

Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β -Ti
Rezumat

TEZĂ DE DOCTORAT

**Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje
biocompatibile β -Ti**

REZUMAT

Autor: Drd.Med. Ștefan Ioan GHICA

Coordonator științific: Prof. Dr.Ing. Mihai BUZATU

**București
2023**

ABSTRACT

Obținerea de aliaje metalice biocompatibile reprezintă o provocare tehnologică deoarece este greu să realizezi o piesă metalică care să posede proprietăți mecanice adecvate și să fie acceptată de către țesutul din vecinătate fără a-l irita. Teza de doctorat este structurată în trei părți: prima parte cuprinde o analiza a literaturii de specialitate privind materialele metalice biocompatibile; partea a doua este dedicată studiilor și cercetărilor experimentale privind noi aliaje biocompatibile din sistemul Ti-Mo-W; partea a treia conține concluzii finale, contribuții originale și direcții de continuare a cercetării. Capitolele 4 și 5 consacrate studiilor și cercetărilor experimentale cuprind proiectare, elaborarea și testarea a două aliaje din familia β -Titan (Ti₁₅MoxW și Ti₁₉MoxW). Metoda de proiectare a aliajelor utilizată are la bază calcule orbital moleculare ale structurii electronice. Procesul de elaborare a aliajului Ti-xMo-yW a fost realizat în echipamente de retopire cu arc în vid (VAR) într-un creuzet de cupru răcit cu apă folosind metale comerciale de înaltă puritate. Probele obținute au fost supuse analizelor de metalografie, microscopie electronică (SEI, EDAX), difracție de raze X, analizelor de coroziune efectuate în mediu de salivă artificială (SA) și în soluție biologică simulată (SBF).

Cuvinte cheie: aliaje biocompatibile, aliaje β -titan, proiectare aliaje, analize metalografice, microscopie electronica, difracție de raze X, analize de coroziune, salivă artificială, soluție biologică simulată

Obtaining biocompatible metal alloys is a technological challenge because it is difficult to make a metal part that possesses adequate mechanical properties and is accepted by the surrounding tissue without irritating it. The doctoral thesis is structured in three parts: the first part includes an analysis of the specialized literature on biocompatible metallic materials; the second part is dedicated to studies and experimental research on new biocompatible alloys from the Ti-Mo-W system; the third part contains final conclusions, original contributions and directions for further research. Chapters 4 and 5 dedicated to experimental studies and research include the design, development and testing of two alloys from the β -Titan family (Ti₁₅MoxW and Ti₁₉MoxW). The alloy design method used is based on molecular orbital calculations of the electronic structure. The process of making the Ti-xMo-yW alloy was carried out in vacuum arc remelting equipment (VAR) in a water-cooled copper crucible using high purity commercial metals. The obtained samples were subjected to metallography, electron microscopy (SEI, EDAX), X-ray diffraction, corrosion analyzes performed in artificial saliva medium (SA) and in simulated biological solution (SBF).

Keywords: biocompatible alloys, β -titanium alloys, alloy design, metallographic analyses, electron microscopy, X-ray diffraction, corrosion analyzes, artificial saliva, simulated biological solution

CUPRINS

INTRODUCERE.....	4	
1. Alegerea temei de cercetare: „Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β -Ti”.....	4	
2. Scurtă prezentare a conținutului tezei.....	6	
3. Evaluarea activităților desfășurate în cadrul programului de pregătire.....	8	
4. Proiectul programului de cercetare științifică în vederea realizării tezei de doctorat intitulate „Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β -Ti”.....	9	
PARTEA I		
ANALIZA LITERATURII DE SPECIALITATE PRIVIND SITUAȚIA MATERIALELOR METALICE BIOCOMPATIBILE.....		12
Capitolul 1. Materiale metalice biocompatibile – prezentare generală.....	12	
1.1. Oțeluri inoxidabile biocompatibile.....	13	
1.2. Aliaje cobalt-crom și cobalt-crom-molibden biocompatibile...	17	
1.3. Titan și aliaje de titan biocompatibile.....	22	
PARTEA II		
STUDII ȘI CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND NOI ALIAJE BIOCOMPATIBILE DIN SISTEMUL Ti-Mo-W.....		29
Capitolul 2. Proiectarea aliajelor β -Ti.....	29	
Capitolul 3. Metodica de cercetare și aparatura folosită la cercetarea aliajelor biocompatibile β -Ti din sistemul Ti-xMo-yW.....	36	
Capitolul 4. Studii și cercetări experimentale asupra aliajelor Ti-15Mo-xW.....	37	
4.1 Proiectarea aliajelor Ti-15Mo-xW.....	40	
4.2 Elaborarea aliajelor Ti-15Mo-xW.....	46	
4.3 Caracterizarea aliajelor Ti-15Mo-xW.....	48	
4.4 Rezultate și obținute după cercetarea aliajelor Ti-15Mo-xW.....	68	
Capitolul 5. Studii și cercetări experimentale asupra aliajelor Ti-19Mo-xW.....	70	
5.1. Proiectarea aliajelor Ti-19Mo-xW.....	73	
5.2. Elaborarea aliajelor Ti-19Mo-xW.....	77	
5.3. Caracterizarea aliajelor Ti-19Mo-xW.....	79	
5.4. Rezultate obținute după cercetarea aliajelor Ti-19Mo-xW.....	90	
PARTEA III		
CONCLUZII FINALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE, DIRECȚII DE CONTINUARE A CERCETĂRILOR.....		92
Capitolul 6. Concluzii finale, contribuții originale, direcții de continuare a cercetărilor.....	92	
6.1. Concluzii finale.....	92	
6.2. Contribuții originale.....	95	
6.3. Direcții de continuare a cercetărilor.....	96	
Bibliografie.....	97	
Diseminarea rezultatelor obținute în urma cercetărilor.....	103	
Lista tabelor.....	115	
Lista figurilor.....	117	
Lista abrevierilor.....	120	

INTRODUCERE

1. Alegerea temei de cercetare: „Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β -Ti”

Obținerea de aliaje metalice biocompatibile reprezintă o provocare tehnologică, deoarece nu este ușor să realizezi o piesă metalică care să fie acceptată de către țesutul din vecinătate fără a-l irita, care să nu provoace răspuns inflamatoriu excesiv și nici reacție imunologică, sau ce poate fi mai rău, cancer. În plus, aliajul metalic trebuie să posedă proprietăți mecanice adecvate (rezistență ridicată la rupere, rezistență la oboseală, modul de elasticitate de valori cât mai apropiate osului uman) și rezistență ridicată la coroziune în mediul în care va acționa.

În anul 1920 a apărut oțelul inoxidabil (toate oțelurile inoxidabile necesită un minim de 10,5% crom) de tip 316 (18% crom, 12% nichel, 2% molibden, 0.03% carbon) utilizat ca material biocompatibil în chirurgie pentru fixarea fracturilor prin plăci, tije, șuruburi, suport femural. Dezavantajul major al acestui tip de material îl reprezintă faptul că la contactul prelungit cu fluidele din corpul uman – mediu foarte coroziv (condiții saline și o temperatură ridicată), apare fenomenul de coroziune la suprafață. Coroziunea la suprafața acestui material conduce la eliberarea de metale grele – ioni de Fe, Ni, Cr care pot provoca alergii sau alte complicații.

A doua familie de aliaje biocompatibile au fost aliajele cobalt-crom care au apărut la începutul anilor 1930. Aceste aliaje sunt nemagnetice, rezistente la uzură și coroziune și stabile la temperaturi ridicate. Aceste aliaje sunt folosite încă la realizarea protezelor de genunchi, șold, umăr, iar în stomatologie este intens utilizat în calitate de cadru metalic pentru proteze dentare parțiale. Aliajele pe bază de cobalt sunt superioare oțelurilor inoxidabile în ceea ce privește rezistența la coroziune, în schimb producția de coroziune ai aliajelor Co-Cr-Mo sunt mai toxici decât cei din oțel inoxidabil. Rezistența la coroziune a acestor aliaje are la bază formarea unui strat subțire de pasivare de Cr_2O_3 ; cu toate acestea, rezistența la coroziune a aliajelor Co-Cr-Mo nu se compară cu rezistența la coroziune a titanului și a aliajelor sale.

A treia familie de aliaje biocompatibile o reprezintă titanul și aliajele sale. Aceste materiale sunt foarte reactive și atunci când sunt expuse la medii apoase sau la aer, ele dezvoltă în mod natural un strat de dioxid de titan (TiO_2). Stratul de TiO_2 este foarte protector și nu permite nicio oxidare ulterioară atunci când este implantat în corpul uman, fiind foarte rezistent la atacul coroziv. În prezent aliajele de titan acoperă peste 70% din materialele dispozitivelor utilizate pentru aplicații biomedicale; aceste materiale prezintă biocompatibilitate superioară, rezistență bună la coroziune și rezistență mecanică ridicată, modulul de elasticitate Young scăzut și sunt bine tolerate în organismul uman. Cel mai studiat și totodată cel mai utilizat aliaj de titan este aliajul Ti6Al4V (cu structura $\alpha+\beta$) care în teză va fi considerat un reper de comparație. Aliajul Ti6Al4V, este des folosit în aplicații medicale (cum ar fi implanturile ortopedice), dar prezintă un risc pentru sănătate din cauza eliberării ionilor toxici de Al și V ce pot provoca citotoxicitate.

Aliajul Ti-15%Mo a apărut în anii 1950. Considerat un aliaj de titan rezistent la coroziune, a fost propus pentru înlocuirea superaliajelor pe bază de nichel. Aliajul Ti-Mo aparține clasei de aliaje β -titan. Aceste aliaje prezintă un modul de elasticitate scăzut, rezistență ridicată la coroziune și sunt bine tolerate în organismul uman. Stabilitatea

Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β-Ti
Rezumat

structurii β-titan se poate îmbunătăți prin adăugarea de elemente stabilizatoare ; cel mai important element stabilizator în β-Ti este Mo, după care urmează V, W, Nb, Hf, Ta, Fe, Cr, Mn etc.

Prin alegerea temei de cercetare „Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β-Ti”, s-a dorit obținerea de informații științifice cu privire la noi materiale biocompatibile.

Obiectivul major al tezei constă în proiectarea, elaborarea și caracterizarea a două aliaje de titan din familia aliajelor Ti-Mo:

- aliaje cu compoziția Ti15MoxW, adică aliaje de Ti + 15%Mo + W (5-11% gr. W);
- aliaje cu compoziția Ti19MoxW, adică aliaje de Ti + 15%Mo + W (7-10% W);

Proiectarea teoretică a aliajelor a început în anii 1990 când Morinaga și colaboratorii săi a propus o metodă de proiectare teoretică a aliajelor având la bază calculele orbital moleculare ale structurii electronice [1,2]. Conform acestei teorii, proiectarea aliajelor permite predicția proprietăților mecanice și de coroziune în cazul aliajelor β-Ti, cu ajutorul mai multor parametri: \overline{Bo} - parametru electronic ce are în vedere caracterizarea rezistenței legăturii covalente între Ti și elementele de aliere (ordinul legăturii); \overline{Md} – nivelul energetic al orbitalului d , parametru electronic ce caracterizează energia orbitală d , cu referire la raza și electronegativitatea elementelor; raportul electronilor de valență $\frac{e}{a}$; echivalentul în Molibden al elementelor adăugate în aliajul de titan, Mo_{eq} .

Dupa proiectarea aliajelor a urmat elaborarea lor, caracterizarea structurală prin metode specifice (microscopie optică și electronică, difracție de raze X) și verificarea comportării la coroziune în mediu de salivă artificială (SA) și în soluție biologică simulată (SBF).

Tema de doctorat cu titlul „**Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β-Ti**” abordează o problemă de stringență actualitate - proiectarea, obținerea și testarea de noi materiale biocompatibile; aceste preocupări sunt larg răspândite printre cercetătorii din domeniul științei materialelor.

Metoda de cercetare pentru tema de doctorat include tehnici de elaborare și metode de investigație fizico-chimice specifice analizei structurii și proprietăților materialelor metalice (analize de microscopie optică și electronică, de difracție de raze X, de testare a rezistenței la coroziune).

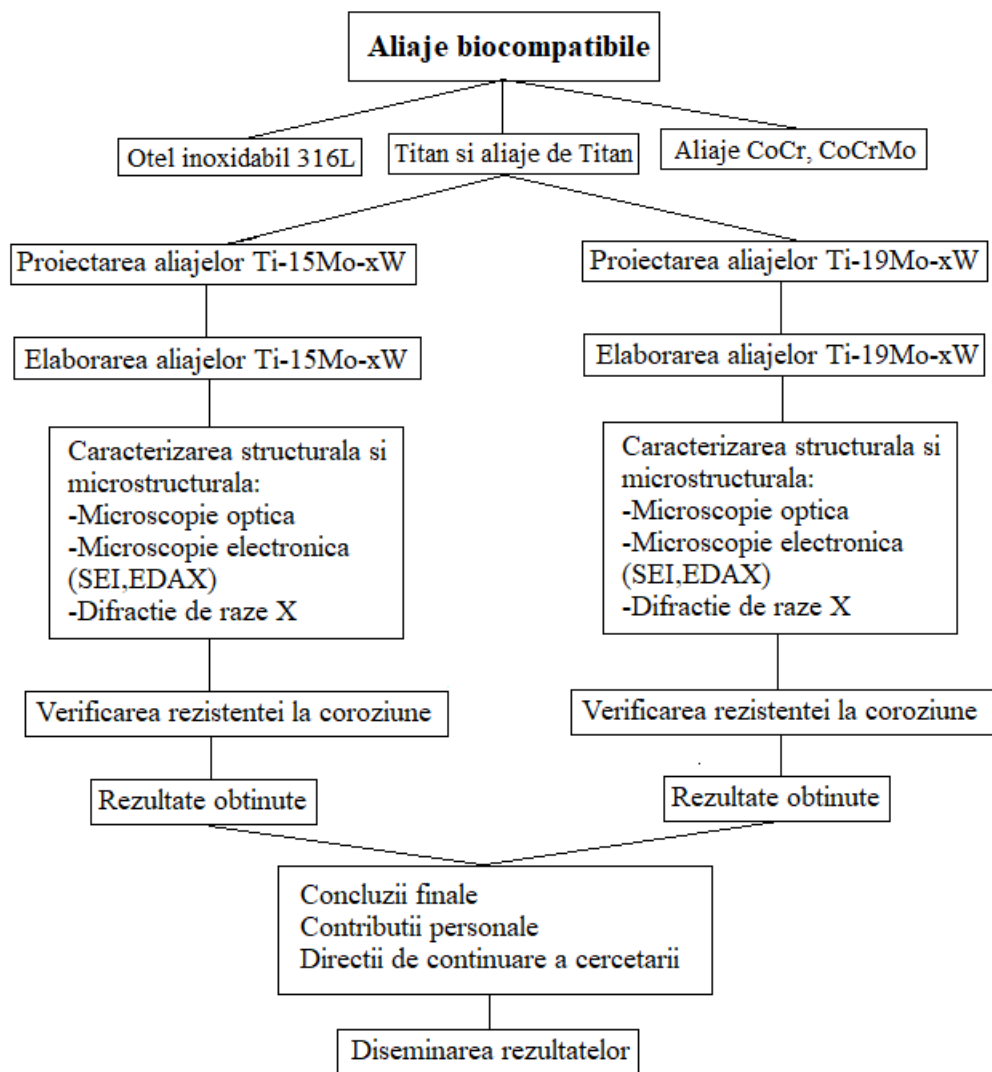


Fig.1. Schema proiectului de cercetare

PARTEA I. ANALIZA LITERATURII DE SPECIALITATE PRIVIND MATERIALELE METALICE BIOCAMPATIBILE

Capitolul 1. Materiale biocompatibile – prezentare generală

Astăzi sunt utilizate pentru implanturi și alte dispozitive medicale trei tipuri de materiale: oțel inoxidabil, aliaje Co-Cr și titan și aliaje de titan. În stomatologie, pe lângă materialele menționate se mai utilizează metale și aliaje de metale prețioase (Au, Ag, Pt).

PARTEA II STUDII ȘI CERCETĂRI ASUPRA ALIAJELOR BIOCAMPATIBILE DIN SISTEMUL Ti-xMo-yW

Capitolul 2. Proiectarea aliajelor biocompatibile din sistemul Ti-xMo-yW

Stabilitatea fazelor, unele proprietăți mecanice și rezistența la coroziune, în aliajele cu baza nichel (la început, în 1964), ulterior titan, pot fi prognozate de unele relații descoperite între densitatea electronică și razele atomice (sau ionice) printr-o serie de calcule.

Aliajele β-Ti, cu structura cvc, sunt considerate cele mai adecvate aliaje biocompatibile având un modul de elasticitate scăzut (40...70 GPa, apropiat de valoarea osului 20 GPa) și valori ale rezistenței mecanice și ale rezistenței la coroziune ridicate.

Aliajele de titan sunt însă metastabile și predispuse la precipitări de faze secundare, (α, ω), care pot crește valorile modulului de elasticitate până la aproximativ 110 GPa.[12-16]. În concluzie, datorită naturii metastabile, aceste aliaje necesită stabilizatori β, cum ar fi ca Mo, Nb, Ta etc., astfel încât, aliajele β-Ti cu performanțe mecanice și de rezistența la coroziune ridicate, sunt în general realizate în sisteme de aliaje multicomponente, care conțin atât stabilizatori β, cum ar fi Mo, Nb, Ta, cât și elemente care să coboare valorile modulului de elasticitate, cum ar fi Sn, Zr și Al.[12-16].

Conform teoriei proiectării aliajelor, teorie dezvoltată de M. Morinaga în anii 90, predicția proprietăților mecanice și de coroziune în cazul aliajelor β-Ti, poate fi realizată cu ajutorul mai multor parametri:

- 1) \overline{Bo} - parametru electronic ce are în vedere caracterizarea rezistenței legăturii covalente între Ti și elementele de aliere (**ordinul legăturii**);
 - $B_{O_t} = \sum x_i \cdot B_{O_i}$
 - $x_i = \% \text{ at. al elementului } i$
 - $B_{O_i} = \text{Ordinul legăturii pentru elementul } i$
- 2) \overline{Md} – **nivelul energetic al orbitalului d**, parametru electronic ce caracterizează energia orbitală d, cu referire la raza și electronegativitatea elementelor;
 - $M_{d_t} = \sum x_i \cdot M_{d_i}$
 - $x_i = \% \text{ at. al elementului } i$
 - $M_{d_i} = \text{Nivelul de energie al stratului } d \text{ pentru elementul } i$

Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β -Ti
Rezumat

Prin proiectare, se pot prezice caracteristicile aliajului utilizând acești primi doi parametri electronici: \overline{Bo} (caracterizarea rezistenței legăturii covalente între Ti și elementele de aliere) și \overline{Md} (caracterizarea energiei orbitale d, referitoare la raza și electronegativitatea elementelor) [16- 17].

Acești doi parametri sunt determinați teoretic în β -Ti cu structura cvc, folosind metoda orbitalilor moleculari. \overline{Bo} este o măsură a rezistenței legăturii covalente dintre Ti și un element de aliere, M. \overline{Md} este nivelul de energie metal-orbital al metalului de tranziție de aliere, M, care se corelează bine cu electronegativitatea și raza metalică a elementelor. Aceste valori sunt enumerate în Tabelul 1, deoarece calculele au fost recent extinse pe o varietate de elemente de aliere.

Pentru fiecare aliaj, valorile lui \overline{Bo} și \overline{Md} pot fi calculate și astfel poziția și evoluția pe diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ va furniza informații importante despre stabilitatea fazelor, modulul Young și comportarea la coroziune.

Stabilitatea fazei β crește odată cu creșterea conținutului de elemente de stabilizare β , pentru diferite aliaje binare Ti-M (M = V, Cr, Mo, W etc). Cu cât faza β este mai stabilă, cu atât modulul Young are valori mai mici ; apariția fazei ω în aliaj crește modulul Young, astfel încât precipitarea acestuia ar trebui evitată pentru a menține un modulul Young la valori cât mai scăzute [3]. În urma unor studii și calcule laborioase, Morinaga și colab. au ajuns la concluzia că valoarea lui \overline{Bo} ar trebui să fie mai mică de 2,84, ceea ce ne trimite în partea inferioară stânga a diagramei $\overline{Bo} - \overline{Md}$ (fig. 2.2.1.). Din această diagramă se observă că, domeniul aliajelor de tip β -Ti este extins mult peste valoarea lui \overline{Bo} de 2,84.

Aliajele de tipul β sunt recunoscute că pot fi deformate fie prin mecanismul de alunecare, fie prin cel de maclare, totul depinzând în mare măsură de stabilitatea fazei β .

În diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ (fig. 2.2.1.), regiunea unică de fază β este separată clar de regiunea de fază $\beta + \omega$.

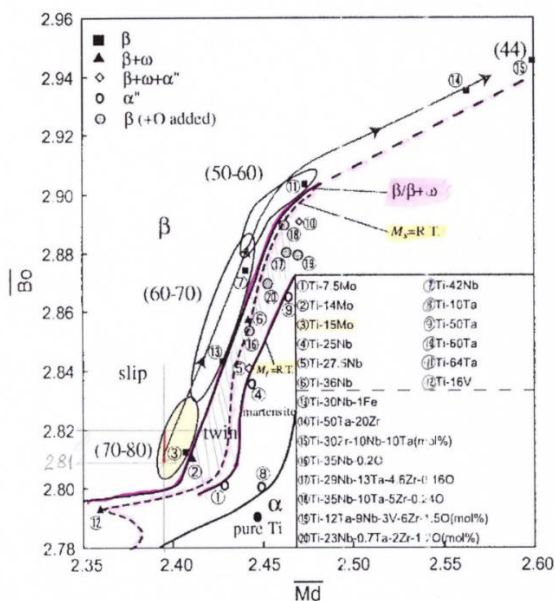


Figura 2.2.1. Diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$ extinsă în care este subliniată cu roșu limita dintre fazele $\beta/\beta+\omega$ împreună cu limitele de început și sfârșit de transformare (macle /

Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β -Ti
Rezumat

dislocații), Ms și Mf la temperatura camerei ; valoarea modulului Young (GPa) este dată între paranteze pentru patru aliaje tipice.[13].

La grade mici de deformare (1...5%) pot apare macle (dezorientări ale rețelei cristaline pe distanțe scurte); deformarea plastică se poate produce pe seama dislocațiilor, prin alunecare (datorită defectelor de rețea).

Se constată că modulul elastic al aliajelor a scăzut odată cu creșterea valorilor lui Bo și Md în regiunea aliajului de titan β .

Totodată, Morishita et [14] investigând efectele elementelor de aliere asupra rezistenței la coroziune a diferitelor tipuri de aliaje de tip β -Ti, atât în 10% HCl, cât și 10% H₂SO₄, au ajuns la concluzia că aliajele care conțin elemente cu ordinul legăturii de aderență covalente între Ti și elementele de aliere – Bo - ridicat, vor prezenta o viteză la coroziune activă mai scăzută.

În sprijinul acestor afirmații vin și concluziile studiilor inițiate de X.H. Min și colab [15] care a concluzionat că rezistența la coroziune în fisuri crește liniar cu Bo de la 2,7900 la 2,8233 în aliajele de bază Ti-Mo.

3) raportul electronilor de valență $\frac{e}{a}$;

$$-\frac{e}{a} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot e_i$$

- x_i = % at. al elementului i ;

- e_i = electronii de valența ai elementului i ;

Formarea fazei termice ω în aliajele de titan a fost raportată a fi previzibilă prin raportul e/a [18]. Formarea fazei termice ω a atins maxim la raportul e/a 4,13 și minim la 4,3. Când raportul e/a este mai mare de 4,3, faza β devine faza dominantă. (Qing Wang 2015).

În scopul de a rafina metoda de proiectare a aliajelor cunoscută ca fiind a **electronul stratului d**, C.H. Wang și colab. [16] a propus în 2019 o corelare între raportul electronilor de valență ($\overline{e/a}$) și diferența $\overline{\Delta r} = \sum_i^n c_i (r_i - r_{Ti})$ (suma înmulțirii fracției atomice a elementului i , cu diferența dintre razele atomice a elementului de aliere i și aceea a atomului de titan).

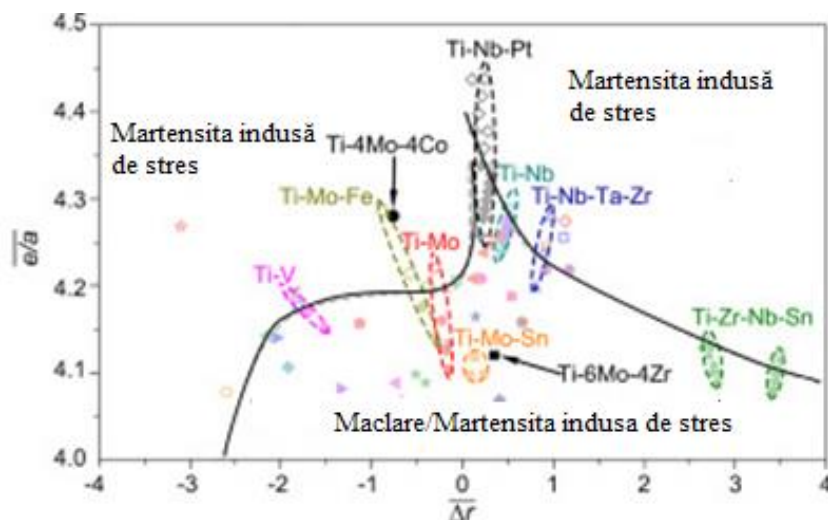


Fig.2.2.2. Diagrama $\overline{e/a} - \overline{\Delta r}$ pentru delimitarea mecanismelor de deformare [16].

Cu ajutorul acestei corelari, s-au putut trasa diagrame $\overline{e/a} - \overline{\Delta r}$ în care se pot delimita cu exactitate domeniul deformării prin alunecare a dislocațiilor (martensită indusă prin stres) de domeniul deformării prin maclare.

Din diagrama se observă că domeniul deformării prin alunecare, pe seama dislocațiilor (Slip) este mai extins decât domeniul mixt Deformare prin maclare (Twinning)/ Martensita indusa prin stres SIM), poziționandu-se la valori $\overline{e/a} < 4,2$ și când $\overline{\Delta r} > -2,5$.

Se remarcă de asemenea că domeniul de deformare prin maclare (Twinning)/ Martensita indusa prin stres SIM) prezintă un maxim când $\overline{\Delta r}$ este în apropiere de valoarea zero, după care domeniul se îngustează pe măsura ce $\overline{e/a}$ crește peste 4,2.

Diagrama este sugestivă deoarece arată diferențe clare ale proprietăților de deformare plastică pentru două aliaje β -Ti situate în același domeniu al diagramei $\overline{Bo} - \overline{Md}$.

În diagramă se poate observa că aliaje precum cele Ti-(10...15% gr.) Mo, sau Ti-9Mo-6W se regăsesc în domeniul mixt de deformare prin maclare (Twinning)/ Martensită indusă prin stres SIM), în timp ce odată cu creșterea conținutului de molibden Ti-20% gr. Mo, aliajul se stabilizează în domeniul deformării prin alunecare, pe seama dislocațiilor.

4) echivalentul de Mo;

Metoda Mo_{eq} evaluează stabilitatea β -Ti (cantitativ) folosind echivalentul în Molibden al elementelor adăugate în aliajul de titan (stabilizatori și elemente care să coboare valorile modulului de elasticitate).

Bania [16], a stabilit empiric că în sisteme binare, aliajele cu $Mo_{eq} > 10$ % gr. Mo s-ar putea forma o singură fază β . Ecuația propusă este:

$$-(Mo_{eq})_B = 1.0 Mo + 0.67 V + 0.44 W + 0.28 Nb + 0.22 Ta + 2.9 Fe + 1.6 Cr + 0.77 Cu + 1.11 Ni + 1.43 Co + 1.54 Mn + 0 Sn + 0 Zr - 1.0 Al \text{ (wt pct)}.$$

Formula încearcă să măsoare stabilitatea globală a fazei β -Ti prin compararea contribuțiilor elementare cu cea a stabilizatorului major a fazei β -Ti, care este Mo (însurmare de influențe binare).

Sistemele de aliaje β -Ti cu modul de elasticitate mic sunt multicomponente, cu interacțiuni complexe. Acest lucru a impus o revizuire a formulei echivalentului Mo, care să ia în calcul interacțiunile atomice din sistemele multicomponente.

Formula propusă de Zhou [16] pentru Mo_{eq} este :

$$-(Mo_{eq})_Z = 1.0 Mo + 0.74 V + 0.50 W + 0.39 Nb + 0.28 Ta + 2.2 Fe + 1.69 Cr + 0.85 Cu + 1.22 Ni + 1.57 Co + 1.69 Mn + 0 Sn + 0 Zr - 1.0 Al \text{ (wt pct)}.$$

Acum, valoarea β_c a lui Mo este stabilită la 11% gr.

În 2015 Qing Wang propune o nouă expresie de calcul $(Mo_{eq})_Q$ echivalent, care utilizează pantele liniilor de limită dintre zonele de fază β și $(\alpha + \beta)$ din diagramele de fază binare Ti-M. Acest $(Mo_{eq})_Q$ cuantifică faptul că stabilitatea β -Ti este îmbunătățită, atunci când zona de fază β este mărită cu un stabilizator β -Ti.

Formula propusă de Qing Wang [16]:

$$\begin{aligned} -(Mo_{eq})_Q &= 1,0 Mo + 0,74 V + 1,01 W + 0,23 Nb + 0,30 Ta + 1,23 Fe + 1,10 Cr + 1,09 Cu \\ &+ 1,67 Ni + 1,81 Co + 1,42 Mn + 0,38 Sn + 0,34 Zn + 0,99 Si - 0,57 Al \text{ (% at.)}, \text{ sau} \\ -(Mo_{eq})_Q &= 1,0 Mo + 1,25 V + 0,59 W + 0,28 Nb + 0,22 Ta + 1,23 Fe + 1,84 Cr + 1,50 Cu \\ &+ 2,46 Ni + 2,67 Co + 2,26 Mn + 0,30 Sn + 0,47 Zr + 3,01 Si - 1,47 Al \text{ (% gr.)}, \end{aligned}$$

Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β -Ti
Rezumat

unde coeficientul echivalent al fiecărui element este raportul pantei liniei de limită [$\beta/(\alpha + \beta)$] a diagramei de fază binare Ti-M și cea a Ti-Mo. [16].

Acest $(Mo_{eq})_Q$ evaluează destul de exact limita de stabilitate critică a aliajelor β -Ti multicomponente cu module Young scăzute. Limita inferioară critică pentru stabilizarea fazei β are valoarea $(Mo_{eq})_Q = 6,25$ at. pct sau 11,8% în greutate Mo.

Valorile echivalentului de molibden - Mo_{eq} și cele ale ordinului legaturii – Bo, sunt strâns legate de concentrația unui nou elementului de aliere adăugat (de stabilizare a fazei β) într-un aliaj Ti-Mo

În general valoarea modulului de elasticitate pentru aliajele β -Ti crește cu creșterea echivalentului de molibden (Mo_{eq}). Rezultă deci că cel mai mic modul de elasticitate E ar trebui să fie atins de către aliajele cu valorile $(Mo_{eq})_Q$ aproape de limita critică de formare a fazei β în aliaje multicomponente. Probleme apar în cazul precipitării fazei ω (cu deosebire la aliajelor Ti-Mo) ; printr-o proiectare atentă, faza ω poate fi evitată, deplasând parametrii în zona de stabilitate a fazei β .

Din diagrama de echilibru binara Ti-Mo se observă că punctul monotectoid se află la 12% at. (21,46 % gr.).

Capitolul 3. Metodica de cercetare și aparatura utilizată pentru cercetarea aliajelor biocompatibile din sistemul Ti-xMo-yW

Pentru efectuarea lucrărilor de cercetare experimentală la nivel de laborator, s-au folosit o gama variată de aparate și dispozitive. Analiza structurală și microstructurală a materialelor a fost realizată în laboratoarele Universității Politehnica din București,.

Capitolul 4. Studii și cercetări experimentale asupra aliajelor Ti-15Mo-xW

Prima familie de aliaje de titan asupra căruia ne-am îndreptat atenția a fost a fost selectată din familia Ti-15%Mo, căruia i-am adăugat în proporții crescătoare wolfram (5-11% gr. W). Încă de la început, analizând literatura de specialitate (documentarea a început cu articole de specialitate publicate în anii 2015-2017) intenția a fost să obținem un aliaj cu caracteristici mecanice ridicate - modul de elasticitate cât mai mic (adică apropiat de cel al osului uman, 20-30 GPa), și rezistent la coroziune. Aceste criterii ne-au condus la concluzia că trebuie să realizăm un aliaj de titan cu structura β -Ti, stabilă și cu o rezistență la coroziune comparabilă cu al consacratului aliaj Ti-6Al-4V. Datorită microstructurii $\alpha + \beta$, aliajul Ti-6Al-4V are proprietăți mecanice excelente (rezistență mare de 800-900 MPa și un modul aproape de 100 GPa) [4-6]. Aliajul Ti-6Al-4V prezintă câteva inconveniente legate de coroziune. Fenomenul de coroziune constă în deteriorarea metalului sau aliajului din cauza atacului electrochimic al mediului și poate duce la eliberarea de ioni nedoriti și potențial toxici în mediul biologic. Din păcate, peliculele de oxid pasiv ale aditivilor (Al_2O_3 și VO_2) care se formează pe suprafața aliajului sunt mai puțin stabile decât TiO_2 , ceea ce poate duce la coroziunea aliajului. Vanadiul sub formă de V_2O_5 este citotoxic și induce reacții adverse tisulare [7]. Aluminiul joacă un rol în bolile neurodegenerative [8, 9, 10 și

11]. Cu toate acestea, Ti6Al4V este cel mai frecvent utilizat aliaj de titan pentru implanturi [12, 13 și 14].

Recent au apărut noi aliaje de titan cu proprietăți mecanice comparabile (cu fază beta mai stabilă și elasticitate scăzută), dar în care vanadiul a fost înlocuit cu Ta, Nb, Mo, Zr în aliaje precum : Ti25Nb10Zr, Ti6Al7Nb, Ti5Al2,5Fe, Ti5Al3Mo4Zr, aliaje care apoi au fost investigate intens [15, 16, 12].

Aliajele Ti-Mo-W obținute experimental și prezentate în acest studiu reprezintă o noutate și pot fi considerate ca un posibil candidat pentru utilizare în aplicații medicale. Acest metal are 6 electroni de valență, care pot conduce la un aliaj cu densitate mare de electroni (e/a) pentru a influența modulul de elasticitate în direcția scăderii acestuia.

În acest sens am propus prepararea compozițiilor de tip Ti15Mo (5-11% gr. W) pentru a obține o fază β -Ti stabilă (cubic centrat pe corp) cu modul de elasticitate scăzut și caracteristici mecanice și de coroziune bune. După cum se poate remarcă din Fig. 4.1. cel mai mic modul de elasticitate pentru aliaje Ti-Mo a fost identificat în aliajele cu 8 % at. Mo (adică Ti15%gr.Mo) pe care am dezvoltat cercetarea.

În producția de aliaje de titan β , există multe elemente de stabilizare a fazei β care pot fi adăugate în compoziția aliajelor. Gradul de stabilizare al fazei β depinde de elementele respective. Mo este cel mai important element de stabilizare a fazei β . Echivalentul lui Mo (Moeq) indică stabilitatea fazei β [18-22].

Din Fig.4.2. se observă că începând cu Ti-12 % at. Mo (Ti-19 % gr. Mo) nu a mai fost înregistrată faza ω -Ti de difractogramă. Asupra acestui aspect vom insista în capitolul 5. Aliajul Ti-15Mo-(5-11) W este un aliaj nou, puțin studiat la data începerii cercetării.

4.1. Proiectare aliajelor Ti-15M-xW

Primul parametru analizat a fost ***Bo*** - parametru electronic ce are în vedere caracterizarea rezistenței legăturii covalente între Ti și elementele de aliere (**ordinul legăturii**).

Valorile (calculate cu formulele de mai jos, în procente atomice), pentru acest parametru au fost prelucrate într-un program Excel și prezentate grafic în fig. 4.1.1.

Tabelul 4.1.1. Valorile calculate ale \overline{Bo} și \overline{Md} pentru aliajul Ti-15Mo-xW.

Aliaj	Ti		Mo		W		\overline{Bo}	\overline{Md}
	% gr.	% at.	% gr.	% at.	% gr.	% at.		
Ti-15Mo-11W	74	87,7317769994	15	8,872642042	11	3,3955809586	2,825597509	2,3911455311
Ti-15Mo-9W	76	88,5499605078	15	8,7197198884	9	2,7303196038	2,82295649	2,3943834628
Ti-15Mo-7W	78	89,340418688	15	8,5719797243	7	2,0876015878	2,82039497	2,3975116726
Ti-15Mo-5W	80	90,1045373206	15	8,4291625379	5	1,4663001415	2,817923719	2,4005356445
Ti-15Mo	85	91,9078926246	15	8,0921073754	-	-	2,812091453	2,4076723581

Din diagrama 4.1.1. se observă că valoarea lui \overline{Bo} crește de la 2,812091453 ((Ti-15Mo) la 2, 817923719 prin adăugarea de 5% gr. W (Ti-15M-5W) ajungând la 2,825597509 pentru aliajul cu 11 % gr. W (Ti-15M-11W).

Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β -Ti
Rezumat

X.H.Min și colab. au publicat în 2011 [16] un articol în care prezentau rezultatele cercetărilor întreprinse pentru optimizarea proprietăților mecanice și ale rezistenței la coroziune prin controlul a doi parametri de proiectare (B_o) și ($M_{o_{eq}}$) în cazul unor aliaje din sistemul Ti-Mo, (Ti-15Mo-5Zr și Ti-15Mo-5Zr).

Concluziile la care au ajuns se referă la familia de aliaje Ti-Mo și susțin că rezistența la coroziune prezintă o creștere liniară odată cu creșterea $\overline{B_o}$ ($\overline{B_o}$ trebuie să aibă o valoare mai mare de 2,8126). În aliajele studiate și prezentate în teză, în aliajele Ti-15Mo -5...11% gr. W, valoarea lui $\overline{B_o}$ satisface această cerință.

Creșterea valorii lui $\overline{B_o}$ de la 2,81 la 2,82 se transpune prin aceea că stabilitatea fazei β -Ti crește (fig.2.2.1.), poziția de pe diagramă îndepărtându-se de limitele de apariție a fazei ω . O faza β -Ti mai stabilă, înseamnă un aliaj cu modul de elasticitate mic.

Acest fapt va fi confirmat prin analiza de difracție de raze x la care a fost supus aliajul (Fig.4.3.1.).

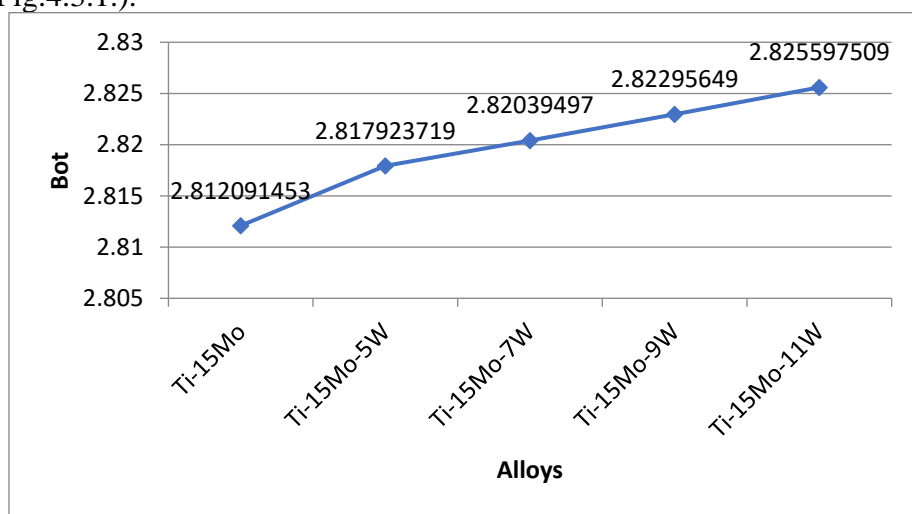


Fig. 4.1.1. Evoluția parametrului B_{o_i} în funcție de compoziția chimică a aliajului Ti-15Mo-xW.

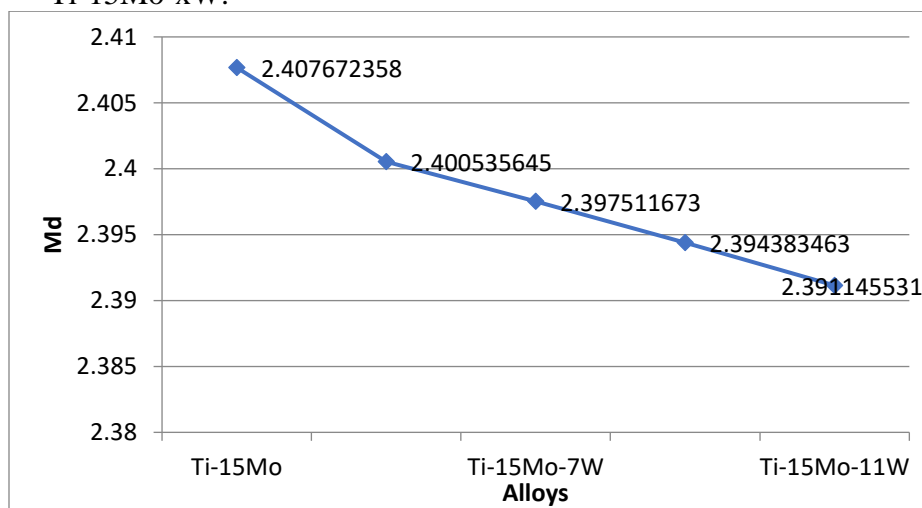


Fig. 4.1.2. Evoluția parametrului M_{d_t} în funcție de compoziția chimică a aliajului Ti-15Mo-xW.

Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β -Ti
Rezumat

Valorile lui \overline{Bo} și \overline{Md} calculate permite localizarea și anticiparea evoluției comportamentului aliajului pe diagrama $\overline{Bo} - \overline{Md}$; astfel putem afla informații importante despre stabilitatea fazelor, modulul Young și comportarea la coroziune.

Stabilitatea fazei β crește odată cu creșterea conținutului de elemente de stabilizare β , pentru diferite aliaje binare Ti-M (M = V, Cr, Mo, W etc). Cu cât faza β este mai stabilă, cu atât modul Young are valori mai mici ; apariția fazei ω în aliaj face să crească modulul Young, astfel încât precipitarea acesteia ar trebui evitată [3].

În urma unor studii și calcule laborioase, Morinaga și colab. au ajuns la concluzia că valoarea lui \overline{Bo} ar trebui să fie mai mică de 2,84, ceea ce ne trimite în partea inferioară stânga a diagramei $\overline{Bo} - \overline{Md}$.

Din diagrama 2.2.1. se observă că, domeniul aliajelor de tip β -Ti este extins mult peste valoarea lui \overline{Bo} de 2,84. Aliajele studiate se poziționează în domeniul β stabil, mult sub valoarea limită stabilită lui \overline{Bo} de 2,84.

Totodată, cercetătorii de valoare din domeniul proiectării aliajelor, precum Morishita, X.H. Min au ajuns la concluzia că rezistența la coroziune în fisuri crește liniar cu Bo de la 2,7900 la 2,8233 în aliajele de bază Ti-Mo. Calculele de proiectare realizate au arătat că aliajele Ti-15Mo-xW se încadrează în aceste limite. Confirmarea comportamentului bun la coraziune a venit după efectuarea testelor de coroziune în cele două medii: saliva artificială (SA) și soluție biologică simulată (SBF) prezentate în paragraful 4.3.

Tabelul 4.1.2. Valorile calculate ale parametrului (e/a) pentru aliajele Ti-15Mo-xW.

Aliaj	Ti		Mo		W		$\frac{e}{a}$
	% gr.	% at.	% gr.	% at.	% gr.	% at.	
Ti-15Mo-11W	74	87,7317769994	15	8,872642042	11	3,3955809586	4,24536446
Ti-15Mo-9W	76	88,5499605078	15	8,7197198884	9	2,7303196038	4,229000789
Ti-15Mo-7W	78	89,340418688	15	8,5719797243	7	2,0876015878	4,213191626
Ti-15Mo-5W	80	90,1045373206	15	8,4291625379	5	1,4663001415	4,197909254
Ti-15Mo	85	91,9078926246	15	8,0921073754	-	-	4,161842147

Valorile calculate pentru raportul (e/a) pentru aliajele Ti-15Mo-xW sunt prezentate în tabelul 4.1.2. iar evoluția raportului electronilor de valență în funcție de compoziția chimică a aliajului este cuprinsă în fig. 4.1.3.

Evoluția acestui parametru, (e/a) este foarte importantă, deoarece formarea fazei termice ω în aliajele de titan a fost raportată a fi previzibilă prin raportul e/a [18].

În [13] se face referire la faptul că stabilitatea structurii bcc în **aliajele binare de Ti** sau **Zr** (având structură bcc) este puternic legată de controlul numărului de electroni de valență, la aproximativ 4,20–4,24 pentru a obține un material cu modul Young scăzut. Aliajele studiate, din familia Ti-15Mo-xW cu W > 7% gr. se încadrează în această condiție.

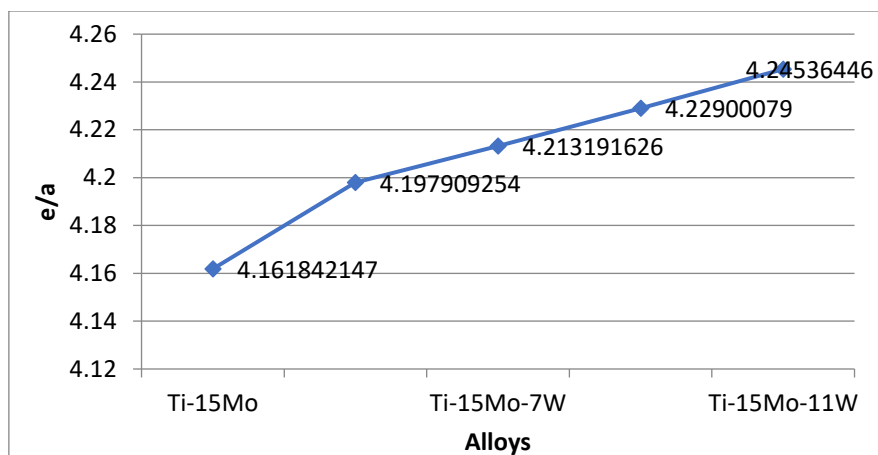


Fig.4.1.3. Evoluția parametrului (e/a) în funcție de compoziția chimică a aliajului Ti-15Mo-xW.

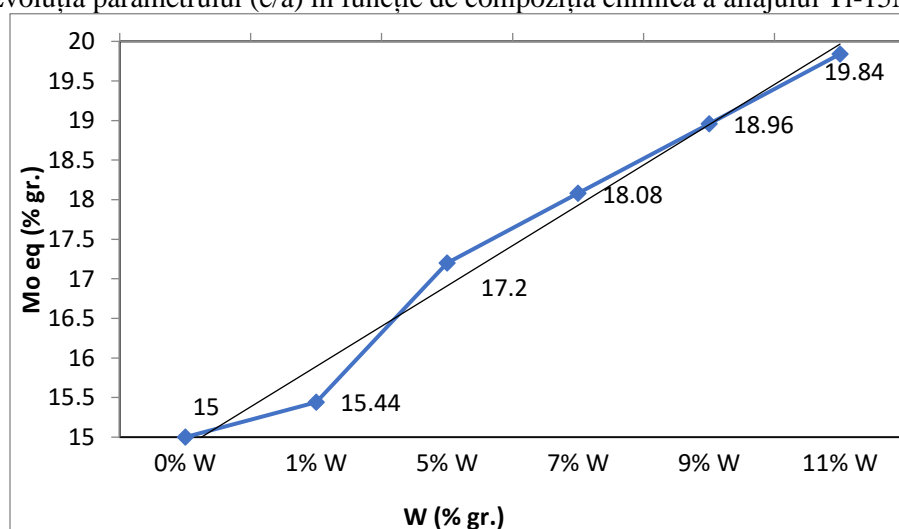


Fig.4.1.4. Evoluția parametrului (Mo_{eq}) în funcție de compoziția chimică a aliajului Ti-15Mo-xW, calculată după Bania.

Facand referire la parametrului (Mo_{eq}), X.H.Min și colab.[40] ajungeau la concluzia că pentru o combinație reușită între rezistență, ductilitate și rezistența la coroziune, valoarea parametrului (Mo_{eq}) trebuie proiectată la valori cuprinse între 15,3 și 18,7 % gr., valori foarte apropiate de cele calculate și prezentate în teză.

Din diagrama de echilibru binara Ti-Mo se observă că punctul monotectoid se află la 12% at. (21,46 % gr.), fig.2.2.5. - Diagrama de echilibru Ti-Mo.

4.2. Elaborarea aliajelor Ti-15Mo-xW

Procesul de elaborare a aliajelor Ti-15Mo-xW a fost realizat în echipamente de retopire cu arc în vid (VAR) într-un creuzet de cupru răcit cu apă (VAR model 900 ABD MRF) folosind metale comerciale de înaltă puritate.

Temperatura atinsă în acest tip de cuptor este de peste 3500°C, suficient de mare pentru topirea aliajelor alese (topire și amestecare.), care conțin metale cu punct de topire ridicat (Ti –124 1668°C; Mo–2623°C; W–3422°C) [26 - 29].

Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β -Ti
Rezumat

Compoziția chimică a aliajelor Ti-15Mo-xW obținute în urma topirilor în cuptorul VAR, este prezentată în tabelul 4.2.2.[19-22]

Tabelul. 4.2.2. Compoziția chimică a aliajelor Ti-15Mo-xW elaborate.

Nr. Crt.	Tipul de aliaj	Compoziția chimică, % gr.				
		W	Mo	Al	V	Ti
1	Ti15Mo11W	11,08	13,78	-	-	75,14
2	Ti15Mo9W	9,21	15,15	-	-	75,64
3	Ti15Mo7W	7,29	14,97	-	-	77,74
4	Ti15Mo5W	5,75	15,67	-	-	78,59
5	Ti6Al4V	-	-	-	-	89,81

4.3. Caracterizarea aliajelor Ti-15MoxW

Din imaginile de microscopie optică și electronică se observă că aliajul este omogen și prezintă o mărime medie de grăunte de 1,53 μ m.

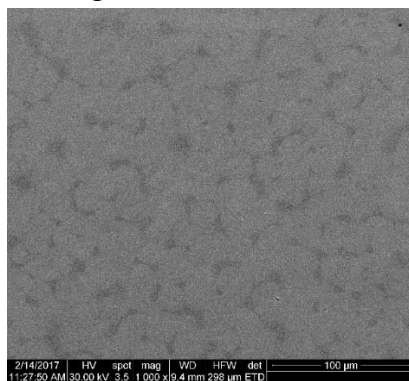


Fig. 4.3.2. Imagine SEI a microstructurii aliajului Ti15Mo9W (x1000).

Compoziția chimică a aliajelor a fost confirmată prin analize de microscopie electronică EDX.

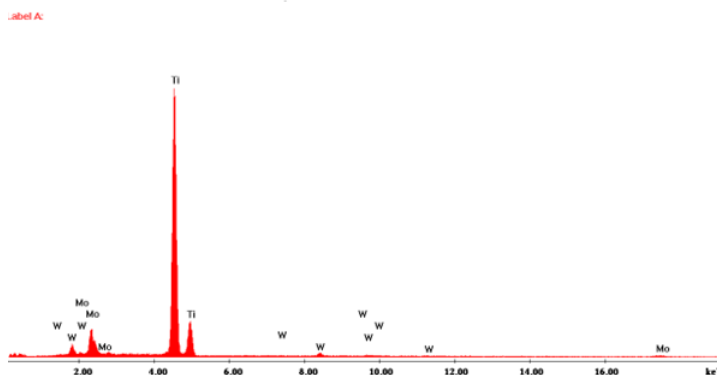


Fig. 4.3.3. Analiză EDX; prezența Ti, Mo, W este bine conturată.

Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β -Ti
Rezumat

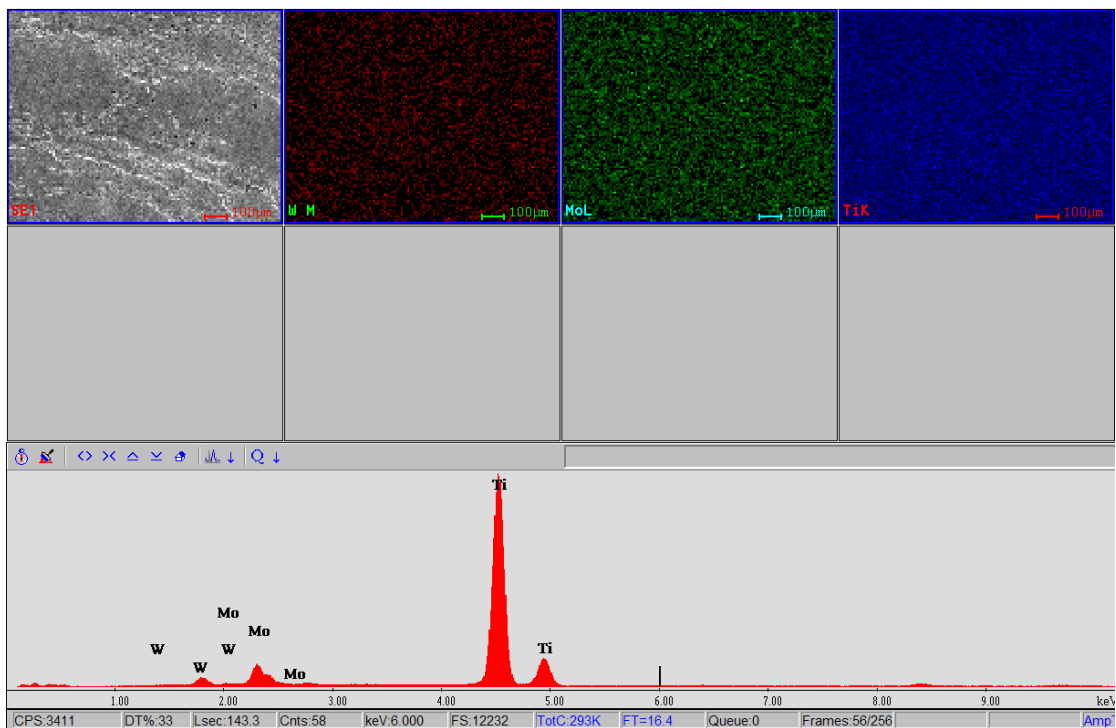


Fig. 4.3.4. Distribuția elementelor Ti, Mo, W pe suprafața analizată.

Structura obținută este de tip β -Ti și a fost confirmată prin analize de difracție de raze X.

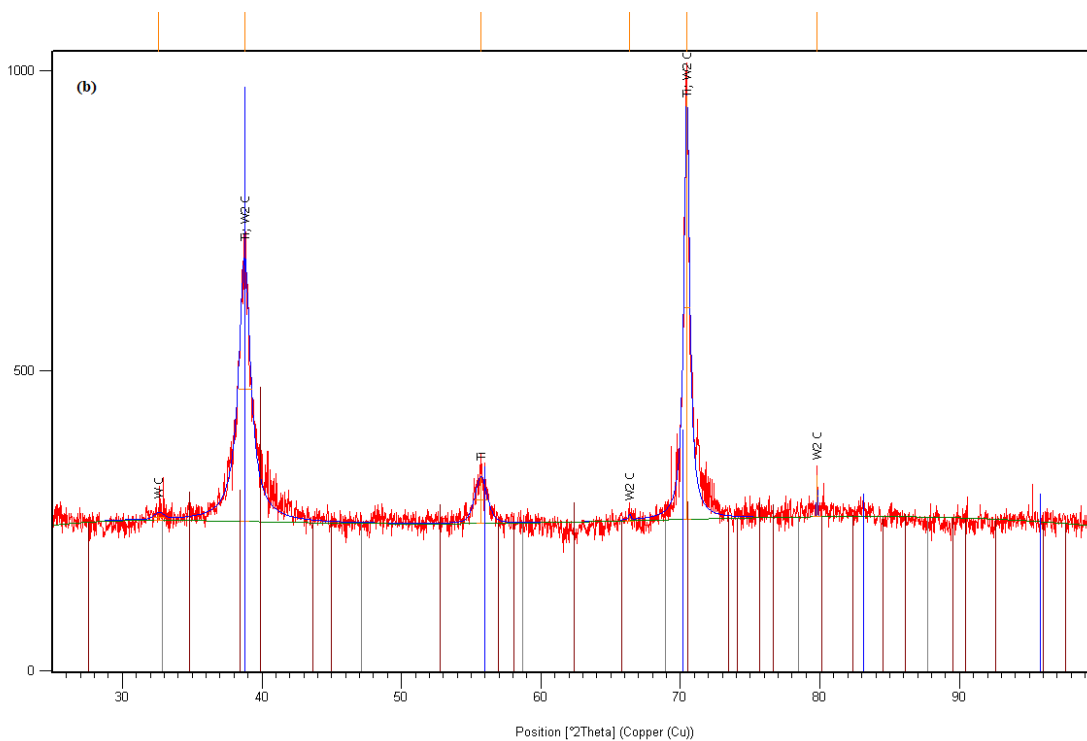


Fig. 4.3.5. Rezultatele investigației prin difracție de raze X, a aliajului Ti15Mo9W ;
(a) distanțe interplanare ; (b) compuși caracteristici.

Tabelul 4.3.1. Tabloul distanțelor interplanare înregistrate pe difractogramă 4.3.1. (a)

No.	h	k	l	d (Å)	2Theta (deg)	I (%)
1				2,75111		
WC	1	0	0	2,72300	32,865	100
2				2,32105		
β -Ti	1	1	0	2,32140	38,759	100
W ₂ C	0	0	2	2,34050	38,430	23
3				1,64854		
β -Ti	2	0	0	1,64150	55,973	13,1
4				1,40756		
W ₂ C	3	0	0	1,41770	65,823	0,1
5				1,33531		
β -Ti	2	1	1	1,34030	70,160	20,8
W ₂ C	-1	-1	3	1,33470	70,498	13,5
6				1,20100		
WC	2	1	0	1,21780	78,475	21,8

Rezistența la coroziune utilizând ca electrolit salivă artificială (SA) Fusayama Meyer

Rezistența la coroziune a fost determinată prin *tehnica polarizării liniare* [1,2, 19-22]. Această tehnică constă în trasarea curbelor de polarizare liniară implicând următorii pași:

- măsurarea/monitorizarea potențialului de circuit deschis (E_{oc}), pe o durată de 6 ore;
- trasarea curbelor de polarizare liniară de la -200 mV (vs OCP) la +200 mV (vs OCP) - curbe Tafel, cu o rată de scanare de 0,167 mV/s.

Testele de evaluare a rezistenței la coroziune au fost realizate cu ajutorul unui Potențiosat/ Galvanostat (model PARSTAT 4000, producător Princeton Applied Research, USA) la care a fost cuplat un modul de curenți scăzuți (VersaSTAT LC, producător Princeton Applied Research) (Fig.4.3.6.), iar curbele potențiodinamice (Tafel) au fost achiziționate cu ajutorul software-ului VersaStudio

Pentru realizarea testelor s-a utilizat o celulă de coroziune (Fig. 4.3.7.) care are în componență un electrod saturat de calomel (SCE) - electrod de referință, un electrod din platină - electrod de înregistrare și electrodul de lucru care a constat din eșantioanele experimentale de investigat (Fig.4.3.7.). Celula electrochimică a fost introdusă, în timpul derularii testelor de coroziune, într-o cușca Faraday pentru a putea fi eliminate interferențele datorate câmpurilor electromagnetice [18-22].

Testele au fost efectuate la temperatura organismului uman ($37 \pm 0,5^\circ\text{C}$) cu ajutorul unei bai cu încălzire și recirculare model CW-05G produsă de Jeio Tech.

Testele s-au efectuat utilizând ca electrolit saliva artificială (SA) Fusayama Meyer (compoziție: $0,4 \text{ gl}^{-1}\text{NaCl}$, $0,9 \text{ gl}^{-1}\text{KCl}$, 1 gl^{-1} uree, $0,69 \text{ gl}^{-1}\text{NaH}_2\text{PO}_4$, $0,795 \text{ gl}^{-1}\text{CaCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) la pH=5,2. [18]

Probele testate au fost codificate în cadrul testelor de rezistență la coroziune iar această codificare se regăsește în Tabelul 4.3.3 [1,2, 19-22].

Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β-Ti
Rezumat

Tabel 4.3.4. Principalii parametri electrochimici ai procesului de coroziune a probelor Ti15MoxW în (SA)[1,2,19-22].

Nr. crt.	Proba	E _{cor} (mV)	i _{cor} (nA/cm ²)	β _c (mV)	β _a (mV)	R _p (kΩxcm ²)	CR (μm/an)
1.	Ti15Mo11W tip 1	-204,6	24,155	100,6	218,2	1239,55	0,247
2.	Ti15Mo9W tip 2	107,7	66,577	234,6	335,8	902,17	0,688
3.	Ti15Mo7W tip 3	-269,5	15,364	52,2	135,4	1067,65	0,150
4.	Ti15Mo5W tip 4	-163,4	39,923	78,4	357,5	700,47	0,409
5.	Ti6Al4V	33,92	42,693	130,94	163,88	932,78	0,390

Evaluarea rezistenței la coroziune a unor aliaje de tip Ti15MoxW în soluție biologică simulată (SBF)

Testele s-au efectuat utilizând ca soluție biologică simulată (SBF) (compoziție: 7,996 g/L NaCl, 0,350 g/L NaHCO₃, 0,224 g/L KCl, 0,228 g/L K₂HPO₄·3H₂O, 0,305 g/L MgCl₂·6H₂O, 40 mL 1 M-HCl, 0,278 g/L CaCl₂, 0,071 g/L Na₂SO₄, 6,057 g/L (CH₂OH)₃CNH₂) la pH=7,4 [21,22].

Tabel 4.3.6. Principalii parametri electrochimici ai procesului de coroziune a probelor Ti15MoxW în (SBF) [21,22].

Nr. crt.	Proba	E _{cor} (mV)	i _{cor} (nA/cm ²)	β _c (mV)	β _a (mV)	R _p (kΩxcm ²)	CR (μm/an)
1.	Ti15Mo11W tip 1	-293,2	52,919	155,72	141,74	609,645	0,542
2.	Ti15Mo9W tip 2	51,8	105,649	258,10	273,12	546,109	1,093
3.	Ti15Mo7W tip 3	-282,6	54,955	148,51	85,37	428,885	0,537
4.	Ti15Mo5W tip 4	-333,1	28,862	28,55	541,99	408,642	0,296
5.	Ti6Al4V	-186,2	35,415	120,98	199,62	924,836	0,321

Capitolul 5. Studii și cercetări experimentale asupra aliajelor Ti-19Mo-xW

Deoarece faza β -Ti, stabilă a fost identificată la o concentrație **de peste 8 % at.Mo** (15% gr. Mo), am crescut continutul de Mo la 11% at. (19%gr.Mo), pastrand continutul de W la aceleasi valori (2-3% at.W, echivalent cu 7-19%gr.W). Adăugarea unei cantități suficiente de molibden conferă titanului o rezistență foarte bună la coroziune [50, 54]. În mai multe studii [56] s-a observat că un procent minim de 15% în greutate de Mo poate duce la o creștere a rezistenței la coroziune în medii biologice la temperaturi ridicate pentru aliajele de titan [57-66].

Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β -Ti
Rezumat

S-a observat că structura fazelor din aliaje Ti-Mo este puternic influențată de conținutul de molibden. Astfel, structura acicular martensitică a fazei α'' se găsește în aliaje Ti-Mo între 3,2% at. Mo și 4,5%, în timp ce peste o concentrație de 4,5 % at. Mo apare faza ω . Apariția fazei ω conduce la creșterea valorii modulului de elasticitate, motiv pentru care este de nedorit. Studiarea aliajelor de titan cu domeniul faza ω extins este de viitor, căci în domeniul ω -Ti se produce deformarea la nivel de macle și subiectul este de interes, legat de efectul transformărilor induse de plasticitate (TRIP) și de mecanismele plasticității induse prin maclare (TWIP). Aceste metode acționează asupra granulației ultra-fine care poate fi produsă prin metode performante de deformare plastică (presarea unghiulară cu canal egal, lipirea acumulativă, torsiunea la presiune înaltă, ș.a.). Faza β -Ti, stabilă a fost identificată la o concentrație de peste 8 % at. Mo. Conținutul de molibden influențează mult și modulul de elasticitate al aliajelor Ti-Mo. Proiectarea aliajelor Ti-19Mo-xW prin metode teoretice a plecat cu utilizarea și combinarea parametrilor: \overline{Bo} și \overline{Md} [67-73]. Nivelul de energie controlează direcția transferului de sarcină, și anume, este legat de electronegativitate. Elementul cu electronegativitate mai mare are nivelul de energie Md mai mic [74]. Pe măsură ce electronegativitatea crește de la W la Mo, rezultă că electronegativitatea Md este mai mică. Valorile lui \overline{Bo} și \overline{Md} în titanul bcc sunt :

- pentru Ti: $\overline{Bo} = 2,790$, \overline{Md} (eV) = 2,447 (3d);
- pentru Mo: $\overline{Bo} = 3,063$, \overline{Md} (eV) = 1,961 (4d); iar
- pentru W: $\overline{Bo} = 3,125$, \overline{Md} (eV) = 2,072 (5d) [41].

S-a demonstrat că aliajul cu \overline{Bo} superior are o rezistență mai mare la coroziune.

Unul din scopurile actualului studiului este de a investiga efectul de aliere al Mo și W cu privire la stabilitatea fazei cu structura cvc β -Ti.

De data aceasta am mărit valoarea concentrația de Mo la 19%gr. și am variat concentrația W între 7 și 10%gr. Creșterea conținutului de Mo (la 19% în greutate față de valoarea stabilită de 15% în greutate) și corelarea acesteia cu creșterea conținutului de W de la 7 la 10% în greutate au urmărit direcționarea aliajului în intervalul beta stabil. Cu toate acestea, noile compoziții conduc la valori apropiate ale \overline{Bo} și \overline{Md} ($\overline{Bo} = 2,82$; $\overline{Md} = 2,39$), ca și în cazul aliajelor studiate anterior (vezi harta fazei de stabilitate \overline{Bo} și \overline{Md} în Fig. 2.2.1.). Toate se poziționează în domeniul Ti-beta stabil, iar datele sunt confirmate de mai mulți cercetători [2,6,12,64-75]. Teoria proiectării aliajelor este acum utilizată pe scară largă în obținerea aliajelor de titan cu un modul Young mai mic și o rezistență bună la coroziune în soluția biologică simulată (SBF) [75, 76].

Proiectarea a început prin calculul orbital molecular al \overline{Bo} și \overline{Md} . Datele calculate sunt în conformitate cu cele din [40] și au fost corelate cu rezultatele testelor de coroziune în fluidul corporal simulat (SBF) prin tehnică de polarizare liniară. Wolframul și molibdenul au o solubilitate mare în titan; solubilitatea ridicată a molibdenului și a wolframului în titan se datorează structurii cristaline similare (bcc) și valorilor apropiate de electronegativitate: Ti - 1,54, Mo - 2,16 și W - 2,36 [26-77]. Acest lucru se datorează în primul rând valorilor apropiate ale razei atomice ale elementelor (valorile razelor atomice sunt: Titan - 0,176 nm, Molibden - 0,190 nm și Wolfram - 0,193 nm).

Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β -Ti
Rezumat

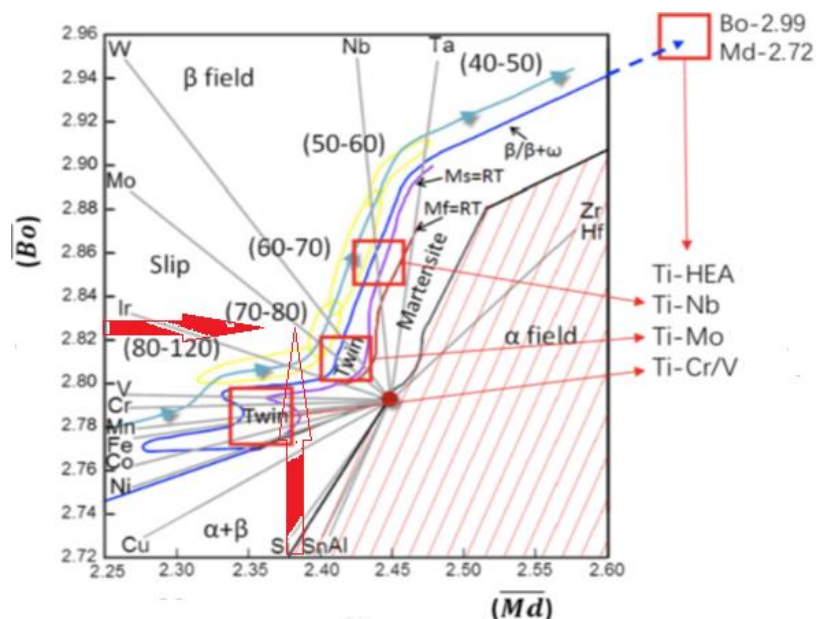


Figura 5.1. Harta fazei de stabilitate \overline{Bo} și \overline{Md} , care arată pozițiile aliajelor proiectate [38, 39]. Cercetări recente au arătat că o concentrație de molibden de circa 11 % at. Mo (circa 19 % gr. Mo) concentrație aleasă pentru studiul celui de al doilea aliaj β Ti, menține valorile modului de elasticitate aproape de minim (sub 90 GPa).

5.1. Proiectarea aliajelor Ti-19Mo-xW

Valorile calculate și prezentate în Tabelul 5.1.1. poziționează aliajele obținute în domeniul cvc al β - titan, care pot fi comparate cu valorile din Fig. 5.1. [22].

Tabelul 5.1.1. Valorile calculate ale \overline{Bo} și \overline{Md} pentru aliajele Ti-19Mo-xW.

Code	Ti		Mo		W		\overline{Bo}	\overline{Md}
	% gr.	% at.	% gr.	% at.	% gr.	% at.		
1	73,62	86,53	19,21	11,26	7,17	2,19	2,82810851	2,3840165
2	72,5	86,06	19,18	11,36	8,32	2,57	2,8296288	2,38214513
3	71,57	85,61	19,37	11,56	9,06	2,82	2,83101514	2,38023114
4	70,49	85,17	19,22	11,58	10,13	3,23	2,83155687	2,37980337

Odată cu creșterea conținutului de Wolfram în aliajele investigate de tip Ti-19Mo-xW se observă creșterea parametrului Bo (de la valoarea de 2,8281 pentru un conținut de 7,17 % gr. W, la 2,8315 în cazul adăugarea a 10,13 % gr. W).

Cresterea valorii lui (Bo) de la 2,8281 la 2,8315 face ca stabilitatea fazei β -Ti să crească (fig.5.1.) îndepărtând-o de limitele de apariție a fazei ω . O faza β -Ti mai stabilă

Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β -Ti
Rezumat

înseamnă un aliaj cu modul de elasticitate mic ; o valoare mai ridicată a lui (\overline{Bo}) prezintă o rată de coroziune activă mai mică.

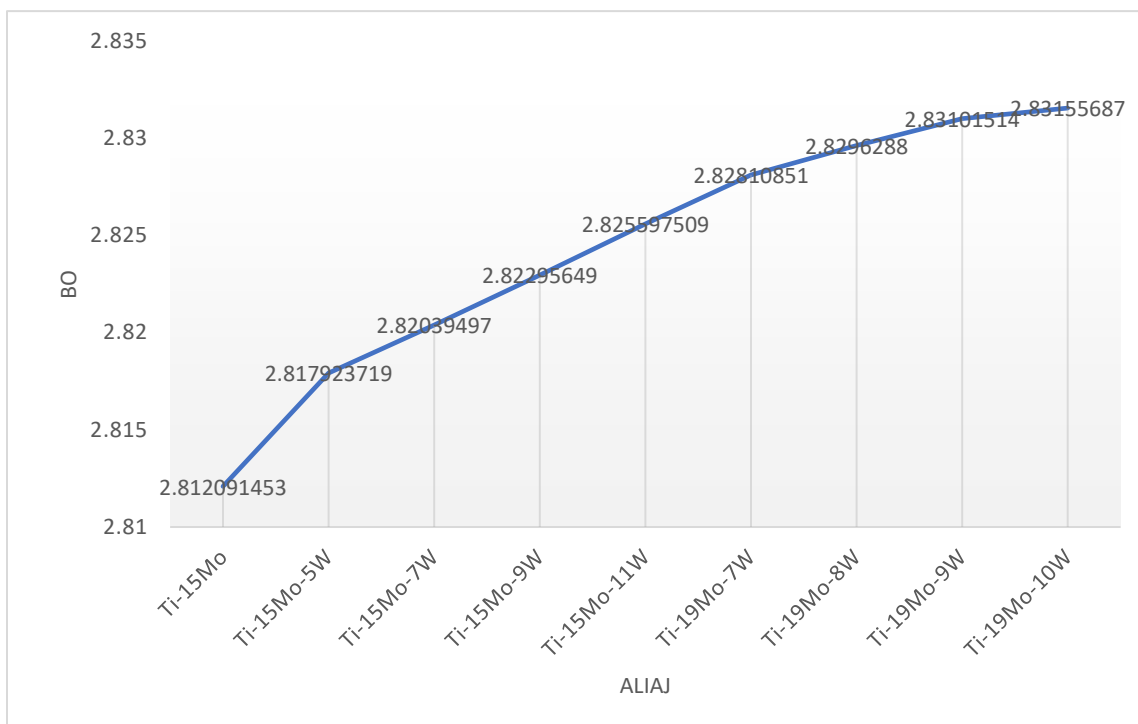


Fig. 5.1.1. \overline{Bo} în funcție de conținutul de wolfram în aliajele Ti-19Mo-xW.

Dacă valoarea lui \overline{Bo} crește, legătura chimică dintre atomii elementelor componente ale aliajului investigat devine mai puternică, iar pe măsură ce electronegativitatea crește, valoarea parametrului \overline{Md} scade. Forțele legăturii se corelează cu diferența de electronegativitate. Aceste rezultate sunt în concordanță cu cele ale altor autori [22] și prezentate în Figura 5.1, demonstrând că aliajele obținute se află în regiunea de stabilitate a fazei β -Ti.

În graficul din Fig. 5.1.1. este prezentată în același grafic, atât evoluția lui \overline{Bo} în funcție de conținutul de wolfram în aliajele Ti-15Mo-xW, cât și evoluția lui \overline{Bo} în funcție de conținutul de wolfram în aliajele Ti-19Mo-xW; se constată că evoluția este asemănătoare.

Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β -Ti
Rezumat

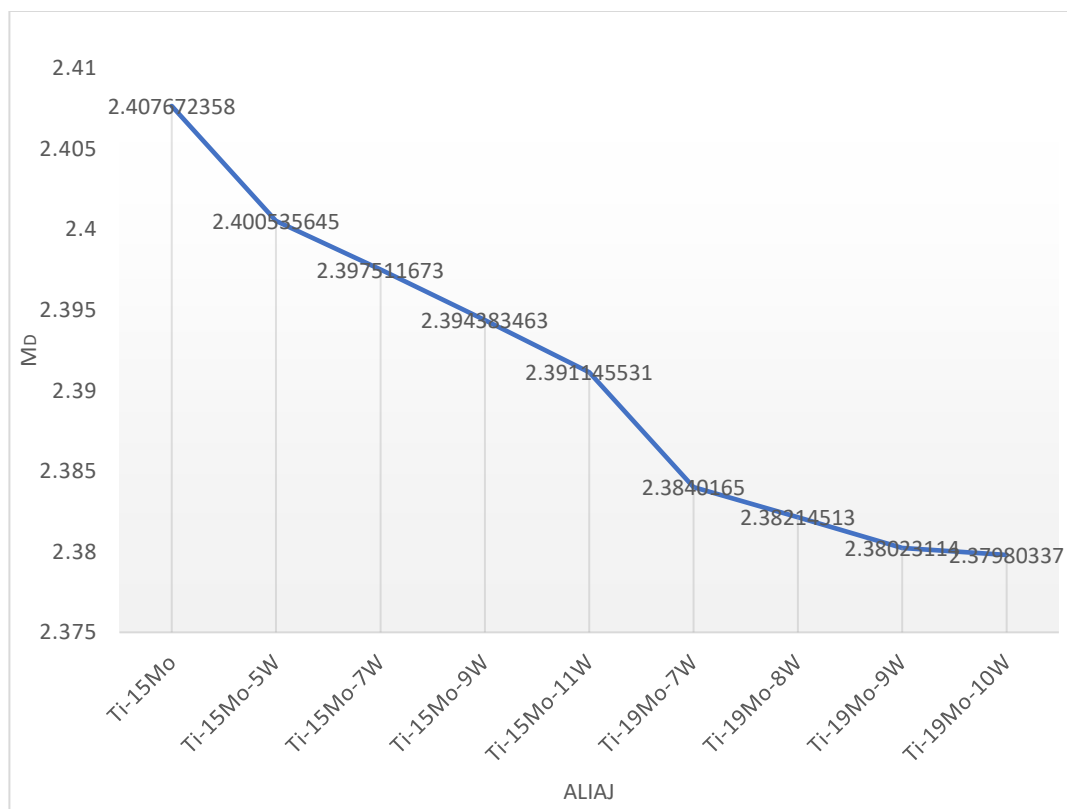


Fig. 5.1.2. Evoluția parametrului \overline{Md} în funcție de conținutul de wolfram în aliajele Ti-19Mo-xW.

În graficul din Fig. 5.1.2. este prezentată tot în același grafic, atât evoluția lui \overline{Md} în funcție de conținutul de wolfram în aliajele Ti-15Mo-xW, cât și evoluția lui \overline{Md} în funcție de conținutul de wolfram în aliajele Ti-19Mo-xW; graficul demonstrează ca o dată cu creșterea conținutului de wolfram în compoziția aliajelor Ti-19Mo-xW, valoarea parametrului \overline{Md} scade.

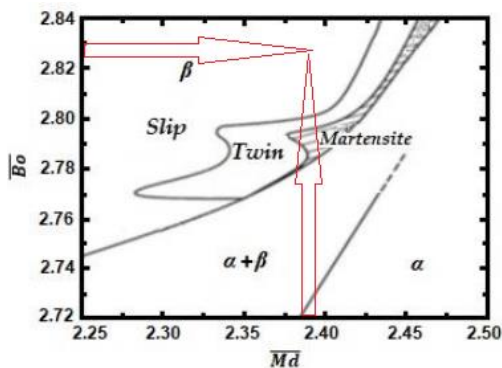


Fig. 5.4.2. Localizarea aliajelor Ti-19Mo-xW studiate în diagrama Bo-Md.

Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β-Ti
Rezumat

Raportul electronilor de valență (e/a) a fost calculat după configurația electronică ale elementelor constitutive înmulțită cu concentrația atomică a fiecărui element.

$$\frac{e}{a} = \sum_{i=1}^n x_i \cdot e_i = x_{Ti} \cdot 4 + x_{Mo} \cdot 6 + x_W \cdot 6$$

$$x_i = \% \text{ at. al elementului } i;$$

$$e_i = \text{electronii de valența ai elementului } i$$

Configurația electronică pentru Ti: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 4s^2 3d^2$ s+d=2+2=4

Configurația electronică pentru Mo: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^4$ s+d=2+4=6

Configurația electronică pentru W: $1s^2 2s^2 p^6 3s^2 p^6 4s^2 3d^{10} 4p^6 5s^2 4d^{10} 5p^6 6s^2 5d^4$ s+d=2+4=6

În tabelul 5.1.2. sunt înscrise valorile calculate ale parametrului (e/a) pentru aliajel Ti-19Mo-xW.

Tabelul 5.1.2. Valorile calculate ale parametrului (e/a) pentru aliajel Ti-19Mo-xW.

Code	Ti		Mo		W		$\frac{e}{a}$
	% gr.	% at.	% gr.	% at.	% gr.	% at.	
Ti19M7W	73,62	86,539222	19,21	11,266293	7,17	2,194485	4,26921548
Ti19M8W	72,5	86,068008	19,18	11,360275	8,32	2,571717	4,27863984
Ti19M9W	71,57	85,617027	19,37	11,560996	9,06	2,821977	4,28765946
Ti19M10W	70,49	85,175433	19,22	11,587152	10,13	3,237415	4,29649134

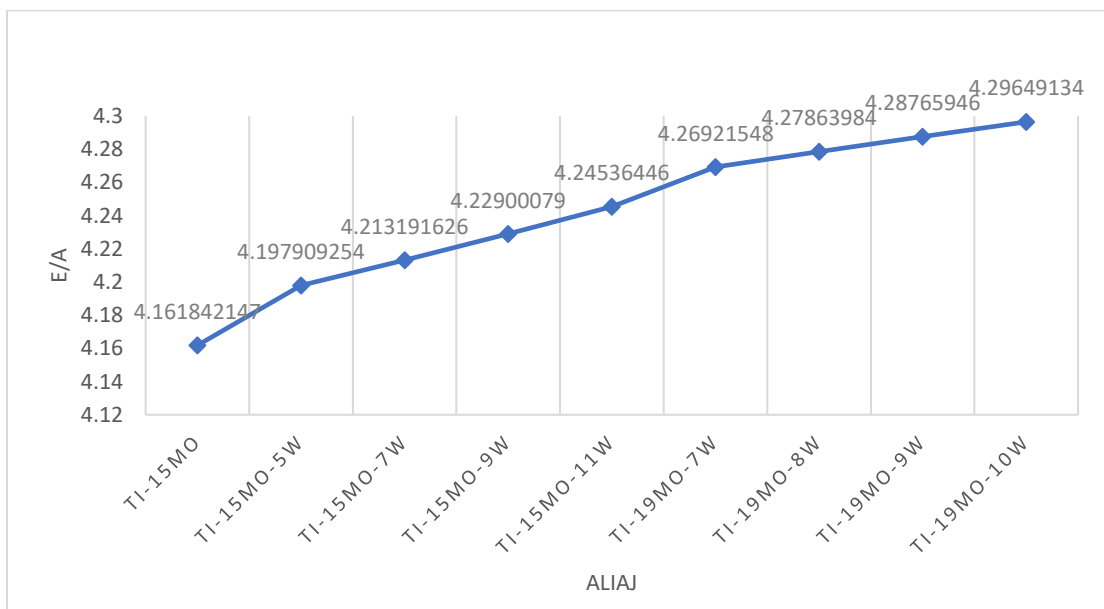


Fig. 5.1.3. Evoluția parametrului (e/a) în funcție de conținutul de wolfram în aliajele Ti-19Mo-xW.

Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β -Ti
Rezumat

Valorile (e/a) cuprinse între 4,26921548 și 4,29649134, peste limita de 4,15 necesară stabilizării fazei β -Ti, poziționează aliajele Ti-19Mo-xW în domeniul deformării prin alunecare, pe seama dislocațiilor (tipice aliajelor cvc, β -Ti).

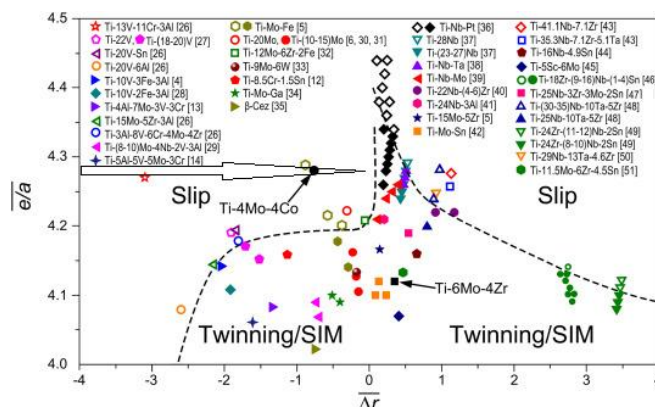


Fig. 5.1.4. Poziționarea aliajelor Ti-19Mo-xW pe diagrama $\overline{e/a} - \overline{\Delta r}$ pentru delimitarea mecanismelor de deformare plastică pentru diferite familii de aliaje β -Ti.

În mod evident, limita inferioară critică pentru stabilizarea fazei β care are valoarea $(Mo_{eq})_Q = 6,25$ at. pct sau 11,8% în greutate Mo este depășită cu mult; $(Mo_{eq})_Q$ pentru aliajele Ti-19Mo-xW este cuprins între 22,213 și 23,91.

5.2. Elaborarea aliajelor Ti-19Mo-xW

Materialele utilizate la obținerea Ti-19Mo-xW ($x = 7, 8, 9$ și 10% în greutate) au fost următoarele: Titan de puritate comercială –Ti grad 1 (ASTM B265 G1), molibden de puritate comercială (ASTM B467). -GrMo-1) și tungsten W1 de puritate comercială (ASTM B348 113 GrW1) în formă de sârmă ϕ 0,5 mm.

Tabelul 5.2.2. Analiza chimică a aliajelor Ti-19Mo-xW obținute [23].

Code	Aliaj	Analiza chimică, % gr.				
		W	Mo	Al	V	Ti
1	Ti19Mo7W	7,17	19,21	-	-	73,62
2	Ti19Mo8W	8,32	19,18	-	-	72,50
3	Ti19Mo9W	9,06	19,37	-	-	71,57
4	Ti19Mo10W	10,13	19,24	-	-	70,63
5	Ti6Al4V	-	-	5,92	4,27	89,81

5.3. Caracterizarea aliajelor Ti-19Mo-xW

Mărimea de grăunte este de circa 2 mm. Aliajele au fost, de asemenea, investigate prin analize de microscopie electronică (SEM-EDS) (Figurile 5.3.3 până la 5.3.6), iar pentru două probe (Cod 1 - Ti19Mo7W și Cod 4 - Ti19Mo10W) a fost efectuată și o analiză BSED (Figurile 5.3.7. și 5.3.8.).

Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β -Ti
Rezumat

Se poate observa că există o distribuție uniformă a elementelor de aliere, molibdenului și wolframului în matricea de titan după topiri succesive, așa cum este indicat de maparea BSED și imaginea SEI pentru aliajul Ti19Mo7W în Figura 5.3.7 și pentru aliajul Ti19Mo10W în Figura 5.3.8.

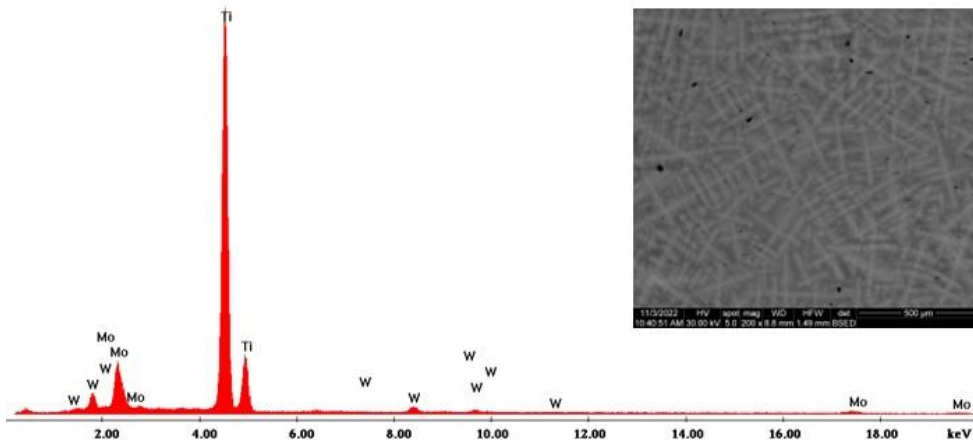


Figura 5.3.3. Analiză SEM – EDS pentru aliajul Ti19Mo7W (Code 1)

Tabelul 5.3.1. Compoziția chimică a aliajului Ti19Mo7W (Code 1) (media analizelor locale EDX).

Element	Analiza chimică % gr.			
	Edx 1 (Zona 1)	Edx 2 (Code 1)	Edx 3 (Code 1)	Media (Code 1)
Titan	73,41	74,05	73,39	73,62
Molibden	19,28	18,97	19,38	19,21
Wolfram	7,31	6,98	7,23	7,17

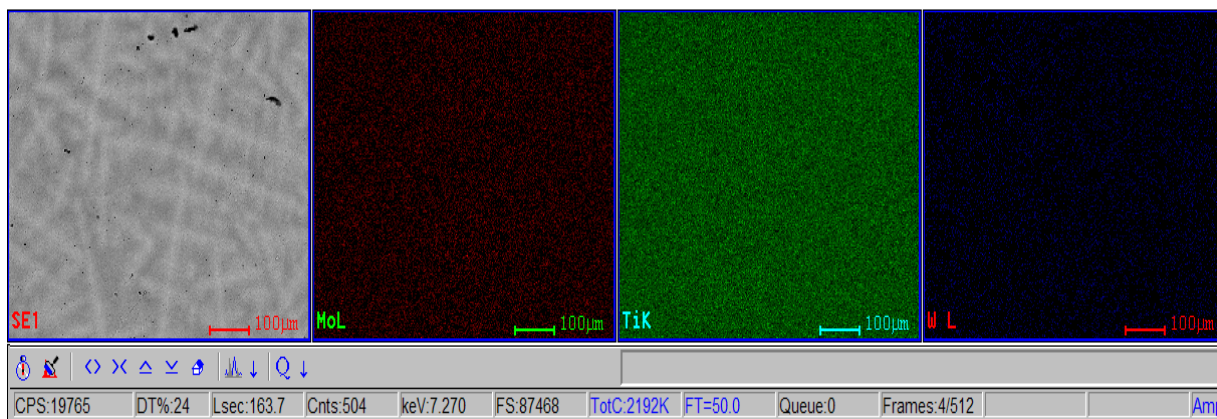


Fig. 5.3.7. Imagine SEI și mapare de distribuție a elementelor W, Mo, și Ti (analiză BSED) pentru aliajul Ti19Mo7W (Code 1)

Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β -Ti
Rezumat

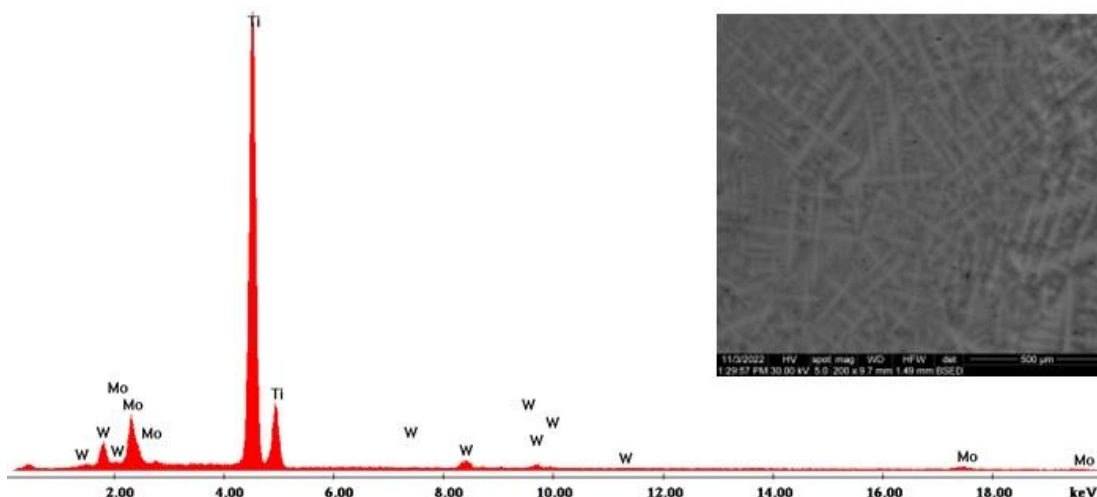


Figura 5.3.4. Analiză SEM – EDS pentru aliajul Ti19Mo8W (Code 2)

Tabelul 5.3.2. Compoziția chimică a aliajului Ti19Mo8W (Code2) (media analizelor locale EDX).

Element	Analiza chimică % gr.			
	Edx 1 (Code 2)	Edx 2 (Code 2)	Edx 3 (Code 2)	Media (Code 2)
Titan	72,84	72,33	72,32	72,5
Molibden	18,87	19,26	19,41	19,18
Wolfram	8,29	8,41	8,27	8,32

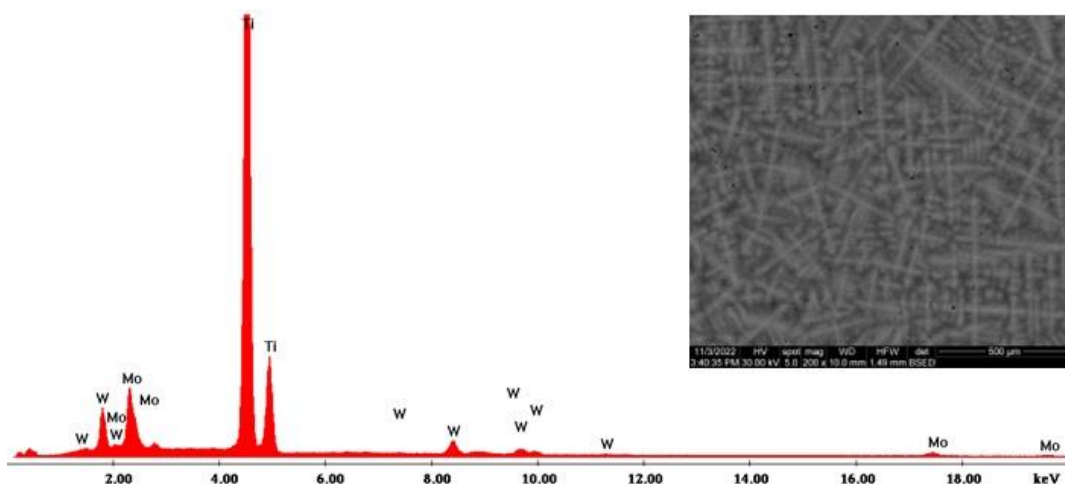


Figura 5.3.5. Analiză SEM – EDS pentru aliajul Ti19Mo9W (Code 1)

Tabelul 5.3.3. Compoziția chimică a aliajului Ti19Mo9W (Code3) (media analizelor locale EDX).

Element	Analiza chimică % gr.			
	Edx 1 (Code 3)	Edx 2 (Code 3)	Edx 3 (Code 3)	Media (Code 3)
Titan	71,38	71,31	72,01	71,57
Molibden	19,67	19,46	18,98	19,37
Wolfram	8,95	9,23	9,02	9,06

Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β -Ti
Rezumat

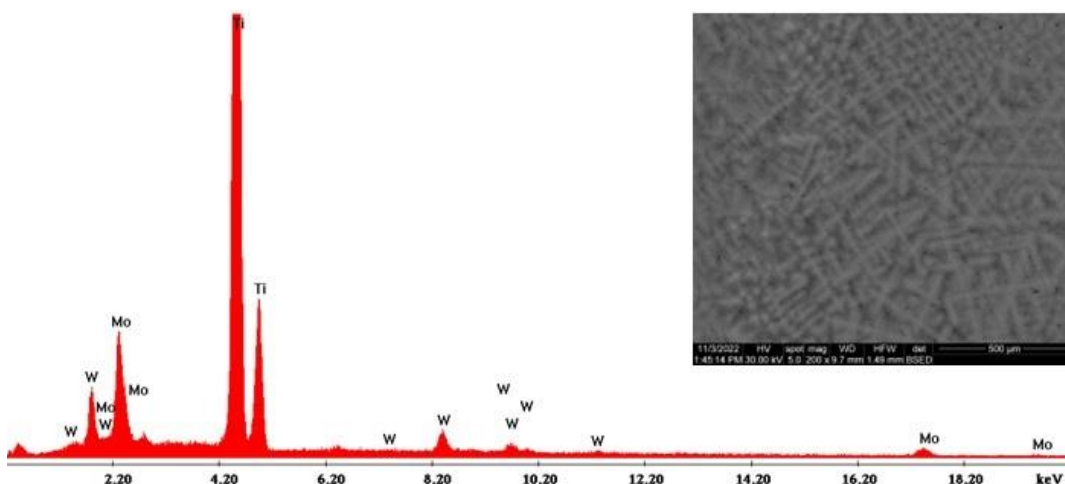


Figura 5.3.6. Analiză SEM – EDS pentru aliajul Ti19Mo10W (Code 4)

Tabelul 5.3.4. Compoziția chimică a aliajului Ti19Mo10W (Code 4) (media analizelor locale EDX).

Element	Analiza chimică % gr.			
	Edx 1 (Code 4)	Edx 2 (Code 4)	Edx 3 (Code 4)	Media (Code 4)
Titan	71,10			70,63
Molibden	19,11	19,52	19,08	19,24
Wolfram	9,79	10,42	10,19	10,13

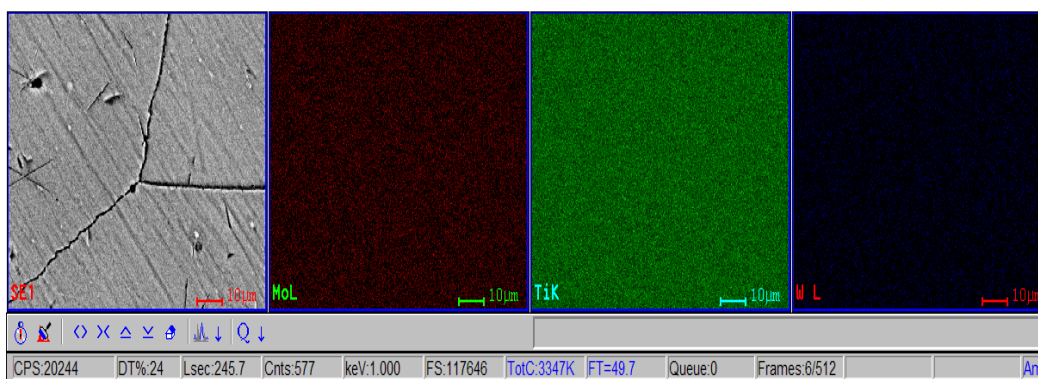


Fig. 5.3.8. Imagine SEI și mapare de distribuție a elementelor W, Mo, și Ti (analiză BSED) pentru aliajul Ti19Mo10W (Code 4)

Imaginile SEM arată formarea unei structuri dendritice pentru toate probele obținute. Acest lucru se datorează și răcirii mai rapide a probelor care au fost topite și păstrate pentru solidificare în creuzetul de cupru răcit cu apă. Microscopia electronică (SEM și EDS) a fost folosită pentru a pune în evidență distribuția uniformă a elementelor de aliere după a doua topire.

Rezistența la coroziune în soluție biologică simulată (SBF)

Testele de rezistență la coroziune au fost efectuate folosind instalația PARSTAT 4000 (Princeton Applied Research, SUA), așa cum se vede în Figura 5.3.9. (stânga). Testele electrochimice pe probele de Ti-19Mo-xW (Figura 5.3.9. - dreapta) au fost efectuate prin tehnică de polarizare liniară conform ASTM G5-94 (2011) în soluție de fluid corporal simulat.

Tabel 5.3.5. Principalii parametri electrochimici ai procesului de coroziune în (SBF) a aliajelor Ti19MoxW [23].

Nr. crt.	Proba	E_{cor} (mV)	i_{cor} (nA/cm ²)	β_c (mV)	β_a (mV)	R_p (k Ω xcm ²)	CR (μ m/an)
1.	1	-331,1	24,214	48,87	557,58	668,69	0,306
2.	2	-282,6	51,987	168,78	101,54	530,22	0,54
3.	3	-293,2	62,584	145,21	148,17	509,48	0,647
4.	4	-272,4	98,861	210,47	227,97	481,28	1,01
5.	Ti6Al4V	-186,2	35,415	118,64	189,75	896,18	0,3220

În ceea ce privește potențialul de coroziune (E_{cor}), o valoare mai electropozitivă a potențialului de coroziune E_{cor} denotă un caracter mai „nobil” din punct de vedere electrochimic. Astfel, din această perspectivă, aliajul Ti6Al4V deține cea mai mare valoare electropozitivă (-186,2 255 mV).

Conform datelor din literatură, o bună rezistență la coroziune este asigurată de o densitate scăzută a curentului de coroziune (i_{cor}). Ținând cont de acest criteriu, putem observa că aliajul pe bază de titan care conține W în proporție de 7% în greutate, înregistrează cea mai mică valoare (29,214 nA/cm²), demonstrând că prezintă o rezistență mai mare la coroziune în comparație cu alte aliaje investigate. Densitățile de curent înregistrate pentru restul aliajelor pe bază de Ti care conțin 8, 9 și 10% în greutate W, au valori mai mari decât aliajul de referință (Ti6Al4V).

După calcularea vitezei de coroziune (CR) a aliajelor în urma testelor electrochimice efectuate în SBF, se observă că cea mai mică valoare se obține pentru aliajul care conține 7% W (0,306 μ m/an) urmată de valoarea obținută în cazul probei de referință – Ti6Al4V (0,322 μ m/an).

Dintre acestea, proba 4 cu 10% în greutate. W (Figura 5.3.11) arată cea mai mare valoare a vitezei de coroziune, parțial deoarece Wolframul este rezistent la coroziunea atmosferică, dar reacționează la temperatura camerei cu halogeni (fluor), iar soluțiile de testare SBF conțin halogeni. Dacă conținutul de W crește, rata de coroziune va fi, de asemenea, mai mare.

O altă cauză este metoda de obținere a aliajelor Ti-Mo-W prin topire în cuptorul cu arc electric, care nu oferă o bună distribuție a wolframului în aliaj, apărând zone cu aglomerări (Figura 11 - stânga). Pentru limitarea acestui impediment, se încearcă utilizarea altor metode de obținere a aliajelor (aliere mecanică și sinterizare) [26].

Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β -Ti
Rezumat

Pentru acumularea prezentată în Figura 5.3.10 a fost efectuată analiza EDX, care evidențiază prezența wolframului (fig.5.3.11).

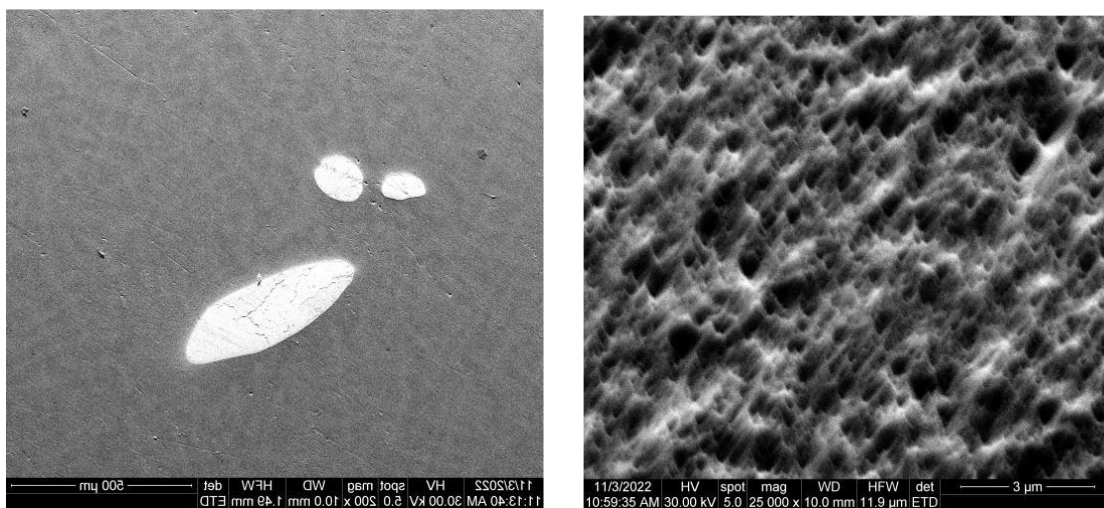


Figura 5.3.10. Imagini SEM ale unei micro-zone care arată acumularea de wolfram (stânga) și a zonei puternic corodate (dreapta) a aliajului Ti19Mo10W (Cod 4).

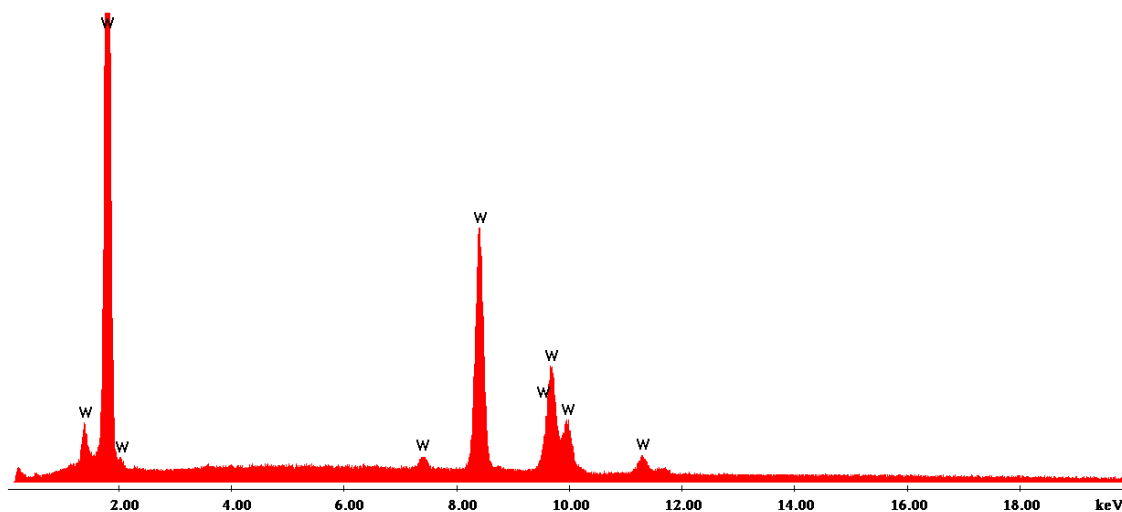


Figura 5.3.11. Caracterizarea EDS a micro-zonei care arată acumularea de wolfram din aliajul Ti19Mo10W 283 (Cod 4).

Pe baza rezultatelor obținute din curba de polarizare și parametrii electrochimici ai procesului de coroziune, aliajele Ti-19Mo-xW s-au dovedit a fi rezistente la coroziune.

Tabelul 5.3.5 prezintă principalii parametri electrochimici obținuți în urma testelor de coroziune efectuate în SBF.

Figura 5.3.12 prezintă corelația dintre ratele de coroziune ale aliajelor investigate, în funcție de valorile parametrului $\overline{B_0}$.

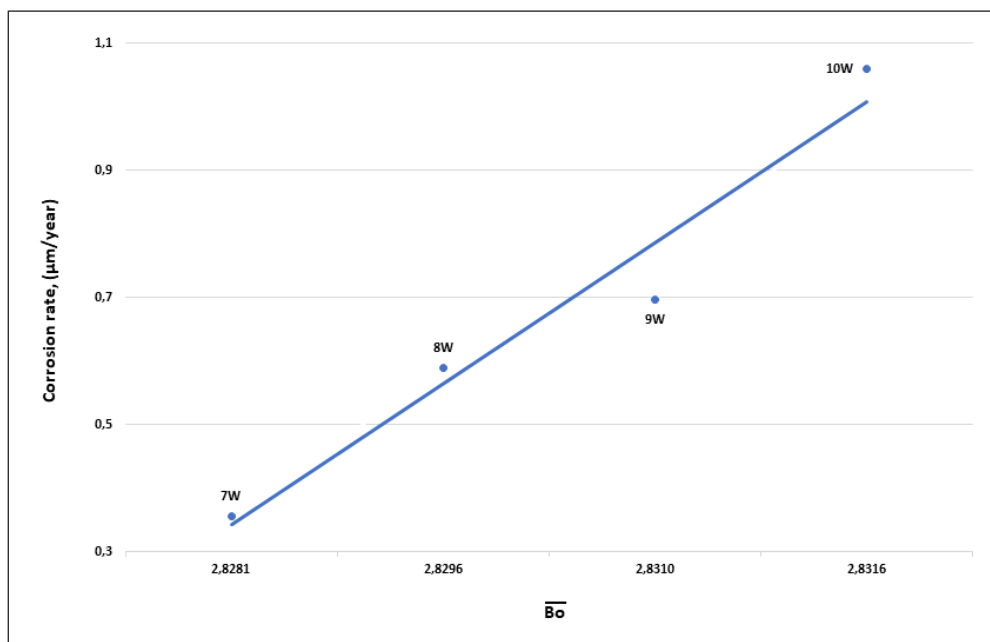


Figura 5.3.12. Corelația vitezei de coroziune, CR ($\mu\text{m}/\text{an}$) cu B_o pentru aliajele beta Ti-19Mo-xW.

O mai bună comportare la coroziune a unui material este evidențiată prin rezistența ridicată la polarizare (R_p). Astfel, toate cele 4 aliaje de Ti au valori mai mici decât valoarea aliajului de referință. Dintre acestea, aliajul Ti19Mo7W se remarcă cu o valoare de $668,69 \text{ k}\Omega\text{cm}^2$.

Comparând valorile parametrilor electrochimici corespunzători aliajelor investigate din punct de vedere al rezistenței la coroziune în SBF, se poate concluziona că aliajul Ti19Mo7W (Cod 1) se remarcă pentru cea mai mică valoare a densității curentului de coroziune și cea mai scăzută viteză de coroziune.

PARTEA III - CONCLUZII FINALE, CONTRIBUȚII ORIGINALE, DIRECȚII DE CONTINUARE A CERCETĂRILOR

Capitolul 6.1. Concluzii finale

Studiile și cercetările întreprinse pentru realizarea acestei teze de doctorat s-au concentrat pe proiectarea, elaborarea și testarea unor noi aliaje β -Ti biocompatibile.

Analizând cele trei tipuri de materiale utilizate în medicina - oțel inoxidabil, aliaje Co-Cr și titan și aliaje de titan, credem ca fiecare din aceste materiale îndeplinesc anumite condiții unice, care le fac de neînlocuit. Aliajele de titan acoperă cel mai amplu spectru de aplicații în medicină, dar utilizarea sa încă prezintă riscuri. Aliajul Ti6Al4V (cu structura $\alpha+\beta$) considerat azi un etalon, prezintă un risc pentru sănătate din cauza eliberării ionilor toxici de Al și V ce pot provoca citotoxicitate. Aliajele β -Ti sunt pe cale să înlocuiască, dacă nu imediat, atunci într-un viitor nu prea îndepărtat aliajele de titan cu structura $\alpha+\beta$.

Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β-Ti
Rezumat

Abordarea proiectării aliajelor de tip β-Ti, este îndrăzneată și deschide multe oportunități prin scurtarea timpului destinat cercetării și a cheltuielilor aferente.

Datele de proiectare a aliajelor puse în practică în teză, au fost confirmate printr-un număr mare de analize.

Concluziile desprinse din proiectare, elaborarea și testarea aliajelor Ti-15Mo-xW sunt numeroase:

- Proiectarea aliajelor prin metoda orbitalelor moleculare s-a realizat pe baza celor patru parametri esențiali: Bo , Md , e/a și Mo_{echiv} ;
- Analizând evoluția parametrului Bo în funcție de compoziția aliajelor Ti15MoxW, s-a constatat că valoarea acestuia crește odată cu concentrația de W de la valoarea de 2,812 (To15Mo) la 2,8179 (To15Mo5W), ajungând la 2,82558 (To15Mo11W). Din diagrama extinsă $\overline{Bo} - \overline{Md}$ (fig.2.2.1.) se poate observa că acest fapt stabilizează faza β -Ti, îndepărtând poziția aliajelor cercetate de limita de apariție a fazei ω-Ti. Valoarea maximă a lui \overline{Bo} de 2,82559 este atinsă în cazul aliajului To15Mo11W, este situată mult sub valoarea lui \overline{Bo} de 2,84, valoare limită stabilită de Morinaga [80-87] pentru apariția fazei ω-Ti;
- Evoluția parametrului \overline{Md} (nivelul energetic al orbitalului d) în funcție de concentrația de W, în cazul aliajelor To15MoxW studiate, a confirmat că are loc deplasarea spre stânga, în zona de stabilitate a fazei β -Ti și de excludere a fazei ω-Ti, a parametrului \overline{Md} , de la 2,4076 (pentru aliajul To15Mo) la 2,3914 (To15Mo11W) odată cu creșterea conținutului de W în aliaj;
- Evoluția deplasării poziției aliajelor studiate pe diagrama extinsă $\overline{Bo} - \overline{Md}$ (fig.2.2.1.), este favorabilă și sub aspectul evoluției coroziunii. Morinaga [39] și X.H. Min [49], au ajuns independent unul de celălalt la concluzia că rezistența la coroziune crește liniar în cazul lui \overline{Bo} de la valoarea 2,7900 la 2,823 în aliajele Ti-Mo. Cercetările cu privire la coroziunea aliajelor To15MoxW, atât în saliva artificială (SA) cât și în SBF au stabilit că valorile i_{cor} (nA/cm²) care au rol decisiv în stabilirea valorilor coroziunii au valori acceptabile în ambele medii avute în vedere (de ordinul zecilor de nA/cm²). Aceste valori arată că aliajele studiate nu necesită o protecție de suprafață suplimentară.
- În privința parametrului e/a (raportul electronilor de valență) valorile calculate și evoluția raportului e/a în funcție de concentrația wolframului, a condus la concluzia că începând cu o concentrație de wolfram mai mare de 7%gr. raportul e/a variază între 4,2...4,24. Conform Mohamed Abdel-Hady (2006), Qing Wang (2015), concentrația e/a trebuie să fie mai mare de 4,15, pentru a avea un domeniu β -Ti cât mai stabil. Analiza de difracție de raze X a confirmat că în aliajele studiate regăsim doar faza β -Ti și carburi de wolfram (WC, W₂C).
- Ultimul parametru analizat în etapa de proiectare a aliajelor Ti15MoxW a fost evoluția echivalentului de molibden (Mo_{eq}) în funcție de concentrația de wolfram. Din diagrama de echilibru Ti-Mo (Fig. 2.2.5.) se observă că punctul monotectoid este poziționat la 10%at.Mo (21,46%gr.Mo), iar în aliajele studiate, pe măsură ce conținutul de wolfram crește la 11%gr, Mo_{eq} ajunge la 19,84, depărtându-se de zona α Ti.

Rezumat

- Din analizele de microscopie electronică efectuate pe aliajele Ti15MoxW, a rezultat că în cuptorul VAR s-au obținut aliaje omogene, cu o mărime de grăunte situată în jurul valorii de 1,53 mm.
- Compozițiile chimice ale aliajelor, stabilite pe cale spectrală, au fost confirmate de analizele punctuale efectuate prin metode de microscopie electronică (EDAX).
- Analizele de coroziune în salivă artificială (SA) și în soluție biologică simulată (SBF) la care au fost supuse aliajele Ti15MoxW, au fost comparate cu valorile consacrate ale rezistenței la coroziune ale aliajului Ti6Al4V.
- În urma analizelor de coroziune efectuate atât în saliva artificială (SA), cât și în soluție biologică simulată (SBF) – care este mai agresivă, la care au fost supuse aliajele Ti15MoxW, s-a observat că, cu o singură excepție (proba 2 - Ti15Mo9W) parametrii de coroziune sunt acceptabili (i_{cor} are valori de ordinul zecilor de nA/cm²). La proba 2 Ti15Mo9W, valoarea i_{cor} = 105,649 (analiza în SBF) reprezintă un rezultat atipic, datorat prezentei unei neomogenități de material – o particulă de wolfram nedizolvată în baia metalică.
- Aceste valori ale rezistenței la coroziune sunt apropiate de cele ale aliajului Ti6Al4V și confirmă faptul că aliajul nu necesită o protecție de suprafață suplimentară

Concluziile desprinse din proiectare, elaborarea și testarea aliajelor Ti-19Mo-xW sunt importante, având în vedere că cercetarea a fost extinsă într-un spectru compozițional de mare perspectivă. O parte dintre concluziile desprinse sunt prezentate în continuare:

- Proiectarea, elaborarea și cercetarea aliajelor de titan pentru implanturi medicale sunt necesare pentru a înțelege comportamentul la coroziune în soluțiile biologice în mod similar cu mediul corpului uman.
- Adăugarea unei cantități suplimentare de molibden în aliaj nu este intamplătoare. Încă din etapa de proiectare, am menționat că odată cu creșterea conținutului de molibden spre Ti-20%gr. Mo, aliajul se stabilizează în domeniul deformării prin alunecare, pe seama dislocațiilor, evitând astfel domeniul de deformare prin macle (domeniul ω Ti).
- În plus, chiar dacă conținutul de Mo ajunge la 19% gr. și cel de W ajunge la 10% gr., valorile calculate ale lui Bo și Md sunt foarte apropiate de valorile calculate pentru aliajele Ti15MoxW (x = 1 până la 11) studiate anterior, demonstrând că și aliajele cercetate acum se află tot în intervalul beta stabil. Raportul de greutate Mo/W în aliajele Ti-Mo-W studiate se menține aproape de 3.
- Concentrația ridicată de molibden de circa 11 % at. Mo (circa 19 % gr. Mo) concentrație aleasă pentru studiul celui de al doilea aliaj β -Ti, a fost aleasă pentru a menține valorile modulului de elasticitate aproape de minim (sub 90 GPa).
- Sistemul de aliaje Ti-19Mo-xW (x = 7, 8, 9, 10 wt.%) a fost investigat cu privire la influența diferitelor conținuturi de wolfram asupra comportamentului la coroziune în fluidul corporal simulat (SBF) prin intermediul tehnicii de polarizare liniară și s-au făcut corelații cu valorile lui \overline{Bo} și \overline{Md} .
- În cazul aliajelor Ti-Mo-W, compoziția chimică poate varia în limite largi chiar dacă valorile \overline{Bo} și \overline{Md} calculate pe baza compoziției chimice se găsesc în domeniile beta Ti. Extinzând gama de aliaje de beta titan la o compoziție chimică de Ti-19Mo-xW, s-a constatat că concentrația de Mo poate crește până la 19%, doar

- cu condiția că și concentrația de W să fie menținută la limita inferioară de 7%gr., astfel încât viteza de coroziune să fie minimă.
- Ca o concluzie generală, odată cu creșterea conținutului de W de la 7 la 10% în greutate, valoarea lui B_o crește de la 2,8281 la 2,8315 și valoarea lui Y ($\overline{B_o} + \overline{Md}$) scade de la 5,2121 la 5,2110.
 - Rezistența la coroziune a probelor de aliaj depinde de compoziție. Pe baza rezultatelor obținute în urma procesului de coroziune, aliajele Ti-19Mo-xW se dovedesc a fi rezistente la solicitările la care au fost supuse.
 - Comparând valorile parametrilor electrochimici corespunzători aliajelor investigate în ceea ce privește rezistența la coroziune în SBF, proba 1 – Ti19Mo7W (în care B_o este cel mai mic - 2,8281) au cele mai mici valori ale densității curentului de coroziune și ale vitezei de coroziune.
 - Cercetările cu privire la coroziunea aliajelor To19MoxW, în SBF au stabilit că valorile i_{cor} (nA/cm^2) care au rol decisiv în stabilirea valorilor coroziunii au valori acceptabile în ambele medii avute în vedere (de ordinul zecilor de nA/cm^2). Aceste valori arată că aliajele studiate nu necesită o protecție de suprafață suplimentară.

Concluzia finală a cercetarilor este ca scopul si obiectivele tezei de doctorat au fost indeplinite în totalitate, cele două tipuri de aliaje, adică aliajele de Ti + 15%Mo + W (5-11% gr. W), și aliajele cu compoziția Ti19MoxW, adică aliaje de Ti + 15%Mo + W (7-10% W), corespund cerintelor necesare utilizării ca biomateriale (în implantologie).

Proiectarea aliajelor este o opțiune ce trebuie extinsa si in cazul altor aliaje biocompatibile si nu numai (superaliaje).

Analizând aliajele de tip Ti19MoxW, am observat ca aceste aliaje se inscriu in familia aliajelor de titan, care tratate termic corespunzator, se înadreaază în grupa aliajelor superplastice.

Domeniul fazei ω-Titan, permite dezvoltarea procedeelor de deformare prin maclare (maclare/martensita indusa prin stres dau transformari de faza).

Aliajele β-Ti sunt aliaje de perspectivă, care trebuiesc testate în continuare.

Capitolul 10.2. Contribuții originale

Originalitatea lucrării constă în aplicarea teoriei proiectarii materialelor folosind proprietatile fizico-chimice ale elementelor componente ale aliajului (B_o - parametru electronic ce are în vedere caracterizarea rezistenței legăturii covalente între Ti și elementele de aliere (ordinul legăturii); Md – nivelul energetic al orbitalului d , parametru electronic ce caracterizează energia orbitală d , cu referire la raza și electronegativitatea elementelor; raportul electronilor de valență $\frac{e}{a}$; echivalentul în Molibden al elementelor adăugate în aliajul de titan, Mo_{eq}) pentru obținerea unor aliaje noi din familia β-Titan.

Aliajele au fost în așa fel proiectate încât să îndeplinească condiții stricte în privința structurii (să se situeze în domeniul β-Titan), a cracteristicilor mecanice (rezistență, modul de elasticitate scăzut), rezistență la coroziune în mediu de salivă artificială și soluție biologică simulată).

După elaborare, în cuptor electric cu arc în vid, cele două aliaje : aliajele cu compoziția Ti15MoxW, adică aliajele de Ti + 15%Mo + W (5-11% gr. W), și aliajele cu

Proiectarea, elaborarea și caracterizarea de noi aliaje biocompatibile β-Ti
Rezumat

compoziția Ti19MoxW, adică aliaje de Ti + 15%Mo + W (7-10%W), au fost supuse unui pachet de teste (microscopie optică, microscopie electronică, difracție de raze X, teste de coroziune) care au confirmat predicțiile din faza de proiectare.

Interpretarea rezultatelor obținute în urma testelor (caracterizarea aliajelor, structurală, microstructurală, prin difracție, a testelor de coroziune) reprezintă o altă contribuție a autorului la dezvoltarea de noi aliaje de titan biocompatibile.

Rezultatele obținute în urma cercetării s-au materializat printr-un număr de 4 articole din care 3 articole publicate în reviste cu factor de impact (2 în Materials (FI=3,4/2023) 1 în Buletinul UPB Seria B (FI=0,5/2023), din care 3 ca prim autor.

Capitolul 10.3. Direcții de continuare a cercetărilor

Cercetarea întreprinsă cu toate că a fost laborioasă este totuși limitată (numărul de șarje/probe elaborate și caracterizate a fost mic; elaborarea nu s-a efectuat într-un cuptor electric cu arc cu electrod consumabil recomandat pentru elaborarea aliajelor de titan). Probele astfel elaborate trebuie să fie supuse la testare în continuare:

- testarea la încercări mecanice a aliajelor de Ti15MoxW (Ti+ 15%Mo + W (5-11% gr. W), și ale aliajelor cu compoziția Ti19MoxW, adică aliaje de Ti + 15%Mo + W (7-10%W);
- testarea la obosela a celor două tipuri de aliaje cercetate;
- evaluarea biocompatibilității aliajelor Ti15MoxW și Ti19MoxW prin teste *in-vitro*.

Diseminarea rezultatelor

- 1 **Ș.I. Ghica**; C.M. Cotruț; M. Buzatu; I.V. Antoniac; V. Geantă; M. Buțu; M.I. Petrescu; R. Ștefănoiu; E. Ungureanu; G. Iacob; R.N. Ionescu, *In vitro corrosion behavior of Ti-Mo-W alloys in artificial saliva* – IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 572 (2019) 012028, p1-8; DOI: 10.1088/1757-899X572/1/012028;
- 2 M. Buzatu; V. Geantă; R. Ștefănoiu; M. Buțu; M.I. Petrescu; M. Buzatu; **Ș.I. Ghica**; Antoniac; G. Iacob; F. Niculescu; D.F. Marcu; and H. Moldovan, *Mathematical modeling for correlation of resistance to compression with the parameters Md, Bo, and e/a, for the design of titanium β alloys developed for medical applications*, U.P.B. Sci. Bull., Series B, (2019) vol. 81, p. 183 – 192; **FI=0,5**;
- 3 M. Buzatu, V. Geantă, R. Ștefănoiu, M. Buțu, M.I. Petrescu, M. Buzatu, I. Antoniac, G. Iacob, F. Niculescu, **Ș.I. Ghica**, and H. Moldovan, *Investigations into Ti-15Mo-W alloys developed for medical applications*, Materials, (2019), vol.12, p.1-10; **FI=3,34**
- 4 **Ș.I. Ghica**; C.M. Cotruț; M. Buzatu; V. Geantă; V.G. Ghica; M.I. Petrescu; G. Iacob; E. Ungureanu; *Evaluation of the corrosion resistance of Ti-Mo-W alloys in simulated body fluid (SBF)* – U.P.B. Sci. Bull. Ser. B, (2022) vol. 84, pp. 189-198; **FI=0,5**;
- 5 **Ș.I. Ghica**; V.G. Ghica; M.I. Petrescu; G. Iacob; V. Geantă; M. Buzatu; E. Ungureanu-Design of Ti-Mo-W alloys and its correlation with corrosion resistance in simulated body fluid (SBF) Materials, (2023), 16, 2453, p.1-14; **FI=3,748**