



ALIAJE DE TITAN CU REZISTENȚĂ MECANICĂ RIDICATĂ ȘI MODUL DE ELASTICITATE SCĂZUT

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Autor: Alexandru DAN

Coordonator științific: Prof. dr. ing. Doina RĂDUCANU

București, 2023



ALIAJE DE TITAN CU REZISTENȚĂ MECANICĂ RIDICATĂ ȘI MODUL DE ELASTICITATE SCĂZUT

REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT

Autor: Alexandru DAN

Președinte	Prof. Dr. Ing. Constantin Stelian STAN	de la	Universitatea POLITEHNICA din București
Coordonator științific	Prof. Dr. Ing. Doina RĂDUCANU	de la	Universitatea POLITEHNICA din București
Membru	Prof. Dr. Ing. Nicanor CIMPOEȘU	de la	Universitatea Tehnică „Gheorghe Asachi” din Iași
Membru	Prof. Dr. Ing. Anna NOCIVIN	de la	Universitatea „Ovidius” din Constanța
Membru	Prof. Dr. Ing. Vasile Dănuț COJOCARU	de la	Universitatea POLITEHNICA din București

București, 2023

CUPRINS

Introducere	2
1. Prezentarea tematicii tezei de doctorat, a conceptelor și a metodologiei de cercetare folosite	2
Aliaje de titan destinate fabricării implanturilor medicale. fenomene și	
1.1 transformări specifice aliajelor de titan. obținerea și procesarea termică și	2
mecanică a aliajelor de titan	
1.1.1 Aliaje metalice utilizate ca biomateriale	2
1.1.1.1 <i>Considerații generale privind biomaterialele</i>	2
1.1.1.2 <i>Biomateriale metalice</i>	3
1.1.2 Titanul și aliajele de titan	5
1.1.2.1 <i>Titanul</i>	5
1.1.2.2 <i>Aliaje de titan</i>	5
1.1.3 Particularități ale fenomenelor și transformărilor care au loc în aliajele de titan	6
1.1.3.1 <i>Fenomene/mecanisme privind deformarea plastică la rece în aliajele de titan β metastabile</i>	6
1.1.3.2 <i>Fenomene/mecanisme privind transformările de fază în aliajele de titan β metastabile</i>	7
1.1.4 Sinteza aliajelor de titan	7
1.1.4.1 <i>Metode de sinteză a aliajelor de titan</i>	7
1.1.4.2 <i>Sinteza aliajelor de titan prin topire în cuptor</i>	8
1.1.5 Procesarea aliajelor de titan	9
1.1.5.1 <i>Considerații generale privind procesarea materialelor metalice</i>	9
1.1.5.2 <i>Procedee „clasice” de procesare mecanică a aliajelor de titan</i>	10
1.1.5.3 <i>Procedee de Deformare Plastică Severă a aliajelor de titan</i>	11
1.1.6 Procedee de tratament termic aplicate aliajelor de titan	11
1.2 Prezentarea conceptelor și a metodologiei de cercetare folosite în teza de doctorat	14
1.2.1 <i>Prezentarea conceptelor folosite în teza de doctorat</i>	14
1.2.2 <i>Obiective ale cercetării științifice din teza de doctorat</i>	16
1.2.3 <i>Strategia de cercetare științifică experimentală</i>	16
1.2.4 <i>Metodologia de cercetare științifică experimentală</i>	18
2. Articolele în extenso publicate ca rezultate științifice ale tezei de doctorat	22
3. Concluzii și contribuții personale	22
3.1. <i>Concluzii</i>	22
3.2. <i>Contribuții personale</i>	25
3.3. <i>Direcții de cercetare viitoare</i>	25
<i>Bibliografie selectivă</i>	26
<i>Diseminare</i>	27

INTRODUCERE

Una dintre aplicațiile cele mai importante ale aliajelor de titan cu rezistență mecanică ridicată și modul de elasticitate scăzut este utilizarea lor ca biomateriale pentru fabricarea implanturilor osoase.

Creșterea numărului și duratei de viață a populației globale au condus la dezvoltarea fără precedent a utilizării dispozitivelor medicale implantabile, dispozitive care contribuie la îmbunătățirea calității vieții oamenilor afectați de diverse boli sau traumatisme. Pentru vindecarea cât mai rapidă a diferitelor afecțiuni este bine ca, dintr-o gamă largă de implanturi performante, să poată fi alese dispozitivele adecvate fiecărei cerințe, care să îndeplinească cât mai fidel funcțiile organelor / țesuturilor pe care le înlocuiesc. Aceste cerințe sunt însă într-o dinamică continuă, impunând creșterea performanțelor implanturilor, care depind, în mare măsură, de perfecționarea proprietăților biomaterialelor folosite pentru obținerea acestor dispozitive.

Dintre biomateriale, cele metalice reprezintă 70–80 % din necesarul pentru manufacturarea dispozitivelor medicale implantabile, iar dintre acestea, aliajele de titan sunt în prezent considerate ca fiind cele mai potrivite pentru asemenea aplicații. Acest fapt se datorează biocompatibilității lor excelente, rezistenței ridicate la coroziune, rezistenței mecanice ridicate, densității reduse și modulului elastic scăzut. Aliajele de titan nu prezintă nicio formă de toxicitate sau reacții alergice la contactul cu corpul uman dar prezintă o tendință puternică de oseointegrare, această caracteristică fiind un avantaj important pentru implanturile permanente cu interfață osoasă.

În corpul uman, materialele implantului pot fi supuse la coroziune, sarcini mecanice ridicate (prin încărcare multiaxială, solicitări la oboseală), dar și la frecare, care conduce la eliberarea în organism a unor produse de uzură ce pot leza țesuturile adiacente.

Pentru a corespunde cerințelor aplicațiilor clinice pentru care sunt destinate, implanturile - și, prin urmare, biomaterialele metalice din care sunt manufacturate - trebuie să îndeplinească un set de proprietăți biologice, mecanice și chimice. O parte dintre acestea pot fi obținute prin proiectarea unor compoziții potrivite pentru aliajele de Ti, utilizând pentru aliere elemente chimice cu biocompatibilitate ridicată (Nb, Zr, Ta) și efectuând sinteza acestor materiale cu echipamente performante, în condiții de lucru adecvate și la parametri optimali.

Proprietățile mecanice ale aliajelor de titan (rezistență la rupere, ductilitate, tenacitate, rezistență la oboseala și la propagarea fisurilor) și comportamentul lor la coroziune depind puternic de microstructura acestora; aceste proprietăți se îmbunătățesc pe măsură ce microstructura devine mai fină. O metodă importantă pentru ameliorarea microstructurii aliajelor este prelucrarea termo-mecanică, care reprezintă ansamblul operațiilor de modelare plastică și termică aplicate materialului inițial pentru a obține un material cu proprietăți îmbunătățite. În funcție de fazele inițiale constituente (alfa + beta, beta) și schemele de procesare (ansamblul procedeelelor de deformare și de tratamente termice, inclusiv valorile parametrilor de procesare și mediul de lucru) aplicate, microstructura unui aliaj de titan prezintă modificări importante la sfârșitul prelucrării sale. Aceste modificări structurale survin ca urmare a unor fenomene / mecanisme de transformare care au loc în diferite etape de prelucrare a aliajelor, la anumite valori ale parametrilor de procesare.

În acest context, ***cercetările din această teză de doctorat au vizat dezvoltarea cunoștințelor legate de modul în care deformarea plastică și tratamentele termice aplicate unor aliaje de titan destinate implanturilor osoase contribuie la îmbunătățirea proprietăților lor.***

Teza de doctorat este elaborată conform cerințelor Regulamentului privind organizarea și desfășurarea Studiilor Universitare de DOCTORAT în Școala Doctorală Știința și Ingineria Materialelor din Universitatea POLITEHNICA din București, în format articol.

1. Prezentarea tematicii tezei de doctorat, a conceptelor și a metodologiei de cercetare folosite

1.1 Aliaje de titan destinate fabricării implanturilor medicale. Fenomene și transformări specifice aliajelor de titan. Obținerea și procesarea termică și mecanică a aliajelor de titan

1.1.1 Aliaje metalice utilizate ca biomateriale

1.1.1.1 Considerații generale privind biomaterialele

Cercetările privind dispozitivele medicale duc la diversificarea, specializarea și la îmbunătățiri ale funcționalității lor pe măsură ce sunt perfecționate proprietățile biomaterialelor utilizate pentru obținerea acestor

dispozitive. Creșterea rapidă a cunoștințelor științifice în domeniul dispozitivelor medicale a ridicat nivelul proprietăților solicitate pentru biomateriale. În prezent, dezvoltarea biomaterialelor vizează înțelegerea mai profundă a relațiilor dintre material și țesut, pentru a se obține materiale care imită sistemele biologice (biomimetice), și necesită o cunoaștere largă a proprietăților materialelor pentru întreg ciclul de viață, precum și interacțiunile produselor medicale cu sistemele biologice [5]. Cerințele pentru biomateriale pot fi împărțite în trei categorii, care sunt prezentate în ordinea importanței lor: clinice, de fabricație, economice. Pentru dezvoltarea unui produs final acceptabil, trebuie avuți în vedere factori precum toxicologia, cerințele mecanice, manufacturabilitate, biocompatibilitatea, cerințe cu privire la morfele de etică. Dintre acești factori, cel mai mare impact asupra siguranței și eficienței biomaterialelor îl au biocompatibilitatea și toxicitatea acestora.

Din punct de vedere al materialelor componente, biomaterialele pot fi împărțite în trei categorii principale: i) sintetice (metale, polimeri, ceramică, compozite); ii) derivate din natură (de exemplu, derivat din plante, derivat din țesuturi); iii) biomaterialele semisintetice sau hibride [7].

1.1.1.2. Biomateriale metalice

a) Considerații generale privind biomaterialele metalice

Problemele degenerative și inflamatorii ale oaselor și articulațiilor afectează milioane de oameni. Bolile cronice ale sistemului osos sunt întâlnite la persoanele cu vârsta peste 50 de ani și necesită, în multe cazuri, intervenții chirurgicale pentru înlocuirea articulațiilor naturale degradate. Pe lângă acestea, fracturile osoase, osteoporoza, scolioza și numeroase alte boli musculo-scheletale trebuie vindecate prin utilizarea implanturilor permanente, temporare sau biodegradabile. Biomaterialele metalice sunt sisteme proiectate pentru a oferi suport intern țesuturilor biologice - prin substituirea sau repararea țesutului osos - și sunt utilizate în mare parte în înlocuiri ale articulațiilor, implanturi dentare, fixări ortopedice și stenturi [11, 4]. Materialele metalice reprezintă cea mai importantă clasă de biomateriale, constituind aproximativ 70 – 80 % dintre toate materialele utilizate pentru fabricarea implanturilor. În Figura nr. 1.1.3 sunt prezentate mai multe materiale metalice utilizate la fabricarea unor dispozitive medicale implantabile.

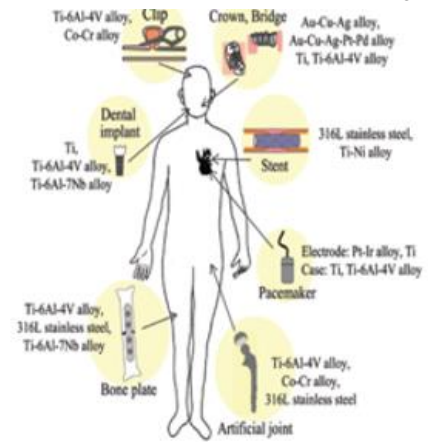


Figura nr. 1.1.3 – Dispozitive medicale și biomateriale metalice utilizate la fabricarea lor [12]

b) Caracteristici / proprietăți necesare pentru biomaterialele metalice

Multe dintre biomaterialele metalice sunt utilizate pentru manufacturarea implanturilor necesare vindecării diferitelor defecte cauzate de bolile degenerative și inflamatorii la nivelul oaselor și articulațiilor, a fracturilor osoase, a defectelor congenitale (scolioză) și a altor numeroase boli musculo-scheletice. Implanturile (suturi, plăci osoase, înlocuiri articulare, dispozitive de fixare a coloanei vertebrale etc.) și dispozitivele medicale (stimulatoare cardiace, inimi artificiale, tuburi de sânge etc.) sunt utilizate pentru a înlocui și / sau restabili funcția țesuturilor traumatizate ori degenerate sau a organelor, îmbunătățind astfel calitatea vieții pacienților. Totuși, implantarea reprezintă un potențial asalt asupra structurii chimice, fiziologice și mecanice a corpului uman.

Un biomaterial utilizat la fabricarea implanturilor trebuie să posede unele proprietăți importante care să permită utilizarea sa pe termen lung în interiorul corpului fără să apară fenomenul de respingere.

În Figura nr. 1.1.4 sunt prezentate schematic cerințele pentru implanturile ortopedice.

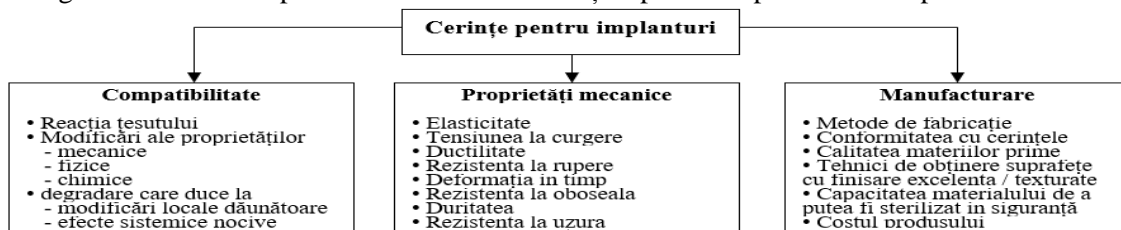


Figura nr. 1.1.4 - Cerințe pentru implanturile ortopedice

Până nu demult, lucrările de cercetare efectuate în domeniul biomaterialelor metalice s-au axat în principal pe *compatibilitatea biochimică*, cu o primă cerință principală referitoare la obținerea unei rezistențe superioare la coroziune [14]. În prezent, o cerință suplimentară pentru implanturi se referă la *biocompatibilitatea mecanică* a materialelor din care sunt manufacturate aceste dispozitive, fiind la fel de importantă ca și compatibilitatea

biochimică [14, 15], în principal pentru implanturile concepute pentru o durată lungă de viață. Biocompatibilitatea mecanică urmărește corelarea proprietăților mecanice ale biomaterialelor cu cele ale țesutului viu și se exprimă prin nivelul adecvat al modulului Young, precum și prin rezistența la rupere, ductilitatea, durata de viață la oboseală, proprietățile privind rezistența la uzură, funcționalitatea etc. Maximizarea acestor proprietăți este o mare provocare în cazul materialelor cristaline, deoarece rezistența la rupere și modulul lor elastic tind să crească sau să scadă simultan [14]. Modulul Young al materialelor metalice este, în general, mult mai mare decât cel al osului cortical uman, iar acest lucru provoacă atrofia osoasă din cauza efectului de ecranare la efort dintre implant și os [16]. Prin urmare, modulul Young al biomaterialelor metalice trebuie să fie cât mai apropiat de cel al osului.

c) Materiale metalice utilizate ca biomateriale

În general, metalele au fost utilizate pentru manufacturarea implanturilor portante, precum proteze de șold și genunchi și pentru fixarea fracturilor (știfturi, șuruburi și plăci) [3]. Spre deosebire de metalele pure (Au, Ta, etc.), utilizate ocazional în diferite aplicații, aliajele conferă dispozitivelor medicale, în special implanturilor, proprietățile mecanice necesare asigurării unui ciclu de viață lung. Trei grupe de materiale domină metalele biomedicale: oțelul inoxidabil, aliajul cobalt-crom-molibden și titanul și aliajele de titan. Există, de asemenea, o grupă de materiale utilizate pentru manufacturarea implanturilor biodegradabile (aliajele de Mg și cele de Zn).

Tabelul nr. 1.1.1 – Proprietăți mecanice ale biomaterialelor metalice în comparație cu osul cortical [17]

Material	Modulul lui Young, E (GPa)	Limita de curgere, s_y (MPa)	Rezistența la rupere, s_{UTS} (MPa)	Alungirea (%)
Oțel inoxidabil	200 - 205	170 - 690	540 - 1000	12 - 40
Aliaje Co-Cr	220 - 230	450 - 1500	655 - 1.900	5 - 30
Titanul (CP Ti)	100 - 115	170 - 480	240 - 550	15 - 24
Os cortical	10 - 20	-	100 - 300	1 - 2

Oțelul inoxidabil este denumirea generică pentru o serie de oțeluri diferite, utilizate - în principal datorită rezistenței lor la o gamă largă de agenți corozivi, disponibilității ușoare, costului redus, proprietăților excelente de manufacturare, biocompatibilității acceptabile și rezistenței mari - pentru o gamă largă de aplicații care ajută la vindecarea fracturilor, în componente pentru articulații și în stenturi vasculare. Cel mai utilizat material din aceasta grupă este oțelul inoxidabil austenitic [18].

Aliajele Co-Cr sunt folosite în special pentru realizarea articulațiilor artificiale datorită rezistenței ridicate la uzura și coroziune și a biocompatibilității acceptabile. Ca urmare a îngrijorărilor tot mai mari cu privire la eliberarea ionilor de Co (și Cr), alternativele bazate pe componente ceramice (Al_2O_3 , $Al_2O_3-ZrO_2$) cresc în popularitate și tind să înlocuiască acest material [3]. Aliajele CoCrMo [Cr (27 - 30 %), Mo (5 - 7 %), Ni (2,5 %)] sunt folosite în stomatologie și la realizarea articulațiilor artificiale, iar aliajele CoNiCrMo [Cr (19 - 21 %), Ni (33 - 37 %) și Mo (9 - 11 %)] sunt utilizate la fabricarea protezelor pentru articulațiile de șold sau genunchi.

Titanul și aliajele sale au avut cea mai rapidă creștere pe piața biomaterialelor metalice, fiind considerate cele mai potrivite biomateriale pentru implantare datorită biocompatibilității lor excelente, rezistenței mecanice și la coroziune ridicate, densității reduse și modulului elastic relativ scăzut. Titanul și aliajele sale sunt utilizate pentru fabricarea implanturilor ortopedice și sunt utilizate practic exclusiv pentru implanturile dentare endosoase, o aplicație care necesită implanturi cu caracteristici bune de rezistență la oboseală. Avantajul aliajelor pe bază de Ti se datorează în special rezistenței ridicate la coroziune *in vivo*, datorită stratul stabil de oxid pasiv (TiO_2) care se formează rapid pe suprafața implantului. Titanul și aliajele sale prezintă o tendință puternică de oseeintegrare, această caracteristică fiind un alt avantaj important pentru implanturile permanente cu interfață osoasă. Modulele elastice ale aliajelor de Ti au valori mult mai mici (și, implicit, mai apropiate de valorile osului uman) comparativ cu alte biomateriale metalice. Fig. nr. 1.1.5 prezintă modulele elastice pentru diferite aliaje de titan și, de asemenea, modulele elastice pentru aliajele Co-Cr, oțelul inoxidabil 316L și osul cortical.

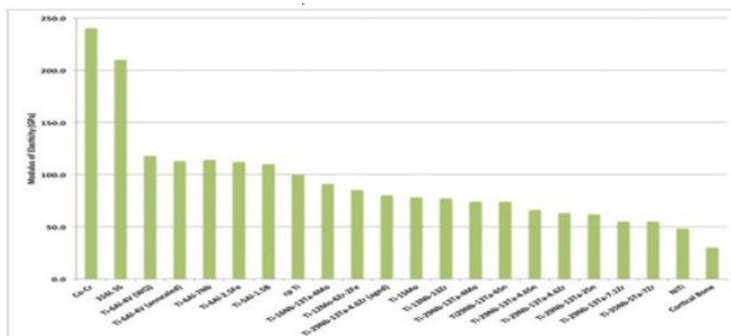


Fig. nr. 1.1.5 – Modulul de elasticitate E (GPa) pentru diferite materiale [21]

1.1.2 Titanul și aliajele de titan

1.1.2.1 Titanul

Titanul are o gamă largă de proprietăți fizice, în principal datorită alotropiei, atunci când se află în stare solidă. Structura cristalină a titanului este dată de temperatura și presiunea la care este supus și poate fi clasificată în trei faze: i) Ti α , faza de temperatură scăzută, cu o structură hexagonală compactă (hcp), care este stabilă sub 882 °C; ii) Ti β , faza de temperatură ridicată, cu o structură cubică centrată (cvc), care este stabilă de la 882 °C până la 1667 °C și iii) Ti ω - faza de înaltă presiune, care are o structură hexagonală. În Figura nr. I.1.6 sunt prezentate structurile de tip hcp și cvc care pot fi luate de titan.

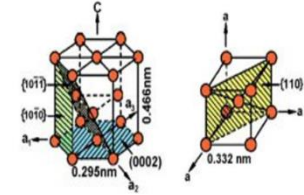


Fig. nr. I.1.6 – Structura cristalină a titanului:
 a) Ti α – structura hexagonală compactă; Ti β – structura cubică [31]

În titanul pur, tranziția din faza α în faza β se face prin transformare alotropică și are loc la încălzirea fazei α până la o temperatură numită temperatura β -transus (882 °C). Tranziția între fazele α și β este influențată de puritatea titanului. Adăugarea unor elemente în aliajele de Ti are un efect puternic asupra temperaturii de transformare. Dacă elementele cresc temperatura de transformare (stabilizează faza α), atunci acestea se numesc α -stabilizatori - Al, O, Ga, Y, N, Ge, C. Similar, dacă elementele scad temperatura de transformare (stabilizează faza β), atunci acestea se numesc β -stabilizatori. În funcție de efectul pe care îl au asupra fazei β , elementele β -stabilizatoare se împart în elemente care duc la o faza β stabilizată complet (elemente β -izomorfe) - Mo, Nb, Ta, W, V - și elemente care duc la o faza β parțial stabilizată (elemente β -eutectoide) - Cr, Mn, Fe, Si, H, Co. În unele aliaje de titan se regăsesc și elemente de aliere „neutre” (Zr, Sn, Hf), care au un impact nesemnificativ asupra temperaturii β -transus.

Datorită caracteristicilor sale, titanul este utilizat pe scară largă în mai multe industrii (aeronautică, biomedicală, chimică, nucleară, arhitectură, etc.).

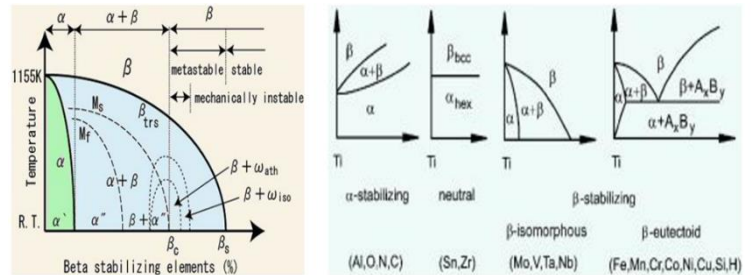


Fig. nr. I.1.7 – Efectul elementelor de aliere asupra temperaturii β -transus [31]

1.1.2.2 Aliaje de titan

Aliajele de Ti se pot clasifica, în funcție de fazele lor majoritare, în trei categorii principale: aliaje α ; $\alpha + \beta$; și β . Este posibil ca aliajele de tip α să conțină o cantitate mică de fază β și, reciproc, aliajele β să aibă diferite cantități de fază α . Din acest motiv, au fost introduse două subcategorii: aliaje aproape- α (care au o cantitate mică de faza β) și aliaje β -metastabile (care au o cantitate mică de faza α).

Aliajele de titan de tip α pot avea cantități mari de elemente de aliere substituționale, inclusiv Al și Sn, precum și elemente de aliere interstițiale, cum ar fi O, C și N dizolvate în structura cristalină hcp și, de asemenea, cantități mici de elemente care nu se dizolvă în matricea cristalină, cum ar fi Fe, V și Mo. Limita practică a cantității de elemente de stabilizare a fazei α care pot fi adăugate titanului este de aproximativ 9 %, după care, din cauza unei reacții de ordonare, aliajele tind să se fragilizeze. Exemple de aliaje α comune sunt Ti-5Al-2.5V (utilizat în aplicații criogenice) și Ti-6Al-2Sn-4Zr-2Mo (din care sunt manufacturate componente pentru turbine). Un dezavantaj major al aliajelor α -titan este dificultatea modelării lor prin deformare plastică la rece [33]. Aliajele aproape- α au fost dezvoltate pentru a putea fi procesate prin forjare, fiind destinate fabricării componentelor care funcționează în medii cu temperaturi mai ridicate, în condiții de uzură puternică, cum sunt compresoarele motoarelor cu turbină cu gaz pentru avioane. Aliajele aproape- α conțin până la 2 % elemente de stabilizare β .

Aliajele de titan $\alpha + \beta$ conțin o combinație de elemente α și β -stabilizatoare și prezintă o structură a grăunților compusă din faze α și β , având trei tipuri diferite de microstructuri - microstructură complet lamelară, bimodală și complet echiaxială -, iar fiecare tip de microstructura oferă proprietăți mecanice diferite. Compoziția aliajelor $\alpha + \beta$ și prelucrarea termică și mecanică a acestora determină distribuția și volumele relative ale celor două faze (α , respectiv β). Datorită faptului că prezintă proprietăți caracteristice atât fazei α cât și fazei β (duritate mare, comportament bun la oboseală și rezistență la coroziune) acest tip de aliaje sunt folosite într-o gamă largă de aplicații (industriile aeronautică, auto, chimică, în medicină etc.). Cel mai des utilizat aliaj este Ti-6Al-4V, folosit la confecționarea recipientelor presurizate, a palelor pentru turbine și a implanturilor medicale. Un alt aliaj

utilizat pe scară largă în diferite industrii este aliajul Ti-6Al-7Nb. Mai recent au fost dezvoltate noi aliaje $\alpha+\beta$ fără vanadiu: Ti5Al1.5Fe1.4Cr1.2Mo; Ti15Mo2.8Nb3Al; Ti15Sn4Nb2Ta0.2Pd0.2O; Ti20Nb; Ti5Al3Mo4Zr [34].

Aliajele de titan β sunt aliaje foarte înalte aliate cu cantități mari de elemente β -stabilizatoare precum molibden, niobiu sau tantal. Aliajele cu fază β pot fi subdivizate în aliaje aproape- β , aliaje β -metastabile și aliaje β stabile. O parte din categoria sunt aliajele de Ti $\alpha + \beta$ cu matrice β (sau bogate în faza β), care pot fi incluse în clasificarea largă a aliajelor cu fază β , deși pot fi clasificate și ca aliaje de Ti cu dublă fază $\alpha + \beta$. Aliajele cu fază β -metastabile constau în principal din faza β cvc dar, în funcție de compoziție și procesarea termică și mecanică, pot conține, de asemenea, fracțiuni cu volum mic de faze martensitice sau faza ω atermică. În general, aliajele de Ti β -metastabile sunt proiectate și tratate termic astfel încât să păstreze aproape 100 % din volumul de faza β cvc când sunt răcite de la domeniul monofazic β la temperatura camerei. Acest lucru se realizează prin alierea cu cantități suficiente de elemente de stabilizare a fazei β , pentru a suprima formarea în timpul răcirii a fazei martensitice hcp α' , a fazei martensitice ortorombice α'' și a fazei de echilibru hcp α .

Comparativ cu aliajele de tip α , aliajele β sunt mai ușor de deformat, inclusiv la rece (datorită structurii cubice cu volum centrat), și prezintă o difuzie mai bună a elementelor în timpul procesării. În plus, dintre aliajele de titan, aliajele de tip β au cea mai mare duritate și rezistență la fracturare.

Datorită combinației lor unice de proprietăți (rezistență mecanică ridicată, tratabilitate termică excelentă, un grad ridicat de durificare, o prelucrare remarcabilă la cald și la rece, proprietăți care pot fi îmbunătățite substanțial prin procesări mecanice și tratamente termice [35]), cum ar fi durificarea prin îmbătrânire, aliajele de titan tip β sunt foarte atractive pentru mai multe aplicații din diverse domenii. Aliajele de titan β -metastabile / stabile pot avea un modul elastic scăzut, apropiat de cel al osului uman, și un grad ridicat de rezistență în fluidele biologice, fiind deosebit de potrivite pentru aplicații biomedicale. O nouă generație de aliaje β -Ti cu modul de elasticitate redus (în intervalul 70 - 90 GPa), care nu conțin Ni, V și Al, au fost realizate cu elemente β -stabilizatoare și biocompatibile precum Nb, Ta, Zr și Mo (aliaje de tip super β Ti13Nb13Zr și Ti15Mo de tip β). Două aliaje de tip β - Ti13Nb13Zr și Ti12Mo6Zr2Fe (TMZF) - au fost dezvoltate la începutul anilor 1990 și au fost utilizate pentru fabricarea protezelor de șold. În ultimul deceniu, aliajele precum Ti29Nb13Ta4.6Zr și Ti35Nb7Zr5Ta au avut parte de o atenție crescândă datorită modulului lor elastic mic (65, respectiv 55 GPa).

1.1.3 Particularități ale fenomenelor și transformărilor care au loc în aliajele de titan

1.1.3.1 Fenomene/mecanisme privind deformarea plastică la rece în aliajele de titan β metastabile

Materialele metalice supuse unor solicitări exterioare se deformează mai întâi elastic (când deformarea dispare odată cu dispariția solicitărilor exterioare), apoi plastic (când forțele aplicate depășesc limita de elasticitate, iar deformarea persistă după dispariția solicitărilor exterioare) și în final se rup, când solicitările trec de anumite valori critice.

Mecanismele deformării plastice la rece a monocristalelor (la temperaturi situate sub pragul de recristalizare) sunt: deformare prin alunecare, deformare prin maclare și deformare printr-un mecanism mixt.

Alunecarea, care reprezintă mecanismul principal al deformării plastice, fiind mecanismul deformațiilor mari, constă în deplasarea unor pachete de atomi în lungul unor plane cristalografice.

Maclarea reprezintă mecanismul secundar al deformării plastice, fiind mecanismul deformațiilor mici, și este caracteristic materialelor cu plane de alunecare puține. Maclarea constă în deplasarea colectivă și coordonată a atomilor unei zone din cristal în lungul unor plane cristalografice (plane de maclare) rezultând două sau mai multe părți cu rețele cristaline simetrice față de planul de maclare.

Deformarea plastică a monocristalelor prin mecanism mixt începe prin alunecare, până la epuizarea planelor de alunecare, și continuă prin maclare, când o parte din planele cristalografice se rotește devenind favorabile alunecării. Atunci când se produce o alunecare intensă, planele cristalografice tind să se rotească devenind paralele sau perpendiculare pe direcția solicitării, ceea ce conduce la oprirea deformării prin alunecare. Aceste rotații sunt compensate în unele zone din cristal, denumite benzi de alunecare secundară, de așa numitele rotații Taylor. Prin urmare, deformarea plastică a unui cristal se produce printr-un mecanism complex, care implică atât alunecare, ca mecanism preponderent, cât și maclare și rotații Taylor [43].

Deformarea materialelor policristaline - care sunt alcătuite dintr-un număr mare de cristale cu orientări diferite ale planelor de alunecare din rețea -, are loc după același mecanism ca și în cazul celor monocristaline,

dar mai dificil și nu simultan în toate cristalele, deoarece este condiționată de limitele dintre grăunții cristalini (care îngreunează deformarea prin alunecare) și de procesele care au loc în cristalele vecine.

Deformarea plastică a metalelor se realizează preponderent prin forfecare, când plane de rețele din material alunecă unul peste altul, permițând modificarea formei macroscopice fără a afecta major ordonarea și aranjamentul atomilor în cadrul structurii. Deformarea plastică a metalelor depinde de generarea și mișcarea ulterioară a dislocațiilor și începe atunci când efortul asupra dislocațiilor atinge un nivel critic [44].

Tensiunea de forfecare poate fi obținută și printr-un mecanism de plasticitate indusă prin maclare (TWIP), care este un mecanism foarte diferit de mișcarea dislocațiilor. Întrucât poate să apară în materiale supuse atât unor tensiuni de compresiune cât și de tracțiune, în lungul axei solicitării, pentru a măsura mai bine performanța aliajului, este necesar să se anticipeze activarea cu succes a sistemului de macle predominant. Maclarea în aliajele de titan se realizează prin deformare mecanică sau prin recoacere în urma deformării plastice.

Aliajele de Ti β pot suferi transformatori structurale atât prin alunecări ale dislocațiilor cât și prin mecanismul de plasticitate indusă prin maclare. Conținutul de elemente β stabilizatoare poate influența mecanismul de deformare dominant; astfel în aliajele β stabile, mecanismul dominant este dat de alunecarea dislocațiilor, iar în aliajele β metastabile mecanismul dominant este TWIP [48, 49].

1.1.3.2 Fenomene / mecanisme privind transformările de faza în aliajele de titan β metastabile

Proprietățile aliajelor de titan sunt determinate în primul rând de morfologie, volumul fracțiilor și proprietățile specifice ale fazelor conținute. Prin urmare, modificarea prin transformare de faza a volumului fracțiilor dintr-un aliaj de titan conduce la modificarea proprietăților sale.

O transformare de fază într-un material metalic are loc atunci când una sau mai multe dintre fazele sale își schimbă structura cristalină. Transformările de fază în stare solidă pot fi împărțite în: i) transformări cu difuzie, care necesită mișcarea atomilor din rețeaua inițială la locația finală prin salturi difuze, aleatorii, pe distanțe de ordinul distanțelor atomice (sau mai mari); ii) transformări cu deplasare (care includ transformările martensitice), la care mișcarea atomilor poate fi realizată printr-o distorsiune omogenă, amestecarea planurilor de rețea, unde statice de deplasare sau o combinație a acestora [50].

Transformarea martensitică se caracterizează fenomenologic prin atribuirea mai multor temperaturi. Cele mai comune dintre acestea sunt: M_s , temperatura la care martensita începe să se formeze în timpul călirii; M_f , temperatura la care transformarea este finalizată. La temperatura M_s , pornirea reacției martensitice depinde de modulul de forfecare al aliajului la temperatura de transformare, de mărimea forfecării omogene asociate transformării și de magnitudinea forfecării neomogene. *Forța motrice chimică necesară pentru reacția martensitică la temperatura M_s poate fi complementată prin aplicarea unei tensiuni și sau deformări plastice externe, conducând la formarea de martensită asistată de stres, indusă de stres sau indusă prin deformare (TRIP) [50].*

Rezistența și ductilitatea aliajelor de titan β sunt dependente de microstructura lor. Rezistența la rupere a acestor aliaje poate fi îmbunătățită prin micșorarea dimensiunii grăunților și prin precipitarea în grăunții de faza β a unei cantități mici de faza α'' , care să constituie o barieră la propagarea alunecărilor. Cantitatea de fază α'' transformată trebuie însă controlată și limitată pentru a nu afecta ductilitatea aliajelor de titan.

Mecanismele elementare precum TRIP și TWIP în aliajele β metastabile au fost cercetate mai ales prin prisma compoziției lor chimice și a abordărilor privind durificarea acestora (mecanisme de precipitare). Mecanismele fizice care conduc la obținerea proprietăților mecanice în aceste aliaje nu sunt însă pe deplin elucidate, fapt care justifică necesitatea continuării cercetărilor pentru lămurirea acestor aspecte.

1.1.4 Sinteza aliajelor de titan

1.1.4.1 Metode de sinteză a aliajelor de titan

a) Sinteza aliajelor de titan în cuptoare de topire este cea mai simplă metodă de sinteză a aliajelor de titan care, prin topirea completă a elementelor constitutive, asigură omogenitatea compoziției lingourilor. Aliajul rezultat poate fi turnat direct în forma dorită (aproape de forma finită), sau în lingouri care apoi pot fi procesate termic și mecanic, în funcție de necesități. Dezavantajul major al acestei metode este dat de costurile de producție mari și de costurile cu achiziția echipamentelor de sinteză, care trebuie să poată ridica temperatura de lucru până la valori care să asigure topirea tuturor elementelor componente și să asigure un vid înalt sau o atmosfera inertă pentru a împiedica reactivitatea ridicată la cald cu gazele a titanului și a unora dintre elementele sale de aliere.

b) Obținerea aliajelor de titan prin metalurgia pulberilor. *Metalurgia pulberilor* (MP) este o metodă de sinteză ieftină, simplă și versatilă, temperaturile de sinterizare fiind mult mai mici decât punctele de topire ale elementelor constitutive. Prin MP pot fi obținute piese cu forme și dimensiuni foarte apropiate de cele finale, reducându-se astfel costurile cu prelucrarea acestora. Un avantaj al metodelor de MP sunt numeroasele opțiuni pentru producerea de probe poroase (în mod curent, se pot obține porozități de la 5 % la 37 %), realizabile prin controlul atent al morfologiei pulberii și al gradului de compactare. Însă, datorită inter-conectivității slabe inter-particule, piesele metalice sinterizate cu porozități mari tind să prezinte proprietăți mecanice slabe, sunt lipsite de rezistență, fiind fragile și predispuse la propagarea fisurilor la oboseală chiar și la tensiuni reduse [52].

Manufacturarea aditivă (MA), este o metodă utilizată în prezent într-o gamă largă de domenii. În domeniile medical, manufacturarea aditivă vizează să răspundă nevoilor anatomice personalizate (individuale) ale pacienților și să dezvolte ingineria țesuturilor și a organelor prin imprimarea celulelor și a arhitecturilor complexe (scaffolds) din mai multe materiale pentru a se obține regenerarea țesutului. Pentru obținerea unui model care conține suprafețele anatomice ale pacientului, MA utilizează proiectarea și modelarea asistată de computer (pentru a prelucra datele imaginilor 3D ale structurii anatomice obținute de la pacient folosind un computer tomograf). Modelul este apoi utilizat pentru a genera date pentru prototiparea rapidă a implantului cu precizie dimensională ridicată și structuri complexe asemănătoare cu cele ale țesuturilor și organelor.

c) Metode de formare prin pulverizare. Formarea prin pulverizare implică obținerea formei dorite prin depunerea succesivă prin pulverizare unei pulberi sau a unei ceți topite (rezultată prin volatilizarea unei ținte).

1.1.4.2 Sinteza aliajelor de titan prin topire în cuptor

a) Influența elementelor de aliere în procesul de sinteză prin topire a aliajelor de Ti

Greutatea specifică. Elementele de aliere ale aliajelor au, în general, greutatea specifică mult diferite de cea a Ti, metalul de bază. Din punct de vedere al procesului de obținere a aliajului, diferențele dintre greutățile specifice ale elementelor constitutive impune în timpul procesului de elaborare o agitare foarte bună a șarjei, pentru a se obține o compoziție chimică omogenă în toată masa acestuia și pentru a se evita formarea de segregări.

Temperatura de topire și temperatura de fierbere. Temperaturile de topire și de trecere în stare de vapori a elementelor din compoziția unui aliaj pot prezenta diferențe semnificative. În procesul de elaborare este necesar ca temperatura din cuptorul de topire să poată asigura topirea tuturor elementelor, dar nu trebuie să fie depășită temperatura de fierbere a vreunui element. În caz contrar, pentru elaborarea șarjei trebuie luate în considerare corecții la calculul cantităților de materiale.

Reactivitatea reciprocă a metalelor. Diagramele de faze binare arată că metalele din compoziția aliajelor au de cele mai multe ori reactivitate reciprocă. Pentru obținerea unei structuri stabile și omogene a aliajului este necesară topirea șarjei în regim controlat de creștere a temperaturii, pentru înglobarea tuturor metalelor în topitura astfel încât să nu rămână incluziuni de metal netopit, iar pentru realizarea structurii cu granulație fină este necesară, pe lângă omogenizarea cu amestecare intensivă, și o răcire rapidă, care să evite creșterea grăunților.

Reactivitatea față de gaze. La încălzire, titanul și aliajele sale interacționează cu gazele din atmosferă rezultând combinații chimice depuse superficial sau dizolvate, efectul obținut fiind acela de durificare a materialului metalic. Viteza de oxidare se intensifică concomitent cu creșterea temperaturii, iar după apariția peliculei de oxid, se formează și un strat bogat în gazul dizolvat.

Având în vedere cele de mai sus, la sinteza aliajelor de Ti este necesar să se aibă în vedere următoarele aspecte care vor influența major calitatea aliajului obținut: i) elaborarea aliajului în incintă închisă, în vid sau atmosferă inertă controlată; ii) reactivitatea puternică a principalelor elemente din compoziția aliajului față de gaze - oxigen, azot, hidrogen - necesită evitarea impurificării cu gaze a metalului atât în timpul procesului de elaborare, cât și în timpul procesării ulterioare; iii) utilizarea unor metale de puritate cât mai avansată, controlul și menținerea în limite precis stabilite a elementelor impurificatoare. Toate acestea impun ca *metoda de elaborare a aliajelor de titan să fie topirea în vid înaintat* ($10^{-3} - 10^{-4}$ torr) sau în atmosferă controlată inertă, intru-un agregat care să asigure topirea completă a metalelor, omogenitatea aliajului și un nivel scăzut al impurităților, în special al celor gazoase.

b) Influența procedurii de topire asupra aliajelor cu baza titan

La stabilirea procedurii de topire adecvat elaborării unui aliaj de titan se au în vedere următoarele aspecte, care impun anumite cerințe pentru procedeul de elaborare: i) aliajele conțin de obicei elemente cu o gamă largă de temperaturi de topire, ceea ce influențează alegerea procedurii de sinteză, care trebuie să asigure topirea tuturor elementelor din compoziția aliajului; ii) controlul și creșterea treptată a temperaturii până la topirea tuturor elementelor constitutive; iii) omogenizarea foarte bună a băii topite; iv) răcirea rapidă a metalului turnat.

Principalele procedee de elaborare ale aliajelor pe baza de titan, fiecare dintre ele prezintă avantaje și dezavantaje, sunt: topirea în cuptor cu fascicul de electroni; topirea în cuptor cu arc în vid și electrod consumabil; topirea în cuptor cu rezistență de grafit; topirea în inducție în cuptor cu creuzet rece.

• *Topirea în cuptor cu creuzet rece în levitație magnetică (CCLM)* este o metodă curată de topire, fără contaminarea materialului topit, care se poate utiliza la topirea metalelor cu puncte foarte diferite de topire și a metalelor reactive. Procedeul permite obținerea, cu o viteză foarte mare, de aliaje omogene, datorită unui efect puternic de agitare a topiturii, care pot fi turnate direct în forma dorită. Topirea și turnare materialului se poate realiza în atmosferă de vid sau gaz inert. Temperatura care poate fi atinsă în cuptorul cu creuzet rece depinde de caracteristicile fizice ale materialului: rezistivitatea electrică; viscozitatea; greutatea specifică; omogenitatea. Presiunea de lucru are limita 3×10^{-8} mbar.

1.1.5 Procesarea aliajelor de titan

1.1.5.1 Considerații generale privind procesarea materialelor metalice

Proprietățile mecanice ale aliajelor (rezistență la rupere, ductilitate, tenacitate, rezistență la oboseală și la propagarea fisurilor) și comportamentul lor la coroziune depind puternic de microstructura acestora.

O metodă importantă pentru îmbunătățirea microstructurii aliajelor și, implicit, a proprietăților lor este prelucrarea termică și mecanică, care reprezintă ansamblul operațiilor de modelare plastică și termică aplicate materialului inițial pentru a obține un material cu proprietăți îmbunătățite. *Aceasta prelucrare nu are același efect pentru toate aliajele de titan; din acest motiv, pentru a obține un produs final cu proprietăți mecanice corespunzătoare este necesară adaptarea schemei de tratament termic și deformare mecanică pentru fiecare aliaj în parte, cunoscând bine relația dintre microstructură și proprietățile sale.*

La *procesarea mecanică*, caracteristica cea mai importantă este *deformabilitatea* materialului care constă în capacitatea sa de a susține o deformare plastică avansată fără a suferi probleme de integritate și este rezultatul combinației dintre proprietățile sale de plasticitate și rezistență la deformare.

O plasticitate bună a aliajelor poate fi obținută respectând următoarele cerințe: i) sinteza unor materiale metalice cu o compoziție chimică potrivită (fără elemente care să le scadă plasticitatea), cu o structură uniformă în ceea ce privește dimensiunea și forma grăunților, cu omogenitate chimică și cu o distribuție relativ uniformă a impurităților în volumul lor (proprietățile plastice pot fi îmbunătățite printr-un tratament termic de omogenizare); ii) prelucrare în condiții optime de temperatură și viteză de deformare (dacă plasticitatea la temperatura camerei este suficient de mare, deformarea plastică a aliajelor trebuie făcută prin prelucrare la rece, altfel, deformarea plastică se realizează la cald; decizia privind prelucrarea aliajelor la rece sau la cald, trebuie să ia în considerare și alți factori cum ar fi structura, tipul și numărul fazelor constitutive etc.); iii) utilizarea unei atmosfere adecvate în agregatele de tratament termic (tratamentul termic trebuie să fie efectuat într-o atmosferă care să evite impurificarea cu gaze a metalului); iv) utilizarea unor metode de procesare care să maximizeze uniformitatea deformării; v) prelucrarea într-o stare de tensiuni care să crească cât mai mult indicii de plasticitate.

În funcție de aplicația luată în considerare pentru materialul metalic și de structura de fază a aliajului, după deformarea plastică pot fi efectuate tratamente termice pentru a îmbunătăți proprietățile mecanice și structurale finale ale aliajului. *Tratamentul termic* este procesul metalurgic de bază prin care se poate realiza optimizarea durității, rezistenței la rupere și rezistenței la oboseală a aliajelor.

Dimensiunea, volumul fracției, morfologia și distribuția spațială a precipitatelor α formate în timpul procesării termice și mecanice a aliajelor de titan au o influență esențială asupra proprietăților mecanice ale produsului final. Dimensiunea grăunților este considerată un parametru microstructural central pentru controlul proprietăților fizice, chimice, mecanice și biochimice ale materialelor policristaline. Prin urmare, pentru a obține proprietățile funcționale dorite, controlul mărimii grăunțului este unul dintre cei mai importanți factori care trebuie

luați în considerare. Pentru obținerea unor performanțe sporite ale materialelor, au fost introduse tehnici pentru fabricarea structurilor cu granulație ultra-fină (UFG) prin tehnici de deformare plastică severă (SPD) [57]. SPD este un proces de deformare a metalelor utilizat în general pentru a obține deformări plastice foarte mari într-un metal, astfel încât să creeze dimensiuni de grăunți ultra-fini. Rezistența materialelor crește în valoare pe măsură ce mărimea grăuntelui devine tot mai fină. Granulația ultra-fina permite, de asemenea, deformarea super-plastică a aliajelor la temperaturi moderate și la rate mari de deformare. Motivația utilizării unui proces SPD este aceea de a produce piese ușoare, de înaltă rezistență.

1.1.5.2 Procedee „clasice” de procesare mecanică a aliajelor de titan

Prelucrarea prin deformare plastică a corpurilor metalice implică schimbarea formei și dimensiunilor acestora (fără a le afecta integritatea) având ca efect modificarea structurii și, implicit, a proprietăților acestora. Există mai multe procese de deformare plastică clasice a aliajelor de titan, cele mai importante fiind: laminarea, forjarea, extruziunea, tragerea și trefilarea.

a) *Forjarea* este procedeul de deformare plastică a unui material prin acțiunea unor forțe de comprimare (statică, pentru prese, sau dinamică, pentru ciocane) între două suprafețe ale echipamentului de prelucrare. Forjarea poate să fie simplă (când se utilizează scule plane) sau în matriță (când sunt folosite scule care au cavități cu aceeași configurație cu cea a piesei dorite). În cazul forjării și matrițării titanului și aliajelor sale este necesară aplicarea de grade de deformare unitare mari, dar cu grade de reducere totale mici, astfel încât procesul de recristalizare să poată fi ținut sub control. *Limita superioară* a intervalului optim de temperatură pentru deformarea prin forjare se va ridica cu 20...100 °C, în funcție de tipul de aliaj. Pentru toate tipurile de aliaje, *limita inferioară* a temperaturii de deformare la cald nu trebuie să fie sub 700 °C. În majoritatea cazurilor, această temperatură variază între 800 și 850 °C [58]. Intervalele de temperatură pentru principalele aliaje din titan la forjarea β , respectiv la forjarea $\alpha+\beta$ sunt prezentate în Tabelul nr. 1.1.6.

Tabelul nr. 1.1.6 - Temperaturile de început și sfârșit de forjare

Aliaj	Forjare beta		Forjare alfa+beta	
	T început forjare, °C	T sfârșit forjare, °C	T început forjare, °C	T sfârșit forjare, °C
Titan comercial pur Grad 1-4	980	815	815	760
Ti5Al2,5Sn	1150	955	1065	950
Ti8Al1Mo1V	1175	1010	1040	920
Ti8Mn	980	815	900	705
Ti6Al4V	1150	925	955	850
Ti7Al4Mo	1175	955	1010	860

Scopul forjării β este reducerea secțiunii transversale a semifabricatelor, dar și distrugerea structurii grosiere de turnare a lingourilor și transformarea acesteia într-o structură nouă (de deformare), mult mai fină, cu proprietăți îmbunătățite. Forjarea $\alpha+\beta$ este cea la finalul căreia trebuie obținute proprietățile mecanice și microstructura impuse pentru semifabricat. Proprietățile mecanice rezultate după forjare pot fi îmbunătățite printr-un tratament termic adecvat, prin care structura obținută la forjare se va transforma într-o structură nouă, care trebuie să asigure izotropia proprietăților mecanice precum și valorile vizate pentru aceste proprietăți.

b) *Laminarea* este procedeul de deformare plastică cel mai des răspândit, în care un material este trecut printre două piese care se rotesc. Materialul este antrenat prin frecare în spațiul dintre cilindrii, care poartă numele de zonă sau focar de deformare. Laminarea poate să fie longitudinală, când piesele sunt cilindrii care se rotesc în sensuri opuse, sau transversală / transversal-elicoidală, la care piesele sunt în formă tronconică, bitronconică sau de disc și se rotesc în același sens. Prin laminare se reduce dimensiunea materialului în direcția acționării forței, respectiv cresc dimensiunile lui în celelalte două direcții. Astfel, laminarea este utilizată mai ales pentru obținerea de piese lungi cu secțiune constantă, dar și pentru obținerea unor produse finite complicate. Piesele obținute prin acest procedeu au o structură cu cristale fine, cu proprietăți mecanice superioare celor turnate.

c) *Extruziunea* este procedeul în care, folosind o forță de comprimare, materialul este trecut printr-un orificiu al unei matrițe, deformarea realizându-se în interiorul cristalelor, prin alunecare și maclare. Poate asigura reduceri ale ariei semifabricatului până la 90 % și chiar mai mult, într-o singură operație.

d) *Tragerea și trefilarea* sunt procedee care constă în trecerea materialului supus prelucrării prin orificiul calibrat al unei matrițe (în cazul tragerii) sau filiere (în cazul trefilării) prin folosirea unei forțe de tracțiune. Secțiunea materialului este micșorată treptat în cadrul procesului.

1.1.5.3 Procedee de Deformare Plastica Severa a aliajelor de titan

Granulația cu structură ultra-fină / nanometrică nu poate fi obținută prin procesele de deformare plastică obișnuite, motiv pentru care au fost dezvoltate tehnici noi, de deformare plastică severă (Severe Plastic Deformation – SPD). Atunci când se utilizează procese de deformare obișnuite a metalelor, de exemplu laminarea, deformația plastică obținută este mai mică de 2,0; dacă materialul se laminează de mai multe ori, deformația plastică poate fi mai mare de 2,0.

Utilizarea SPD pentru prelucrarea aliajelor de titan cu proprietăți îmbunătățite a cunoscut o dezvoltare majoră, pe măsură ce a fost dovedită capacitatea acestor tehnici de a îmbunătăți structura ultra-fină / nano a grăunților și proprietățile acestora, cum ar fi rezistența la rupere, deformarea indusă, duritatea, uzura, rezistența la coroziune și biocompatibilitatea. Produsele deformate prin SPD au o umecabilitate mai mare și o energie de suprafață mai mare. Atașarea și proliferarea celulelor fibroblaste și osteoblaste sunt îmbunătățite pe nanostructuri datorită bioactivității lor mai mari care induce precipitarea apatitei și provoacă o adsorbție mai mare a proteinelor adezive [62]. Prin urmare, unul dintre domeniile cele mai potrivite pentru utilizarea materialelor cu granulație ultra-fină este cel al dispozitivelor medicale precum implanturile osoase.

Nanostructurarea materialelor metalice crește rezistența mecanică a materialului, inclusiv rezistența la oboseală, datorită durificării și rafinării microstructurii, având și un efect pozitiv asupra comportamentului la coroziune. Având proprietăți mecanice superioare, un implant permanent fabricat din aliaj de Ti nanostructurat poate fi semnificativ mai mic, cu o geometrie îmbunătățită și, prin urmare, mai puțin dăunător pentru pacient [64]. Mai mult, modificările de suprafață ale nanomaterialelor nanostructurate oferă posibilitatea dezvoltării și proiectării dispozitivelor medicale implantabile care funcționează mai bine și oferă funcționalități îmbunătățite în comparație cu produsele omoloage lor care sunt fabricate din materiale comune cu granulație grosieră [64]. Tabelul 1.1.8 prezintă proprietățile mecanice îmbunătățite ale Ti comercial pur (CP Ti) după nanostructurare. Rezistența mecanică a titanului nanostructurat este aproape dublă în comparație cu CP Ti. Creșterea rezistenței a fost realizată în condițiile în care alungirea totală până la rupere este peste limita de 10 %.

Tab. nr. 1.1.8– *Proprietățile mecanice pentru Ti =G4 grosier și nanostructurat și pentru aliajul recopt Ti-6Al-4V ELI [64]*

Nr. crt.	Procesare	UTS (MPa)	YS (MPa)	Alungirea (%)	Rezistența la oboseala la 10 ⁶ cicluri
1	Ti grad 4 cu structura grosieră	700	530	25	340
2	Ti grad 4 nanostructurat	1240	1200	12	620
3	Ti-6Al-4V recopt	940	840	16	530

Au fost dezvoltate mai multe tehnici SPD (aproximativ 120 de metode, ceea ce arată potențialul uriaș al acestui tip de procesare pentru industrializare), cele mai importante fiind: i) High pressure torsion (HPT); ii) Equal channel angular pressing (ECAP); iii) Accumulative roll bonding (ARB). Alte tehnici de procesare SPD importante sunt: i) Multi-pass Rolling (MPR); ii) Reciprocating extrusion-compression (REC); iii) Cyclic close die forging (CCDF); iv) Repetitive corrugation and straightening (RCS); v) Multi-axial Forging (MAF); vi) Twist Extrusion (TE); vii) Straightening and Repetitive Corrugation (SRC); viii) Asymmetric Rolling (AR).

1.1.6 procedee de tratament termic aplicate aliajelor de titan

Prin tratament termic se înțelege ansamblul operațiilor tehnologice de încălzire, menținere și răcire la anumite temperaturi, cu anumite viteze de încălzire și răcire, la care este supus un material, scopul acestor operații fiind modificarea proprietăților tehnologice și de exploatare ale materialului metalic prin modificarea structurii sale.

Principalele etape ale acestui tip de proces sunt: i) încălzirea; ii) menținerea, când se egalizează temperatura în materialul tratat și se finalizează procesele de transformare structurală; iii) răcirea (Figura 1.1.49 (a)).

Parametrii de proces pentru cele trei etape ale tratamentului termic sunt: i) temperatura finală și viteza cu care crește temperatura pentru încălzirea materialului; ii) temperatura și durata de menținere la temperatură constantă a materialului; iii) temperatura inițială pentru etapa de răcire și durata procesului de răcire.

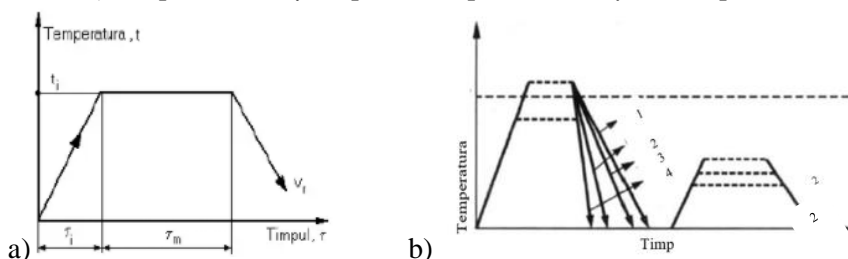


Figura nr. 1.1.49 – Schema de principiu pentru un tratament termic: a) simplu; b) în doua etape (1 – răcire în cuptor; 2 – răcire în aer; 3 – răcire în ulei; 4 – răcire în apă)

După scopul urmărit și locul pe care îl ocupă în procesul de fabricație, tratamentele termice pot fi: i) preliminare, când se aplica lingourilor, pieselor turnate sau forjate, pieselor sudate etc. pentru a le corecta unele defecte sau pentru a le pregăti pentru prelucrări ulterioare și constă în diferite tipuri de recoacere; ii) finale, care se aplica materialului după ce acesta a fost prelucrat mecanic și constă în principal în călire și revenire.

Tratamentul termic al aliajelor de titan poate conduce la obținerea simultană a unei rezistențe ridicate și a unei plasticități bune. Aliajele de titan sunt tratate termic pentru a obține: i) o combinație optimă de ductilitate, prelucrabilitate, stabilitate dimensională și stabilitate structurală; ii) reducerea tensiunilor reziduale dezvoltate în timpul prelucrării; iii) îmbunătățirea unor proprietăți speciale. Combinații ale diferitelor procese de tratament termic sunt folosite pentru optimizarea proprietăților materialelor (rezistența la fracturare, rezistența la oboseală, rezistența la fluaj la temperaturi ridicate, rezistența la atacul chimic preferențial), pregătirea aliajelor pentru deformări plastice (forjare, laminare, etc.) sau pentru alte operațiuni ulterioare de formare și prelucrare.

Temperatura β -transus joacă un rol esențial în ceea ce privește tratamentele termice, fiind parametrul cu care pot fi determinate transformările de fază. Răspunsul aliajelor de titan la tratamentul termic depinde atât de compoziția lor cât și de efectul tratamentului termic asupra echilibrului fazelor alfa-beta. *Din cauza diferențelor de compoziție și microstructură, dar și datorită faptului că aliajele sunt destinate pentru a fi utilizate în aplicații diverse, care necesită seturi de proprietăți specifice, nu toate tratamentele termice sunt aplicabile aliajelor de Ti.*

În continuare sunt prezentate principalele tipuri de tratamente termice aplicate aliajelor de titan.

a) Tratamentul de detensionare se aplică probelor care conțin tensiuni reziduale datorate răcirii sau deformației plastice neuniforme (după forjarea la cald neuniformă sau prelucrarea prin deformarea la rece, după prelucrarea asimetrică a plăcilor sau a pieselor forjate și după sudarea și răcirea pieselor turnate) și se realizează încălzind lent probele până la o temperatură sub zona de transformare β -transus, menținerea la această temperatură urmată de o răcire lentă, de regulă în cuptorul în care au fost încălzite. Durata de menținere trebuie să fie suficient de mare pentru a asigura dispariția tensiunilor fără a produce însă o cantitate nedorită de precipitate, îmbătrânire pentru aliajele $\alpha+\beta$ sau β , sau o recrystalizare nedorită a aliajelor monofazice. Tensiunile reziduale descresc progresiv în funcție de temperatura și timpul de menținere. Detensionarea efectuată asupra aliajelor de titan nu le afectează negativ rezistența mecanică sau ductilitatea.

b) Recoacerea constă în încălzirea materialului metalic până la o temperatură ridicată urmată de o menținere suficient de îndelungată la această temperatură și de o răcire lentă, pentru a produce o microstructură rafinată. Pentru aliajele de titan, tratamentele comune de recoacere sunt: i) recoacerea incompletă; ii) recoacerea duplex; iii) recoacerea de recrystalizare; iv) recoacerea beta [82].

Recoacerea incompletă este un tratament de uz general aplicabil tuturor produselor laminate. Valoarea temperaturii de recoacere influențează dimensiunea grăunților și orientarea lor. Recoacerea îmbunătățește rezistența la rupere, limita de curgere și alungirea totală a aliajelor de Ti.

Recoacerea duplex modifică forma, dimensiunile și distribuțiile fazelor aliajelor pentru care sunt necesare o rezistență îmbunătățită la fluaj sau la rupere. În recoacerea duplex, prima recoacere poate fi în apropierea temperaturii β -transus pentru a globuliza faza α deformată și pentru a minimiza fracția sa de volum. După răcirea în aer, structura nu este suficient de stabilă, așa că este necesară a doua recoacere la temperatură mai scăzută, pentru a precipita noua fază α lenticulară (aciculară) între particulele α globulare. Formarea fazei α aciculară este

asociată cu îmbunătățiri ale rezistenței la fluaj și la rupere. Microstructura aliajului recopt este mai uniformă și aproape de echilibru [86]. Tratamentul de recoacere duplex este utilizat pentru a obține o rezistență maximă la fluaj și stabilitate și în aliajele aproape- α (cum ar fi Ti8Al1Mo1V și Ti6Al2Sn4Zr2Mo).

Recoacere de recristalizare și recoacerea β sunt utilizate pentru îmbunătățirea rezistenței la rupere a aliajelor de titan. La *recoacerea de recristalizare*, aliajul este încălzit la limita superioară a intervalului α - β , menținut pentru un timp și apoi răcit foarte lent. În general, recoacerea de recristalizare fără transformare de fază se aplică produselor metalice deformate plastic la rece, cu scopul refacerii plasticității materialelor prin eliminarea parțială sau totală a stării de ecrusare. Recoacerea cu transformare de fază (la temperatura ridicată) este un tratament termic utilizat de obicei la piesele forjate având compoziția chimică diferită de cea standard, pentru a obține tenacității maxime. Aliajele procesate prin deformare în domeniul α + β sunt recoapte în două etape. La aliajul Ti-6Al-4V, prima treaptă este de 1h la 945 °C, urmată de răcirea cuptorului la 760 °C, menținerea pe palier 2h și apoi de răcirea în aer. La acest tip de tratament, procesul de cristalizare se produce prin germinare și creșterea cristalelor rezultând în final un material cu o structură nouă, cu atomii readuși în pozițiile lor de echilibru, cu o densitate mică de dislocații, fără tensiuni interne și cu proprietăți plastice ridicate, care permit continuarea proceselor de deformare plastică. În timpul procesului de recristalizare, în funcție de timpul de menținere, se poate produce și o omogenizare a compoziției chimice, care îmbunătățește plasticitatea materialului [42].

La fel ca recoacerea de recristalizare, *recoacerea β* îmbunătățește rezistența la rupere. Recoacerea β se face la o temperatură puțin mai mare (pentru a preveni creșterea excesivă a grăunților) decât temperatura β -transus a aliajului supus tratamentului. Timpul de menținere la recoacere depinde de grosimea secțiunii probei și ar trebui să fie suficient de mare astfel încât să fie obținută o transformare de fază completă, dar la un nivel (minim) pentru a controla creșterea grăunților fazei β .

Cea mai bună plasticitate și stabilitate termică pot fi obținute prin *recoacere izotermă*, care este potrivită pentru aliajele de titan cu două faze, cu conținut ridicat de elemente β stabilizatoare. Recoacerea izotermă presupune răcirea în etape, adică după încălzirea peste temperatura de recristalizare, aliajul este imediat transferat într-un alt cuptor cu temperatură mai joasă (în general 600 ~ 650 °C), apoi răcit în aer până la temperatura camerei.

În aliajele de titan α - β , stabilitatea termică este o funcție a transformărilor de fază β . În timpul răcirii de la temperatura de recoacere, faza β se poate transforma și, în anumite condiții, poate forma o fază intermediară fragilă cunoscută ca faza ω . Un tratament de *recoacere de stabilizare* asigură obținerea unei faze β stabilă, capabilă să reziste la transformări ulterioare atunci când este expusă la temperaturi ridicate în exploatare. Aliajele α - β care sunt slabe în β , (Ti-6Al-4V), pot fi răcite cu aer de la temperatura de recoacere fără a le fi afectată stabilitatea.

c) *Tratamentul de punere în soluție și îmbătrânire.* *Tratamentul termic de punere în soluție* se aplică aliajelor ale căror elemente de aliere se pot combina între ele formând compuși intermetalici. Acest tratament asigură o distribuție uniformă a elementelor de aliere în structura aliajului, obținându-se o stare instabilă la temperatura camerei, stare care este denumită "soluție solidă". Procesul constă în încălzirea aliajului la o temperatură specifică (dacă această temperatură este mai mică decât valoarea minim impusă, proprietățile mecanice rezultate vor fi sub valorile necesare; dacă temperatura este mai mare decât valoarea maxim impusă apare riscul supraîncălzirii, a fisurării sau a arderii materialului, producând deteriorarea proprietăților mecanice), menținerea la această temperatură un anumit timp, urmată de răcirea cu viteză controlată în ulei, aer sau apă. Starea instabilă poate fi păstrată dacă este urmată de o răcire suficient de rapidă (călire) și dacă aliajul este ținut la o temperatură scăzută. *Îmbătrânirea* reprezintă tratamentul termic de durificare a aliajelor (puse în soluție), care se caracterizează prin obținerea în compoziția acestora a unei distribuții relativ uniforme a elementelor de aliere (precipitare). Îmbătrânirea constă în reîncălzirea aliajului la o anumită temperatură timp de aproximativ două ore și răcirea în cuptor. Procesul asigură proprietăți mecanice mai mari decât cele obținute prin alte metode.

d) *Călire și durificarea prin îmbătrânire.* *Călire și îmbătrânirea* este principala modalitate de tratament termic și de durificare a aliajelor de titan, mecanismul utilizat fiind transformarea de fază. Durificarea depinde de proprietățile, concentrația și specificațiile de tratament termic ale elementelor din aliaj, deoarece acești factori afectează tipul, compoziția, cantitatea și distribuția fazelor metastabile obținute prin călire, precum și natura, structura și gradul de dispersie a precipitatelor în procesul de descompunere a fazelor metastabile [86].

Călire presupune încălzirea aliajului (deasupra β -transus) astfel încât să se obțină transformarea de fază, urmată de o răcire bruscă; este folosită, de obicei, pentru obținerea unor structuri martensitice în materialul tratat.

În funcție de tipul aliajului și de concentrația în elemente β -gene, prin călire se obțin anumite structuri de tip martensitic: i) α' , care este o soluție solidă suprasaturată în elemente de aliere β -gene, cu rețea hexagonală deformată, prezentând o structură cu aspect lamelar-acicular și având o duritate cu atât mai mare cu cât concentrația în elemente β -gene este mai mare; ii) α'' , care este o martensită cu rețea rombică și care are o duritate mai mică decât α' ; iii) β_x , care este o soluție solidă β suprasaturată în elemente de aliere și care, fiind instabilă, se transformă parțial în fază ω cu rețea hexagonală (legată coerent de β_x) care fragilizează aliajul; iv) la concentrații mari în elementele de aliere, la răcire rapidă, faza β nu se transformă, devenind faza β suprasaturată (β_s) sau faza β stabilă, de echilibru (β_e) [89, 90]. Călirea are ca dezavantaj apariția unor tensiuni termice între zone cu secțiuni diferite ale pieselor, precum și apariția unor tensiuni structurale.

1.2 Prezentarea conceptelor și a metodologiei de cercetare folosite în teza de doctorat

1.2.1 Prezentarea conceptelor folosite în teza de doctorat

Cerințele impuse biomaterialelor metalice destinate manufacturării implanturilor osoase vizează proprietățile lor: i) mecanice (rezistența la rupere, plasticitatea, modulul Young, rezistența la oboseală); ii) fizice (densitatea, proprietățile magnetice); iii) chimice (rezistența la diferite forme de coroziune, degradarea prin uzură); iv) biologice (biocompatibilitatea, bioactivitatea).

Datorită biocompatibilității lor excelente, rezistenței ridicate la coroziune, rezistenței mecanice ridicate, densității reduse și modulului elastic relativ scăzut, titanul și aliajele sale sunt considerate ca fiind cele mai potrivite biomateriale pentru implantare. Mai mult decât atât, titanul și unele aliajele de titan nu prezintă nicio formă de toxicitate sau reacții alergice la contactul cu corpul uman dar prezintă o tendință puternică de oseointegrare, această caracteristică fiind un avantaj important pentru implanturile permanente cu interfață osoasă. Implanturile fabricate din astfel de materiale vor avea un risc redus de infecție și o rată de succes mai mare, precum și o perioadă de utilizare lungă, ceea ce va elimina necesitatea reintervenției chirurgicale. Astfel, cercetările privind îmbunătățirea proprietăților biomaterialelor sunt motivate de mize societale, umane și economice importante, rezultatele implementării lor putând crește calitatea vieții pacienților.

Aliajele de titan destinate manufacturării implanturilor osoase trebuie să aibă compatibilitate biochimică (se referă la obținerea unor materiale cu rezistență superioară la coroziune) ***și biocompatibilitate mecanică ridicată*** (care vizează corelarea proprietăților mecanice ale biomaterialelor cu cele ale țesutului viu și se cuantifică prin nivelul adecvat al modulului Young, precum și prin rezistența mecanică, ductilitate, durata de viață la oboseală, proprietățile privind rezistența la uzură, etc.).

Proprietățile mecanice ale aliajelor de titan și comportamentul lor la coroziune depind puternic de microstructura acestora. O metodă importantă pentru îmbunătățirea microstructurii aliajelor de titan și, implicit, a proprietăților lor este prelucrarea lor termică și mecanică. Pentru obținerea unui produs final cu proprietăți corespunzătoare este necesară adaptarea unei scheme de procesare specifice fiecărui aliaj în parte, plecând de la cunoașterea temeinică a relației dintre microstructură și proprietățile sale.

În acest context, ***cercetările experimentale din această teză de doctorat sunt îndreptate spre dezvoltarea cunoștințelor legate de modul în care procesarea prin deformare plastică și tratamente termice a unor aliaje de titan destinate implanturilor osoase contribuie la îmbunătățirea proprietăților lor.***

Dintre aliajele de titan, cele de tip beta corespund în cea mai mare măsură cerințelor impuse de aplicațiile din domeniul implantologiei osoase datorită combinației lor unice de proprietăți (rezistență mecanică ridicată, modul de elasticitate scăzut, duritate ridicată, rezistență la coroziune bună) care pot fi îmbunătățite substanțial prin diverse procedee de deformare plastică și tratamente termice.

Aliajele de titan beta metastabile pot avea un modul elastic scăzut, apropiat de cel al osului uman, putând evita astfel apariția efectului de „stress shielding”, și un grad ridicat de rezistență în fluidele biologice, ***fiind deosebit de potrivite pentru aplicații medicale.*** Aliajele de Ti tip β -metastabile constau în principal din faza β cvc dar, în funcție de compoziție și procesarea termică și mecanică, pot conține, de asemenea, fracțiuni cu volum mic de faze martensitice sau faza ω atermică.

Având în vedere cele de mai sus, ***pentru cercetările experimentale din această teză de doctorat au fost proiectate două aliaje de Ti, cu compoziții chimice originale, cu elemente de aliere non-toxice și ne-alergice, cu un potențial ridicat în ceea ce privește obținerea de biomateriale cu proprietăți avansate.*** Aceste aliaje sunt:

Ti-32,9Nb-4,2Zr-7,5Ta (% masa) (TNZT);

Ti-30Nb-12Zr-5Ta-2Sn-1,25Fe (% masa) (TNZTSF).

În compozițiile celor două aliaje, niobiul, tantalul și fierul sunt elemente β stabilizatoare, iar zirconiu și staniu sunt elemente aproape neutre pentru stabilitatea fazei β . În prezent, Nb, Ta și Zr sunt considerate ca fiind cele mai sigure, netoxice și non-alergice elemente de aliere din aliajele de titan, fiind demonstrat prin studii de cercetare că au viabilitate celulară mare, rezistență la coroziune, compatibilitate tisulară și proprietăți non-alergice. Pe lângă faptul că este un excelent element stabilizator al fazei β , Fe contribuie la rafinarea grăunților și la creșterea proprietăților mecanice a aliajelor de Ti, iar la un conținut mai mare de 1% (% masă) suprimă formarea fazelor α'' și ω ortorombic în aceste aliaje. În plus este netoxic, fiind un microelement esențial pentru procesele metabolice. Nici staniu nu este un element toxic pentru corpul uman. În aliajele de Ti, adaosul de Sn permite controlul transformărilor de fază, contribuind la reducerea precipitării fazei ω și, în funcție de conținut, poate crește ductilitatea și rezistența la coroziune a acestor aliaje. Sn este un element slab α stabilizator.

Echivalența în molibden (MoE) pentru cele două aliaje este cea de mai jos.

$$\text{MoE}_{\text{TNZT}} = 0,28 \times 32,9 (\text{Nb}) - 0,17 \times 4,2 (\text{Zr}) + 0,22 \times 7,5 (\text{Ta}) = 10,15$$

$$\text{MoE}_{\text{TNZTSF}} = 0,28 \times 30 (\text{Nb}) - 0,17 \times 12 (\text{Zr}) + 0,22 \times 5 (\text{Ta}) - 0,33 \times 2 (\text{Sn}) + 2,9 \times 1,25 (\text{Fe}) = 10,42$$

Intervalul cu limitele convenționale pentru aliajele de Ti tip β metastabile este cuprins între 10 și 20 MoE.

Rezultă așadar ca **cele două aliaje (TNZT, respectiv TNZTSF) sunt de tip β metastabile.**

Așa cum s-a arătat mai sus, proprietățile aliajelor de Ti tip β pot fi îmbunătățite substanțial prin diverse procese de deformare plastică și tratamente termice. *Aliajele de Ti tip β metastabile pot suferi eventual transformări structurale prin mecanisme complexe induse prin aplicarea unei tensiuni și/sau deformări plastice externe, conducând la formarea de martensită asistată de stres, indusă de stres sau indusă prin deformare (TRIP) sau printr-un mecanism de plasticitate indusă prin maclare (TWIP).*

Cercetările experimentale din această teză se axează pe găsirea răspunsurilor la următoarele întrebări:

- * care este evoluția caracteristicilor microstructurilor aliajelor TNZT, respectiv TNZTSF după aplicarea asupra lor a unor tratamente de procesare termică și mecanică?
- * care sunt transformările de fază apărute în cele două aliaje în timpul procesării termice și mecanice?
- * care este dependența dintre microstructura obținută prin tratamente termice și deformări mecanice a celor două aliaje și proprietățile lor mecanice?

Modul în care au fost abordate cercetările experimentale din cadrul tezei de doctorat este prezentat schematic în Figura 1.2.1.

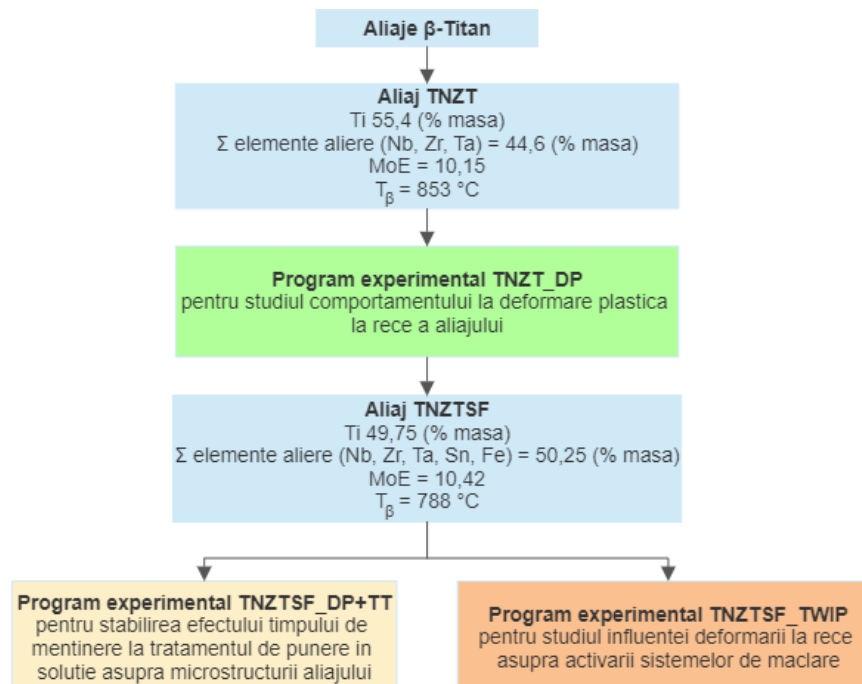


Figura nr. 1.2.1 – Reprezentarea schematică a modului de abordare a cercetărilor experimentale în teza de doctorat

Prin aceasta abordare s-a urmărit, într-o primă etapă, stabilirea influenței deformării plastice la rece asupra microstructurii și proprietăților aliajului din sistemul Ti-Nb-Zr-Ta (care conține pe lângă Ti elemente de aliere în sumă de 44,6 % masă), ca apoi, după adăugarea altor elemente (Sn, Fe), crescând astfel conținutul elementelor de aliere ale titanului la 50,25 % masă, să se evalueze efectul indus printr-un proces combinat de deformării plastice la rece și tratamente termice asupra microstructurii aliajului Ti-Nb-Zr-Ta-Sn-Fe și să se determine evoluția proprietăților mecanice ca urmare a modificărilor structurale apărute. Obiectivul vizat a fost găsirea unei combinații optime de procedee de procesare și de parametri tehnologici care să asigure proprietățile necesare pentru utilizarea aliajelor la manufacturarea implanturilor osoase.

1.2.2 Obiective ale cercetărilor științifice din teza de doctorat

Principalele obiective științifice ale tezei de doctorat au fost:

- * dezvoltarea cunoștințelor legate de modul în care se modifică microstructura aliajelor Ti-32,9Nb-4,2Zr-7,5Ta (% masa) și Ti-30Nb-12Zr-5Ta-2Sn-1,25Fe (% masa) prin tratamente termice și deformare plastică și influența acestor modificări asupra proprietăților lor mecanice;

- * studiul corelației dintre procesarea convențională prin deformare plastică la rece și proprietățile microstructurale și mecanice ale biomaterialului Ti-32,9Nb-4,2Zr-7,5Ta (TNZT) (% masa) în vederea obținerii unei combinații optime între rezistența și ductilitatea aliajului destinat aplicațiilor în domeniul biomedical. Pentru atingerea acestui obiectiv au fost parcurse următoarele etape: i) sinteza aliajului în cuptor de topire cu creuzet rece și caracterizarea sa chimică; ii) proiectarea unei rute adecvate pentru procesarea aliajului; iii) deformarea plastică a aliajului prin laminare la rece cu diferite grade de deformare; iv) caracterizarea aliajului în stare turnată și laminat la rece din punct de vedere microstructural și al proprietăților mecanice;

- * obținerea unei microstructuri și combinații de faze pentru aliajul Ti-30Nb-12Zr-5Ta-2Sn-1,25Fe (TNZTSF) (% masa) care să-i confere proprietăți mecanice adecvate pentru fabricarea implanturilor osoase. Atingerea acestui obiectiv a implicat realizarea activităților cuprinse în următoarele etape: i) sinteza aliajului în cuptor de topire cu creuzet rece și caracterizarea sa chimică; ii) proiectarea unei scheme adecvate pentru procesarea aliajului; iii) deformarea plastică a aliajului prin laminare la rece; iv) realizarea tratamentului termic de punere în soluție a probelor laminate; v) caracterizarea aliajului în stare turnată, laminat la rece și după tratamentul termic de punere în soluție din punct de vedere microstructural și al proprietăților mecanice;

- * studiul influenței intensității deformării la rece asupra sistemelor de maclare active pentru aliajul TNZTSF. Pentru realizarea acestui studiu au fost parcurse etapele: i) proiectarea unui program adecvat pentru procesarea aliajului; ii) deformarea plastică preliminară a aliajului prin laminare la rece; iii) tratarea probelor laminate prin tratament termic de punere în soluție; iii) deformarea plastică suplimentară (cu diferite grade de deformare) prin laminare la rece a probelor supuse tratamentului termic de punere în soluție; iv) caracterizarea microstructurii aliajului după tratamentul termic de punere în soluție, respectiv după laminările suplimentare.

1.2.3 Strategia de cercetare științifică experimentală

Strategia de cercetare științifică experimentală din prezenta teză de doctorat s-a axat pe stabilirea unor scheme de procesare care, prin efectul indus de combinația de deformări plastice și tratamente termice asupra microstructurilor celor două aliaje, să conducă în final la obținerea unor proprietăți mecanice adecvate (în special un raport bun între proprietățile de rezistență și ductilitate) pentru utilizarea acestor biomateriale în implantologie.

În continuare sunt prezentate programele experimentale stabilite pentru procesarea celor două aliaje cercetate în cadrul tezei de doctorat.

Aliajul Ti-32,9Nb-4,2Zr-7,5Ta (TNZT)

a) Programul experimental codificat TNZT_DP vizează obținerea, prin deformare plastică la rece, a unei combinații optime între rezistența mecanică și ductilitatea aliajului TNZT destinat aplicațiilor în domeniul biomedical.

Schema de deformare plastică este cea din Figura 1.2.2.

Pentru cursivitate, în programele experimentale de mai jos s-au păstrat unele codificări / abrevieri în limba engleza, care se regăsesc în articolele științifice publicate, prezentate integral în capitolul următor.

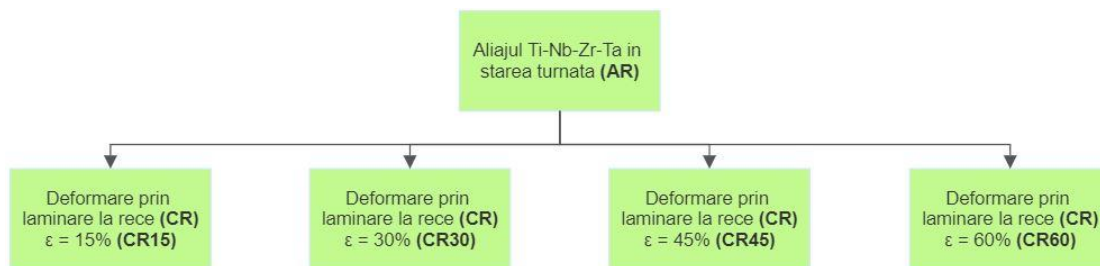


Figura nr. 1.2.2- Schema pentru programul experimental codificat *TNZT_DP*

Conform acestei scheme, aliajul TNZT în stare turnată (AR) este deformat plastic prin laminare la rece (CR) cu diferite grade de deformare: $\varepsilon = 15\%$ (CR15); $\varepsilon = 30\%$ (CR30); $\varepsilon = 45\%$ (CR45); $\varepsilon = 60\%$ (CR60).

Deformarea plastică induce modificări microstructurale și ale proprietăților mecanice ale aliajului TNZT datorită rafinării grăunților și a variației raportului participării fracțiilor fazelor constituente. Aceste modificări evoluează odată cu creșterea gradului de deformare plastică; la creșterea gradului de deformare, proprietățile mecanice (rezistența la rupere, limita de curgere precum și microdurețea) cresc, în timp ce ductilitatea scade.

Aliajul în stare turnată și laminat la rece cu cele 4 grade diferite de deformare a fost caracterizat din punct de vedere microstructural și al proprietăților mecanice.

Aliajul Ti-30Nb-12Zr-5Ta-2Sn-1,25Fe (TNZTSF)

b) Programul experimental codificat *TNZTSF_DP+TT* vizează obținerea unei microstructuri și combinații de faze pentru aliajul TNZTSF, care să-i confere proprietăți mecanice superioare, necesare pentru fabricarea implanturilor osoase, și se prezintă în Figura nr. 1.2.3. Prin acest program s-a urmărit investigarea modului în care condițiile / parametrii de procesare mecanică și termică induc modificări asupra microstructurii aliajului TNZTSF, scopul fiind obținerea unei microstructuri cu o fază β -Ti omogenă, cu grăunți cristalini echiacși, cu dimensiunea medie a grăunților de cca. 60 - 80 μm , cu un câmp tensiune-deformație remanent scăzut și o combinație adecvată de proprietăți mecanice (rezistență și ductilitate ridicate, modul elastic scăzut).

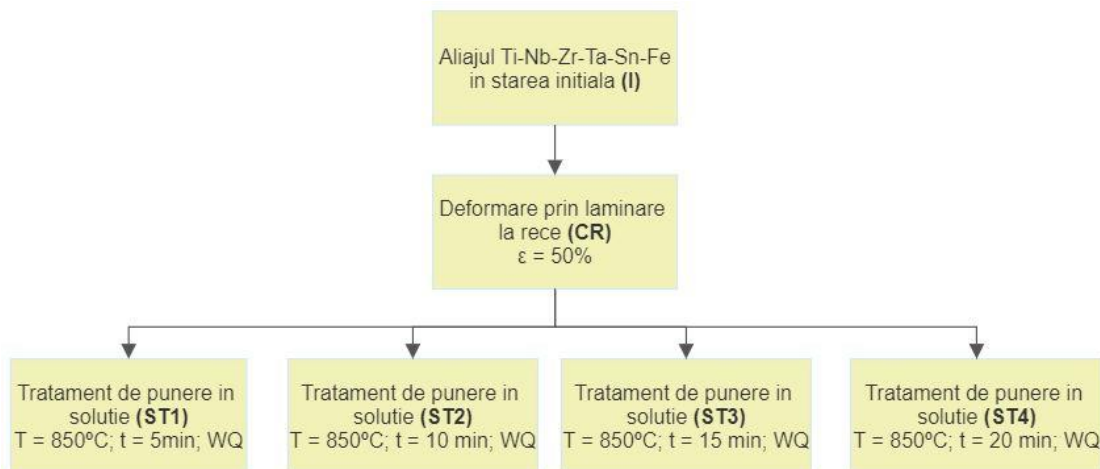


Figura nr. 1.2.3 – Schema pentru programul experimental codificat *TNZTSF_DP+TT*

Programul a constat în laminarea la rece a aliajului TNZTSF în stare turnată (I) până la un grad de deformare total $\varepsilon = 50\%$ (CR), obținut în 5 pași egali, urmată de tratamentul termic de punere în soluție a patru seturi de probe, la aceeași temperatura T de 850 $^{\circ}\text{C}$ dar cu timpi de menținere t diferiți (5 min (ST1); 10 min (ST2); 15 min (ST3); 20 min (ST4)) - pentru a stabili efectul timpului de menținere asupra microstructurii aliajului - și apoi de răcirea probelor în apă.

Aliajul în stare turnată, laminat la rece și după tratamentul termic de punere în soluție a fost caracterizat din punct de vedere microstructural și al proprietăților mecanice, în vederea determinării influenței pe care tratamentul la care a fost supus îl are asupra proprietăților sale.

c) Programul experimental codificat *TNZTSF_TWIP* a continuat investigațiile asupra aliajului TNZTSF prin studiul influenței intensității deformării plastice la rece asupra activării sistemelor de maclare.

Schema de tratament aleasă este cea din Figura 1.2.4.

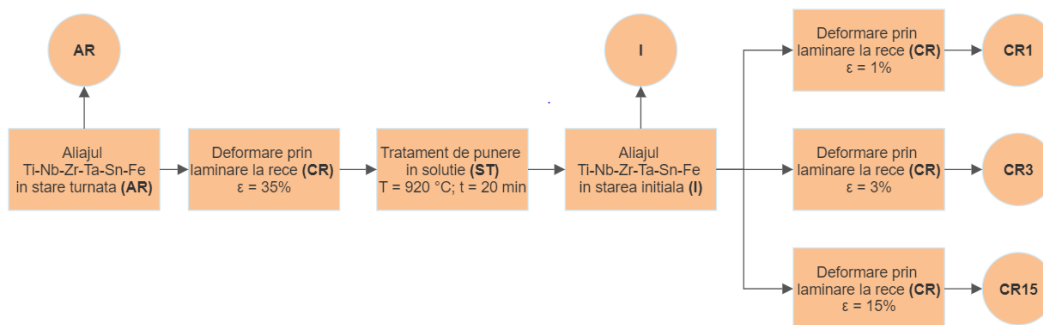


Figura nr. 1.2.4 - Schema pentru programul experimental codificat TNZTSF_TWIP

Prin acest program experimental, aliajul TNZTSF în stare turnată (AR) este deformat plastic preliminar prin laminare la rece, cu un grad total de deformare ε de aprox. 35 %, după care probele laminate sunt tratate termic prin punere în soluție (ST) la temperatura T de 920 °C timp de 20 min. și apoi răcite în apă. Probele de aliaj astfel obținute (I) au fost deformate plastic suplimentar prin laminare la rece cu diferite grade de deformare: $\varepsilon = 1\%$ (CR1); $\varepsilon = 3\%$ (CR3); $\varepsilon = 15\%$ (CR15).

Prin deformarea plastică la rece aplicată inițial asupra aliajului se induc posibile modificări în microstructura acestuia, constând în benzi de deformare, sisteme de maclare, benzi de dislocare și o densitate crescută a defectelor de rețea cristalină și a câmpurilor tensiune-deformație reziduale. De asemenea, este posibilă o creștere a rezistenței mecanice și o scădere a proprietăților de ductilitate datorită durificării prin deformare.

Tratamentul termic de punere în soluție aplicat probelor de aliaj conduce la regenerarea microstructurii, care va prezenta grăunți echiaxiali omogeni de fază β -Ti, cu o mărime dependentă de durata tratamentului. Tratamentul termic de punere în soluție conduce totodată la creșterea proprietăților de ductilitate ale aliajului datorită scăderii densității defectelor cristaline, a câmpurilor tensiune-deformație remanente și a creșterii mărimii medii a grăunților. Deformarea suplimentară a celor trei probe a urmărit să stabilească influența intensității deformării la rece asupra sistemelor de maclare active pentru aliajul TNZTSF.

Microstructura aliajului după tratamentul termic de punere în soluție, respectiv după cele trei laminări la rece suplimentare a fost caracterizată complex.

1.2.4 Metodologia de cercetare științifică experimentală

Sinteza aliajelor

La alegerea metodei și a procesului de sinteză a aliajelor trebuie să se țină seama de proprietățile elementelor de aliere, care influențează major procesul de topire. În urma analizei proprietăților elementelor de aliere a celor două aliaje (TNZT și TNZTSF) s-a constatat că la sinteza acestora este necesar să fie respectate următoarele condiții: controlul și creșterea treptată a temperaturii; topirea într-un mediu închis, cu atmosferă controlată; evitarea impurificării cu gaze a topiturii; buna omogenizare a topiturii în creuzetul de topire; răcirea rapidă a metalului turnat; utilizarea unor elemente de aliere de înaltă puritate. Toate acestea au impus ca:

- **metoda de elaborare a aliajelor de Ti cercetate să fie topirea în atmosferă controlată, inertă**, pentru a asigura un nivel scăzut de impurități, în special a celor de natură gazoasă;

- **procedeul selectat pentru sinteza celor două aliaje de Ti să fie topirea într-un cuptor cu creuzet rece**, care prezintă o serie de avantaje precum: i) lipsa contaminării materialelor topite în interiorul creuzetului; ii) viteza mare a procesului; iii) pot fi topite metale cu puncte de topire diferite, inclusiv metale cu puncte de topire extrem de ridicate; iv) buna omogenitate a aliajelor rezultate datorită agitației electromagnetice puternice a topiturii; v) viteza mare de răcire a lingoului turnat permite obținerea unei structuri de granulație fină; vi) este posibilă topirea în vid sau atmosferă controlată.

Fluxul tehnologic pentru sinteza aliajelor de Ti în cuptorul cu creuzet rece constă în următoarele operații principale: pregătirea materiilor prime (Ti, Nb, Zr, Ta, Sn, Fe) prin debitare; curățarea și îndepărtarea impurităților mecanice într-o baie cu ultrasunete; degresarea cu solvenți organici volatili; dozarea materialelor conform calculului de șarjă; încărcarea materiilor prime în interiorul creuzetului; vidarea camerei de topire; realizarea atmosferei controlate (Ar); topirea șarjei prin reglarea puterii generatorului electric; turnarea; răcirea și evacuarea lingoului din incinta de turnare; încărcarea lingoului în creuzet pentru a doua topire; vidarea incintei de topire urmată de realizarea atmosferei inerte (Ar); retopirea aliajului; turnarea; răcirea și evacuarea lingoului final din camera de

turnare și finisarea acestuia prin debitarea capetelor și strunjire. Pentru sinteza aliajelor a fost utilizat un cuptor cu creuzet rece Fives Celes MP25 (Fives Celes – Franța).

Având în vedere destinația aliajelor, pentru aplicații medicale, dar și restricțiile impuse de obținerea proprietăților vizate, este necesară respectarea riguroasă a calității elementelor de aliere utilizate la sinteza acestor materiale. Gradul de puritate al materiilor prime influențează conținutul impurităților în aliajul final, inclusiv al celor gazoase (azot, hidrogen) care sunt strict limitate. Pentru sinteza aliajelor studiate au fost utilizate elemente de înaltă puritate: Ti - min. 99.6 %, nr. GF71176776; Nb - min. 99.9 %, nr. GF49338120; Zr - min. 99.5 %, nr. GF10742284; Ta - min. 99.9 %, nr. GF80066392; Sn - min. 99.96 %, nr. GF11140928; Fe - min. 99.98 %, nr. 267945, de la SIGMA ALDRICH/MERCH, Merck KGaA, Darmstadt, Germania.

Seturile de probe utilizate

Probe din aliajele TNZT și TNZTSF în stare turnată (AR / I), fără nicio prelucrare, au fost utilizate ca material de referință în analizele comparative cu probele de aliaje procesate, pentru a evidenția evoluția proprietăților structurale și mecanice ale acestora.

În **programului experimental codificat TNZT_DP**, din aliajul TNZT în stare turnată au fost tăiate 5 probe (AR) cu lungimea de 40 mm, lățimea cuprinsă între 12 și 18 mm și grosimile de 0,80; 0,94; 1,14; 1,45 și 2,00 mm.

Pentru **programul experimental codificat TNZTSF_DP+TT**, din lingourile de aliaj TNZTSF în stare turnată au fost tăiate 6 probe (I) cu lungimea de 40 mm, lățimea cuprinsă între 12 și 18 mm și grosimea de 0,80 mm (1 proba), respectiv 1,60 mm (5 probe – pentru laminarea la rece).

La fel, pentru **programul experimental codificat TNZTSF_TWIP**, din aliajul TNZTSF au fost tăiate 4 probe (AR) cu lungimea de 40 mm, lățimea cuprinsă între 12 și 18 mm și grosimea de 1,60 mm.

Tăierea probelor din lingourile TNZT, respectiv TNZTSF, a fost efectuată cu o mașină de tăiat de precizie MICRACUT® - 202 (Metkon Instruments - Turcia).

Procesarea aliajelor

Laminarea la rece a celor două aliaje, în toate cele trei programe experimentale, a fost efectuată cu un laminor LQR120AS (Mario di Maio –Italia). Sistemul de referință la deformarea probelor se prezintă în Fig. 1.2.7.

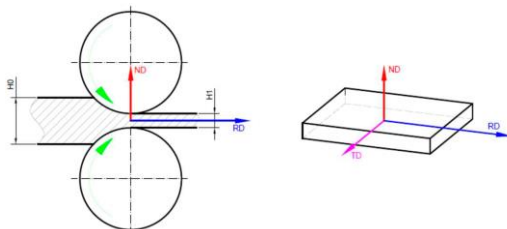


Figura nr. 1.2.7 – Sistemul de referință la deformarea probelor prin laminare (Rolling Direction – RD, Normal Direction – ND, Transverse Direction - TD)

Prin **programul experimental codificat TNZT_DP**, 4 probe de aliaj TNZT în stare turnată (AR) cu grosimile inițiale de 0,94; 1,14; 1,45 și 2 mm au fost laminate la rece cu grade de deformare totală diferite de 15 %, 30 %, 45 %, respectiv 60 %, (Figura 1.2.8). Viteza de laminare a fost de aproximativ 3 m/min (0.05 m/s).

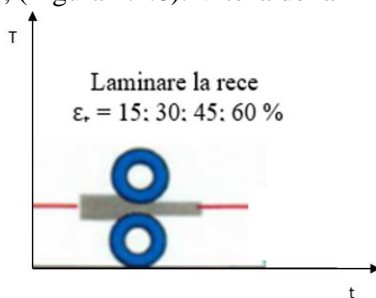


Figura nr. 1.2.8 - Schema de tratament pentru programul experimental codificat TNZT_DP

Tabelul nr. 1.2.1 prezintă valorile grosimii probelor înainte și după laminarea lor.

Tabelul nr. 1.2.1 - Valorile grosimii probelor înainte și după laminarea secundară din programul experimental TNZT_DP

Starea inițială / Denumirea probei	Grosimea probelor [mm]		Gradul de deformare, ϵ_t [%]
	Inițială	Finală	
În stare turnată / CR15	0,94	0,80	15
În stare turnată / CR30	1,14	0,80	30
În stare turnată / CR45	1,45	0,80	45
În stare turnată / CR60	2,00	0,80	60

În cadrul *programului experimental codificat TNZTSF_DP+TT*, a cărui schemă se prezintă în Figura nr. 1.2.9, deformarea totală a probelor (AR) din aliajul TNZTSF, cu grosimea inițială de 1,6 mm a fost de 50 %, obținută în 5 pași egali de 0,16 mm/trecere, grosimea finală a celor cinci probe rezultate (CR) fiind de 0,8 mm. Viteza de laminare a fost de aproximativ 0,5 m/s.

Gradul de deformare total se calculează conform relației (1.2.1).

$$\varepsilon_t = \frac{h_0 - h_f}{h_0} * 100 [\%] \quad (1.2.1)$$

unde: ε_t – gradul total de deformare [%]; h_0 - grosimea inițială a probei [mm]; h_f - grosimea finală a probei [mm]. În cazul de față, valorile pentru h_0 și h_f au fost 1,6 mm, respectiv 0,8 mm.

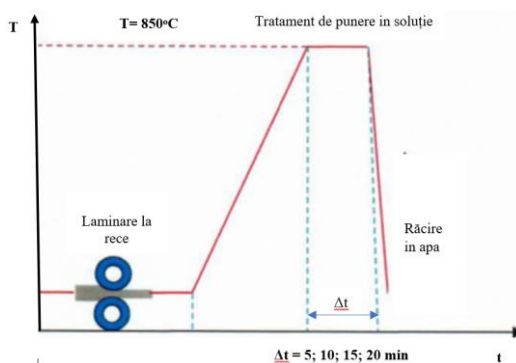


Figura nr. 1.2.9 - Schema de tratament pentru programul experimental codificat TNZTSF_DP+TT

Patru dintre cele cinci probe laminate la rece cu un grad total de deformare de 50 % au fost supuse unor tratamente termice de punere în soluție, la aceeași temperatura $T = 850 \text{ }^{\circ}\text{C}$, cu timpi de menținere t diferiți (5 min; 10 min; 15 min; 20 min), după care au fost răcite în apă. Având în vedere reactivitatea aliajelor de titan față de gaze la temperaturi ridicate, încălzirea probelor s-a efectuat în vid (5×10^{-1} bari) într-un cuptor GERO SR 100 X 500 (Carbolite-Gero Inc., Germania). Viteza de încălzire a cuptorului până la temperatura de $850 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a fost de 10 grade/minut. Au rezultat probele ST1, ST2, ST3 și ST4.

În *programul experimental codificat TNZTSF_TWIP* a fost efectuată o laminare la rece preliminară a celor 4 probe de aliaj TNZTSF (AR) cu grosimea inițială de 1,6 mm, gradul de deformare total rezultat fiind de aprox. 35 %, obținut din trei treceri egale (aprox. 0,2 mm/trecere), iar grosimea finală a probelor (CR) după laminare fiind de aprox. 1 mm. Viteza de laminare a fost de aproximativ 0.05 m/s.

Probele laminate cu un grad total de deformare de 35 % au fost supuse unui tratament termic de punere în soluție la temperatura T de $920 \text{ }^{\circ}\text{C}$, cu un timp de menținere de 20 min. și cu răcire în apă (Figura 1.2.10).

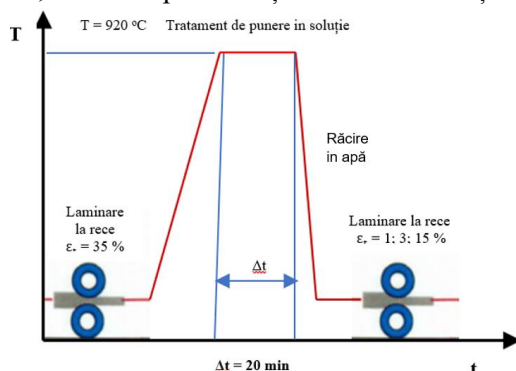


Figura nr. 1.2.10 - Schema de tratament pentru programul experimental codificat TNZTSF_TWIP

Tratamentul termic de punere în soluție a probelor (ST) a fost efectuat în vacuum de 5×10^{-1} bari, în cuptorul GERO SR 100 X 500. Viteza de încălzire a cuptorului până la temperatura de $920 \text{ }^{\circ}\text{C}$ a fost de 10 grade/minut.

După tratamentul termic de punere în soluție, trei probe au fost laminate la rece cu laminorul LQR120AS, cu grade diferite de deformare de 1 % (CR1), 3 % (CR3), respectiv 15 % (CR12), obținute printr-o singură trecere. Viteza de laminare a fost de aproximativ 0.05 m/s.

Tabelul nr. 1.2.2 prezinta valorile grosimii probelor înainte și după a doua laminare a probelor.

Tab. nr. 1.2.2 - Valorile grosimii probelor înainte și după laminarea secundară din programul experimental TNZTSF_TWIP

Starea inițială / Denumirea probei	Grosimea probelor [mm]		Gradul de deformare, ϵ_t [%]
	Inițială	Finală	
Pus în soluție / CR1	1,00	0,99	1
Pus în soluție / CR3	1,00	0,97	3
Pus în soluție / CR15	1,00	0,85	15

Caracterizarea aliajelor studiate în teza de doctorat

Pregătirea probelor pentru caracterizarea chimică și structurală. Probe necesare pentru efectuarea analizelor chimice și structurale au fost prelevate din aliajele cercetate atât în stare turnată cât și în toate etapele de procesare termică și mecanică. Debitarea probelor la dimensiunile necesare înglobării lor s-a efectuat cu mașina de taiere cu disc diamantat MICRACUT® - 202.

Probele au fost înglobate în rășină fenolică conductivă (NX-MET XPHC) la 150 °C, timp de 7 min, cu ajutorul unei prese hidraulice de înglobat BUEHLER SimpliMet (BUEHLER - USA). Port-probele rezultate au avut diametrul de 30 mm.

Cu ajutorul unei mașini DIGIPREP Accura (Metkon - Turcia), probele înglobate au fost șlefuite în 5 pași (300 s/pas) cu hârtie abrazivă SiC (NX-MET XPAC, Ø250, cu granulația de la 180 la 1200, și polisate utilizând o pâslă moale NX-MET M200 Ø250 mm și suspensie diamantată policristalină NX-MET XP15 de 6 și 1 μm (300 s/pas). Polisarea finală a fost efectuată timp de 300 s cu o pâslă poliuretanică NX-MET M100 Ø250 mm și silică coloidală NX-MET XA05 de 0,05 μm în amestec cu 20 % H₂O₂.

Pentru îmbunătățirea calității suprafețelor probelor investigate prin SEM-EBSD, a fost efectuată o superpolisare adițională cu o mașină VibroMet2 (Buehler Ltd., - USA), utilizând o pâslă moale NX-MET M210 Ø300 și silică coloidală NX-MET XA05 de 0.05 μm în amestec cu 20 % H₂O₂. Dispozitivul de prindere a probelor la vibropolisare a fost de 480 g, iar durata procesului 12 h. Prin aceasta operație au fost îndepărtate cele mai mici deformații rămase în urma polisării anterioare, suprafața rezultată fiind detensionată și cu o planeitate excepțională. Înainte de caracterizarea lor structurală, imediat după vibropolisare, probele au fost supuse atacului chimic cu un reactiv Kroll având compoziția: 6 ml acid azotic (HNO₃) + 3 ml acid fluorhidric (HF) + 91 ml apă distilată. Durata atacului a fost cuprinsă între 40 și 60 s.

Caracterizarea chimică. Compoziția chimică a aliajelor (TNZT, respectiv TNZTSF) în stare turnată a fost determinată prin metoda EDS, cu ajutorul unui microscop electronic TESCAN VEGA II e XMU (Tescan - Cehia) dotat cu un detector EDS tip BRUKER Quantax xFlash 6/30. Prin aceeași metoda (EDS), a fost determinată și distribuția elementelor (omogenitatea) pe suprafața probelor.

Caracterizarea structurală. Identificarea fazelor celor două aliaje (în diferite stadii de procesare) a fost efectuată prin metoda XRD utilizând un difractometru RIGAKU MiniFlex600 (RIGAKU - Japonia), în 2 θ, în domeniul 30° - 90°, radiație Cu-Kα, (λ~1,54 Å), cu limite de detecție între 0,1 și 1 % masă / fază.

Investigațiile privind microstructura aliajului TNZTSF în stare turnată și procesat au fost efectuate utilizând microscopul electronic TESCAN VEGA II e XMU dotat cu un detector BRUKER eFlash1000 EBSD. Parametrii setați pentru măsurătorile EBSD au fost: mărimea imaginii – 512 x 512 pixeli; rezoluția EBSD – 320 x 240 pixeli; timpul de achiziție / pixel – 10 ms; rata de pixeli neindexați mai mica de 2 %. În timpul analizelor EBSD, faza β-Ti constituentă a fost indexată în sistem cubic centrat (BCC) cu un parametru de rețea a = 3,291 Å. Datele de la analiza EBSD au fost procesate utilizând un soft MTEX Toolbox versiunea 5.7.0.

În cazul aliajului TNZT, microstructura a fost evaluată prin BSE (backscattered electron detector) utilizând microscopul electronic TESCAN VEGA II e XMU. Toate probele au fost investigate în secțiunea RD – ND (Rolling Direction – RD, Normal Direction – ND).

Pregătirea probelor pentru caracterizarea mecanică.

Pentru caracterizarea mecanică prin teste de tracțiune a celor două aliaje, în stare turnată și în diferite stadii de procesare, au fost obținute, prin frezare, epruvete cu forma și dimensiunile din Figura 1.2.11. Porțiunea calibrată a epruvetelor a avut dimensiunile 2 x 0,8 x 7 mm. La măsurarea microdureității au fost utilizate probele folosite pentru caracterizarea structurală.

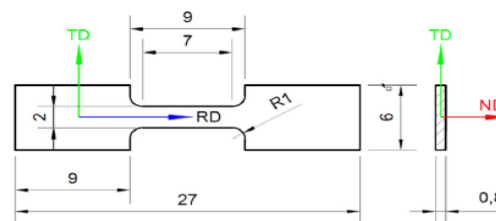


Figura 1.2.11 –Configurația epruvetelor

Caracterizarea mecanică. Încercările la tracțiune (rezistența la rupere, limita de curgere, alungirea, modulul de elasticitate) s-au efectuat cu ajutorul unui modul de testare la întindere-compresiune GATAN MicroTest-2000N (Gatan Inc. - USA), montat în microscopul electronic TESCAN VEGA II e XMU.

Microduritatea probelor din aliajul TNZTSF a fost măsurată cu un microdurimetru Shimadzu HMV-2 (Shimadzu - Japonia), prin apăsare cu 100 grame forță timp de 30 s.

Pentru aliajul TNZT a fost utilizat un microdurimetru NNOVATEST Falcon 500 (INNOVATEST Europe BV - Olanda), forța de apăsare fiind de 200 gf, iar timpul de apăsare de 30 s.

2. Articole în extenso publicate ca rezultate științifice ale tezei de doctorat

Ca urmare a derulării programelor experimentale, pentru îndeplinirea obiectivelor tezei de doctorat, au fost publicate următoarele articole științifice având titularul tezei ca autor principal:

Articolul 1: Dan, A.; Angelescu, M.L.; Serban, N.; Cojocaru, E.M.; Zarnescu-Ivan, N.; Cojocaru, V.D.; Galbinas, B.M. *Evolution of Microstructural and Mechanical Properties during Cold-Rolling Deformation of a Biocompatible Ti-Nb-Zr-Ta Alloy*. Materials 2022, 15, 3580. <https://doi.org/10.3390/ma15103580> (Factor de impact 3,748);

Articolul 2: Alexandru Dan, Elisabeta Mirela Cojocaru, Doina Raducanu, Ion Cinca, Vasile Danut Cojocaru, Bogdan Mihai Galbinas, *Microstructure and mechanical properties evolution during thermomechanical processing of a Ti-Nb-Zr-Ta-Sn-Fe alloy*, Journal of Materials Research and Technology, Volume 19, 2022, Pages 2877-2887, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.06.065> (Factor de impact 6,267);

Articolul 3: Dan, A.; Cojocaru, E.M.; Raducanu, D.; Nocivin, A.; Cinca, I.; Cojocaru, V.D. *{332}<113> and {112}<111> Twin Variant Activation during Cold-Rolling of a Ti-Nb-Zr-Ta-Sn-Fe Alloy*. Materials 2022, 15, 6932. <https://doi.org/10.3390/ma15196932> (Factor de impact 3,748).

Factorul de impact cumulat pentru cele trei articole este 13,2.

3. Concluzii și contribuții personale

3.1. Concluzii

Cercetările experimentale din această teză de doctorat au vizat dezvoltarea cunoștințelor legate de modul în care procesarea prin deformare plastică și tratamente termice a unor aliaje de titan (de tip β) destinate implanturilor medicale osoase contribuie la îmbunătățirea proprietăților lor.

Din studiile și analizele surselor bibliografice efectuate în cadrul tezei de doctorat se desprind următoarele concluzii generale:

1. Cerințele impuse biomaterialelor metalice destinate manufacturării implanturilor se referă la proprietățile lor: i) mecanice (rezistența la rupere, limita de curgere, plasticitatea, modulul Young, rezistența la oboseală); ii) fizice (densitatea, proprietățile magnetice); iii) chimice (rezistența la diferite forme de coroziune, degradarea prin uzură); iv) biologice (biocompatibilitatea, bioactivitatea);

2. *Dintre aliajele de titan, cele de tip beta corespund în cea mai mare măsură cerințelor impuse de aplicațiile din domeniul implantologiei datorită combinației lor unice de proprietăți (rezistență mecanică ridicată, modul de elasticitate scăzut, duritate ridicată, rezistență la coroziune bună), care pot fi îmbunătățite substanțial prin tratamente termice și deformare plastică (deoarece au o prelucrabilitate remarcabilă la cald și la rece, pot fi tratate termic, fenomenele / transformările care au loc în timpul procesării mecanice și termice pot fi controlate astfel încât să fie obținute proprietățile vizate);*

3. *Pentru aliajele de titan de tip beta metastabile se poate obține un modul de elasticitate scăzut, apropiat de cel al osului uman (putându-se evita astfel apariția efectului de „stress shielding”), și un grad ridicat de rezistență în fluidele biologice, ceea ce le face deosebit de atractive pentru aplicații biomedicale;*

4. Nb, Ta și Zr sunt considerate ca fiind cele mai sigure elemente de aliere ale titanului, acest lucru fiind demonstrat prin studii de cercetare care arată că aliajele care conțin aceste elemente au proprietăți non-alergice, rezistență la coroziune, compatibilitate tisulară / osoasă și o disponibilitate pentru viabilitate celulară;

7. Proprietățile mecanice ale aliajelor (rezistență la rupere, ductilitate, tenacitate, rezistență la oboseală și la propagarea fisurilor) și comportamentul lor la coroziune depind puternic de microstructura acestora. Aliajele de Ti- β metastabile constau în principal din faza β cvc dar, în funcție de compoziție și modul de procesare pot conține și fracțiuni cu volum mic de faze martensitice sau faza ω atermică;

8. Transformarea microstructurii prin deformare plastică și tratamente termice se face cunoscând bine relația dintre microstructură și proprietățile sale, fiind necesară conceperea unei scheme de tratament particularizată pentru fiecare aliaj.

Ca urmare, strategia de cercetare din prezenta teză de doctorat s-a axat pe stabilirea unor rute de procesare care, prin efectul indus de aceste procesări asupra microstructurilor bioaliajelor cercetate, să conducă la obținerea unor proprietăți mecanice adecvate (în special un raport bun între rezistență și ductilitate,) care să permită utilizarea acestor biomateriale în implantologie;

9. Având în vedere cele de mai sus, **pentru cercetările experimentale din aceasta teza de doctorat au fost proiectate două aliaje de Ti, cu compoziții originale, cu elemente de aliene non-toxice și ne-alergice, cu un potențial ridicat în ceea ce privește obținerea de biomateriale cu proprietăți avansate.** Aceste aliaje sunt:

Ti-32.9Nb-4.2Zr-7.5Ta (% masă) (TNZT);

Ti-30Nb-12Zr-5Ta-2Sn-1,25Fe (% masă) (TNZTSF).

Pentru cele două aliaje de Ti, parametrul care măsoară stabilitatea fazei beta, echivalența în molibden (MoE), este $MoE_{TNZT} = 10,15$, respectiv $MoE_{TNZTSF} = 10,42$. Intervalul cu limitele convenționale pentru aliajele de tip β metastabile este cuprins între 10 și 20 MoE. Rezultă așadar ca **cele două aliaje TNZT, respectiv TNZTSF sunt de tip β metastabile;**

10. Aliajele de Ti tip β metastabile pot suferi transformări structurale prin mecanisme complexe induse prin aplicarea unei tensiuni și / sau deformări plastice externe, conducând la formarea de martensită asistată de stres, indusă de stres sau indusă prin deformare (TRIP), sau printr-un mecanism de plasticitate indusă prin maclare (TWIP).

În teza de doctorat au fost elaborate trei programe experimentale codificate TNZT_DP, TNZTSF_DP+TT și TNZTSF_TWIP, care urmăresc stabilirea influenței asupra proprietăților aliajelor a compoziției chimice în corelație cu procesarea mecanică și termică, influența deformării plastice la rece asupra transformărilor structurale, precum și evidențierea transformărilor structurale care au loc la procesarea termică sau la procesarea de tip TWIP.

Pentru experimentarea celor trei programe au fost efectuate operații premergătoare constând în: i) sinteza aliajelor, din elemente chimice de înaltă puritate, prin topire în cuptor cu creuzet rece; ii) obținerea probelor pentru laminare prin taiere din lingourile turnate.

Loturile de probe din cele două aliaje (în stare turnată și procesate) au fost caracterizate din punct de vedere chimic, structural și mecanic.

Cele trei programe experimentale permit formularea unor **concluzii specifice** desprinse din analiza și procesarea datelor rezultate din cercetările experimentale proprii.

Deformarea plastică la rece induce modificări ale microstructurii și proprietăților mecanice ale aliajelor de Ti beta datorită rafinării grăunților cristalini și a variației raportului participării fracțiilor fazelor constituente. Aceste modificări evoluează odată cu creșterea gradului de deformare plastică; la creșterea gradului de deformare, proprietățile mecanice (rezistența la rupere, microduritatea) cresc, în timp ce proprietățile de ductilitate scad.

a) Programul experimental codificat TNZT_DP a vizat obținerea, prin deformare plastică la rece, a unei combinații optime între rezistența mecanică și ductilitatea aliajului TNZT destinat aplicațiilor în domeniul biomedical. Conform acestei scheme de procesare, aliajul TNZT în stare turnată a fost deformat plastic prin laminare la rece cu diferite grade de deformare: 15 %; 30 %; 45 %; 60 %. Pentru aliajul TNZT, procesat conform Programului experimental codificat TNZT_DP, rezultă următoarele concluzii:

* compoziția chimică determinată pentru aliajul TNZT a avut valori foarte apropiate de compoziția de calcul, validând faptul că metoda și procedeul de sinteză au fost corect selectate;

* în aliajul β metastabil TNZT are loc o transformare martensitică $Ti-\beta \rightarrow Ti-\alpha$;

* microstructura aliajului TNZT în stare turnată este constituită din grăunți de faza β poliedrici cu dimensiunea medie de 150 μm în care se regăsește dispersată faza $Ti-\alpha$ cu dimensiuni submicronice;

- * creșterea gradului de deformare plastică determină modificări morfologice atât în faza Ti- β cât și în faza Ti- α'' , conducând la dezvoltarea de grăunți alungiți de fază Ti- β cu conținut de fază transformată Ti- α'' aciculară;

- * creșterea gradului de deformare plastică aplicat asupra probelor de aliaj TNZT duce la descreșterea dimensiunii cristalitelor și modificări ale fracțiilor de greutate pentru ambele faze Ti- β și Ti- α'' , influențând proprietățile mecanice ale aliajului; rezistența la rupere și limita de curgere cresc, iar modulul de elasticitate și alungirea la rupere descresc;

- * prin aplicarea asupra aliajului TNZT a unei deformări plastice totale de 60 % poate fi obținută o combinație excelentă de proprietăți mecanice – rezistentă la rupere ridicată (peste 1200 MPa), modul elastic scăzut (50 GPa);

b) Programul experimental codificat TNZTSF_DP+TT, vizând obținerea pentru aliajul TNZTSF a unei microstructuri cu o fază β -Ti echiaxială omogenă, cu dimensiunea medie a grăunților de cca. 60 - 80 μm , cu un câmp tensiune-deformație remanent scăzut și o combinație adecvată de proprietăți mecanice (rezistență și ductilitate ridicate, modul elastic scăzut) a urmărit investigarea modului în care condițiile / parametri de procesare mecanică și termică induc modificări asupra microstructurii aliajului. Programul a constat în laminarea la rece a aliajului TNZTSF în stare turnată până la un grad de deformare total de 50 %, urmată de tratamentul termic de punere în soluție a probelor, la aceeași temperatură (de 850 $^{\circ}\text{C}$) dar cu timpi de menținere diferiți (5 min.; 10 min.; 15 min.; 20 min.) - pentru stabilirea efectului timpului de menținere asupra microstructurii aliajului - și apoi de răcirea probelor în apă. Pentru aliajul TNZTSF procesat conform Programului experimental codificat TNZTSF_DP+TT se pot trage următoarele concluzii:

- * compoziția chimică determinată pentru aliajul TNZTSF a avut valori foarte apropiate de compoziția de calcul, ceea ce arată că procesul de sinteză a fost cel adecvat;

- * microstructura inițială a aliajului TNZTSF, în stare turnată, este formată dintr-o singură fază β -Ti omogenă, constituită din grăunți poliedrici echiaxiali cu dimensiunea medie de 135 μm , dimensiunile grăunților fiind distribuite într-un domeniu îngust;

- * deformarea plastică prin laminare la rece, cu un grad total de deformare aplicat de 50 %, induce prezența benzilor de deformare, a maclor și a benzilor de dislocare, cu un grad ridicat al texturii de deformare și alinierea preferențială a microstructurii de-a lungul unor anumite direcții cristalografice;

- * creșterea duratei tratamentului termic de punere în soluție de la 5 min. până la 20 min. duce la obținerea de noi grăunți echiaxiali poliedrici recrystalizați slab tensionați, care prezintă o granulație medie care crește de la 60 μm (pentru un timp de menținere de 5 min.) la 80 μm (pentru un timp de menținere de 20 min.);

- * evoluția proprietăților mecanice în timpul deformării plastice la rece arată că proprietățile de rezistență cresc în timp ce ductilitatea scade, datorită plasticității indusă prin maclare, respectiv durificării prin deformare;

- * evoluția proprietăților mecanice la creșterea timpului de menținere pentru tratamentul termic de punere în soluție arată că proprietățile de rezistență mecanică sunt în scădere, iar ductilitatea crește, acest fapt datorându-se fenomenului de recrystalizare;

- * datorită compoziției aliajului TNZTSF (constituită dintr-o cantitate suficientă de elemente beta stabilizatoare) formarea fazelor α'' -Ti și ω -Ti este suprimată;

- * având în vedere cele de mai sus, rezultă că prin aplicarea asupra aliajului TNZTSF a unei deformări plastice la rece urmată de un tratament termic de punere în soluție poate fi obținută o combinație adecvată de proprietăți mecanice (rezistență la rupere ridicată, modul elastic scăzut și ductilitate mare).

c) Programul experimental codificat TNZTSF_TWIP a continuat investigațiile asupra aliajului TNZTSF prin studiul influenței intensității deformării plastice la rece asupra activării sistemelor de maclare. Prin acest program, aliajul TNZTSF în stare turnată a fost deformat plastic preliminar, prin laminare la rece, cu un grad total de deformare de aprox. 35 %, după care probele laminate au fost supuse unui tratament termic de punere în soluție la temperatura de 920 $^{\circ}\text{C}$ timp de 20 min. și apoi răcite în apă. Probele de aliaj astfel obținute au fost deformate plastic suplimentar prin laminare la rece cu diferite grade de deformare: 1 %; 3 %; 15 %. Procesarea aliajului TNZTSF conform Programului experimental codificat TNZTSF_TWIP a condus la următoarele concluzii:

- * microstructura aliajului TNZTSF după deformarea plastică la rece preliminară și tratamentul termic de punere în soluție este formată dintr-o singură fază β -Ti omogenă, constituită din grăunți poliedrici echiaxiali cu dimensiunea medie de 71 μm , dimensiunile grăunților fiind distribuite într-un domeniu îngust;

* în timpul deformării plastice la rece suplimentare (cu grade de deformare aplicate de 1 %, 3 % și 15 %) pot fi activate diferite sisteme de macle; sistemul $\{332\}\langle 113\rangle$ a fost observat începând de la un grad de deformare plastică total de 1 %, în timp ce sistemul $\{112\}\langle 111\rangle$ apare la un grad de deformare plastică de 15 %; acest lucru arată că sistemul $\{332\}\langle 113\rangle$ este cel mai ușor de activat și este sistemul de deformare predominant;

* în cazul sistemului $\{332\}\langle 113\rangle$ se observă variante de macle primare și secundare în același grăunte primar, începând de la un grad de deformare aplicat de 3 %.

Având în vedere rezultatele caracterizărilor efectuate asupra celor două aliaje Ti-32.9Nb-4.2Zr-7.5Ta (% masă), respectiv Ti-30Nb-12Zr-5Ta-2Sn-1,25Fe (% masă) se constată că proprietățile lor mecanice, care pot fi îmbunătățite substanțial prin procedee de deformare plastică și tratamente termice adecvate, le fac foarte potrivite pentru utilizarea lor la manufacturarea implanturilor osoase. Astfel, pentru aliajul Ti-32.9Nb-4.2Zr-7.5Ta cele mai bune proprietăți s-au obținut după laminarea sa la rece cu un grad total de deformare de 60 % (rezistența la rupere 1291 MPa, modulul de elasticitate 50 GPa). Pentru aliajul Ti-30Nb-12Zr-5Ta-2Sn-1,25Fe laminat la rece cu un grad total de deformare de 50 % proprietățile rezultate au fost: rezistența la rupere – 1230 MPa, modulul de elasticitate – 58 GPa, alungirea la rupere 8 %. După tratamentul termic de punere în soluție, rezistența la rupere a aliajului a scăzut ușor, odată cu scăderea temperaturii de menținere, de la 1105 MPa pentru timp de menținere de 5 min. la 936 MPa pentru menținere de 20 min., dar a crescut alungirea la rupere (odată cu creșterea timpului de menținere de la 9 % la 15 %); modulul de elasticitate a rămas relativ constant (58, 59 GPa). Rezulta așadar ca în urma proiectării unor compoziții adecvate precum și a aplicării unor procese de deformare și tratament termic potrivite au fost obținute două aliaje cu rezistența mecanică foarte ridicată și modul de elasticitate scăzut, proprietăți net superioare comparativ cu cele ale titanului (rezistența la rupere 240 -550 MPa, modulul de elasticitate 110 – 115 GPa).

3.2. Contribuții personale

În ceea ce privește originalitatea, ținând seama de tematica abordată – aliaje de titan utilizate în implantologia osoasă -, prezenta teză de doctorat conține o serie de contribuții personale ale titularului tezei care sunt prezentate succint în cele ce urmează:

- Elaborarea unui studiu privind domeniul biomaterialelor, cu accent pe cerințele/propietățile necesare biomaterialelor metalice utilizate la manufacturarea implanturilor medicale;
- Analiza proprietăților titanului (în funcție de starea alotropica) și a aliajelor de titan (din punct de vedere al fazelor lor majoritare), cuprinzând aspecte legate de influența elementelor de aliere asupra proprietăților finale ale aliajelor și asupra posibilității procesării lor prin diferite procedee termice și mecanice;
- Analiza modului în care au loc transformările de fază specifice aliajelor de titan și a modificărilor pe care aceste transformări le induc în structura și, implicit, în proprietățile mecanice ale aliajelor;
- Studiu privind condițiilor necesare la topirea aliajelor de titan și a influenței pe care o au impuritățile (în special cele gazoase) asupra proprietăților acestor aliaje;
- Cunoscând faptul că microstructura are un rol foarte important asupra proprietăților aliajelor, s-a efectuat un studiu privind metodele de deformare plastică și de tratament termic care pot fi aplicate aliajelor de titan, inclusiv privind modul în care aceste procesări contribuie la modificări ale fazelor constitutive și, ca urmare, a proprietăților acestor materiale;
- Proiectarea a două aliaje de Ti, cu compoziții originale, cu elemente de aliere non-toxice și ne-alergice, cu un potențial ridicat în ceea ce privește obținerea de biomateriale cu proprietăți avansate: Ti-30Nb-12Zr-5Ta-2Sn-1,25Fe (% masă), respectiv Ti-32.9Nb-4.2Zr-7.5Ta (% masă);
- Sinteza celor două aliaje în cuptor cu creuzet rece (în levitație), metodă de vârf la nivel mondial în obținerea unor biomateriale performante;
- Elaborarea a trei scheme originale de deformare plastică și tratamente termice, care să conducă la obținerea pentru cele două aliaje de titan a unor proprietăți mecanice adecvate utilizării lor în implantologie (în special a unui raport bun între rezistența mecanică și ductilitate);
- Investigarea modului în care gradul de deformare plastică la rece influențează microstructura și proprietățile mecanice ale aliajului TNZT;

- Investigarea modului în care condițiile / parametrii de procesare ai aliajului (laminare la rece, tratament termic de punere în soluție) induc modificări asupra microstructurii și proprietăților mecanice ale aliajului TNZTSF;
- Studiul influenței intensității deformării plastice asupra activării sistemelor de maclare în aliajul TNZTSF (deformat plastic preliminar prin laminare la rece, supus tratamentului termic de punere în soluție, deformat plastic suplimentar prin laminare la rece);
- Selectarea unor metode adecvate pentru caracterizarea fenomenelor/proceselor de transformare specifice aliajelor de titan precum și a proprietăților acestora, utilizând aparatura/echipamente performante (SEM, incluzând programe specifice/specializate; XRD; modul de testare mecanică; microdurimetru).

3.3. Direcții de cercetare viitoare

Pașii făcuți în această cercetare prin studiul celor două aliaje deschide noi perspective de inovare în ceea ce privește obținerea unor biomateriale mai performante, care să determine o durată de viață mai lungă a implanturilor, îmbunătățind confortul pacienților și, de asemenea, reducând costurile pentru medicamente și reimplantare.

Cele două aliaje prezintă un potențial ridicat pentru utilizarea lor pe scară industrială la fabricarea implanturilor medicale, motiv pentru care ar fi necesară continuarea cercetărilor privind rafinarea soluțiilor de procesare termică și mecanică (având în vedere o anumită aplicație sau un set de aplicații cu cerințe specifice) și de verificarea a biocompatibilității lor. În acest sens, sunt necesare teste privind caracterizarea comportamentului la coroziune al celor două aliaje precum și teste *in vitro* și *in vivo* pentru a le evalua răspunsurile biologice.

În perioada următoare pot fi identificate entități interesate de aplicarea industrială a rezultatelor cercetărilor experimentale desfășurate în cadrul acestei teze de doctorat.

Bibliografie selectivă

- [3] [Nitesh R. Patel, Piyush P. Gohil, A review on biomaterials: scop, applications and human anatomy significance, International Journal of Emerging Technology and Advanced Engineering Website: www.ijetae.com (ISSN 2250-2459, Volume 2, Issue 4, April 2012)]
- [4] M Navarro¹, A Michiardi, O Castaño, J A Planell, Biomaterials in orthopaedics, J R Soc Interface, 2008 Oct 6;5(27):1137-58. doi: 10.1098/rsif.2008.0151
- [5] Biomaterials Facilitate Medical Breakthroughs, Jennifer Oullette, 2001
- [7] I. Kulinets, Biomaterials and their applications in medicine, Materials Science, Biology, DOI:10.1533/9780857099204.1, 2015
- [11] Karthika Prasad, Olha Bazaka, Ming Chua, Madison Rochford, Liam Fedrick, Jordan Spoor, Richard Symes, Marcus Tieppo, Cameron Collins, Alex Cao, David Markwell, Kostya (Ken) Ostrikov, and Kateryna Bazaka, Metallic Biomaterials: Current Challenges and Opportunities, Materials (Basel). 2017 Aug; 10(8): 884. Published online 2017 Jul 31. doi: 10.3390/ma10080884
- [12] Hiromoto, Sachiko. (2008). Corrosion of Metallic Biomaterials in Cell Culture Environments. Electrochemical Society Interface. 17. 41-44. 10.1149/2.F06082IF.
- [14] R. Yang et al, Development and Application of Low-Modulus Biomedical Titanium Alloy Ti2448, Engineering, Trends, Researches and Technologies:225-248, 2011
- [15] M. Niinomi, Mechanical biocompatibilities of Titanium alloys for biomedical application, J. Mech. Behav. Biomed. Mater. 1(1): 30-42, 2008
- [16] M. Niinomi, et al. Titanium based biomaterials for preventing stress shielding between implant devices and bone, Int. J. Biomaterials, Vol 2011 (2011), art. ID 836587, 10 pg, doi: 10.1155/2011/836587, 2011
- [17] R. Narayan, Biomedical Materials, Second Edition, 2021, ISBN 978-3-030-49206-9
- [18] Narayan R. Materials for Medical Devices (book chapter Medical applications of stainless-steel) ASM International, vol. 23, DOI: <https://doi.org/10.31399/asm.hb.v23.9781627081986>
- [21] H. Hermawan, Biodegradable Metals, SpringerBriefs in Materials, DOI: 10.1007/978-3-642-31170-3, 2012
- [31] <http://www.dierk-raabe.com/titanium-alloys/>
- [33] The design and manufacture of medical devices, Hardback ISBN: 9781907568725, <https://shop.elsevier.com/books/the-design-and-manufacture-of-medical-devices/paulo-davim/978-1-907568-72-5>

- [34] Arciniegas, Milena, et al. Quantum parameters for guiding the design of Ti-alloys with shape memory and/or low elastic modulus, *Philosophical Magazine*, 88, 17 (2008) 2529-2548
- [35] Maria Petrescu et al., *Tratât de știința și ingineria materialelor metalice*, vol. 3, Metale. Aliaje. Materiale speciale. Materiale compozite, Editura AGIR, 2009
- [42] E. Cazimirovici, *Bazele teoretice ale deformării plastice*, Editura BREN, ISBN 973-9493-00-9
- [43] Alexandru Adrian, *Metalurgie fizică/Adrian Alexandru*. – Iași: Tehnopress, 2005 ISBN 973-702-180-0
- [44] N. Hansen, C.Y. Barlow, *Physical Metallurgy*. <http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-444-53770-6.00017-4>
- [48] Lai, M.J.; Tasan, C.C.; Raabe, D. On the mechanism of {332} twinning in metastable α titanium alloys. *Acta Mater.* 2016, 111, 173–186, <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S1359645416301938?via%3DIihub>
- [49] Ahmed, M.; Wexler, D.; Casillas, G.; Ivasishin, O.M.; Pereloma, E.V. The influence of α phase stability on deformation mode and compressive mechanical properties of Ti-10V-3Fe-3Al alloy. *Acta Mater.* **2015**, 84, 124–135
- [50] Srikumar Banerjee, Pradip Mukhopadhyay, *Phase Transformations: Examples from Titanium and Zirconium Alloys*, Elsevier Science; 1st edition (September 6, 2007) ISBN-10: 0080421458; ISBN-13: 978-0080421452
- [52] G. Ryan, A. Pandit, and D.P. Apatšidis. Fabrication methods of porous metals for use in orthopaedic applications. *Biomaterials*, 27(13):2651–70, 2006
- [57] Zahid Husaain, Awais Ahmed, Osama M. Irfan, and Fahad Al-Mufadi, Severe Plastic Deformation and Its Application on Processing Titanium: A Review, *International Journal of Engineering and Technology*, Vol. 9, No. 6, December 2017
- [58] Eugen Cazimirovici, Marcel Valeriu Suci, *Laminarea materialelor metalice speciale*, ISBN 973-9493-37-8, Editura BREN, București, 2000
- [64] Ruslan Z. Valiev, Egor A. Prokofiev, Nikita A. Kazarinov, Georgy I. Raab, Timur B. Minasov and Josef Stráský, Developing Nanostructured Ti Alloys for Innovative Implantable Medical Devices, *Materials*, 21 February 2020, DOI [10.3390/ma13040967](https://doi.org/10.3390/ma13040967)
- [82] <https://www.totalmateria.com/page.aspx?ID=CheckArticle&site=ktn&NM=462>
- [86] https://www.steelrv.com/heat-treatment-of-titanium-alloy.html#Heat_treatment_types_of_titanium_alloy
- [89] Collings, E.W., Boyer, R., Welsch, G., *Materials properties handbook. Titanium alloys*, ASM International 1994, pag. 3-170, 483-609,
- [90] Dumitrescu, C., Serban, R., *Metalurgie fizica si tratamente termice*, Ed. Fair Partners, Bucuresti, vol. II, 2001

Diseminare

În ceea ce privește diseminarea, pe durata ciclului de pregătire doctorală titularul tezei de doctorat, pe lângă cele trei articole cuprinse în teza de doctorat, este co-autor în alte trei articole prestate mai jos. De asemenea, titularul tezei de doctorat a participat la trei conferințe (dintre care una internațională și două naționale).

Articole

1. **Dan, A.**; Angelescu, M.L.; Serban, N.; Cojocaru, E.M.; Zarnescu-Ivan, N.; Cojocaru, V.D.; Galbinas, B.M. *Evolution of Microstructural and Mechanical Properties during Cold-Rolling Deformation of a Biocompatible Ti-Nb-Zr-Ta Alloy*. *Materials* 2022, 15, 3580. <https://doi.org/10.3390/ma15103580> (Factor de impact 3,748);
2. **Alexandru Dan**, Elisabeta Mirela Cojocaru, Doina Raducanu, Ion Cîncă, Vasile Danut Cojocaru, Bogdan Mihai Galbinas, *Microstructure and mechanical properties evolution during thermomechanical processing of a Ti-Nb-Zr-Ta-Sn-Fe alloy*, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 19, 2022, Pages 2877-2887, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.06.065> (Factor de impact 6,267);
3. **Dan, A.**; Cojocaru, E.M.; Raducanu, D.; Nocivin, A.; Cîncă, I.; Cojocaru, V.D. *{332}<113> and {112}<111> Twin Variant Activation during Cold-Rolling of a Ti-Nb-Zr-Ta-Sn-Fe Alloy*. *Materials* 2022, 15, 6932. <https://doi.org/10.3390/ma15196932> (Factor de impact 3,748).
4. Mariana Lucia Angelescu, **Alexandru Dan**, Elena Ungureanu, Nicoleta Zarnescu-Ivan, and Bogdan Mihai Gălbinașu, *Effects of Cold Rolling Deformation and Solution Treatment on Microstructural, Mechanical, and Corrosion Properties of a Biocompatible Ti-Nb-Ta-Zr Alloy*, *Metals* 2022, 12, 248;
5. Anna Nocivin, Doina Răducanu, Bogdan Vasile, Corneliu Trișcă-Rusu, Elisabeta Mirela Cojocaru, **Alexandru Dan**, Raluca Irimescu and Vasile Dănuț Cojocaru, *Tailoring a Low Young Modulus for a Beta Titanium Alloy by Combining Severe Plastic Deformation with Solution Treatment*, *Materials* 2021, 14, 3467;
6. Vasile Danut Cojocaru, Anna Nocivin, Corneliu Trisca-Rusu, **Alexandru Dan**, Raluca Irimescu, Doina Raducanu, *Improving the Mechanical Properties of a β -type Ti-Nb-Zr-Fe-O Alloy*, *Metals* 2020, 10, 1491

Conferințe

1. *Materials structure & micromechanics of fracture (MSMF 10)* - Brno, Republica Ceha; 12-14 septembrie 2022;
2. *9th International Conference on Materials Science and Technologies – RoMat 2022* - București, România; 24-25 noiembrie 2022;
3. *New Trends in Metallic Processing 4th edition* - București, România; 16-18 mai 2023.