7 este proba din ZrCN /316L supusă doar sterilizării uscate; Proba P8 este proba din TiO₂/316L supusă doar sterilizării uscate; Proba P9 este proba din YSZ/316L supusă doar sterilizării uscate; Proba P10 este proba din Zr/ZrCN /316L supusă curățirii chimice și sterilizării uscate ulterioare; Proba P11 este proba din ZrCN /316L supusă curățirii chimice și sterilizării uscate ulterioare; Proba P12 este proba din TiO₂/316L supusă curățirii chimice și sterilizării uscate ulterioare; Proba P13 este proba din YSZ/316L supusă curățirii chimice și sterilizării uscate ulterioare.

În prima etapă, eșantioanele experimentale au fost spălate foarte bine, cu apă distilată și cu detergent cu rol dezinfectant, folosind o perie moale din nylon, iar clătite cu apă distilată. În cazul eșantioanelor curățite chimic s-a utilizat RelyOn™PeraSafe™.

Sterilizarea a fost realizată cu ajutorul unui sterilizator cu aer cald (etuvă) din dotarea clinicii. Recipientele au fost așezate în sterilizator astfel încât contactul cu agentul sterilizant să fie cât mai ușor de realizat. Ciclul complet de sterilizare la sterilizatorul cu aer cald a cuprins următoarele faze: (1) faza de încălzire a aparatului: intervalul de timp între pornirea aparatului și începerea creșterii temperaturii: 15 minute; (2) faza de latență (omogenizare): intervalul de timp în care are loc propagarea și creșterea temperaturii pentru atingerea temperaturii de sterilizare în recipient: 15 minute; (3) faza de sterilizare (120 minute) ; (4) faza de răcire: 50 minute.

După ce a trecut timpul necesar sterilizării și etuva a fost oprită, a durat 50 de minute, până când temperatura a scăzut sub 50°C, iar recipientele au fost scoase, urmând a fi supuse unor investigații de suprafață.

Studiul efectului operațiunilor de sterilizare asupra acoperirilor obținute experimental prin metoda unghiului de contact

Suprafața liberă a unui lichid aderă la suprafața unui solid sub un unghi bine determinat, ce depinde de natura celor două substanțe aflate în contact, numit unghiul de contact. Dacă o picătură de lichid este adusă în contact cu suprafața solidă a unui material, aceasta fie își va păstra forma, fie se va împrăști pe această suprafață. Corelația dintre unghiul de contact și proprietatea de hidrofobicitate este următoarea: cu cât valoarea unghiului de contact este mai mare cu atât suprafața unui material prezintă o hidrofobicitate mai ridicată. Determinarea unghiului de contact este un pas important în caracterizarea suprafeței unui material. Acesta oferă informații despre umectabilitatea probei iar prin prelucrarea datelor obținute din măsurători repetate ale unghiului de contact cu diferite substanțe etalon se stabilește valoarea energiei libere de suprafață.

Unghiul de contact dintre o picătură de lichid și o suprafață solidă este un indicator sensibil al modificărilor energiei superficiale și ale structurii chimice și supramoleculare pe suprafață. Determinările experimentale privind unghiul de contact au fost efectuate cu ajutorul unui echipament de tipul Drop Shape Analyzer DSA30. Pentru a analiza suprafața probelor, am utilizat metoda unghiului de contact, fiind folosite două lichide diferite: apă și etilen glicol.

În tabelul 24 sunt prezentate valorile unghiului de contact obținut.

Tabel 24. Valorile unghiului de contact

Proba	Unghiul de contact Lichid folosit: apa	Unghiul de contact Lichid folosit: etilen glicol
P1	68.7	54.9
P2	54.2	55.4
P3	71.1	50.1
P4	88.8	68.1
P5	82.9	88.7
P6	61.6	48.0
P7	62.7	63.3
P8	60.4	59.9
P9	73.7	54.4
P10	58.1	49.1
P11	52.4	63.3
P12	52.3	37.3
P13	48.0	48.1

Din tabel se poate observa că unghiul de contact variază între 52 și 89, atunci când s-a folosit apă, și între 37 și 89 atunci când s-a folosit etilen glicol. Se remarcă faptul că toate valorile

unghiului de contact pe care le-am obținut sunt sub 90°C , ceea ce înseamnă că suprafețele probelor sunt hidrofile.

În concluzie, se poate spune faptul că imersia în soluție chimică înaintea sterilizării afectează negativ proprietățile de suprafață. De asemenea, comportamentul eșantioanelor acoperite cu ZrCN și Zr/ZrCN la tratamentul de sterilizare a fost mai adecvat decât al acoperirilor cu TiO_2 și YSZ. Procesele de curățare/decontaminare și sterilizare sunt foarte importante. Chiar dacă procesele de curățare/decontaminare și sterilizare sunt efectuate corect, acestea influențează suprafața instrumentarului metalic.

Capitolul 6. Rezultate experimentale privind biocompatibilitatea acoperirilor obținute experimental

6.1. Rezultate experimentale privind citotoxicitatea acoperirilor obținute experimental

Testele de citotoxicitate au fost efectuate în cadrul Laboratorului de Biologie Celulară din Institutul Național de Științe Biologice din București. În cadrul cercetărilor experimentale efectuate pentru teza de doctorat, pentru proiectarea și desfășurarea matricei practice plurifactoriale au fost integrate, paralel cu loturi martor, patru eșantioane ca material de testare: Proba 1 este proba din Zr/ZrCN /316L; Proba 2 este proba din ZrCN /316L; Proba 3 este proba din TiO_2 /316L; Proba 4 este proba din YSZ/316L. În scopul derulării testelor și evidențierii parametrilor care definesc gradul de biocompatibilitate al eșantioanelor metalice în sisteme celulare *in vitro* s-au respectat condițiile experimentale corespunzătoare standardelor internaționale în vigoare, fiind utilizată o linie celulară stabilizată de tip CCL 81 (VERO). Durata experimentului s-a extins până la 72 de ore, atât la prima serie experimentală cât și la a doua. Pe tot parcursul testului s-a păstrat constant raportul mediu/suprafață exterioară a probei.

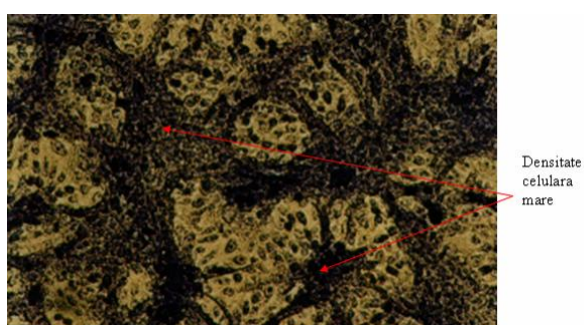
Pe toată durata experimentului culturile au fost examinate *in vitro*, cu ajutorul unui microscop optic cu contrast de fază Nikon, urmărindu-se morfologia generală, proliferarea celulelor, formarea de monostat, migrarea celulelor în raport cu biomaterialele, vacuolizarea („găurile” din stratul de celule), desprinderea și liza celulelor.

Analiza culturilor celulare in vitro prin microscopie optică

Experiențele au urmărit obținerea unor rezultate monofactoriale și multifactoriale și au asigurat serii paralele de culturi celulare *in vitro* în condiții de lucru și medii de cultură identice. Pentru fiecare tip de eșantion experimental a fost urmărită evoluția culturii celulare, pe cele două probe de test, în paralel, pentru același tip, în vederea comparării și pentru urmărirea reproductibilității datelor. Raportarea observațiilor în comparație cu probele martor, au permis selectarea unor aspecte ce confirmă calitatea parametrilor de evaluare a biocompatibilității materialelor implantabile în aceste sisteme de culturi *in vitro* și anume: creșterea, proliferarea,

viabilitatea, migrarea și adeziunea celulară. Celulele introduse în mediile de cultură au marcat o evoluție pozitivă, fiind sesizate totuși unele diferențe în ritmul de creștere, migrare și adeziune la substrat. Astfel, comparativ cu probele martor care la 48 de ore prezentau un procent de 60-65% din suprafața plăcii acoperită cu monostrat celular, prezența biomaterialului testat în cultura celulară a influențat în principal ritmul de creștere și multiplicare al celulelor.

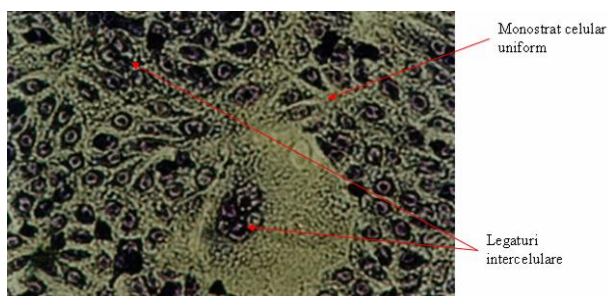
Urmărirea testelor celulare la 72 de ore de cultură *in vitro*, în loturi martor paralele cu loturile cu probe metalice, a demonstrat evoluția populațiilor celulare în procente de proliferare, mobilitate și aderare care, deși au prezentat mici variații, s-au încadrat în termenii general acceptabili de biocompatibilitate.



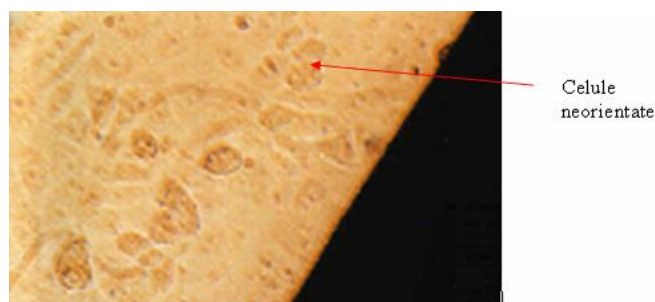
(a) tendința de pluristratificare celulară



(b) zonă de monostrat care alternează cu multistraturi celulare stabilizate



(c) aspect de monostrat celular uniform și evidențierea legăturilor intercelulare



(d) aspect general, evidențiind celule neorientate

Figura 119. Imagini de microscopie optică în contrast de fază a culturii celulare în care s-au introdus probele din oțel inoxidabil austenitic tip 316L acoperite cu TiO_2 ; (x20).

După un interval de 72 de ore de cultură, interacțiile celulă/celulă se extind și facilitează multistratificarea. În același timp avansează și procesul de diferențiere celulară și se stabilizează modificarea morfologiei. Activitatea metabolică este intensă, celulele secretând componente ale unei noi matrici extracelulare. În concluzie, se poate aprecia faptul că nici unul din eșantioanele experimentale testate nu influențează negativ creșterea, proliferarea, viabilitatea, migrarea și adeziunea celulară, deci pot fi considerate biocompatibile din acest punct de vedere.

6.2. Rezultate experimentale privind comportamentul în vivo al acoperirilor obținute experimental (teste de implantare)

Experimentele pe animale au fost demarate în colaborare cu un colectiv de la Universitatea de Medicină și Farmacie „Gr.T.Popa” Iași, în cadrul unei colaborări instituționale. Experimentele s-au efectuat după obținerea aprobării de la comisia instituțională de cercetări pe animale de experiență.

S-au folosit 10 loturi de câte 2 șobolani Wistar, cu repartiție uniformă pe sexe, proveniți de la Institutul de Igienă și Sănătate Publică Iași. Animalele au fost ținute pentru acomodare timp de o săptămână înainte de începerea experimentului conform reglementărilor în vigoare.

Experimentele pe animale au inclus implantarea eşantioanelor la nivel subcutanat și periosos.

Implanturile au fost introduse astfel:

- Subcutanat: la nivelul flancului stang
- Periosos: la nivelul segmentului median al femurului drept.

Eşantioanele experimentale au fost sterilizate individual în plasmă și ambalate separat după notarea loturilor și a zonei de aplicare. Au fost implantate loturi de piese cilindrice, fiecare lot conținând câte o piesă de implantat din cele menționate anterior. Eşantioanele experimentale pentru inserția periosoasă au fost sterilizate printr-o metodă similară cu aceea descrisă la implantarea subcutanată. Animalele au fost anesteziate prin administrarea intraperitoneală de ketamină în cantitate de 100mg/kgc. Animalele au fost pregătite prin îndepărtarea părului dintr-o suprafață de 2cm² de la nivelul regiunii dorsolombare.

Intervenția chirurgicală a fost realizată în condiții de sterilitate și asepsie. Pielea a fost dezinfectată folosind alcool iodat/betadină. S-a practicat o incizie de aproximativ 1 cm lungime pe linia mediană dorsală folosind un bisturiu de unică folosință.

Eşantionul a fost inserat subcutanat, în partea laterală stângă, la 2 cm de linia mediană. După inserarea eşantionului cu ajutorul unei pense, pielea a fost suturată cu ață chirurgicală. În final s-a efectuat dezinfectarea cu soluție de alcool iodat.

Evoluția animalelor a fost observată pentru a se nota mortalitatea și orice alt simptom care apare după implantare, pe parcursul studiului. Greutățile individuale au fost înregistrate săptămânal pe parcursul studiului, iar animalele au avut acces liber la apă și hrană. La intervale de 4, 12 și 16 săptămâni din fiecare lot au fost sacrificate animale pentru a recolta probe de sânge precum și biopsii de la nivelul implanturilor subcutanate.

Evaluarea comportamentului in vivo a eşantioanelor experimentale prin determinarea unor parametri biologici

După 8 săptămâni de la introducerea implanturilor s-au determinat:

- hemograma (cu ajutorul aparatului Hemavet HV950FS Multispecies Hematology System):

- numărul leucocitelor și formula leucocitară;
- testul NBT;
- activitatea complementului seric (tehnica Hartmann-Brecy).

Din punct de vedere al parametrilor urmăriți, după 8 săptămâni de la implantarea eșantioanelor experimentale în animalele de experiență, se constată următoarele:

- La eșantioanele C3 și C4 (implant subcutanat) și C1', C2', C3' și C4' (implant periosos) o bună biocompatibilitate,
- La eșantioanele C1, C2 și M și M' au fost observate o scădere a biocompatibilității,
- Implanturile introduse periosos de tip C1' și C2' care prezentau biocompatibilitate totală după o lună, s-a observat că după 2 luni au indus efecte imunosupresoare.

În concluzie, se poate spune că eșantioanele din oțel 316L acoperite cu ZrCN și Zr/ZrCN prezintă caracteristici de biocompatibilitate totală și pot fi utilizate cu succes la execuția instrumentarului medical (din punct de vedere al testelor efectuate).

Evaluarea comportamentului in vivo a eșantioanelor experimentale prin investigații histologice

Au fost prelevate eșantioane de țesut din vecinătatea eșantioanelor experimentale implantate, pregătite conform normelor histologice. Lamele cu țesut fixat au fost investigate ulterior prin microscopie fonică (de regulă, s-a utilizat colorația hematoxilină-eozină/HE).

Pentru piesele implantate periosos am obținut următoarele rezultate:

Piesa tip C1. Pentru piesele tip C1, se observă la nivelul țesuturilor periimplantare formarea de lamele osoase mai puțin abundente, fără a fi redusă; măduva hematogenă cu țesut adipos, fără elemente inflamatorii (figura 133, HE, x40).

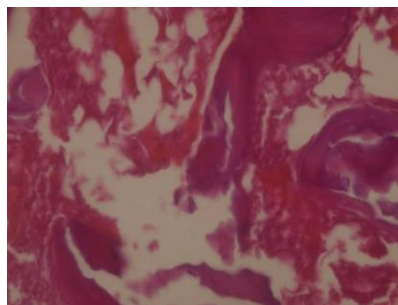
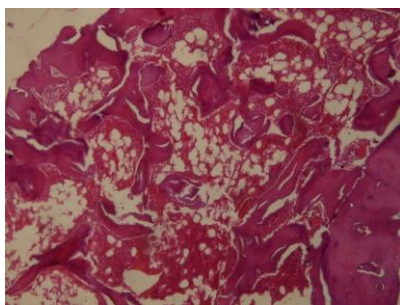


Figura 133. Aspecte de microscopie fonică a țesutului adiacent probei C1

Piesa tip C2. Pentru piesele tip C2 s-a observat în țesutul din zona periimplantare prezența unor lamele osoase cu vase moderat dilatate și de asemenea, prezența de lamele osoase de neoformație, martore ale unui proces regenerativ normal, neafectat de procese inflamatorii.

La un exemplar tip C2 s-a remarcat un proces de neoformație osoasă accentuată; de asemenea s-a observat o lamelă osoasă înconjurată de măduvă hematogenă activă.

Piesa tip C3. Pentru piesele tip C3 s-a observat prezența de țesut osos nou format pe matrice cartilaginoasă (HE, x40).

La o mărire mai mare s-a remarcat absența elementelor inflamatorii, ceea ce denotă un proces de regenerare accelerată.

Piesa tip M. Pentru piesele tip M s-a observat în țesutul din zona periimplantară prezența de os lizat cu activitate regenerativă moderată (o viteză mai redusă) și prezența de os de neoformație, cu regenerare normală, fără procese inflamatorii; s-a observat prezența măduvei hematogene mai puțin abundentă, dar fără elemente. Se observă prezența de țesut osos matur cu măduva hematogenă cu țesut gras și spațiile goale cu țesut gras, martori ai unei regenerări osoase moderate.

Rezultatele investigațiilor similare efectuate pentru eșantioanele implantate subcutanat sunt prezentate în continuare.

Piesa tip M. Țesuturile periimplantare la acest implant prezintă o fină capsulă fibroasă, fără elemente inflamatorii. Pentru țesuturile subcutanate, este importantă urmărirea metalproteinazelor MMP implicate în procesele fiziologice normale de regenerare a țesuturilor, respectiv a MMP-8 (*matrix metalloproteinase-8*) și a MMP-9 (*matrix metalloproteinase 9*). Imunomarcarea MMP8 a fost redusă, neputând fi interpretată. MMP9 a fost absent, procesele de remodelare fiind reduse ca intensitate.

Piesa tip C1. Țesuturile periimplantare la acest tip de implant prezintă o fină capsulă fibroasă, cu puține elemente inflamatorii, (figura 141). Imunomarcarea MMP8 a fost prezentă la nivelul elementelor inflamatorii ilustrând prezența unui ușor proces inflamator cronic. MMP9 a fost redus ca prezență, procesele de remodelare fiind reduse ca intensitate.

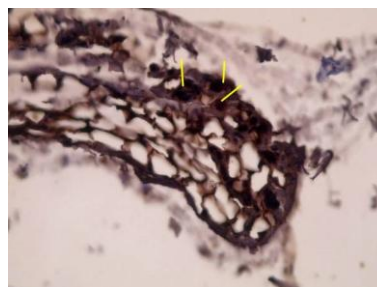
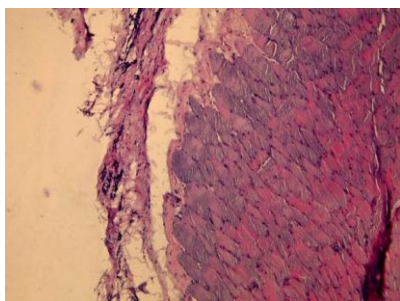


Figura 141. Aspecte de microscopie fonică a țesutului adiacent probei C1 /subcutanat

Piesa tip C2. Țesuturile periimplantare la acest tip de implant prezintă o reacție inflamatorie cronică ușoară, cu prezența de celule gigante multinucleate, fapt subliniat și de prezența de capilare de neoformație cu elemente inflamatorii intravasculare și extravazate. Imunomarcarea MMP8 a fost moderată mai ales la nivelul elementelor inflamatorii extravazate și perivascular, aceste enzime fiind de obicei markerul unui proces inflamator cronic, deși nu suficient de important pentru a vorbi de un rejet. MMP-9 este prezentă și perivascular (în peretele capilarelor mici) mai difuz dar mai marcat decât la celelalte loturi, ceea ce denotă procese de remodelare mai importante și active la acest nivel.

Piesa tip C3. Țesuturile periimplantare la acest tip de implant prezintă o reacție inflamatorie ușoară, fapt subliniat și de prezența de capilare de neoformație cu elemente inflamatorii intravasculare și extravazate. Imunomarcarea MMP8 a fost importantă mai ales la nivelul elementelor inflamatorii extravazate și perivascular, aceste enzime fiind de obicei markerul unui proces inflamator cronic. MMP9 este prezentă și perivascular (în peretele capilarelor mici) mai difuz dar mai marcat decât la celelalte tipuri de implante ceea ce denotă procese de remodelare mai importante la acest nivel.

Piesa tip C4. Țesuturile periimplantare la acest tip de implant prezintă, de asemenea, un proces inflamator redus, în regiunea periimplantară, fapt remarcat și microscopic. Imunomarcarea MMP8 a fost implicit redusă și limitată perivascular, aceste enzime fiind de obicei markerul unui proces inflamator cronic, ceea ce nu este cazul. MMP9 este prezentă și perivascular (în peretele capilarelor mici) mai difuz, fără o localizare precisă care să denote procese de remodelare importante. La acest lot am remarcat prezența câtorva celule inflamatorii, extravazate perivascular, imunomarcate cu MMP9.

Concluziile evaluării comportamentului *in vivo* prin determinări histologice sunt:

- se poate spune faptul că testele de implantare au demonstrat cu certitudine faptul că eșantioanele acoperite cu ZrCN și Zr/ZrCN sunt biocompatibile și pot fi utilizate cu succes.
- Eșantioanele experimentale acoperite cu TiO₂ și YSZ nu prezintă bune caracteristici din acest punct de vedere. Acestea nu contribuie la procesul de remodelare osoasă, ba chiar generează reacții inflamatorii asemănător eșantioanelor martor. Deci, din punct de vedere al testelor de implantare, aceste depuneri nu aduc îmbunătățiri semnificative.

Capitolul 7.

Concluzii și contribuții personale

7.1. Concluzii

În această lucrare ne-am propus ca obiectiv principal îmbunătățirea proprietăților funcționale ale reperelor de instrumentar chirurgical executate din materiale metalice prin depuneri de straturi subțiri utilizând diferite metode de depunere, respectiv depuneri de straturi prin metoda de depunere cu arc catodic în atmosferă reactivă și depuneri de straturi prin metoda de depunere în jet de plasmă, modificând astfel caracteristicile de suprafață și proprietățile funcționale ale reperelor de instrumentar chirurgical. Pornind de la reperatele de instrumentar chirurgical și materialele utilizate în prezent în chirurgie, în Capitolul 1 s-a efectuat o trecere în revistă a informațiilor cu aspect general privind instrumentarul chirurgical. Studiul bibliografic a continuat și în Capitolul 2, în care au fost prezentate succinct metodele de depunere și respectiv stadiul actual al cercetărilor în domeniul acoperirilor. În Capitolul 3 se evidențiază contribuțiile personale în ceea ce privește alegerea materialelor pentru substraturi precum și ale rețetelor și parametrilor de depunere pentru acoperiri. Rezultatele experimentale în ceea ce privește calitatea acoperirilor și caracterizarea structurală a acestora sunt prezentate în Capitolul 4. În capitolele următoare sunt prezentate rezultatele experimentale în ceea ce privește proprietățile funcționale, respectiv rezistența la coroziune și efectul sterilizării asupra proprietăților de suprafață (Capitolul 5), și de biocompatibilitate (Capitolul 6) ale acoperirilor.

În urma studiului de literatură întreprins în primul capitol se pot desprinde următoarele concluzii:

- Reperatele de instrumentar medical reprezintă o componentă importantă a actului chirurgical, eventualele probleme care apar legate de biofuncționalitatea acestora putând genera efecte negative pentru actul chirurgical în sine dar și pentru pacienți;
- Proprietățile impuse reperelor de instrumentar medical sunt în conformitate cu cerințele biofuncționale corespunzătoare fiecărui tip de instrument chirurgical;
- Majoritatea covârșitoare a reperelor de instrumentar medical sunt executate din materiale metalice, din categoria oțelurilor inoxidabile austenitice și a aliajelor de titan, care posedă o bună rezistență la coroziune, proprietăți mecanice adecvate și o biocompatibilitate corespunzătoare;
- Durata de viață a reperelor de instrumentar medical este scăzută în general datorită modificării proprietăților de suprafață ale instrumentelor metalice în urma întreținerii defectuoase de către personalul medical care efectuează operațiile de decontaminare și sterilizare (acestea neavând cunoștințe de știința materialelor), a utilizării improprii a reactivilor chimici sau a unei calități scăzute a apei utilizate în procesele de decontaminare;

- Ca urmare a acestor modificări de suprafață ale reperelor de instrumentar metalic, pot apărea cazuri grave de infecții și reacții alergice ale pacienților, în condițiile în care majoritatea acestor instrumente intră în contact cu țesuturile umane.

- Soluțiile identificate pentru îmbunătățirea acestor proprietăți de suprafață ale reperelor de instrumentar chirurgical executate din materiale metalice constau în depuneri de straturi protectoare.

- Au fost selectate două repere de instrumentar uzuale, fiind considerate a fi expuse unei rate mai mari de degradare și deteriorare a suprafeței, cu implicații majore în practica chirurgicală: pensă și blefarostat.

În urma studiului de literatură întreprins al doilea capitol se pot desprinde următoarele concluzii:

– au fost evaluate principalele tipuri de acoperiri, metode de depunere, mecanisme de uzură și efectul parametrilor importanți asupra răspunsului tribologic al sistemului de acoperire

– combinând procesul de pre-selecție și abordarea acoperirilor comparative propuse a fi realizate și testate experimental, am realizat o selecție optimă a unei acoperiri pentru reperele de instrumentar medical selectate de către noi care să îndeplinească cerințele impuse (creșterea duratei de viață a instrumentarului medical și reducerea riscului de reacții alergice sau a infecțiilor în practica chirurgicală datorită instrumentarului chirurgical).

– am selectat acoperirile candidate, respectiv două clase de materiale utilizabile pentru acoperirea reperelor de instrumentar selectate, fiecare dintre acestea depuse printr-o metodă specifică: biomateriale ceramice dure (TiO_2 și YSZ – zirconie stabilizată cu oxid de ytriu) depuse prin metoda plasma jet, respectiv carbonitruri de zirconiu (ZrCN și Zr/ZrCN) depuse prin metoda depunerii cu arc catodic în atmosferă reactivă.

o Una dintre metodele selectate pentru obținerea unor straturi protectoare pe eșantioanele din oțel inoxidabil austenitic tip 316L și aliaj de titan Ti6Al4V este depunerea cu arc catodic în atmosferă reactivă, din categoria metodelor de depunere de straturi subțiri de tip PVD (*Physical Vapor Deposition*). Aceasta metodă de depunere a fost selectată pentru realizarea straturilor subțiri deoarece este o metodă versatilă, eficientă și cu productivitate mare, având abilitatea de a genera plasmă cu grad de ionizare ridicat, ceea ce este benefic pentru depunerea straturilor multicomponente dure. Este de remarcat faptul că această tehnologie corespunde actualelor cerințe ecologice de protecție a mediului, deoarece nu implică utilizarea de substanțe chimice toxice și nu generează noxe.

o A doua metodă selectată a fost metoda de pulverizare în jet de plasmă prin utilizarea următoarelor pulberi: o pulbere din categoria materialelor cu baza zirconie stabilizată cu oxid de ytriu (YSZ) și o pulbere de oxid de titan TiO_2 .

Datorită considerațiilor de fezabilitate economică a soluției potențial a fi dezvoltată în urma tezei de doctorat pentru îmbunătățirea proprietăților funcționale ale reperelor uzuale de instrumentar

medical, au fost selectate pentru determinările ulterioare doar eşantioanele acoperite având substratul din oţel inoxidabil austenitic tip 316L. S-a urmărit în continuare selectarea acoperirii cu cele mai bune rezultate din punct de vedere al proprietăţilor funcţionale şi al biocompatibilităţii.

Concluziile rezultatelor experimentale pot fi sintetizate astfel:

- se poate spune că straturile pe baza de ZrCN prezintă cele mai bune valori ale parametrilor de coroziune şi în consecinţă cea mai bună rezistenţă la coroziune în mediul de testare utilizat
- imersia în soluţie chimică înaintea sterilizării afectează negativ proprietăţile de suprafaţă. De asemenea, comportamentul eşantioanelor acoperite cu ZrCN şi Zr/ZrCN la tratamentul de sterilizare a fost mai adecvat decât al acoperirilor cu TiO₂ şi YSZ. Procesele de curăţare/decontaminare şi sterilizare sunt foarte importante. Chiar dacă acestea sunt efectuate corect, ele influenţează suprafaţa instrumentarului metalic.
- nici unul din eşantioanele experimentale testate nu influenţează negativ creşterea, proliferarea, viabilitatea, migrarea şi adeziunea celulară, deci pot fi considerate biocompatibile din acest punct de vedere.
- eşantioanele cu suprafaţa acoperită cu ZrCN şi Zr/ZrCN prezintă caracteristici de biocompatibilitate totală şi pot fi utilizate cu succes la execuţia instrumentarului medical.
- testele de implantare au demonstrat faptul că eşantioanele experimentale acoperite cu TiO₂ şi YSZ nu prezintă bune caracteristici din acest punct de vedere. Acestea nu contribuie la procesul de remodelare osoasă, ba chiar generează reacţii inflamatorii asemănător eşantioanelor martor. Deci, din punct de vedere al testelor de implantare, aceste depuneri nu aduc îmbunătăţiri semnificative.
- testele de implantare au demonstrat cu certitudine faptul că eşantioanele acoperite cu ZrCN şi Zr/ZrCN sunt biocompatibile şi depunerile de ZrCN pot fi utilizate cu succes la modificarea suprafeţei unor repere de instrumentar chirurgical în vederea îmbunătăţirii proprietăţilor funcţionale şi duratei de viaţă ale acestora, în condiţii de biocompatibilitate şi siguranţă biologică.

Ca urmare a rezultatelor experimentale obţinute, au fost realizate în final şi o serie de acoperiri cu ZrCN prin metoda depunerii cu arc catodic în atmosferă reactivă pe repere de instrumentar chirurgical (blefarostat şi pensă).



7.2. Contribuții personale

Această lucrare a avut ca obiectiv principal îmbunătățirea proprietăților funcționale ale reperelor de instrumentar chirurgical executate din materiale metalice prin depuneri de straturi subțiri utilizând diferite metode de depunere, respectiv depuneri de straturi prin metoda de depunere cu arc catodic în atmosferă reactivă și depuneri de straturi prin metoda de depunere în jet de plasmă, modificând astfel caracteristicile de suprafață și proprietățile funcționale ale reperelor de instrumentar chirurgical.

Cercetarile efectuate au adus o serie de contribuții personale cu titlu de noutate prin rezultatele originale obținute și prin interpretarea lor teoretică. Contribuțiile originale vor fi prezentate în cele ce urmează împreună cu cele mai importante rezultate obținute.

(1) S-a efectuat o sinteză complexă a documentației științifice, care a condus la obținerea multor rezultate și interpretări noi, unele dintre ele fiind inedite și originale. (2) S-au realizat corelații între condițiile restrictive medicale, tipul de instrument chirurgical, caracteristicile biomaterialelor metalice utilizate și tehnologiile de acoperire ale acestora în vederea realizării unor repere de instrumentar chirurgical cu suprafață modificată. (3) Au fost identificate principalele efecte nedorite care afectează funcționalitatea reperelor de instrumentar chirurgical executate din biomateriale metalice și cauzele care conduc la apariția acestora. Au fost aduse contribuții importante la realizarea studiului privind reperele de instrumentar chirurgical și materialele utilizate în prezent în chirurgie. Astfel, este unul din puținele studii existente care introduce puternice noțiuni de știința materialelor în problema întreținerii și utilizării clinice a instrumentarului medical, benefic pentru clinicieni și personalul sanitar. (4) Rezultatele obținute în urma cercetărilor experimentale efectuate, coroborate cu studiile efectuate pe baza informațiilor din literatură, au permis formularea unor aspecte originale privind conceptele de funcționalitate pentru reperele de instrumentar chirurgical. (5) Au fost selectate materialele de depunere considerate a fi optime pentru cerințele specifice impuse suprafeței reperelor de instrumentar chirurgical: carbonitruri complexe de zirconiu (tip ZrCN) și biomateriale ceramice (tip YSZ-zirconie stabilizată cu oxid de ytriu și TiO_2). (6) În vederea obținerii unor repere de instrumentar chirurgical cu suprafață modificată au fost selectate, efectuate și verificate experimental două tehnologii de depunere pentru îmbunătățirea proprietăților reperelor de instrumentar chirurgical: metoda de depunere cu arc catodic în atmosferă reactivă și metoda de depunere în jet de plasmă. (7) Caracteristicile depunerilor efectuate experimental au fost puse în evidență prin cercetări minuțioase realizate prin microscopie optică calitativă și cantitativă, microscopie electronică de baleiaj, și difracție cu radiații X. De asemenea, studiile EDS au fost aplicate pentru stabilirea identității și a stoechiometriei fazelor din materialele studiate. Aceste cercetări experimentale au relevat însă și faptul că protocolul de lucru utilizat pentru a obține straturi ceramice la suprafața oțelului 316L prin metoda de depunere în jet de plasmă necesită

îmbunătățiri deoarece au fost obținute straturi neomogene și cu o porozitate ridicată. (8) A fost studiată comportarea la coroziune și în special a fost determinat efectul operațiunilor repetate de sterilizare întâlnite în practica clinică asupra suprafeței reperelor de instrumentar medical, implicit și asupra proprietăților acestora. Utilizarea determinărilor de unghi de contact în evaluarea efectului sterilizării asupra suprafețelor metalice apare ca un element de noutate în ceea ce privește aplicabilitatea acestei metode de caracterizare și evaluare a proprietăților de suprafață. (9) Au fost efectuate teste de citotoxicitate, conform standardelor internaționale, utilizând tehnicile de cultură celulară și investigarea microscopică a evoluției culturilor de celule *in vitro* în prezența unor eșantioane din probele metalice de oțel inoxidabil tip 316L acoperite experimental cu diferite straturi, ca metodă de evaluare calitativă a citotoxicității acestora. Rezultatele experimentale obținute au permis să se facă aprecierea că acoperirile utilizate nu influențează negativ creșterea, proliferarea, viabilitatea, migrarea și adeziunea celulară, deci pot fi considerate biocompatibile din acest punct de vedere. Implicit, certifică faptul că selecția materialelor de acoperire utilizate experimental efectuată având la bază criteriile de biocompatibilitate și siguranță biologică, a avut o bază bună de plecare. (10) Au fost efectuate teste de implantare conform standardelor internaționale, utilizându-se criterii diferite de evaluare (atât determinarea parametrilor biologici cât și determinări histologice), care au relevat biocompatibilitatea acoperirilor obținute prin metoda de depunere cu arc catodic, respectiv a straturilor de tip ZrCN. Cercetările de biocompatibilitate efectuate sunt contribuții personale importante, constând în verificări suplimentare deosebit de utile pentru cazul în care se va reuși implementarea unei tehnologii de acoperire a instrumentelor chirurgicale de către o companie privată din țară, necesare pentru realizarea dosarului de acreditare și certificare. (11) Ansamblul studiilor efectuate ne permite să conchidem că acoperirea unor repere de instrumentar chirurgical executate din oțel inoxidabil austenitic tip 316L cu straturi de tip ZrCN, prin metoda de depunere cu arc catodic, poate conduce la proprietăți funcționale îmbunătățite și o durată de funcționare mai mare a reperelor de instrumentar chirurgical în condițiile de întreținere și sterilizare existente în spitalele și clinicile din România.

Se menționează faptul că partea experimentală de caracterizare a eșantioanelor experimentale a fost efectuată în cadrul Facultății Știința și Ingineria Materialelor, Departamentul Știința Materialelor și Metalurgie Fizică, dar au fost efectuate numeroase determinări experimentale și în alte laboratoare din țară. Depunerile efective au fost realizate în laboratoarele de la INOE 2000 Măgurele și de la Universitatea Tehnică “Gh. Asachi” Iași.

Departamentul de a pretinde că epuizează cercetările teoretice și experimentale în domeniul acoperirilor biocompatibile, lucrarea își aduce o modestă contribuție teoretică și practică în domeniul materialelor metalice utilizate la realizarea instrumentarului chirurgical, al întreținerii și utilizării clinice a instrumentarului chirurgical, și al soluțiilor ingineresti de îmbunătățire a

performanțelor și duratei de viață a acestora, deschizând în același timp noi orizonturi pentru cercetările viitoare în acest domeniu.

7.3. Valorificarea rezultatelor cercetării și perspective de dezvoltare ulterioară

Rezultatele au fost valorificate în special prin activități de diseminare, respectiv prin publicații indexate ISI și participări la conferințe naționale și internaționale.

În continuare, este prezentată lista de lucrări publicate și indexate ISI.

➤ *Correlation between materials, design and clinical issues in the case of associated use of different stainless steels as implant materials*, **Razvan Ionescu**, Mihai Mardare, Aurel Dorobantu, Stefan Vermesan, Elena Marinescu, Rami Saban, Iulian Antoniac, Danut Nicolae Ciocan, Mihail Ceausu, Key Engineering Materials, vol. 583 (2013)

➤ *Clinical, biomechanical and biomaterials approach in the case of fracture repair using different systems type plate-screw*, **Razvan Ionescu**, Ioan Cristescu, Mihaela Dinu, Rami Saban, Iulian Antoniac, Dan Vilciovu, Key Engineering Materials, vol. 583 (2013)

➤ *Technological aspects regarding the obtaining of hip prosthesis components using recycled Co-Cr alloys*, **Ionescu Razvan**, Iulian Antoniac, Metalurgia International, vol. XVIII no. 1 (2013)

➤ *Potential of the plasma-sprayed inert ceramic coatings for surgical instruments*, **Razvan Ionescu**, Vasile Eugeniu, Rami Saban, Bogdan Istrate, Corneliu Munteanu, Iulian Antoniac, Key Engineering Materials vol. 587 (2014), ISSN 1013-9826

➤ *Surface characterization and biocompatibility studies of different coatings on stainless steel substrate*, **Razvan Ionescu**, Vasile Eugeniu, Cosmin Cotrut, Bogdan Istrate, Corneliu Munteanu, Iulian Antoniac, Key Engineering Materials, vol. 587 (2014), ISSN 1013-9826

De asemenea, a fost submită și acceptată pentru publicare și lucrarea:

Potential solutions to increase the durability of metallic surgical instruments, **Ionescu Razvan**, Rami Șaban, Antoniac Iulian, Buletinul UPB, seria B.

Perspectivile de dezvoltare ulterioară există, și direcțiile de cercetare viitoare sunt reprezentate de: (1) urmărirea pe termen lung a efectului întreținerii și utilizării unor repere de instrumentar specifice chirurgiei oftalmologice, cu suprafață modificată; (2) realizarea la nivel industrial a unor astfel de depuneri pe repere reprezentative de instrumentar chirurgical; (3) evaluarea compartamentului suprafețelor în contact cu bacterii specifice clinicilor medicale.

Bibliografie selectivă

1. R.Texthammer, C.Colton, *AO/ASIF Instruments and Implants: A Technical Manual* (2nd ed). New York: Springer-Verlag, ISBN 3540568956, 2004.
2. A.Bhowmik , J. Chatterjea, *First Handbook of Medical Instruments*, BI Publications PVT Ltd, New Delhi, ISBN 81-7225-001-0, 2005.
3. I.Antoniac, D.Laptoiu, A.I.Blajan, C.Cotrut, *Instrumentar și dispozitive chirurgicale*, Editura Printech, București, 2011
4. R.Singh, N.B.Dahotre, *Corrosion degradation and prevention by surface modification of biometallic materials*, J Mater Sci Mater Med 2006
5. R.E.Baier, A.E.Meyer, C.K.Akers, J.R.Natiella, M.Meenaghan, J.M.Carter, *Degradative effects of conventional steam sterilization on biomaterial surfaces* Biomaterials, 3(4), 1982, 241-245
6. M.Ayaki, K.Shimada, S.Yaguchi, R.Koide, A.Iwasawa, *Corneal and conjunctival toxicity of disinfectants — Assessing safety for use with ophthalmic surgical instruments*, Regulatory Toxicology and Pharmacology, 48(3), 2007, 292-295
7. M.Balaceanu, M.Braic, V.Braic, G.Pavelescu: *Properties of arc plasma deposited TiCN/ZrCN superlattice coatings*, Surface & Coatings Technology 200 (2005), pp. 1084– 1087
8. J.D.Gu, P.L.Chen: *Investigation of the corrosion resistance of ZrCN hard coatings fabricated by advanced controlled arc plasma deposition*, Surface & Coatings Technology 200 (2006), pp. 3341 – 3346
9. I.Y.Wang, J.L.He, K.C.Chen, A.Davison, *Nano-multilayer Ti–Zr–N coating by a central configured multi-arc coating process*, Surface & Coatings Technology 201 (2006), pp. 4174–4179
10. S.Yimaz, *An evaluation of plasma sprayed coatings based on Al₂O₃ and Al₂O₃–13 wt%TiO₂ with bond coat on pure titanium substrate*, Ceram. Int. 35 (2009) 2017–2022.
11. S.Sathish, M.Geetha, S.T.Aruna, N.Balaji, K.S.Rajam, R.Asokamani, *Studies on plasma sprayed bi-layered ceramic coating on biomedical Ti–13Nb–13Zr alloy*, Ceram. Int. 37 (2011) 1333–1339.
12. D.Wang, Z.Tian, L.Shen, Z.Liu, Y.Huang, *Influence of laser remelting on microstructure of nanostructured Al₂O₃–13 wt%TiO₂ coatings fabricated by plasma spraying*, Appl. Surf. Sci. 255 (2009) 4606–4610.
13. S.Piscanec; L.Ciacchi, E.Vesselli, G.Comelli, O.Sbaizero, S.Meriani, A.De Vita, *Bioactivity of TiN coated titanium implants*, Acta Materialia, Vol. 52, No. 5, 2004, p.1237–1245
14. S. Amelinckx, D. Van Dyck, J.van Landuyt, G.van Tendeloo, *Handbook of Microscopy. Applications in Materials Science, Solid-state Physics and Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim, Germany.

Cuprins teză de doctorat

Capitolul 1. Introducere în instrumentarul medical	5
1.1. Aspecte fundamentale în fabricarea și utilizarea instrumentarului medical	5
1.1.1. Generalități	5
1.1.2. Materiale metalice utilizate în fabricarea reperelor de instrumentar medical	10
1.1.3. Condiții de lucru, solicitări și aspecte specifice referitoare la utilizarea clinică și întreținerea practică a instrumentarului medical	17
1.1.4. Deteriorarea instrumentarului medical în practica clinică	29
Capitolul 2. Stadiul actual al cercetărilor în domeniul depunerilor	34
2.1. Aspecte generale	34
2.2. Stadiul actual al cercetărilor cu privire la depunerile de straturi prin metode CVD și PVD	38
2.3. Stadiul actual al cercetărilor cu privire la depunerile de straturi prin pulverizare termică	54
2.4. Concluziile studiului de literatură și abordarea cercetării experimentale în cadrul tezei	64
Capitolul 3. Rezultate experimentale privind alegerea materialelor, a tehnologiilor și echipamentelor de depunere, și realizarea efectivă a depunerilor	65
3.1. Cercetări experimentale privind obținerea unor depuneri de straturi prin metoda de depunere cu arc catodic în atmosferă reactivă	65
3.2. Cercetări experimentale privind obținerea unor depuneri de straturi prin metoda de depunere în jet de plasmă	73
3.3. Concluzii	86
Capitolul 4. Rezultate experimentale privind calitatea acoperirilor obținute prin depunere și caracterizarea acestora	87
4.1. Investigarea și caracterizarea straturilor de ZrCN și Zr/ZrCN depuse prin metoda de depunere cu arc catodic în atmosferă reactivă	87
4.2. Investigarea și caracterizarea straturilor de YSZ și TiO ₂ depuse prin metoda de depunere în jet de plasmă	105
4.3. Concluzii	120
Capitolul 5. Rezultate experimentale privind proprietățile de interes ale acoperirilor obținute	122
5.1. Rezultate experimentale privind rezistența la coroziune a acoperirilor obținute	122
5.2. Rezultate experimentale privind efectul operațiunilor de sterilizare asupra acoperirilor obținute	126
Capitolul 6. Rezultate experimentale privind biocompatibilitatea acoperirilor obținute	133
6.1. Rezultate experimentale privind citotoxicitatea acoperirilor obținute	133
6.2. Rezultate experimentale privind comportamentul în vivo al acoperirilor obținute, prin teste de implantare	138
Capitolul 7. Concluzii și contribuții personale	153
7.1. Concluzii	153
7.2. Contribuții personale	159
7.3. Valorificarea rezultatelor cercetării și perspective de dezvoltare ulterioară	162
Bibliografie	163
Index figuri	172
Index tabele	179