



**UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚĂ  
ȘI TEHNOLOGIE POLITEHNICĂ DIN  
BUCUREȘTI**



**FACULTATEA ȘTIINȚA ȘI INGINERIA  
MATERIALELOR**

**Autoare: Ing.Cristina Maria IORDACHE (GHEORGHE)**

**CORELAȚIA STRUCTURĂ- CARACTERISTICI  
MECANICE-BIODEGRADARE-CAVITAȚIE LA  
ALIAJE BIOMEDICALE DIN SISTEMUL  
ZnMg(Fe)**

**Conducători de doctorat: Prof. habil. dr. ing. Brândușa GHIBAN**

**Prof. dr. ing. Ilare BORDEAȘU**

**București 2024**

## CUPRINS

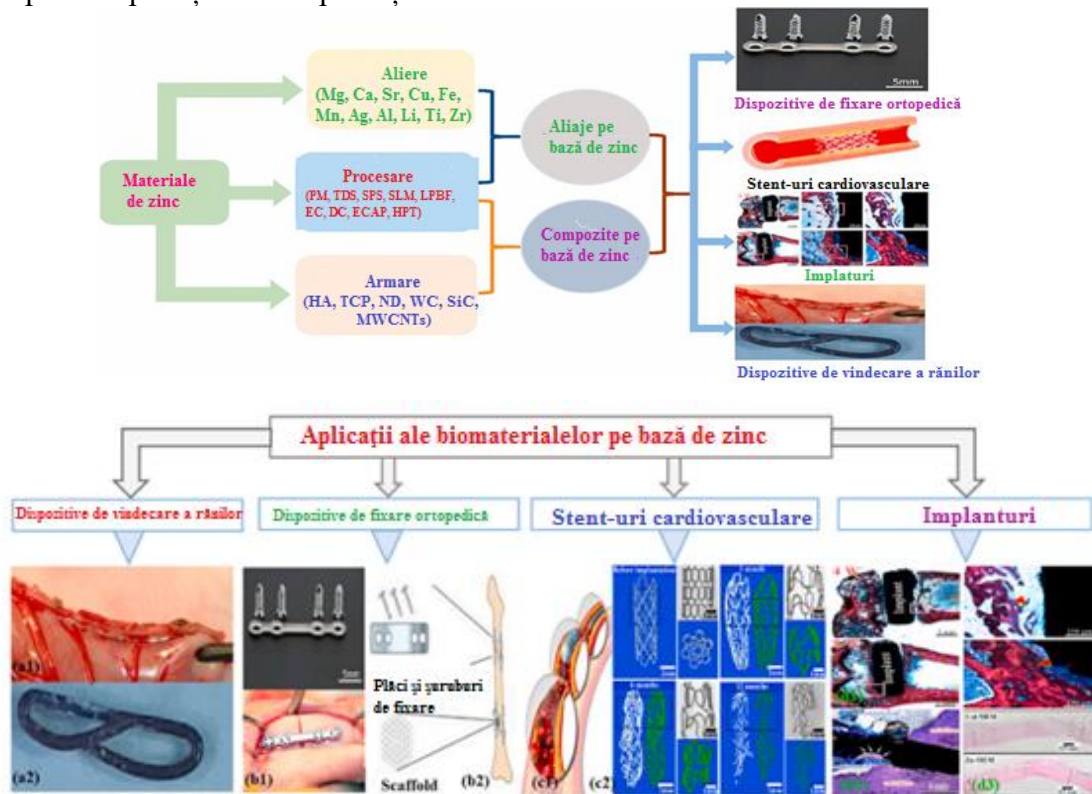
<b>MULȚUMIRI</b>	<b>3</b>
<b>CAPITOLUL 1-DEZVOLTAREA ALIAJELOR DE ZINC BIODEGRADABILE PENTRU APLICAȚII BIOMEDICALE</b>	<b>6</b>
1 INTRODUCERE	6
1.2. Fabricarea și prelucrarea post-termomecanica a metalelor biodegradabile pe bază de Zn	9
1.2.1. Fabricarea MB-urilor pe bază de Zn	9
1.2.2. Prelucrari post-termomecanice	11
1.3. Microstructura, evoluția texturii și proprietățile mecanice ale aliajelor pe baza de Zn	12
1.3.1. Aliaje de Zn care conțin elemente nutritive	12
1.3.2. Aliaje de Zn care conțin elemente cruciale	15
1.3.3. Aliaje de Zn care conțin alte elemente	17
1.4. Proprietățile tribologice ale aliajelor de Zn	19
1.5. Mecanismele de coroziune și comportamente de degradare ale aliajelor pure pe bază de Zn și ZnMg(Fe)	20
1.5.1. Degradarea în vitro a materialelor pe bază de Zn	22
1.5.2. Comportamentul de degradare în vivo al materialelor pe bază de Zn	24
1.6. Compoziție pe bază de Zn	25
1.6.1. Armături bioceramice în compozite pe bază de Zn	26
1.6.2. Armături carbonice în compozite pe bază de Zn	28
<b>CAPITOLUL 2- MATERIALUL, METODICA DE CERCETARE ȘI PROGRAMUL EXPERIMENTAL AL CERCETĂRILOR PREZENTEI TEZE DE DOCTORAT</b>	<b>30</b>
2.1. Materialul și aparatura utilizate în cadrul programului experimental	30
2.2. Programul experimental realizat în cadrul prezentei lucrări de doctorat	35
<b>CAPITOLUL 3- CARACTERIZAREA FIZICO-MECANICĂ ȘI STRUCTURALĂ A ALIAJELOR EXPERIMENTALE DE ZINC ÎN COMPARAȚIE CU ZINCUL PUR</b>	<b>37</b>
3.1. Comportarea fizico-mecanică a aliajelor de zinc din sistemul ZnMg(Fe) comparativ cu zincul pur	37
3.2. Analiza metalografică a aliajelor de zinc din sistemul ZnMg(Fe), comparativ cu zincul pur	52
3.3 Analiza la microscopul electronic cu baleiaj a aliajelor din sistemul ZnMg(Fe)	61

<b>CAPITOLUL 4- COMPORTAREA LA COROZIUNEA ÎN MEDII SIMULANT UMANE A ALIAJELOR PE BAZĂ DE ZINC.MECANISME DE COROZIUNE ȘI COMPORTAMENTUL DE BIODEGRADARE</b>	<b>65</b>
4.1. Generalități	65
4.2. Rezultate experimentale	67
4.3. Discuții și interpretarea rezultatelor privind comportarea la biodegradare a aliajelor experimentale comparativ cu literatura de specialitate	74
<b>CAPITOLUL 5- COMPORTAREA LA EROZIUNEA CAVITATIONALĂ A ALIAJELOR DE ZINC EXPERIMENTALE DIN SISTEMUL ZnMg(Fe)</b>	<b>77</b>
<b>CAPITOLUL 6- ANALIZA FRACTOGRAFICĂ A SUPRAFETELOR ERODATE CAVITAȚIONAL A EPRUVETELOR EXPERIMENTALE DIN ALIAJE BIODEGRADABILE DIN SISTEMUL ZnMg(Fe)</b>	<b>101</b>
<b>CAPITOLUL 7- CONCLUZII.CONTRIBUȚII ORIGINALE.PERSPECTIVE ALE CERCETĂRILOR VIITOARE</b>	<b>109</b>
<b>A. Concluzii desprinse din cercetările documentare</b>	<b>109</b>
<b>B. Concluzii desprinse din cercetările experimentale proprii</b>	<b>111</b>
<b>C. CONTRIBUȚII ORIGINALE</b>	<b>117</b>
<b>D. PERSPECTIVE ALE CERCETĂRILOR VIITOARE</b>	<b>118</b>
<b>BIBLIOGRAFIE</b>	<b>119</b>
<b>LISTA PUBLICAȚIILOR PROPRII</b>	<b>134</b>

## **CAPITOLUL 1 DEZVOLTAREA ALIAJELOR DE ZINC BIODEGRADABILE PENTRU APLICAȚII BIOMEDICALE**

Materialele ingineresti sau naturale care sunt utilizate pentru a suplimenta funcțiile țesutului viu sunt cunoscute sub numele de biomateriale și au fost utilizate ca materiale pentru implanturi de mult timp în domeniul științei medicale [1-4]. Materialele pe bază de fier (Fe), zinc (Zn) și magneziu (Mg) au fost investigate pe scară largă ca potențiale MB pentru aplicații ortopedice [15,22,31,35,37-44]. Microstructura aliajelor de Zn conține în principal o fază ca matrice (soluție solidă  $\alpha$ -Zn) și a doua fază numită fază intermetalică, care este în general dură și fragilă. Proprietățile mecanice ale aliajelor de Zn sunt influențate semnificativ de aceste faze intermetalice și de fracțiile lor de volum, dimensiuni și distribuție în matricea soluției solide de Zn; iar aceste caracteristici microstructurale depind de metodele de fabricație și prelucrare [35]. Zn este cunoscut sub numele de "calciul" secolului XXI datorită numeroaselor sale roluri biologice importante în organism, inclusiv metabolismul acidului nucleic, stimularea formării

osoase noi, transducția semnalului, conservarea masei osoase, reglarea apoptozei și expresia genelor [75-77]. Fig. 1 prezintă o ilustrare a diferitelor studii in vivo folosind materiale pe bază de Zn pentru aplicații clinice potențiale



**Fig.1. Aplicații biomedicale potențiale ale materialelor pe bază de Zn:** (a1) linie discontinuă realizată din aliaj de Zn [80], (a2) aspect macroscopic al capselor din aliaj de Zn [80], (b1) placă și șuruburi din aliaj de Zn și fracturi osoase mandibulare fixe imediat după intervenție chirurgicală [81], (b2) plăci fixative pe bază de Zn, șuruburi și schele poroase care asigură suport mecanic temporar pentru regenerarea țesutului osos [82], (c1) ilustrare schematică a implantării stentului într-un vas coronarian [83], (c2) imagini micro-CT 2D și 3D selectate ale stenturilor Zn după un timp de implantare diferit [84], (d1) caracterizarea histologică a secțiunilor de țesut dur la locurile implantului pentru compozitul Zn-5HA în săptămânile 4 și 8, triunghiul roșu indică osul nou format [85], (d2) observarea histologică a diferitelor părți ale implantului în mediul osos la 6 luni (săgețile albastre indică oasele care înconjoară implantul în cavitatea medulară, și săgețile albe marchează locul corodat local) [86], (d3) imagini histologice care arată maturarea osului nou format în Zn-MEM comparativ cu matricea osoasă încă nemineralizată din grupul Col-MEM [87]

## CAPITOLUL 2

### Materialul, metoda de cercetare și programul experimental al cercetărilor prezentei teze de doctorat

#### 2.1 Materialul și aparatura utilizate în cadrul programului experimental

Aliajele experimentale din zinc au fost elaborate, turnate și pregătite pentru investigațiile structurale într-un cuptor clasic. Producția în masă a aliajelor pe bază de Zn se realizează prin turnare, deoarece aceasta oferă o personalizare ușoară a compoziției aliajului. Prelucrarea aliajelor prin turnare implică topirea componentelor aliajului, apoi turnarea metalului topit într-o matriță, și în final solidificare. Topirea s-a realizat în interiorul unui cuptor cu inducție la o temperatură în general între 450 și 750 °C în funcție de compoziția aliajului, Metalul topit este turnat într-un oțel sau grafit adecvat cu forma dorită de lingou pentru

solidificare. Asupra epruvetelor experimentale în stare tunat au fost efectuate tratamente termice de omogenizare la 300°C, respectiv la 400°C, la fiecare temperatură cu mențineri de 5 ore și 10 ore. În tabelul 2.1 este reprezentată compoziția chimică a acestor aliaje experimentale.

**Tabelul 2.1- Compoziția chimică a aliajelor experimentale de zinc**

Aliaj	Compoziția chimică, %Gr.						
	Mg	Fe	S	P	Si	Ni	Zn
Zn	-	-	-	0.019	0.45	0.009	Rest
ZnMg	3.30	-	0.36	0.019	1.06	0.02	rest
ZnMgFe	3.61	1,01	0.3	-	0.72	0.01	rest

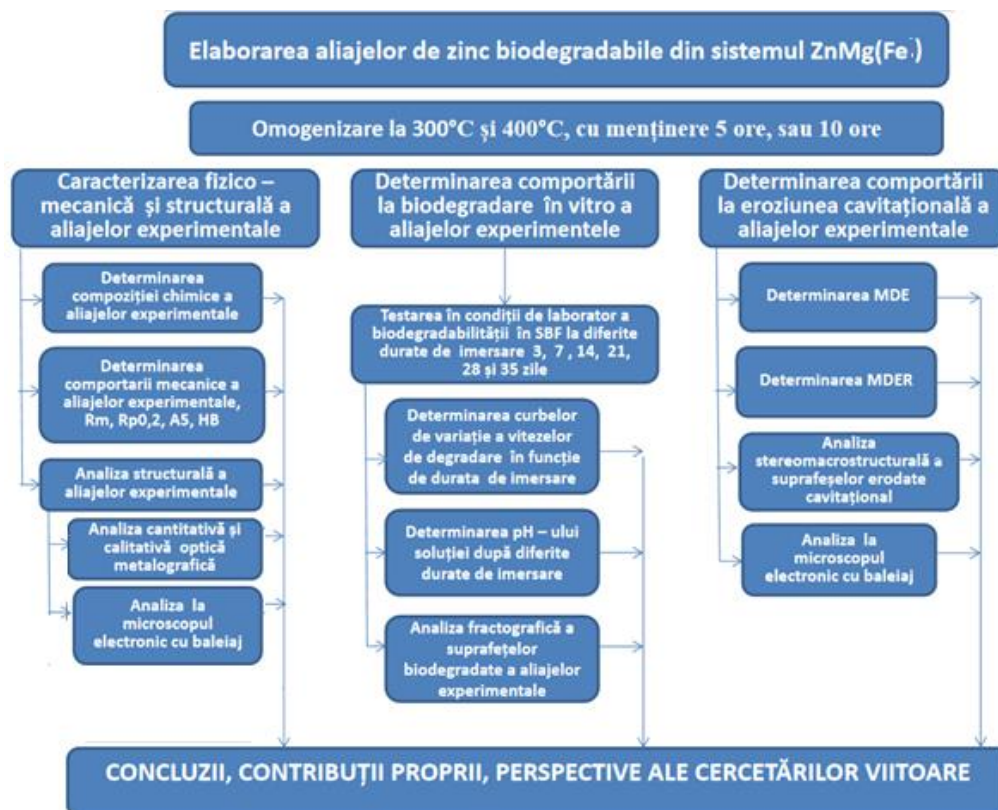
## 2.2 Programul experimental realizat în cadrul prezentei lucrări de doctorat

Din epruvetele experimentale elaborate au fost realizate epruvete pentru diferitele experimentări din cadrul prezentei teze de doctorat.

După caracterizarea structurală și mecanică a acestor epruvete, au fost realizate teste de eroziune cavitațională. De asemenea din epruvete tăiate și pregătite special s-au efectuat teste de biodegradare.

În final a fost realizată o corelație structurală comportare mecanică- comportare la eroziunea cavitațională, lucrarea finalizându-se cu contribuții originale și perspective ale cercetărilor experimentale viitoare.

În **fig. 2.3** este redat programul experimental întocmit astfel încât să ducă la îndeplinirea obiectivelor majore propuse initial.



**Fig. 2.3- Programul experimental al cercetărilor din cadrul prezentei teze**

## CAPITOLUL 3

# CARACTERIZAREA FIZICO-MECANICĂ ȘI STRUCTURALĂ A ALIAJELOR EXPERIMENTALE DE ZINC ÎN COMPARAȚIE CU ZINCUL PUR

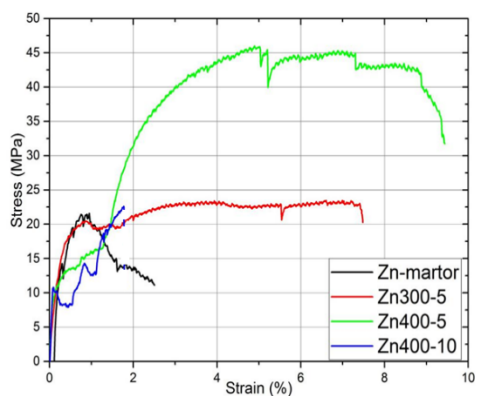
### 3.1 Comportarea fizico-mecanică a aliajelor de zinc din sistemul ZnMg(Fe) comparativ cu zincul pur

**Comportarea mecanică a aliajelor** reprezintă un aspect deosebit de important în ingineria materialelor și în proiectarea componentelor. Astfel, în proiectarea și utilizarea aliajelor, este important să se țină cont de aceste proprietăți mecanice pentru a asigura performanța și siguranța componentelor fabricate din aceste materiale. Aceasta indică modul în care materialele se comportă sub acțiunea diferitelor forțe exterioare la care sunt supuse. Principalele caracteristici mecanice relevante ale aliajelor metalice sunt:

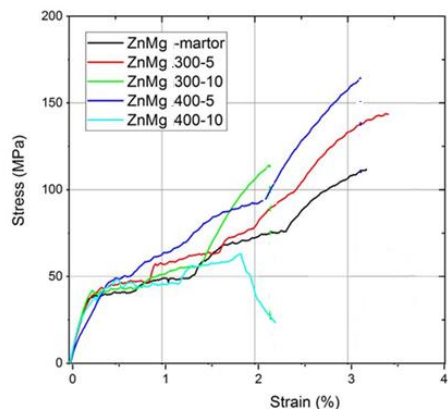
1. **Rezistența mecanică:** Această proprietate reprezintă capacitatea metalelor și aliajelor de a se opune forțelor exterioare care tind să le distrugă sau să le deformeze. Aceste forțe pot include tracțiunea, compresiunea, încovoierea sau răsucirea.
2. **Ductilitatea:** Ductilitatea se referă la capacitatea unui material de a se deforma plastic sub acțiunea unei forțe fără a se rupe. Aliajele cu o bună ductilitate pot fi ușor modelate în diverse forme.
3. **Tenacitatea:** Tenacitatea măsoară capacitatea unui material de a absorbi energie înainte de a se rupe. Aliajele tenace sunt importante în aplicații unde există riscul de impact sau de încărcări bruște.
4. **Rezistența la oboseală:** Aceasta se referă la comportamentul materialului sub cicluri repetate de încărcare și descărcare. Aliajele cu o bună rezistență la oboseală sunt esențiale în aplicații din industria aeronautică, automotive și a construcțiilor.
5. **Rezistența la propagarea fisurilor:** Această proprietate indică capacitatea materialului de a rezista la creșterea fisurilor sub acțiunea tensiunilor. Aliajele cu o bună rezistență la propagarea fisurilor sunt folosite în componente critice, cum ar fi aripile avioanelor sau componente ale centralelor nucleare.

În prezentul capitol au fost realizate teste mecanice cu scopul caracterizării mecanice a noilor aliaje experimentale, care au diferite compoziții chimice și au fost comparate cu caracteristicile mecanice ale zincului pur, aflat în diferite stări structurale. Rezultatele privind comportarea mecanică au fost redată prezentând atât curbele de variație tensiune- deformație, cât și prin valorile caracteristicilor mecanice pe tip de caracteristică în diferitele stări structurale ale aliajelor sub forma histogramei.

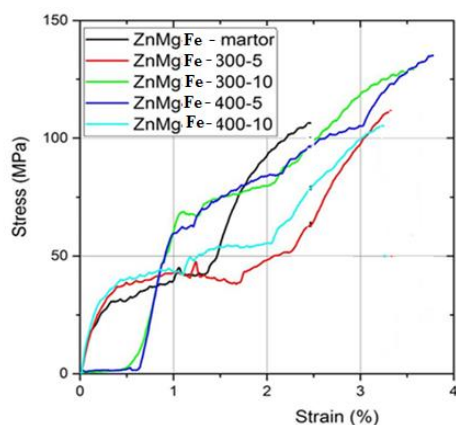
Astfel, curbele de variație tensiune - deformație ale aliajelor experimentale, precum și cele ale zincului pur sunt redată în fig.3.1- fig.3.3, iar în tabelul 3.1 sunt redată valorile caracteristicilor mecanice rezultate din prelucrarea acestora, ale zincului și ale aliajelor experimentale de zinc.



**Fig. 3.1-Aspectul curbelor de tracțiune tensiune- deformație ale zincului pur, în diferite stări structurale**



**Fig. 3.2-Aspectul curbelor de tracțiune tensiune- deformație din aliaj ZnMg, în diferite stări structurale**



**Fig. 3.3-Aspectul curbelor de tracțiune tensiune- deformație din aliaj ZnMgFe, în diferite stări structurale**

**Tabelul 3.1- Caracteristicile mecanice ale aliajelor de zinc investigate, din sistemul ZnMg(Fe), comparativ cu cele ale zincului pur**

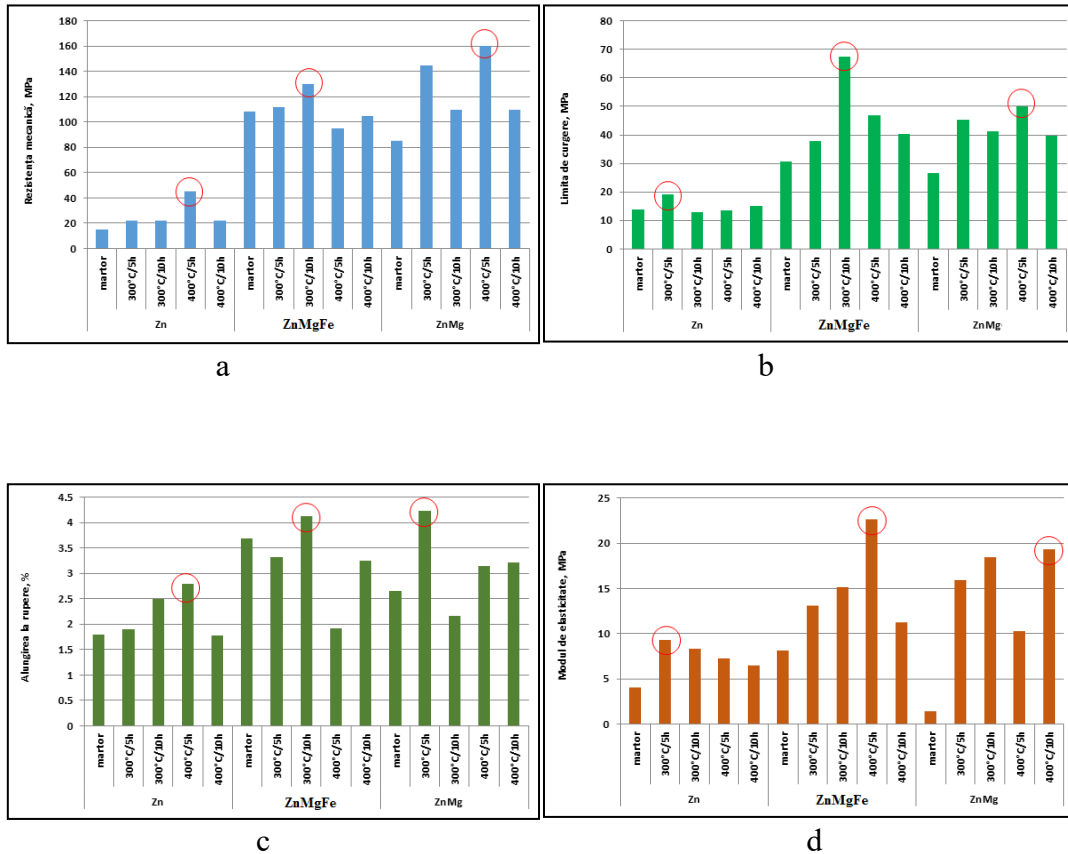
Aliaj	Stare	Rezistența la rupere, $R_m$ , (MPa)	Limita de curgere, $R_p$ , (MPa)	Alungirea la rupere, $A_5$ (%)	Modul de elasticitate, $E$ , (MPa)	Duritate Brinell, HB
Zn	martor	15	14	1.8	4.05	22
	300°C/5h	22	19	1.9	9.30	24
	300°C/10h	22	13	2.5	8.30	22
	400°C/5h	45	13.51	2.8	7.26	17
	400°C/10h	22	15.01	1.78	6.50	11
ZnMg	martor	85	26.61	2.66	1.39	48
	300°C/5h	145	45.33	4.23	15.95	76
	300°C/10h	110	41.35	2.16	18.48	57
	400°C/5h	160	50.02	3.14	10.27	62
	400°C/10h	110	39.68	3.22	19.32	68
ZnMgFe	martor	108	30.70	3.69	8.09	74
	300°C/5h	112	37.94	3.32	13.07	75



	300°C/10h	130	67.32	4.13	15.18	32
	400°C/5h	95	46.74	1.92	22.60	76
	400°C/10h	105	40.21	3.25	11.24	77

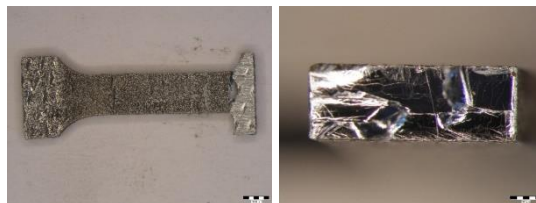
Analiza comparativă privind comportarea mecanică a aliajelor de zinc experimentale, este prezentată sub forma histogramelor din fig. 3.7

Deci se poate concluziona că alierea simplă a zincului cu magneziu duce la creșterea moderată a valorilor caracteristicilor mecanice, în timp ce alierea dublă a zincului cu magneziu și fier conduce la creșterea semnificativă a caracteristicilor mecanice (rezistența la rupere, limita de curgere, modulul de elasticitate).



**Fig. 3.7- Variația comparativă a caracteristicilor mecanice ale aliajelor experimentale ZnMg(Fe) comparativ cu cele ale zincului pur: a- rezistența mecanică, b- limita de curgere, c- alungirea la rupere, d- modulul de elasticitate**

Analiza macrofractografică a epruvetelor de tracțiune, efectuată la stereomicroscop, atât în secțiune longitudinală, cât și în secțiune transversală a permis evaluarea suprafețelor de rupere după testare a caracteristicilor mecanice, precum și analiza critică a modului de rupere a aliajelor experimentale de zinc, comparativ cu zincul pur în diferite stări structurale. Analiza la stereomicroscop este redată în fig. 3.8 ÷ fig. 3.22.

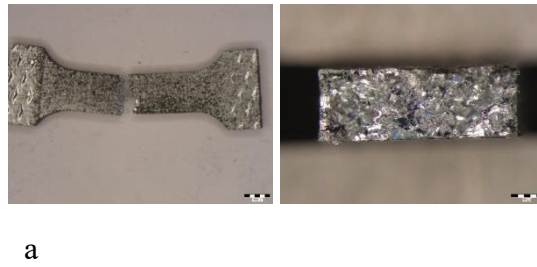


**a**

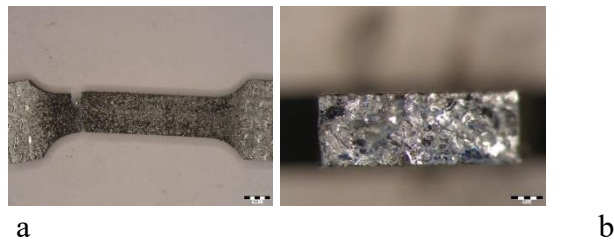
**b**



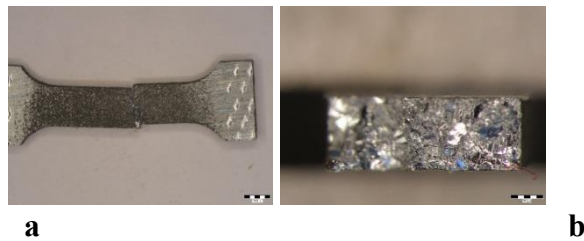
**Fig.3.8 -Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din zinc (proba martor):  
a- secțiune longitudinală, x8; b- secțiune transversală, x40**



**Fig. 3.9-Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din Zinc, după recoacere la 300°C/ 5h: a- secțiune longitudinală, x8; b- secțiune transversală, x40**



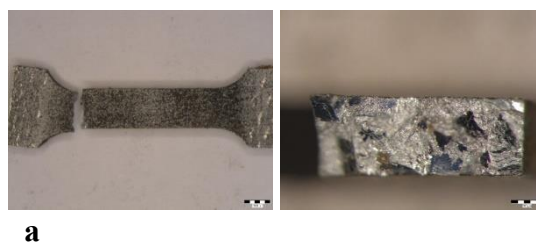
**Fig. 3.10-Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din Zinc, după recoacere la 300°C/ 10h: a- secțiune longitudinală, x8; b- secțiune transversală, x40**



**Fig. 3.11-Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din Zinc, după recoacere la 400°C/ 5h: a- secțiune longitudinală, x8; b- secțiune transversală, x40**



**Fig. 3.12 -Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din Zinc, după recoacere la 400°C/ 10h: a- secțiune longitudinală, x8; b- secțiune transversală, x40**



**Fig. 3.13-Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din ZnMg (proba martor):**

a- secțiune longitudinală, x8; b- secțiune transversală, x40

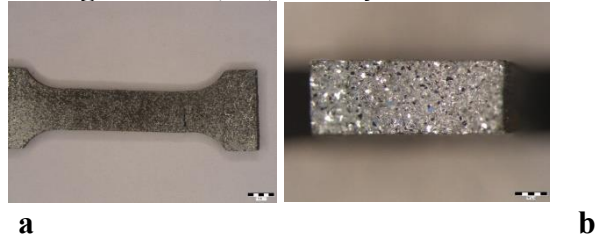


Fig. 3.14-Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din ZnMg după recoacere la 300°C/ 5h: a- secțiune longitudinală, x8; b- secțiune transversală, x40

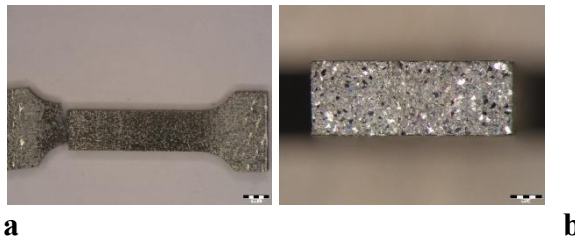


Fig. 3.15-Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din ZnMg după recoacere la 300°C/ 10h: a- secțiune longitudinală, x8; b- secțiune transversală, x40

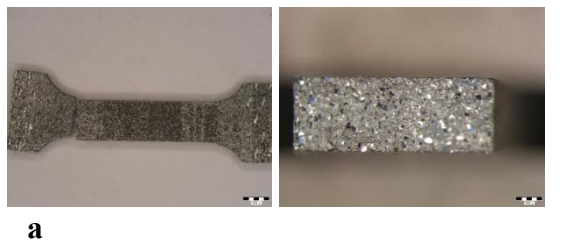


Fig. 3.16-Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din ZnMg după recoacere la 400°C/ 5h: a- secțiune longitudinală, x8; b- secțiune transversală, x40

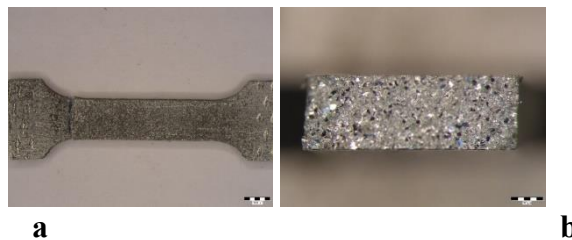


Fig. 3.17-Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din ZnMg după recoacere la 400°C/ 10h: a- secțiune longitudinală, x8; b- secțiune transversală, x40

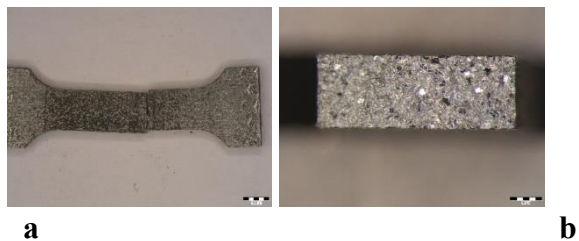
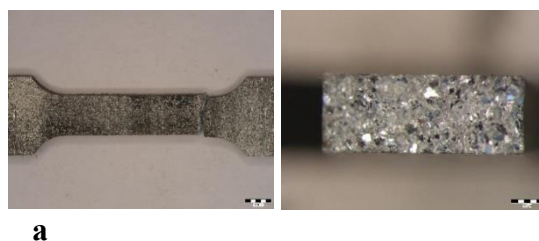
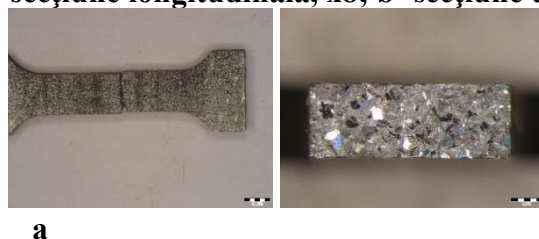


Fig. 3.18-Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din ZnMgFe (proba martor): a-secțiune longitudinală, x8; b- secțiune transversală, x40



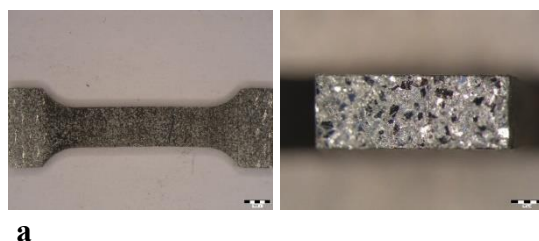
**Fig. 3.19-Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din ZnMgFe după recoacere la 300°C/ 5h: a- secțiune longitudinală, x8; b- secțiune transversală, x40**



**Fig. 3.20-Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din ZnMgFe după recoacere la 300°C/ 10h: a- secțiune longitudinală, x8; b- secțiune transversală, x40**

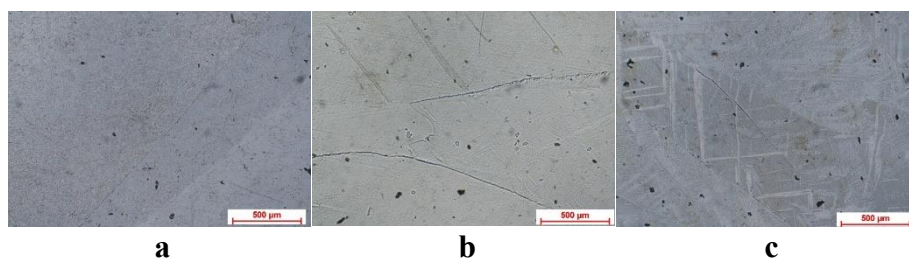


**Fig. 3.21-Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din ZnMgFe după recoacere la 400°C/ 5h: a- secțiune longitudinală, x8; b- secțiune transversală, x40**

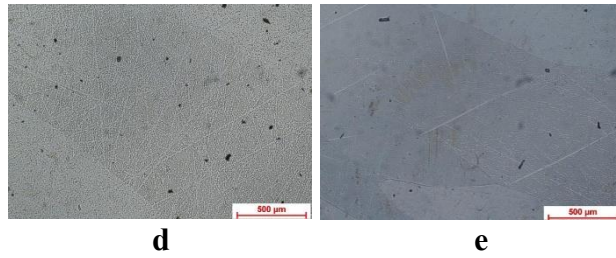


**Fig.3.22 -Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din ZnMgFe după recoacere la 400°C/ 10h: a- secțiune longitudinală, x8; b- secțiune transversală, x40**

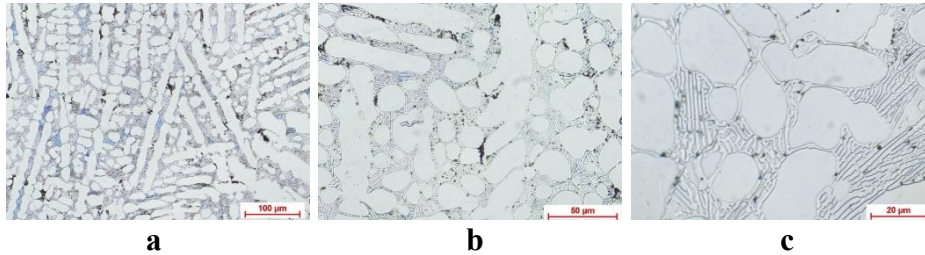
Analiza structurală a aliajelor exerimentale efectuată la microscopul optic metalografic este prezentată in figurile de mai jos:



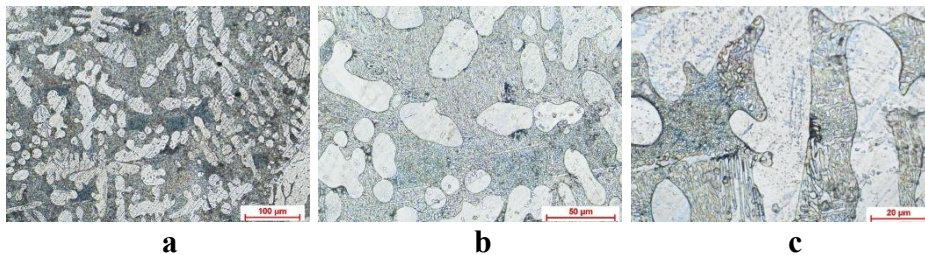




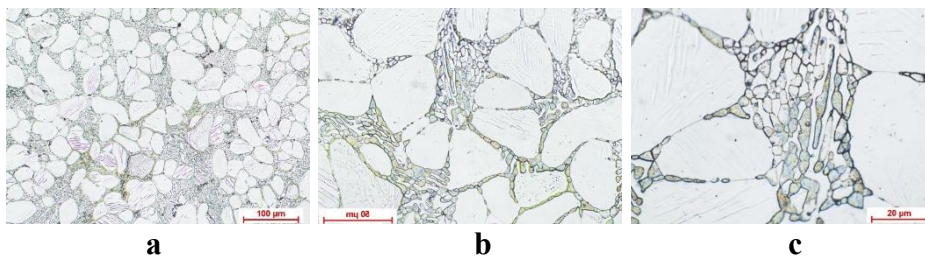
**Fig.3.25- Aspectul microstructural al Zn: a.proba martor; b. după omogenizare la 300°C/5h/aer; c. după omogenizare la 300°C/10h/aer; d. după omogenizare la 400°C/5h/aer; d. după omogenizare la 400°C/10h/aer**



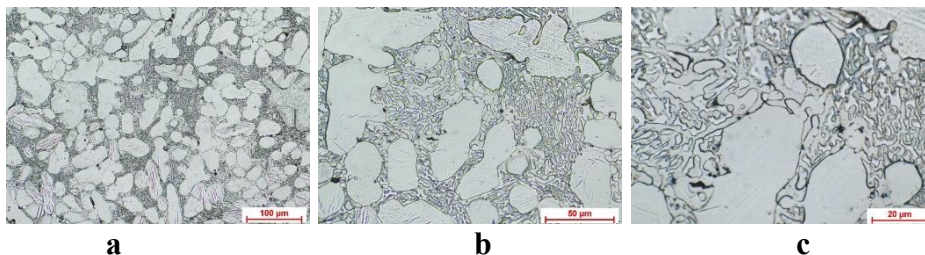
**Fig.3.30- Aspectul microstructural al aliajului ZnMg, proba martor, la diferite puteri de marire a microscopului**



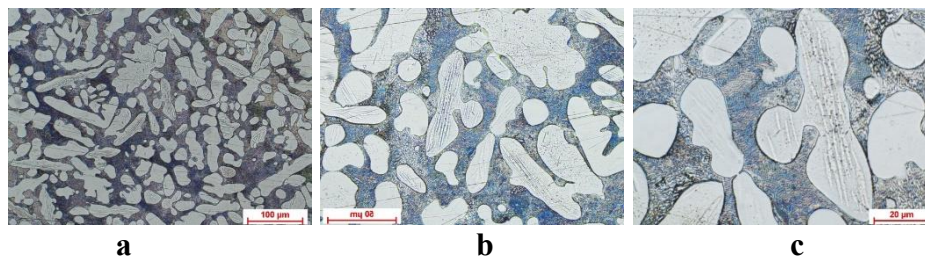
**Fig.3.31-Aspectul microstructural al aliajului ZnMg, după omogenizare la 300°C/5h/aer, la diferite puteri de mărire a microscopului**



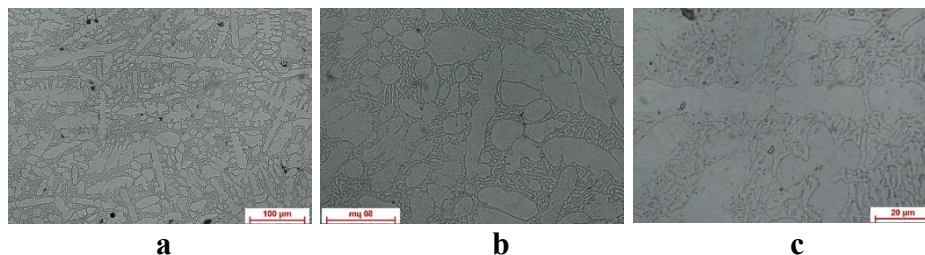
**Fig.3.32-Aspectul microstructural al aliajului ZnMg, după omogenizare la 400°C/10h/aer, la diferite puteri de mărire ale microscopului**



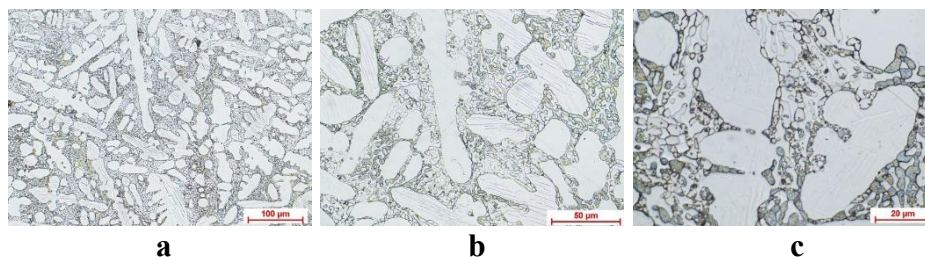
**Fig.3.33-Aspectul microstructural al aliajului ZnMg, după omogenizare la 400°C/5h/aer, la diferite puteri de mărire a microscopului**



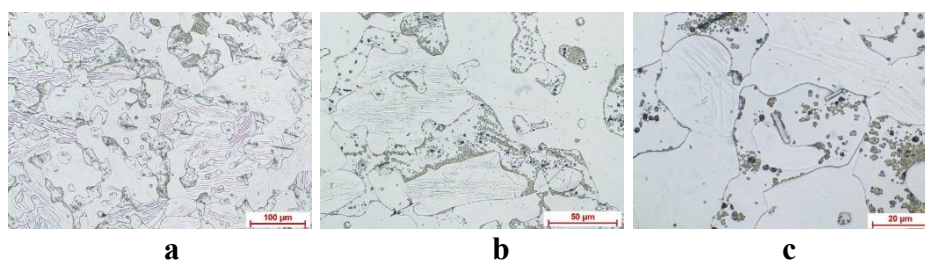
**Fig.3.34-Aspectul microstructural al aliajului ZnMgFe, proba martor, la diferite puteri de mărire ale microscopului**



**Fig.3.35-Aspectul microstructural al aliajului ZnMgFe, după omogenizare la 300°C/5h/aer, la diferite puteri de mărire ale microscopului**



**Fig.3.36-Aspectul microstructural al aliajului ZnMgFe, după omogenizare la 400°C/5h/aer, la diferite puteri de mărire ale microscopului**

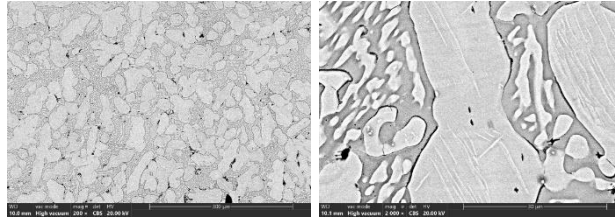


**Fig.3.37-Aspectul microstructural al aliajului ZnMgFe, după omogenizare la 400°C/10h/aer, la diferite puteri de mărire ale microscopului**

### **3.3 Analiza la microscopul electronic cu baleiaj a aliajelor din sistemul ZnMg(Fe)**

Analiza SEM a adăugat informații despre natura formei și distribuția constituenților structurali din aliajele de zinc biodegradabili examinate în lucrare. Alierea zincului cu elemente esențiale precum magneziu și cupru a fost efectuată atât pentru a produce aliaje cu o biodegradabilitate controlată, cât și pentru a oferi suport mecanic pentru viitorul implant biodegradabil.

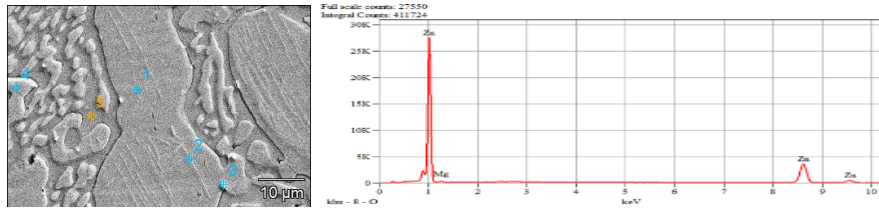




a

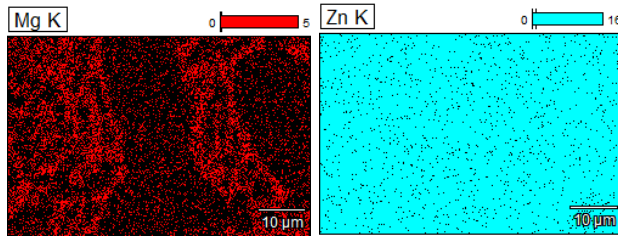
b

**Fig. 3.38- Imagini SEM ale aliajului ZnMg, stare turnat (proba martor):  
a- x1000; b- detaliu al imaginii a (x2000)**



a

b



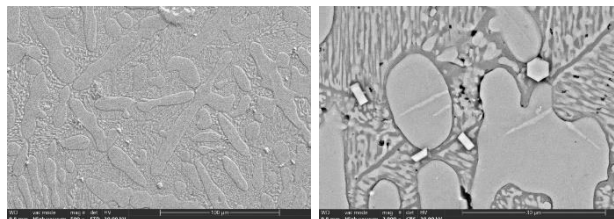
c

d

Zona	Micro-compoziție locală, %gr.	
	Mg	Zn
1	10,2	89,8
2	-	100
3	1,02	98,98
4	4,73	95,27
5	-	100

e

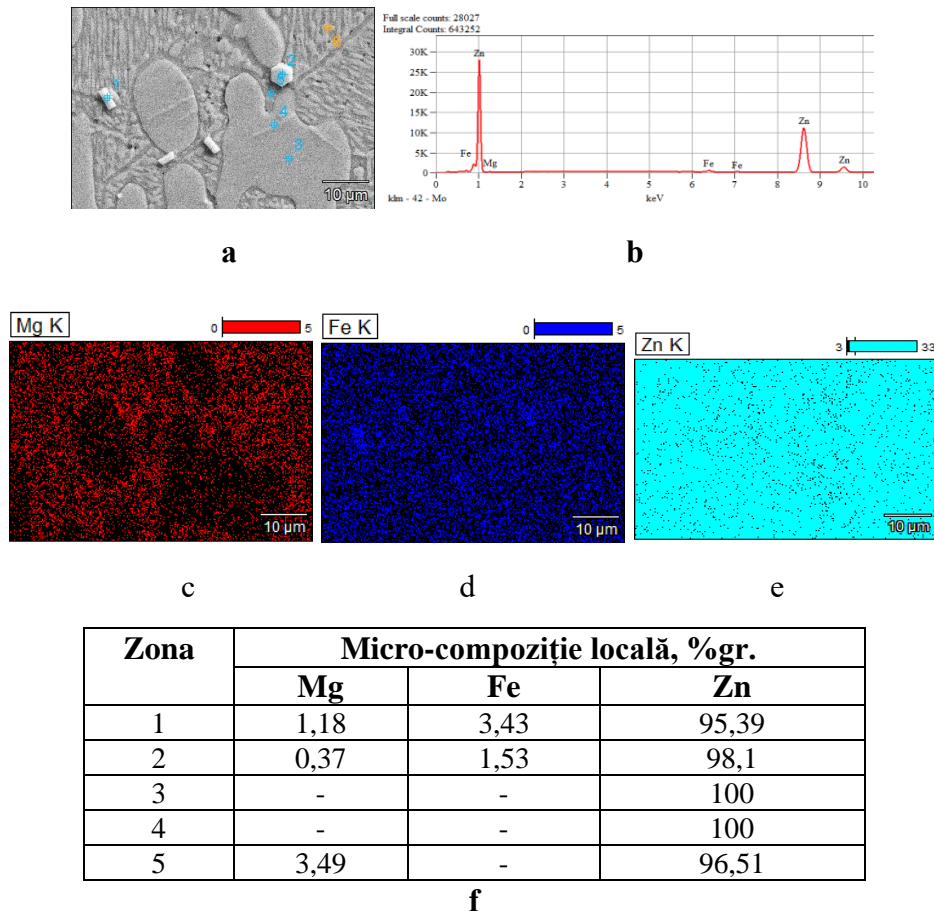
**Fig. 3.39- Analiza la microscopul electronic cu baleiaj a aliajului binar ZnMg:  
a- imagine SEM; b- EDAX; c- distribuția magneziului; d- distribuția zincului; e-  
microcompoziție locală**



a

b

**Fig. 3.40- Imagini SEM ale aliajului ZnMgFe, stare turnat (proba martor):  
b- a- x1000; b- detaliu al imaginii a (x2000)**



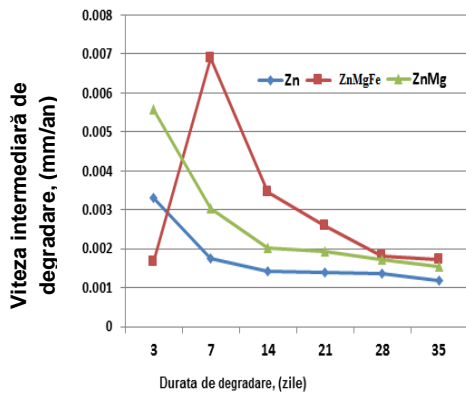
**Fig. 3.41-** Analiza la microscopul electronic cu baleiaj a aliajului binar ZnMgFe:  
**a-** imagine SEM; **b-** EDAX; **c-** distribuția magneziului; **d-** distribuția fierului;  
**e-** distribuția zincului; **f-** microcompoziție locală

#### CAPITOLUL 4

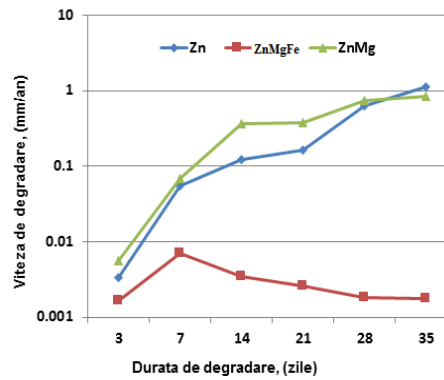
### Comportarea la coroziunea în medii simulant umane a aliajelor pe bază de zinc. Mecanisme de coroziune și comportamentul de biodegradare

Rezultatele privind comportarea la biodegradare a aliajelor experimentale de zinc, comparativ cu zincul pur, în fluidul corporal simulat, SBF sunt redată sub forma graficelor privind variația pierderilor în grosime, fie intermediare, fie în valoare absolută funcție de durata de imersare în fig.4.2 și fig.4.3. Se poate trage concluzia firească că alierea simultană a zincului cu Mg și Fe determină o comportare mai bună decât cea a zincului, dar inferioară aliajului ZnMg, care are o degradare mult mai însemnată.



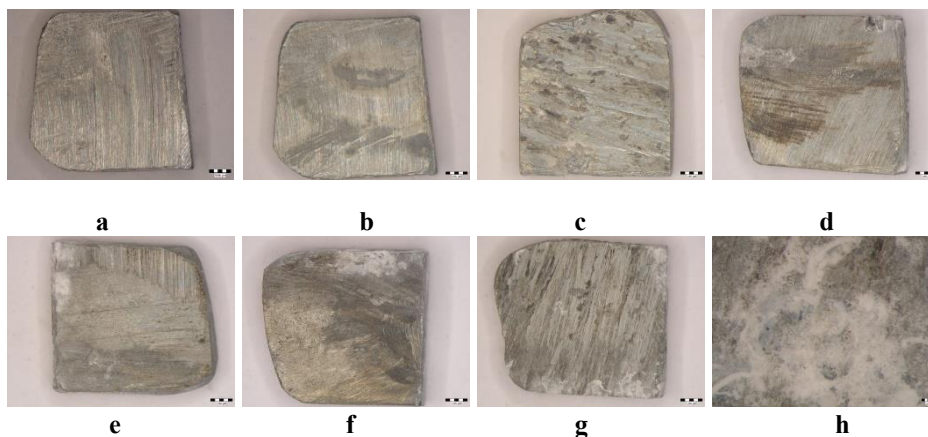


**Fig.4.2. - Variația vitezelor intermediare de degradare în funcție de durata de degradare în SBF a aliajelor biodegradabile experimentale de zinc din sistemul ZnMg(Fe)**

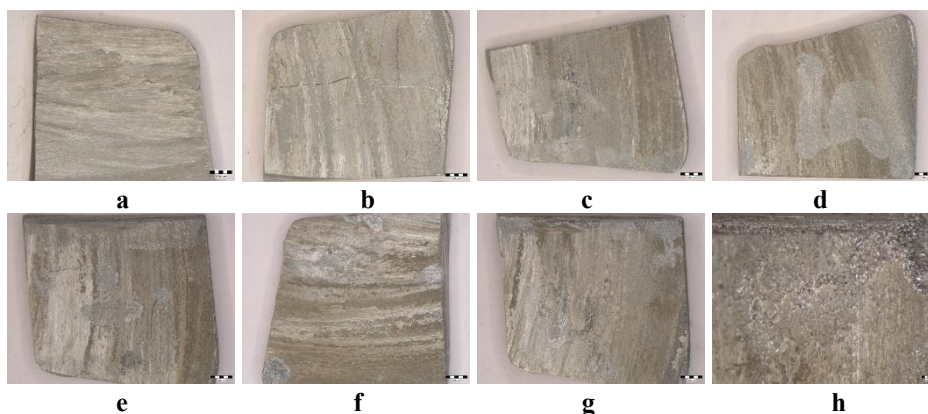


**Fig. 4.3. -Variația vitezelor absolute de degradare în funcție de durata de degradare în SBF a aliajelor biodegradabile experimentale de zinc din sistemul ZnMg(Fe)**

Aspectele macrostructurale ale suprafețelor degradate diferite durate de imersare în SBF, și după înlăturarea produșilor de coroziune ale aliajelor sunt redată în fig. 4.4 - fig. 4.6.

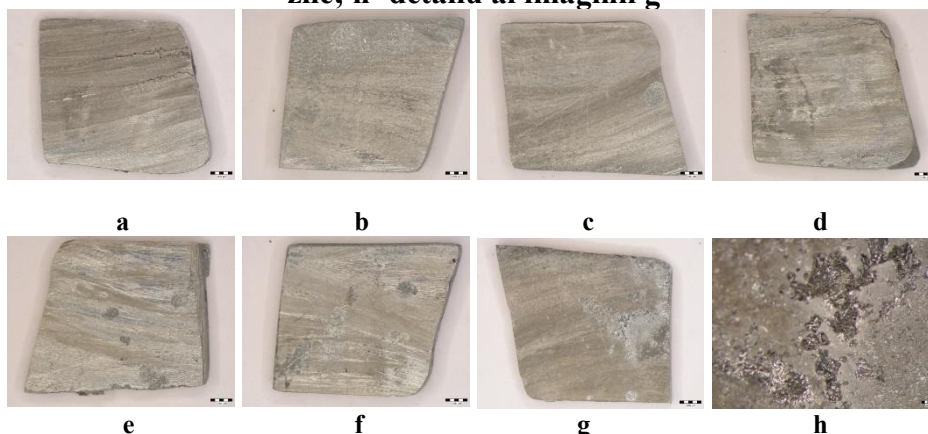


**Fig.4.4. - Aspecte macrostructurale ale suprafețelor de zinc degradate în SBF , după diferite perioade de imersie, fără produși de coroziune: a- înainte de testare; b- după 3 zile; c- după 7 zile; d- după 14 zile; e- după 21 zile; f- după 28 zile; g- după 35 zile; h- detaliu al imaginii g**



**Fig. 4.5. - Aspecte macrostructurale ale suprafețelor de aliaj ZnMg degradate în SBF , după diferite perioade de imersie, fără produși de coroziune: a- înainte de testare; b-**

după 3 zile; c- după 7 zile; d- după 14 zile; e- după 21 zile; f- după 28 zile; g- după 35 zile; h- detaliu al imaginii g



**Fig. 4.6.- Aspecte macrostructurale ale suprafețelor de aliaj ZnMgFe degradate în SBF , după diferite perioade de imersie, fără produși de coroziune: a- înainte de testare; b- după 3 zile; c- după 7 zile; d- după 14 zile; e- după 21 zile; f- după 28 zile; g- după 35 zile; h- detaliu al imaginii g**

Compararea rezultatelor experimentale din prezenta lucrare cu datele din literatura de specialitate confirmă faptul ca prin aliere se modifică comportamentul la biodegradare al noilor aliaje pe bază de zinc propuse în prezenta lucrare, respectiv aliaje binare din sistemul ZnMg și aliaje ternare din sistemul ZnMgFe și, totodată valorile obținute sunt comparative și chiar neașteptate pentru o aliere complexă aleasă în lucrare. Astfel:

- Indiferent de modul de aliere, în medii simulant umane are loc degradarea, fie a zincului, fie a diferitelor aliaje pe bază de zinc [266-280];
- Alierea simplă a zincului cu magneziu determină o biodegradare importantă a aliajului începând din a șaptea zi de imersare. Aspectul zonelor degradare după 35 zile, arată dezvoltarea unor zone cu degradare localizată, cu adâncimi mari de până la 0,05mm. Viteza de degradare absolută a aliajului ajunge cu puțin mai mari de 0,002mm/an după 35 zile de imersie, [267-282];

Alierea simultană a zincului cu magneziu și fier determină o comportare asemănătoare cu a zincului pur. Biodegradarea începe foarte lent, încă de la prima scoatere, de 3 zile, și continuă progresiv lent, până la ultima scoatere de 35 zile. Se remarcă, de asemenea, o rețea interconectată de puncte de coroziune, cu adâncimi relativ mici.









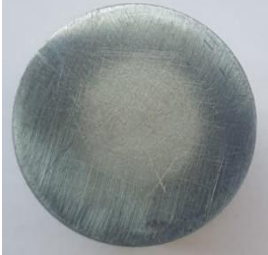

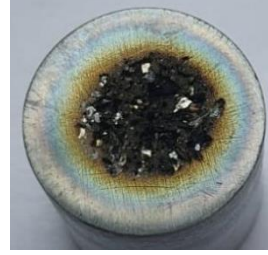



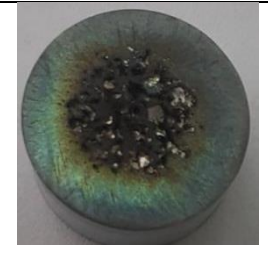


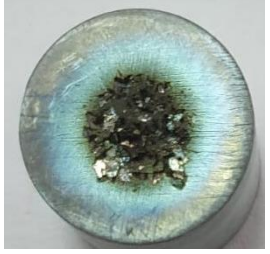
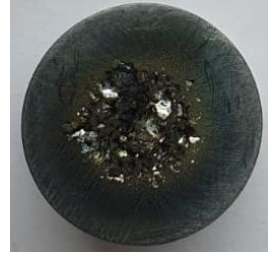
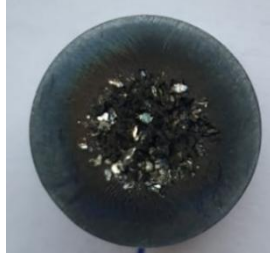

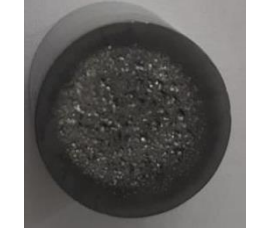


## CAPITOLUL 5

### COMPORTĂRII LA EROZIUNEA CAVITAȚIONALĂ A ALIAJELOR DE ZINC EXPERIMENTALE DIN SISTEMUL ZnMg(Fe)





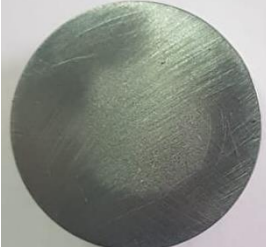
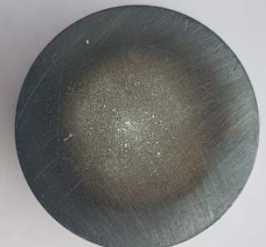








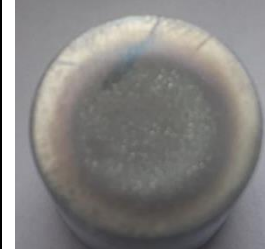





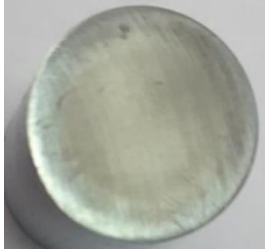
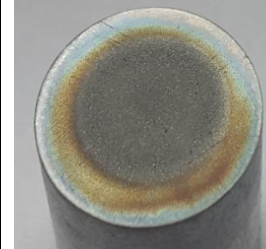


Comportarea la eroziunea cavitațională a aliajelor experimentale din sistemul ZnMg(Fe) a fost determinată prin construirea de diagrame care conțin valorile experimentale ale celor trei probe ,testate din fiecare stare de tratament termic și curbele specifice de mediere, care dau variația adâncimii medii cumulate de eroziune MDE(t) și a vitezei acesteia MDER(t). Acestea stau la baza caracterizării comportării și rezistenței structurii suprafețelor la solicitările erozive ale microjeturilor cavitației vibratoare.

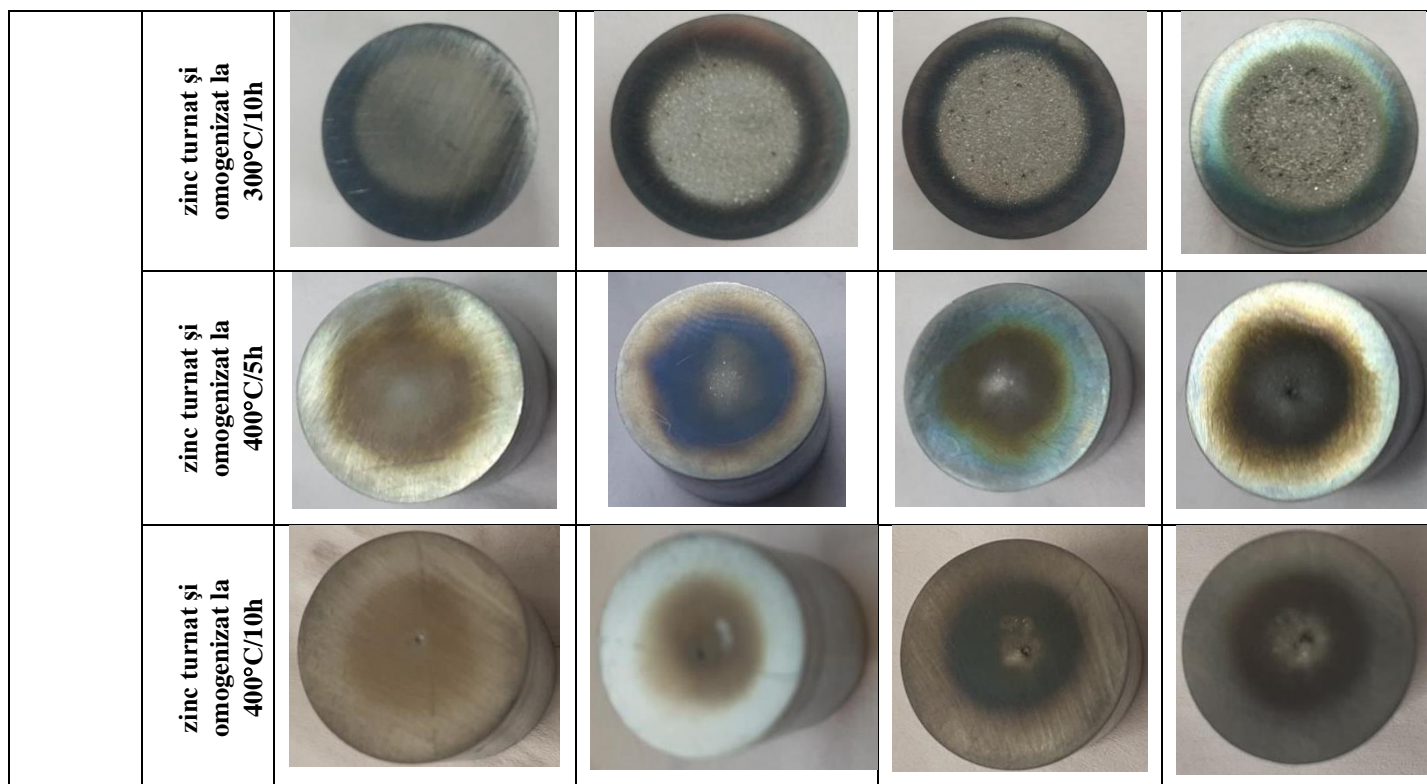
Atacul cavitațional a fost urmărit secvențial la diferite durate, 15 minute, 60 minute, 120 minute și, respective 165 minute, înregistrându-se aspectele macroscopice în imaginile redade în **tabelul 5.1**.

**Tabelul 5.1- Secvențe ale atacului cavitațional pe suprafețele cavitare ale epruvetelor din aliajele experimentale ZnMg(Fe), în diverse stări structurale**

Metal/ aliaj	stare	Durata atacului cavitațional, t [min]			
		15	60	120	165
Zn	turnat				
	zinc turnat și omogenizat la 300°C/5h				
	zinc turnat și omogenizat la 300°C/10h				
	zinc turnat și omogenizat la 400°C/5h				
	zinc turnat și omogenizat la 400°C/10h				
ZnMg	turnat				



	zinc turnat și omogenizat la 300°C/5h				
	zinc turnat și omogenizat la 300°C/10h				
	zinc turnat și omogenizat la 400°C/5h				
	zinc turnat și omogenizat la 400°C/10h				
ZnMgFe	turnat				
	zinc turnat și omogenizat la 300°C/5h				



**Tabelul 5.2- Valorile parametrilor statistici înregistrați la testarea epruvetelor experimentale din aliajele experimentale din sistemul ZnMg(Fe)**

Aliaj	stare	Parametrii statistici			
		Adâncimea medie de pătrundere a eroziunii, $MDE_{max}$ , după 165 minute de atac [ $\mu m$ ]	Valoarea maximă conform curbei de regresie polinomiale [ $\mu m$ ]	Valoarea minimă conform curbei de regresie polinomiale [ $\mu m$ ]	Eroarea standard de estimare ( $\sigma$ )
Zinc	turnat	139,68	120	160	5,451
	zinc turnat și omogenizat la 300°C/5h	38,859	46	29	4,357
	zinc turnat și omogenizat la 300°C/10h	59,746	82	47	7,207
	zinc turnat și omogenizat la 400°C/5h	43,953	49	38	2,86
	zinc turnat și omogenizat la 400°C/10h	39,445	45,5	34	3,064
ZnMg	turnat	30,695	32	28	0,61
	zinc turnat și omogenizat la 300°C/5h	9,441	10	8,8	0,123
	zinc turnat și omogenizat la 300°C/10h	9,922	10,3	9,7	0,294
	zinc turnat și omogenizat la 400°C/5h	13,229	14,2	12	0,921

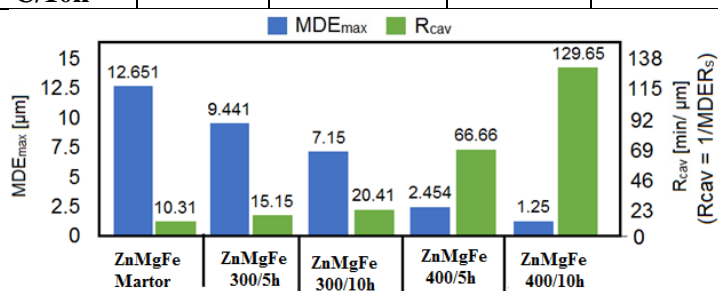
	zinc turnat și omogenizat la 400°C/10h	15,937	16,3	13,0	1,529
<b>ZnMgFe</b>	turnat	12.651	13,8	12,0	0.272
	zinc turnat și omogenizat la 300°C/5h	9,441	10	8,8	0.123
	zinc turnat și omogenizat la 300°C/10h	7,15	7,8	6,5	0,324
	zinc turnat și omogenizat la 400°C/5h	2,454	2,6	2.3	0,084
	zinc turnat și omogenizat la 400°C/10h	1,25	1,4	1,1	0,042

Analiza comparativă a rezultatelor privind comportarea la eroziunea cavitațională a epruvetelor experimentale din aliaj ZnMgFe, în stare turnat și diferite tratamente de omogenizare la 300°C sau 400°C, cu durate de menținere de 5 oră, 10 ore a permis sintetizarea rezultatelor în histograma din **fig. 5.18**.

**Tabelul 5.3 Analiza cantitativă a suprafețelor supuse atacului cavitațional al epruvetelor experimentale din aliaje din sistemul ZnMg(Fe) în diferite stări structurale**

Aliaj	Stare turnat	Diametre			Proporții	
		Exterior, $\mu\text{m}$	Intermediar, $\mu\text{m}$	Interior, $\mu\text{m}$	Suprafața totală afectată de atacul cavitațional, %	Suprafața cea mai afectată de atacul cavitațional, %
<b>Zn</b>	turnat	15928	44872	11039	75	69
	zinc turnat și omogenizat la 300°C/5h	16115,7	11783,3	9214,3	73	57
	zinc turnat și omogenizat la 300°C/10h	15981,3	11066,3	9467,0	69	59
	zinc turnat și omogenizat la 400°C/5h	15904	10419	9059	66	57
	zinc turnat și omogenizat la 400°C/10h	15998	9897	9170	61	57
<b>ZnMg</b>	turnat	15876	14916	12174	94	77
	zinc turnat și omogenizat la 300°C/5h	15835	11859	10721	75	68
	zinc turnat și omogenizat la 300°C/10h	15842	12773	11219	81	71
	zinc turnat și omogenizat la 400°C/5h	15873	10629	9453	67	60

	<b>zinc turnat și omogenizat la 400°C/10h</b>	15820	10705	9416	68	60
<b>ZnMgFe</b>	<b>turnat</b>	15925	15192	12834	95	81
	<b>zinc turnat și omogenizat la 300°C/5h</b>	16024	12091	10141	75	63
	<b>zinc turnat și omogenizat la 300°C/10h</b>	15952	12695	9658	78	61
	<b>zinc turnat și omogenizat la 400°C/5h</b>	15866	12358	10704	78	67
	<b>zinc turnat și omogenizat la 400°C/10h</b>	15910	9334	4194	59	26



**Fig. 5.18** Histograma comparării rezultatelor privind comportarea la eroziunea cavitațională a epruvetelor experimentale din aliaje ternare ZnMgFe, turnat și diferite tratamente termice de omogenizare

Deci, se poate concluziona: alierea cu magneziu duce la creșterea până la 7 ori a rezistenței la cavitație a zincului; alierea simultană cu magneziu și fier duce la creșterea rezistenței la cavitație de peste 100 de ori a zincului

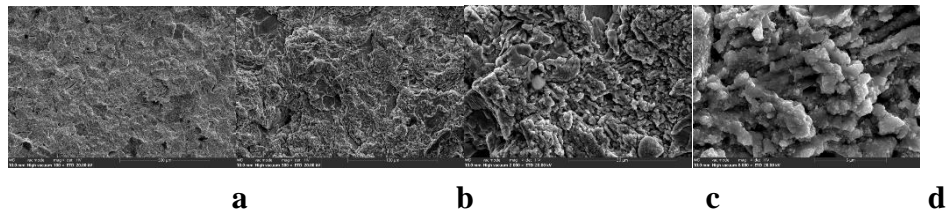
## CAPITOLUL 6

### ANALIZA FRACTOGRAFICĂ A SUPRAFETELOR ERODATE CAVITAȚIONAL A EPRUVETELOR EXPERIMENTALE DIN ALIAJE BIODEGRADABILE DIN SISTEMUL ZnMg(Fe)

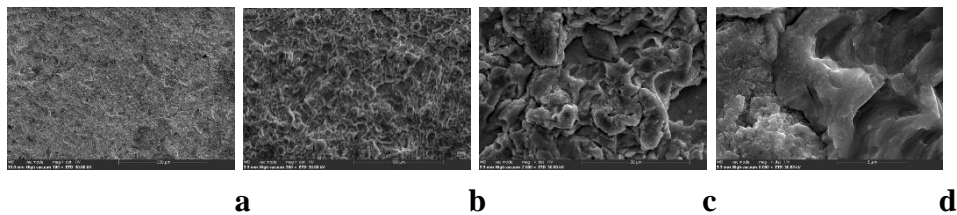
În prezenta lucrare s-a intenționat realizarea unei analize fractografice detaliate la microscopul electronic cu baleiaj, pe de o parte pentru a identifica caracteristicile modului de propagare a ruperii provocate de atacul cavitațional, în general, pe suprafețe de aliaj de zinc biodegradabil, în special, și, pe de altă parte pentru a face distincție între diferitele moduri de rupere, corelate cu starea structurală a materialului metalic. De asemenea se poate evidenția faptul că o analiză fractografică a suprafețelor din aliaj de zinc biodegradabil supuse atacului prin eroziunea cavitațională constituie un obiectiv inovator al prezentei lucrări de cercetare științifică. Analiza fractografică la microscopul electronic cu baleiaj a epruvetelor experimentale din aliajele de zinc biodegradabil experimentale, în diferite stări structurale



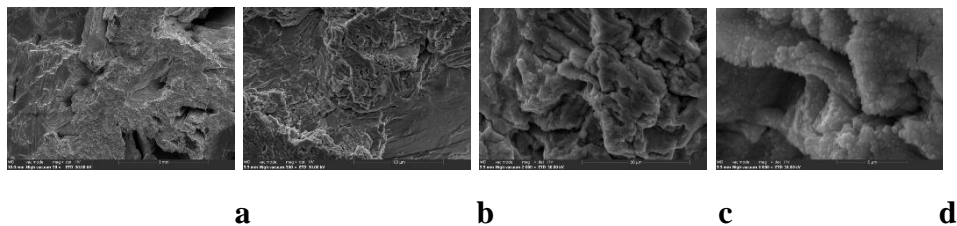
solicitate la cavitație după 165 ore de imersie a evidențiat modul de erodare a suprafețelor și este redată în fig. 6.1 ÷ fig.6.6, permițând formularea următoarelor aspecte.



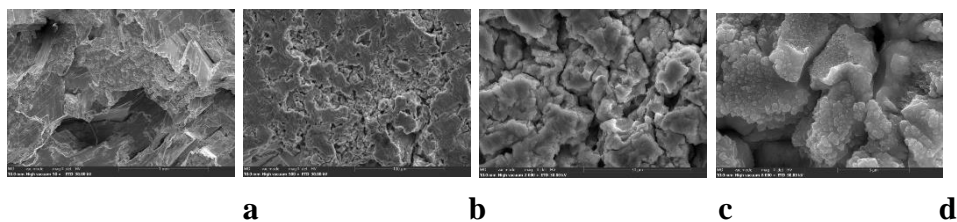
**Fig.6.1- Imagini SEM ale epruvetelor erodate cavitațional din zinc, după 165h, la diferite puteri de mărire: a- x100; b- x500; c- x2000; d- 8000x**



**Fig.6.2- Imagini SEM ale epruvetelor erodate cavitațional din zinc, după îmbătrânire la 400°/10/aer, după 165h, la diferite puteri de mărire: a- x100; b- x500; c- x2000; d- 8000x**



**Fig.6.3- Imagini SEM ale epruvetelor erodate cavitațional din aliaj ZnMg, după 165h, la diferite puteri de mărire: a- x50; b- x500; c- x2000; d- 8000x**



**Fig. 6.4- Imagini SEM ale epruvetelor erodate cavitațional din aliaj ZnMgFe, după 165h, și îmbătrânire la 400°C/10h/aer, la diferite puteri de mărire: a- x50; b- x500; c- x2000; d- 8000x**

## **CAPITOLUL 7- CONCLUZII.CONTRIBUȚII ORIGINALE.PERSPECTIVE ALE CERCETĂRILOR VIITOARE**

### **CONTRIBUȚII ORIGINALE**

- Crearea de aliaje de zinc noi cu proprietăți de biodegradare superioare din sistemele binare ZnMg și sistemele ternare ZnMgFe, care diferă de cele investigate până în prezent în literatura de specialitate și au compoziții chimice bine definite;

- Examinarea detaliată a caracteristicilor fizico-mecanice și structurale ale noilor aliaje de zinc biodegradabil, respectiv din sistemul binar ZnMg și sistemul ternar ZnMgFe, precum și realizarea unei corelații structurale a modului în care diferitele elemente de aliere, respectiv magneziu și fier, influențează comportamentul mecanic al acestora.
- Determinarea comportamentului la eroziunea cavitațională a noilor aliaje de zinc biodegradabil, respectiv din sistemul binar ZnMg și sistemul ternar ZnMgFe, comportament încă nestudiat până în prezent în literatura de specialitate. De asemenea, prin studiul întreprins pe epruvete în diferite stări structurale, de turnare și de turnare și omogenizare la 300°C și 400°C cu mențineri la 5 ore sau 10 ore, a putut fi realizată o corelație între caracteristicile structurale ale aliajelor investigate din sistemul binar ZnMg și sistemul ternar ZnMgFe și comportarea la eroziunea cavitațională;
- Testarea în condiții de laborator a noilor aliaje de zinc la comportarea de biodegradare, respectiv aliaje din sistemul binar ZnMg și din sistemul ternar ZnMgFe, în lichid simulant uman (SBF) la diferite durate de imersare, respectiv 3, 7, 14, 21, 28 și 35 zile, comportare încă nestudiată în literatura de specialitate. De asemenea, s-au realizat curbe de variație pentru a compara rezultatele prin viteza de degradare și pH în funcție de durata de imersare. Rezultatele experimentale din această lucrare, comparate cu datele din literatura de specialitate, permit evidențierea modului de influență a elementelor de aliere, respectiv magneziu și cumulat fier, asupra comportamentului la biodegradare al aliajelor pe bază de zinc;
- Analiza fractografică a suprafețelor erodate cavitațional din aliajele experimentale nou propuse, respectiv aliaje din sistemul binar ZnMg și din sistemul ternar ZnMgFe, analiză neefectuată până în prezent în literatura de specialitate. Prin studiul realizat a putut fi evidențiat mecanismul fenomenului de erodare la corозиunea cavitațională, în condițiile modificărilor compoziționale prin alierea acestor aliaje;
- Examinarea inițială a suprafețelor erodate cavitațional folosind analize stereomacrostructurale cantitative pe noile compoziții propuse, respectiv aliaje din sistemul binar ZnMg și din sistemul ternar ZnMgFe, examinare încă neefectuată până în prezent în literatura de specialitate. Se remarcă extinderea atât a suprafeței totale atacate cavitațional, cât și a celei mai atacate suprafețe cavitațional. În consecință, suprafețele totale afectate de eroziunea cavitațională la aliajele nou propuse în stare turnat sunt de aproximativ 60%, în timp ce la aliajele care au fost omogenizate sunt de până la 70%. Aliajele turnate au, de asemenea, suprafețele cele mai afectate de atacul cavitațional mai mici, de aproximativ 55 până la 50%, în timp ce aliajele omogenizate au până la 60%. Prin efectuarea acestor analize se permite îmbogățirea bazei de date, atât în domeniul analizei stereomacrostructurale, cât și în domeniul aliajelor de zinc biodegradabil din sistemele ZnMg(Fe).

## BIBLIOGRAFIE

- Antoniac, I.; Miculescu, M.; Mănescu, V.; Stere, A.; Quan, P.H.; Păltânea, G.; Robu, A.; Earar, K. Magnesium-Based Alloys Used in Orthopedic Surgery. *Materials* **2022**, *15*, 1148.
- Antoniac, I.V.; Filipescu, M.; Barbaro, K.; Bonciu, A.; Birjega, R.; Cotrut, C.M.; Galvano, E.; Fosca, M.; Fadeeva, I.V.; Vadală, G.; et al. Iron Ion-Doped Tricalcium Phosphate Coatings Improve the Properties of Biodegradable Magnesium Alloys for Biomedical Implant Application. *Adv. Mater. Interfaces* **2020**, *7*, 2000531

- I Antoniac, V Manescu, A Antoniac, G Paltanea, Magnesium-based alloys with adapted interfaces for bone implants and tissue engineering, *Regenerative Biomaterials* 10, rbad095
- I Antoniac, V Manescu, G Paltanea, A Antoniac, IV Nemoianu, MI Petrescu, Additive manufactured magnesium-based scaffolds for tissue engineering, *Materials* 15 (23), 8693
- B Yuan, H Chen, R Zhao, X Deng, G Chen, X Yang, Z Xiao, A Aurora, Construction of a magnesium hydroxide/graphene oxide/hydroxyapatite composite coating on Mg–Ca–Zn–Ag alloy to inhibit bacterial infection and promote bone regeneration, *Bioactive materials* 18, 354-367, 62, 2022
- H Chen, B Yuan, R Zhao, X Yang, Z Xiao, A Aurora, BA Iulia, X Zhu, Evaluation on the corrosion resistance, antibacterial property and osteogenic activity of biodegradable Mg-Ca and Mg-Ca-Zn-Ag alloys, *Journal of Magnesium and Alloys* 10 (12), 3380-3396
- Rau, J.V.; Antoniac, I.; Filipescu, M.; Cotrut, C.; Fosca, M.; Nistor, L.C.; Birjega, R.; Dinescu, M. Hydroxyapatite Coatings on Mg-Ca Alloy Prepared by Pulsed Laser Deposition: Properties and Corrosion Resistance in Simulated Body Fluid. *Ceram. Int.* **2018**, *44*, 16678–16687.
- Antoniac, I.; Miculescu, F.; Cotrut, C.; Ficai, A.; Rau, J.V.; Grosu, E.; Antoniac, A.; Tecu, C.; Cristescu, I. Controlling the Degradation Rate of Biodegradable Mg–Zn–Mn Alloys for Orthopedic Applications by Electrophoretic Deposition of Hydroxyapatite Coating. *Materials* **2020**, *13*, 263.
- R Adam, I Antoniac, S Negoită, C Moldovan, E Rusu, C Orban, In Vivo Study of Local and Systemic Responses to Clinical Use of Mg–1Ca Bioresorbable Orthopedic Implants, *Diagnostics* 12 (8), 1966
- Quan, P.H.; Antoniac, I.; Miculescu, F.; Antoniac, A.; Manescu, V.; Robu, A.; Bița, A.I.; Miculescu, M.; Saceleanu, A.; Bodog, A.D.; et al. Fluoride Treatment and In Vitro Corrosion Behavior of Mg–Nd–Y–Zn–Zr Alloys Type. *Materials* **2022**, *15*, 566.
- Streza, A.; Antoniac, A.; Manescu, V.; Paltanea, G.; Robu, A.; Dura, H.; Verestiuc, L.; Stanica, E.; Voicu, S.I.; Antoniac, I.; et al. Effect of Filler Types on Cellulose-Acetate-Based Composite Used as Coatings for Biodegradable Magnesium Implants for Trauma. *Materials* **2023**, *16*, 554.
- Bița, A.-I.; Antoniac, I.; Miculescu, M.; Stan, G.E.; Leonat, L.; Antoniac, A.; Constantin, B.; Fornă, N. Electrochemical and In Vitro Biological Evaluation of Bio-Active Coatings Deposited by Magnetron Sputtering onto Biocompatible Mg-0.8Ca Alloy. *Materials* **2022**, *15*, 3100.
- V Manescu, I Antoniac, A Antoniac, D Laptoiu, G Paltanea, R Ciocoiu, Bone Regeneration Induced by Patient-Adapted Mg Alloy-Based Scaffolds for Bone Defects: Present and Future Perspectives, *Biomimetics* 8 (8), 618
- A Streza, A Antoniac, R Ciocoiu, CM Cotrut, M Miculescu, F Miculescu, In Vitro Studies Regarding the Effect of Cellulose Acetate-Based Composite Coatings on the Functional Properties of the Biodegradable Mg3Nd Alloys, *Biomimetics* 8 (7), 526
- L Dragomir, A Antoniac, V Manescu, A Robu, M Dinu, I Pana, CM Cotrut, Preparation and characterization of hydroxyapatite coating by magnetron sputtering on Mg–Zn–Ag alloys for orthopaedic trauma implants, *Ceramics International* 49 (16), 26274-26288
- L Dragomir, I Antoniac, V Manescu, A Antoniac, M Miculescu, O Trante, Microstructure and corrosion behaviour of Mg-Ca and Mg-Zn-Ag alloys for biodegradable hard tissue implants, *Crystals* 13 (8), 1213
- T Bită, A Antoniac, I Ciuca, M Miculescu, CM Cotrut, G Paltanea, H Dura, Effect of fluoride coatings on the corrosion behavior of Mg–Zn–Ca–Mn alloys for medical application, *Materials* 16 (13), 4508
- Frank J.P., Michel J.M., *Fundamentals of cavitation*. Kluwer Academic Publishers-Dordrecht/Boston/ London. 2004

## LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE

### Articole ISI web of knowledge

1. **Gheorghe Cristina Maria**, Petre Gabriela; Trante, Octavian; Milea Claudia Georgiana; Ghiban, Brandusa -CORROSION BEHAVIOUR OF ZAMAK COMPONENTS IN A HEARING AID, UNIVERSITY POLITEHNICA OF

BUCHAREST SCIENTIFIC BULLETIN SERIES B-CHEMISTRY AND MATERIALS SCIENCE, Volume 83, Issue 4, Page, 251-262

2. GABRIELA CIUNGU, LAVINIA MADALINA MICU, ILARE BORDEASU, CRISTINA MARIA IORDACHE, BRANDUSA GHIBAN, CRISTIAN GHERA-RESEARCH OF THE CAVITATION RESISTANCE OF A BIODEGRADABLE ALLOY Zn-Cu, U.P.B. Sci. Bull., Series ..., Vol. ..., Iss. ..., 201 ISSN 1223-7027 (in curs de publicare)

#### **Articole cotate BDI**

3. **Iordache (Gheorghe) Cristina Maria**, Nicolae Alexandru Luca, Bordeasu Ilare, Ciungu Gabriela, Ghiban Brandusa - Cavitation Erosion Behavior of a Biodegradable Alloy from the Zn-Mg System for Biomedical Applications, *Tribology in Industry*, DOI: 10.24874/ti.1548.09.23.11, 2024, 46(2), pp. 315–323,
4. Luca Nicolae Alexandru, Bordeasu Iordache, **Iordache (Gheorghe) Cristina Maria**, Miculescu Marian, Madalina Micu- Heat Treatment Influence on the Cavitation Erosion Zn-Mg Behavior Used for Biomedical Applications, *Tribology in Industry*, DOI: 10.24874/ti.1604.11.23.01, 2024, 46(2), pp. 270–282

#### **Lucrări prezentate în cadrul unor conferințe naționale/ participare internațională**

1. **Brândușa Ghiban, Iulian Vasile Antoniac, Cristina Maria Iordache, Gabriela Petre, Aurora Antoniac** New biodegradable zinc alloys for biomedical applications , **BIOMAH 2024 (Roma)**
2. **Iordache (Gheorghe) Cristina Maria, Nicolae Alexandru Luca, Bordeasu Ilare, Ciungu(Petre) Gabriela, Ghiban Brandusa** - Cavitation Erosion Behavior of a Biodegradable Alloy from the Zn-Mg System for Biomedical Applications- on-line presentation, **SERBIATRIB'23, 18<sup>th</sup> International Conference on Tribology**
3. **Luca Nicolae Alexandru, Bordeasu Iordache, Iordache (Gheorghe) Cristina Maria, Miculescu Marian, Madalina Micu**- Heat Treatment Influence on the Cavitation Erosion Zn-Mg Behavior Used for Biomedical Applications, on-line presentation **SERBIATRIB'23, 18<sup>th</sup> International Conference on Tribology**
4. **C.M. Iordache (Gheorghe), G.Cingui(Petre), B.Ghiban**- Structural modifications in ZnMg(Ca) alloys for orthopedic applications , **ROMAT 2022**
5. **G. Ciungu (Petre), C.M. Iordache (Gheorghe), B. Ghiban** - Structural modifications in ZnCu(Mg) alloys for cardiovascular applications, **ROMAT 2022**
6. **Gabriela Ciungu, Cristina Maria Iordache, Robert Ciocoiu, Brandusa Ghiban**- Structural characterization of a new ZnCu(Mg) biodegradable alloy, **BioReMed 2023**
7. **Cristina Maria Iordache, Gabriela Ciungu, Marian Miculescu, Robert Ciocoiu, Brandusa Ghiban**-Heat Treatment Influence on The Mechanical and Structure properties of a new ZnMg(Ca) biodegradable alloy, **BioReMed 2023**