

RAPORT DE ACTIVITATE AL FAZEI Nr. 1/15.05.2018

Contractul nr.: 35N/2018

Proiectul: PN18240101 - Materiale avansate pentru aplicatii diverse - inginerie electrica, energie, sanatate

Faza: nr. 1 - Studiu documentar, stabilirea planului de experimentari, a caracteristicilor de material si a parametrilor tehnologici pentru realizarea ME definite in Ob. 1 - Ob. 5

Termen: 15.05.2018

1. Obiectivul proiectului:

Obiectivul principal al proiectului consta in dezvoltarea si investigarea unor materiale avansate pentru aplicatii diverse. In vederea indeplinirii acestuia, **obiectivele generale ale proiectului sunt:**

Obiectiv 1 - Realizarea de noi acoperiri functionale, cu protectie antiuzura pe baza de TiAl/TiAlN depuse pe substrat de otel, Responsabil obiectiv: Dr. Ing. Magdalena Valentina Lungu

Obiectiv 2 - Realizarea unor acoperiri functionale cu proprietati magnetice, rezistive si/sau conductive, Responsabil obiectiv: Dr. Ing. Delia Patroi

Obiectiv 3 - Realizarea unui dispozitiv rezistiv cu efect de auto-reglare termica, pe baza de compozite polimerice conductive, Responsabil obiectiv: Dr. Ing. Alina Caramitu

Obiectiv 4 - Realizarea unor nanopulberi magnetice oxidice utilizate in aplicatii medicale, Responsabil obiectiv: Dr. Ing. Gabriela Georgescu

Obiectiv 5 - Realizarea unor structuri bioceramice cu forme complexe pe baza de fosfați de calciu pentru aplicații medicale in chirurgia osului cranian, Responsabil obiectiv: Dr. Ing. Dorinel Talpeanu

Obiectivele generale ale proiectului au in vedere si:

- Diseminarea pe scara larga a rezultatelor proiectului;
- Cresterea gradului de vizibilitate stiintifica a Institutului si a echipei de lucru;
- Dezvoltarea unei mape de produse marca fabricat in Romania pentru aplicatii imediate pe piata;
- Cresterea numarului de colaborari directe in cadrul proiectelor nationale/internationale;
- Cresterea gradului de expertiza stiintifica a echipei de lucru;
- Protectia cunostintelor industriale prin elaborare de cereri de brevet de inventie nationale;
- Dezvoltarea competitivitatii economiei românesti prin inovare, in domeniul stiintei si ingineriei materialelor in vederea cresterii calitatii unor produse destinate ingineriei electrice, industriei energetice, si a ingineriei mecanice;
- Cresterea calitatii vietii si a sperantei de viata prin implementarea biomaterialelor cercetate in clinicile medicale de diagnoza imagistica neinvaziva pentru investigarea si diagnosticarea tumorilor maligne si in sectiile de neurologie si chirurgie ale spitalelor din sistemul national sanitar.

2. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului proiectului:

- Studii documentare: 5;
- Planuri de experimentare: 5;
- Modele experimentale: minim 5;
- Modele experimentale optimizate: minim 5;
- Modele functionale: minim 1;
- Rapoarte de incercari: minim 8;
- Articole stiintifice transmise spre publicare in reviste indexate ISI/BDI: minim 5;
- Articole stiintifice in curs de publicare/publicate in reviste indexate ISI/BDI: minim 2;
- Participari la manifestari tehnico-stiintifice nationale si internationale din domeniul proiectului: minim 2;
- Lucrari comunicate la manifestari tehnico-stiintifice nationale si internationale din domeniul proiectului: minim 2;
- Documentatie tehnologica (fise tehnice de produs): minim 5;
- Cereri de brevete de inventie nationale inregistrate la OSIM: minim 2.

3. Obiectivul fazei: Realizare studiu documentar pentru obiectivele Ob. 1 - Ob. 5, stabilirea planului de experimentari, a caracteristicilor de material si a parametrilor tehnologici pentru realizarea ME definite in Ob. 1 - Ob. 5.

4. Rezultate preconizate pentru atingerea obiectivului Fazei 1/2018:

- Studiu documentar/Ob. 1 privind evaluarea tehnico-stiintifica a metodelor cunoscute de realizare si caracterizare compusi intermetalici pe baza de aluminuri de titan (α_2 -Ti₃Al, γ -TiAl si TiAl₃), acoperiri antiuzura de tip straturi subtiri pe baza de TiAl/TiAlN si tinte de pulverizare/catozi din TiAl utilizate in procese PVD;
- Studiu documentar/Ob. 2 privind evaluarea tehnico-stiintifica a metodelor cunoscute de realizare si caracterizare acoperiri functionale cu proprietăți magnetice si a aplicatiilor practice ale acestora;
- Studiu documentar/Ob. 3 privind aspectele generale referitoare la tipurile de materiale conductoare, mecanismele de conducție, metodele de obținerea a compozitelor conductoare si definirea conceptul de material conductor;
- Studiu documentar/Ob. 4 privind realizarea sintezei nanomaterialului oxidic magnetic cu dimensiune si morfologie controlata, stabilirea caracteristicilor fizico-chimice esențiale pentru nanopulberile magnetice oxidice de Fe utilizate in aplicatii medicale (purători de medicamente sau de radionuclizi) si stabilirea tehnicilor de caracterizare a oxizilor de Fe;
- Studiu documentar/Ob. 5 privind aspecte generale referitoare la tipurile de materiale ceramice utilizate în cranioplastie si a metodelor de realizare a micro/nano-pulberilor ceramice pe bază de hidroxiapatită si caracteristicile acestora, precum si tehnicile de elaborare structuri bioceramice cu forme complexe pe bază de fosfați de calciu pentru aplicații medicale în chirurgia osului cranian;
- Plan de experimentări pentru realizarea ME definite in Ob. 1 - Ob. 5.

5. Rezumatul fazei:

In cadrul Fazei 1/2018 au fost efectuate activitati de cercetare industriala care au implicat Act. 1.1. - Studiul documentar privind evaluarea tehnico-stiintifica a metodelor cunoscute de realizare si caracterizare materiale avansate definite in obiectivele Ob. 1 - Ob. 5 si aplicatiile practice ale acestor materiale, Act. 1.2. - Stabilirea planului de experimentari, a caracteristicilor de material si a parametrilor tehnologici pentru realizarea ME definite in Ob. 1 - Ob. 5 si Act. 1.3. Diseminarea pe scara larga a rezultatelor proiectului.

Pe baza datelor din literatura de specialitate a fost intocmit cate un studiu documentar specific fiecarui obiectiv Ob. 1 - Ob. 5 privind evaluarea tehnico-stiintifica a metodelor cunoscute de realizare si investigare materiale avansate pentru aplicatii diverse - inginerie electrica, energie, inginerie mecanica si sanatate. De asemenea, a fost intocmit planul de experimentari pentru fiecare obiectiv Ob. 1 - Ob. 5, in care au fost stabilite activitatile de realizare a proiectului pe faze, necesarul de resurse (umane, materiale si financiare) si rezultatele estimate. Caracteristicile de material si parametrii tehnologici pentru realizarea ME definite in Ob. 1 - Ob. 5 se vor stabili experimental, functie de metoda de realizare a materialelor selectate, in corelatie cu datele prezentate in studiile documentare.

Studiul documentar realizat in cadrul **Obiectivul 1** a cuprins un subcapitol privitor la consideratii asupra aluminurilor de titan, a fost prezentata diagrama de faza Ti-Al, au fost discutate particularitatile rețelei cristaline a TiAl, mecanismele de deformare, dezvoltarea de aliaje TiAl cu diverse elemente de aliere, moduri uzuale de elaborare a aliajelor, avantajele si dezavantajele metodelor de elaborare, conditii de procesare si parametrii tehnici ai aliajelor. Complexitatea aluminurilor de titan (compusi intermetalici) consta in posibilitatea obtinerii aliajului in trei faze diferite si anume: Ti₃Al (α_2) cu 22-39 % at. Al, TiAl (γ) cu 48,5-66 % at. Al si TiAl₃ cu 37-49 % at. Al. Dintre aceste faze doar fazele Ti₃Al (α_2) si TiAl (γ) sunt de interes ingineresc semnificativ.

Aliajele de TiAl cu sau fara elemente de aliere se obtin in mod uzual prin turnare si prin tehnici ale metalurgiei pulberilor (PM). De asemenea se pot obtine prin tehnici avansate, cum ar fi laminarea directa, formarea cu laser si alierea mecanica, compactarea in plasma, sinterizarea in plasma cu scanteie (SPS), sinterizarea cu descarcare prin puls, prelucrarea in infrarosuu cu densitate mare si consolidarea exploziva.

Majoritatea tintelor de pulverizare comerciale sunt fabricate prin topire prin inductie si turnare, respectiv tehnici de consolidare a pulberilor prin metalurgia pulberilor, cum ar fi presarea la cald in vid sau in gaz inert, presarea izostatica la cald (HIP) si presarea izostatica la rece (CIP). In literatura de specialitate sunt doar cateva studii privind realizarea tintelor de pulverizare prin procedeul SPS.

Acoperirile antiuzura vizate a fi realizate in cadrul proiectului se vor realiza prin procedee PVD, datorita temperaturii mai scazute a proceselor ($< 500\text{ }^{\circ}\text{C}$), posibilitatii obtinerii unei game variate de acoperiri cu compozitii aflate in intervale largi si cu proprietati imbunatatite, precum si a aspectelor pozitive legate de protectie a mediului, deoarece procedeele PVD fata de cele CVD nu polueaza mediul. Performantele acoperirilor protectoare dure, antiuzura pe baza de TiAl/TiAlN depuse pe diverse componente din otel cu forme geometrice regulate sau complexe depind de geometria si calitatea suprafetei substratului, tratamentele mecanice si termice ale suprafetei substratului inainte si dupa depunere, tipul, structura si grosimea acoperirii.

Studiul a evidentiat aspectele tehnico-economice pentru diverse metode de realizare tinte/catozi si metode fizice (PVD) de realizare acoperiri antiuzura pe baza de TiAl/TiAlN, care pot fi de interes in cadrul realizarii obiectivelor proiectului. Cele mai raspandite procedee PVD de realizare straturi subtiri protectoare antiuzura din TiAl/TiAlN sunt procedeele de pulverizare cu magnetron (placare ionica prin pulverizare), evaporare prin arc (placare ionica prin arc sau in plasma) si procedee combinate ale acestora, care difera prin modul in care se realizeaza evaporarea componentelor metalice din tinte, dar si prin conditiile plamei utilizate in timpul procesului de depunere. Au fost prezentate caracteristicile si schemele de principiu ale proceselor PVD de depunere atomica, parametrii tipici si cantitatea de ioni/atomi din tinta/catod ale diferitelor procedee PVD. Au fost descrise pe scurt urmatoarele metode PVD: depunere prin placare ionica prin arc (AIP), evaporarea termica in vid, depunere prin pulverizare (pulverizarea catodica, pulverizare in plasma (PAVD), pulverizare catodica cu magnetron in curent continuu (DC) si in radiofrecventa (RF), pulverizarea catodica reactiva).

Studiul documentar/Ob.1 a demonstrat particularitatile fiecarei metode de depunere acoperiri pe baza de TiAl/TiAlN, impreuna cu avantajele, cat si limitarile acestora, fiind identificati parametrii de lucru, precum si cerintele pe care trebuie sa le indeplineasca catozii si tinte de pulverizare metalice.

Prezentarea situatiei actuale pe plan national si international a relevat faptul ca informatiile asupra parametrilor de procesare si a caracteristicilor tehnice ale materialelor de depunere (tinte/catozi) si ale acoperirilor antiuzura pe baza de TiAl/TiAlN sunt prezentate sumar si difera intre producatori, avand in vedere si faptul ca acoperirile se realizeaza functie de cerintele beneficiarilor.

Studiul documentar realizat in cadrul **Obiectivului 2** a relevat faptul că există două perioade de referință pentru studiul materialelor magnetice dure pe bază de Alnico datorită crizei pământurilor rare, care, în ultima decadă a animat mediul cercetării și industrial în a găsi soluții mai ieftine pentru înlocuirea magneților pe bază de pământuri rare. Aliajele Alnico au fost descoperite și îmbunătățite în perioada 1930 - 1980. Odată cu apariția magneților pe bază de pământuri rare de tipul NdFeB și SmCo s-a considerat că aliajele Alnico și-au atins potențialul maxim de exploatare. Aceștia au rămas în atenția specialiștilor doar pentru aplicațiile care necesitau temperaturi de lucru mari ($> 200\text{ }^{\circ}\text{C}$) sau lucru în medii corozive.

Aliajele AlNiCo au în compoziție în principal Fe și Co și adaosuri de circa 30 %, în proporții diferite, de Al, Ni, Cu și uneori Ti. Sunt magneți cu magnetizație ridicată și cu temperaturi Curie de peste $400\text{ }^{\circ}\text{C}$. Proprietățile lor se datorează descompunerii spinodale și formarea a două faze, cristalizate cvc, una de Fe-Co α_1 , sub formă de ace și cealaltă Al-Ni, denumită α_2 , care constituie matricea în care este răspândită prima fază. Punctul slab al acestor magneți față de magneții ulterior dezvoltati, este valoarea mică a coercitivității cuprinsă între 55 kA/m (700 Oe), pentru AlNiCo 5 și 120 kA/m (1500 Oe) pentru AlNiCo 8. Dacă comparăm cu valorile uzuale ale magneților de tip Nd-Fe-B sau Sm-Co, care au valori de 2000 kA/m (26 kOe), am putea spune că acești magneți nu au aplicații însă ei au cel mai ridicat produs energetic pentru magneții fără pământuri rare, de circa 95 kJ/m^3 (12 MGOe). Materialele Alnico sunt aliaje funcționale nanostructurate, care prezintă un potențial ridicat pentru înlocuirea celor mai buni magneți din pământuri rare pe baza de Nd pentru aplicații care funcționează la temperaturi de peste $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Totuși, coercitivitatea lor este de 2-3 ori sub limitele teoretice. Coercitivitatea magneților Alnico depinde de nanostructura dezvoltată în timpul descompunerii spinodale. În studiul bibliografic prezent s-a arătat, prin tomografia de rezoluție atomică cu microscopia electronică de transmisie, cum microstructura magneților Alnico este sensibilă la introducerea unor elemente de aliere cum sunt Ti și Cu. Orientarea cristalografică a fazei principale față de direcția câmpului magnetic impus în timpul descompunerii spinodale este un factor care modifică proprietățile magnetice ale acestui aliaj. Mecanismul coercitivității magneților Alnico implică interacțiunea între dimensiune, compoziție chimică și tensiunile de la interfețe. Controlul acestor parametri ar trebui să reducă distanța dintre precipitatele bogate în FeCo și să conducă la modificarea interacțiunilor dintre ele, acest lucru având ca efect creșterea coercitivității aliajelor Alnico. Aliajele comerciale actuale conțin un număr de aditivi de aliaje minore și sunt dezvoltate în urma unui tratament termic complex care rezultă din optimizarea ad-hoc de-a lungul anilor.

O primă abordare a cercetărilor este cea a configurării cristalografice pentru dezvoltarea de noi materiale cu anizotropie magnetocristalină ridicată precum cea a compușilor pe bază de Mn, transformarea structurilor cristaline cubice în structuri tetragonale prin doparea aliajelor Fe-Ni sau Fe-Co, etc. Cea de-a doua cale propusă în literatura de specialitate este aceea de a exploata nanostructurarea în scopul obținerii de materiale nanocompozite fără pământuri rare. Studiul filmelor subțiri magnetice și al aplicațiilor lor este supus unei activități intense de cercetare în multe direcții, din două motive principale. Fabricarea de componente noi cu arhitectură complexă permite observarea teoretică a fenomenelor fizice. Pe de altă parte, înțelegerea acestor fenomene și controlul proceselor tehnologice care conduc la dispozitive pot oferi aplicații cu impact foarte mare. Este cunoscut faptul că datorită densității crescute a componentelor electronice în cele mai multe dispozitive, este adesea necesară procesarea la dimensiuni submicronice.

Studiul documentar/Ob. 2 a urmărit să identifice posibilitățile de dezvoltare în cadrul INCIE ICPE-CA de noi materiale magnetice, sub formă de straturi subțiri, care să permită dezvoltarea unor aplicații în inginerie electrică.

În **Studiul documentar/Obiectivul 3** al proiectului s-a realizat o documentare referitoare la stadiul actual al cercetării și dezvoltării de dispozitive rezistive cu efect de auto-reglare termică, pe bază de compozite polimerice conductive (PTC). Au fost prezentate aspecte generale referitoare la:

- tipurile de materiale conductoare, mecanismele de conducție, precum și factorii care controlează proprietățile funcționale ale PTC;
- tipurile de materiale PTC în funcție de natura șarjei conductoare.

Totodată s-au studiat și metode de fabricare a compozitelor conductoare, definind conceptul de material conductor al prezentului proiect în prisma stadiului actual al cercetărilor în cadrul INCIE ICPE-CA. În fazele următoare ale proiectului se vor realiza activități de caracterizare a modelului experimental obținut, prin teste funcționale și de rezistență la acțiunea unor factori de mediu (temperaturi ridicate, radiații UV) și în urma rezultatelor obținute din testele de durabilitate se va optimiza modelul experimental, iar rezultatele obținute se vor disemina la diferite conferințe și seminarii științifice.

Obiectivul 4 al proiectului constă în realizarea unui nou nanomaterial oxidic magnetic biocompatibil cu aplicații ca trasor magnetic neradioactiv în diagnosticarea tumorilor maligne prin tehnica magnetică (non-invazivă) pentru biopsia ganglionului sentinela SNB. Din **studiul documentar/Obiectivul 4** privind prepararea unor nanopulberi magnetice oxidice utilizate în aplicații medicale, a rezultat că:

- pentru aplicațiile biomedicale este preferată utilizarea particulelor care prezintă o comportare superparamagnetică la temperatura camerei. Particulele nanometrice de oxid de Fe de tipul maghemită/magnetită (în special maghemita) sunt cel mai des utilizate în biomedicină, fiind eficiente în îmbunătățirea contrastului imaginilor RMN ale ficatului și ganglionilor limfatici. Acestea prezintă atât biocompatibilitate cât și toxicitate redusă;
- aplicațiile în domeniul medical, diagnostic medicală și terapie necesită particule magnetice stabile în apă, la pH neutru; stabilitatea coloidală a fluidului magnetic va depinde de:
 - dimensiunile particulelor care trebuie să fie suficient de mici astfel ca precipitarea datorată forțelor gravitaționale să poată fi evitată; particulele de dimensiuni < 100 nm au suprafață specifică mai mare, viteză de sedimentare mai mică (stabilitate mai ridicată) și difuzie tisulară îmbunătățită; la aceste particule interacțiunile magnetice sunt reduse semnificativ;
 - sarcina și chimia la suprafață care dau naștere la repulsii statice și coulombiene.

Aplicațiile biomedicale *in vivo* necesită nanoparticulele oxidice magnetice superparamagnetice de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ (maghemită)/ Fe_3O_4 (magnetită) cu particule mici (5-10 nm) pentru a rămâne în circulație după injectare și pentru a trece prin sistemele capilare ale organismului și țesuturilor, evitând embolia vaselor. Acestea trebuie să aibă o magnetizare ridicată astfel ca deplasarea lor în sânge să poată să fie controlată cu un câmp magnetic, putând fi imobilizate pe țesutul patologic țintit. Suprafața nanoparticulelor oxidice magnetice trebuie să fie protejată și modificată cu un ligand/polimer biocompatibil care să conducă la particule netoxice, biocompatibile și stabile față de RES (sistemul defensiv major al organismului). Acesta furnizează grupări funcționale care îmbunătățesc profilul lor de distribuție în sânge și previne formarea unor agregate mari, schimbarea structurii inițiale și biodegradarea când sunt expuse la un sistem biologic. Metodele de preparare ale nanoparticulelor oxidice magnetice determină în mare măsură mărimea și forma particulelor, intervalul de distribuție a mărimii particulelor, chimia suprafeței particulelor și ca o consecință, proprietățile și aplicațiile acestora. Aplicațiile medicale utilizează particule uniforme ca mărime și formă - de obicei de forma sferică; acest lucru poate fi realizat prin precipitarea dintr-o soluție omogenă, în condiții controlate.

În această etapă a proiectului au fost prezentate comparativ metodele de preparare, prin tehnica soluțiilor, ale nanoparticulelor magnetice de oxizi de fier maghemită/magnetită (co-precipitare, microemulsionare, metoda polioliilor, descompunerea termică a unor precursori complecși, metoda hidrotermală, metoda solvothermală, metoda sol-gel, metoda electrochimică, metoda prin injectare în flux, sinteză asistată de microunde, metoda sonochimică). Au fost luate în considerare reacțanții, condițiile de sinteză, natura, forma, dimensiunea și domeniul de distribuție a dimensiunilor particulelor obținute prin metodele studiate.

Studiul documentar/Ob. 4 realizat va sta la baza continuării cercetărilor în etapele următoare pentru realizarea unui ME și ME optimizat de nanomaterial oxidic magnetic și caracterizarea acestora. ME și ME optimizat vor fi constituite din nanoparticule superparamagnetice sferice hidrofile de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ maghemită acoperite cu un ligand biocompatibil. Prepararea nanomaterialului se va realiza prin combinarea unor metode chimice de sinteză în soluție (ex. hidroliză controlată, complexare, microemulsionare) sau prin modificarea metodelor respective (ex. metodele de co-precipitare sau polioli modificate).

Studiul documentar/Obiectivul 5 a cuprins aspecte generale asupra motivației temei, domeniului de aplicație, materialelor utilizate în cranioplastie și metodelor de realizare a micro/nano-pulberilor ceramice pe bază de hidroxiapatită (HAp) și caracteristicile acestora. De asemenea, au fost descrise succint tehnicile de elaborare structuri bioceramice cu forme complexe pe bază de fosfați de calciu pentru aplicații medicale în chirurgia osului cranian, cu accent pe procedeul turnării la cald sub presiune prin injecție (PIM), la care au fost descrise etapele principale, avantajele și dezavantajele acestui proces, elemente de reologie și au fost menționate caracteristicile optime ale pulberilor ceramice pentru PIM. În plus, au fost identificate direcțiile de viitor în cranioplastie.

Materiale utilizate în cranioplastie: Substitutul osos *ideal* pentru reconstrucții osoase craniene trebuie să fie biocompatibil în raport cu țesutul înconjurător, radio-opac, ușor de utilizat și aplicat, să genereze un aspect cosmetic bun al reconstrucției, să nu fie alergic și nici carcinogenic, să demonstreze permanent un caracter osteoactiv, să fie stabil în timp și cu o suficientă rezistență mecanică pentru protecție. *Cerințele de funcționalitate* impuse implanturilor craniene, fie că sunt realizate din materiale metalice polimerice sau ceramice sunt inspirate din structura/morfologia osului biologic.

În cadrul Ob. 5 se propune sinteza HAp prin metoda co-precipitării pentru obținerea de hidroxiapatită modificată cu ioni antimicrobieni precum Zn^{2+} și caracterizarea complexă.

Procedeul *turnării la cald sub presiune prin injecție* este în prezent cel mai important procedeu de fasonare a produselor, cu configurație complexă în producția de ceramică tehnică. În calitate de plastifianți se folosesc două tipuri de substanțe organice și anume termoplastice și termoreactive. Cele termoplastice sunt parafina, ceara de albine și stearina, care se topesc la temperaturi de 50-70 °C. Se mai adaugă în cantități mici substanțe tensioactive, care sunt acizi grași, în special acidul oleic și stearic. Acestea îmbunătățesc proprietățile de umectare a particulelor solide cu parafină, dând posibilitatea să se realizeze suspensii concentrate. Lianții termoreactivi au o temperatură de topire mai ridicată (150-200 °C) și se solidifică ireversibil prin reacții de policondensare sau polimerizare. *Parametrii tehnologici* urmăriți în turnarea la cald sub presiune a unui material ceramic precum hidroxiapatita sunt: vâscozitatea șlicherului de turnare din hidroxiapatită, viteza de solidificare a șlicherului de turnare, capacitatea de turnare a șlicherului de turnare, contracția la răcire a șlicherului de turnare, rezistența mecanică în stare solidă a reperului turnat, temperatura matriței de turnare și temperatura șlicherului de turnare.

Scopul cercetărilor/Ob. 5 îl reprezintă obținerea unui model experimental, respectiv model experimental optimizat de substitut osos cu forme complexe (model de implant cranian) din material ceramic pe bază de hidroxiapatită, prin tehnologia de turnare sub presiune la cald.

Diseminarea rezultatelor proiectului pe scară largă s-a realizat prin transmiterea a 2 abstracte și acceptarea acestora spre publicare în Book of Abstracts a unei conferințe internaționale din domeniul științific al proiectului și crearea paginii web a proiectului.

În urma îndeplinirii obiectivelor Ob. 1 - Ob. 5 și a activităților prevăzute în Faza 1/15.05.2018 a proiectului CDI NUCLEU PN 18240101/2018 s-au obținut următoarele rezultate: 5 studii documentare, 5 planuri de experimentari, 2 abstracte transmise și acceptate spre publicare în Book of Abstracts a unei conferințe internaționale și raportul de etapă.

6. Rezultate, stadiul realizării obiectivului fazei și concluzii

6.1. Rezultate obținute:

- Studiu documentar/Ob. 1 privind evaluarea tehnico-stiințifică a metodelor cunoscute de realizare și caracterizare compusi intermetalici pe baza de TiAl, acoperiri antiuzura de tip straturi subțiri din TiAl/TiAlN și tinte de pulverizare/catozi din TiAl utilizate în procese PVD;
- Studiu documentar/Ob. 2 privind evaluarea tehnico-stiințifică a metodelor cunoscute de realizare și caracterizare acoperiri funcționale cu proprietăți magnetice;
- Studiu documentar/Ob. 3 referitor la stadiul actual al cercetării dezvoltării de dispozitive rezistive cu efect de auto-reglare termică, pe bază de compozite polimerice conductive;
- Studiu documentar/Ob. 4 privind realizarea sintezei nanomaterialului oxidic magnetic cu dimensiune și morfologie controlată, stabilirea caracteristicilor fizico-chimice esențiale pentru nanopulberile magnetice oxidice de Fe utilizate în aplicații medicale (purători de medicamente sau de radionuclizi) și stabilirea tehnicilor de caracterizare a oxizilor de Fe;
- Studiu documentar/Ob. 5 asupra materialelor bioceramice și a tehnicilor de realizare a implanturilor craniene;
- Plan de experimentări pentru realizarea ME definite în Ob. 1 - Ob. 5;
- Lucrări (abstracte) transmise și acceptate spre publicare în Book of Abstracts a unei conferințe internaționale: 18th International Balkan Workshop on Applied Physics and Materials Science, 10-13 July 2018, Constanta, Romania/Ob. 2:
 - (1) D. Patroi, E. Manta, E. Patroi, C. Constantinescu, M.M. Codescu, F. Ciulei, G. Sbarcea „Effect of Pt interlayer on growth mechanism of Alnico nanoparticulate thin films”;
 - (2) E. Manta, D. Patroi, E.-A. Patroi, A. Iorga, M.M. Codescu, V. Marinescu, „Influence of different additive elements on microstructure and magnetic properties in Alnico alloys”.

6.2. Stadiul realizării obiectivului fazei

6.2.1. Stadiul realizării obiectivului fazei/Obiectiv 1:

Scopul Obiectivului 1 al Fazei 1/2018 a fost elaborarea unui studiu documentar privind evaluarea tehnico-stiințifică a metodelor cunoscute de realizare materiale de depunere și acoperiri protectoare antiuzura pe baza de TiAl/TiAlN depuse pe substrat din oțel și elaborarea planului de experimentări pentru îndeplinirea obiectivelor și activităților de cercetare industrială propuse în etapele următoare ale proiectului. În cadrul acestui studiu au fost prezentate considerații asupra alumiuriilor de titan, a fost prezentată diagrama de fază Ti-Al, au fost discutate particularitățile rețelei cristaline a TiAl, mecanismele de deformare, dezvoltarea de aliaje TiAl cu diverse elemente de aliere, moduri uzuale de elaborare a aliajelor, avantajele și dezavantajele metodelor de elaborare, condiții de procesare și parametri tehnici ai aliajelor. Au fost prezentate metodele uzuale de realizare aliaje de TiAl, precum și metodele de realizare tinte de pulverizare din TiAl prin topire prin inducție și turnare, respectiv tehnici de consolidare a pulberilor prin metalurgia pulberilor, cum ar fi presarea la cald în vid sau în gaz inert, presarea izostatică la cald (HIP) și presarea izostatică la rece (CIP) și sinterizarea în plasmă cu scanteie (SPS). Au fost trecute în revistă următoarele metode PVD de realizare acoperiri pe baza de TiAl/TiAlN: depunere prin placare ionică prin arc (AIP), evaporarea termică în vid, depunere prin pulverizarea catodică, pulverizare în plasmă (PAVD), pulverizare catodică cu magnetron în DC și în RF și pulverizarea catodică reactivă. Studiul documentar/Ob.1 a demonstrat particularitățile fiecărei metode de depunere acoperiri pe baza de TiAl/TiAlN, împreună cu avantajele, cât și limitările acestora, fiind identificați parametri de lucru, precum și cerințele pe care trebuie să le îndeplinească catozii și tinte de pulverizare metalice.

Prezentarea situației actuale pe plan național și internațional a relevat faptul că informațiile asupra parametrilor de procesare și a caracteristicilor tehnice ale materialelor de depunere (tinte/catozi) și ale acoperirilor antiuzura pe baza de TiAl/TiAlN sunt prezentate sumar și diferă între producători, având în vedere și faptul că acoperirile se realizează funcție de cerințele beneficiarilor.

6.2.2. Stadiul realizării obiectivului fazei/Obiectiv 2:

Scopul Obiectivului 2 al Fazei 1/2018 a fost elaborarea unui studiu documentar privind evaluarea tehnico-stiințifică a metodelor cunoscute de realizare materiale de depunere (tinte de pulverizare) și acoperiri funcționale cu proprietăți magnetice, rezistive și/sau conductive și elaborarea planului de experimentări pentru îndeplinirea obiectivelor și activităților de cercetare industrială propuse în etapele următoare ale proiectului.

Studiul documentar realizat în cadrul Obiectivului 2 s-a bazat pe literatura de specialitate care studiază atât materialele masive, cât și problematica straturilor subțiri de materiale magnetice dure. Acesta a relevat existența unei strânse corelări între parametrii tehnologici, procesele și mecanismele de formare ale materialelor și structura și proprietățile magnetice ale materialului format. Sunt de asemenea importante tratamentele termice post-procesare, efectuate în câmp magnetic sau în absența lui. Filmele subțiri Alnico cu coercitivitate ridicată pot fi utilizate în mediile de înregistrare magnetice de înaltă densitate de generație următoare, ca o alternativă relativ mai ieftină la mediul curent, care este CoCrPt. Pe de altă parte, studiul interacțiilor, a structurilor intime ale fazelor formate, contribuția diferitelor adaosuri de elemente, precum și influența asupra fazelor magnetice dure a tratamentelor termomagnetice pot deschide calea pentru dezvoltarea unor magneți avansați fără pământuri rare.

Scopul Obiectivului 2 îl reprezintă dezvoltarea și investigarea unor acoperiri funcționale cu proprietăți magnetice, rezistive și/sau conductive în perspectiva de dezvoltare a caracteristicilor de material sau chiar a dezvoltării de noi aplicații în domeniul ingineriei electrice. Sunt vizate realizări de structuri nanocompozite bidimensionale magnetic semidure, dezvoltate ca necesitate a înlocuirii pământurilor rare din materialele magnetice utilizate în sistemele electro-mecanice.

Cercetările pentru realizarea ME/MF și ME optimizat de tinte de pulverizare și acoperiri funcționale cu proprietăți magnetice, rezistive și/sau conductive se vor efectua în etapele următoare ale proiectului.

6.2.3. Stadiul realizării obiectivului fazei/Obiectiv 3:

Studiul documentar a constatat, pe de o parte, în prezentarea unor aspecte generale referitoare la tipurile de materiale conductoare și mecanisme de conducție, la factorii care controlează proprietățile funcționale ale PTC, precum și referitoare la tipurile de materiale PTC în funcție de natura șarjii ei conductoare (materiale PTC cu negru de fum, materiale PTC cu grafit și materiale PTC cu nanotuburi), iar pe de altă parte a constatat în cercetarea de metode de obținerea a compozitelor conductoare. Totodată a fost definit conceptul de material conductor al prezentului proiect în prisma stadiului actual al cercetărilor în cadrul INCDIE ICPE-CA.

6.2.4. Stadiul realizării obiectivului fazei/Obiectiv 4:

A fost realizat un studiu privind stadiul tehnicilor de obținere a nanopulberilor magnetice oxidice utilizate în aplicații medicale, al caracteristicilor de material, precum și a parametrilor tehnologici și a fost întocmit un plan de experimentări în vederea elaborării ME și ME optimizat de nanomaterial oxidic magnetic. Prepararea noului nanomaterial oxidic magnetic biocompatibil se va realiza prin combinarea unor metode chimice de sinteză în soluție sau prin modificarea metodelor respective, ex. metodele de coprecipitare sau poliol modificate. Acest nanomaterial va servi ca trasor magnetic neradioactiv în diagnosticarea tumorilor maligne prin tehnica magnetică (non-invazivă) pentru biopsia ganglionului sentinela SNB și va fi constituit din nanoparticule superparamagnetice sferice hidrofile de $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ acoperite cu un ligand biocompatibil.

Studiul documentar realizat privind metodele de sinteză ale nanomaterialului oxidic magnetic cu dimensiune și morfologie controlată va sta la baza continuării cercetărilor în etapele următoare pentru realizarea unui ME și ME optimizat de nanomaterial oxidic magnetic și caracterizarea acestora.

6.2.5. Stadiul realizării obiectivului fazei/Obiectiv 5:

În cadrul Studiului documentar asupra materialelor bioceramice și a tehnicilor de realizare a implanturilor craniene au fost prezentate informații despre diversele tipuri de materiale utilizate și cerințele impuse pentru a fi utilizate la construcția implanturilor craniene, cât și despre tehnicile utilizate (tehnici specifice domeniului materialelor ceramice, dar și tehnologii moderne actuale), pentru realizarea de *structuri bioceramice cu forme complexe pe bază de fosfați de calciu pentru aplicații medicale în chirurgia osului cranian*. De asemenea, s-a prezentat motivul, cât și contextul actual (necesitatea utilizării de implanturi craniene personalizate, cu costuri cât mai mici și beneficii pentru pacienți - creșterea stării de sănătate).

6.3. Concluzii:

În urma îndeplinirii obiectivelor Ob. 1 - Ob. 5 și a activităților prevăzute în Faza 1/15.05.2018 a proiectului CDI NUCLEU PN 18240101/2018 s-au obținut următoarele rezultate: 5 studii documentare, 5 planuri de experimentari, pagina web a proiectului (<http://www.icpe-ca.ro/proiecte/proiecte-nationale/nucleu/nucleu-2018.htm>), 2 abstracte transmise și acceptate spre publicare în Book of Abstracts a unei conferințe internaționale din domeniul științific al proiectului și raportul de etapă.

Activitatile de cercetare industriala preconizate in etapele urmatoare ale proiectului constau in activitati de realizare si caracterizare modele experimentale (ME), modele experimentale (ME) optimizate si modele functionale (MF) de materiale avansate pe baza de TiAl/TiAlN (materiale compozite, tinte de pulverizare si acoperiri nanostructurate antiuzura depuse pe substrat din otel), acoperiri functionale cu proprietati magnetice, rezistive si/sau conductive, dispozitiv rezistiv cu efect de auto-reglare termică, pe bază de compozite polimerice conductive, nanopulberi magnetice oxidice utilizate in aplicatii medicale, structuri bioceramice cu forme complexe pe baza de fosfați de calciu pentru aplicații medicale in chirurgia osului cranian, insotite de activitati de diseminare pe scara larga a rezultatelor proiectului si activitati de protejare a drepturilor de proprietate industriala.

In concluzie, toate obiectivele Ob. 1 - Ob. 5 ale proiectului Nucleu PN 18240101/2018 preconizate in Faza 1/15.05.2018 au fost indeplinite, fiind create conditiile pentru continuarea cercetarilor prevazute in planul de realizare a proiectului.

DIRECTOR GENERAL,
Dr. Ing. Nicolaie Sergiu

DIRECTOR ECONOMIC,
Ec. Mariana Cirstea

DIRECTOR DE PROGRAM,
Dr. Ing. Georgeta Alecu

RESPONSABIL DE PROIECT,
Dr. Ing. Magdalena Valentina Lungu