

Rezumatul activității și a rezultatelor obținute în proiect perioada 2020-2023**Obținerea de noi materiale micro- și nanostructurate prin metode fizico-chimice și elaborarea tehnologiilor pe baza acestora****Cifrul proiectului: 20.80009.5007.18**

A fost elaborat mecanismul de codepunere indusă a aliajelor metalelor din grupul Fe cu metalele refractare (W, Mo, Re), din care derivă principalele particularități de control ale compoziției și structurii acoperirilor. A fost examinată cinetica de nucleare (fază de tranziție) referitor la codepozitarea indusă a metalelor din grupa Fe, ca cinetică de formare a fazei solide într-un sistem fractal în condițiile dependenței exponențiale a densității curentului de coordonată. Această realizare a permis explicarea particularităților compoziției și structurii acoperirilor obținute – nanocristalinitatea (röntgenoamorfitatea), ca urmarea vitezei sporite în schimbul de interfaze (în limită – exponențiale), fapt care duce la o limitare naturală a dimensiunilor nucleelor obținute în fază nouă. Prin metodele moderne (SEM, XRD, EDX, XPS, AFM) de cercetare s-au realizat unele corelații, cu caracter predominant aplicativ - dependența proprietăților acoperirilor obținute (microduritatea, rezistența la coroziune etc.) de densitatea volumetrică a curentului. Modelele dezvoltate și prezentate (liniare și neliniare) și coincidența calitativă a acestora cu rezultatele experimentale (a principiului obținerii acoperirilor nanostructurate în combinație cu rolul densității volumetrică a curentului în dirijarea proprietăților acestora) pot servi ca bază teoretică pentru soluționarea uneia dintre problemele fundamentale ale tehnologiei electrochimice – transferul pe scară largă de la experimente de laborator la tehnologii industriale.

Au fost obținute bionanostructuri acoperite în bază de hidroxiapatită (HA) și biosticlă (BS) (HA, BS, BS-Zn, BS-Ce, HA-BS) pe substrat de oțel medicinal (316L) prin metoda pulverizării magnetron în regim de radiofrecvență (RF-MS) și stabilite influența condițiilor de obținere și a materialelor inițiale utilizate asupra structurii, proprietăților mecanice, bioactive și biocompatibile. Prelucrarea (nanostructurarea) prin deformare plastică severă a substratului de oțel a contribuit la o adeziune mai înaltă a filmelor de HA și BS. Adeziunea mai scăzută a nanocompozitului HA-BS a fost depășită prin aplicarea tratamentului termic ulterior. Toate acoperirile au proprietăți durificante, adică depășesc duritatea substratului de oțel. Astfel, duritatea filmelor măsurată la nanoindentare cuprinde valori în mediu de 5-6 GPa, comparativ cu duritatea în jur de 3 GPa a oțelului. La fel, acoperirile obținute prin metoda magnetron au o duritate superioară aceluiași material de volum obținute prin sinterizarea pulberilor. Bioactivitatea materialelor obținute a fost demonstrată prin formarea pe suprafața lor a stratului de carbo-HA, care contribuie la osteointegrarea materialului în țesutul osos, iar biocompatibilitatea lor a fost demonstrată printr-o viabilitate celulară cuprinsă între 94 și 99%.

În rezultatul investigațiilor sistematice ale procesului alierii prin scânteii electrice, utilizând generatoare de impulsuri (concepție nouă) s-a reușit sintetizarea acoperirilor multicomponente cu conținut de faze nanocristaline și amorfe, ce atribuie suprafețelor durificate proprietăți fizico-mecanice înalte. Au fost obținuți compuși ternari utilizând d-metalul tranzitoriu Ti, p-elementele Al și Si, precum carbonul și azotul - TiAlC, TiAlN și TiSiC, cu proprietăți unice: rezistență înaltă la uzură și coroziune în medii lichide agresive, conductivitate termică și electrică sporită. Compușii ternari se caracterizează prin densitate și modul de elasticitate scăzute, manifestă proprietăți caracteristice atât pentru metale, cât și pentru ceramică. La studierea morfologiei cu ajutorul microscopului cu scanare electronică au fost detectate formațiuni cristaline cu dimensiuni în limita 50-60 Å, ceea ce ne permite să presupunem că în procesul interacțiunii plasmei descărcării în impuls cu materialele anodului și al catodului are loc formarea nanoparticulelor și a nanofazelor. Generalizând rezultatele obținute pe parcursul implementării proiectului au fost formulate recomandări pentru aplicarea lor practică, la soluționarea sarcinilor științifice, tehnice, economice și de producere.

The nucleation kinetics (phase transition) related to the induced co-deposition of Fe group metals with W was examined, as the kinetics of solid phase formation in a fractal system under the conditions of the exponential dependence of the current density reported on the coordinate. This achievement allowed to explain the peculiarities of the composition and structure of the coatings obtained – nanocrystallinity (X-ray amorphism), as a result of the increased speed in the exchange of interphases (in the limit – exponential), a fact that leads to a natural limitation of the sizes of the nuclei obtained in the new phase. Through modern research methods (SEM, XRD, EDX, XPS, AFM) some correlations were made, with a predominantly applicative character – the dependence of the properties of the obtained coatings (microhardness, corrosion resistance, etc.) on the volumetric current density. The developed and presented models (linear and non-linear) and their qualitative coincidence with the experimental results (of the principle of obtaining nanostructured coatings in combination with the role of volumetric current density in directing their properties) can serve as a theoretical basis for solving one of the fundamental problems of electrochemical technology – large-scale transfer from laboratory experiments to industrial technologies.

Coated bionanostructures based on hydroxyapatite (HA) and bioglasses (BG) (HA, BG, BG-Zn, BG-Ce, HA-BG) on a medical steel substrate (316L) were obtained by the magnetron sputtering method in radio frequency mode (RF-MS) and the influence of the processing conditions and the initial materials on the structure, mechanical, bioactive and biocompatible properties were established. Processing (nanostructuring) by using severe plastic deformation of the steel substrate contributed to higher adhesion of the HA and BS films. The lower adhesion of the HA-BS nanocomposite was overcome by applying the subsequent heat treatment. All coatings have hardening properties, i.e. they exceed the hardness of the steel substrate. Thus, the hardness of the films measured by nanoindentation covered the values of 5-6 GPa, compared to the hardness of about 3 GPa of the steel. Similarly, the coatings obtained by the magnetron method exhibited a higher hardness than the same 3D materials obtained by the powder sintering. The bioactivity of the obtained materials was demonstrated by the formation of the carbonated HA layer on their surface, which contributes to the osseointegration of the material in the bone tissue, and their biocompatibility was demonstrated by cell viability of 94 to 99%.

As a result of the systematic investigations of the alloying process by electric sparks, using pulse generators (new concept), it was possible to synthesize multicomponent coatings containing nanocrystalline and amorphous phases, which give the hardened surfaces high physical-mechanical properties. Ternary compounds were obtained using d-transitional metal Ti, p-elements Al and Si, such as carbon and nitrogen - TiAlC, TiAlN and TiSiC, with unique properties: high resistance to wear and corrosion in aggressive liquid media, thermal conductivity and increased electrical. Ternary compounds are characterized by low density and modulus of elasticity, exhibit properties characteristic of both metals and ceramics. When studying the morphology with the help of the electron scanning microscope, crystalline formations with sizes in the range of 50-60 Å were detected, which allows us to assume that in the process of the interaction of the pulse discharge plasma with the materials of the anode and cathode, the formation of nanoparticles and nanophases takes place. Generalizing the results obtained during the implementation of the project, recommendations were formulated for their practical application, when solving scientific, technical, economic and production tasks.