



Universitatea Politehnică din București
Scoala Doctorală de Știința și Ingineria Materialelor

REZUMAT TEZA DE DOCTORAT

**Dezvoltarea de noi aliaje cu modul de elasticitate scăzut pentru aplicații
biomedicale.**

Student doctorand: Gabriel DOBRI

Coordonator științific: Prof.dr.ing. Alexandra BANU

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte

Prof.dr.ing. Cristian PREDESCU

Universitatea Politehnica București

Conducător științific

Prof.dr.ing. Alexandra BANU

Universitatea Politehnica București

Referenți științifici

Prof.dr.ing. Nicanor CIMPOIESU

Universitatea Tehnică Gheorghe Asachi Iași

Prof.dr.ing. Lidia BENEĂ

Universitatea Dunărea de Jos Galați

Conf.dr.ing. Sorin Ciucă

Universitatea Politehnica București

București 2023

Cuprins

Introducere.....	5
PARTEA I. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR, OBIECTIVELE TEZEI	6
Capitolul 1. Tendințe actuale în dezvoltarea aliajelor de titan pentru aplicații medicale.	6
Capitolul 2. Obiectivele tezei, elaborarea planului experimental pentru atingerea obiectivelor, metode și echipamente utilizate în cercetare.....	6
PARTEA II. CERCETĂRI EXPERIMENTALE, CONTRIBUTII ORIGINALE SI CONCLUZII.....	7
Capitolul 3. Cercetări cu privire la proiectarea aliajelor. Contribuții originale.....	7
3.1 Considerații pentru alegerea materialelor	7
3.2 Proiectarea aliajelor	7
3.2.1 Metoda de proiectare a aliajelor de titan	8
3.2.2 Modelarea matematică în proiectarea aliajelor TNZTA.....	9
3.3 Concluzii	12
Capitolul 4. Rezultate experimentale cu privire la elaborarea și caracterizarea morfostructurală și mecanică a aliajelor proiectate.....	12
4.3 Rezultate experimentale privind determinarea densității aliajelor	13
4.4.1. Rezultate experimentale privind caracterizarea microstructurală prin microscopie optică	14
4.4.2 Rezultate experimentale privind caracterizarea morfostructurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)	16
4.4.3. Rezultate experimentale privind caracterizarea prin difracție cu raze X.....	20
4.4.4. Rezultate experimentale privind determinarea durității aliajelor	21
4.4.5. Rezultate experimentale privind caracterizarea mecanică a aliajelor.....	22
4.4.6 Rezultate experimentale privind caracterizarea tribologică a aliajelor experimentale	23
Concluzii parțiale.....	24
Capitolul 5. Rezultate experimentale cu privire la evaluarea influenței stării de suprafață asupra comportamentului electrochimic al aliajelor experimentale în medii biologice sintetice	24
5.1 Concluzii	26

Capitolul 6. Evaluarea experimentală in vitro a activității antimicrobiene a aliajelor cercetate.....	28
6.3 Concluzii	28
Capitolul 7. Cercetări experimentale cu privire la evaluarea comportamentului electrochimic al aliajelor elaborate în soluție 3% NaCl.....	28
7.1 Rezultate experimentale referitor la monitorizarea timp de 168 de ore a potențialului staționar (OCP) al aliajelor în soluție NaCl 3%	28
7.2 Caracterizarea comportării aliajelor în soluție de NaCl 3% la 37°C prin spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS)	29
7.3 Rezultate experimentale referitor la determinarea vitezelor de coroziune al aliajelor în soluție NaCl 3%, prin metoda pantelor Tafel	29
7.4 Concluzii parțiale.....	30
CAPITOLUL 8. Concluzii finale, contribuții personale și direcții de cercetare	30
8.1 Concluzii finale.....	30
8.2 Contribuții personale.....	33
8.3 Direcții de cercetare.....	33
Bibliografie	34

Abstract

Teza de doctorat “Dezvoltarea de noi aliaje cu modul de elasticitate scăzut pentru aplicații biomedicale” are ca obiectiv principal proiectarea, elaborarea și caracterizarea aliajelor de titan cu modul de elasticitate scăzut și activitate antimicrobiană pentru aplicații medicale. În urma unui amplu studiu de literatură de specialitate despre aliajele de titan pentru implanturi medicale, rezidă faptul că aliajele Ti-Nb-Zr-Ta, prezintă un interes deosebit pentru cercetarea biomaterialelor implantabile. Concluziile studiului de literatură au evidențiat trei elemente directe, necesare în procesul de proiectare a noilor aliaje, și anume: utilizarea elementelor constitutive nontoxice, obținerea unui modul de elasticitate cât mai scăzut și îmbunătățirea comportamentului la coroziune și a caracterului antimicrobian.

În partea de proiectare a aliajelor de titan s-a realizat modelarea matematică asupra ponderii parametrilor electronici în raport cu structura estimată. Matricea de calcul a inclus variația elementelor de tantal Ta = (0; 5; 10; 15; 20)% masă și niobiu Nb = (9; 10; 11; 12)% masă. Una dintre concluziile importante ale studiului teoretic de simulare a fost faptul că tantalul are un caracter betagen mai pronunțat decât niobiu, iar modificarea concentrației sale generează o structură cu o proporție de fază β mai ridicată, la valori considerabil mai mici de concentrație decât în cazul niobiului. Cinci aliaje experimentale Ti-9Nb-8Zr-xTa-2Ag (x = 0, 5, 10, 15, 20) au fost obținute și analizate în stare de turnare.

Au fost investigate microstructura, comportamentul la coroziune, proprietățile mecanice și electrochimice ale aliajelor rezistența lor la coroziune în soluție de NaCl 3%, precum și în medii biologice sintetice de soluție tampon fosfatică (PBS) și saliva artificială. Evaluarea experimentală in vitro a activității antimicrobiene a aliajelor cercetate, a arătat că alierea cu 2% Ag poate induce proprietăți antibacteriene intrinseci. Rezultatele obținute au relevat faptul că proporția de fază β crește odată cu creșterea concentrației de tantal, la concentrația maximă estimându-se aproape 90% proporție de fază β , iar valoarea modulului de elasticitate scade continuu odată cu creșterea conținutului de tantal în aliaj de la 100GPa la 51GPa. În plus, este evidențiată comportarea excelentă la coroziune, o rată de coroziune scăzută și o tendință mare de pasivare. Rezultatele raportate în această lucrare ne permit să considerăm că aliajele de titan $Ti_xTa_9Nb_8Zr_2Ag$ ar putea fi o alternativă validă pentru utilizarea în chirurgia ortopedică, iar nivelul de tantal poate fi personalizat în funcție de natura osului tratat și de complexitate și dificultatea prelucrării implantului, adică a durtății optime necesare.

cuvinte cheie: aliaje TNZT, biomateriale, coroziune, proprietăți mecanice

Introducere

Tema abordată este de a dezvolta un tip de aliaj pentru aplicațiile medicale, care se va identifica cu structura biologică gazdă. Răspunsul activității de studiere a unui vast volum de studii și cercetări disponibil în literatura de specialitate, a fost dezvoltarea unui tip de aliaj pe bază de Titan, cu modul de elasticitate scăzut pentru aplicații biomedicale.

În urma numeroaselor studii se observă apariția problemelor de osteointegrare datorate diferențelor foarte mari între valorile modulului de elasticitate al materialelor ce interacționează în cazul implanturilor, cu implicații negative în vindecarea ulterioară.

Prin dezvoltarea și apoi utilizarea acestor aliaje de Ti cu valorii optime pentru modulul de elasticitate longitudinal este esențială pentru prevenirea fenomenului de ecranare și atrofie osoasă [72].

În acest sens se urmărește posibilitatea de a crea dispozitive cu structuri poroase având forme complexe, create pe baza îmbunătățirii procesului de osteointegrare, a proprietăților mecanice adecvate osului uman, precum și reducerea costurilor de fabricație, pentru producerea de dispozitive implantabile personalizate. Mai mult, în paralel cu atingerea acestor ținte se lucrează și la obținerea unui aliaj cu o biocompatibilitate crescută.

Teza se structurează în două părți majore, o primă parte prezentând o scurtă trecere în revistă a unui amplu studiu documentar, a doua parte cuprinzând cercetările, contribuțiile și concluziile autorului.

Prima parte a lucrării cuprinde 2 capitole ce rezumă aspectele de teorie din literatura de specialitate pe care se bazează lucrarea. **Capitolul 1** este dedicat caracterizării Titanului, a clasificării tipurilor și utilizarea acestuia, precum și trecerea în revistă a tipurilor de aliaje pe bază de Titan cu constituenții de interes pentru lucrare. Tot în acest capitolul sunt prezentate caracteristicile privind toxicitatea și biocompatibilitatea, dar și proprietățile mecanice (modulul de elasticitate), rezistența la coroziune și oboseală, evidențiindu-le avantajele și dezavantajele în cadrul concluziilor din studiul de literatura. **Capitolul 2** trece în revistă obiectivele tezei, programul experimental și descrierea succintă a programului, elaborare a aliajului ales și a echipamentelor utilizate în acest demers. Deasemenea sunt prezentate materialele, metodele și modul de lucru ce au stat la baza programului experimental, precum și caracterizarea aliajelor obținute.

Partea a doua cuprinde cercetările proprii ale autorului, pornind cu **capitolul 3** în care se urmărește un model numeric amplu ce permite construcția unui aliaj care să satisfacă anumite cerințe precum biofuncționalitatea și biocompatibilitate ridicată, fiind ales un aliaj de tip TNTZT. Folosind valori concrete din literatura de specialitate și parcurgând numeroase etape de calcul sunt alese elementele constitutive ale aliajului și proporțiile acestora, pe baza cărora, în **capitolul 4**, se va derula programul experimental. Alegând o matrice de calcul, în acest capitol se investighează caracterul morfostructural al aliajelor realizate, aceasta fiind un indicator asupra degradării aliajelor. Tot în **capitolul 4** este prezentată o serie de încercări mecanice atât conforme cu standardele în vigoare, cât și încercări în configurații proprii ale autorului, și se continuă cu o analiză amplă atât macroscopică, cât și cu ajutorul microscopului optic și al celui electronic ce permit o investigare amănunțită a structurii aliajelor propuse. **Capitolul 5** prezintă rezultate experimentale cu privire la evaluarea influenței stării de suprafață asupra comportamentului electrochimic al aliajelor experimentale în diverse medii. Domeniul de utilizare a impus studiul aliajelor privind modificarea udabilită în funcție de compoziția chimică, în diverse soluții de contact. Pentru stabilirea activității antimicrobiene a aliajelor s-au efectuat experimente in vitro prin metoda discurilor de difuzie și CMI, iar

rezultatele au fost redade în **capitolul 6**. De asemenea s-au realizat cercetări experimentale cu privire la comportamentul electrochimic al aliajelor în soluție de NaCl 3% obținându-se rezultate asupra vitezelor de coroziune, iar prezentarea rezultatelor este cuprinsă în **capitolul 7**. Lucrarea se încheie cu **capitolul 8**, în care autorul își prezintă principalele concluzii, își evidențiază contribuțiile personale și propune direcțiile de cercetare.

PARTEA I. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR, OBIECTIVELE TEZEI

Capitolul 1. Tendințe actuale în dezvoltarea aliajelor de titan pentru aplicații medicale.

Titanul element cu densitate scăzută, foarte buna rezistență la coroziune și posibilitatea de a fi fabricat în suprafețe structurate, optimizate ca morfologie și porozitate pentru o osteointegrare este recomandat utilizării și în domeniul medical. Titanul și aliajele sale au fost deja utilizate pe scară largă ca materiale pentru implanturi datorită caracteristicilor mecanice remarcabile și biocompatibilității, însă Ti-Ni este de notorietate datorită caracterului de supraelasticitate și a proprietăților de memoria formei. Literatura, evidențiază caracterul toxic al unor elemente și recomandă evitarea utilizării lor. Totodată, se observă o preocupare susținută pentru studierea caracterului toxic al elementelor de aliere deoarece multe combinații de aliaje nu au trecut proba timpului. Studiul a scos în evidență că aceste probleme își pot găsi rezolvarea, se pare, prin dezvoltarea unei noi generații de aliaje, care prin conținutul non-toxic al elementelor constituente, asigură și obținerea unui modul de elasticitate redus. Astfel, noua generație de aliaje de titan aduce în atenție în special matricea de aliajele Ti-Nb-Zr-Ta, dezvoltate pentru a atenua aceste probleme, fiind descoperit că oferă un modul de elasticitate scăzut, pe lângă faptul că elementele sunt dovedite netoxice.

Capitolul 2. Obiectivele tezei, elaborarea planului experimental pentru atingerea obiectivelor, metode și echipamente utilizate în cercetare

Scopul principal al tezei este obținerea unui aliaj de titan cu proprietăți de biointegrare mecano-chimică cel puțin satisfăcătoare, care să asigure o siguranță și o calitate a vieții superioare pe termen lung pacienților.

Obiectivul principal al tezei este proiectarea, modelarea matematică, elaborarea și caracterizarea aliajelor de titan cu modul de elasticitate scăzut și activitate antimicrobiană pentru aplicații medicale.

În proiectarea acestor aliaje, pe baza informațiilor din literatura de specialitate, cercetarea a plecat de la următoarele premise:

- obținerea unor aliaje de titan cu conținut de elemente de aliere netoxice din sistemul Ti-Nb-Zr-Ta, cu modul de elasticitate scăzut, cât mai apropiat de cel al osului uman și caracter antibacterian prin alierea cu elemente a căror eficacitate este dovedită;
- elaborarea aliajelor proiectate din sistemului Ti-Nb-Zr-Ta, care să înlăture dezavantajele biomaterialelor metalice utilizate în prezent;
- Caracterizarea aliajelor din punct de vedere morfo-structural și mecanic, evaluarea comportamentului la coroziune în biofluide, precum și evaluarea caracterului antibacterian.

Pentru optimizarea compoziției chimice a aliajului s-a utilizat un software specializat (JMatPro), iar pentru estimarea parametrilor electronici din modelul Morinaga [156] Bo și Md, s-a apelat la modelare matematică. Folosind rezultatele obținute din suprafața de răspuns s-a stabilit o compoziție generică, TiNbZrTaAg pentru aliajele experimentale în care s-a modificat doar conținutul de tantal. Aliajele au fost elaborate într-o instalație de topire în vid, după schema tehnologică prezentată mai jos figura 2.1:

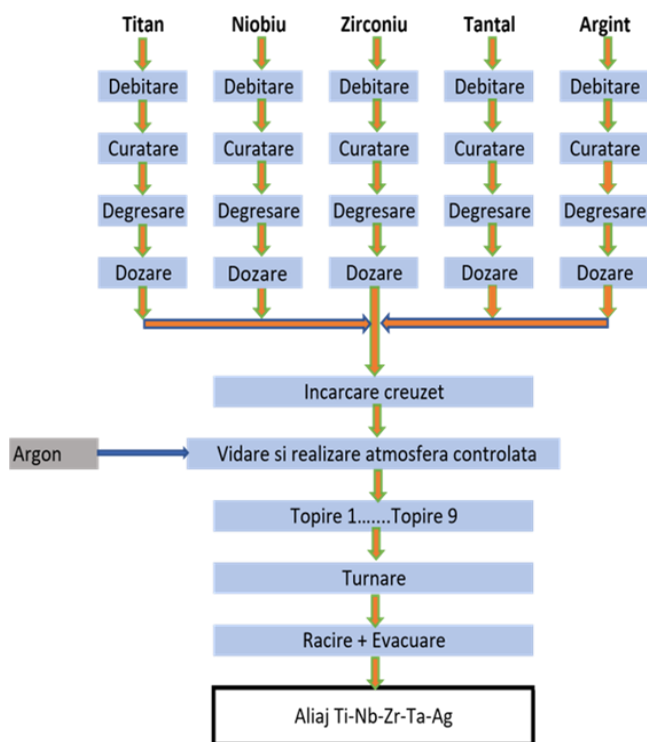


Fig. 2.1 Fluxul tehnologic de obținere al aliajelor Ti-Nb-Zr-Ta-Ag

PARTEA II. CERCETĂRI EXPERIMENTALE, CONTRIBUTII ORIGINALE SI CONCLUZII

Capitolul 3. Cercetări cu privire la proiectarea aliajelor. Contribuții originale

3.1 Considerații pentru alegerea materialelor

Pentru obținerea unui aliaj cu un modul de elasticitate redus, comparabil cu cel al osului uman, titanul trebuie aliat cu elemente stabilizatoare a fazei β . Există multe elemente cu efect β -stabilizator [161], [162] însă, pentru atingerea obiectivului propus, s-au calificat elementele Ti, Nb, Ta, Zr, considerate ca fiind cele mai biocompatibile. Argintul, element β -stabilizator, dar element cu citostaticitate ridicată, totuși în proporție redusă în aliajele de titan prezintă un efect antibacterian crescut. [163]

După ce s-a analizat influența elementele de aliere comune, elementele Ti, Ta, Nb, Zr pot fi clasificate ca fiind foarte biocompatibile. Alegerea Ag s-a făcut în baza rezultatelor experimentale prezentate în literatura de specialitate.

3.2 Proiectarea aliajelor

Pentru realizarea obiectivului general al tezei s-a elaborat o metodologie originală care constă într-un experiment programat în mai mulți pași pentru simularea compozițiilor aliajelor, astfel:

1. Formularea cerințelor principale pentru realizarea unei compoziții de plecare care să prezinte o structura β , obținerea unui modul de elasticitate de valoare scăzută, rezistență la coroziune în biofluide sintetice și activitate antimicrobiană.
2. Optimizarea alegerii compoziției chimice a aliajului, în funcție de parametrul faza β prin intermediul unui software specializat (JmatPro).
3. Elaborarea unui software pentru calculul parametrilor electronici (Bo și Md) din modelul Morinaga, luând în considerare elementul Ag, folosind aplicațiile Wolfram Mathematica și Microsoft Excel.
4. Estimarea pe baza parametrilor electronici calculați a caracteristicilor mecanice pentru un număr mare de aliaje din sistemul TNZT.

5. Elaborarea unui model matematic pe o matrice de compoziții având ca parametrii variabili elementele Ta și Nb, pentru stabilirea influenței acestor elemente în obținerea fazei β .
6. Optimizarea alegerii compoziției chimice a aliajelor pe baza rezultatelor modelate.

3.2.1 Metoda de proiectare a aliajelor de titan

Proiectarea aliajului a avut în vedere conceptul de realizare a unei compoziții care să prezinte o structura β , și să asigure obținerea unui modul de elasticitate de valoare scăzută. Pentru realizarea acestui obiectiv proiectarea s-a efectuat în două etape. Prima etapă a constat în estimarea computațională a obținerii de fază β prin simularea mai multor concentrații. Optimizarea alegerii compoziției chimice a aliajului, pentru obținerea fazei β , s-a efectuat cu ajutorul softwarului specializat (JMatPro). Rezultatele estimărilor sunt prezentate în tabelul III.2

Nb(%) Ta(%)	12	11	10	9
20	100% β	100% β	100% β	100% β
15	100% β	100% β	100% β	100% β
10	100% β	100% β	100% β	95.31% β 4.69% α
5	97.51% β 2.49% α	89.53% β 10.47% α	81.54% β 18.46% α	73.51% β 26.49% α
0	76.3% β 23.7% α	68.67% β 31.33% α	61.02% β 38.98% α	53.34% β 46.66% α

Tabel III.1 Proporția de faze estimate în funcție de %Ta și %Nb

În urma simulărilor efectuate, a rezultat compoziția optimă $Ti_{68}Nb_9Zr_8Ta_{15}$ de plecare pentru etapa a doua de proiectare prin calculul parametrilor electronici. S-a avut în vedere ca suma % de masă a elementelor β -stabilizatoare să fie cât mai mare pentru siguranță în obținerea fazei β . Utilizarea programului de calcul a furnizat o informație aproximativă, de plecare în proiectare, deoarece baza de date pentru calcul a softului, nu includea informații despre elementul argint (Ag). Faza a doua a proiectării a constat în completarea datelor necesare stabilirii matricei compoziționale, pe baza calcului parametrilor cuantici, ordinea de legătură (Bo), nivelul de energie al orbitalului d (Md), și raportul dintre electronii de valență/atom (e/a) conform formulelor:

$$Md = \sum Md_i x_i \quad \text{Ec. 3.1}$$

$$Bo = \sum Bo_i x_i \quad \text{Ec. 3.2}$$

$$e/a = \sum e_i x_i \quad \text{Ec. 3.3}$$

Unde: x_i =% atomic al elementului i ; Md_i = energia de legătură a elementului i ; Bo_i =ordinea de legătură a elementului i .

Valorile, calculate pe baza formulelor 3.1-3.3, sunt prezentate în tabelul III.3

Tabel III.2 Valorile parametrilor electronici Bo , Md , e/a

Aliaj	Bo	Md	e/a
$Ti_{68}Nb_9Zr_8Ta_{15}$	2,89459	2,49649	4,24
$Ti_{66}Nb_9Zr_8Ta_{15}+Ag_2$	2,88067	2,45147	4,18

Analiza efectuată pe baza diagramelor arată ca alierea cu argint, prezintă o structură aflată la granița fazei $\beta/\beta+\omega$. Pentru determinarea compoziției optime, proiectarea include un capitol de modelare matematică cu scopul de a aprecia ponderea acestor parametri în raport cu structura estimată. Matricea de calcul a inclus variația elementelor de tantal Ta=(0; 5; 10; 15; 20)% masă și niobiu Nb=(9; 10; 11; 12)% masă.

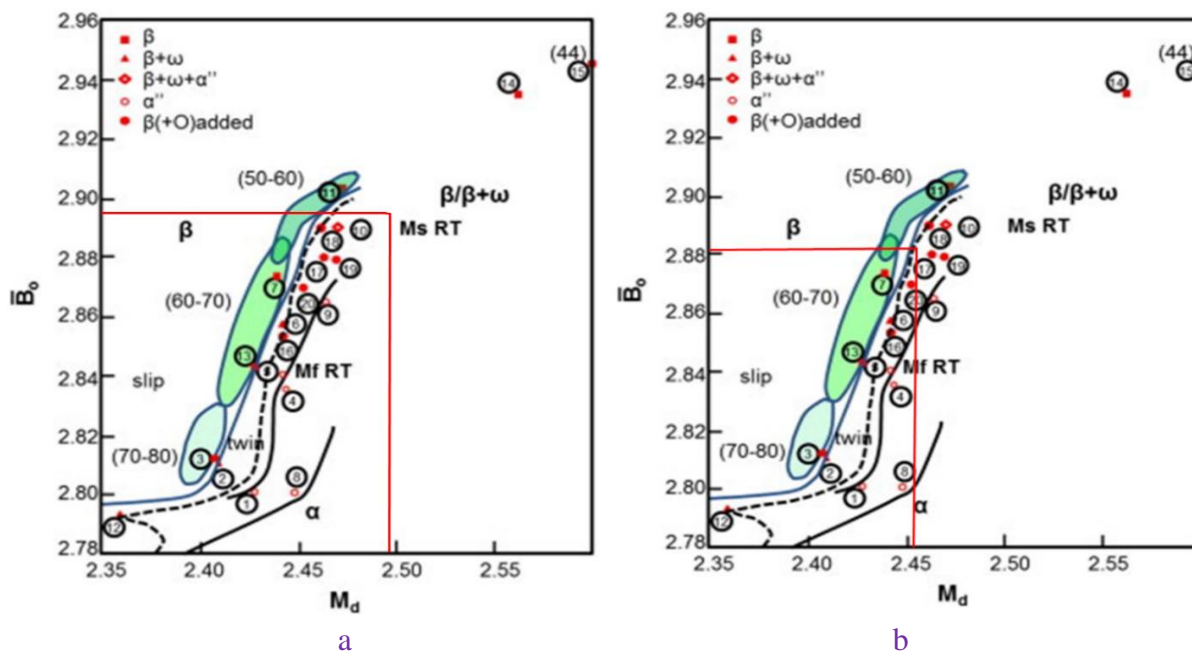


Fig. 3.21 Reprezentarea poziției aliajului (a) - Ti68Nb9Zr8Ta15; (b) - Ti66Nb9Zr8Ta15Ag2 pe diagrama Bo–Md [174]

Reprezentarea parametrilor electronici Bo și Md pe harta fazelor a lui Morinaga demonstrează că utilizarea argintului (Ag) ca element de aliere acționează ca stabilizator al fazei β . Metoda Morinaga poate estima, pe lângă formarea fazelor, și valori ale modulului de elasticitate. Influența alierii cu elementul argint (Ag) asupra valorii parametrului Modul Young pentru aliajul studiat, conform principiului Morinaga, este evidențiată în Fig. 3.2.

Se poate observa că alierea cu argint are ca rezultat consolidarea fazei de tip β , iar creșterea valorii modulului de elasticitate este destul de mică, situându-se în intervalul (50-60)GPa. Se poate spune că, prezența Ag ca element de aliere, asigură stabilizarea fazei β . Efectul antibacterian al adaosului de Ag reprezintă un câștig important în interacțiunea materialului cu organismul uman, comparativ cu dezavantajul apărut prin ușoara creștere, nesemnificativă, a modulului de elasticitate.

3.2.2 Modelarea matematică în proiectarea aliajelor TNZTA

În partea de proiectare a aliajelor de titan prima etapă s-a considerat sistemul titan-tantal-niobiu-zirconiu ca punct de pornire, avantajul acestui sistem, din punct de vedere al utilizării în medicină, îl reprezintă prezența elementelor de aliere cu un efect toxic minim sau inexistent. Al doilea motiv îl reprezintă faptul că, în funcție concentrațiile elementelor de aliere, se pot obține structuri variate ce conduc la obținerea unor caracteristici mecanice variate. Scopul de a reduce valoarea modulului de elasticitate cât mai mult poate genera neajunsuri în ceea ce privește caracteristicile mecanice de rezistență și coroziune, ceea ce presupune găsirea unei soluții optime prin sacrificarea unor aspecte în detrimentul altora. Folosind modelul propus de către Morinaga [156] parametrii electronici estimați au fost ordinul de legătură, simbolizat cu Bo,

ce reprezintă o măsură a legăturii covalente dintre titan și elementul de aliere, al doilea parametru, nivelul energetic al electronului de pe orbitalul „d”, simbolizat Md, și o măsură corelată cu electronegativitatea și raza metalică a elementelor și raportul dintre electronii de valență simbolizat e/a, al elementelor de aliere.

Pentru aliaje valorile lui Bo și Md sunt obținute prin medierea valorilor parametrilor individuali ai elementelor de aliere. Asociind valorile acestor parametri cu o hartă Bo-Md ce indică stabilitatea fazelor α , $\alpha+\beta$ și β este posibilă o primă inferență privind structura acestor aliaje.

Prin prisma selecției elementelor principale de aliere, Ti, Ta, Zr și Nb, opțiunile pentru varierea concentrației pentru a induce modificări structurale și ale modulului de elasticitate se restrâng la doar două elemente, tantalul și niobiul, elemente betagene, din moment ce zirconiu este un element neutru, cu rol în durificare.

Folosind diagrama Bo-Md indicată în Fig 3.3 se apreciază ponderea acestor parametri în raport cu structura estimată. Practic ponderea parametrului Bo se prezintă a fi considerabil mai mare în migrarea aliajului către o structură β sau majoritar β , deci scopul acestei optimizări devine în aprecierea concentrațiilor de tantal și niobiu astfel încât să obținem o maximizare a parametrului Bo.

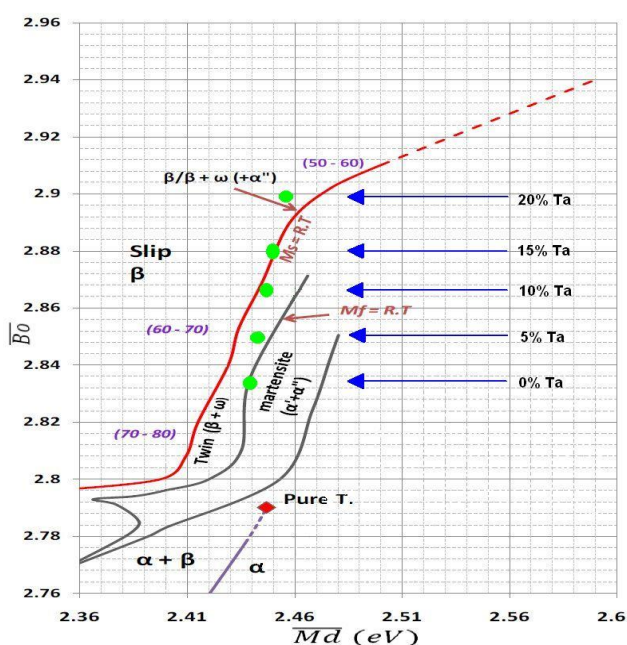


Fig. 3.2 Diagramă Bo-Md

În baza cercetărilor anterioare și a modelelor rulate s-a restrâns domeniul de concentrații pentru tantal (0-20%gr) și niobiu (9-12%gr) astfel încât în structură să apară faza β , necesară pentru a controla eficient valoarea modulului de elasticitate.

Pentru această configurație s-au determinat valorile parametrilor electronici ai aliajelor, după cum rezultă din Tabel III.4 - Tabel III.6.

Tabel III.3 Valori ale parametrului Bo

Nb(%) Ta(%)	12	11	10	9
20	2.90764	2.90455	2.90146	2.89837
15	2.88994	2.88685	2.88376	2.88067
10	2.87224	2.86915	2.86606	2.86297
5	2.85454	2.85145	2.84836	2.84527
0	2.83684	2.83375	2.83066	2.82757

Tabel III.4 Valori ale parametrului Md pentru

Nb(%) Ta(%)	12	11	10	9
20	2.45078	2.45101	2.45124	2.45147
15	2.45078	2.45101	2.45124	2.45147
10	2.44658	2.44681	2.44704	2.44727
5	2.44238	2.44261	2.44284	2.44307
0	2.43818	2.43841	2.43864	2.43887

Tabel III.5 Valori ale parametrului e/a pentru gama de aliaje selectate

Nb(%) \ Ta(%)	12	11	10	9
20	4.26	4.25	4.24	4.23
15	4.21	4.2	4.19	4.18
10	4.16	4.15	4.14	4.13
5	4.11	4.1	4.09	4.08
0	4.06	4.05	4.04	4.03

Conform rezultatelor obținute în urma modelelor matematice referitor la influența concentrațiilor de tantal și niobiu asupra structurii aliajelor pe bază de titan s-a concluzionat faptul că tantalul are un caracter betagen mai pronunțat decât niobiu, iar variația concentrației sale ar genera o structură cu o proporție de fază β mai ridicată la valori considerabil mai mici decât în cazul niobiului.

Pornind de la aceste rezultate s-a decis menținerea constantă a concentrației de niobiu, alegând valoarea de minimum, 9%, în principal din rațiuni economice. Aliajele utilizate în programul experimental au compozițiile chimice estimate indicate în Tabel III.12

Tabel III.6 Compoziții proiectate pentru aliajele experimentale (%gr)

Aliaj	%Ta	%Nb	%Zr	%Ag	%Ti
A0	0	9	8	2	Rest
A5	5	9	8	2	Rest
A10	10	9	8	2	Rest
A15	15	9	8	2	Rest
A20	20	9	8	2	Rest

Decizia de a introduce o cantitate de argint este bazată pe efectul antimicrobian al acestui element, iar studiile anterioare indică faptul că argintul în aliajele binare cu Ti duce la creșterea valorilor parametrilor mecanici și o îmbunătățire a rezistenței la coroziune față de cea a titanului.

De asemenea, studiile realizate privind toxicitatea aliajului Ti – Ag au arătat că aceasta este similară cu cp-Ti, argumentație prezentată anterior în detaliu.

Pentru aliajele proiectate structura estimată cu ajutorul diagramei Bo-Md este indicată în Figura 3.10

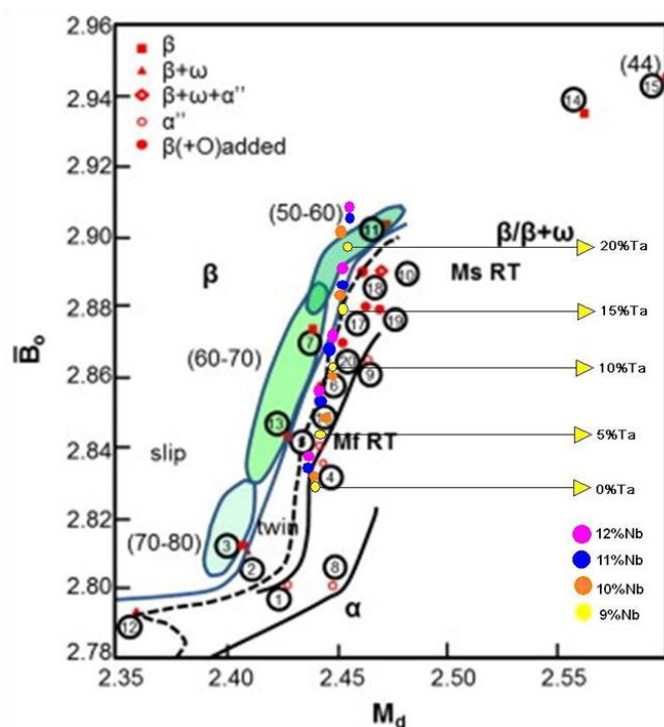


Fig. 3.3 Structura aliajelor experimentale pe diagrama Bo - Md

Influența tantalului este evidentă în ceea ce privește stabilizarea fazei β , în absența sa structura ar fi bifazică, $\alpha+\beta$, predominând faza α , creșterea concentrației de tantal având ca efect o creștere a proporției de fază β , la 15%Ta diagrama sugerând o structură integral β , practic o structură majoritar β se inferează începând de la 20%Ta.

Pentru a analiza influența concentrației tantalului asupra caracteristicilor acestor aliaje s-a decis pornirea programului experimental pentru a studia, influența acestei variabile.

3.3 Concluzii

- S-a elaborat o metodologie originală care constă într-un experiment programat în mai mulți pași pentru simularea/proiectarea compozițiilor aliajelor.
- Formularea cerințelor principale: modul de elasticitate cât mai redus, mai mic de 80GPa și rezistență la coroziune în biofluide sintetice și activitate antimicrobiană.
- S-a elaborat un software pentru calculul parametrilor electronici (Bo și Md) din modelul Morinaga folosind aplicațiile Wolfram Mathematica și Microsoft Excel.
- Au fost estimate, pe baza parametrilor calculați, caracteristicile mecanice a unui număr mare de aliaje din sistemul TNZT.
- S-a realizat modelarea matematică și aprecierea ponderii acestor parametri în raport cu structura estimată. Matricea de aliaje a inclus variația elementelor de tantal Ta = (0; 5; 10; 15; 20)% masă și niobiu Nb = (9; 10; 11; 12)% masă.
- Astfel s-a stabilit câte o ecuație ce descrie o suprafață de răspuns pentru fiecare dintre cei trei parametri electronici, verificându-se și acuratețea ecuațiilor propuse.
- S-a optimizat compoziția chimică a aliajului cu ajutorul unui soft specializat (JmatPro)
- Una dintre concluziile importante ale studiului teoretic de simulare a fost faptul că tantalul are un caracter betagen mai pronunțat decât niobiu, iar modificarea concentrației sale generează o structură cu o proporție de fază β mai ridicată, la valori considerabil mai mici de concentrație decât în cazul niobiului.

Capitolul 4. Rezultate experimentale cu privire la elaborarea și caracterizarea morfostructurală și mecanică a aliajelor proiectate

Metoda de elaborare a acestor aliaje a fost topirea cu arc în vid, procedeu care a asigurat o bună omogenitate, datorită agitării intense și a eliminării impurităților prin evaporare, datorită vidului înaintat (10^{-6} bari).

La încărcare creuzetelor s-a avut în vedere așezarea în creuzet a materialelor în ordinea crescătoare a greutateii specifice, astfel încât arcul de topire format să asigure formarea rapidă a unei băi topite de material care să înglobeze elementele cu tendința de vaporizare crescută.

	Determinare masă	Masa(g)				
		Ti	Nb	Zr	Ag	Ta
1	Calculat	98.172	10.908	9.696	2.424	0
	Cântărit	98.176	10.908	9.705	2.422	0
2	Calculat	107.464	12.726	11.312	2.828	7.07
	Cântărit	107.466	12.725	11.309	2.825	7.073
3	Calculat	114.736	14.544	12.928	3.232	16.16
	Cântărit	114.726	14.542	12.929	3.229	16.1603
4	Calculat	106.656	14.544	19.928	3.232	24.24
	Cântărit	106.651	14.55	12.935	3.231	24.26
5	Calculat	86.254	12.726	11.312	2.828	28.28
	Cântărit	86.249	12.721	11.308	2.829	28.286

Tabel IV.1 Cantitățile masice ale componentelor aliajelor.

Procesul de elaborare a condus la obținerea celor cinci aliaje proiectate, sub forma a cinci lingouri cu dimensiuni de Φ 10 mm și L = 140 – 160 mm, prezentate în figura 4.2.



Fig. 4.1 Imaginea lingourilor obținute prin topire RAV.

Lingourile obținute urmează proceduri de prelucrare mecanică în vederea obținerii probelor și epruvetelor specifice fiecărui tip de investigație conform planului de cercetare stabilit.

4.3 Rezultate experimentale privind determinarea densității aliajelor

Determinarea densității aliajelor a fost realizată folosind metoda volumului dislocuit și a fost calculată și densitatea teoretică în baza compoziției chimice determinate prin spectroscopie cu dispersie de energie. Compoziția aliajelor utilizată pentru estimarea densității teoretice este indicată tabelul IV.2

Tabel IV.2 Compoziția chimică a aliajelor determinată prin EDX (în procente greutate)

Aliaj	%Ta	%Nb	%Zr	%Ag	%Ti
A0	Inexistent	9.15±0.37	8.19±0.23	1.90±0.15	80.76±0.55
A5	3.95±0.30	7.52±0.56	6.87±0.35	1.96±0.08	79.71±1.03
A10	8.94±0.36	10.01±0.71	7.78±0.37	1.95±0.08	71.32±1.02
A15	15.58±0.51	9.32±0.25	7.68±0.23	1.86±0.08	65.55±0.63
A20	19.32±1.31	10.25±2.13	8.56±1.18	2.62±1.19	59.25±3.32

Densitatea teoretică a fost estimată prin contribuția ponderată a fiecărui element, iar figura 4.3 este reprezentată variația densităților, cea determinată experimental și cea estimată teoretic, în funcție de concentrația de tantal.

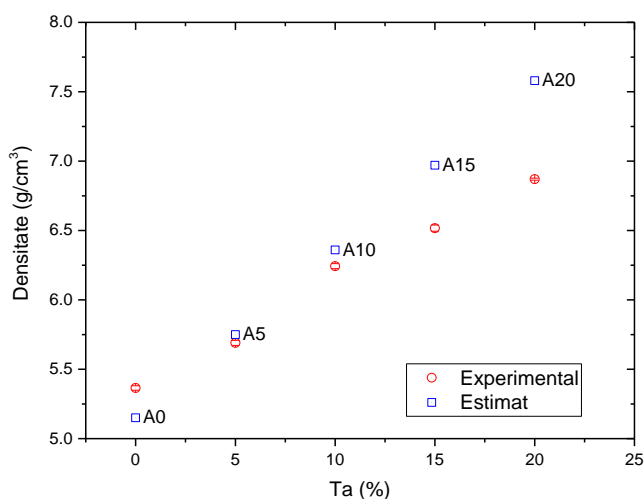


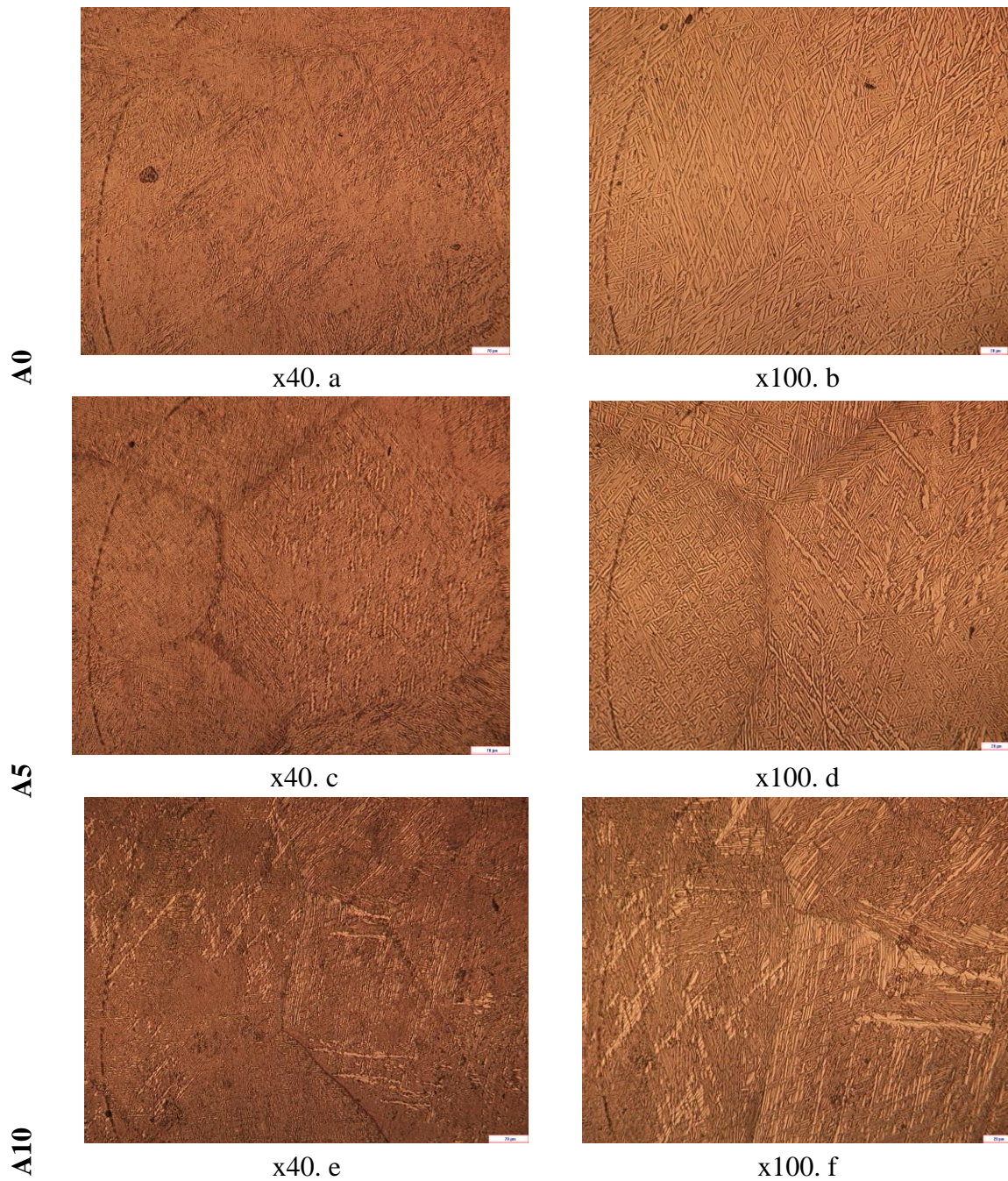
Fig. 4.2 Variația densității aliajelor în funcție de conținutul în tantal

4.4.1. Rezultate experimentale privind caracterizarea microstructurală prin microscopie optică

Aprecieri calitative

Microstructurile aliajelor experimentale au fost puse în evidență folosind reactivul Kroll. În lucrare sunt prezentate o serie de micrografii considerate reprezentative pentru studiul efectuat, aprecierile calitative fiind efectuate comparativ, în ordinea creșterii concentrației de tantal.

În fig. 4.5 sunt prezentate micrografiile optice ale aliajelor, la mărire x40 și x100, pentru a evidenția morfologia, distribuția și proporția de faze existente.



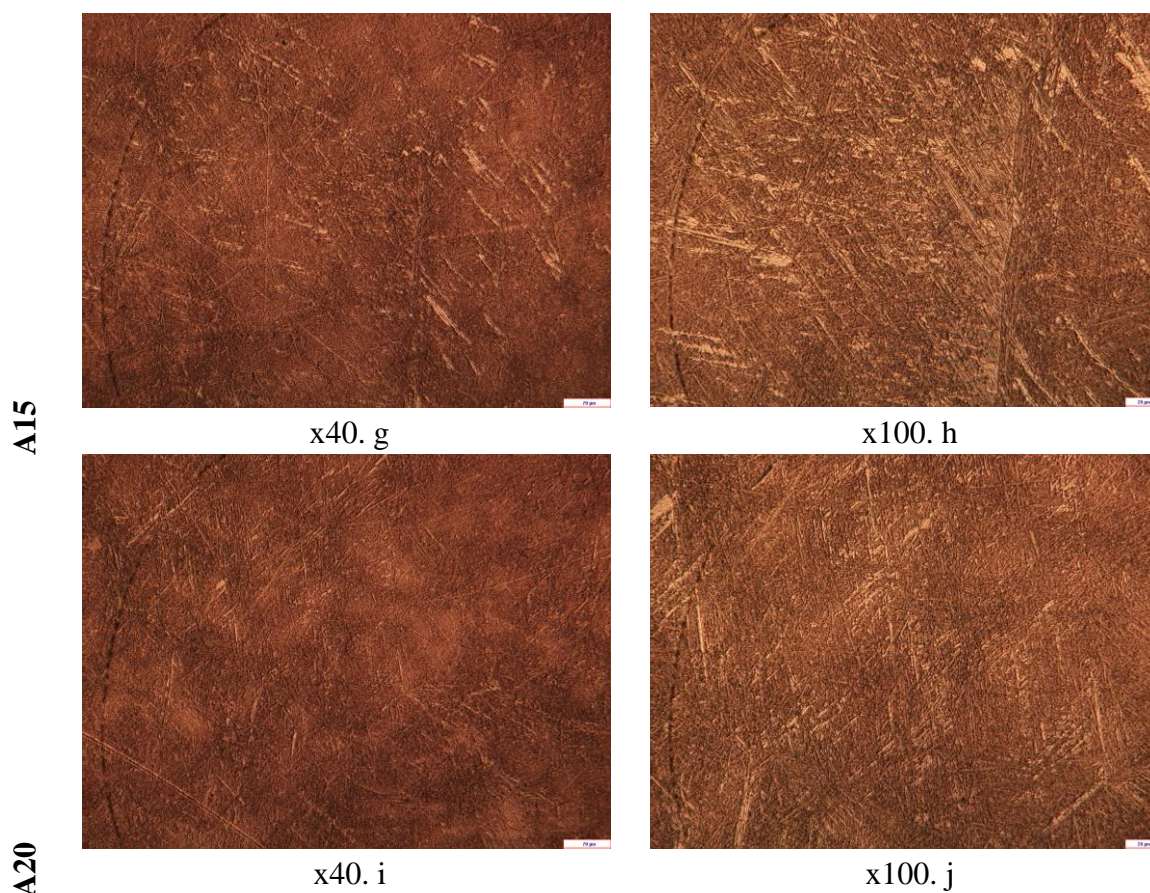


Fig. 4.3 Micrografiile optice reprezentând microstructura aliajelor experimentale:

- (a,b)- aliajul A0, fără conținut de tantal (c,d) - aliajul A5, cu 5% tantal
 (e,f) - aliajul A10, cu 10% tantal (g,h) - aliajul A15, cu 15% tantal
 (i, j) - aliajul A20, cu 20% tantal

În micrografiile observate în fig. 4.5 se constată o structură formată din doi constituenți majoritari, două soluții solide cu morfologii variabile, constituenți denumiți în terminologia specifică aliajelor de titan ca fază α și fază β . Morfologia, proporția și distribuția acestor constituenți în structură se modifică semnificativ odată cu modificarea concentrației de tantal. Practic aliajele experimentale prezintă structuri $\alpha+\beta$ la concentrații de maximum 15%Ta și o structură aproape β la o concentrație de 20%Ta.

Parametrii stereologici ai aliajelor - grosimea lamelor de fază alfa

O primă analiză efectuată este cea a variației grosimii lamelei de fază α în funcție de concentrația de tantal. Această analiză este deosebit de utilă deoarece parametrii stereologici ai titanului pot fi corelați cu caracteristicile mecanice de rezistență, iar conform unor studii acești parametri ar fi principalii factori de influență asupra comportamentului mecanic.

Se constată o variație a grosimii lamelor de fază α , acestea prezentând o tendință descrescătoare odată cu creșterea concentrației de tantal. În contextul programului experimental, având în vedere faptul că obținerea aliajelor s-a realizat în condiții similare, efectul tantalului asupra grosimii de lamelă pare a fi unul de rafinare, după cum se poate aprecia conform variației prezentate în fig. 4.7.

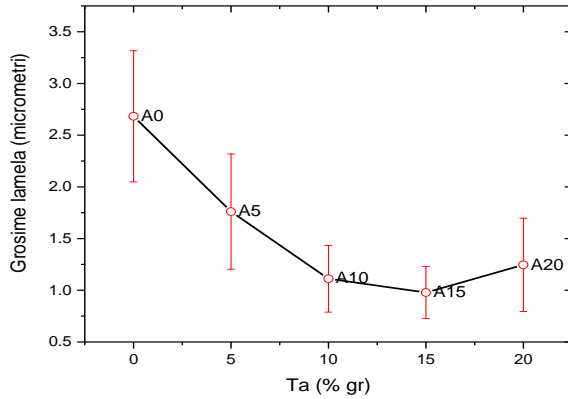


Fig. 4.4 Variația grosimii de lamelă în funcție de concentrația de tantal

Determinarea proporțiilor de constituenți structurali

În cazul aliajelor de titan decelarea constituenților structurali este relativ facilă prin prisma morfologiei și nuanțelor de culoare din micrografiile optice. Pentru cuantificarea proporțiilor de constituenți structurali, strict pentru fazele α și β , cele majoritare, s-a utilizat o metodă ce folosește analiza de imagine efectuată cu ajutorul aplicației software ImageJ, decizie luată în baza existenței unor extensii ce facilitează în mare măsură procesarea imaginii.

În fig. 4.8 este prezentată variația proporțiilor de fază alfa și beta, în funcție de concentrația de tantal adăugată în aliaj.

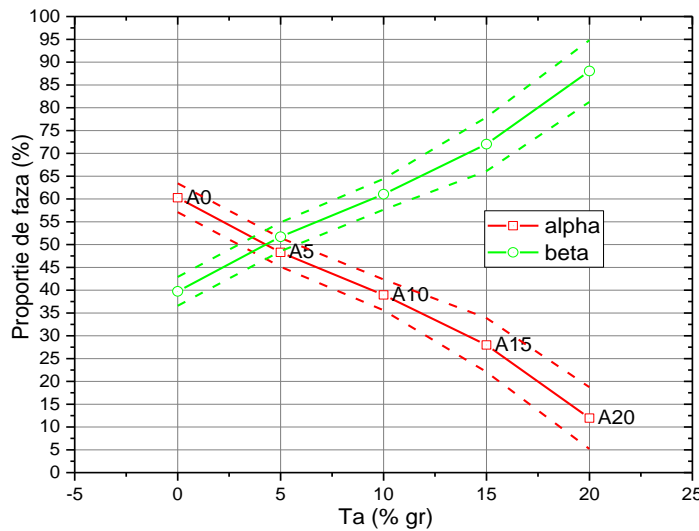


Fig. 4.5 Proporțiile de fază determinate în funcție de conținutul în tantal

Proporția de fază β crește odată cu creșterea concentrației de tantal, la concentrația maximă estimându-se aproape 90% proporție de fază β , în timp ce aliajul fără tantal prezintă o proporție de aproximativ 40% fază β . Deosebit de interesant este faptul că aliajul cu un conținut de 5% gr. Ta prezintă proporții aproximativ egale de fază α și β .

La o concentrație de 20% gr. Ta proporția de fază β se dublează.

4.4.2 Rezultate experimentale privind caracterizarea morfostructurală prin microscopie electronică de baleiaj (SEM)

Aprecieri calitative

Investigațiile prin microscopie electronică prin baleiaj (SEM) au fost realizate pe fiecare aliaj, în mai multe regiuni, în lucrare fiind incluse doar o selecție de micrografii pentru a prezenta

aspectele relevante privind consituenții, morfologia și dispersia acestora. Analizând constituenții, morfologia și distribuția acestora în raport cu varierea concentrației de tantal, se constată că aliajele prezintă o morfologie de tip Widmanstatten până la un conținut de 10%Ta, ulterior se modifică într-o morfologie alcătuită dintr-o matrice de fază β cu lamele de fază α sub formă de colonii la 15%Ta, și, zonal, cu morfologie Widmanstatten, în timp ce la un conținut de 20%Ta faza α apare sub forma unor lamele grosiere, izolate, în masa de fază β . La o structură majoritară formată din fază β (un conținut de tantal mai mare de 15%) se inferă apariția martensitei, supoziție bazată pe morfologia aciculară specifică acestui constituent în afară de echilibru.

Determinarea compozițiilor chimice

Analize compoziționale pe suprafață și punctuale, s-au realizat prin tehnica SEM-EDX.

În Fig. 4.14 este reprezentată harta de distribuție a elementelor de aliere de interes pe suprafețele investigate pentru aliajele experimentale.

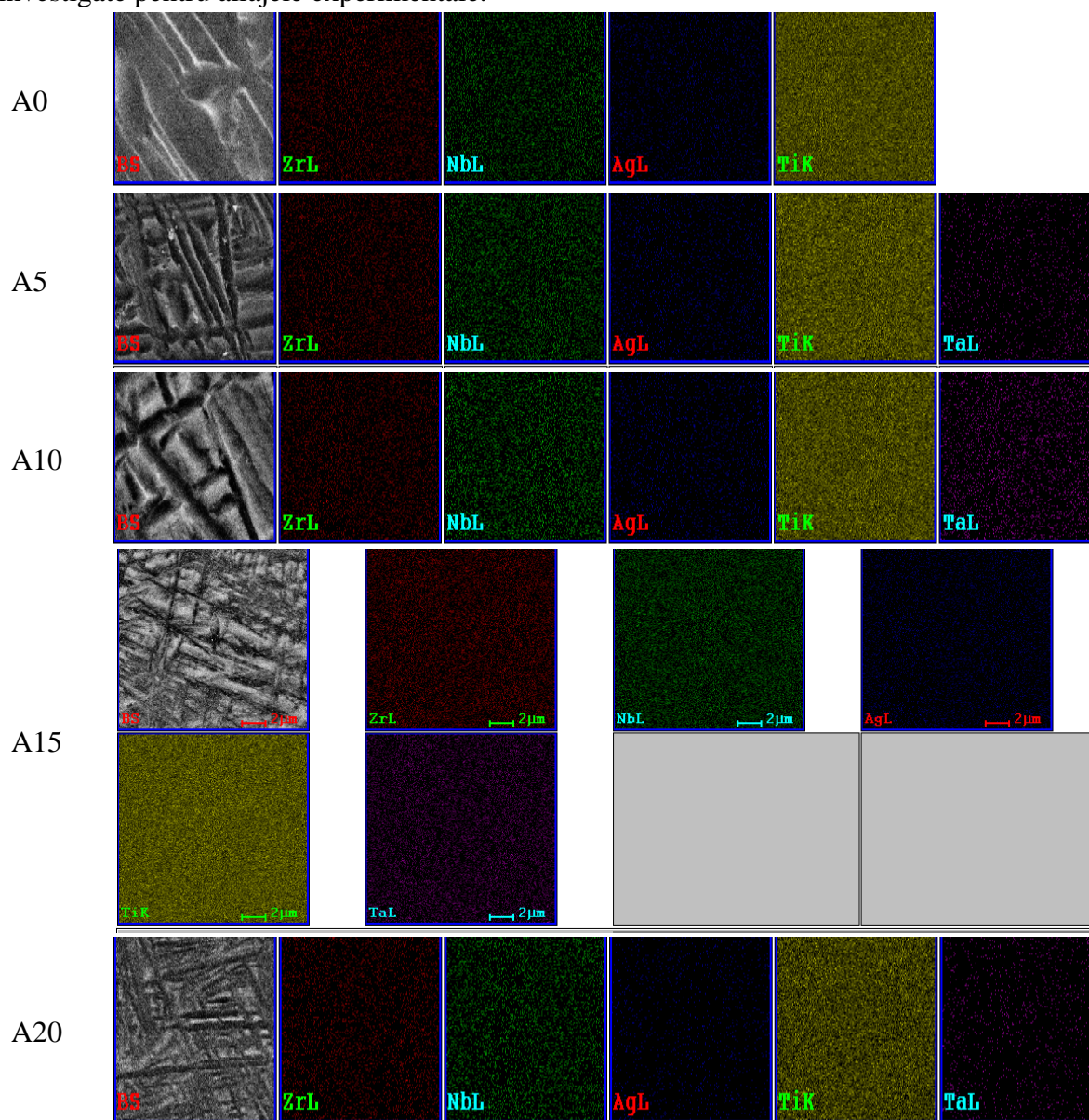


Fig. 4.6 Cartografiere elementală pentru aliajele experimentale

Conform distribuției concentrației fiecărui element de aliere investigat se poate afirma că acestea prezintă o distribuție uniformă în structură, lipsind segregările sau compuşii,

omogenitatea chimică fiind una bună datorită retopirii în repetate rânduri a lingourilor experimentale.

În ceea ce privește compozițiile chimice, acestea au fost estimate în baza spectrelor EDX obținute în urma analizei anterioare, valorile mediei și abaterii standard, exprimate în procente greutate, variația fiind indicată în Fig. 4.15

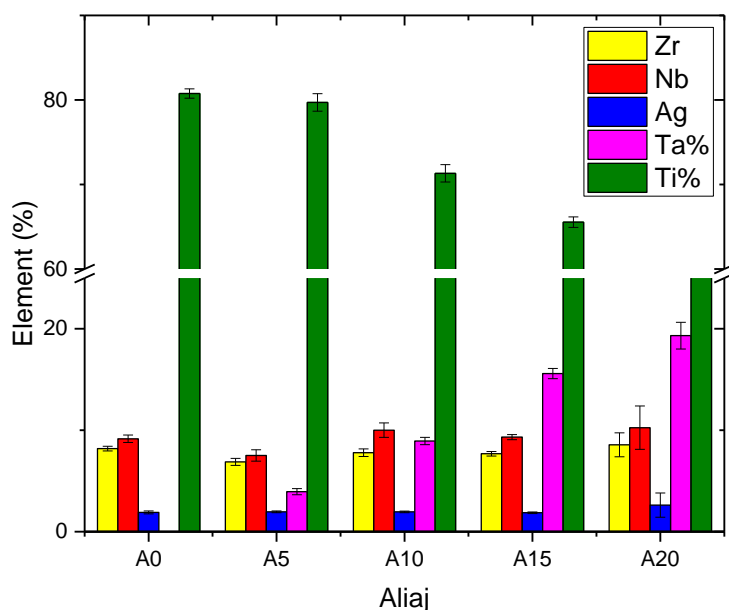


Fig. 4.15 Compoziție chimică determinată prin EDX pentru aliajele experimentale

Tabel IV.3 Compoziția chimică a aliajelor experimentale (în % greutate)

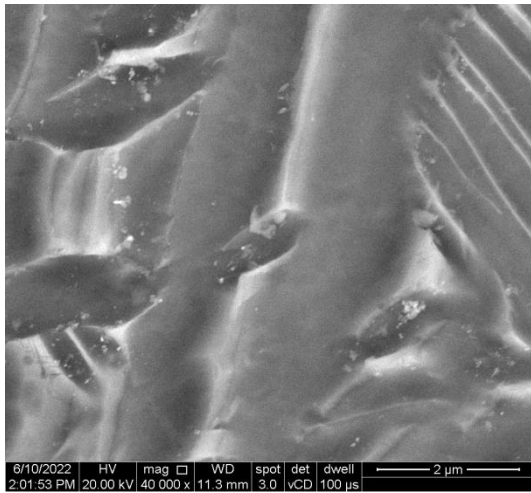
Aliaj	Zr		Nb		Ag		Ta%		Ti%
	medie	abatere	medie	abatere	medie	abatere	medie	abatere	
A0	8.19	0.23	9.15	0.37	1.90	0.15	0.00	0.00	Rest
A5	6.87	0.35	7.52	0.56	1.96	0.08	3.95	0.30	Rest
A10	7.78	0.37	10.01	0.71	1.95	0.08	8.94	0.36	Rest
A15	7.68	0.23	9.32	0.25	1.86	0.08	15.58	0.51	Rest
A20	8.56	1.18	10.25	2.13	2.62	1.19	19.32	1.31	Rest

Compoziția chimică obținută se consideră a se afla în toleranțele compoziționale pentru programul experimental propus din moment ce concentrațiile sunt apropiate de cele propuse, în limita a 1-2% greutate.

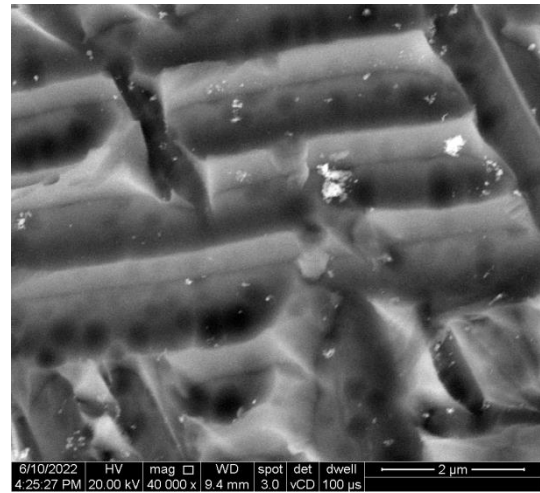
Determinări structurale cantitative

Analiza cantitativă efectuată pe micrografiile obținute prin microscopie electronică prin baleiaj urmărește investigarea parametrilor stereologici ai aliajelor, în speță grosimea lamelor fazei α , folosind o procedură similară cu cea prezentată și folosită anterior în cadrul investigației prin microscopie optică.

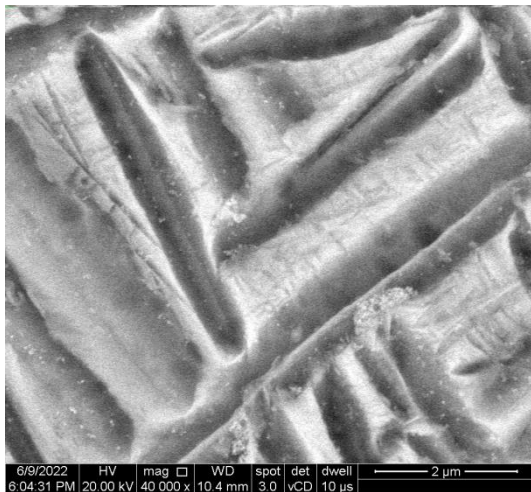
Pentru a analiza variația grosimii de lamelă s-a elaborat o metodologie de lucru utilizând micrografii la mărimi mari, pentru a facilita măsurările, exemple de micrografii utilizate sunt prezentate în Fig. 4.16.



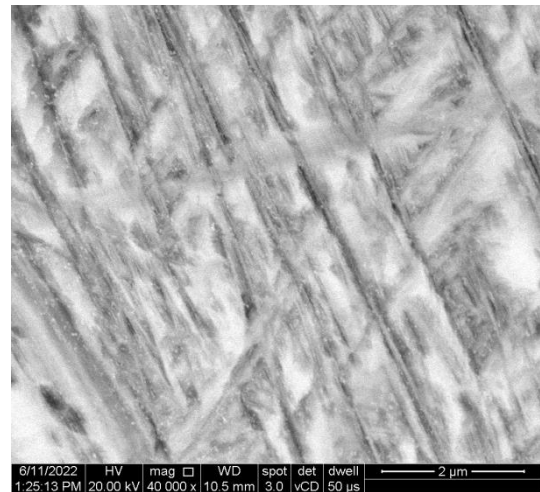
A0



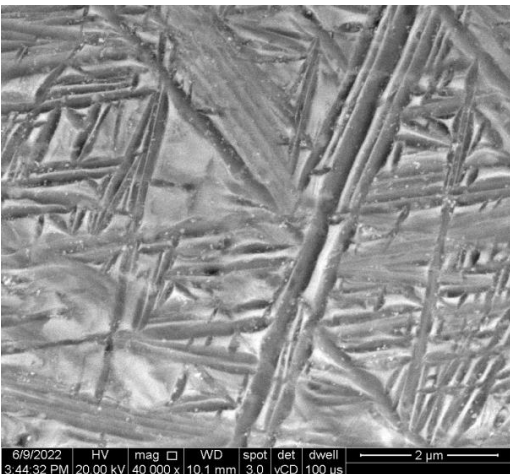
A5



A10



A15



A20

Fig. 4.7 Exemple de micrografii SEM utilizate pentru cuantificarea grosimii de lamelă a fazei α

În Fig. 4.20 este prezentată și o corelație între conținutul de tantal și grosimea de lamelă.

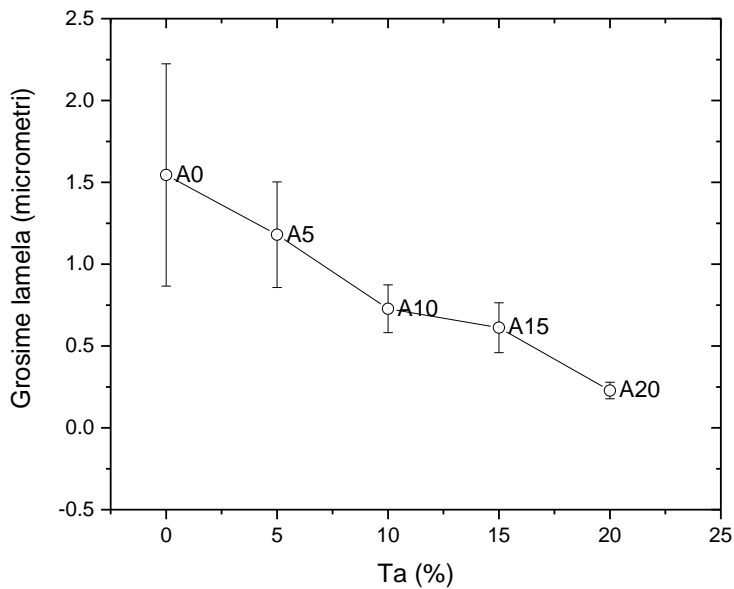


Fig. 4.8 Variația grosimii de lamelă în funcție de concentrația de tantal

Se constată că, odată cu creșterea concentrației de tantal apare o scădere continuă a grosimii de lamelă, doar tranziția de la 10-15%Ta ar genera valori de grosime de lamelă egal. Rezultatele acestei analize concordă cu cele obținute prin microscopie optică, totuși unele discrepante fiind puse pe baza erorilor de măsurare și a rezoluției reduse pentru analiza efectuată prin microscopie optică.

Studiile prin microscopie electronică prin baleiaj s-au dovedit a fi relevante pentru aprecierea, la nivel intim, a morfologiei constituenților structurali, pentru aprecierea distribuției elementale și cuantificarea compoziției chimice a aliajelor experimentale.

4.4.3. Rezultate experimentale privind caracterizarea prin difracție cu raze X

Analiza prin difracție de raze X a avut drept principal obiectiv acela de a identifica fazele prezente în aliajele experimentale și, eventual, de a cuantifica proporțiile în care sunt prezente. Pentru o cuantificare și identificare a altor faze se ia în considerare efectuarea determinării folosind un difractometru ce folosește drept catod molibdenul, nu cuprul cum este cazul celui folosit în cadrul programului experimental.

Identificarea și indexarea fazelor s-a realizat folosind baza de date JCPDS, din aceasta fiind atribuite fișierele 44-1294 pentru titanul α și 44-1288 pentru titanul β .

În Fig. 4.21 sunt prezentate difractogramele aliajelor experimentale obținute și indexate. Maximele de difracție coincid cu cele din fișele de indexare folosite, acestea aflându-se ușor defazate către stânga maximului din cauza modificării parametrului de rețea datorat alierii în timpul formării soluției solide.

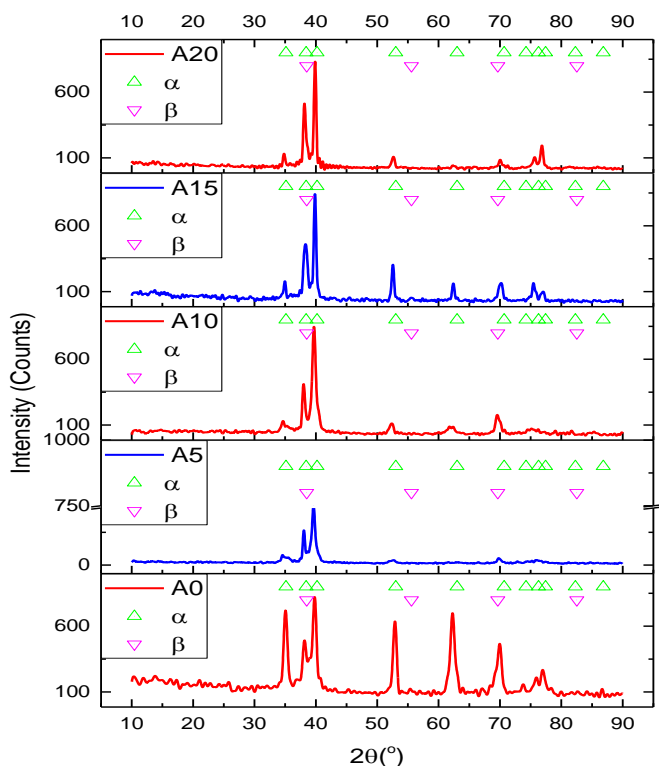


Fig. 4.9 Difractograme indexate pentru aliajele experimentale

4.4.4. Rezultate experimentale privind determinarea durității aliajelor

Determinarea durității aliajelor experimentale a fost realizată prin metoda Vickers, folosind o solicitare de 1,961N cu o durată de menținere de 15s, respectând prevederile standardului ISO 6507-1. Determinările au fost efectuate în două regiune ale fiecărui lingou, în zona centrală (simbolizată zona 1) și o regiune marginală (simbolizată zona 2), efectuându-se câte 5 determinări, valorile fiind mediate. În Fig. 4.24 este prezentată variația durității Vickers în funcție de concentrația de tantal.

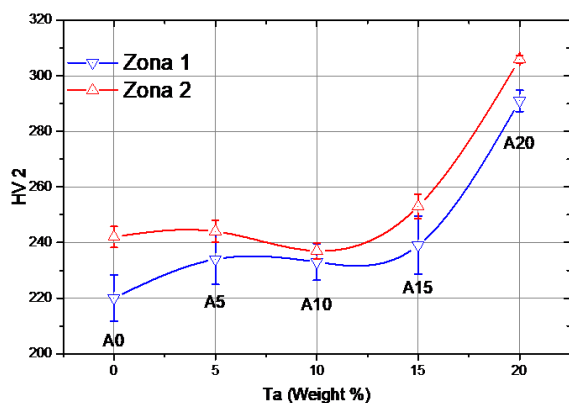


Fig. 4.10 Variația durității Vickers în funcție de concentrația de tantal

Odată cu creșterea concentrației de tantal se observă o creștere a durității, inițial o creștere ușoară a durității, până la o concentrație de 15%Ta, urmată de o creștere spectaculoasă (aproximativ 70 unități Vickers) la 20%Ta. Evident, apar discrepante între zona centrală și cea marginală, motivul fiind variația microstructurii dictată de gradientul termic, zona marginală având o duritate ușor mai mare. Variația durității poate fi asociată și cu proporția de fază β din aliaj, odată cu creșterea proporției acestei faze se constată și creșterea durității datorită alierii soluției solide.

4.4.5. Rezultate experimentale privind caracterizarea mecanică a aliajelor

Încercarea la tracțiune a fost realizată conform specificațiilor standardului ISO6892-1, iar pentru încercarea la compresiune s-a utilizat, drept ghid, standardul ASTM E9.

Încercarea la tracțiune a aliajelor

Comportarea la tracțiune a aliajelor experimentale poate fi analizată prin prisma curbelor tensiune - deformație indicată în Fig. 4.26.

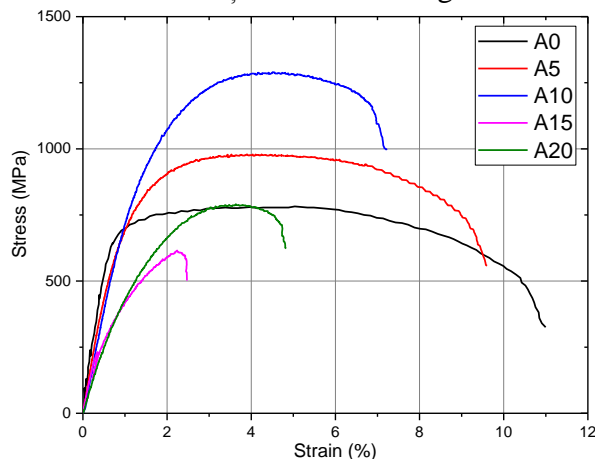
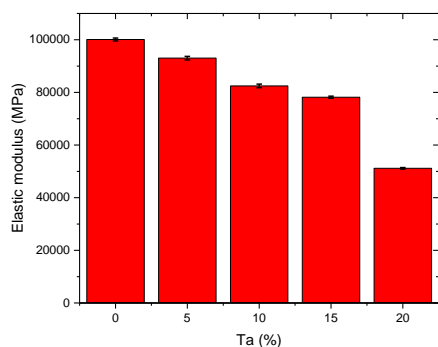
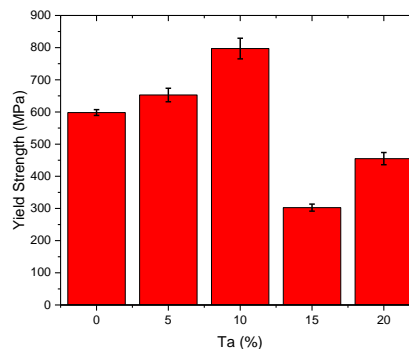


Fig. 4.11 Curbe tensiune - deformație la tracțiune pentru aliajele experimentale

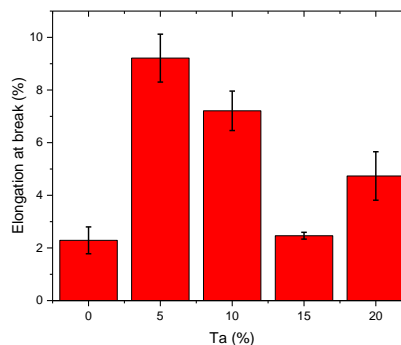
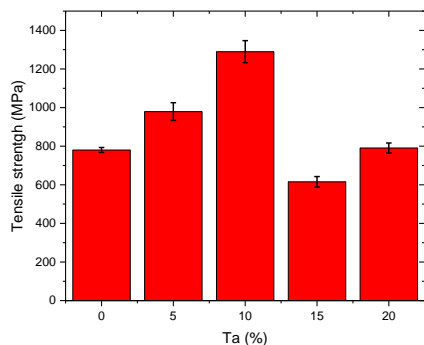
Aliajul A0 prezintă comportamentul cel mai ductil, prezentând cea mai mare alungire, urmat de aliajul A5 și A10. Aliajele A15 și A20 prezintă un comportament mai degrabă fragil, deformații plastice reduse. Aliajele A0, A5 și A10 prezintă un comportament ductil, în timp ce aliajele A15 și A20 unul fragil, comportament neașteptat având în vedere structura acestora. În ceea ce privește caracteristicile mecanice, s-au determinat modulul de elasticitate, limita de curgere și rezistența mecanică a acestor aliaje, alungirea la rupere a fost considerat un parametru nereprezentativ în principal din cauza neomogenității structurale a aliajului. În Fig. 4.27 este prezentată variația caracteristicilor mecanice în funcție de concentrația de tantal din aliaj.



a.



b.



c.

d.

Fig. 4.12 Variația proprietăților în funcție de concentrația de tantal, a. modulul de elasticitate, b. limita de curgere, c. rezistența mecanică și d. alungirea la rupere

În ceea ce privește valoarea modulului de elasticitate, Fig. 4.27. a, se constată o scădere continuă a acestuia odată cu creșterea conținutului de tantal. În cazul aliajului A0 modulul de elasticitate are o valoare de aproximativ 100GPa, cu 10GPa mai puțin decât titanul de puritate comercială. La 5%Ta modulul de elasticitate scade la aproximativ 93GPa, la 10%Ta atinge 82GPa, la 15% are o valoare de 78GPa, iar la 20%Ta valoarea cea mai redusă, de 51GPa. Influența tantalului asupra modulului de elasticitate este una evidentă, prin scăderea considerabilă - o înjumătățire a valorii.

Limita de curgere, rezistența mecanică și alungirea la rupere sunt parametri puternic influențați de microstructură și se modifică în consecință.

Încercarea la compresiune a aliajelor

Încercarea la compresiune a aliajelor a fost efectuată până la cedarea completă a epruvetelor de formă cilindrică. Comportarea la compresiune poate fi apreciată în Fig. 4.36.

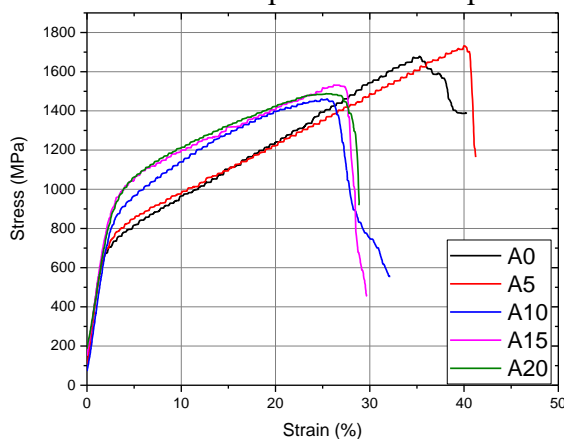


Fig. 4.36 Curbe tensiune - deformație în compresiune pentru aliajele experimentale

4.4.6 Rezultate experimentale privind caracterizarea tribologică a aliajelor experimentale

Pentru caracterizarea tribologică a aliajelor de Ti aliate cu Ta au fost efectuate două tipuri de teste: tip pin-on-flat pentru determinarea coeficientului de frecare și de micro-zgâriere pentru determinarea durtății la zgâriere.

Rezultate experimentale privind determinarea coeficientului de frecare

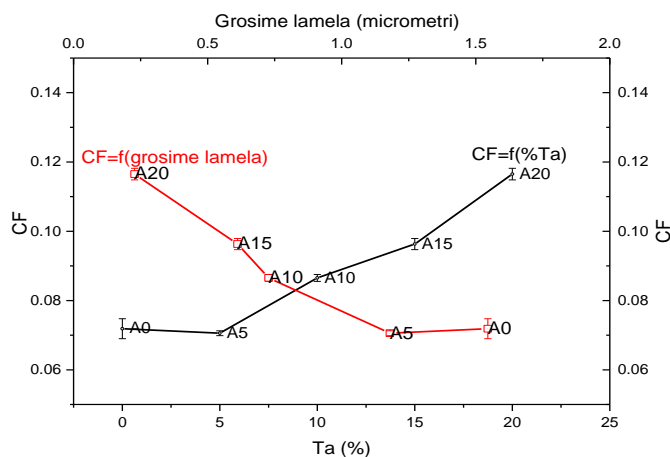


Fig. 4.13 Variația coeficientului de frecare în funcție de concentrația de tantal și grosimea lamei de fază α

Rezultate experimentale privind determinarea rezistenței la micro-zgâriere

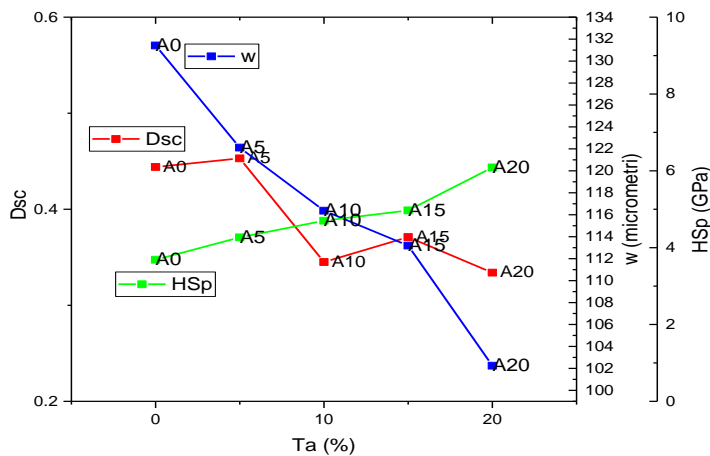


Fig. 4.14 Variația coeficientului de rezistență la înaintare a penetratorului (Dsc), a lățimii urmei (w) și a durității la zgâriere (HSp) în funcție de concentrația de tantal

Concluzii parțiale

- Studiile prin microscopie electronică prin baleiaj s-au dovedit a fi relevante pentru aprecierea, la nivel intim, a morfologiei constituenților structurali, pentru aprecierea distribuției elementale și cuantificarea compoziției chimice a aliajelor experimentale.
- S-a elaborat o metodologie de lucru pentru a evalua proporția de faze din aliaje și influența elementelor de aliere: s-au utilizat micrografiile obținute la mărimi de 5×10^3 , 10×10^3 , 20×10^3 și 40×10^3 , efectuându-se 12 măsurări aleatorii de grosime per mărime, obținând astfel 48 de valori/aliaj. Valorile au fost prelucrate statistic, și simultan testul Anderson – Darling, s-a efectuat analize ANOVA considerând ca factor de influență concentrația de tantal și ca răspuns grosimea lamelei, folosind un nivel de semnificație de 0,05. Simultan s-a realizat și un test Tukey de comparare a mediilor.
- Valoarea modulului de elasticitate scade continuu odată cu creșterea conținutului de tantal în aliaj de la 100GPa la 51GPa.
- În stare turnată aceste aliaje prezintă caracteristici mecanice bune, dar deformabilitatea lor necesită remediere prin tratamente termice.
- Amorsa fisurii la ruperea prin tracțiune a tuturor aliajelor este de tip I.
- În cazul încercării la compresiune microstructura, prezintă o influență mai redusă asupra caracteristicilor mecanice decât în cazul solicitării la tracțiune, în cazul solicitării la compresiune amorsa fisurii este de tip II.
- La solicitări în compresiune aliajul în stare turnată prezintă un comportament mecanic stabil, ușor predictibil, influența structurii fiind mult mai redusă.
- Odată cu creșterea concentrației de tantal se observă o creștere a coeficientului de frecare, variație inversă în cazul grosimii de lamelă: cu cât grosimea de lamelă este mai mare, coeficientul de frecare este mai mare.
- Duritatea la zgâriere manifestă o tendință crescătoare odată cu creșterea conținutului de tantal, pentru aliajul A0 valoarea sa fiind de 3,6GPa, iar la un conținut de 20%Ta se atinge o valoare de 6,09Gpa.

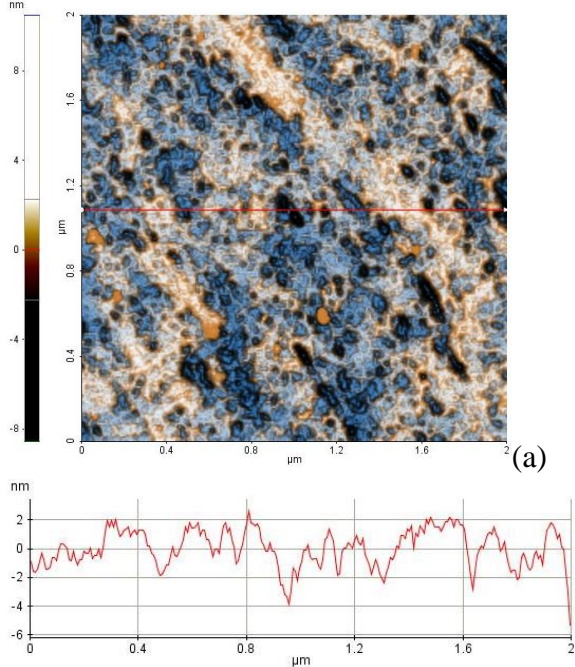
Capitolul 5. Rezultate experimentale cu privire la evaluarea influenței stării de suprafață asupra comportamentului electrochimic al aliajelor experimentale în medii biologice sintetice

Starea suprafeței are un rol major în succesul utilizării unui material în implantologia chirurgicală, prin cel puțin două caracteristici: rugozitate și hidrofilicitate. Ca medii biologice sintetice pentru caracterizarea comportamentului aliajelor pe baza de titan elaborate s-au utilizat soluție tampon fosfatică (PBS) și saliva artificială; încercările au fost efectuate la temperatura

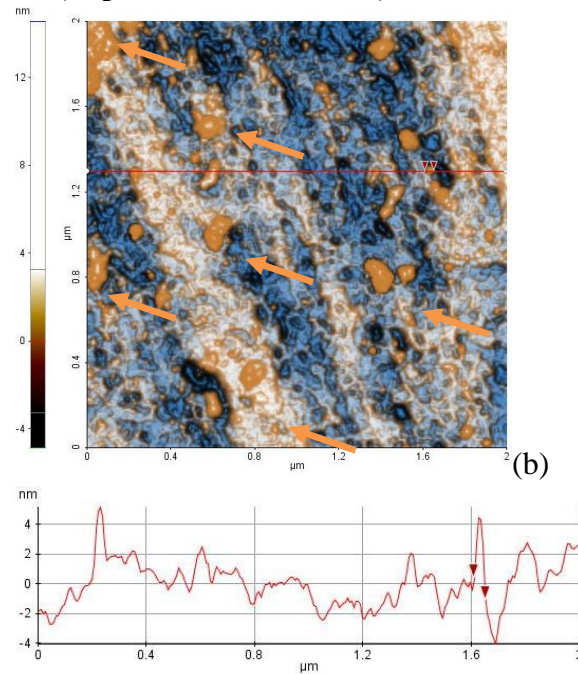
de 37°C prin tehnica imersiei staționare timp de 1000 ore cuplată cu EIS și metoda curbelor Tafel.

Pentru analiza influenței rugozității asupra comportamentului aliajelor pe bază de titan și tantal în contact cu biofluid sintetic (PBS) s-au selectat două din aliajele elaborate, cu concentrații diferite de tantal: Ti20Ta9Nb8Zr2Ag și Ti10Ta9Nb8Zr2Ag.

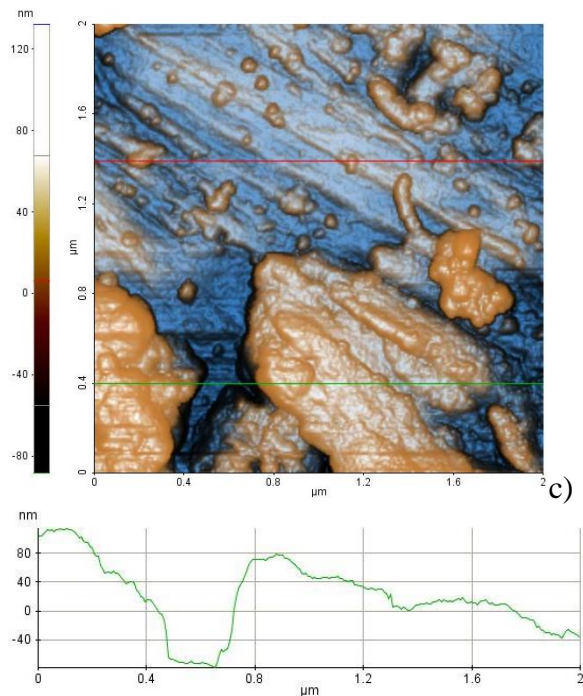
1A



1A (după imersie in PBS)



1B



1B (după imersie in PBS)

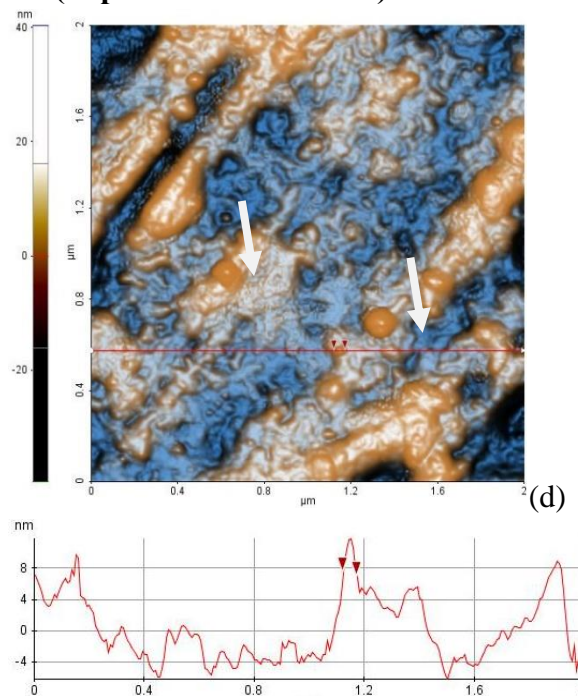


Fig. 5.1 Imagini AFM 2D cu contrast îmbunătățit (topografie) înregistrate la scara de (2μm x 2μm) pentru proba 1 (Ti20Ta9Nb8Zr2Ag):a-proba 1A- lustruit înainte de imersie in PBS;b- proba 1A- lustruit după 1000 de ore de imersie în soluție PBS; c- proba 1B (probă rugoasă înainte de imersie in PBS; d- proba 1B- rugoasă după 1000 de ore de imersie în soluție PBS;

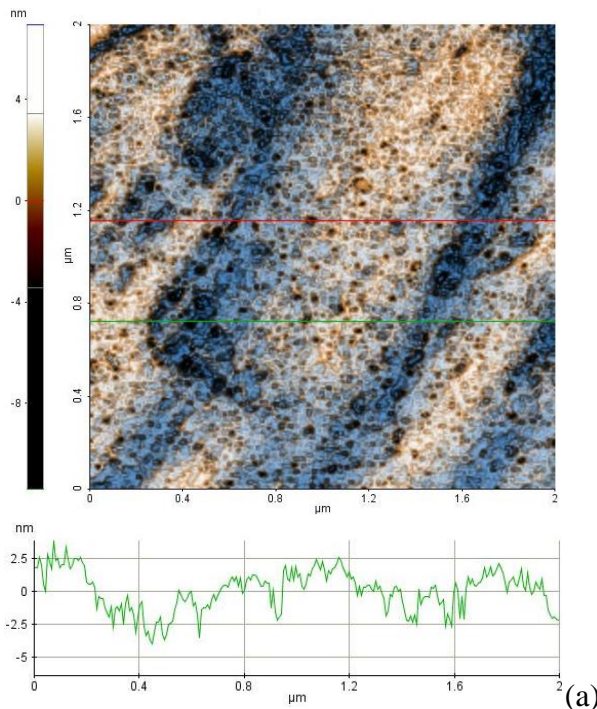
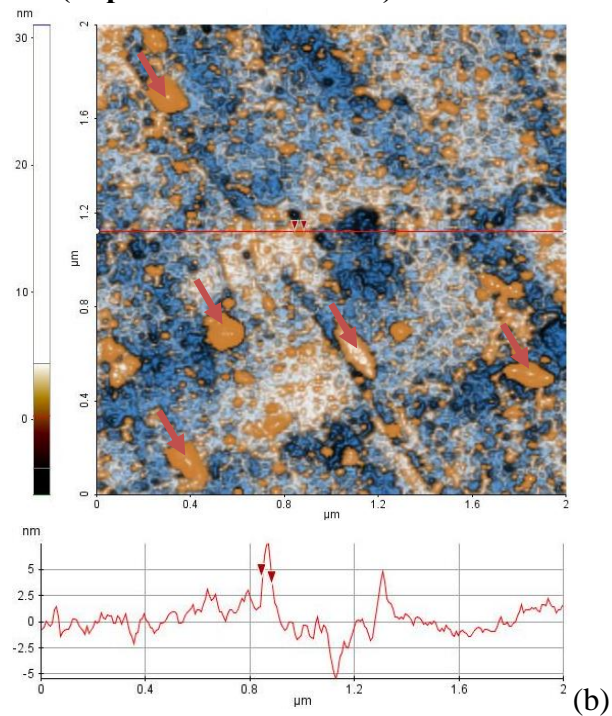
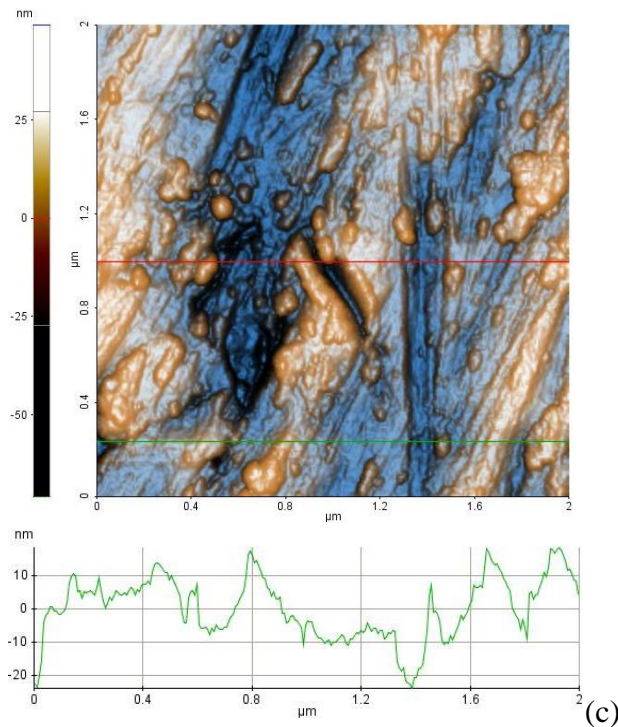
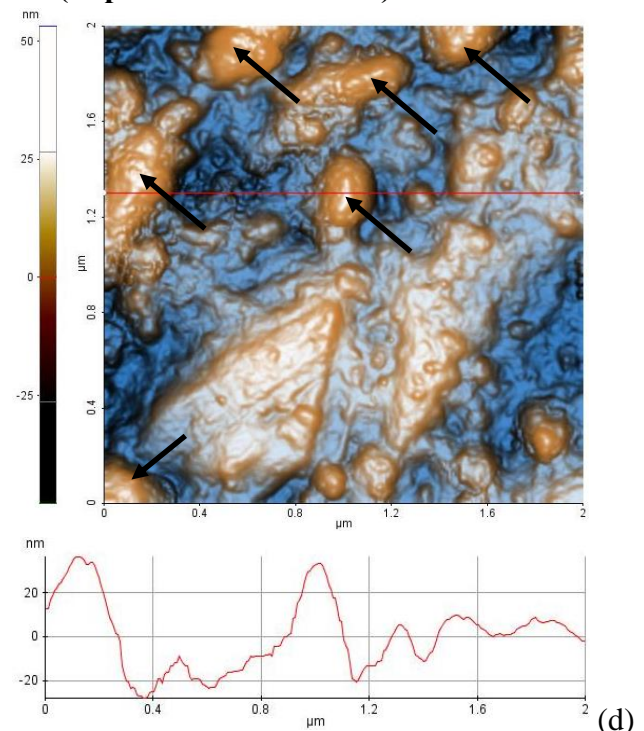
3A**3A (după imersie în PBS)****3B****3B (după imersie în PBS)**

Fig. 5.2 Imagini AFM 2D contrast îmbunătățit (topografie) înregistrate la scara de ($2\mu\text{m} \times 2\mu\text{m}$) pentru proba 3 ($\text{Ti}_{10}\text{Ta}_9\text{Nb}_8\text{Zr}_2\text{Ag}$): a-proba 3A- lustruit înainte de imersie în PBS;b- proba 3A- lustruit după 1000 de ore de imersie în soluție PBS; c- proba 3B- probă rugoasă înainte de imersie în PBS;d- proba 3B- rugoasă după 1000 de ore de imersie în soluție PBS;

5.1 Concluzii

În urma cercetărilor privind influența stării suprafeței asupra comportamentului electrochimic al aliajelor cu conținut diferit de tantal în biofluide sintetice, se desprind următoarele concluzii parțiale:

- Rezultatele evidențiază influența rugozității suprafeței asupra formării unui strat pasiv care conține compuși de fosfat și acționează ca strat de barieră împotriva proceselor de coroziune care au loc la interfața aliaj/electrolit.

- Conținutul de Ta nu influențează, cel puțin în intervalul 10-20%, valoarea OCP probele cu 20% Ta respectiv 10% Ta, au practic aceleași valori după 1000 ore de imersie, dar rugozitatea suprafeței acționează în mod diferit; astfel, probele lustruite (A), cu rugozitate mică se pasivează total după 100 de ore, OCP rămâne constant la aproximativ +70mV/Ag/AgCl, în timp ce probele mai rugoase (B) prezintă o activitate superficială mărită, suprafața este mai reactivă și OCP se deplasează relativ continuu -cu viteză foarte mică de 125μV/ora- spre valori electropozitive. Trebuie subliniat faptul că după 1000 ore de imersie în PBS la 37°C diferența între OCP ale celor două tipuri de suprafețe este de sub 100mV, adică ambele sunt pasive.

- Analiza Tafel confirmă concluzia enunțată mai sus, conform căreia conținutul de Ta între 10% și 20% nu influențează major valoarea vitezei de coroziune probele cu 1 și 3 au practic aceleași valori după 1000 ore de imersie, dar rugozitatea suprafeței are o influență semnificativă.

- De subliniat însă faptul că aliajul cu 20% Ta în stare lustruită prezintă o stabilitate mai redusă a suprafeței, picul de dizolvare anodică este mai larg, chiar dacă valorile densităților de curent sunt în domeniu 10-30μA/cm².

În ceea ce privește modificarea caracterului hidrofил/hidrofob al suprafeței după contactul cu biofluide, se desprind următoarele concluzii:

- Măsurarea unghiului de contact în raport cu apa evidențiază influența concentrației de tantal asupra caracterului hidrofил al suprafețelor aliajelor. Astfel, caracterul hidrofил se accentuează, la o concentrație de 20% Ta valoarea unghiului de contact scade de la 65° la aproximativ 35°.

- Pe baza valorilor unghiurilor de contact utilizând metoda OWKR s-au estimat energia liberă de suprafață și componentele acesteia (polară și dispersivă).

- S-a constatat o tendință de creștere a componentei polare a energiei libere odată cu creșterea concentrației de tantal, în timp ce componenta dispersivă prezintă o variație inversă. Energia liberă de suprafață prezintă o creștere odată cu creșterea concentrației de tantal.

- Creșterea energiei de suprafață indică o reactivitate sporită a materialului metalic, ce favorizează, pe de o parte, interacțiunea cu țesutul adiacent, facilitând adeziunea celulară ce poate avea drept efect osteointegrarea și ancorarea mecanică a implantului.

- S-a elaborat o metodologie pe baza modelului Cassie - Baxter, pentru corelarea valorii unghiului de contact experimental cu cantitatea de faze prezente în material. Cantitatea ponderată de faze alfa și beta estimată prin această analiză a fost în concordanță cu cea estimată prin analiza datelor SEM.

- În urma imersiei în salivă artificială se constată o modificare semnificativă a energiei de suprafață la un conținut de 15% Ta.

- În ceea ce privește modificarea caracterului hidrofил al suprafețelor după imersie în PBS se constată scăderea unghiului de contact deci creșterea caracterului hidrofил în urma formării filmului de pasivitate ceea ce poate avea o influență pozitivă asupra osteointegrării materialului.

Capitolul 6. Evaluarea experimentală in vitro a activității antimicrobiene a aliajelor cercetate

Testarea toxicității aliajelor tip Ti-Nb-Ta-Zr cu Ag, a fost efectuată pe două metode de cercetare. A fost aplicată metoda calitativă a difuziei cu discuri de aliaj și metoda de control a punctelor de rupere care atestă concentrația la care microorganismul este inhibat (lipsă creștere) și metoda de concentrație minimă inhibitoare (CMI).

6.3 Concluzii

Aliajele 0–5, în stare solidă, testate pe microorganismele standardizate *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 și *Bacillus subtilis* spp. nu au avut efect toxic la concentrațiile testate.

Soluțiile Lizozim, rezultate în urma imersiei în salivă artificială timp de 168 de ore au prezentat efect bactericid și bacterostatic asupra celulelor vii, fapt ce le recomandă a fi utilizate în domeniul medical.

Capitolul 7. Cercetări experimentale cu privire la evaluarea comportamentului electrochimic al aliajelor elaborate în soluție 3% NaCl

Caracterizarea electrochimică a fost realizată prin metoda imersării într-o soluție de NaCl 3% la temperatura de 37,5°C prin următoarele tehnici: monitorizarea potențialului staționar timp de 168 ore, metoda pantelor Tafel pentru determinarea vitezei de coroziune și spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS).

Înainte de testele electrochimice, suprafețele active ale probelor (2 cm²) au fost prelucrate prin șlefuire mecanică, în etape, până la calitatea metalografică, apoi au fost curățate în câmp ultrasonic cu o soluție de degresare, urmată de etanol și dublă spălare cu apă distilată. Contactele electrice au fost realizate din sârmă de titan și izolate cu lac izolator și bandă de teflon, precum suprafețele inactive.

7.1 Rezultate experimentale referitor la monitorizarea timp de 168 de ore a potențialului staționar (OCP) al aliajelor în soluție NaCl 3%

Evoluția în timp a OCP în soluție de NaCl 3% este prezentată în Fig. 7.1, din care se poate observa că toate aliajele au inițial valori negative ale OCP care se deplasează lent, cu mai puțin de 2mV/h, spre valori pozitive, ceea ce indică tendința de pasivizare în prezența apei. Toate aliajele cu conținut de tantal (probele A5, A10, A15, A20) au valori mai negative (cu aproximativ 150 mV) în comparație cu aliajul fără tantal A0, iar această tendință se menține pe tot parcursul imersiei.

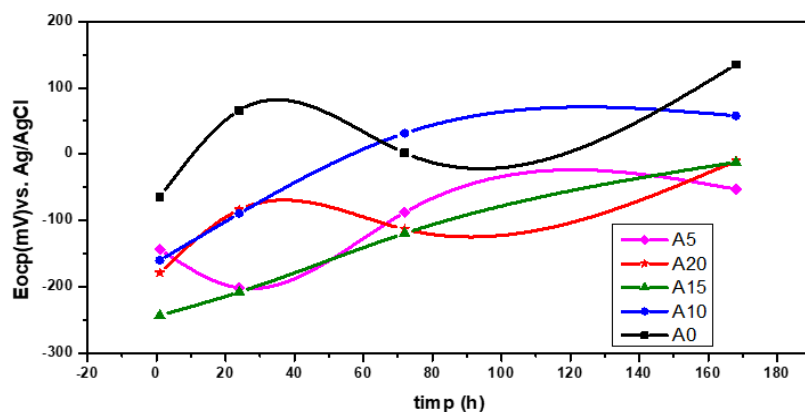


Fig. 7.1 Evoluția în timp a OCP a aliajelor experimentale scufundate în soluție de NaCl 3 % la temperatura de 37,5°C timp de 168 ore.

7.2 Caracterizarea comportării aliajelor în soluție de NaCl 3% la 37°C prin spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS)

Comportamentul electrochimic al aliajelor relevat din curbele Tafel, au fost confirmate și de testele EIS al căror răspuns este prezentat sub forma curbelor Bode (figura 7.3) și Nyquist (Figura 7.4). Figura 7.3a corespunzătoare diagramelor Bode ilustrează scăderea rezistenței la polarizare odată cu creșterea conținutului de tantal din aliaj, simultan cu creșterea comportamentului rezistiv.

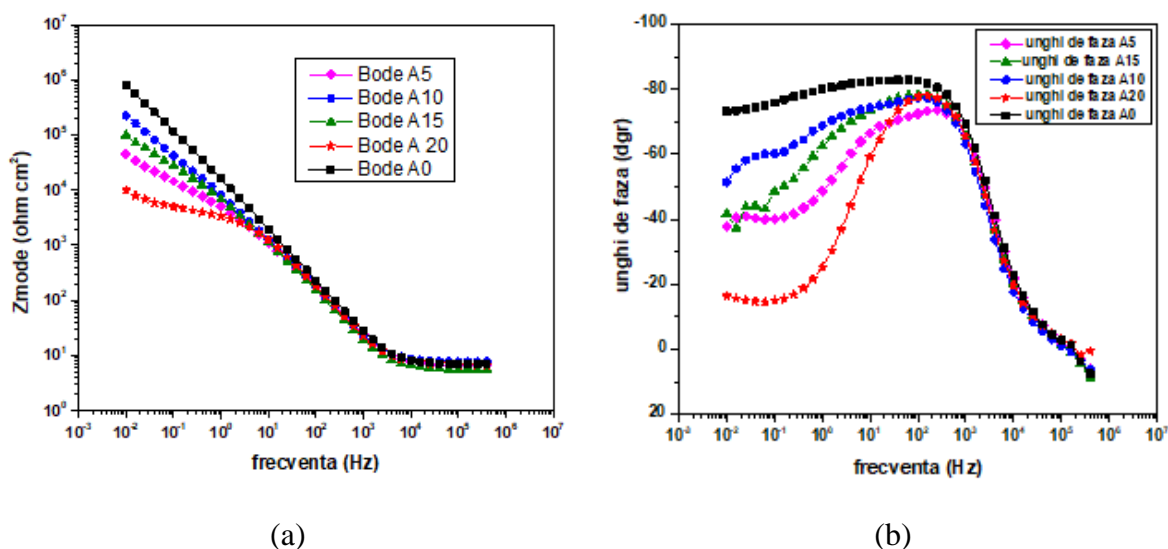


Fig. 7.2 Reprezentari EIS obținute după 168 de ore de imersie în soluție de NaCl 3% la 37,5°C pe toate probele: (a) Diagrame Bode; (b) Diagrame Bode -unghiul de fază.

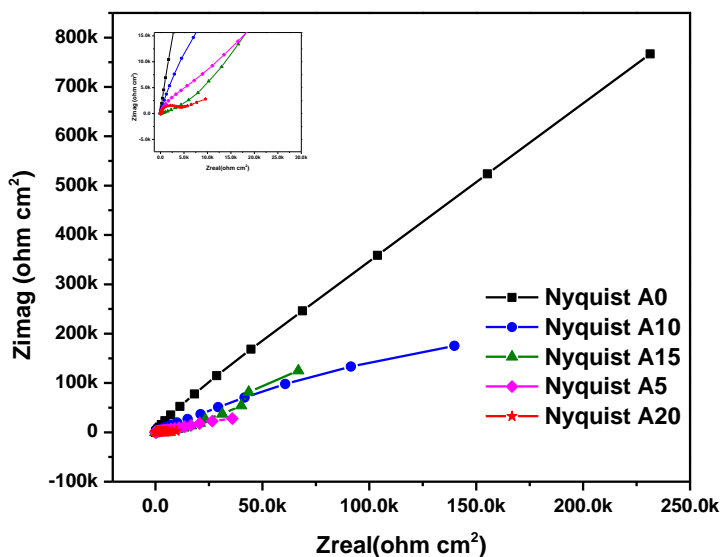


Fig. 7.3 Diagramele EIS, Niquist, obținute după 168 de ore de imersie în soluție de NaCl 3% la 37,5°C pe toate probele; (în set: diagramele la frecvență înaltă)

7.3 Rezultate experimentale referitor la determinarea vitezelor de coroziune al aliajelor în soluție NaCl 3%, prin metoda pantelor Tafel

În ceea ce privește parametrii electrochimici extrași din curbele Tafel (Figura 7.6), se observă că după 168 de ore de imersie în soluție de NaCl 3%, potențialele de echilibru ale tuturor

aliajelor sunt mult mai electropozitive decât cele potențialele de coroziune, ceea ce înseamnă că aliajele se află în mod spontan într-o stare de pasivitate.

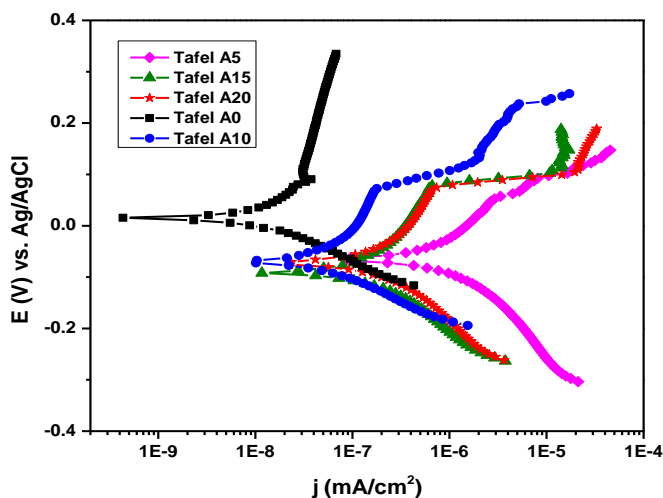


Fig. 7.4 Curbele Tafel ale aliajelor testate după 168 de ore de expunere în soluție de NaCl 3% la temperatura de 37,5°C

7.4 Concluzii parțiale

- Tantalul schimbă potențialul staționar într-o soluție de NaCl 3% la 37,5°C către valori mai electropozitive cu aproximativ 150-180 mV.
- Aliajele cu un conținut de Ta între 10 și 20% prezintă, într-o soluție de 3% NaCl, potențiale staționare mai electropozitive decât potențialele de coroziune, ceea ce evidențiază tendința de pasivare.
- Vitezele de coroziune cresc odată cu creșterea concentrației de tantal din aliaj, dar rămân la valori relativ scăzute între $5 \mu\text{m an}^{-1}$ și $47 \mu\text{m an}^{-1}$.
- Aliajul Ti₁₀Ta₉Zr₈Nb₂Ag cu 10% tantal se dovedește a avea cea mai scăzută viteză de coroziune

CAPITOLUL 8. Concluzii finale, contribuții personale și direcții de cercetare

8.1 Concluzii finale

Teza de doctorat „Dezvoltarea de noi aliaje cu modul de elasticitate scăzut pentru aplicații biomedicale” are obiectiv proiectarea și elaborarea unui nou aliaj în sistemul Ti-Nb-Zr-Ta-Ag, caracterizarea morfostructurală și mecanică a acestora și evidențierea parametrilor cu influență majoră asupra comportamentului acestuia în contact cu biofluide sintetice: compoziția chimică, micro și macrostructura, starea suprafeței.

Cercetările experimentale au vizat, proiectarea, simularea, optimizarea unui set de compoziții chimice care să răspundă cerințelor, elaborarea aliajelor și caracterizarea lor morfostructurală, mecanică și a biocompatibilității. Rezultatele și discuțiile sunt structurate în cinci capitole, iar concluziile vor fi prezentate la fiecare capitol.

La capitolul proiectare

1. S-a elaborat o metodologie originală care constă într-un experiment programat în mai mulți pași pentru simularea/proiectarea compozițiilor aliajelor.
2. Formularea cerințelor principale: modul de elasticitate cât mai redus, mai mic de 80GPa și rezistență la coroziune în biofluide sintetice și activitate antimicrobiană.

3. S-a elaborat un software pentru calculul parametrilor electronici (Bo și Md) din modelul Morinaga folosind aplicațiile Wolfram Mathematica și Microsoft Excel.
4. Au fost estimate, pe baza parametrilor calculați, caracteristicile mecanice a unui număr mare de aliaje din sistemul TNZT.
5. S-a realizat modelarea matematică, aprecierea ponderii acestor parametri în raport cu structura estimată. Matricea de calcul a inclus variația elementelor de tantal Ta = (0; 5; 10; 15; 20)% masă și niobiu Nb = (9; 10; 11; 12)% masă.
6. Astfel s-a stabilit câte o ecuație ce descrie o suprafață de răspuns pentru fiecare dintre cei trei parametri electronici, verificându-se și acuratețea ecuațiilor propuse.
7. S-a optimizat compoziția chimică a aliajului cu ajutorul unui soft specializat (JmatPro).
8. Una dintre concluziile importante ale studiului teoretic de simulare a fost faptul că tantalul are un caracter betagen mai pronunțat decât niobiu, iar modificarea concentrației sale generează o structură cu o proporție de fază β mai ridicată, la valori considerabil mai mici de concentrație decât în cazul niobiului.

La capitolul elaborare și caracterizare

1. S-au elaborat cinci aliaje cu compozițiile chimice reale.
2. Studiile prin microscopie electronică prin baleiaj s-au dovedit a fi relevante pentru aprecierea, la nivel intim, a morfologiei constituenților structurali, pentru aprecierea distribuției elementale și cuantificarea compoziției chimice a aliajelor experimentale.
3. S-a elaborat o metodologie de lucru pentru a evalua proporția de faze din aliaje și influența elementelor de aliere: s-au utilizat micrografii obținute la mărimi de 5×10^3 , 10×10^3 , 20×10^3 și 40×10^3 , efectuându-se 12 măsurări aleatorii de grosime per mărime, obținând astfel 48 de valori/aliaj. Valorile au fost prelucrate statistic, și simultan testul Anderson – Darling, s-au efectuat analize ANOVA considerând ca factor de influență concentrația de tantal și ca răspuns grosimea lamelei, folosind un nivel de semnificație de 0,05. Simultan s-a realizat și un test Tukey de comparare a mediilor.
4. Valoarea modulului de elasticitate scade continuu odată cu creșterea conținutului de tantal în aliaj de la 100GPa la 51GPa.
5. În stare turnată aceste aliaje prezintă caracteristici mecanice bune, dar deformabilitatea lor necesită remediere prin tratamente termice.
6. Amorsa fisurii la ruperea prin tracțiune a tuturor aliajelor este de tip I.
7. În cazul încercării la compresiune microstructura, prezintă o influență mai redusă asupra caracteristicilor mecanice decât în cazul solicitării la tracțiune, în cazul solicitării la compresiune amorsa fisurii este de tip II.
8. La solicitări în compresiune aliajul în stare turnată prezintă un comportament mecanic stabil, ușor predictibil, influența structurii fiind mult mai redusă.
9. Odată cu creșterea concentrației de tantal se observă o creștere a coeficientului de frecare, variație inversă în cazul grosimii de lamelă: cu cât grosimea de lamelă este mai mare, coeficientul de frecare este mai mare.
10. Duritatea la zgâriere manifestă o tendință crescătoare odată cu creșterea conținutului de tantal, pentru aliajul A0 valoarea sa fiind de 3,6GPa, iar la un conținut de 20%Ta se atinge o valoare de 6,09GPa.

La capitolul evaluarea influenței stării de suprafață asupra comportamentului electrochimic al aliajelor experimentale în medii biologice sintetice

1. Rezultatele evidențiază influența rugozității suprafeței asupra formării unui strat pasiv care conține compuși de fosfat și acționează ca strat de barieră împotriva proceselor de coroziune care au loc la interfața aliaj/electrolit.
2. Conținutul de Ta nu influențează, cel puțin în intervalul 10-20%, valoarea OCP probele cu 20% Ta respectiv 10% Ta, au practic aceleași valori după 1000 ore de imersie, dar rugozitatea suprafeței acționează în mod diferit; astfel, probele lustruite (A), cu rugozitate mică se pasivează total după 100 de ore, OCP rămâne constant la aproximativ +70mV/Ag/AgCl, în timp ce probele mai ruгоase (B) prezintă o activitate superficială mărită, suprafața este mai reactivă și OCP se deplasează relativ continuu-cu viteză foarte mică de 125μV/ora- spre valori electropozitive. Trebuie subliniat faptul că după 1000 ore de imersie în PBS la 37°C diferența între OCP ale celor două tipuri de suprafețe este de sub 100mV, adică ambele sunt pasive.
3. Analiza Tafel confirmă concluzia enunțată mai sus, conform căreia conținutul de Ta între 10% și 20% nu influențează major valoarea vitezei de coroziune probele cu 1 și 3 au practic aceleași valori după 1000 ore de imersie, dar rugozitatea suprafeței are o influență semnificativă.
4. De subliniat însă faptul că aliajul cu 20% Ta în stare lustruită prezintă o stabilitate mai redusă a suprafeței, picul de dizolvare anodică este mai larg, chiar dacă valorile densităților de curent sunt în domeniu 10-30μA/cm².
5. În ceea ce privește modificarea caracterului hidrofил/hidrofob al suprafeței după contactul cu biofluide, se desprind următoarele concluzii:
 - măsurarea unghiului de contact în raport cu apa evidențiază influența concentrației de tantal asupra caracterului hidrofил al suprafețelor aliajelor. Astfel, caracterul hidrofил se accentuează, la o concentrație de 20%Ta valoarea unghiului de contact scade de la 65° la aproximativ 35°.
 - pe baza valorilor unghiurilor de contact utilizând metoda OWKR s-au estimat energia liberă de suprafață și componentele acesteia (polară și dispersivă).
 - s-a constatat o tendință de creștere a componentei polare a energiei libere odată cu creșterea concentrației de tantal, în timp ce componenta dispersivă prezintă o variație inversă. Energia liberă de suprafață prezintă o creștere odată cu creșterea concentrației de tantal.
 - creșterea energiei de suprafață indică o reactivitate sporită a materialului metalic, ce favorizează, pe de o parte, interacțiunea cu țesutul adiacent, facilitând adeziunea celulară ce poate avea drept efect osteointegrarea și ancorarea mecanică a implantului.
 - s-a elaborat o metodologie pe baza modelului Cassie - Baxter, pentru corelarea valorii unghiului de contact experimental cu cantitatea de faze prezente în material. Cantitatea ponderată de faze alfa și beta estimată prin această analiză a fost în concordanță cu cea estimată prin analiza datelor SEM.
 - în urma imersiei în salivă artificială se constată o modificare semnificativă a energiei de suprafață la un conținut de 15% Ta.
 - în ceea ce privește modificarea caracterului hidrofил al suprafețelor după imersie în PBS se constată scăderea unghiului de contact deci creșterea caracterului hidrofил în urma formării filmului de pasivitate ceea ce poate avea o influență pozitivă asupra osteointegrării materialului.

Determinarea activității antimicrobiene a aliajelor s-a realizat prin două abordări: contactul direct al epruvetelor cu medii de cultură și utilizarea biofluidelor după imersia epruvetelor minim 168 de ore.

1. Aliajele 0–5, în stare solidă, testate pe microorganismele standardizate *Escherichia coli* ATCC 25922, *Pseudomonas aeruginosa* ATCC 27853, *Staphylococcus aureus* ATCC 25923 și *Bacillus subtilis* spp. nu au avut efect toxic la concentrațiile testate.
2. Soluțiile Lizozim, rezultate în urma imersiei în salivă artificială timp de 168 de ore au prezentat efect bactericid și bacterostatic asupra celulelor vii, fapt ce le recomandă a fi utilizate în domeniul medical.

Referitor la evaluarea comportamentului electrochimic al aliajelor elaborate în soluție 3% NaCl

1. Tantalul schimbă potențialul staționar într-o soluție de NaCl 3% la 37,5°C către valori mai electronegative cu aproximativ 150-180 mV.
2. Aliajele cu un conținut de Ta între 10 și 20% prezintă, într-o soluție de 3% NaCl, potențiale staționare mai electropozitive decât potențialele de coroziune, ceea ce evidențiază tendința de pasivare.
3. Vitezele de coroziune cresc odată cu creșterea concentrației de tantal din aliaj, dar rămân la valori relativ scăzute între 5 $\mu\text{m an}^{-1}$ și 47 $\mu\text{m an}^{-1}$.
4. Aliajul Ti10Ta9Zr8Nb2Ag cu 10% tantal se dovedește a avea cea mai scăzută viteză de coroziune.

8.2 Contribuții personale

1. Redactarea unei sinteze de literatură cu privire la dezvoltarea matricei compoziționale Ti-Nb-Zr-Ta, precum și metodele ce pot fi aplicate pentru îmbunătățirea caracteristicilor acestora.
2. Elaborarea unei metodologii originale pentru simularea/proiectarea compozițiilor aliajelor;
3. Elaborarea Programului experimental complex pentru îndeplinirea obiectivului tezei;
4. Elaborarea unei metodologii de lucru pentru evaluarea proporției de faze din aliaje utilizând micrografii la mărimi mari, obținând astfel 48 de valori/aliaj, care au fost prelucrate statistic, prin testul Anderson – Darling, analize ANOVA considerând ca factor de influență concentrația de tantal și ca răspuns grosimea lamelei, folosind un nivel de semnificație de 0,05. Simultan s-a realizat și un test Tukey de comparare a mediilor.

8.3 Direcții de cercetare

Cercetările experimentale efectuate în cadrul acestei teze de doctorat și rezultatele obținute, au contribuit la stabilirea unor direcții noi de cercetare:

- ✓ Îmbunătățirea caracteristicilor mecanice ale aliajelor obținute prin tratamente termo-mecanice.
- ✓ Evaluarea influența vitezei de răcire asupra transformării morfo-structurale.
- ✓ Studiarea efectului de superelasticitate al noilor aliaje.
- ✓ Studiarea parametrilor mecanici ale noilor aliaje supuse la deformare plastică severă.
- ✓ Studiarea biocompatibilității și a comportamentului la coroziune pentru materialele în diverse situații de prelucrare termo-mecanică.

Bibliografie

- [1] A. Domingues Goncalves, W. Balestri, and Y. Reinwald, "Biomedical Implants for Regenerative Therapies," in *Biomaterials*, IntechOpen, 2020. doi: 10.5772/intechopen.91295.
- [2] G. A. dos Santos, "The Importance of Metallic Materials as Biomaterials," *Advances in Tissue Engineering & Regenerative Medicine: Open Access*, vol. 3, no. 1, Oct. 2017, doi: 10.15406/atroa.2017.03.00054.
- [3] W. Xu, F. Yu, L. Yang, B. Zhang, B. Hou, and Y. Li, "Accelerated corrosion of 316L stainless steel in simulated body fluids in the presence of H₂O₂ and albumin," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 92, pp. 11–19, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.msec.2018.06.023.
- [4] A. Biesiekierski, K. Munir, Y. Li, and C. Wen, "Material selection for medical devices," in *Metallic Biomaterials Processing and Medical Device Manufacturing*, Elsevier, 2020, pp. 31–94. doi: 10.1016/B978-0-08-102965-7.00002-3.
- [5] E. P. Su et al., "Effects of titanium nanotubes on the osseointegration, cell differentiation, mineralisation and antibacterial properties of orthopaedic implant surfaces," *Bone Joint J*, vol. 100-B, no. 1_Supple_A, pp. 9–16, Jan. 2018, doi: 10.1302/0301-620X.100B1.BJJ-2017-0551.R1.
- [6] R. T. Bothe, L. E. Beaton, and H. A. Davenport, "Reaction of bone to multiple metallic implants.," *Surg. Gynecol. Obstet.*, vol. 71, pp. 598–602, 1940.
- [10] M. SEMLITSCH, H. WEBER, R. STREICHER, and R. SCHON, "Joint replacement components made of hot-forged and surface-treated Ti-6Al-7Nb alloy," *Biomaterials*, vol. 13, no. 11, pp. 781–788, 1992, doi: 10.1016/0142-9612(92)90018-J.
- [11] M. Marteleur, F. Sun, T. Gloriant, P. Vermaut, P. J. Jacques, and F. Prima, "On the design of new β -metastable titanium alloys with improved work hardening rate thanks to simultaneous TRIP and TWIP effects," *Scr Mater*, vol. 66, no. 10, pp. 749–752, May 2012, doi: 10.1016/j.scriptamat.2012.01.049.
- [12] M. Sarraf, E. Rezvani Ghomi, S. Alipour, S. Ramakrishna, and N. Liana Sukiman, "A state-of-the-art review of the fabrication and characteristics of titanium and its alloys for biomedical applications," *Biodes Manuf*, vol. 5, no. 2, pp. 371–395, Apr. 2022, doi: 10.1007/s42242-021-00170-3.
- [13] D. Banerjee and J. C. Williams, "Perspectives on Titanium Science and Technology," *Acta Mater*, vol. 61, no. 3, pp. 844–879, Feb. 2013, doi: 10.1016/j.actamat.2012.10.043.
- [14] Zarkades A and . L. F. R., "The Science, Technology and Application of Titanium," Pergamon Press, Oxford, UK, , p. 933, 1970.
- [15] Conrad H, Doner M, and Meester B, "Titanium Science and Technology," Plenum Press, New York, USA, p. 969, 1988.
- [19] G. Welsch, R. Boyer, and E. W. Collings, "Materials Properties Handbook: Titanium Alloys," ASM International: Materials Park, OH, USA, 1994.
- [20] H. M. Flower, "Microstructural development in relation to hot working of titanium alloys," *Materials Science and Technology*, vol. 6, no. 11, pp. 1082–1092, Nov. 1990, doi: 10.1179/mst.1990.6.11.1082.
- [21] X. N. Wang, "Microstructure and Property of a New Metastable beta Titanium Alloy," *High Performance Structure Materials*, vol. 747–748, no. p.932+, 2013.
- [22] M. L. Wasz, F. R. Brotzen, R. B. McLellan, and A. J. Griffin, "Effect of oxygen and hydrogen on mechanical properties of commercial purity titanium," *International Materials Reviews*, vol. 41, no. 1, pp. 1–12, Jan. 1996, doi: 10.1179/imr.1996.41.1.1.

- [23] Sikandar Choudhury, “Titanium Alloys: Applications, Types, Grades, and Examples,” <https://whatispiping.com/titanium-alloys/>.
- [24] R. R. Boyer, “An overview on the use of titanium in the aerospace industry,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 213, no. 1–2, pp. 103–114, Aug. 1996, doi: 10.1016/0921-5093(96)10233-1.
- [25] Y. Li, C. Yang, H. Zhao, S. Qu, X. Li, and Y. Li, “New Developments of Ti-Based Alloys for Biomedical Applications,” *Materials*, vol. 7, no. 3, pp. 1709–1800, Mar. 2014, doi: 10.3390/ma7031709.
- [31] A. V. Dobromyslov and V. A. Elkin, “The orthorhombic α -phase in binary titanium-base alloys with d-metals of V–VIII groups,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 438–440, pp. 324–326, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.02.086.
- [32] X. Tang, T. Ahmed, and H. J. Rack, “Phase transformations in Ti-Nb-Ta and Ti-Nb-Ta-Zr alloys,” *J Mater Sci*, vol. 35, no. 7, pp. 1805–1811, 2000, doi: 10.1023/A:1004792922155.
- [33] T. Ahmed and H. J. Rack, “Phase transformations during cooling in $\alpha+\beta$ titanium alloys,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 243, no. 1–2, pp. 206–211, Mar. 1998, doi: 10.1016/S0921-5093(97)00802-2.
- [34] M. H. I. Alluaibi, E. M. Cojocaru, A. Rusea, N. Șerban, G. Coman, and V. D. Cojocaru, “Microstructure and Mechanical Properties Evolution during Solution and Ageing Treatment for a Hot Deformed, above β -transus, Ti-6246 Alloy,” *Metals (Basel)*, vol. 10, no. 9, p. 1114, Aug. 2020, doi: 10.3390/met10091114.
- [38] K. Otsuka and X. Ren, “Physical metallurgy of Ti–Ni-based shape memory alloys,” *Prog Mater Sci*, vol. 50, no. 5, pp. 511–678, Jul. 2005, doi: 10.1016/j.pmatsci.2004.10.001.
- [41] L. M. R. de Vasconcellos, M. V. de Oliveira, M. L. de A. Graça, L. G. O. de Vasconcellos, Y. R. Carvalho, and C. A. A. Cairo, “Porous titanium scaffolds produced by powder metallurgy for biomedical applications,” *Materials Research*, vol. 11, no. 3, pp. 275–280, Sep. 2008, doi: 10.1590/S1516-14392008000300008.
- [42] M. Es-Souni, M. Es-Souni, and H. Fischer-Brandies, “Assessing the biocompatibility of NiTi shape memory alloys used for medical applications,” *Anal Bioanal Chem*, vol. 381, no. 3, pp. 557–567, Feb. 2005, doi: 10.1007/s00216-004-2888-3.
- [43] J. P. Thyssen, S. S. Jakobsen, K. Engkilde, J. D. Johansen, K. Søballe, and T. Menné, “The association between metal allergy, total hip arthroplasty, and revision,” *Acta Orthop*, vol. 80, no. 6, pp. 646–652, Dec. 2009, doi: 10.3109/17453670903487008.
- [44] K. Takamura, K. Hayashi, N. Ishinishi, T. Yamada, and Y. Sugioka, “Evaluation of carcinogenicity and chronic toxicity associated with orthopedic implants in mice,” *J Biomed Mater Res*, vol. 28, no. 5, pp. 583–589, May 1994, doi: 10.1002/jbm.820280508.
- [47] M. U. Farooq, F. A. Khalid, H. Zaigham, and I. H. Abidi, “Superelastic behaviour of Ti–Nb–Al ternary shape memory alloys for biomedical applications,” *Mater Lett*, vol. 121, pp. 58–61, Apr. 2014, doi: 10.1016/j.matlet.2014.01.148.
- [48] S. Miyazaki, H. Y. Kim, and H. Hosoda, “Development and characterization of Ni-free Ti-base shape memory and superelastic alloys,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 438–440, pp. 18–24, Nov. 2006, doi: 10.1016/j.msea.2006.02.054.
- [49] A. Bansiddhi, T. D. Sargeant, S. I. Stupp, and D. C. Dunand, “Porous NiTi for bone im
- [71] J.-Y. Rho, T. Y. Tsui, and G. M. Pharr, “Elastic properties of human cortical and trabecular lamellar bone measured by nanoindentation,” *Biomaterials*, vol. 18, no. 20, pp. 1325–1330, Oct. 1997, doi: 10.1016/S0142-9612(97)00073-2.

- [72] F. Rubitschek, T. Niendorf, I. Karaman, and H. J. Maier, "Corrosion fatigue behavior of a biocompatible ultrafine-grained niobium alloy in simulated body fluid," *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 5, no. 1, pp. 181–192, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.jmbbm.2011.08.023.
- [77] Y. Okazaki, S. Rao, Y. Ito, and T. Tateishi, "Corrosion resistance, mechanical properties, corrosion fatigue strength and cytocompatibility of new Ti alloys without Al and V," *Biomaterials*, vol. 19, no. 13, pp. 1197–1215, Jun. 1998, doi: 10.1016/S0142-9612(97)00235-4.
- [78] A. E. Medvedev et al., "Microstructure and mechanical properties of Ti–15Zr alloy used as dental implant material," *J Mech Behav Biomed Mater*, vol. 62, pp. 384–398, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.jmbbm.2016.05.008.
- [81] Williams D.F, "Definitions in Biomaterials," *Proceedings of a Consensus Conference of the European Society For Biomaterials*, vol. 4, 1986.
- [82] T. Hanawa, "Titanium–Tissue Interface Reaction and Its Control With Surface Treatment," *Front Bioeng Biotechnol*, vol. 7, Jul. 2019, doi: 10.3389/fbioe.2019.00170.
- [83] P. I. Brånemark et al., "Osseointegrated implants in the treatment of the edentulous jaw. Experience from a 10-year period.," *Scand J Plast Reconstr Surg Suppl*, vol. 16, pp. 1–132, 1977.
- [87] E. Eisenbarth, D. Velten, M. Müller, R. Thull, and J. Breme, "Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys," *Biomaterials*, vol. 25, no. 26, pp. 5705–5713, Nov. 2004, doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.01.021.
- [88] Y. Li, C. Wong, J. Xiong, P. Hodgson, and C. Wen, "Cytotoxicity of Titanium and Titanium Alloying Elements," *J Dent Res*, vol. 89, no. 5, pp. 493–497, May 2010, doi: 10.1177/0022034510363675.
- [89] Y. Okazaki, E. Gotoh, T. Manabe, and K. Kobayashi, "Comparison of metal concentrations in rat tibia tissues with various metallic implants," *Biomaterials*, vol. 25, no. 28, pp. 5913–5920, Dec. 2004, doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.01.064.
- [90] Y. Okazaki and E. Gotoh, "Comparison of metal release from various metallic biomaterials in vitro," *Biomaterials*, vol. 26, no. 1, pp. 11–21, Jan. 2005, doi: 10.1016/j.biomaterials.2004.02.005.
- [91] Y. Liao, Y. Yao, Y. Yu, and Y. Zeng, "Enhanced Antibacterial Activity of Curcumin by Combination With Metal Ions," *Colloid Interface Sci Commun*, vol. 25, pp. 1–6, Jul. 2018, doi: 10.1016/j.colcom.2018.04.009.
- [92] S. Ferraris and S. Spriano, "Antibacterial titanium surfaces for medical implants," *Materials Science and Engineering: C*, vol. 61, pp. 965–978, Apr. 2016, doi: 10.1016/j.msec.2015.12.062.
- [93] M.-K. Kang, S.-K. Moon, J.-S. Kwon, K.-M. Kim, and K.-N. Kim, "Antibacterial effect of sand blasted, large-grit, acid-etched treated Ti–Ag alloys," *Mater Res Bull*, vol. 47, no. 10, pp. 2952–2955, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.materresbull.2012.04.060.
- [97] D.-H. Song, S.-H. Uhm, S.-E. Kim, J.-S. Kwon, J.-G. Han, and K.-N. Kim, "Synthesis of titanium oxide thin films containing antibacterial silver nanoparticles by a reactive magnetron co-sputtering system for application in biomedical implants," *Mater Res Bull*, vol. 47, no. 10, pp. 2994–2998, Oct. 2012, doi: 10.1016/j.materresbull.2012.04.085.
- [98] B. S. Necula, I. Apachitei, F. D. Tichelaar, L. E. Fratila-Apachitei, and J. Duszczyk, "An electron microscopical study on the growth of TiO₂–Ag antibacterial coatings on Ti6Al7Nb biomedical alloy," *Acta Biomater*, vol. 7, no. 6, pp. 2751–2757, Jun. 2011, doi: 10.1016/j.actbio.2011.02.037.

- [100] K. Venkateswarlu et al., “Fabrication of corrosion resistant, bioactive and antibacterial silver substituted hydroxyapatite/titania composite coating on Cp Ti,” *Ceram Int*, vol. 38, no. 1, pp. 731–740, Jan. 2012, doi: 10.1016/j.ceramint.2011.07.065.
- [104] B. Braconnier et al., “Ag- and SiO₂-doped porous TiO₂ with enhanced thermal stability,” *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 122, no. 1–3, pp. 247–254, Jun. 2009, doi: 10.1016/j.micromeso.2009.03.007.
- [105] L. CHAI, S. WEI, B. PENG, and Z. LI, “Effect of thermal treating temperature on characteristics of silver-doped titania,” *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, vol. 18, no. 4, pp. 980–985, Aug. 2008, doi: 10.1016/S1003-6326(08)60169-7.
- [106] B. Yu, K. M. Leung, Q. Guo, W. M. Lau, and J. Yang, “Synthesis of Ag–TiO₂ composite nano thin film for antimicrobial application,” *Nanotechnology*, vol. 22, no. 11, p. 115603, Mar. 2011, doi: 10.1088/0957-4484/22/11/115603.
- [110] W.-L. Du, S.-S. Niu, Y.-L. Xu, Z.-R. Xu, and C.-L. Fan, “Antibacterial activity of chitosan tripolyphosphate nanoparticles loaded with various metal ions,” *Carbohydr Polym*, vol. 75, no. 3, pp. 385–389, Feb. 2009, doi: 10.1016/j.carbpol.2008.07.039.
- [111] J. P. Ruparelia, A. K. Chatterjee, S. P. Duttagupta, and S. Mukherji, “Strain specificity in antimicrobial activity of silver and copper nanoparticles,” *Acta Biomater*, vol. 4, no. 3, pp. 707–716, May 2008, doi: 10.1016/j.actbio.2007.11.006.
- [115] G. S. Kaliaraj et al., “Bio-inspired YSZ coated titanium by EB-PVD for biomedical applications,” *Surf Coat Technol*, vol. 307, pp. 227–235, Dec. 2016, doi: 10.1016/j.surfcoat.2016.08.039.
- [116] Y. Z. Wan, S. Raman, F. He, and Y. Huang, “Surface modification of medical metals by ion implantation of silver and copper,” *Vacuum*, vol. 81, no. 9, pp. 1114–1118, May 2007, doi: 10.1016/j.vacuum.2006.12.011.
- [120] J. Liu et al., “Effect of Cu content on the antibacterial activity of titanium–copper sintered alloys,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 35, pp. 392–400, Feb. 2014, doi: 10.1016/j.msec.2013.11.028.
- [121] K.-H. Liao, K.-L. Ou, H.-C. Cheng, C.-T. Lin, and P.-W. Peng, “Effect of silver on antibacterial properties of stainless steel,” *Appl Surf Sci*, vol. 256, no. 11, pp. 3642–3646, Mar. 2010, doi: 10.1016/j.apsusc.2010.01.001.
- [122] M. Chen et al., “Effect of nano/micro-Ag compound particles on the bio-corrosion, antibacterial properties and cell biocompatibility of Ti-Ag alloys,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 75, pp. 906–917, Jun. 2017, doi: 10.1016/j.msec.2017.02.142.
- [123] M. Chen, E. Zhang, and L. Zhang, “Microstructure, mechanical properties, bio-corrosion properties and antibacterial properties of Ti–Ag sintered alloys,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 62, pp. 350–360, May 2016, doi: 10.1016/j.msec.2016.01.081.
- [124] N. J. Hallab, S. Anderson, T. Stafford, T. Glant, and J. J. Jacobs, “Lymphocyte responses in patients with total hip arthroplasty,” *Journal of Orthopaedic Research*, vol. 23, no. 2, pp. 384–391, Mar. 2005, doi: 10.1016/j.orthres.2004.09.001.
- [128] P. Gill, N. Munroe, C. Pulletikurthi, S. Pandya, and W. Haider, “Effect of Manufacturing Process on the Biocompatibility and Mechanical Properties of Ti-30Ta Alloy,” *J Mater Eng Perform*, vol. 20, no. 4–5, pp. 819–823, Jul. 2011, doi: 10.1007/s11665-011-9874-7.
- [129] GUNAWARMAN et al., “CORROSION BEHAVIOR OF NEW BETA TYPE TITANIUM ALLOY, TI-29NB-13TA-4.6ZR (TNTZ) IN FUSAYAMA-MEYER ARTIFICIAL SALIVA SOLUTION ,” *Journal of Engineering Science and Technology*, vol. 13, no. 5, pp. 1274–1281, 2018.

- [130] H. Matsuno, “Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium,” *Biomaterials*, vol. 22, no. 11, pp. 1253–1262, Jun. 2001, doi: 10.1016/S0142-9612(00)00275-1.
- [133] G. Xu, X. Shen, Y. Hu, P. Ma, and K. Cai, “Fabrication of tantalum oxide layers onto titanium substrates for improved corrosion resistance and cytocompatibility,” *Surf Coat Technol*, vol. 272, pp. 58–65, Jun. 2015, doi: 10.1016/j.surfcoat.2015.04.024.
- [134] V. M. C. A. Oliveira, C. Aguiar, A. M. Vazquez, A. Robin, and M. J. R. Barboza, “Improving corrosion resistance of Ti–6Al–4V alloy through plasma-assisted PVD deposited nitride coatings,” *Corros Sci*, vol. 88, pp. 317–327, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.corsci.2014.07.047.
- [135] S. Wang, Y. Liu, C. Zhang, Z. Liao, and W. Liu, “The improvement of wettability, biotribological behavior and corrosion resistance of titanium alloy pretreated by thermal oxidation,” *Tribol Int*, vol. 79, pp. 174–182, Nov. 2014, doi: 10.1016/j.triboint.2014.06.008.
- [136] D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, and C. Emmelmann, “Additive manufacturing of metals,” *Acta Mater*, vol. 117, pp. 371–392, Sep. 2016, doi: 10.1016/j.actamat.2016.07.019.
- [141] Svetlana A Shabalovskaya, “Surface, corrosion and biocompatibility aspects of Nitinol as an implant material,” *Biomed Mater Eng*, vol. 12, pp. 69–109, 2002.
- [142] P. G. Laing, A. B. Ferguson, and E. S. Hodge, “Tissue reaction in rabbit muscle exposed to metallic implants,” *J Biomed Mater Res*, vol. 1, no. 1, pp. 135–149, Mar. 1967, doi: 10.1002/jbm.820010113.
- [156] M. Morinaga, M. Kato, T. Kamimura, I. Harada, and K. Kubo, “Theoretical Design of Beta-Type Titanium-Alloys,” *Titanium '92: Science and Technology*, vol. 1, no. 3, pp. 217–224, 1993.
- [160] “ISO 10271:2001 Dental metallic materials — Corrosion test methods,” vol. 1, pp. 1–18, 2001.
- [161] Toru Okabe and Hakon Hero, “The Use of Titanium in Dentistry,” *Cells and Materials*, vol. 5, no. 2, pp. 211–230, 1995.
- [162] Y. Okazaki, Y. Ito, A. Ito, and T. Tateishi, “Effect of Alloying Elements on Mechanical Properties of Titanium Alloys for Medical Implants,” *Materials Transactions, JIM*, vol. 34, no. 12, pp. 1217–1222, 1993, doi: 10.2320/matertrans1989.34.1217.
- [163] Z. Lei, H. Zhang, E. Zhang, J. You, X. Ma, and X. Bai, “Antibacterial activities and biocompatibilities of Ti-Ag alloys prepared by spark plasma sintering and acid etching,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 92, pp. 121–131, Nov. 2018, doi: 10.1016/j.msec.2018.06.024.
- [174] C. Vasilescu et al., “Microstructure, surface characterization and long-term stability of new quaternary Ti-Zr-Ta-Ag alloy for implant use,” *Materials Science and Engineering: C*, vol. 71, pp. 322–334, Feb. 2017, doi: 10.1016/j.msec.2016.10.004.
- [176] S. Tamilselvi, R. Murugaraj, and N. Rajendran, “Electrochemical impedance spectroscopic studies of titanium and its alloys in saline medium,” *Materials and Corrosion*, vol. 58, no. 2, pp. 113–120, Feb. 2007, doi: 10.1002/maco.200603979.
- [177] R. Chelariu et al., “Metastable beta Ti-Nb-Mo alloys with improved corrosion resistance in saline solution,” *Electrochim Acta*, vol. 137, pp. 280–289, Aug. 2014, doi: 10.1016/j.electacta.2014.06.021.
- [178] L. Preda et al., “Ga and As competition for thiolate formation at p-GaAs(111) surfaces,” *Electrochim Acta*, vol. 104, pp. 1–11, Aug. 2013, doi: 10.1016/j.electacta.2013.04.077.

[180] Z. Li et al., “A novel Ti_{42.5}Zr_{42.5}Nb₅Ta₁₀ multi-principal element alloy with excellent properties for biomedical applications,” *Intermetallics (Barking)*, vol. 151, p. 107731, Dec. 2022, doi: 10.1016/j.intermet.2022.107731.