



**UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN
BUCURESTI**
Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor
Departamentul de Știința Materialelor Metalice, Metalurgie

No. SenateDecision in . . .2020

Teză de doctorat (rezumat)

***STRATURI DE HIDROXIAPATITA CU SI FARA DOPARE DE
ARGENT PE ALIAJE MEDICALE PENTRU APLICATII
BIOMEDICALE***

Author: Drd. eng. Mohammed Alqasim Fayeq Khazaal Alsabti

By Coordonator

Prof. dr. ing. Ion CIUCĂ

Comisia de doctorat

President	Prof. Univ. Habil. Dr. Ing. Antoniac Vasile Iulian	Politehnica University of Bucharest
Coordinator	Prof. Univ. Dr. Ing. Ciucă Ion	Politehnica University of Bucharest
Referent	Prof. Univ. Dr. Ing. Popa Cătălin	Tehnica University of Cluj-Napoca
Referent	Prof. Univ. Dr. Ing. Șerban Viorel-Aurel	Politehnica University of Timișoara
Referent	Prof. Univ. Dr. Ing. Ghiban Brândușa	Politehnica University of Bucharest
Referent supleant	Prof. Univ. Dr. Ing. Nicoară Mircea	Politehnica University of Timișoara
Referent supleant	Prof. Univ. Habil. Dr. Ing. Miculescu Florin	Politehnica University of Bucharest

Bucharest 2020

Cuprins

RECUNOASTERI	5
INTRODUCERE	7
MOTIVAREA CERCETĂRII	8
STRATEGIA CERCETĂRII	8
DOMENIUL DE APLICARE ȘI LIMITĂRILE	8
CAPITOLUL 1: INTRODUCERE A BIOMATERIALELOR	10
1.1. INTRODUCERE.....	10
1.2. BIOMATERIALE	10
1.3. CLASIFICAREA BIOMATERIALELOR	10
1.4. IMPLANT DE CLASIFICARE A MATERIALELOR	10
1.5. CARACTERISTICI BIOMATERIALE	10
1.6. REVIZUIRE A LITERATURII	10
CAPITOLUL 2: STUDIUL TEORETIC ALOAZELOR BIOMEDICE	11
2.1. ALIAJE MEDICALE	11
2.2. ALIAJE DE TITAN	11
2.2.1. <i>Aliaj de titan al biomaterialelor</i>	11
2.2.2. <i>Compoziția chimică și transformarea fazelor</i>	11
2.2.3. <i>Proprietăți mecanice</i>	11
2.2.4. <i>Rezistență la coroziune</i>	11
2.2.5. <i>Biomedical applications</i>	11
2.3. ALIAJE PE BAZĂ DE COBALT	12
2.3.1. <i>ASTM din aliajele Co-Cr-Mo</i>	12
2.3.2. <i>Diagrame de fază Co-Cr-Mo</i>	12
2.3.3. <i>Microstructură</i>	12
2.3.4. <i>Proprietăți mecanice</i>	12
2.3.5. <i>Aplicații biomedicale</i>	12
2.4. BIOMATERIALE DE ACOPERIRE ȘI MODIFICARE	13
2.4.1. <i>Fosfații de calciu</i>	14
2.4.2. <i>Hidroxiapatita</i>	14
2.4.3. <i>Metode de sinteză a hidroxiapatitei</i>	14
2.4.4. <i>Înveliș rotativ</i>	15
CAPITOLUL 3. LUCRU EXPERIMENTAL	16
3.1. PROCEDURI PRACTICE	16
3.1.1 <i>Soluție de hidroxiapatită argint nedopat și dopată hidroxiapatite</i>	16
3.1.2 <i>Materiale utilizate</i>	16
3.1.3 <i>Înveliș rotativ</i>	16
3.1.4 <i>Tehnici de analiză și caracterizare</i>	17
3.1.4.1. Difracție de raze X (XRD).	17
3.1.4.2. Microscopie electronică de scanare (SEM).....	17
3.1.4.3. Stabilitatea filmului în fluidul corporal simulat (SBF).....	17

3.1.4.4. Caracterizare biologică.....	17
CAPITOLUL 4: REZULTATE ȘI DISCUȚIE	18
<i>A. (Ti6Al4V aliaj).....</i>	<i>18</i>
A.4.1. Spectre cu raze X (XRD).....	18
<i>A.4.1.1. Substrat de aliaje Ti6Al4V.....</i>	<i>18</i>
<i>A.4.1.2. HAp₂₉^{Ti}-HAp₄₅^{Ti} si HAp₁₁₀^{Ti} - HAp₂₅₀^{Ti}.....</i>	<i>18</i>
<i>A.4.1.3. HAp_{Ag}29^{Ti}-HAp_{Ag}45^{Ti} si HAp_{Ag}110^{Ti} - HAp_{Ag}250^{Ti}.....</i>	<i>19</i>
A.4.2. Scanning Electron Microscopy (SEM).....	20
<i>A.4.2.1. Substrat de aliaje Ti6Al4V.....</i>	<i>20</i>
<i>A.4.2.2. HAp₂₉^{Ti}, HAp₄₅^{Ti}, HAp₁₁₀^{Ti}, HAp₂₅₀^{Ti}.....</i>	<i>21</i>
<i>A.4.2.3 HAp_{Ag}29^{Ti}, HAp_{Ag}45^{Ti}, HAp_{Ag}110^{Ti}, HAp_{Ag}250^{Ti}.....</i>	<i>21</i>
A.4.3. Stabilizarea filmelor subțiri în SBF după 7, 14 și 21 de zile de imersie în SBF.....	22
<i>A.4.3.1. Analiza difracției cu raze X.....</i>	<i>22</i>
<i>A.4.3.1.1. HAp₂₉^{Ti}, HAp₄₅^{Ti}, HAp₁₁₀^{Ti}, HAp₂₅₀^{Ti}.....</i>	<i>22</i>
<i>A.4.3.1.2. HAp_{Ag}29^{Ti}, HAp_{Ag}45^{Ti}, HAp_{Ag}110^{Ti}, HAp_{Ag}250^{Ti}.....</i>	<i>23</i>
<i>A.4.3.2. Microscop electronic de scanare (SEM).....</i>	<i>24</i>
<i>A.4.3.2.1 HAp₂₉Ti, HAp₄₅Ti, HAp₁₁₀Ti, HAp₂₅₀Ti.....</i>	<i>24</i>
<i>A.4.3.2.2 HAp_{Ag}29^{Ti}, HAp_{Ag}45^{Ti}, HAp_{Ag}110^{Ti}, HAp_{Ag}250^{Ti}.....</i>	<i>25</i>
A.4.4. Caracterizare biologică.....	26
<i>A.4.4.1 Planktonic cultivation- bacterial growth in the presence of materials.....</i>	<i>27</i>
<i>A.4.4.2. Investigarea formării biofilmului pe eșantioanele obținute.....</i>	<i>27</i>
<i>B. (Co-Cr-Mo alloy).....</i>	<i>28</i>
B.4.1. X-ray Spectra (XRD).....	28
<i>B.4.1.1. HAp₂₉^{Co}-HAp₄₅^{Co}, HAp₁₁₀^{Co} si HAp₂₅₀^{Co}.....</i>	<i>28</i>
<i>B.4.1.2. HAp_{Ag}29^{Co}-HAp_{Ag}45^{Co}, HAp_{Ag}110^{Co} si HAp_{Ag}250^{Co}.....</i>	<i>29</i>
B.4.2. Microscopie electronică de scanare (SEM).....	30
<i>B.4.2.1. Aliatul de substrat Co-Cr-Mo.....</i>	<i>30</i>
<i>B.4.2.2. HAp_{Ag}29^{Co}-HAp_{Ag}45^{Co}, HAp_{Ag}110^{Co} si HAp_{Ag}250^{Co}.....</i>	<i>32</i>
<i>B.4.3.1. Analiza difracției cu raze X.....</i>	<i>33</i>
<i>B.4.3.1.1. HAp₂₉^{Co}-HAp₄₅^{Co}, HAp₁₁₀^{Co} si HAp₂₅₀^{Co}.....</i>	<i>33</i>
<i>B.4.3.1.2 HAp_{Ag}29^{Co}-HAp_{Ag}45^{Co}, HAp_{Ag}110^{Co} si HAp_{Ag}250^{Co}.....</i>	<i>34</i>
<i>B.4.3.2. Microscop electronic cu scanare (SEM).....</i>	<i>36</i>
<i>B.4.3.2.1 HAp₂₉^{Co}-HAp₄₅^{Co}, HAp₁₁₀^{Co} si HAp₂₅₀^{Co}.....</i>	<i>36</i>
<i>B.4.3.2.2 HAp_{Ag}29^{Co}-HAp_{Ag}45^{Co}, HAp_{Ag}110^{Co} si HAp_{Ag}250^{Co}.....</i>	<i>36</i>
B.4.4. Caracterizare biologică.....	37
5.1. CONCLUZII.....	39
5.2. SUGESTII PENTRU MUNCĂ VIITORĂ.....	40
5.3. DISEMINAREA REZULTATELOR.....	40

RECUNOASTERI

În numele lui Allah, cel mai binefăcător și cel mai milostiv.

Toate laudele sunt pentru ALLAH că mi-au oferit persistența, răbdarea și toate binecuvântările care au făcut posibilă această lucrare, în ciuda situației actuale din țara mea natală din Irak.

Această teză este rezultatul cercetărilor efectuate pe o perioadă de aproximativ patru ani în timpul studiilor mele de doctorat la *Universitatea Politehnica, București-România* (UBP). Am fost studiat la Facultatea de Științe și Inginerie a Materialelor și sunt profund recunoscător că mi s-a oferit posibilitatea de a efectua cercetări în domeniul Ingineria Metalurgiei. În timpul călătoriei mele de doctorat am avut oportunități valoroase de a participa la conferințe și de a scrie publicații științifice și teze. Este de părere că lucrările bune s-au realizat în studiile de doctorat și am urmărit să conduc lucrări experimentale pentru a obține rezultate mai valide. Lucrările mele de cercetare sunt în curs de desfășurare și voi continua „InShaAllah” să-mi continui cercetarea în acest domeniu, care constituie nano-acoperirea biomaterialelor.

Aș dori aici să-mi exprim recunoștința, marea plăcere, sincere, mulțumiri și recunoștință pentru supraveghetorul meu prof. Dr. ing *Ion CIUCĂ*. Sunt foarte apreciat pentru susținerea, sfatul, motivația, entuziasmul și cunoștințele imense care au făcut ca această experiență să fie roditoare și plăcute. Mai mult decât atât, aș dori să prezint mulțumirile mele șefului de cercetare avansată a Laboratorului de caracterizare structurală *Bogdan Ștefan Vasile, Roxana Trusca* și tuturor membrilor facultății / personalului Departamentelor / Centrului.

Mulțumirile mele sincere și sentimentul de recunoștință sunt pentru membrii familiei mele; tată, mamă, surori și frate pentru rugăciunea, răbdarea și sprijinul dedicat continuu.

Mohammed Alqasim
2020

INTRODUCERE

Nevoia imperioasă impusă de noile realități ale lumii asupra omului care îl conduce la reflecție și cercetare în toate posibilitățile științifice și materiale disponibile pe care le are, pentru a atinge ținta comună de dezvoltare a materialelor și metodelor în slujba umanității, în special sănătatea oamenilor.

Teza a vizat „dezvoltarea biomaterială” prin modificarea suprafeței biomateriale, în funcție de acoperirea cu argintapatit argint dopat și nedecat pe suprafețele unor celebre aliaje medicale cu implanturi precum aliajul Ti6Al4V și aliajul Co-Cr-Mo, după un tratament de suprafață necesar constă în crearea rugozității folosind un proces de sablare care depinde de diferite dimensiuni de particule de alumina (19, 45, 110, 250 μm).

Tehnica sol-gel a fost folosită ca fază lichidă pentru a precipita straturile multiple de nanofilme subțiri cu hidroxiapatită dopată și argint nedecopiat pe suprafețe dure ale aliajelor medicale pentru a obține pelicule subțiri aderente la suprafață, apoi s-a studiat morfologia suprafeței înainte și după hidroxiapatită acoperire de argint dopată și nedecopiat prin utilizarea microscopului electronic de scanare SEM pentru a evalua forma și distribuția particulelor, precum și studiul structurilor atomice și cristaline arătate prin difracția de raze X.(XRD).

Bioactivitatea și biocompatibilitatea pot fi considerate proprietăți importante pentru aliajele medicale, în orice caz, pentru a indica răspunsul acestora în mediile în care operează în ele. Tehnica de simulare a fluidului corporal SBF a fost utilizată prin imersare a probelor de aliaje în soluție similară cu plasma sanguină umană în termeni de concentrație ionică timp de 7, 14 și 21 de zile, după aceea, diferențele de faze formate, distribuția și structurile lor pot fi observat prin difracție cu raze X și microscop electronic de scanare atât pentru acoperirea de argint dopată cu hidroxiapatită, cât și nedecopiată cu diferite rugozități obținute după cum sa menționat mai sus.

Pe de altă parte, interfața țesutului și biomaterialului este un mediu adecvat pentru colonizarea bacteriilor. Prin urmare, tehnica de încorporare a nanoparticulelor de argint în hidroxiapatită a fost utilizată pentru a crește eficacitatea acoperirii împotriva bacteriilor prin precipitarea acoperirilor ionice de argint de schimb de ioni, apoi activitatea biofilmului evaluată folosind *P.seudomonas aeruginosa*, apoi a studiat efectul acesteia asupra biomaterialului înainte și după acoperire și rolul rugozității prin schimbarea topografiei de suprafață asupra creșterii microorganismelor, precum și, evaluarea compatibilității celulare sau a supraviețuirii celulare prin utilizarea metodei MTT pentru efectul său asupra producției de biofilm.

Rezultatele au arătat importanța rugozității pentru îmbunătățirea acoperirii de argint dopat și nedecat cu hidroxiapatită pe suprafețele din aliaj medical al aliajului Ti6Al4V și aliaj Co-Cr-Mo, de o altă parte pentru a sprijini implantul ca agent antimicrobian important, precum și pentru a îmbunătăți aderența și legătura între suprafața aliajului de cobalt-crom-molibden și acoperirea de argint dopată și nedopată cu hidroxiapatită, care a fost o barieră din cauza dizolvării și descompunerii stratului de hidroxiapatită. În același timp, structurile cristaline au un efect pozitiv în creșterea eficacității acoperirii cu argint dopat și nedecat cu hidroxiapatită.

Rugozitatea ridicată a aliajului Ti6Al4V acoperit de hidroxiapatită care conține o structură bioactivă de apatit, caracterizată prin transplant de oase sau transplant de implantare, ceea ce reprezintă apatitul de stabilitate ridicată în ceea ce privește biocompatibilitatea și bioactivitatea, ca rezultat al distribuției uniforme și omogene a straturilor depuse, pe lângă influență pozitivă în rezistența bacteriană și formarea biofilmelor la *Pseudomonas aeruginosa*.

Importanța argintului încorporat cu hidroxiapatita, unde argintul este eliberat ca ioni care sporesc rolul biofilmelor împotriva atacului microbial, se înțelege că interfețele dintre hidroxiapatită și biomaterial sunt mai susceptibile la atacul microbial. Pe lângă activitatea antibacteriană a crescut odată cu creșterea rugozității suprafeței unde suprafața crește și devine mai mică solubilitatea, ceea ce va fi la fel de bun contact cu microorganismele.

Compușii de fosfat de calciu formați la o grosime ridicată a suprafețelor din aliaj de cobalt-crom-molibden, care joacă un rol semnificativ în stabilitatea compoziției, lipirea cu biomaterialul, compatibilitatea și bioactivitatea ridicată.

Rezultatele comparației dintre Ti6Al4V și Co-Cr-Mo de rugozitate ridicată au arătat formarea

“HAp $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$ și $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ TCP” în ciuda rolului lor în biocompatibilitate, dar HAp caracterizat pentru a fi mai puțin solubilitate și mai puțin absorbție osoasă, în timp ce TCP are o formă mai solubilă și non-osoasă folosită pentru repararea oaselor care dispare prin resorbție treptat.

MOTIVAREA CERCETĂRII

Aliajele medicale implantabile, cum ar fi aliajul Ti6Al4V și Co-Cr-Mo, au proprietăți multiple care i-au permis să funcționeze în mediul corpului uman pentru perioade prelungite. În special în ceea ce privește biocompatibilitatea, bioactivitatea, rezistența la coroziune și posedă proprietăți mecanice excelente atunci când se referă la utilizarea în implanturi portante. La fel ca și pentru rezistență la microbiene.

Chiar dacă, cercetătorii academici au studiat modificări tehnice ale unor îmbunătățiri ale suprafeței, Cu toate acestea, este nevoie urgentă de alte studii în aceste domenii, pentru a realiza aliaje medicale de siguranță. Aceasta depinde de selectarea materialelor și de prelucrare mai puțin costisitoare.

Modificarea suprafețelor prin formarea nanocoating bioactivă pe aliaje medicale implantabile este necesară pentru a îmbunătăți bioactivitatea și biocompatibilitatea, ceea ce face ca aceste aliaje să fie mai sigure în aplicațiile medicale pentru implantarea pe termen lung.

STRATEGIA CERCETĂRII

Strategia de cercetare este strategiile care sunt utilizate pentru căutarea sau calea aleasă pentru a avea grijă de examinarea eficientă. Cercetarea este meseria de examinare logică și metodică a datelor pertinente dintr-o anumită parte a informației. De-a lungul acestor linii, atunci când folosim termenul de a privi în tehnică, nu ne referim doar la strategiile utilizate, dar în plus la rațiunea din spatele tehnicilor utilizate.

Prin studiul actual al tezei, comportamentul experimental a fost realizat pentru a studia problemele de cercetare tratate în teză. Viziunea cercetării depinde de procesele și procedurile aplicate sistematic, după cum este indicat mai jos:

1. Revizuirea literaturii: A fost realizată o imagine de ansamblu a redactării pentru a caracteriza cercetarea științifică și lacunele de informații pentru domeniul aliajelor de implant, acoperirea protectoare prin metode convenționale și nanocoating de protecție prin pelicule subțiri.
2. Tratamentul de suprafață necesar ca tehnică pentru obținerea rugozității diferite a suprafeței prin utilizarea procesului de sablare a granulelor pentru a crește legătura între acoperire și suprafață.
3. Metode avansate de nanoacoperire: rareori, tehnica de acoperire prin rotire folosită pentru a utiliza hidroxiapatită pe implanturi biomateriale pentru depunerea de pelicule subțiri de înaltă calitate și uniformitate în scala de grosime sub-nanometru.
4. Caracterizarea filmelor subțiri prin (SEM, XRD) înainte și după acoperire, precum și caracterizarea biologică prin teste antimicrobiene și viabilitate celulară
5. Stabilizarea filmelor subțiri de hidroxiapatită se poate baza pe bio-mimica practică prin imersarea implanturilor în „fluidul corpului simulat”, pe lângă observarea morfologiei suprafețelor probelor care s-au acoperit folosind microscopul electronic de scanare și analizarea microstructurilor cu spectre cu raze X după imersiune.
6. Rezistența la ioni metalice antibacteriene: Ionul Ag este utilizat ca antimicrobiene încorporate cu acoperiri HA, care este calea eficientă pentru a obține proprietăți antibacteriene prin acoperire pentru a forma o diviziune regulată a particulelor de Ag în acoperiri prin creșterea microorganismelor prezenței materialelor și producția de biofilm.

DOMENIUL DE APLICARE ȘI LIMITĂRILE

Teza a cuprins următoarele aspecte majore legate de activitatea de cercetare:

1. Studiarea unei calități ridicate a hidroxiapatitei sub formă de peliculă subțire formată prin

Acoperirea aliajelor medicale, cu argint dopată și dopată hidroxiapatită pentru aplicații biomedicale

acoperirea diferitelor suprafețe de aliaj medical Ti6Al4V și Co-Cr-Mo, folosind un mrthod cu sol-gel prin acoperire prin spin.

2. Caracterizarea filmelor subțiri nanocoating de, XRD, SEM.
3. Studiarea efectelor de rugozitate a suprafeței aliajului asupra microstructurii și structurilor cristaline ale suprafeței.
4. Studiarea biocompatibilității prin imersiune în SBF, apoi caracterizează prin XRD și SEM și bioactivitatea filmelor subțiri formate prin creșterea microorganismelor planctonice a probelor de imersie și a producției de biofilm.

TEZĂ DE ORGANIZARE

Teza actuală a fost împărțită în cinci capitole și poate fi specificată după cum urmează:

Capitolul 1. Introducere: acest capitol include o imagine de ansamblu a biomaterialelor și oferă un studiu de literatură care arată dezvoltarea metodelor de modificare a suprafeței utilizate pentru aliajele de implant. În plus, conține motivația cercetării, strategia de cercetare și scopul cercetării, precum și explicarea organizării tezei.

Capitolul 2. Istoric teoretic: Oferă fundal teoretic includ tipuri și proprietăți de aliaje medicale Ti6Al4V și Co-Cr, Nanotehnologie, Nanocoatings și HA derivat din sol-gel, metoda de acoperire a spinului ca metodă avansată pentru filmele subțiri formate.

Capitolul 3. Lucrări experimentale: Acoperă testele experimentale efectuate folosind metode și tehnici de strat format, caracterizări și aplicații.

Capitolul 4. Rezultate și discuții: au abordat rezultatele obținute cu discuții despre detalii.

Capitolul 5. Concluzii și cercetări ulterioare: Rezumate rezultatele la care s-a ajuns cu recomandarea cercetărilor ulterioare.

Bibliografia este reprezentativă și modernă; care conține lucrări de referință în domeniul studiat și este compus din 225 de titluri.

CAPITOLUL 1: INTRODUCERE A BIOMATERIALELOR

1.1. INTRODUCERE

Biomateriale care interacționează direct cu țesuturile vii sau sistemele biologice, indiferent dacă sunt materiale naturale sau materiale sintetice, care sunt supuse studiului fizic, biologic și nivelului de interacțiune cu corpul uman, grupate sub denumirea de știință biomaterială [1]. Istoric, Cu referire la data de 1895, mai bine de 100 de ani, pentru utilizarea primului os din placă de metal "placă de oțel" pentru a repara fractura de os, cercetătorul Lane este creditat [2][3]. Comportamentul mecanic, biocompatibilitatea și rezistența la coroziune în fluidele și țesuturile corpului sunt cerințele esențiale ale biomaterialelor [4][5]. Biocompatibilitatea este capacitatea materială de contact cu lichidele și țesuturile corporale, fără a crea rezultate neintenționate, dăunătoare și inacceptabile pentru daunele organismului. cum ar fi toxicitatea și efectul iritant, reacția inflamatorie și alergică, precum și mutagene sau cancerigene [6][7]. Pentru aceasta, implanturile de metale ar trebui să fie active biologic și inerte chimice [7] Biomateriale includ „metale, ceramică, polimeri și compozite”.

1.2. BIOMATERIALE

Definiția biomaterialelor depinde de materialele care pot fi utilizate pentru înlocuirea organelor și a funcțiilor corpului [8].

1. Definiție tehnică
2. Surgical term definition.

1.3. CLASIFICAREA BIOMATERIALELOR

1. Biomateriale naturale: ca proteine, gelatină, mătase, fibrină, celuloză, chitină, chitosan [9],[10],[11].
2. Biomateriale sintetice: care sunt produse într-un laborator sau într-o industrie cu efecte asupra oamenilor sunt numite biomateriale sintetice:
 - ✓ Metal și aliaje biomateriale (Biometal).
 - ✓ Biomateriale polimerice.
 - ✓ Biomateriale ceramice.

1.4. IMPLANT DE CLASIFICARE A MATERIALELOR

1. Materiale Bioinert
2. Materiale bioactive
3. Materiale Biororbibile.

1.5. CARACTERISTICI BIOMATERIALE

1. biofuncționalității
2. biocompatibilitate

1.6. REVIZUIRE A LITERATURII

Se ocupă de lucrările anterioare împărțite în două grupuri: aliaj de titan acoperit de HAp și HAp_Ag și celălalt pentru Co-Cr-Mo acoperit cu HAP și HAp_Ag.

CAPITOLUL 2: STUDIUL TEORETIC ALOAZELOR BIOMEDICE

2.1. ALIAJE MEDICALE

Aliajele medicale care reprezintă materialele care sunt fabricate pentru utilizare în diverse domenii medicale; reparații sau implanturi osoase și dispozitive medicale, datorită proprietăților mecanice, fizice și medicale pe care le posedă, cum ar fi biocompatibilitatea, bioactivitatea și rezistența la coroziune. De asemenea, aceste aliaje permit interacțiunea cu mediul biologic și țesuturile pentru o lungă perioadă de timp, printre cele mai cunoscute dintre aceste aliaje :

- Aliajele de Titan **Ti-6Al-4V**
- Aliajele pe bază de cobalt **Co-Cr-Mo**
- Aliaj din oțel inoxidabil **316L**

Există încă necesitatea dezvoltării acestor aliaje pentru a reduce costurile de fabricație, caracteristici bune adecvate corpului uman, lucrând mult timp și rezolvând unele dintre problemele cu care se confruntă procesele de fabricație[12] [13] [14] [15].

2.2. ALIAJE DE TITAN

Aliajele de titan sunt acum cele mai atractive materiale metalice pentru aplicații biomedicale. În medicină, sunt utilizate pentru dispozitivele de implant care înlocuiesc țesutul dur eșuat. Exemple includ articulații artificiale de șold, articulații artificiale ale genunchiului și plăci osoase, șuruburi pentru fixarea fracturilor, proteze valvul cardiac, stimuloare cardiace și inimi artificiale. **Ti-6Al-4V** a fost mult timp un principal aliaj de titan medical. Cu toate acestea, pentru aplicații cu implanturi permanente, aliajul are un efect toxic rezultat din vanadiu și aluminiu eliberați. Din acest motiv, au fost introduse aliaje fără vanadiu și aluminiu pentru aplicații de implant, pe baza implanturilor **Ti-6Al-4V**” [16][17].

2.2.1. Aliaj de titan al biomaterialelor

Aceste noi aliaje includ Ti-6Al-7Nb (ASTM F1295), Ti-13Nb-13Zr (ASTM F1713), Ti-12Mo-6Zr (ASTM F1813) și Ti6Al4V care au utilizat cel mai larg ca înlocuire a țesuturilor dure în oasele artificiale, articulațiile și implanturi dentare [18][19].

2.2.2. Compoziția chimică și transformarea fazelor

Acest aliaj a considerat că conține $\alpha + \beta$ împreună cu 6% wt de aluminiu care realizează o fază de stabilizare, în timp ce 4% wt din vanadiu atinge faza β stabilizatoare.

2.2.3. Proprietăți mecanice

Proprietățile mecanice ale aliajelor medicale Ti6Al4V pot fi afectate de microstructura componentului lor.

2.2.4. Rezistență la coroziune

Aliajul **Ti-6Al-4V** are o rezistență excelentă la coroziune și o bună biocompatibilitate pentru acestea utilizate timp de mai mulți ani ca materiale pentru implanturi[20]. au apărut probleme semnificative, cum ar fi performanța pe termen lung, care se datorează eșecului protezelor și necrozei în țesuturi [21].

2.2.5. Biomedical applications

Aliajul **Ti6Al4V** este utilizat în mod obișnuit pentru fabricarea mai multor forme de implanturi sau dispozitive care sunt implantate chirurgical în corpul uman. Acestea sunt utilizate pentru aplicare medicală și biocompatibilitate prin implantarea dispozitivelor de înlocuire care nu au țesutul dur.

2.3. ALIAJE PE BAZĂ DE COBALT

Dezvoltarea aliajelor de cobalt-crom este creditată la „Elwood Haynes”, unde a fost eliberat brevetul în 1907, pe numele „aliaje prin satelit”. Pe lângă utilizarea unor elemente de aliere adecvate, cum ar fi tungstenul și molibdenul, pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice ale aliajelor Co-Cr, ca urmare a proprietăților aliajului pe bază de Co-Cr, cum ar fi rezistența superioară, duritatea ridicată, caracteristica de uzură ridicată, o bună rezistență la coroziune și biocompatibilitatea i-a permis să se angajeze în lumea biomedicală ca materiale în implanturi ortopedice și dentare, de asemenea, aliajul Co-Cr-Mo a demonstrat cu succes ca sarcină a chirurgiei de înlocuire a articulațiilor, care a fost raportată în ultimii patruzeci de ani ca în „șold” și „genunchi” dispozitive de înlocuire.

2.3.1. ASTM din aliajele Co-Cr-Mo

Aliajele CO-Cr ale implanturilor chirurgicale sunt clasificate în ASTM-13, care sunt materiale și dispozitive medicale și chirurgicale stabilite de Societatea Americană de Testare și Materiale (ASTM) pe baza cerințelor chimice, mecanice și metalurgice. ASTM F75, ASTM F1537 și F799 sunt cele mai importante tipuri de aliaje Co-Cr-Mo.

2.3.2. Diagrame de fază Co-Cr-Mo

Cobaltul pur este stabil cu structura feței cristaline FCC cunoscută sub numele de (γ -Co) peste 417 ° C, dar își pierde stabilitatea și transformarea de la starea metastabilă la 417 ° C la stabila termodinamic a structurii închise hexagonale închise HCP așa cum este (ϵ -Co) mai jos 417 ° C, la 1495 ° C, transformarea pură a cobaltului în faza lichidă și, cu viteze normale de răcire, faza lichidă se transformă lent în martensită[22] [23].

2.3.3. Microstructură

Imaginea de ansamblu determină boabele care formează materialul și dispunerea cristalelor în funcție de zăbrele de cristal din spațiu, precum și limitele de cereale care reprezintă site-urile cu energie mare, cu distorsiuni atomice mari, ca obstacole în calea propagării ulterioare a luxațiilor. Pe lângă forma boabelor și distribuția boabelor.

Microstructura materialului conform celor menționate mai sus este o importanță deosebită pentru determinarea identității materialului, deoarece microstructura materialului afectată de tratamente mecanice și tratamente termice și afectează astfel proprietățile mecanice, fizice și chimice generale ale materialului.

2.3.4. Proprietăți mecanice

Pe baza procesului de fabricație pentru aliajul Co-Cr și a constituenților săi chimici, structurile multifazice, întărirea vârstei prin precipitații de carburi, proprietățile mecanice sunt excelente și rezistență bună la uzură, biocompatibilitate bună și harnașament ridicat, comparabile cu aliajele Ti. Proprietățile mecanice pentru aliajele Co-Cr care depind de procesul de fabricație

2.3.5. Aplicații biomedicale

Două forme de aliaje Co-Cr ca aliaje de turnare și clasificări forjate utilizate pentru aplicații biomateriale a cinci aliaje conform ASTM [24] după cum se arată în *tabelul 2.1.* aplicațiile și proprietățile [25] [26] [27] [28].

Tabelul 2.1. arată aplicațiile și proprietățile tipurilor de aliaje de titan.

Sistem ASTM	Tipuri de aliaje	Aplicații	Proprietăți
ASTM F75 Co-28Cr-6Mo	turnare aliaj	Tulpină, bilă, cană de articulații artificiale, șuruburi de fixare și plăci osoase	Rezistență ridicată la coroziune, rezistență mecanică bună, rezistență, oboseală și uzură și biocompatibilitate. Castabilitate bună și viabilitate la cald.
ASTM F799, : F1537 Co-28Cr-6Mo	aliaj prelucrat termodinamic	Înlocuirea articulațiilor (șold, genunchi, umăr și dispozitive de fixare	Rezistență la coroziune ridicată, rezistență la temperatură ridicată, nemagnetic
ASTM F90 Co-20Cr-15W-10Ni	aliaj forjat	fabricarea implanturilor biomedicale, stenturi expandabile cu balon, fire de fixare, stenturi vasculare și valve de inimă	Mașinabilitate, rezistență excelentă, biocompatibilitate, capacitate de lucru la cald, rece și ductilitate bună.
ASTM F562 Co-35Ni-20Cr-10Mo	aliaj forjat	Firuri pentru conductori de plumb, Arcuri, Stilete, Cabluri ortopedice Catetere, Cabluri ortopedice și stenturi cardiovasculare	Rezistență la oboseală ridicată și modul ridicat de elasticitate.
ASTM F1058 40Co-20Cr-16Fe-15Ni-7Mo	aliaj forjat	Cabluri de arc, Arcuri, Firuri pentru conductor, Clipsuri chirurgicale, Stenturi cu balon expandat (recoacere) și Stenturi autoexpansibile (în vârstă)	capacitate bună de lucru și rezistență la uzură și rezistență bună la oboseală

2.4. BIOMATERIALE DE ACOPERIRE ȘI MODIFICARE

Celulele osoase aderente la suprafața acoperită cu apatit fără a se forma suprapuneri atunci când implanturi de metal acoperite de hidroxiapatită, suprafața hidroxiapatitei celulelor osoase devine o parte integrantă a acoperirii hidroxiapatitei. Aceasta reprezintă o bună aderență a osului la implantul acoperit [29][30]. Învelișurile de suprafață biomateriale sunt o modalitate de încapsulare a metalului care trebuie acceptat în corpul uman atunci când este implantat [29]. În scopul acoperirii biomaterialului, procesul de acoperire este necesar să fie proporțional cu substratul, deci substratul trebuie menținut corespunzător pe parcursul procesului, cum este cazul titanului și aliajele sale.

Există mai multe tehnici utilizate în acoperirea suprafețelor materialelor bio-metalice, inclusiv:

- ✚ Acoperire cu hidroxiapatită.
- ✚ Acoperiri din sticlă-ceramică cu fosfat de tricalcic.
- ✚ Fosfat beta-tricalcic
- ✚ Acoperiri cu oxid
- ✚ Acoperiri compozite.

După procedura chirurgicală, suprafața implantului expusă la infecții postoperatorii de bacteriile atașate pe suprafața implantului, care ulterior formează biofilm la locul implantului, ceea ce este necesar pentru a preveni biofilmul format înainte de a deveni foarte rezistente la răspunsul imun și la antibiotice[31]. Argintul și ionii săi se caracterizează prin activitate antimicrobiană prin cationul de rezistență la inhibarea argintului a bacteriilor cu o toxicitate scăzută a celulelor umane Prin această caracteristică a argintului a atras atenția asupra dezvoltării acoperirii de HAp care conține argint [44],[45][34][35], în scopul eficacității antimicrobiene, concentrația scăzută de Ag + eliberată din hidroxiapatita dopată cu Ag, care s-a folosit în timp ce concentrația ridicată provoacă citotoxicitate [36][37].

2.4.1. Fosfatii de calciu

Grupa de minerale care conțin ioni de calciu (Ca^{2+}) împreună cu ortofosfați (PO_4^{3-}), metafosfați ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$) și ocazional hidrogen sau ioni de hidroxid [38]. Pe baza compoziției lor, CaP joacă un rol semnificativ în corpurile umane și la alte mamifere, deoarece reprezintă partea anorganică a oaselor și dinților sănătoși, precum și a țesuturilor calcificate patologice [39].

2.4.2. Hidroxiapatita

Hidroxiapatita este un compus bioactiv [40] este reprezentat de compoziția sa chimică $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ similar cu mineralul osos [2],[3]. se știe că osul este o compoziție de minerale organice naturale formată din doi compuși de bază collagen și hidroxiapatită [43] ca urmare, acestea sunt utilizate în aplicații ortopedice, dentare și maxilo-faciale [44]. astfel utilizat ca acoperire preferată pentru implanturile metalice pentru a îmbunătăți proprietățile suprafeței [45].

Acoperirea preferată a hidroxiapatitei este rezultatul asemănării chimice, structurale și biologice a corpului uman, capacitatea sa de a interacționa cu țesutul din jur [46]. apatitul biologic al osului este reprezentat de Ca^{2+} și OH, fără hidroxiapatită carbonatată, cu ioni diferiți în rețeaua cristalină sau în interiorul non-apatit, cum ar fi Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , Zn^{2+} , F, Cl^- și HPO_4^{2-} [47] unde proprietățile biologice, fizico-chimice și mecanice ale apatitului cresc odată cu încorporarea ionilor [48], hidroxiapatita este utilizată direct cu repararea oaselor și pentru implanturi descărcate și implanturi dentare, în timp ce este utilizată ca acoperire atunci când suprafața metalului expusă la sarcini, cum ar fi aliajele de titan și aliajele de cobalt / crom și aliaje de magneziu [49][50][51][52].

Beneficiile hidroxiapatitei atunci când se utilizează pentru aliajul **Ti6Al4V** acoperit reprezentat de:

1. încorporată rapid în corpul uman unde hidroxiapatita se conectează la os, formând uniuni indiscernibile [53] care grabesc creșterea osoasă în jurul implantului [54] acest lucru este cunoscut (acoperire bioactivă) [55].
2. High Osteoconductivitate ridicată datorită promovării regenerării osoase [56], care depinde de o stabilitate termodinamică la pH fiziologic și proprietate activă pentru legături chimice puternice cu osul din jur [57].
3. Datorită slăbiciunii proprietăților mecanice ale majorității materialelor poroase de fosfat de calciu, sunt exploatate proprietățile mecanice excelente găsite în substraturile metalice [58].
4. Are o compoziție chimică comparabilă cu osul uman natural [59].
5. De asemenea, sa raportat că acoperirea cu hidroxiapatită scade eliberarea de ioni metalici [60].

2.4.3. Metode de sinteză a hidroxiapatitei

Există două modalități de obținere a hidroxiapatitei, prima este prin surse naturale, cum ar fi ouăle, cochiliile, oasele animalelor, cum ar fi osul cortical bovin și plantele, care sunt cele mai comune surse de asemănare cu componenta minerală a oaselor biologice datorită morfologiei și asemănare structurale a osului uman [13],[14], celălalt din sinteza anorganică [63] care constau în unele metode de procesare includ:

1. Metode uscate.
2. Metode umede.
3. Procese de temperatură ridicată.

Tehnica sol-gel folosită pentru prepararea unui sistem coloidal care conține mediul unei dispersii lichide în „grila spațială” creată de particule combinate de „fază dispersată”. știind că materialele procesului sol-gel includ „nanomaterialele”, de asemenea sistemul coloidal bazat pe ideea transformării solului într-un gel [64].

Varietatea metodelor de sinteză a materialelor obținute din soluții, care se încadrează sub denumirea comună de „procedeu sol-gel”, după cum se știe, gelul considerat ca fiind unul dintre rezultatele etapelor procesului. cele mai importante etape ale procesului de sol-gel legate de hidroliza compușilor precum "M (OR) x (M = Si, Ti, Zr, V, Zn, Al, Sn, Ge, Mo, W, etc.)" și cloruri într-un mediu apos sau organic sub formă de „alcool" [65].

2.4.4. Înveliș rotativ:

O metodă de preparare a filmelor dintr-o substanță dizolvată / dispersată prin îndepărtarea solventului cu filare de mare viteză [66], învelișul de centrifugare este folosit pentru a depune straturi subțiri uniforme pe suprafața materialului [67], soluția de utilizat este folosită într-o cantitate excesivă de pe suprafața materialului, fie manual de o seringă, fie automat cu unitatea de distribuție și duzele de evacuare în capacul stratului de centrifugare[68]. Materialul este apoi rotit cu viteză mare (de exemplu, până la 10.000 rpm) pentru a asigura distribuția fluidului prin forța centrifugă. Dispozitivul folosit pentru acoperirea prin rotire se numește spin coater și procesor de centrifugare sau pur și simplu filator [69].

Procesul de acoperire prin rotire este supus pentru patru etape diferite care includ depuneri, filare, spălare și evaporare:

1. Folosit pentru prepararea filmelor ultratinice cu un grad ridicat de netezime[70]
2. Folosit pe scară largă[67]
3. Total reproductibil[71]
4. De asemenea, capabil să pregătească filme „deschise” submonocaparate[72]
5. De asemenea, sunt posibile filme groase, deși cu o rugozitate mai mare[73]

CAPITOLUL 3. LUCRU EXPERIMENTAL

3.1. PROCEDURI PRACTICE

Aceste proceduri practice au inclus selecția materialului care conține atât Ti6Al4V cât și aliaj Co-Cr-Mo, apoi prepararea epruvetelor pentru obținerea suprafețelor de rugozitate, sinteza de argintapatit argint dopat și nedecat, metoda de acoperire a filmului subțire pe suprafețele de **Ti6Al4V** și Aliaj de **Co-Cr-Mo**, precum și, metode de evaluare și caracterizare prin analiza SEM și XRD, Stabilizarea filmelor subțiri în SBF și caracterizarea biologică.

3.1.1 Soluție de hidroxiapatită argint nedopat și dopată hidroxiapatite

Soluția de hidroxiapatită nedepusă și conținutul de argint dopat au fost preparate, respectiv în nouă zile conform următoarelor etape ale fluxului tehnic, așa cum se arată în **figura 3.1.** folosind instrumente, echipamente și materiale de laborator necesare pentru prepararea celor două soluții de hidroxiapatită dopată și argint nedecoperi.t

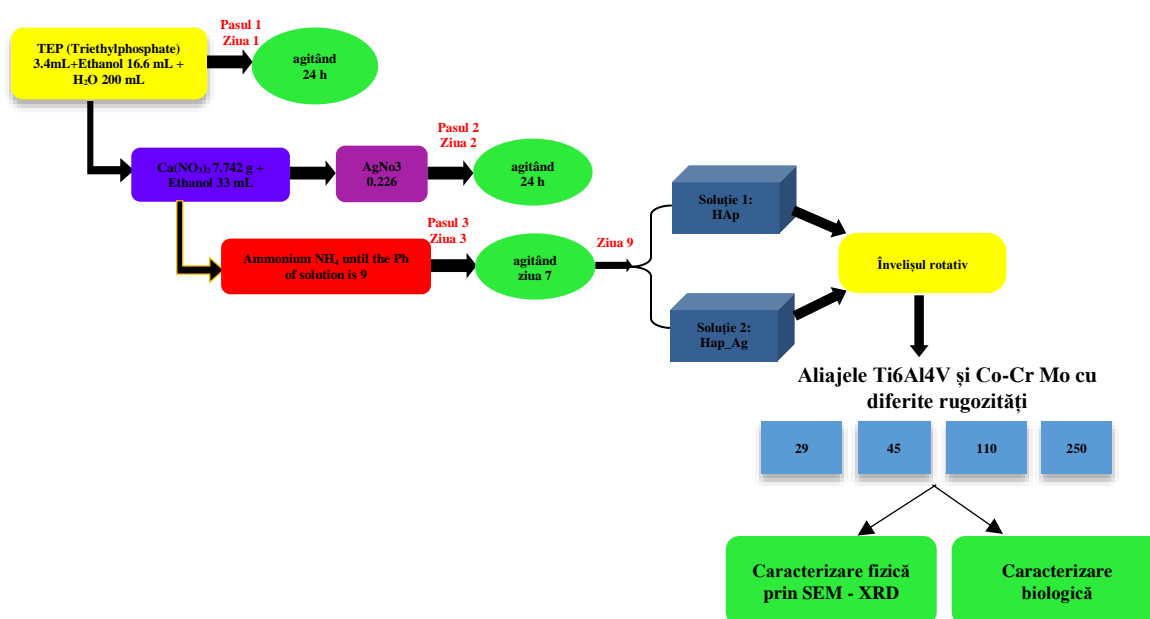


Fig. 3.1. Prezintă fluxul tehnic de obținere și caracterizare a suprafețelor ambelor aliaje.

3.1.2 Materiale utilizate

Pentru lucrările de teză, s-au folosit plăci din aliaje **Ti6Al4V** și **Co-Cr-Mo**, cu dimensiuni de aproximativ 5x5 mm cu grosimi de 2 și 0,5 mm respectiv, după efectuarea tratamentului de suprafață necesar, aceste plăci au fost prelucrate prin procesul de sablare cu diferite dimensiuni de particule (29 μm, 45 μm, 110 μm, 250 μm) pentru a produce rugozitatea diferită a suprafeței pentru fiecare eșantion, după aceea, ambele tipuri de eșantion au fost acoperite cu hidroxiapatită dopată și argint nedecoperit prin tehnica de acoperire prin spin prin folosirea Spin Coater de la Dispozitiv Laurell model WS-650.

3.1.3 Îneliș rotativ

Materialele de pornire utilizate în acest proces conțin o mașină de rotație, epruvete de aliaje Ti6Al4V cu grosimile diferite ale exemplarelor obținute prin sablare, apoi aliajele Ti6Al4V lustruite, cu bile de oțel de 29 μm, 45 μm, 110 μm și 250 μm, vom emite că rugozitatea este proporțională cu dimensiunea nivelurilor utilizate, termometrul cu infraroșu ScanTemp 490 și agitatorul magnetic de încălzire.

Probele de aliaje **Ti6Al4V** și **Co-Cr-Mo** au fost acoperite cu 20 de straturi subțiri de HAp fosfatice dopate și nedopate din ceramică, folosind Spin Coater de la modelul Laurell WS-650 la o

viteză de 2000 rpm timp de 5 secunde. Filmele au fost uscate la 80 ° C timp de 10 min după fiecare strat depus. În sfârșit, eșantioanele tratate termic la 500 ° C timp de 30 min pentru a asigura un beneficiu de rugozitate adecvat pentru o aderență avansată care se aplică pentru toate suprafețele acoperite cu pelicule subțiri. La fel ca și analiza va fi efectuată ulterior.

Codul probei de aliaje **Ti6Al4V** și **Co-Cr-Mo** acoperit cu argintapatit dopat și argint nededecat, prezentat în *tabelul 3.1*.

Tabelul 3.1. prezintă codul **Ti6Al4V** și al aliajului **Co-Cr-Mo** acoperit de HAp dopat cu argint și undoped

Cod	aliaj	Cod	aliaj	Bile de sablare de diferite dimensiuni (μm)	Stratul depus
HAp_29 ^{Ti}	Ti6Al4V	HAp_29 ^{Co}	Co-Cr-Mo	29	Hidroxiapatita
HAp_45 ^{Ti}	Ti6Al4V	HAp_45 ^{Co}	Co-Cr-Mo	45	Hidroxiapatita
HAp_110 ^{Ti}	Ti6Al4V	HAp_110 ^{Co}	Co-Cr-Mo	110	Hidroxiapatita
HAp_250 ^{Ti}	Ti6Al4V	HAp_250 ^{Co}	Co-Cr-Mo	250	Hidroxiapatita
HAp_Ag_29 ^{Ti}	Ti6Al4V	HAp_Ag_29 ^{Co}	Co-Cr-Mo	29	Hidroxiapatita _argint
HAp_Ag_45 ^{Ti}	Ti6Al4V	HAp_Ag_45 ^{Co}	Co-Cr-Mo	45	Hidroxiapatita _argint
HAp_Ag_110 ^{Ti}	Ti6Al4V	HAp_Ag_110 ^{Co}	Co-Cr-Mo	110	Hidroxiapatita _argint
HAp_Ag_250 ^{Ti}	Ti6Al4V	HAp_Ag_250 ^{Co}	Co-Cr-Mo	250	Hidroxiapatita _argint

3.1.4 Tehnici de analiză și caracterizare

Probele de obitania au fost analizate prin tehnici avansate de caracterizare:

- 3.1.4.1. Difracție de raze X (XRD).
- 3.1.4.2. Microscopie electronică de scanare (SEM).
- 3.1.4.3. Stabilitatea filmului în fluidul corporal simulat (SBF).
- 3.1.4.4. Caracterizare biologică.

CAPITOLUL 4: REZULTATE ȘI DISCUȚIE

A. (Ti6Al4V aliaj)

A.4.1. Spectre cu raze X (XRD)

A.4.1.1. Substrat de aliaje Ti6Al4V.

Ti6Al4V poate fi observat prin analizarea spectrelor pentru eșantionul neacoperit, că proba de aliaj de titan Ti6Al4V fără nicio implantare Hap are în mod evident vârful care toate sunt atribuite titanului în faza α și nu există un vârf de difracție în faza β în aliaj, așa cum se arată în figura 4.1.

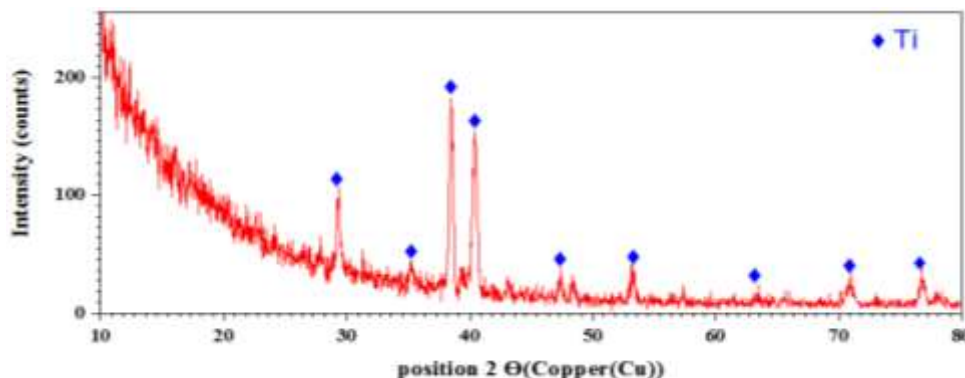


Fig. 4.1. prezintă spectrul de raze X înregistrat pentru proba de aliaj Ti

A.4.1.2. HAp₂₉^{Ti}-HAp₄₅^{Ti} și HAp₁₁₀^{Ti} - HAp₂₅₀^{Ti}

În figură 4.2. spectrele de difracție cu raze X ale HAp₂₉^{Ti}-HAp₄₅^{Ti}, HAp₁₁₀^{Ti} - HAp₂₅₀^{Ti} pot fi observate prin analizarea spectrelor pentru probele fără argint, probele de of HAp₂₉^{Ti} și HAp₄₅^{Ti} cu grosimea obținută prin utilizarea bilelor de 29μm și respectiv 45μm, au un fosfor folie ceramică cu o structură romboedrică compusă din fosfat β -tricalcic $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ în cadrul hexagonalului conform fișelor ASTM 04-010-0295. Trebuie menționat că probele sunt bine cristalizate în ambele cazuri, dar și că intensitatea liniile de difracție pentru $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ scad cu rugozitatea crescută care este indusă de bilele cu 45 μm. Acest lucru poate fi atribuit faptului că Tricalcium difphate (TCP) $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ s-a format în găuri datorită mărimii mai mari.

În cazul spectrelor de difracție obținute pentru HAp₁₁₀^{Ti} și HAp₂₅₀^{Ti}, se poate observa că eșantioanele prezintă cristalinitate mai mică în comparație cu HAp₂₉^{Ti} și HAp₄₅^{Ti}, ceea ce este demonstrat de intensitatea liniilor de difracție mai mici. Ambele spectre XRD dezvăluie că stratul obținut și analizat pentru suprafața aliajelor de titan este $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$, în acest caz hidroxiapatita Hap este formată conform fișelor tehnice ASTM 00-009-0432 cu structură hexagonală, indicând că depunerea a fost reușită, de asemenea, din cauza sensibilității slabe și a prezenței efectelor de interferență din substrat, geometria XRD nu este utilă pentru studiul compoziției subțiri gradate și a filmelor subțiri multistratate.

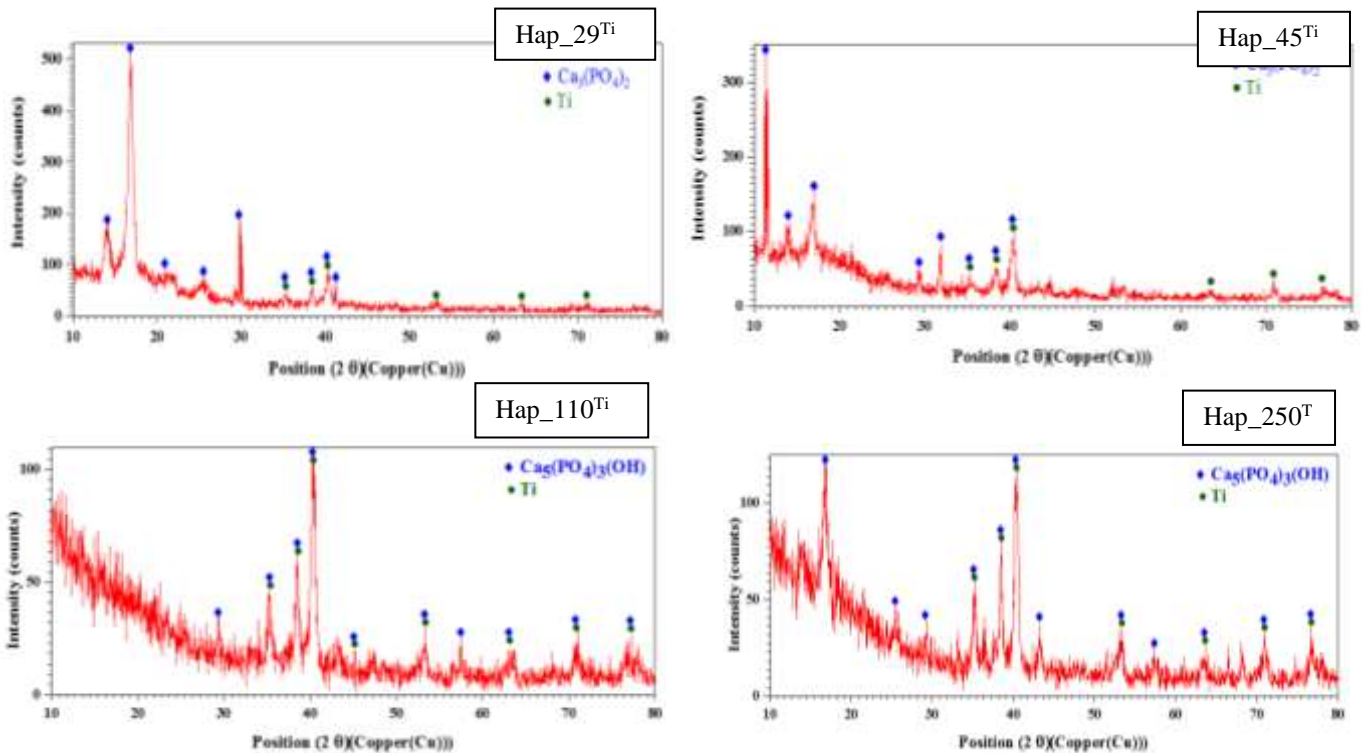


Fig 4.2. Prezintă spectrul de raze X înregistrat pentru HAp_29^{Ti}-HAp_45^{Ti} și HAp_110^{Ti} - HAp_250^{Ti}

A.4.1.3. HAp_Ag_29^{Ti}-HAp_Ag_45^{Ti} și HAp_Ag_110^{Ti} - HAp_Ag_250^{Ti}

În figura 4.3. care arată rezultatul observat un strat de fosfor ceramic cu o structură romboedrică de fosfat de calciu β - $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ conform fișelor ASTM 04-010-0295 pentru HAp_Ag_45^{Ti} în timp ce structura Tetragonală a fosfatului de calciu, difosfat de calciu $\text{Ca}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ pentru HAp_Ag_29^{Ti} conform fișelor ASTM 04-009-6231. diferența de cristalinitate care se notează mai mare pentru HAp_Ag_29^{Ti} unde rugozitatea a fost obținută cu bile 29 μm decât proba HAp_Ag_45^{Ti}.

Pentru probele HAp_Ag_110^{Ti} și HAp_Ag_250^{Ti}, unde rugozitatea este obținută cu particule cu dimensiunea 110 μm și 250 μm , spectrul de difracție arată că depunerea a avut succes, și în ambele cazuri hidroxiapatita cu structura hexangulă a $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{OH})$. În același timp, intensitatea liniilor de difracție susține cristalinitatea ridicată a probelor.

Titarea conform fișelor ASTM 00-009-0432, care este utilizată ca substrat pentru depunerea prin acoperire prin spin, se găsește, de asemenea, pentru difractogramele probelor analizate.

Notând identificarea Ag^+ , dovedește că Ag^+ este complet substituit cu Ca^{+2} în ceramica fosfatului.

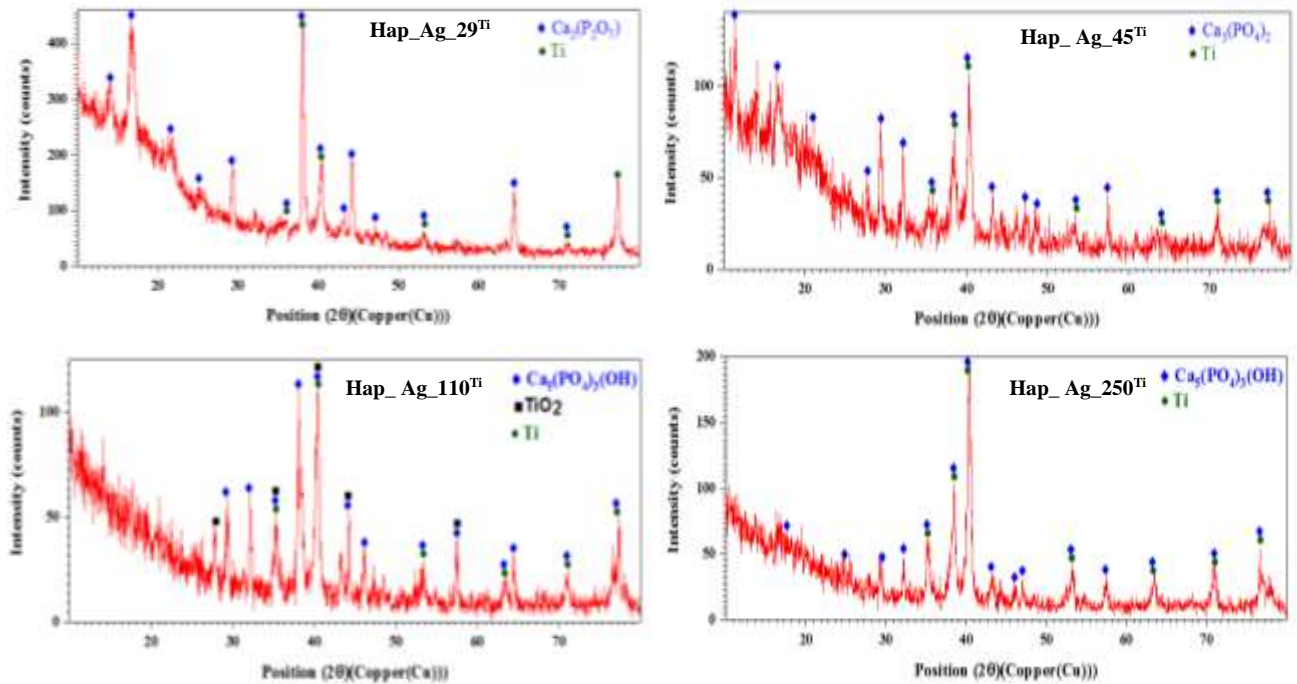


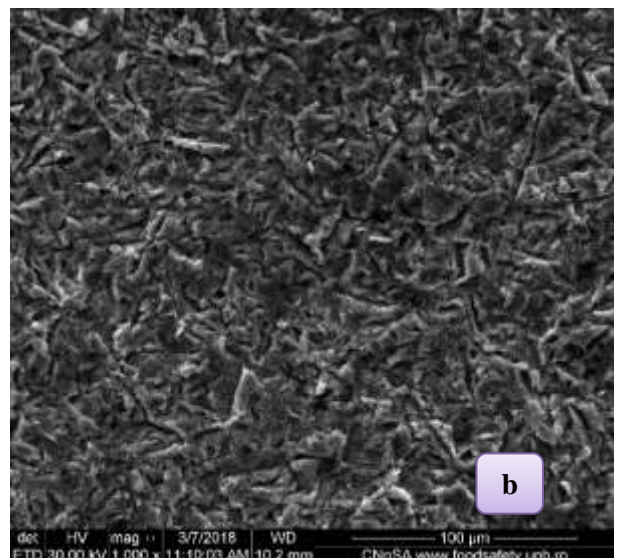
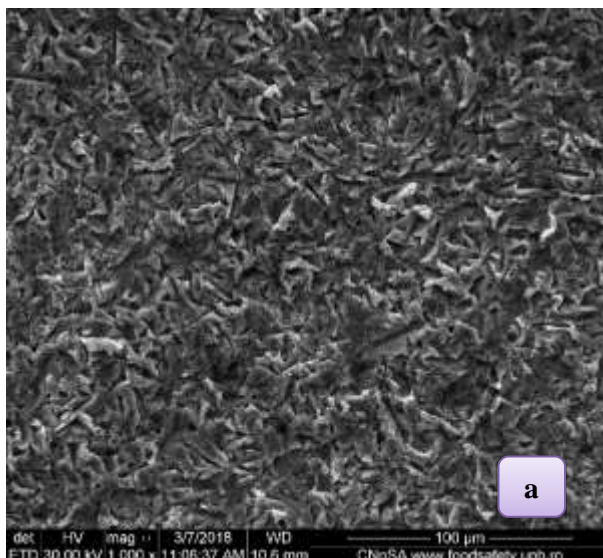
Fig. 4.3. Arată difractograma cu raze X înregistrată pentru HAp_Ag_29^{Ti}-HAp_Ag_45^{Ti} și HAp_Ag_110^{Ti} - HAp_Ag_250^{Ti}

A.4.2. Scanning Electron Microscopy (SEM)

Microscopie electronică de scanare (SEM) este o metodă de investigare care poate furniza informații relevante despre structura și starea suprafețelor materialului. a fost utilizat pentru a investiga caracteristicile morfologice ale argintului hidroxiapatit dopat și nedopat, sub forma unui film depus pe suprafața aliajelor **Ti6Al4V**.

A.4.2.1. Substrat de aliaje **Ti6Al4V**.

Se observă *in figură 4.4.* morfologia suprafețelor cu rugozitate diferită a aliajelor de titan utilizate ca substrat pentru depunerea de pelicule subțiri de hidroxiapatită și hidroxiapatită dopată cu argint. S-a observat clar rugozitatea eșantioanelor **Ti6Al4V** crește odată cu creșterea dimensiunilor de particule 19, 49, 110 și 250 μm în timpul procesului de sablare.



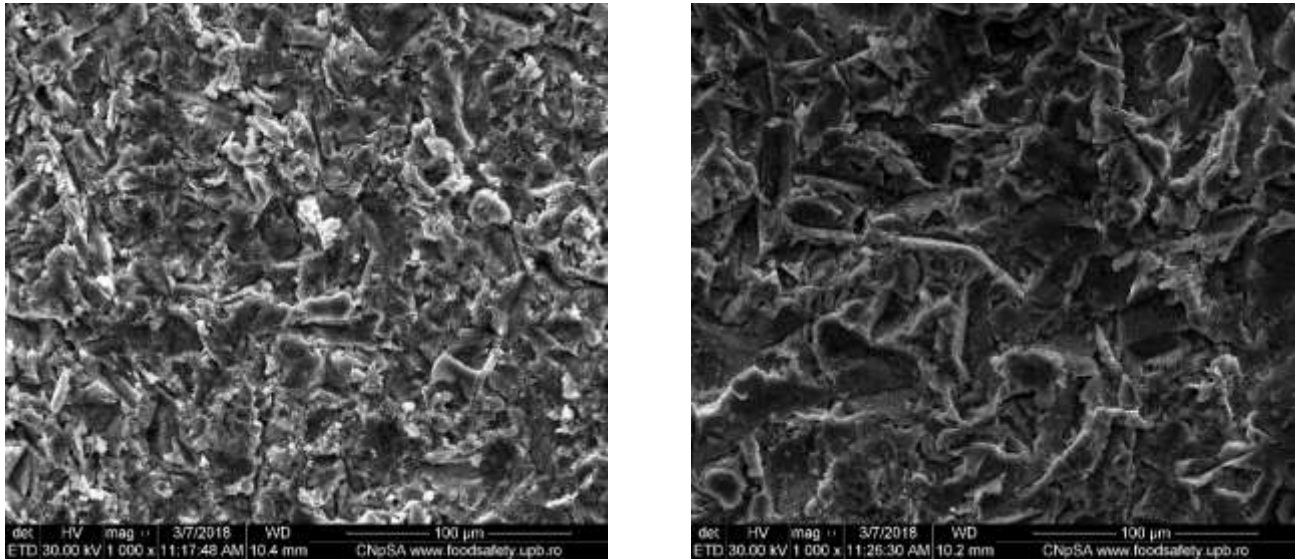


Fig. 4.4. Prezinta micrografele SEM inregistrate ale substratului Ti6Al4V cu o grosime diferita in functie de marimea particulelor: a) 29 μm , b) 45 μm , c) 110 μm , d) 250 μm .

A.4.2.2. HAp_29^{Ti}, HAp_45^{Ti}, HAp_110^{Ti}, HAp_250^{Ti}.

A observat pentru micrografele obținute din eșantioane HAp_29^{Ti}, HAp_45^{Ti}, HAp_110^{Ti}, HAp_250^{Ti} că stratul depus pe suprafața suportului din aliaj **Ti6Al4V** este uniform, care este distribuit în toate adâncimile formate de săli de bilă de diferite dimensiuni 29, 45, 110, 250 μm .

Pentru eșantioanele HAp_110^{Ti} și HAp_250^{Ti}, depunerea morfologiei stratului de hidroxiapatită prezintă forme poliedrice, deoarece în acest caz HAp nu este formată structura de $\text{Ca}(\text{PO}_4)_2\text{OH}$.

Analiza EDXS (Mapping) pentru HAp acoperită cu suprafețe de rugozitate diferite a probelor de aliaj **Ti6Al4V** confirmă faptul că straturile ceramice fosfat au fost depuse folosind metoda de acoperire prin spin, care are o distribuție uniformă a calciului, fosforului și oxigenului, deci este caracteristică a soluției prezentate așa cum se arată în **figura 4.5**.

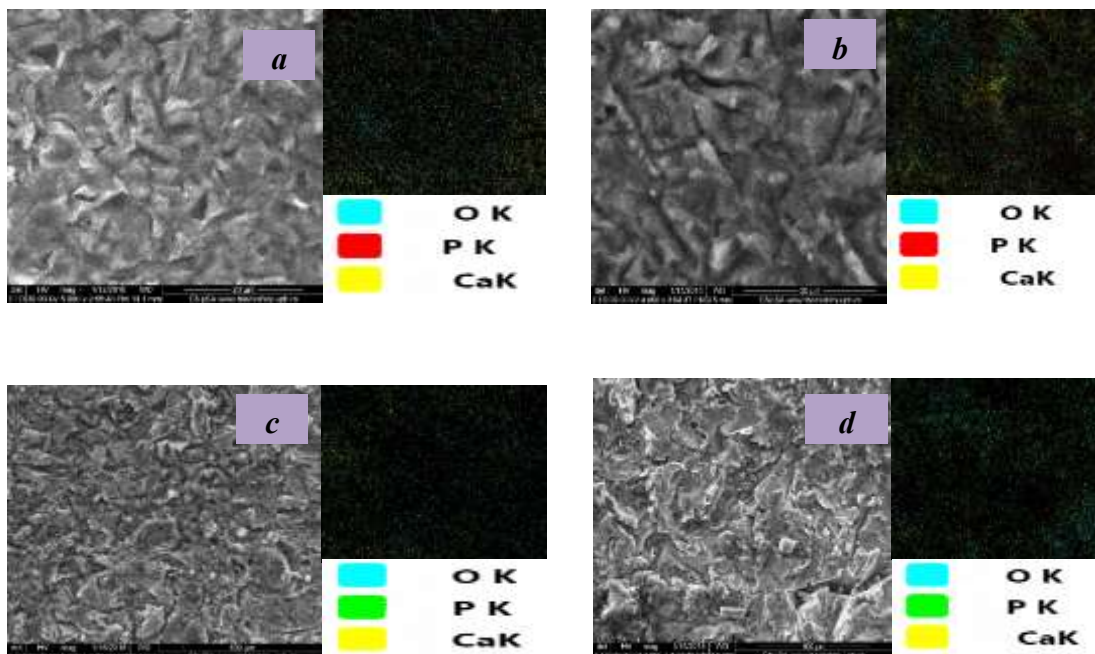


Fig.4.5. prezintă micrografele și maparea SEM înregistrate pentru eșantion a) HAp_29^{Ti}, b) HAp_45^{Ti}, c) HAp_110^{Ti}, d) HAp_250^{Ti}

A.4.2.3 HAp_Ag_29^{Ti}, HAp_Ag_45^{Ti}, HAp_Ag_110^{Ti}, HAp_Ag_250^{Ti}.

În **figura 4.6**, eșantioanele de argint dopat HAp au acoperit o suprafață de rugozitate diferită a

aliajului **Ti6Al4V** care conține un argint ca agent antibacterian în combinație cu hidroxiapatita, în care această analiză a micrografiei SEM demonstrează că stratul a format omogen o particulă morfologiei dispuse pe suprafața suportului de aliaj **Ti6Al4V**.

Mai mult, mostrele HAp_Ag_29^{Ti} și HAp_Ag_45^{Ti} au arătat, se pare că o abundență ordonată a soluției de particule a stratului depus.

Rezultatele analizei EDXS (Mapping) au arătat pentru fiecare probă, că stratul de precipitare este omogen, el fiind format prin distribuția uniformă a unor elemente specifice precum calciu, fosfor, oxigen și argint.

Probele HAp_Ag_110^{Ti} și HAp_Ag_250^{Ti} conțin proporții aproape egale de calciu și argint, ceea ce reprezintă o depunere cu succes de depunere, deoarece se poate concluziona că caracterul rugozității influențează direct asupra depunerii. Însă, înseamnă că depunerea are loc mai mult succes.

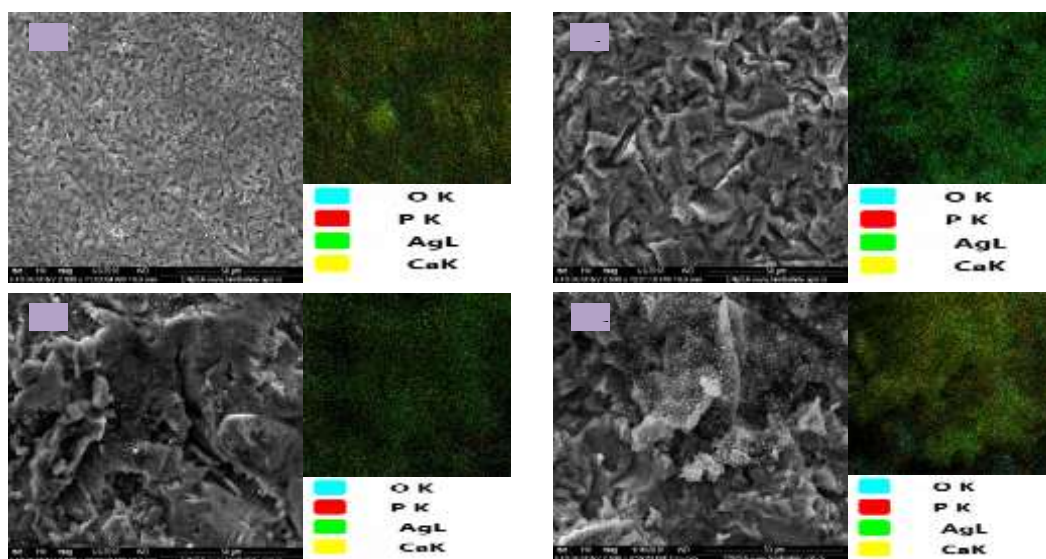


Fig.4.6. încălțăminte micrografele și maparea SEM înregistrate pentru probă a) HAp_Ag_29^{Ti}, b) HAp_Ag_45^{Ti}, c) HAp_Ag_110^{Ti}, d) HAp_Ag_250^{Ti}

A.4.3. Stabilizarea filmelor subțiri în SBF după 7, 14 și 21 de zile de imersie în SBF

Stabilizarea filmelor subțiri în SBF după 7, 14 și 21 de zile Metoda de acoperire cu argint dopat cu HAp și nededicat se poate baza pe bio-mimica practică prin imersarea implanturilor în fluidul corporal simulat (SBF), care este o compoziție anorganică egală cu pH-ul și temperatura plasmii sanguine umane.

Morfologia de suprafață a epruvetelor acoperite cu filare a fost observată printr-o analiză de câmp pe microscop electronic SEM și spectre cu raze X (XRD) a imersiei în SBF.

A.4.3.1. Analiza difracției cu raze X

A.4.3.1.1. HAp_29^{Ti}, HAp_45^{Ti}, HAp_110^{Ti}, HAp_250^{Ti}

În **figura 4.7.** se poate observa că spectrele cu raze X ale HAp_29^{Ti} - HAp_250^{Ti} timp de 7 zile, pot fi observate prin analizarea spectrelor pentru eșantioanele fără argint, că probele de HAp_29^{Ti} și HAp_45^{Ti} cu rugozitate obținute prin utilizarea mărimii particulelor de 29 μ m și respectiv 45 μ m o peliculă ceramică cu fosfor cu cristal monoclinic de fosfat de calciu hidratat $Ca_2(P_4O_{12})_4H_2O$ și fosfat de calciu $Ca(PO_3)_2$, dar cu HAp_29^{Ti}, s-a cristalizat cu hidroxid de fosfat de calciu $Ca_5(PO_4)_3(OH)$, decât HAp_45^{Ti} pentru intensitatea difracției liniile pentru $(Ca_2(P_4O_{12})_4H_2O)$ scad odată cu rugozitatea crescută.

Se poate observa, de asemenea, că, HAp_110^{Ti} și HAp_250^{Ti}, prezintă o cristalinitate mai mică în comparație cu HAp_29^{Ti} și HAp_45^{Ti}, ceea ce este demonstrat de intensitatea liniilor de difracție mai mici, ambele spectre XRD dezvăluie că stratul obținut și analizat pentru suprafața aliajelor de titan este Ca₅(PO₄)₃(OH), în acest caz hidroxiapatita HAp este formată conform fișelor tehnice ASTM 00-009-0432 cu structură hexagonală, ceea ce indică faptul că stabilizarea filmului a fost bună Apatite Ca₅(PO₄)₃(OH), a fost mult timp considerat un excelent biomaterial pentru a promova reparațiile și implanturile osoase.

În timp ce după 14 zile de imersiune în SBF. Că un apatit familial este deosebit de evident în timpul scufundării în SBF, când rugozitatea suprafețelor a crescut, structurile de apatit au crescut.

Dar după 21 de zile de imersiune în SBF. De remarcat faptul că structura de Ca[PHO₃][H₂O] s-a format la rugozitatea HAp_29^{Ti}, HAp_45^{Ti} și HAp_250^{Ti} la imersia în SBF după 21 de zile, în timp ce HAp_45^{Ti} a format o structură din familia apatitului conține o structură hexagonală de Ca₅(PO₄)₂OH sub formă de hidroxiapatită și structura monoclinică a cristalului de Ca(PO₃)₂.

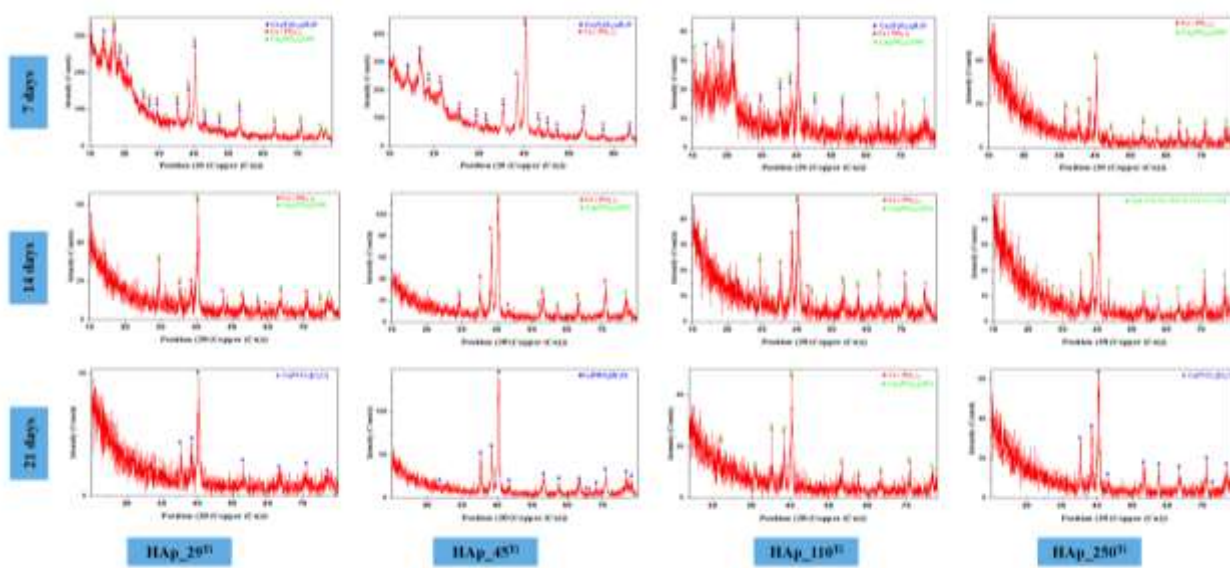


Fig 4.7. prezintă analiza de difracție cu raze X a probelor HAp_29^{Ti}, HAp_45^{Ti}, HAp_110^{Ti}, HAp_250^{Ti} după 7, 14 și 21 de zile de imersiune în SBF.

A.4.3.1.2. HAp_Ag_29^{Ti}, HAp_Ag_45^{Ti}, HAp_Ag_110^{Ti}, HAp_Ag_250^{Ti}

În figura 4.8 se poate observa că eșantioanele de HAp dopat cu argint care sunt HAp_Ag_29^{Ti} și HAp_Ag_45^{Ti}, supuse și analizei spectrelor cu raze X aster 7 zile de la imersiune, rezultatul HAp_Ag_29^{Ti} a observat un strat de ceramică cu fosfor cu o structură hexagonală a hidroxid de fosfat de calciu Ca₅(PO₄)₃(OH) conform foilor ASTM 00-009-0432, și structura monoclinică a fosfatului de calciu Ca(PO₃)₂ în conformitate cu foile ASTM 00-050-0584, în timp ce HAp_Ag_45^{Ti} conțin fosfat de calciu Ca(PO₃)₂ și fosfat de calciu hidratat Ca₂(P₄O₁₂)₄H₂O ca structură de cristal monoclinică conform fișelor ASTM 00-041-0483. precum și, o structură de hidroxid de fosfat de calciu din familia apatitului Ca_{4.65}(PO₄)₃(OH)_{0.3}(H₂O) [74] de cristalinitate ridicată a probelor.

Pentru eșantioanele HAp_Ag_110^{Ti} și HAp_Ag_250^{Ti}, spectrul de difracție arată că stabilizarea a avut succes, cu o structură din familia de apatite care conține fosfat de calciu ca structură monoclinică a Ca₂(P₄O₁₂)₄H₂O conform fișelor ASTM 00-041-0483 și fosfat de calciu Ca(PO₃)₂ în plus față de Ca_{4.626}(H_{0.588}(PO₄)₃(OH)_{0.84} ca o structură a familiei de apatite. În același timp, intensitatea liniilor de difracție suportă cristalinitatea ridicată a probelor).

În timp ce 14 zile de imersiune, rezultatul HAp_Ag_29^{Ti} a observat un strat de fosfor ceramic cu o structură hexagonală de fosfat de calciu hidroxid Ca₅(PO₄)₃(OH) conform fișelor ASTM 00-

009-0432, și structura monoclinică a cristalului fosfatului de calciu $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ conform foilor ASTM 00-050-0584, în timp ce $\text{HAp_Ag_45}^{\text{Ti}}$ conține fosfat de calciu $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ și fosfat de calciu hidratat $\text{Ca}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})_4\text{H}_2\text{O}$ ca structură monoclinică de cristal conform foilor ASTM 00-041-0483. a este bine ca, o structură a hidroxidului de fosfat de calciu din familia apatitului $\text{Ca}_{4.65}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{0.3}(\text{H}_2\text{O})$ [74] cu cristalinitate ridicată a probelor.

Pentru eșantioanele $\text{HAp_Ag_110}^{\text{Ti}}$ și $\text{HAp_Ag_250}^{\text{Ti}}$, spectrul de difracție arată că stabilizarea a avut succes, cu o structură din familia de apatite care conține fosfat de calciu ca structură monoclinică a $\text{Ca}_2(\text{P}_4\text{O}_{12})_4\text{H}_2\text{O}$ conform fișelor ASTM 00-041-0483 și fosfat de calciu $\text{Ca}(\text{PO}_3)_2$ în plus față de $\text{Ca}_{4.626}(\text{H}_{0.588}(\text{PO}_4)_3(\text{OH})_{0.84})$ ca o structură a familiei de apatite. În același timp, intensitatea liniilor de difracție suportă cristalinitatea ridicată a probelor.

S-a remarcat că pentru fiecare rugozitate a suprafeței **Ti6Al4V** acoperită de hidroxiapatită, creșterea HAp a crescut odată cu creșterea timpului de imersiune indicat de vârfurile HAp. Prin urmare, filmul s-a transformat în mai stabil când a fost scufundat după 21 de zile în SBF, în special cu $\text{HAp_250}^{\text{Ti}}$ și $\text{HAp_Ag_250}^{\text{Ti}}$.

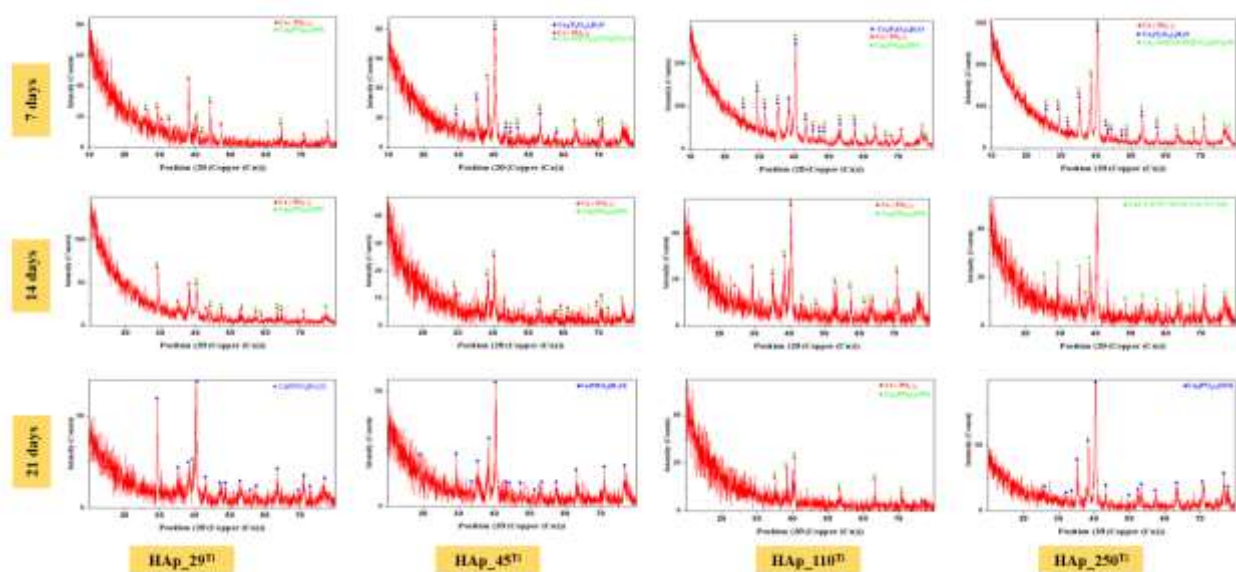


Fig 4.8. prezintă analiza de difracție cu raze X a probelor $\text{HAp_Ag_29}^{\text{Ti}}$, $\text{HAp_Ag_45}^{\text{Ti}}$, $\text{HAp_Ag_110}^{\text{Ti}}$, $\text{HAp_Ag_250}^{\text{Ti}}$ după 7, 14 și 21 de zile de imersiune în SBF.

A.4.3.2. Microscop electronic de scanare (SEM)

A.4.3.2.1 $\text{HAp_29}^{\text{Ti}}$, $\text{HAp_45}^{\text{Ti}}$, $\text{HAp_110}^{\text{Ti}}$, $\text{HAp_250}^{\text{Ti}}$

Figura 4.9. care asigură microscopia electronică de scanare a $\text{HAp_29}^{\text{Ti}}$, $\text{HAp_45}^{\text{Ti}}$, $\text{HAp_110}^{\text{Ti}}$, $\text{HAp_250}^{\text{Ti}}$ după 7, 14 și 21 de zile de imersiune în SBF.

În funcție de micrografele SEM care s-au efectuat după 7 zile de imersiune în SBF, acesta poate fi remarcat conform cifrei de mai sus 4.35. Că pelicula ceramică fosfatică s-a dezvoltat cantitativ, în același timp, prezentând un aranjament omogen pe suprafața aliajelor de titan. Aceasta este o indicație a activității ridicate a hidroxiapatitei în contact cu lichidul fiziologic din corpul uman. Prin comparație, se poate considera că $\text{HAp_110}^{\text{Ti}}$ arată cea mai bună dezvoltare a filmului format, deci rugozitatea este direct implicată în stabilitatea filmelor subțiri.

Conform micrografelor SEM obținute după 14 zile de imersiune în SBF, se poate remarca faptul că filmul ceramic fosfat are o dezvoltare mai semnificativă pe suprafața substratului de aliaj **Ti6Al4V** decât micrografele obținute la 7 zile după imersiune.

Succesul depunerii de film HAp pe suprafețele de rugozitate ale aliajului **Ti6Al4V** datorită creșterii hidroxiapatitei omogen și constant pe suprafețele aliajului **Ti6Al4V**, dar s-a observat că este aglomerat după 21 de zile de imersiune în SBF

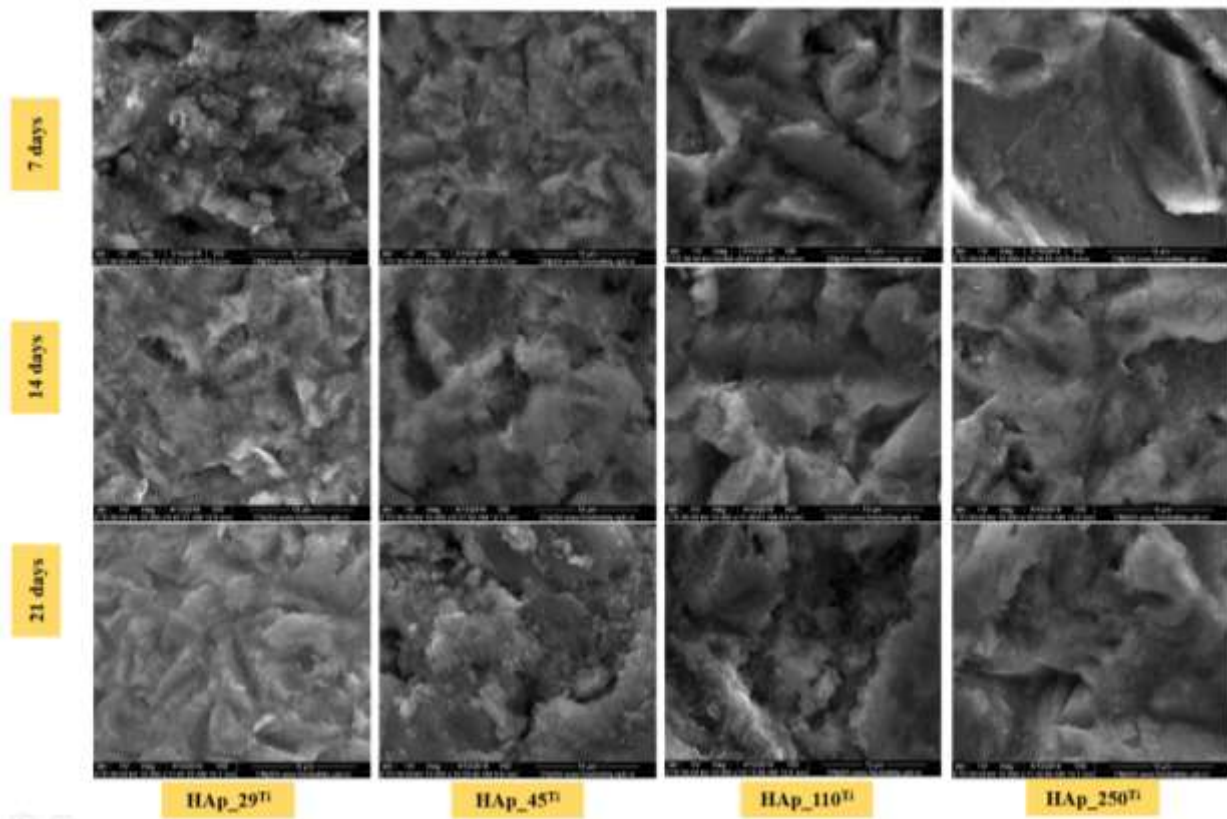


Fig. 4.9. prezintă microscopia electronică de scanare a HAp_{29Ti}, HAp_{45Ti}, HAp_{110Ti}, HAp_{250Ti} după 7,14 și 21 de zile de imersiune în SBF

A.4.3.2.2 HAp_Ag_29^{Ti}, HAp_Ag_45^{Ti}, HAp_Ag_110^{Ti}, HAp_Ag_250^{Ti}

Figura 4.10. care asigură microscopia electronică de scanare a HAp_Ag_29^{Ti}, HAp_Ag_45^{Ti}, HAp_Ag_110^{Ti}, HAp_Ag_250^{Ti} după 7, 14 și 21 de zile de imersiune în SBF.

Probele de HAp dopate cu agent antibacterian (argint), se observă că după 7 zile de imersiune în SBF, filmul de ceramică fosfatică crește semnificativ pe toate suprafețele de rugozitate ale substratului de aliaj **Ti6Al4V**

Particulele de argint ale eșantioanelor HAp_Ag_29^{Ti} și HAp_Ag_250^{Ti} sunt dispuse sub formă de aglomerații în locuri îndepărtate unele de altele. Acesta a menționat că argintul nu este identificat de HAp_Ag_45^{Ti} și HAp_Ag_110^{Ti}, ceea ce este corelat cu eliberarea sa în soluția SBF, deoarece creșterea grosimii filmului în SBF.

Filmul depus în SBF acționează ca o creștere a nucleării, astfel creșterea fosfatului ceramic pe eșantion, astfel, pentru cele două probe care mai prezintă particule de argint, se poate spune că acțiunea lor antibacteriană este mai dezvoltată în comparație cu celelalte două probe în care argintul nu este detectat

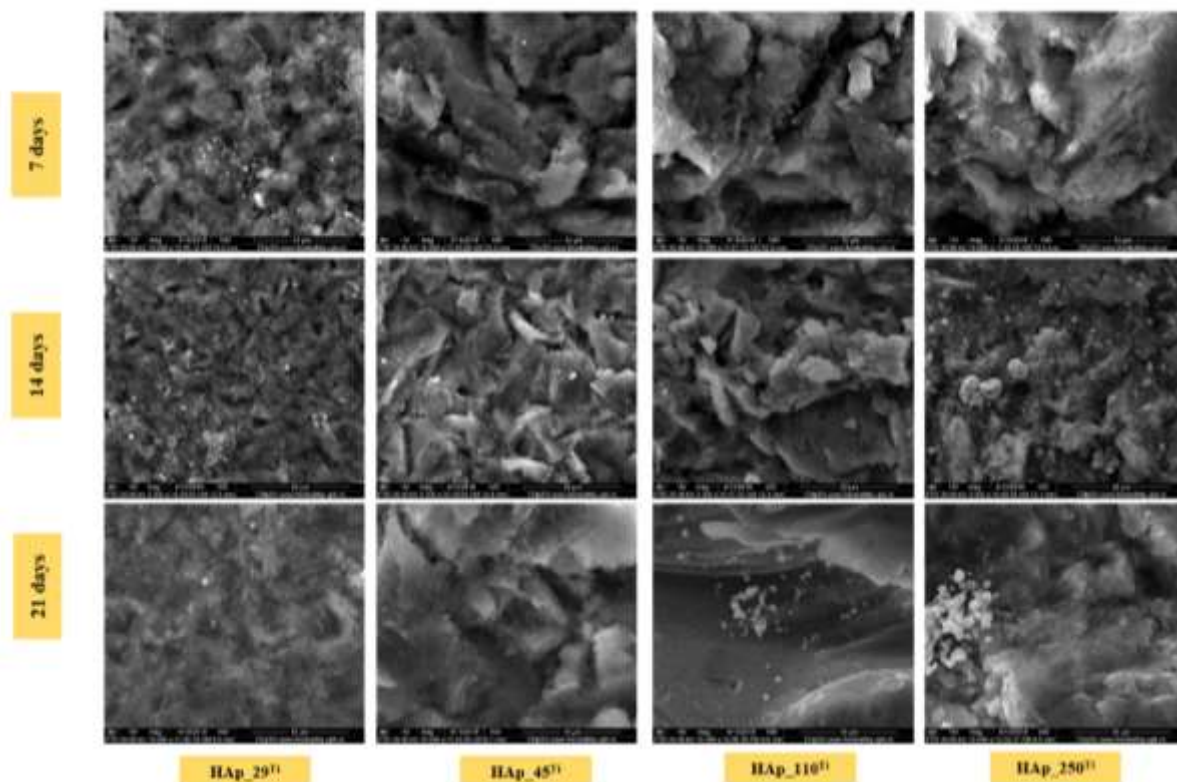


Fig. 4.10. prezintă microscopia electronică de scanare a HAp_Ag_29^{Ti}, HAp_Ag_45^{Ti}, HAp_Ag_110^{Ti}, HAp_Ag_250^{Ti} după 7,14 și 21 de zile de imersiune în SBF.

A.4.4. Caracterizare biologică

S-au testat efectul materialelor obținute asupra creșterii microorganismelor în medii lichide (culturi planctonice) prin utilizarea tulpinii *P.seudomonas aeruginosa*, precum și efectul suprafețelor obținute asupra producției de biofilme, pentru a stabili activitatea antimicrobiană a **Ti6Al4V** aliaje acoperite cu argintapatit dopat și argint nedecontat. Probele de testare au fost codate cu coduri de numerotare, COD_s se arată în [tabelul 4.1.](#) au fost, de asemenea, luate în timpul analizei biologice, așa cum se arată în [figura 4.11.](#)

Tabelul 4.1 CODs pentru probe de analiză biologică

Cod	1	2	3	4	5
Probă	HAp_Ag_29 ^{Ti}	HAp_Ag_45 ^{Ti}	HAp_Ag_110 ^{Ti}	HAp_Ag_250 ^{Ti}	HAp_29 ^{Ti}
Cod	6	7	8	9	10
Probă	HAp_45 ^{Ti}	HAp_110 ^{Ti}	HAp_250 ^{Ti}	Ctrl	P.A CTRL

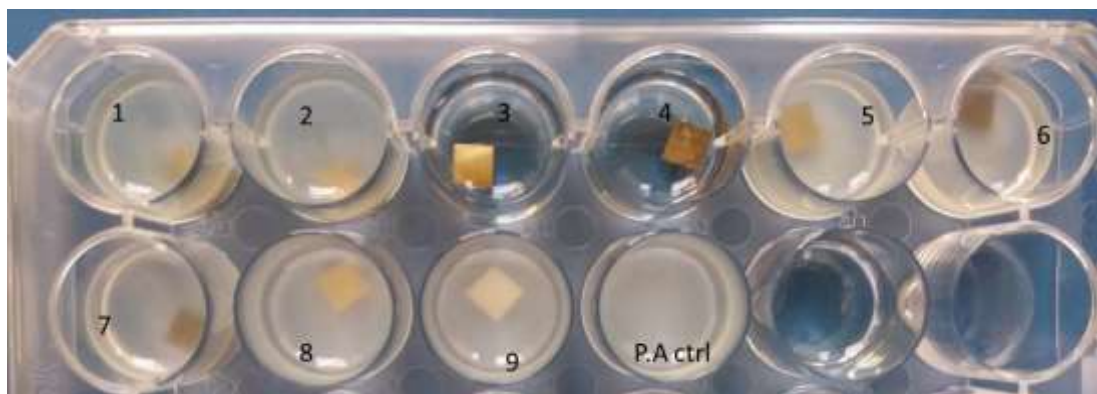


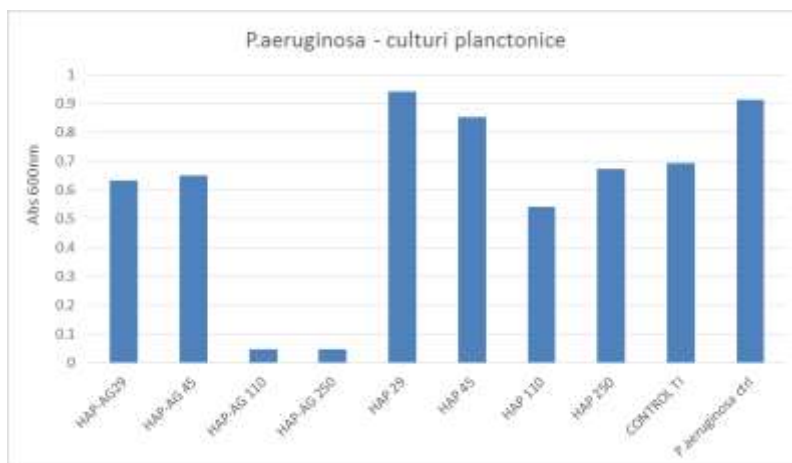
Fig. 4.11. Prezintă probele în timpul analizei biologice prin culturi microbiene (*P. aeruginosa*)

A.4.4.1 Planktonic cultivation- bacterial growth in the presence of materials

Pentru probele 3 și 4, nu a fost detectată o creștere microbiană vizual sau spectrofotometric, ceea ce demonstrează efectul antimicrobian ridicat al materialelor obținute.

Când s-a finalizat investigația spectrofotometrică, se poate vedea din graficul. că eșantioanele au un efect inhibitor asupra acțiunii bacteriene asupra tulpinii *P. aeruginosa*, așa cum se arată în **figura 4.12.** HAp_Ag_110^{Ti} și HAp_Ag_250^{Ti}, de asemenea, mai puțin notabile de HAp_29T HAp_29^{Ti} și HAp_45^{Ti}, Aceasta înseamnă că rugozitatea materialelor obținute folosind particule de dimensiuni de 110 și 250 μm și ion de argint, au influențe pozitive ale activității antibacteriene pentru probele de pe *P. aeruginosa* încordare. Pe de altă parte, eșantioanele de argintapatit argint

nedecontate ca agent antibacterian au un efect inhibitor asupra bacteriene, în special a HAp_110^{Ti} și a urmare a suprafeței compuși Ca₅(PO₄)₃OH



un efect inhibitor asupra acțiunii bacteriene, în special a HAp_250^{Ti}, ca rezultat al rugozității suprafeței formate din compuși antibacterieni ai [75].

Fig. 4.12. Prezintă valorile Abs la 600 nm sugerând creșterea microorganismelor planctonice în prezența materialelor pe bază de Ti.

A.4.4.2. Investigarea formării biofilmului pe eșantioanele obținute

Materialele au fost analizate pentru a evalua formarea de biofilm, precum și, probele au fost lăsate să incubeze timp de 24 de ore și ulterior evaluate, Se poate vedea din grafic că toate probele care conțin argint au arătat un efect inhibitor asupra formării biofilmelor monospecifice de Specie de *P. aeruginosa*, cele mai importante efecte inhibitoare ale dezvoltării lor fiind observate la eșantioanele 3 și 4, pe suprafața cărora au fost depuse straturi de hidroxiapatită cu argint.

Se poate remarca din **figura 4.13.** un anumit efect inhibitor fiind observat la eșantioanele 3 și 4 asupra formării de biofilme monospecifice de către speciile de *P. aeruginosa*, indicat pentru efectele cele mai semnificative ale rugozității ridicate a suprafeței asupra acoperirii hidroxiapatite care inhibă dezvoltarea lor. În timp ce eșantioanele 7 și 8 au indicat hidroxiapatita sub argint sub formă de agent antibacterian au o activitate mai mică decât argintul dopat cu argint, pe de altă parte, a observat că rugozitatea suprafeței are efectul direct asupra producției de biofilme, adică cu creșterea rugozitatea datorată creșterii producției de biofilme ca rezultat al compozițiilor formate

în timpul acoperirii care au efectele respective

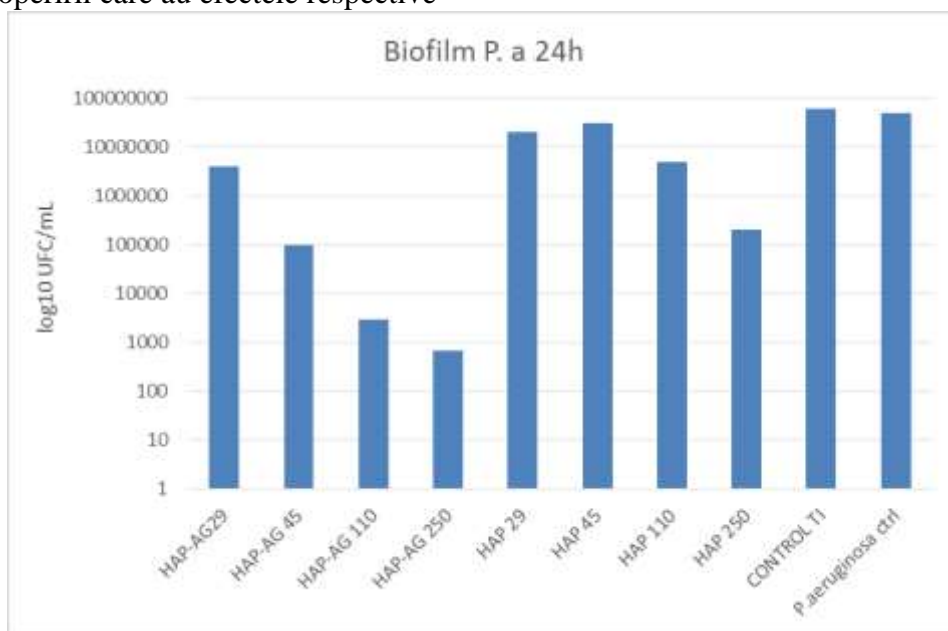


Fig. 4.13. Prezintă reprezentarea grafică a valorilor UFC / ml reprezentând dezvoltarea de biofilme pe suprafețele testate.

B. (Co-Cr-Mo alloy)

B.4.1. X-ray Spectra (XRD)

B.4.1.1. HAp₂₉^{Co}-HAp₄₅^{Co}, HAp₁₁₀^{Co} și HAp₂₅₀^{Co}

În *figura 4.14*, se poate observa că analiza spectrelor pentru HAp₂₉^{Co} cu rugozitatea obținută prin utilizarea de bile de 29μm, are o precipitare a fosfatului dicalcic (brushite) CaHPO₄·2H₂O, deoarece filmul cu structura monoclinică a cristalului este foarte similar cu cel al gipsului [76]. Însă eșantionul de HAp₄₅^{Co} cu rugozitatea obținut prin utilizarea de bile de 45μm, are film de fosfură de calciu Ca₅P₈ cu structură monoclinică de cristal conform foilor ASTM 00-048-1825. Trebuie menționat că eșantioanele sunt monoclinice cristalizate în ambele cazuri, dar cu diferite cristale cu rugozitate crescută, care sunt induse de bilele cu 45 μm, de asemenea Co și P, sub formă de cristal hexagonal notate conform fișelor ASTM 04-015-9495 și 00 -056-1217 respectiv.

În timp ce pentru HAp₁₁₀^{Co} și HAp₂₅₀^{Co}, se poate observa că probele prezintă cristalinitate mai mică în comparație cu HAp₂₉^{Co} și HAp₄₅^{Co}, ceea ce este demonstrat de intensitatea liniilor de difracție mai mici. Ambele spectre XRD dezvăluie faptul că stratul obținut și analizat pentru suprafața aliajelor Co-Cr este γ-Ca₂P₂O₇ ca produse intermediare pentru fosfat de calciu al hidroxiapatitei HAp format conform fișelor tehnice ASTM 00-003-0605, ceea ce indică faptul că depunerea a avut succes. Trebuie menționat că eșantioanele de HAp₁₁₀^{Co} conțin fosfat de crom Cr₂(P₂O₇) ca strat intermediar de oxid cu structură de cristal monoclinic conform fișelor tehnice ASTM 00-003-0605, în timp ce HAp₂₅₀^{Co} conțin fosfat de calciu Ca₂P₂O₇ și oxid de calciu Ca₂Cr₂O₅ ca interlaic de oxid structura cristalului conform fișelor tehnice ASTM 00-066-0840

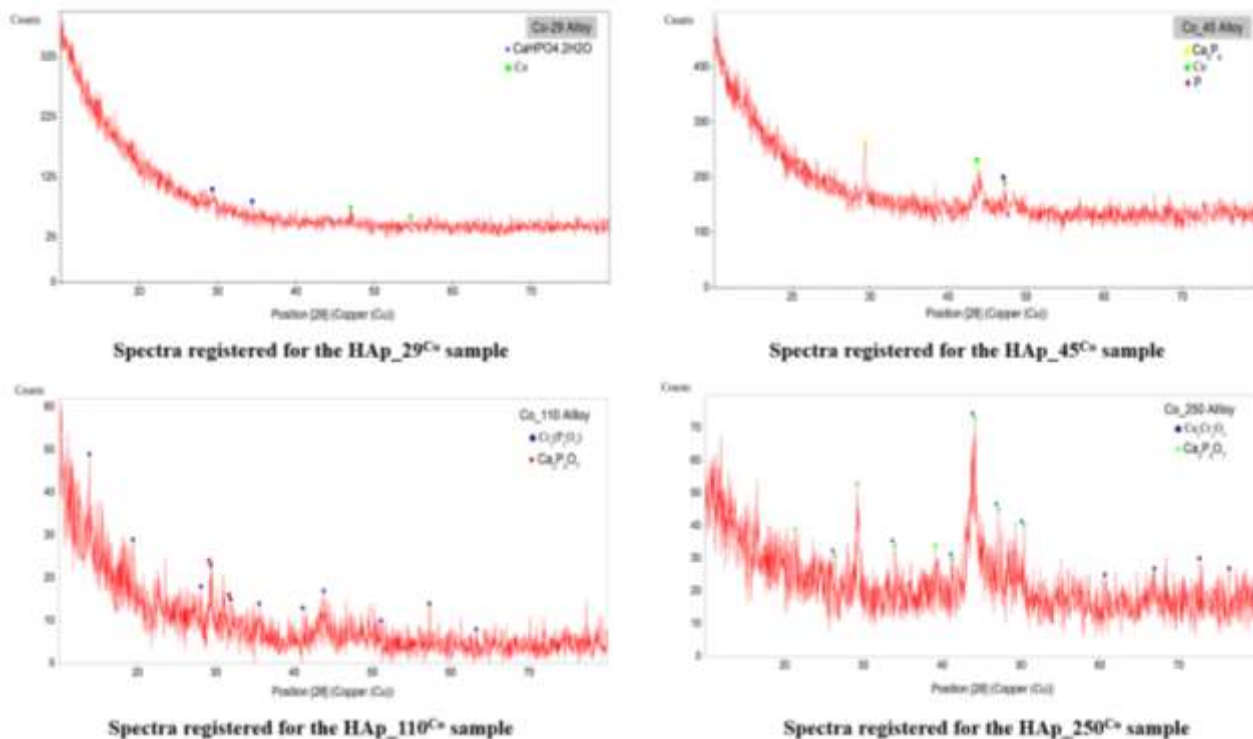


Fig. 4.14 Prezintă spectrul de raze X înregistrat pentru undopa argintie HAp₂₉^{Co}-HAp₄₅^{Co}, HAp₁₁₀^{Co} și HAp₂₅₀^{Co}

B.4.1.2. HAp_{Ag}₂₉^{Co}-HAp_{Ag}₄₅^{Co}, HAp_{Ag}₁₁₀^{Co} și HAp_{Ag}₂₅₀^{Co}

În figura 4.15, se observă din analiza spectrelor de raze X că un strat de fosfat de calciu hidrogen, care este unul dintre compușii fosfatului de calciu, contribuie astfel la creșterea bioactivității cu o structură anorthică a fosfatului monocalcic anhidru (MCPCa)(H₂PO₄)₂ ca solubilitate ușor inferioară și proprietăți similare cu MCPM [77]; conform fișelor ASTM 00-009-0390. În timp ce HAp_{Ag}₄₅^{Co} au un pirofosfat de calciu Ca₂(P₂O₇), depunerea conform fișelor ASTM 00-003-0605. Diferența de cristalinitate care se remarcă mai mare pentru HAp_{Ag}₄₅^{Co} decât HAp_{Ag}₂₉^{Co} unde rugozitatea a fost obținută cu dimensiunea particulelor 45 μm decât proba HAp_{Ag}₂₉^{Co}, datorită dimensiunii mai mari a particulelor. Că intensitatea liniilor de difracție pentru Ca(H₂PO₄)₂ scade cu o rugozitate crescută care a fost indusă de particulele cu 45 μm pentru a forma Ca₂(P₂O₇).

În cazul în care rugozitatea este obținută cu ajutorul particulelor cu dimensiunea de 110 μm și 250 μm, spectrul de difracție arată că hidroxiapatita suferă o topire incongruentă și se descompune la fosfat de tetracalcium ca bioceramic cu structura tetragonală a Ca₄P₂O₆ conform fișelor ASTM 04-010-2306, înseamnă că se poate pierde apă în timp ce se cristalizează structura HAp. În același timp, intensitatea liniilor de difracție susține cristalinitatea ridicată a probelor. În timp ce descompunerea HAp_{Ag}₂₅₀^{Co} la dihidrat de pirofosfat de calciu (CPPD) cu structura β-Ca₂P₂O₇·2H₂O conform fișelor ASTM 00-003-0605.

Pentru mai multe informații, Ag⁺ este complet substituit cu Ca⁺² în fosfatul HAp_{Ag}₁₁₀^{Co}, în timp ce ionii Ca, Co, Cr, P și Ag au fost eliberați de alți HAp_{Ag}^{Co} cu conform fișelor ASTM 01-080-3893, 04-015 -9495, 04-007-2208, 00-056-1217 și 04-004-6436 secvențial.

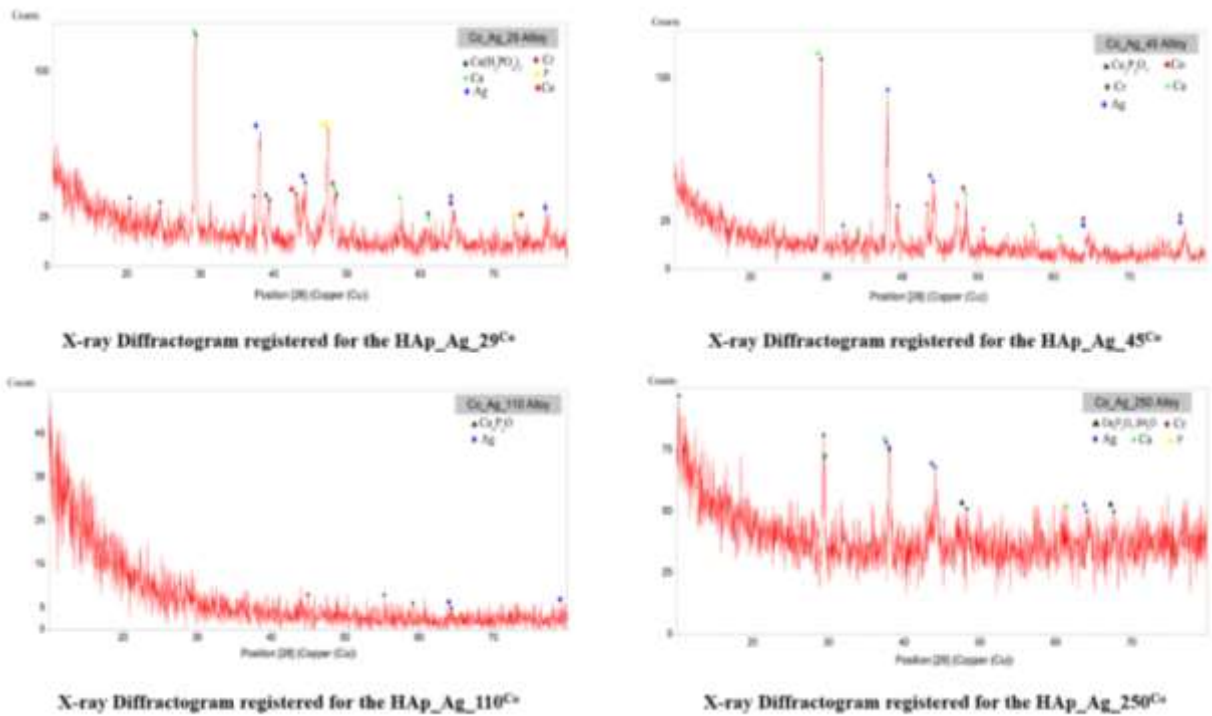
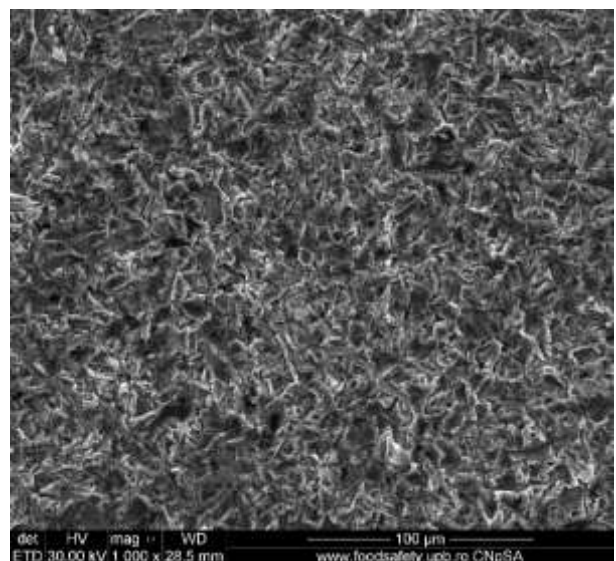
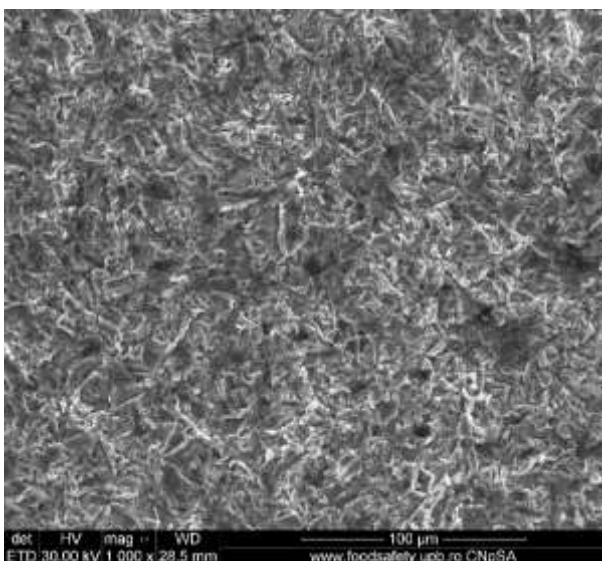


Fig. 4.15. Prezintă spectrul de raze X înregistrat pentru argint, HAp_Ag_29^{Co}-HAp_Ag_45^{Co}, HAp_Ag_110^{Co} și HAp_Ag_250^{Co}

B.4.2. Microscopie electronică de scanare (SEM)

B.4.2.1. Aliatul de substrat Co-Cr-Mo

În figura 4.16, care furnizează datele SEM ale substratului pentru suprafețele de rugozitate diferentă pentru Hap-ul acoperit din aliaj Co-Cr-Mo, arată morfologia suprafețelor cu o grosime diferită a aliajelor Co-Cr-Mo utilizate ca substrat pentru depunerea de pelicule subțiri de hidroxiapatită dopată și argint nededicat. Se poate vedea clar că; rugozitatea eșantioanelor crește odată cu creșterea dimensiunii particulelor.



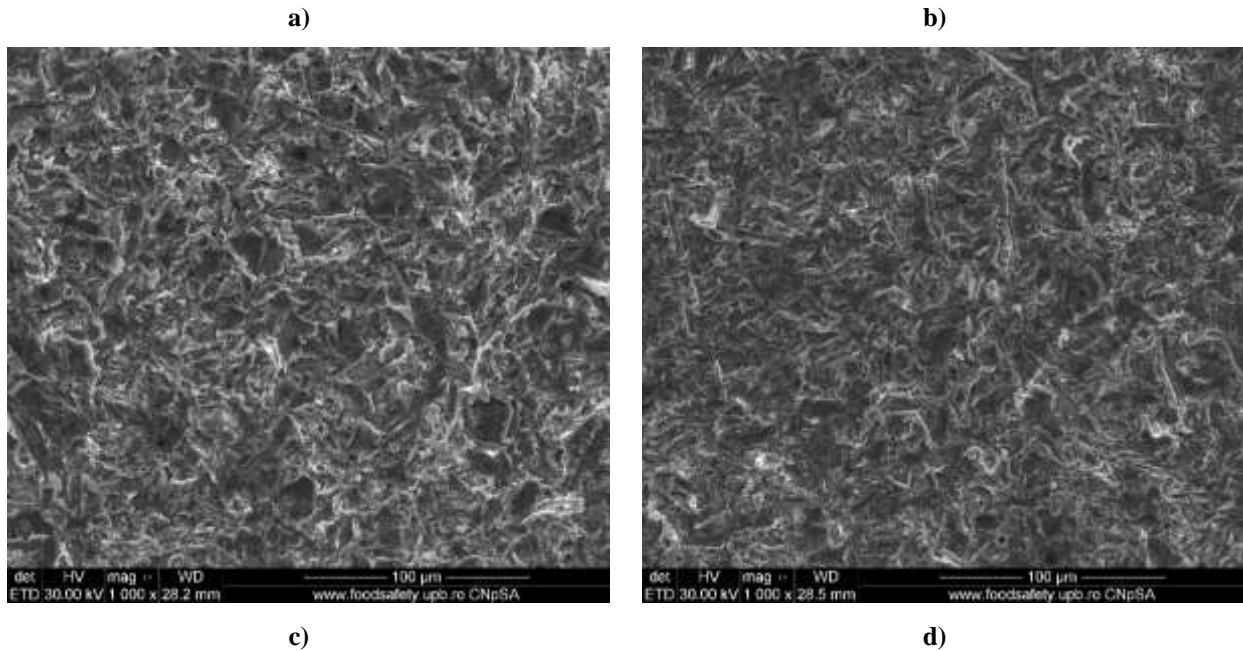


Fig. 4.16 Prezintă micrografiile SEM înregistrate ale substraturilor din aliaj **Co-Cr-Mo** cu diferite rugozități obținute: a) 29 μm , b) 45 μm , c) 110 μm , d) 250 μm .

B.4.2.2. HAp₂₉^{Co}-HAp₄₅^{Co}, HAp₁₁₀^{Co} și HAp₂₅₀^{Co}

În **figura 4.17**, se poate observa că micrografele obținute din eșantioane HAp₂₉^{Co}, HAp₄₅^{Co}, HAp₁₁₀^{Co}, HAp₂₅₀^{Co} conțin un strat depus uniform pe suprafața aliajelor **Co-Cr-Mo**, ca rezultat al descompunerii hidroxiapatite la compuși de fosfat de calciu care este distribuit cu diferite structuri cristaline în toate adâncimile formate din particule de diferite dimensiuni (29, 45, 110, 250 μm).

Se pot observa forme poliedrice pentru morfologia stratului de depunere de hidroxiapatită, pentru HAp₂₉^{Co}, Se poate observa morfologia fosfatului dicalcic inițial (brushite) similară cu gipsul format din cristale omogene tipice, ale căror date XRD au fost anterior raportate în altă parte. În timp ce HAp₄₅^{Co} conține o structură de octafosfat pentacalcium ca fosfați de calciu, , pentru HAp₁₁₀^{Co} conțin $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ și $\text{Cr}_2(\text{P}_2\text{O}_7)$ arată morfologia sferoidelor distribuite în $\gamma\text{-Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$, întrucât sunt formate cristale mai mici, prezentate în figura pentru HAp₂₅₀^{Co}, în timp ce pentru $\text{Ca}_2\text{P}_2\text{O}_7$ și $\text{Ca}_2\text{Cr}_2\text{O}_5$ ca morfologie sferoidă. Oricare nu au existat diferențe marcate în distribuția celulelor pe suprafața superioară a eșantioanelor din diferite grupuri de dimensiuni de particule (29, 45, 110, 250 μm).

Analiza EDAX efectuată a probelor de aliaj **Co-Cr-Mo**, cu straturi de fosfat ceramice care au fost depuse folosind metoda de acoperire prin spin, confirmă simultan distribuția uniformă a speciilor specifice găsite, cum ar fi aluminiu, calciu, cobalt, crom și molibden caracteristic soluția prezentată.

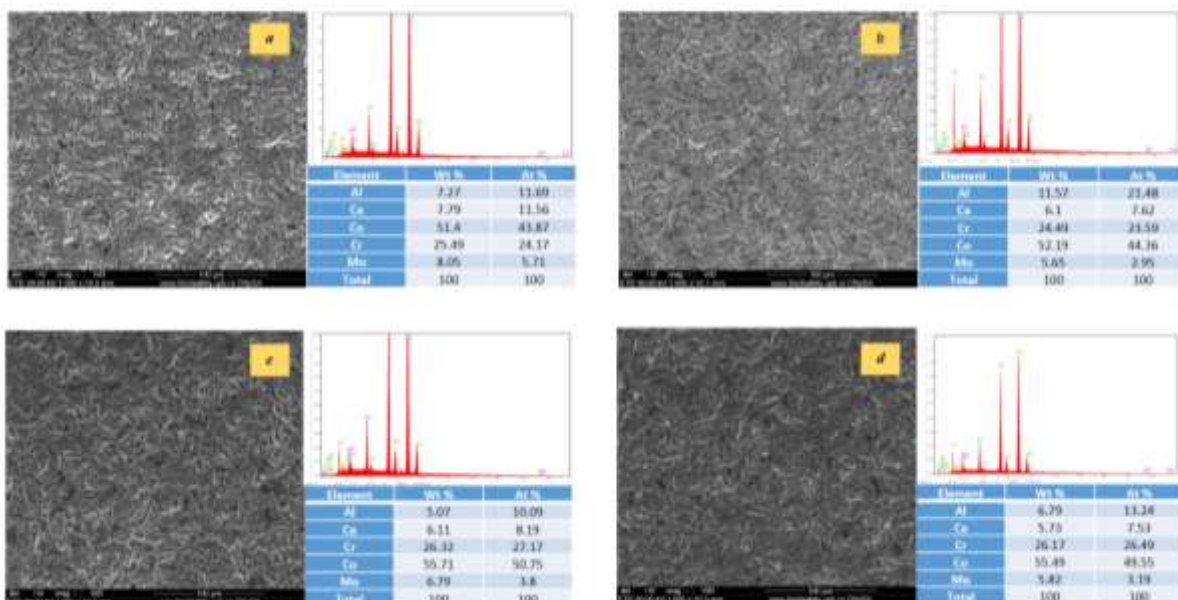


Fig. 4.17. Micrografele și maparea SEM au fost înregistrate pentru eșantion a) HAp₂₉ Co, b) HAp₄₅ Co, c) HAp₁₁₀ Co, d) HAp₂₅₀ Co

B.4.1.2.3 HAp_{Ag} 29^{Co}-HAp_{Ag} 45^{Co}, HAp_{Ag} 110^{Co} și HAp_{Ag} 250^{Co}

În *figură 4.18.*, care furnizează datele SEM ale eșantioanelor de argint dopat HAp de acoperire a diferitelor suprafețe de **Co-Cr-Mo**. Se poate observa că eșantioanele care conțin agentul antibacterian argint în combinație cu hidroxiapatite, demonstrează în micrografele SEM un strat care prezintă morfologii de particule dispuse omogen pe suprafața suportului de aliaj **Co-Cr-Mo**. Probele HAp_{Ag} 29^{Co} și HAp_{Ag} 45^{Co} prezintă o abundență ordonată a soluției de particule a stratului depus. Rezultatele analizei EDX a fiecărei probe confirmă faptul că stratul este eliminat omogen prin distribuția uniformă a unor elemente specifice precum calciu, cobalt, molibden, crom și argint. Probele HAp_{Ag} 110^{Co} și HAp_{Ag} 250^{Co} au proporții aproximativ egale de fosfor, calciu și argint, depunerea reușind. Folosind micrografiile, putem concluziona că rugozitatea influențează depunerea directă. Ori de câte ori este mare, depunerea are mai mult succes, iar aceasta se corelează cu analiza de difracție a razelor X.

Aliajul **Co-Cr-Mo** este considerat material bioinert și dăunător datorită eliberării ionilor toxici, cum ar fi Co și Cr ion în interiorul corpului, prin urmare se efectuează în osteoliză și reacții alergene în lichidele corporale.

Depunerea fosfatului de calciu, în principal prin hidroxiapatită (HA) [Ca₁₀(PO₄)₆(OH)₂], pe aliajul de bază **Co-Cr** este considerată o metodă promițătoare pentru îmbunătățirea biocompatibilității sale, bioactivitatea de suprafață [78] și formarea osoasă directă cu țesutul dur adiacent, S-a demonstrat, de asemenea, că HA reduce eliberarea de ioni metalici potențial dăunători. Cu toate acestea, utilizarea tehnicii sol-gel pe implanturile pe bază de Co nu a fost raportată, deși utilizarea altor tehnici, rugozitatea suprafeței înseamnă creând goluri masive între boabe.

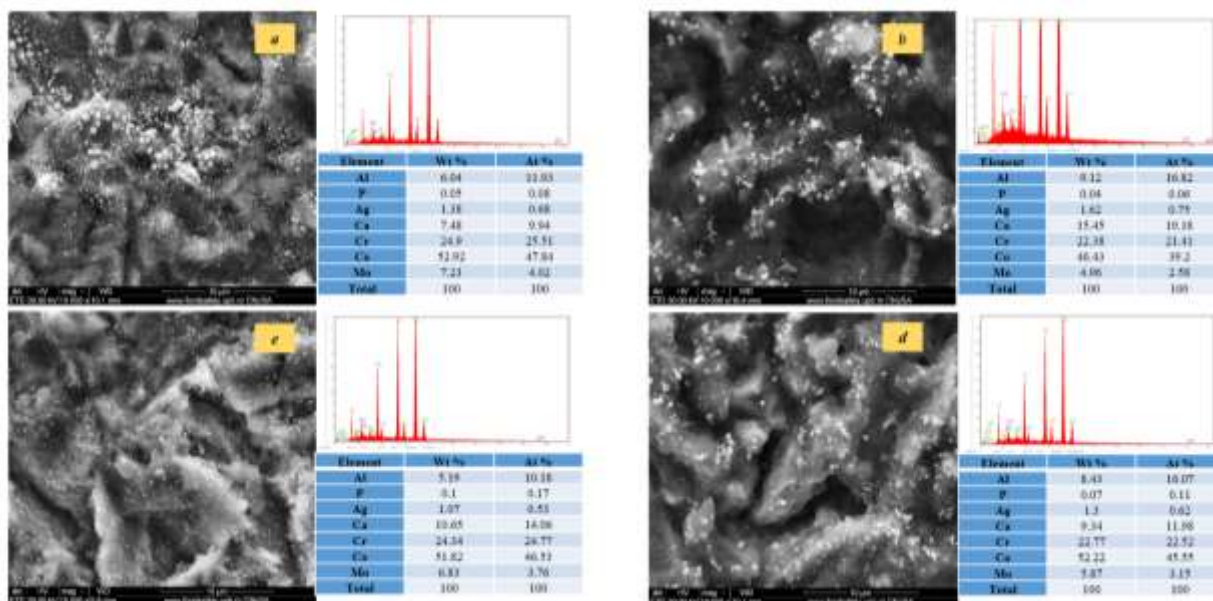


Fig. 4.18. Micrografele și maparea SEM au fost înregistrate pentru eșantion a) HAp_Ag_29^{Co}, b) HAp_Ag_45^{Co}, c) HAp_Ag_110^{Co}, d) HAp_Ag_250^{Co}

B.4.3. Stabilizarea filmelor subțiri în SBF după 7, 14 și 21 de zile de imersie în SBF

Metoda de acoperire cu argint dopat cu HAp și nedecontat se poate baza pe bio-mimica practică prin imersarea implanturilor în fluidul corporal simulat (SBF), care este o compoziție anorganică egală cu pH-ul și temperatura plasmei sanguine umane.

S-a observat morfologia de suprafață a epruvetelor acoperite prin filare prin microscopul electronic cu scanare pe câmp și s-a efectuat analiza spectrelor de raze X (XRD).

B.4.3.1. Analiza difracției cu raze X

B.4.3.1.1. HAp_29^{Co}-HAp_45^{Co}, HAp_110^{Co} și HAp_250^{Co}

În figura 4.19., Spectrele de difracție cu raze X ale HAp_29^{Co}, HAp_45^{Co}, HAp_110^{Co}, HAp_250^{Co} după 7 zile de imersie în SBF arată spectrele de raze X ale HAp_29^{Co} - HAp_250^{Co} timp de 7 zile pentru analizarea spectrelor de probe fără argint, acesta fiind a observat că probele de HAp_29^{Co} și HAp_45^{Co} cu rugozitate obținute prin utilizarea particulelor de 29μm și respectiv 45μm au o peliculă hidroxilapatită cu cristal hexagonal de hidroxid de fosfat de calciu Ca₅(PO₄)₃(OH) conform fișelor tehnice ASTM 01-086-0740 și Ca₄(PO₄)₂O sub formă de monoxid de difosfat tetracalcic, se cristalizează în monoclinic conform fișelor tehnice ASTM 01-084-9872 pentru HAp_45^{Co}, dar cu HAp_29^{Co}, acesta s-a cristallizat cu hidroxid de fosfat de calciu Ca₅(PO₄)₃(OH), decât HAp_45^{Co} pentru intensitatea liniilor de difracție pentru Ca₄(PO₄)₂O scade odată cu rugozitatea crescută.

Se poate observa că ambele probe de HAp_110^{Co} și HAp_250^{Co}, prezintă cristalinitate mai mică în comparație cu HAp_29^{Co} și HAp_45^{Co}, ceea ce este demonstrat de intensitatea liniilor de difracție înalte mai mici, deoarece stratul analizat de HAp_110^{Co} și HAp_250^{Co} au arătat același format de fosfat de calciu Ca₃(PO₄)₂ cu structură de cristal romboedic conform fișelor tehnice ASTM 04-010-5151, care indică faptul că stabilizarea filmului a fost un fosfat de calciu TCP Ca₃(PO₄)₂, a fost considerată de mult timp ca un excelent biomaterial pentru a promova reparațiile și implanturile osoase.

În timp ce probe de teat fără argint de HAp₄₅^{Co} după 14 zile de analiză a spectrelor, rugozitatea obținută folosind bilele de 45μm a format oxid de calciu CaCr₂O₄ ca cristal ortorombic conform fișelor tehnice ASTM 04-007-4990, care a fost, de asemenea, o dovadă a reacției de crom din aliaje. în SBF cu P, Cr ion eliberat ca structuri ortorombe și cristal cubic, conform fișelor tehnice ASTM 03-065-2491 și respectiv 04-021-2342. în timp ce HAp₁₁₀^{Co} cristalizează cu fosfat tricalcic. Ca₃(PO₄)₂, ca structură de cristal romboedic conform fișelor tehnice ASTM 04-010-5151 pe lângă Co și Cr ca structuri tetragonale și cristal cubice conform fișelor tehnice ASTM 01-078-4003 și 04-021-2342 pentru intensitatea liniilor de difracție pentru Ca₃(PO₄)₂ scade cu rugozitatea crescută.

Se poate observa că eșantionul de HAp₂₅₀^{Co}, prezintă o cristalinitate mai mică, ceea ce este demonstrat de intensitatea liniilor de difracție mai mici, deoarece stratul analizat de HAp₂₅₀^{Co} a arătat că este format hidroxid de calciu Ca(OH)₂ cu structură de cristal hexagonal conform fișelor tehnice ASTM 01-073-6988 ca portlandit responsabil pentru bioactivitate și biocompatibilitate, înseamnă că precipitațiile de hidroxid de calciu Ca(OH)₂ au fost bune, pe lângă Co ion eliberat ca structură de cristal tetragonal conform fișelor de date ASTM 01-078-4003.

De asemenea, timp de 21 de zile, ca urmare a atragerii inițiale a ionului de calciu către interfața încărcată negativ între acoperirea HAp și soluția observată cu HAp după 21 de zile, calciul format la interfață se combină cu ioni fosfat, formând, prin urmare, nucleii de apatit. Odată cu creșterea timpului de imersiune, o cantitate mare de ioni de calciu și ioni de fosfat sunt atrași de acoperirile HAp pentru a forma apatit precipită Ca₃(PO₄)₂, Ca₅P₈, C₁₀(PO₄)₆O.

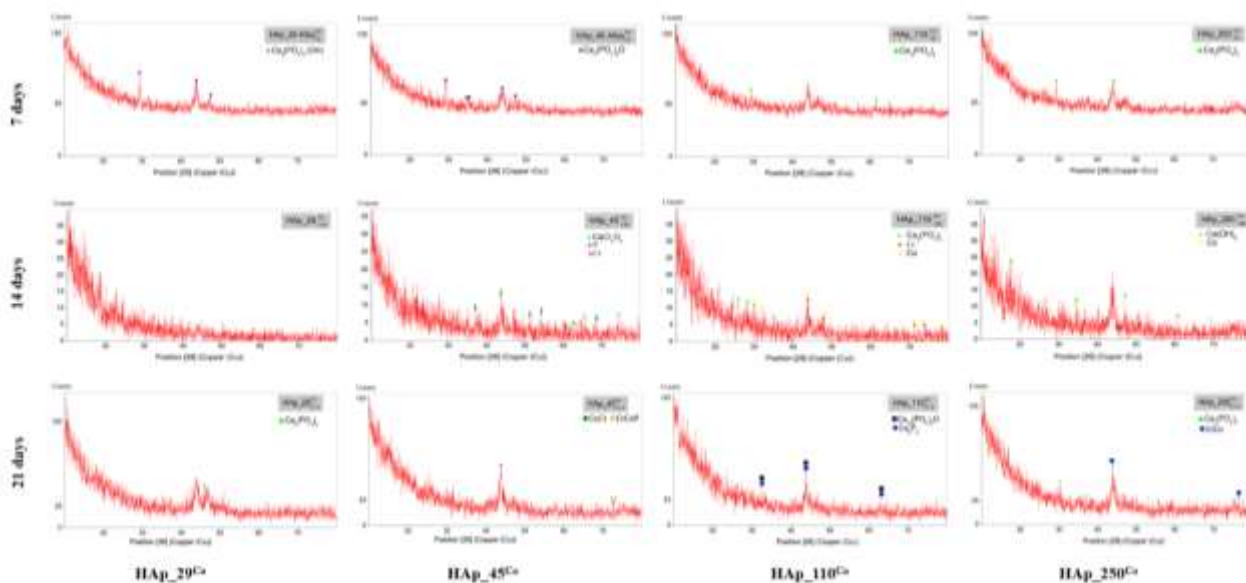


Fig. 4.19. Prezintă analiza de difracție cu raze X HAp₂₉^{Co}, HAp₄₅^{Co}, HAp₁₁₀^{Co}, HAp₂₅₀^{Co} după 7, 14 și 21 de zile de imersiune în SBF.

B.4.3.1.2 HAp_{Ag_29}^{Co}-Hap_{Ag_45}^{Co}, HAp_{Ag_110}^{Co} și HAp_{Ag_250}^{Co}

În figura 4.20. spectrele de difracție cu raze X ale HAp_{Ag_29}^{Co}, HAp_{Ag_45}^{Co}, HAp_{Ag_110}^{Co}, HAp_{Ag_250}^{Co} după 7, 14 și 21 de zile de imersiune în SBF.

După 7 zile, acel eșantion de argint HAp_{Ag_29}^{Co}, care a fost analizat prin analiza spectrelor cu raze X, a avut un compus tricalcic difosfat de Ca₃P₂, precum și că nu a fost confirmat prin cristalografie cu raze X și argint Ag cu cristal cubic structură conform fișelor tehnice ASTM 04-003-1472, în timp ce HAp_{Ag_45}^{Co} și HAp_{Ag_110}^{Co} conțin fosfat tricalcic Ca₃(PO₄)₂ unul din familia apatit, cu structură de cristal romboedic conform fișelor tehnice ASTM 04-010-5151 în plus de Ag ca agent antibiotic cu cristal cubic structură conform fișelor tehnice ASTM 04-003-1472, singura diferență că HAp_{Ag_110}^{Co} a eliberat fosfor cu structură de cristal cubic conform fișelor tehnice ASTM 04-016-6234.

Pentru eșantioanele HAp_Ag_250^{Co} în care rugozitatea este obținută prin mărimea particulelor de 250 μm, spectrul de difracție arată că stabilizarea a fost reușită, cu compusul tricalcic difosfat de Ca₃P₂, fosfura de argint AgP₂ ca structură de cristal monoclinică conform fișelor tehnice ASTM01-076-1191, pe lângă eliberarea Ag și P. În același timp, intensitatea liniilor de difracție susține cristalinitatea ridicată a probelor.

În timp ce timp de 14 zile, se observă că eșantionul de argint HAp_Ag_29^{Co} care a fost analizat prin analiza spectrelor cu raze X a avut un fosfat tricalcic Ca₃(PO₄)₂ cu structură de cristal romboedic conform fișelor tehnice ASTM 04-010-5151 și Oxidul de argint Ag₂O₃ ca structură ortodomică de cristal conform fișelor tehnice ASTM 00-040-0909, ceea ce duce la activitatea antimicrobiană în afară de eliberarea de Co ion. Deși nu s-a remarcat faptul că HAp_Ag_45^{Co} avea fosfat tricalcic Ca₃(PO₄)₂ cu structură de cristal romboedic conform fișelor tehnice ASTM 04-010-5151 și heptaoxidul de tetrafosfor P₄O₇ cu structură monoclinică de cristal conform fișelor tehnice ASTM 01-072-0984 în plus față de fișele tehnice ASTM 01-072-0984 compusul de argint de calciu Ag₈Ca₃ cu structura cristalului cubic conform fișelor tehnice ASTM 00-028-0236 pe lângă ionii Co și Ag cu structura cristalului cubic conform fișelor tehnice ASTM 04-003-1472. pentru HAp_Ag_110^{Co} conțin fosfat de hidrogen de argint Ag₂HPO₄, cu structură hexagonală de cristal conform fișelor tehnice ASTM 00-033-1183, care are efect asupra activității antimicrobiene și cobalt de crom Cr_{0.7}Co_{0.3} cu structură de cristal cubic conform fișelor tehnice ASTM 04-002-1032, în plus față de structura de cristale ortorombe cu ioni P conform fișelor tehnice ASTM 03-065-249. wihle HAp_Ag_250^{Co} descompus în oxid de cobalt de calciu Ca_{0.47}CoO₂ cu structură de cristal anorthic conform fișelor tehnice ASTM 04-017-4171 și fosfură de calciu argintiu AgCaP cu structură hexagonală de cristal conform fișelor tehnice ASTM 00-033-1173 care asigură bioactivitate de suprafață, pe lângă P și Agenții eliberați. De asemenea, s-a observat că intensitatea liniilor de difracție susține cristalinitatea ridicată a probelor.

De asemenea, timp de 21 de zile, efectul mărimii particulelor care determină rugozitatea aliajelor Co-Cr-Mo asupra argintapatitei acoperite cu argint dopat și nedecat în SBF pentru diferite perioade, pentru a crea un compus diferit de HAp descompus, HAp_Ag_29^{Co}, HAp_Ag_45^{Co}, HAp_Ag_110^{Co}, HAp_Ag_250^{Co} transformat în HAp mai stabil. Odată cu creșterea timpului de imersiune la 21 de zile, vârful HAp au crescut, ceea ce confirmă creșterea Hap.

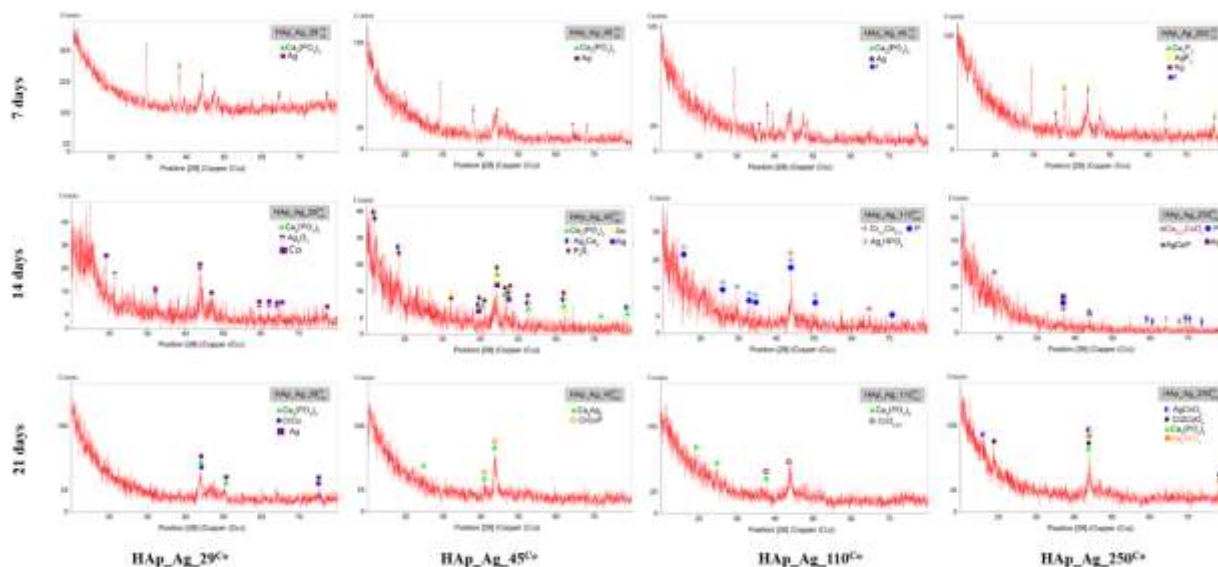


Fig. 4.20. arată analiza de difracție cu raze X a probelor HAp_Ag_29^{Co}-HAp_Ag_45^{Co}, HAp_Ag_110^{Co} și HAp_Ag_250^{Co} după 7, 14 și 21 de zile de imersiune în SBF.

B.4.3.2. Microscop electronic cu scanare (SEM)

B.4.3.2.1 HAp_29^{Co}-HAp_45^{Co}, HAp_110^{Co} și HAp_250^{Co}

Figura de mai jos 4.21. care asigură microscopia electronică de scanare HAp_29^{Co}, HAp_45^{Co}, HAp_110^{Co}, HAp_250^{Co} după 7,14. Și 21 de zile de imersiune în SBF.

Conform micrografelor SEM care au efectuat după 7 zile de imersiune în SBF pentru HAp argint nedecontat, se poate observa în figură, că filmul de ceramică cu fosfat de calciu (apatit biologic) s-a dezvoltat cantitativ, în același timp, prezentând un aranjament omogen pe suprafață. din aliajele **Co-Cr-Mo**. Aceasta este o indicație a activității ridicate a hidroxiapatitei în contact cu lichidul fiziologic din corpul uman. Prin comparație, se poate spune că HAp_250^{Co} arată cea mai bună dezvoltare a filmului format, deci rugozitatea este direct implicată în stabilitatea filmelor subțiri.

În timp ce după 14 zile de cufundare în SBF, se poate observa că diferitele pelicule sunt formate cu diferite rugozități HAp, stratul de oxid de crom și filmul ceramic fosfat cu ioni eliberați au o dezvoltare mai semnificativă pe suprafața aliajului **Co-Cr-Mo** substratul decât micrografele obținute la 7 zile după imersiune, precum și HAp_110^{Co} și HAp_250^{Co} dau o morfologie bună decât alte Hap.

Probele analizate după 21 de zile de imersiune în SBF, Obiectivul succesului depunerii și creșterii hidroxiapatitei pe substratul Co-Cr-Mo este omogen cu straturile de oxid.

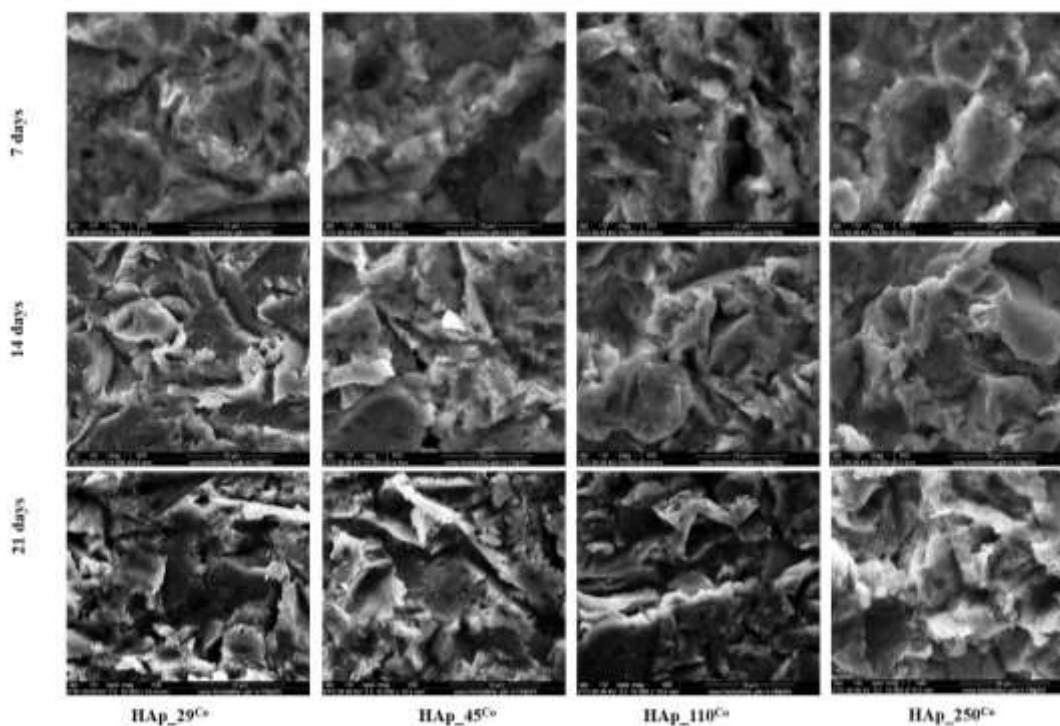


Fig. 4.21 prezintă analiza SEM a probelor HAp_29^{Co}, HAp_45^{Co}, HAp_110^{Co}, HAp_250^{Co} după 7, 14 și 21 de zile de imersiune în SBF.

B.4.3.2.2 HAp_Ag_29^{Co}-HAp_Ag_45^{Co}, HAp_Ag_110^{Co} și HAp_Ag_250^{Co}

În **figura** 4.22. care asigură microscopia electronică de scanare a HAp_Ag_29^{Co}, HAp_Ag_45^{Co}, HAp_Ag_110^{Co}, HAp_Ag_250^{Co} după 7 zile de imersiune în SBF.

Pentru probele dopate cu argint antibacterian, se observă că după 7 zile de imersiune în SBF, filmul ceramicii cu fosfat de calciu crește semnificativ pe toate suprafețele aliajelor **Co-Cr-Mo**. Morfologia SEM indică o distribuție bună a mărimii particulelor de particule de argint pe suprafețe omogen, ceea ce este corelat cu eliberarea sa în soluția SBF "deoarece creșterea grosimii filmului în SBF. Filmul depus în SBF acționează ca o creștere a nucleării, deci a Creșterea ceramică a fosfatului de calciu pe suprafețele eșantionului ", precum și, acțiunea antibacteriană este mai

dezvoltată în comparație cu argintul nedisponibil HAp. Într-o altă parte se poate observa că HAp_Ag_250^{Co} este mai stabil decât alții, deoarece AgP₂ este o sursă de agent antibacterian.

În timp ce după 14 zile, se poate observa în cantități semnificative de creștere a grosimii filmului în SBF treptat cu creșterea rugozității suprafeței, formarea de pelicule suplimentare ca urmare a descompunerii hidroxiapatite cu formarea de oxizi și hidroxizi pe suprafață contribuie la formarea particulelor de argint pe suprafață este o distribuție bună a mărimii particulelor în mod omogen, precum și cu HAp_Ag_250^{Co} are o altă sursă pentru agent Ag prin formarea fosfurii de calciu de argint.

După 21 de zile de imersiune în SBF, probele dopate cu argint nu mai prezintă cantități semnificative de agent antibacterian. Doar probele de of HAp_110^{Co} și HAp_250^{Co} conțin în continuare urme de argint, corelate cu rugozitatea substraturilor pe care le-au depus și astfel activitatea de eliberare este mai lentă.

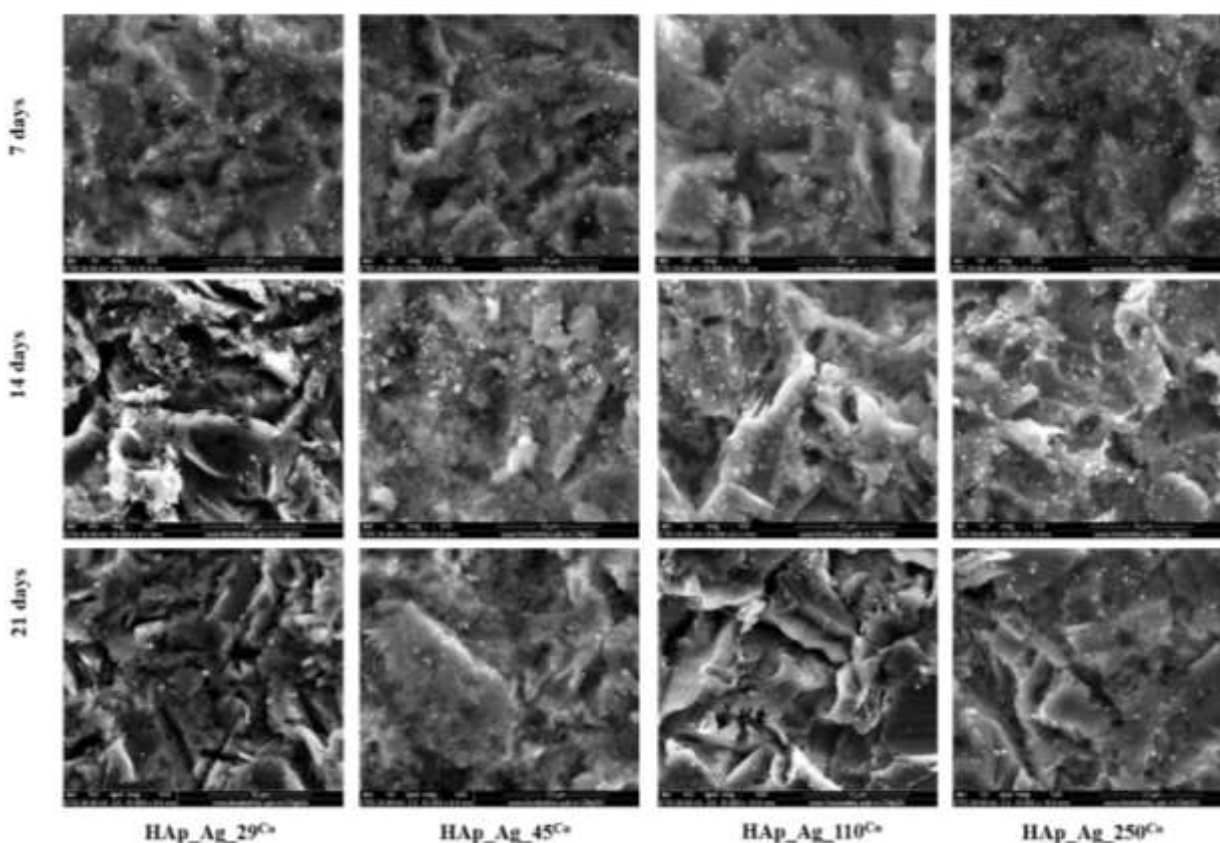


Fig. 4.22. prezintă analiza SEM a probelor HAp_Ag_29^{Co}, HAp_Ag_45^{Co}, HAp_Ag_110^{Co}, HAp_Ag_250^{Co} după 7, 14 și 21 de zile de imersiune în SBF.

B.4.4. Caracterizare biologică

Efectul materialelor obținute HAp^{Co} și HAp_Ag^{Co} asupra creșterii microorganismelor în medii lichide (culturi planctonice) prin utilizarea *Pseudomonas aeruginosa* prin utilizarea unei analize cantitative a efectului antimicrobian, în timp ce efectul suprafețelor obținute asupra producției de biofilme au fost analizate, pentru a stabili activitatea antimicrobiană a hidroxapatitului dopat cu argint și nededicat depus pe suprafețele aliajului **Co-Cr-Mo**, cu dimensiuni de rugozitate diferite. Probele de testare au fost codate cu coduri de numerotare CODs se arată în tabelul 4.2.

Tabelul 4.2. arată CODs de probe de analiză biologică pentru HAp^{Co}, și HAp_Ag^{Co}

Cod	11	12	13	14	15
Probă	HAp_Ag_29 ^{Co}	HAp_Ag_29 ^{Co}	HAp_Ag_29 ^{Co}	HAp_Ag_29 ^{Co}	HAp_29 ^{Co}
Cod	16	17	18	19	20
Probă	HAp_45 ^{Co}	HAp_110 ^{Co}	HAp_250 ^{Co}	Ctrl	P.A CTRL

Probele de HAp^{Co} și HAp_Ag^{Co} obținute au fost măsurate după incubarea timp de 24 de ore la 37°C, absorbția culturilor planctonice s-a dezvoltat în prezența materialelor folosind un spectrofotometru la un set de absorbție de 600 nm. Din graficul obținut se poate observa că eșantionul HAp_Ag_29^{Co} prezintă cel mai semnificativ efect de inhibare a creșterii asupra tulpinii *P. aeruginosa*. Cu toate acestea, toate materialele care conțin argint ca agent antimicrobian au o mare activitate împotriva *P. aeruginosa*. De asemenea, pentru materialele numai cu HAp^{Co} se poate susține că aceste materiale mai au efect antimicrobian, prin inhibarea creșterii celulelor tulpine, așa cum se arată în **figura 4.23**.

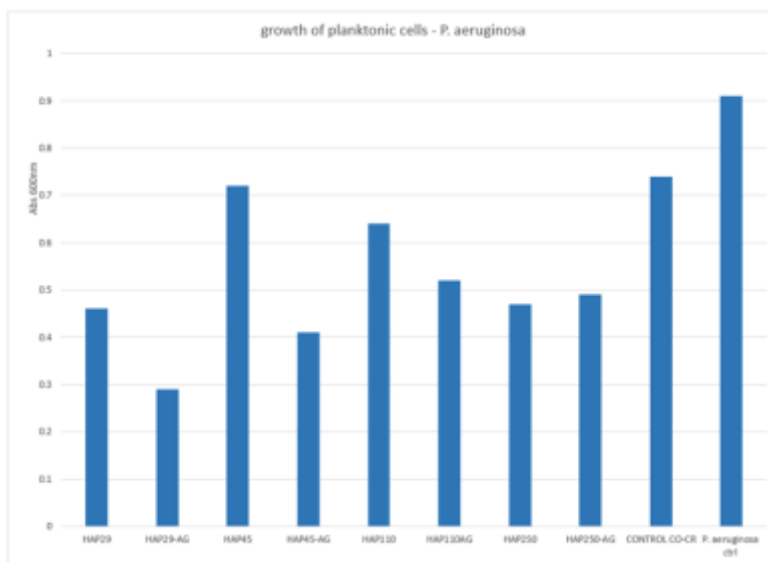


Fig. 4.23. Prezintă valorile Abs la 600 nm sugerând creșterea microorganismelor planctonice în prezența materialelor pe bază de Co-Cr.

În cazul eșantioanelor HAp^{Co} și HAp_Ag^{Co} așa cum se arată în **figura 4.24**, capacitatea celulelor microbiene de a se atașa și dezvolta biofilme după 24 h de incubare a fost evaluată, materialele obținute au fost testate prin efectuarea analizei contabile viabile și calcularea valorilor de formare a coloniilor / ml. Rezultatele au demonstrat că toate materialele testate au avut un efect inhibitor împotriva atașării microbiene la *P. aeruginosa*. Cel mai semnificativ efect a fost observat pentru proba HAp_Ag_45^{Co}.

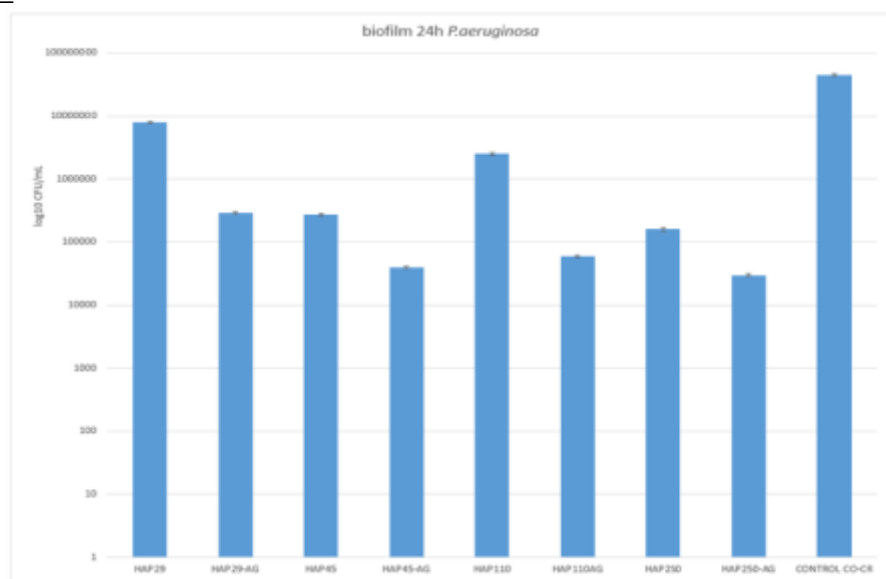


Fig. 4.24. Prezintă reprezentarea grafică a valorilor UFC / ml reprezentând dezvoltarea biofilmelor pe suprafețele testate ale HAp^{Co} și HAp_Ag^{Co}

CAPITOLUL 5. CONCLUZII ȘI SUGESTII

5.1. CONCLUZII

Rezultatele lucrărilor au fost prezentate și discutate în detaliu în capitolul precedent cu privire la modificările de suprafață ale două aliaje biomedicale importante, care includ **Ti6Al4V** și **Co-Cr-Mo**, utilizate în multe domenii medicale, iar cercetătorii îi conferă o prioritate mai mare. Dar aici constatarea cercetării poate fi rezumată după cum urmează:

1. Crearea unei rugozități diferite a suprafeței pe aliajele adoptate pe dimensiunile particulelor de alumina prin tehnica procesului de sablare care a fost utilizată înainte de depunerea stratului HA prin tehnica sol-gel pentru a îmbunătăți lipirea între substrat - ceramică (HA) și activitatea de acoperire.
2. Diferența de cristalinitate notată pentru HAp_Ag_29^{Ti} unde rugozitatea a fost obținută cu particule de 29μm mai mari decât proba HAp_Ag_45^{Ti}.
3. Probele de HAp_Ag_110^{Ti} și HAp_Ag_250^{Ti} au proporții aproximativ egale de calciu și argint, depunerea reușind.
4. Probele de HAp_Ag_110^{Ti} și HAp_Ag_250^{Ti} au cel mai semnificativ efect antimicrobian asupra tulpinii *P. aeruginosa*, precum și un efect inhibitor asupra acțiunii bacteriene.
5. Componenta de Tricalcium diphosphate (TCP) Ca₃(PO₄)₂ s-a format în găuri datorită dimensiunii mai mari a particulelor pentru cazul HAp_29^{Ti} și HAp_45^{Ti}.
6. Cristalitatea inferioară a HAp_110^{Ti} și HAp_250^{Ti} în comparație cu HAp_29^{Ti} și HAp_45^{Ti}, ceea ce este demonstrat de intensitatea liniilor de difracție mai mici.
7. Structura hexagonală a Apatitei Ca₅(PO₄)₃(OH) oferă stabilitatea hidroxiapatitei ca un excelent biomaterial utilizat pentru repararea oaselor sau implanturi
8. Stratul depus format pe suprafața suportului de titan este uniform și distribuit în toate locurile.
9. Asperitatea rezultată prin procesul de sablare îmbunătățește cu succes adezivul și lipirea dintre suprafața **Co-Cr-Mo** și HAp ceramic.
10. Este important de menționat că, creșterea rugozității suprafeței duce la formarea unei structuri cristaline diferă de la una la alta, care lucrează pentru a promova efectivitatea suprafeței atunci când este acoperit cu HAp.
11. Stratul depus format pe suprafața aliajului **Co-Cr-Mo** este uniform și distribuit în toate locurile.
12. Probele de HAp_110^{Co} și HAp_250^{Co} prezintă cristalinitate mai mică în comparație cu HAp_29^{Co} și HAp_45^{Co}, din cauza fosfatului de calciu al hidroxiapatitei s-a format în găuri datorită dimensiunii mai mari a particulelor.
13. Ioni Ag⁺ au reușit să distrugă o tulpină de *P. aeruginosa*, iar formarea de biofilm a fost prevenită, ceea ce a indicat o capacitate semnificativă în proprietatea antibacteriană.
14. Comportamentul antibacterian al **Ti6Al4V** este mai mult decât **Co-Cr-Mo**, ca rezultat al cationului de argint eliberat Ag⁺ care este complet substituit cu Ca⁺² în ceramica fosfatului.
15. Aliajul de **Ti6Al4V** conținând argint ca biomateriale preferate, care este o alegere mai bună pentru utilizarea practică pentru a preveni infecțiile asociate implanturilor.
16. În cazul HAp_Ag_45^{Co}, Creșterea cantității de plumb de argint pentru a fi mai rezistentă la formarea de biofilm, atunci când este comparată cu ambele aliaje.
17. Morfologia cristalului de fosfat de tricalcic format cu β-TCP după 21 de zile de imersiune, are o structură mai stabilă și o biodegradare mai mare, o rată de degradare mai rapidă și o solubilitate mai mare. În consecință, duce la creșterea biocompatibilității.

5.2. SUGESTII PENTRU MUNCĂ VIITORĂ

1. Pentru a evalua în continuare performanța biologică a aliajului **Ti6Al4V** și **Co-Cr-Mo**, se sugerează studierea suplimentară a capacității sale de osseointegrare și antibacteriană in vivo.
2. Utilizarea unor metode adecvate pentru a măsura proprietățile rugozității și micro-durității pentru a ilustra impactul potențial asupra caracteristicilor aliajului **Ti-6Al-4V** și **Co-Cr-Mo** cu o grosime diferită atunci când este acoperit cu argint hidroapatit dopat și argint .
3. Studiul proprietăților adezive și coezive ale hidroxiapatitei dopate și nededecate cu argint depuse pe diferite rugozități ale suprafețelor **Ti6Al4V** și **Co-Cr-Mo**.
4. Studiați efectul cuprului ca înlocuitor al argintului ca agent antibacterian și faceți o comparație între ei.
5. Investigarea efectului tehnologiei de implantare a ionilor de nanoparticule de argint creat prin utilizarea fasciculului direcționat pe suprafața **Ti6Al4V** și aliajului **Co-Cr-Mo** înainte și după acoperirea cu hidroxiapatită.

5.3. DISEMINAREA REZULTATELOR

5.3.1. *Lucrări publicate*

1. A. A. Harb, I. Ciuca, **Mohammed Alqasim** ALSABTI, “The Effect Of Tig Welding On Corrosion Behavior For U- Bend Specimens Of 316l Austenitic Stainless-Steel Joints In Saline,” vol. 80, 2018.
2. ALEXANDRA CĂTĂLINA BÎRCĂ, IONELA ANDREEA NEACȘU1, ION CIUCĂ, **MOHAMMED ALQASIM** FAYEQ “Mg–Zn alloys, most suitable for biomedical applications” Rom J Morphol Embryol 2018, 59(1):49–54.
3. **Mohammed Alqasim** ALSABTI1, Ion CIUCA, Bogdan ȘTEFAN VASILE, “Effect of surface roughness Ti6Al4V modified by hydroxyapatite coating” Annals of the University Dunarea de Jos of Galati:
4. **Mohammed Alqasim** ALSABTI1, Ion CIUCA, Bogdan ȘTEFAN VASILE, “THE EFFECT OF DIFFERENT SURFACES ROUGHNESS OF Ti6Al4V ALLOY ON SILVER DOPED HYDROXYAPATITE COATING”, scientific bulletin of Politehnica University of Bucharest (B).

5.3.2. *Participarea la conferințe internaționale*

1. Alaa ABOU HARB, Ion CIUCA, **Mohammed ALQASIM** FAYEQ, Mihai VASILE., “corrosion behavior for u- bend samples of 304 austenitic stainless-steel joints which welded by TIG in saline solution”, TEME 2019, 23th -25th of October, Galați, Romania, 4th Edition Of The International Conference “New Trends In Environmental And Materials Engineering”.
2. **Mohammed ALQASIM** FAYEQ, Ion CIUCA, Bogdan ȘTEFAN VASILE, Alaa ABOU HARB, Roxana TRUSCA., “The effect of different surfaces roughness of ti6al4v alloy on silver doped hydroxyapatite coating”, TEME 2019, 23th -25th of October, Galați, Romania, 4th Edition Of The International Conference “New Trends In Environmental And Materials Engineering.
3. **Mohammed ALQASIM** FAYEQ, Ion CIUCA, Bogdan ȘTEFAN VASILE, Alaa ABOU HARB, Roxana TRUSCA “EFFECT OF TITANIUM SURFACE ROUGHNESS MODIFIED BY HYDROXYAPATITE COATING “BraMat 2019,13th and 16th of March, 11th International Conference on Materials Science & Engineering.

References

- [1] F. M. Chen and X. Liu, “Advancing biomaterials of human origin for tissue engineering,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 53, pp. 86–168, 2016.
- [2] L. Tian *et al.*, “Hybrid fracture fixation systems developed for orthopaedic applications: A general review,” *Journal of Orthopaedic Translation*, vol. 16, pp. 1–13, Jan-2019.
- [3] W. Sherman, “Vanadium steel bone plates and screws,” *Surg Gynecol Obstet.*, vol. 14, pp. 629–34, 1912.
- [4] N. Patel and P. Gohil, “A review on biomaterials: scope, applications & human anatomy significance,” *Int. J. Emerg. Technol. Adv. Eng.*, vol. 2, no. 4, pp. 91–101, 2012.
- [5] D. Bajenaru-Georgescu, D. Ionita, M. Prodana, and I. Demetrescu, “Electrochemical and antibacterial characterization of thermally treated titanium biomaterials,” *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, vol. 77, no. 4, pp. 63–74, 2015.
- [6] J. M. Morais, F. Papadimitrakopoulos, and D. J. Burgess, “Biomaterials/Tissue Interactions: Possible Solutions to Overcome Foreign Body Response,” *AAPS J.*, vol. 12, no. 2, pp. 188–196, Jun. 2010.
- [7] B. Priyadarshini, M. Rama, Chetan, and U. Vijayalakshmi, “Bioactive coating as a surface modification technique for biocompatible metallic implants: a review,” *Journal of Asian Ceramic Societies*, vol. 7, no. 4, pp. 397–406, 02-Oct-2019.
- [8] O. O. Ige, L. E. Umoru, and S. Aribu, “Natural Products: A Minefield of Biomaterials,” *ISRN Mater. Sci.*, vol. 2012, pp. 1–20, 2012.
- [9] L. S. Nair and C. T. Laurencin, “Biodegradable polymers as biomaterials,” *Prog. Polym. Sci.*, vol. 32, no. 8–9, pp. 762–798, 2007.
- [10] A. Sáenz, E. Rivera-muñoz, W. Brostow, and V. M. Castaño, “Ceramic Biomaterials : an Introductory Overview,” *J. Mater. Educ.*, vol. 21, no. 5–6, pp. 297–306, 1999.
- [11] U. Kamachimudali, T. M. Sridhar, and B. Raj, “Corrosion of bio implants,” *Sadhana*, vol. 28, no. 3–4, pp. 601–637, 2003.
- [12] J. Ni *et al.*, “Three-dimensional printing of metals for biomedical applications,” *Mater. Today Bio*, vol. 3, p. 100024, Jun. 2019.
- [13] H. Koizumi, Y. Takeuchi, H. Imai, T. Kawai, and T. Yoneyama, “Application of titanium and titanium alloys to fixed dental prostheses,” *J. Prosthodont. Res.*, vol. 63, no. 3, pp. 266–270, Jul. 2019.
- [14] B. Aygün, “High alloyed new stainless steel shielding material for gamma and fast neutron radiation,” *Nucl. Eng. Technol.*, Aug. 2019.
- [15] H. A. Zaman, S. Sharif, D. W. Kim, M. H. Idris, M. A. Suhaimi, and Z. Tumorhuyag, “Machinability of Cobalt-based and Cobalt Chromium Molybdenum Alloys - A Review,” *Procedia Manuf.*, vol. 11, pp. 563–570, 2017.
- [16] S. L. Semiatin, V. Seetharaman, and I. Weiss, “Hot workability of titanium and titanium aluminide alloys—an overview,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 243, no. 1–2, pp. 1–24, 1998.
- [17] S. L. De Assis, S. Wolyneć, and I. Costa, “Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques,” *Electrochim. Acta*, vol. 51, no. 8–9, pp. 1815–1819, 2006.
- [18] C. N. Elias, D. J. Fernandes, F. M. de Souza, E. dos S. Monteiro, and R. S. de Biasi, “Mechanical and clinical properties of titanium and titanium-based alloys (Ti G2, Ti G4 cold worked nanostructured and Ti G5) for biomedical applications,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 8, no. 1, pp. 1060–1069, Jan. 2019.
- [19] R. Ion, D. Răducanu, M. L. Angelescu, A. Cîmpean, and R. M. Angelescu, “In vitro biocompatibility testing of three newly developed titanium alloys for oral implantology,” *UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci.*, vol. 79, no. 2, pp. 207–216, 2017.
- [20] I. Milošev, M. Metikoš-Huković, and H. H. Strehblow, “Passive film on orthopaedic TiAlV alloy formed in physiological solution investigated by X-ray photoelectron spectroscopy,” *Biomaterials*, vol. 21, no. 20, pp. 2103–2113, 2000.
- [21] A. Bandyopadhyay, F. Espana, V. K. Balla, S. Bose, Y. Ohgami, and N. M. Davies,

- “Influence of porosity on mechanical properties and in vivo response of Ti6Al4V implants,” *Acta Biomater.*, vol. 6, no. 4, pp. 1640–1648, 2010.
- [22] R. Lizárraga, F. Pan, L. Bergqvist, E. Holmström, Z. Gercsi, and L. Vitos, “First Principles Theory of the hcp-fcc Phase Transition in Cobalt,” *Scientific Reports*, vol. 7, no. 1. 2017.
- [23] P. Tolédano, G. Krexner, M. Prem, M. Prem, H. P. Weber, and V. P. Dmitriev, “Theory of the martensitic transformation in cobalt,” *Physical Review B - Condensed Matter and Materials Physics*, vol. 64, no. 14. pp. 1441041–1441047, 2001.
- [24] S. Jakobsen, A. Larsen, M. Stoltenberg, J. Bruun, and K. Soballe, “Effects of AS-cast and wrought cobalt-chrome-molybdenum and titanium-aluminium-vanadium alloys on cytokine gene expression and protein secretion in J774A.1 macrophages,” *Eur. Cells Mater.*, vol. 14, pp. 45–55, Sep. 2007.
- [25] L. H. M. Antunes *et al.*, “Effect of phase transformation on ductility of additively manufactured Co–28Cr–6Mo alloy: An in situ synchrotron X-ray diffraction study during mechanical testing,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 764, p. 138262, Sep. 2019.
- [26] C.-L. Li, C. H. Park, S.-W. Choi, S.-W. Lee, J.-K. Hong, and J.-T. Yeom, “High strength and high ductility in the Co–20Cr–15W–10Ni alloy having a bimodal grain structure achieved by static recrystallization,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 732, pp. 70–77, Aug. 2018.
- [27] J. Lu, V. J. Toplosky, R. E. Goddard, and K. Han, “Low temperature physical properties of Co-35Ni-20Cr-10Mo alloy MP35N®,” *Cryogenics (Guildf.)*, vol. 86, pp. 106–111, Sep. 2017.
- [28] Q. Chen and G. A. Thouas, “Metallic implant biomaterials,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 87, pp. 1–57, 2015.
- [29] C. Knabe, C. R. Howlett, F. Klar, and H. Zreiqat, “The effect of different titanium and hydroxyapatite-coated dental implant surfaces on phenotypic expression of human bone-derived cells,” *J. Biomed. Mater. Res. - Part A*, vol. 71, no. 1, pp. 98–107, 2004.
- [30] D. Tlpeanu, A. Cojocaru, R. I. Zamfir Andronic, M. Bane, and S. Ciuca, “Comparative tests on corrosion resistance of some titanium-hydroxyapatite based nanocomposites,” *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*, vol. 78, no. 2, pp. 185–194, 2016.
- [31] M. Ribeiro, F. J. Monteiro, and M. P. Ferraz, “Infection of orthopedic implants with emphasis on bacterial adhesion process and techniques used in studying bacterial-material interactions,” *Biomater*, vol. 2, no. 4, pp. 176–194, 2012.
- [32] J. L. Hobman and L. C. Crossman, “Bacterial antimicrobial metal ion resistance,” *Journal of Medical Microbiology*, vol. 64, no. 2014. pp. 471–497, 2015.
- [33] X. Pang and I. Zhitomirsky, “Electrodeposition of hydroxyapatite-silver-chitosan nanocomposite coatings,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 202, no. 16, pp. 3815–3821, 2008.
- [34] T. T. Thanh, C. M. Cotrut, M. D. Vranceanu, E. Ungureanu, and M. Tarcolea, “Studies of microstructure and composition of modified hydroxyapatite coatings via sem investigations,” *UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci.*, vol. 82, no. 1, pp. 145–154, 2020.
- [35] C. I. Dragan, C. Pantilimon, E. E. Popa, G. Coman, and C. Gradinaru, “Green synthesis, characterization and antimicrobial of silver nanoparticles,” *UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci.*, vol. 80, no. 4, pp. 267–275, 2018.
- [36] S. Chen, S. Gururaj, W. Xia, and H. Engqvist, “Synthesis of Ag doped calcium phosphate particles and their antibacterial effect as additives in dental glass ionomer cements,” *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 27, no. 11, pp. 1–7, 2016.
- [37] V. A. S. Rodica ROGOJAN, Ecaterina ANDRONESCU, “PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF HYDROXYAPATITE NANOPOWDERS DOPED WITH SILVER IONS,” *U.P.B. Sci. Bull., Ser. B*, vol. 78, no. 3, pp. 18–26, 2016.
- [38] S. V. Dorozhkin, “Calcium orthophosphate cements and concretes,” *Materials (Basel)*, vol. 2, no. 1, pp. 221–291, 2009.
- [39] L. C. Palmer, C. J. Newcomb, S. R. Kaltz, E. D. Spoerke, and I. Samuel, “NIH Public Access,” vol. 108, no. 11, pp. 4754–4783, 2009.
- [40] S. S. S. SHEKHAR L. PANDHARIPANDEI, “Review on Synthesis of Hydroxyapatite and

- its Bio-composites,” *Int. J. Sci. Eng. Technol.*, vol. 05, no. 17, pp. 3410–3416, 2016.
- [41] L. C. Palmer, C. J. Newcomb, S. R. Kaltz, E. D. Spoerke, and S. I. Stupp, “Biomimetic systems for hydroxyapatite mineralization inspired by bone and enamel,” *Chem. Rev.*, vol. 108, no. 11, pp. 4754–4783, 2008.
- [42] E. Bash, “Advances in Materials Science and Implant Orthopedic Surgery,” in *PhD Proposal*, vol. 1, 1995, p. 315.
- [43] A. L. Boskey, “Bone composition: relationship to bone fragility and anti-osteoporotic drug effects,” *BoneKEy Reports*, vol. 4. 2015.
- [44] J. S. Al-Sanabani, A. A. Madfa, and F. A. Al-Sanabani, “Application of calcium phosphate materials in dentistry,” *Int. J. Biomater.*, vol. 2013, no. May 2013, pp. 1–12, 2013.
- [45] J. L. Ong, D. C. N. Chan, and K. Bessho, “HA Coatings on Dental Implants,” in *Biomaterials Engineering and Devices: Human Applications*, Totowa, NJ: Humana Press, 2000, pp. 49–60.
- [46] H. Zhou and J. Lee, “Nanoscale hydroxyapatite particles for bone tissue engineering,” *Acta Biomater.*, vol. 7, no. 7, pp. 2769–2781, 2011.
- [47] M. Okada and T. Matsumoto, “Synthesis and modification of apatite nanoparticles for use in dental and medical applications,” *Jpn. Dent. Sci. Rev.*, vol. 51, no. 4, pp. 85–95, 2015.
- [48] C. Rey, C. Combes, C. Drouet, H. Sfihi, and A. Barroug, “Physico-chemical properties of nanocrystalline apatites: Implications for biominerals and biomaterials,” *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, no. 2, pp. 198–205, 2007.
- [49] BYSam Zhang, *Hydroxyapatite, Coatings for Biomedical Applications*. Advances in Materials Science and Engineering, 2013.
- [50] E. Andronescu, A. Surugiu, M. L. Badea, C. S. Ciobanu, and A. Iosif, “Antimicrobial Activity of Europium Doped Hydroxyapatite Powders After Immersion in Sbf Solution,” *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, vol. 78. pp. 147–154, 2016.
- [51] M. Prodana, D. Bojin, and D. Ioniță, “Effect of hydroxyapatite on interface properties for alloy/biofluid,” *UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci.*, vol. 71, no. 4, pp. 89–98, 2009.
- [52] V. G. Vasilescu, B. Gălbinașu, and E. Vasilescu, “Aspects regarding the evolution and characteristics of some titanium alloys used in oral implantology,” *UPB Sci. Bull. Ser. B Chem. Mater. Sci.*, vol. 81, no. 1, pp. 194–204, 2019.
- [53] “INVESTIGATION ON QUALITY OF HYDROXYAPATITE ADHESION ON Amir,” no. July, 2008.
- [54] D. Liu, K. Savino, and M. Z. Yates, “Surface & Coatings Technology Coating of hydroxyapatite films on metal substrates by seeded hydrothermal deposition,” *Surf. Coat. Technol.*, vol. 205, no. 16, pp. 3975–3986, 2011.
- [55] A. H. Choi and B. Ben-nissan, “Applications of Hydroxyapatite Nanocoatings and Nanocomposite Coatings in Dentistry,” vol. 1, pp. 2–4, 2016.
- [56] K. Kuroda and M. Okido, “Hydroxyapatite Coating of Titanium Implants Using Hydroprocessing and Evaluation of Their Osteoconductivity,” *Bioinorg. Chem. Appl.*, vol. 2012, pp. 1–7, 2012.
- [57] S. Nath, B. Basu, and A. Sinha, “A comparative study of conventional sintering with microwave sintering of hydroxyapatite synthesized by chemical route,” *Trends Biomater. Artif. Organs*, vol. 19, no. 2, pp. 93–98, 2006.
- [58] I. V. Antoniac, *Handbook of Bioceramics and Biocomposites*. Cham: Springer International Publishing, 2016.
- [59] P. Leduc *et al.*, “Improved Mechanical Properties of Nanocrystalline Hydroxyapatite Coating for Dental and Orthopedic Implants,” *Mater. Res.*, vol. 1112, pp. 2–7, 2009.
- [60] A. L. Rias, C. Bouchard, F. Segonds, and S. Abed, “Design for additive manufacturing: A creative approach,” in *Proceedings of International Design Conference, DESIGN*, 2016, vol. DS 84, pp. 411–420.
- [61] M. E. Bahrololoom, M. Javidi, S. Javadpour, and J. Ma, “Characterisation of natural hydroxyapatite extracted from bovine cortical bone ash,” *J. Ceram. Process. Res.*, vol. 10, no. 2, pp. 129–138, 2009.

- [62] A. R. Yasmin, D. Kalyani, and A. U.- Chennai, “Naturally Derived Porous Hydroxyapatite / Polymer Biocomposite of Cuttlebone and Eggshell for Dental and Orthopedic Applications,” *Int. J. Res. Appl. Sci. Eng. Technol.*, vol. 3, no. Vi, pp. 471–477, 2015.
- [63] A. K. Nayak, “Hydroxyapatite synthesis methodologies: An overview,” *Int. J. ChemTech Res.*, vol. 2, no. 2, pp. 903–907, 2010.
- [64] V. Pokropivny, I. Hussainova, and S. Vlassov, “Introduction to nanomaterials and nanotechnology,” *Introd. Nanomater. Nanotechnol.*, pp. 1–138, 2007.
- [65] G. E. L. Processing, “Handbook of Sol-Gel Science and Technology: Processing, Characterization and Applications, Volumes I–III Set edited by Sumio Sakka (Professor Emeritus of Kyoto University). Kluwer Academic Publishers: Boston, Dordrecht, London. 2005. lx + 1980 pp. \$1500,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 127, no. 16, pp. 6135–6135, 2005.
- [66] M. Niilo-R??m??., S. K??rkk??inen, D. Gasbarra, and T. Lappalainen, “Inclusion ratio based estimator for the mean length of the boolean line segment model with an application to nanocrystalline cellulose,” *Image Anal. Stereol.*, vol. 33, no. 2, pp. 147–155, 2014.
- [67] M. D. Tyona, “A theoretical Study on spin coating technique,” *Adv. Mater. Res.*, vol. 2, no. 4, pp. 195–208, 2013.
- [68] Technische Fakultät Der Christian-Albrechts Universität zu Kiel, “Spin coating,” *Mater. Today*, vol. 5, no. 12, p. 62, Dec. 2002.
- [69] N. Sahu, B. Parija, and S. Panigrahi, “Fundamental understanding and modeling of spin coating process: A review,” *Indian J. Phys.*, vol. 83, no. 4, pp. 493–502, 2009.
- [70] N. Formica, D. S. Ghosh, A. Martinez-Otero, T. L. Chen, J. Martorell, and V. Pruneri, “Ultrathin oxidized Ti to increase stability and smoothness of Al doped ZnO transparent conductors for high efficiency indium-free polymer solar cells,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 103, no. 18, 2013.
- [71] MicroChemicals, “Spin Coating of Photoresist,” *Web Broch.*, p. 4, 2013.
- [72] S. Ssenyange, F. Anariba, D. F. Bocian, and R. L. McCreery, “Covalent bonding of alkene and alkyne reagents to graphitic carbon surfaces,” *Langmuir*, vol. 21, no. 24, pp. 11105–11112, 2005.
- [73] J. F. Douglas and A. Karim, “Communications to the Editor the Roughness of Spin-Cast Polymer Films,” *Macromolecules*, pp. 4669–4672, 2001.
- [74] “Ca₉.303[PO₄]₆[OH]0.606·1.97H₂O (Ca₄.65[PO₄]₃[OH]0.3[H₂O]) Crystal Structure - SpringerMaterials.” [Online]. Available: https://materials.springer.com/isp/crystallographic/docs/sd_1601371. [Accessed: 22-Feb-2020].
- [75] P. Makvandi *et al.*, “Antimicrobial modified hydroxyapatite composite dental bite by stereolithography,” *Polym. Adv. Technol.*, vol. 29, no. 1, pp. 364–371, Jan. 2018.
- [76] C. A. Beevers, “The crystal structure of dicalcium phosphate dihydrate, CaHPO₄·2H₂O,” *Acta Crystallogr.*, vol. 11, no. 4, pp. 273–277, Apr. 1958.
- [77] Y. Su, I. Cockerill, Y. Zheng, L. Tang, Y.-X. Qin, and D. Zhu, “Biofunctionalization of metallic implants by calcium phosphate coatings,” *Bioact. Mater.*, vol. 4, pp. 196–206, Dec. 2019.
- [78] M. Rezazadeh Shirdar, I. Sudin, M. M. Taheri, A. Keyvanfar, M. Z. M. Yusop, and M. R. A. Kadir, “A novel hydroxyapatite composite reinforced with titanium nanotubes coated on Co–Cr-based alloy,” *Vacuum*, vol. 122, pp. 82–89, Dec. 2015.