



UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚĂ ȘI
TEHNOLOGIE POLITEHNICĂ DIN BUCUREȘTI

FACULTATEA ȘTIINȚA ȘI INGINERIA
MATERIALELOR



Autoare: Ing. Gabriela CIUNGU (PETRE)

TEZĂ DE DOCTORAT

Conducător de doctorat: Prof. habil. dr. ing. Brândușa GHIBAN

Prof. dr. ing. Ilare BORDEAȘU

București 2024

**STUDII ȘI CERCETĂRI
EXPERIMENTALE
PRIVIND COMPORTAREA
LA CAVITAȚIE ȘI
BIODEGRADARE A UNOR
ALIAJE DIN SISTEMUL
ZnCu(Mg)**

CUPRINS

PARTEA I-A- STADIUL ACTUAL AL DEZVOLTĂRII ALIAJELOR DE ZINC BIODEGRADABIL	4
CAPITOLUL 1 -ZINCUL CA POTENȚIAL METAL BIOABSORBABIL	5
INTRODUCERE	5
1.1.Cerințele unui metal biodegradabil pentru stent și dispozitiv de fixare osoasă	5
1.2 Zincul ca metal pentru aplicații biomedicale ortopedice	5
CAPITOLUL 2- DEZVOLTAREA ZINCULUI ȘI A ALIAJELOR DE ZINC PENTRU APLICAȚII BIOMEDICALE	5
2.1 Zinc pur	6
2.2.Aliaje binare	6
2.3.Aliaje ternare	6
2.4.Aliaje cuaternare	6
2.5.Aliaje comerciale	6
CAPITOLUL 3- PROPRIETĂȚILE MECANICE ALE ZINCULUI BIODEGRADABIL	7
3.1.Influența elementelor de aliere	7
3.2.Influența tehnicii de fabricație	7
CAPITOLUL 4- BIODEGRADAREA ȘI BIOCOMPATIBILITATEA ZINCULUI	8
4.1.Evaluarea biocoroziunii și a biocompatibilității	8
4.2.Mecanismul de coroziune al Zincului în mediu fiziologic	8
4.3. Biodegradabilitatea in vitro a aliajelor de Zn	8
4.4.Biocompatibilitatea in vitro a aliajelor de Zn	9
PARTEA A II-A-CERCETĂRI EXPERIMENTALE PROPRII	9
CAPITOLUL 5- Materialul, metodica de cercetare și programul experimental al cercetărilor prezentei teze de doctorat	9
5.1 Materialul și aparatura utilizate în cadrul programului experimental	9
5.2 Programul experimental realizat în cadrul prezentei lucrări de doctorat	9
CAPITOLUL 6 - CARACTERIZAREA FIZICO-MECANICĂ A ALIAJELOR EXPERIMENTALE DE ZINC	10
6.1 Comportarea mecanică a aliajelor de zinc din sistemul ZnCu(Mg)	10

CAPITOLUL 7- CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A ALIAJELOR EXPERIMENTALE DE ZINC	13
7.1 Analiza metalografică aliajelor de zinc din sistemul ZnCu(Mg)	13
7.2 Analiza la microscopul electronic cu baleiaj a aliajelor din sistemul ZnCu(Mg)	14
7.3 Analiza de difracții cu raze X a aliajelor din sistemul ZnCu(Mg)	15
CAPITOLUL 8- COMPORTAREA LA BIODEGRADARE A ALIAJELOR PE BAZĂ DE ZINC DIN SISTEMUL ZNCU(MG). MECANISME DE COROZIUNE ȘI DE BIODEGRADARE	16
8.1 Generalități	17
8.2 Rezultate experimentale	17
8.3. Discuții și interpretarea rezultatelor privind comportare la biodegradare a aliajelor experimentale comparativ cu literatura de specialitate	18
CAPITOLUL 9- COMPORTAREA LA EROZIUNEA CAVITAȚIONALĂ A ALIAJELOR DE ZINC EXPERIMENTALE DIN SISTEMUL ZnCu(Mg)	19
9.1. Comportarea la eroziunea cavitațională a epruvetelor experimentale din aliaj ZnCu în stare turnat, cu /fără tratament termic de omogenizare	19
9.2. Comportarea la eroziunea cavitațională a epruvetelor experimentale din aliaj ZnCuMg în stare turnat, cu /fără tratament termic de omogenizare	20
CAPITOLUL 10- ANALIZA COMPARATIVĂ A REZULTATELOR EXPERIMENTALE PRIVIND COMPORTAREA LA EROZIUNEA CAVITAȚIONALĂ A EPRUVETELOR DIN ALIAJELE DIN SISTEMUL ZnCu(Mg)	21
10.1 Analiza fractografică a suprafețelor erodate cavitațional a epruvetelor experimentale din aliajele de zinc din sistemul ZnCu(Mg)	22
10.2 Analiza comparativă cantitativă a rezistenței la eroziunea cavitațională a epruvetelor experimentale din aliajele de zinc din sistemul ZnCu(Mg)	22
CAPITOLUL 11- CONCLUZII. CONTRIBUȚII ORIGINALE. PERSPECTIVE ALE CERCETĂRILOR PROPRII	23
11.1 CONCLUZII	23
11.2 CONTRIBUȚII ORIGINALE ALE CERCETĂRILOR EXPERIMENTALE	23
11.3 PERSPECTIVE ALE CERCETĂRILOR VIITOARE	23
BIBLIOGRAFIE	24
LISTA LUCRĂRILOR PUBLICATE	25

PARTEA I-

STADIUL ACTUAL AL DEZVOLTĂRII ALIAJELOR DE ZINC BIODEGRADABIL

CAPITOLUL 1. ZINCUL CA POTENȚIAL METAL BIOABSORBABIL

Metalele au o lungă istorie de utilizare ca material de implant în domeniul medical [1-7]. Atracția utilizării metalelor este atribuită combinației unice de proprietăți ale acestora, inclusiv rezistența mecanică bună, ductilitatea, tenacitatea, rezistența la uzură și formabilitatea. Din punct de vedere al biocompatibilității, prima generație de materiale metalice utilizate pentru aplicații de implanturi trebuia să fie inerte în mediul fiziologic.

1.1. Cerințele unui metal biodegradabil pentru stent și dispozitiv de fixare osoasă

Metalele biodegradabile sunt cele mai potrivite în cazul implanturilor care necesită funcții temporare în organism. Două aplicații medicale promițătoare ale metalelor bioabsorbabile sunt în fabricarea stenturilor și a dispozitivelor de fixare ortopedică. Un stent este un tub în miniatură care este plasat într-o structură corporală goală, cum ar fi un vas de sânge sau o uretră [24]. Funcția principală a stentului este de a menține deschisă structura hol-joasă și de a ușura constricțiile. Stentul poate fi administrat prin diferite proceduri medicale, cum ar fi intervenția coronariană percutanată (PCI) pentru tratarea stenozei arterelor cardiace [25]. În ortopedie, un fixator intern este un implant care este utilizat pentru a ghida procesul de vindecare a fracturilor osoase. Implantul stabilizează osul fracturat, împiedicând astfel mișcarea de-a lungul liniilor de fractură și permițând vindecarea rapidă a structurilor deteriorate. Fixatorii interni ortopedici pot fi sub formă de plăci și șuruburi, sârme (de exemplu, sârme Kirschner) și cuie (de exemplu, tijă intramedulară) [26].

1.2 Zincul ca metal pentru aplicații biomedicale ortopedice

În căutarea unui material implantabil bioabsorbabil, cercetările actuale s-au dezvoltat două tipuri de materiale unanim acceptate. Primul tip este materialul polimeric, studiile de biocompatibilitate in vitro privind acidul poliglicolic/acidul polilactic (PGA/PLA), policaprolactona (PCL), valeratul de polihidroxibutirat (PHBV), poliortoesterul (POE) și polietilenoxidul/polibutilen tereftalat (PEO/ PBTP) fiind printre primele care au fost raportate [41-43]. Aceste studii au condus în cele din urmă la dezvoltarea de implanturi bioabsorbabile comerciale. Printre exemple se numără stenturile Igaki-Tamai, DESolve și ABSORB, realizate din acid polilactic (PLLA) [44]. Ideal BioStent format din acid salicilic/ acid adipic (SA/AA); și stentul REVA construit din policarbonat derivat din tirozină [14,31]. Există, de asemenea, rapoarte privind aplicarea cu succes a șuruburilor bioabsorbabile pe bază de polimeri pentru fixarea grefelor osoase [45].

A doua clasă de materiale bioabsorbabile sunt materialele metalice. **Tabelul 1.1** prezintă sintetic avantajele și dezavantajele celor mai promițătoare metale biodegradabile, respectiv Mg, Fe și Zn. Aceste metale sunt considerate micronutrienți esențiali ai organismului, tabelul incluzând doza zilnică recomandată (RDI) pentru fiecare metal. Se sugerează că IDR este o măsură cheie pentru evaluarea biocompatibilității unui material [11].

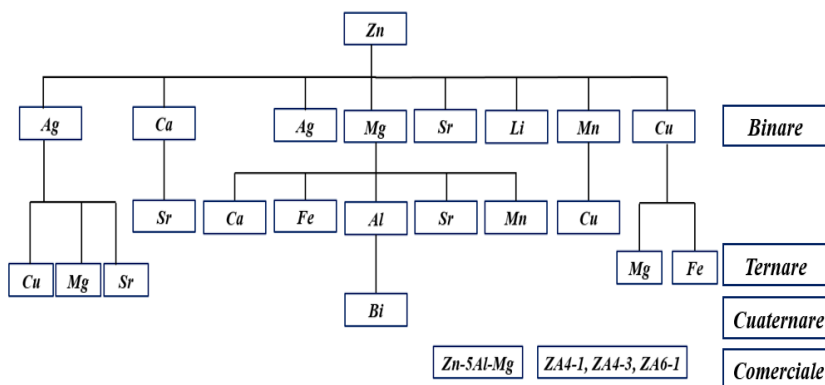
Tabelul 1.1-Avantajele și dezavantajele metalelor biodegradabile pe bază de magneziu, fier și zinc [9,11,12,15,23,55,]

Metal biodegradabil	Doza zilnică recomandată, mg	Avantaje	Dezavantaje
Mg	375-700	Biocompatibilitate excelentă Produs compact de coroziune Rezistență bună Densitate și modul de elasticitate scăzute (aproape de proprietățile osoase) Compatibil cu RMN	Viteza de coroziune excesivă Rezistență scăzută și formabilitate limitată Evoluția hidrogenului gazos Pierdere prematură a integrității mecanice Creșterea nedorită a pH-ului Susceptibil la coroziunea fisurantă sub tensiune
Fe	10-20	Bună biocompatibilitate Rezistență și formabilitate excelente Compatibil cu IRM (fază austenitică) Nu se generează gaze în timpul degradării	Viteza de coroziune prea lentă Produs de coroziune voluminos care se acumulează și respinge țesuturile adiacente
Zn	6,5-15	Bună biocompatibilitate Viteză de coroziune între cea a magneziului și fierului Nu se generează gaze în timpul degradării Punct de topire scăzut și reactivitate scăzută în stare topită	Proprietăți mecanice mai slabe Durificare prin îmbătrânire

Capitolul 2. Dezvoltarea zincului și a aliajelor de zinc pentru aplicații biomedicale

Cercetările privind Zn și aliajele pe bază de zinc biodegradabile pentru aplicații biomedicale sunt relativ noi, majoritatea lucrărilor fiind publicate în ultimii zece ani. Cu toate acestea, unele dintre primele mențiuni despre Zn utilizat ca potențial implant biodegradabil includ cele ale lui Bolz și Pop [68], care au sugerat, într-un brevet din 2001, fezabilitatea stenturilor coronariene bioabsorbabile fabricate din Zn pur și din unele aliaje Zn-X (X= Ti, Ca); și ale lui Wang și colab. [69] în 2007. În **fig.2.1** este realizată o posibilă dezvoltare a zincului și aliajelor sale, funcție de elementele de aliere introduce.

Fig. 2.1 Proiectarea aliajelor de Zn pentru aplicații biodegradabile [după 187]



2.1 Zinc pur

În 2011, Vojtech et al.[19] au publicat ceea ce pare a fi primul studiu privind Zn biodegradabil (99,95%) și alte aliaje de Zn și, în esență, a început cercetările oficiale privind utilizarea acestui metal pentru aplicații de implanturi bioabsorbabile. Acestia au observat, în urma testelor de biodegradabilitate in vitro, că Zn se corodează într-adevăr într-un fluid fiziologic. De asemenea, deși nu a efectuat niciun test de biocompatibilitate, a observat că doza de ioni de Zn eliberată prin coroziune este neglijabilă în comparație cu limita biologică maximă tolerabilă. Acesta a concluzionat apoi că Zn nu va provoca probabil un răspuns toxic dacă este utilizat ca implant și, prin urmare, este o posibilă alternativă la aliajele biodegradabile pe bază de Mg

2.2. Aliaje binare

Scopul principal al adăugării de elemente de aliere la Zn este de a modifica două proprietăți: (i) proprietățile mecanice și (ii) proprietățile de biocoroziune. Abordarea cea mai logică a alierii Zn pentru aplicații biomedicale este combinarea acestuia cu elemente cunoscute ca fiind biocompatibile sau esențiale pentru funcția umană, cum ar fi Mg, Ca și Cu. Magneziul este cel mai cunoscut și cel mai studiat metal biodegradabil. Prin urmare, nu este surprinzător faptul că un număr substanțial de studii au analizat combinația dintre Mg și Zn. Vojtech și colab. [19], în 2011, au fost primii care au raportat utilizarea aliajului Zn-Mg pentru aplicații de fixare osoasă. Dezvoltarea aliajelor binare de Zn a continuat cu lucrări notabile ale lui Zheng și colaboratorilor [87,88] privind Zn-Mg, precum și aliaje de zinc-calcium (Zn-Ca) și zinc-stronțiu (Zn-Sr).

2.3. Aliaje ternare

Vojtech et al. [19] au fost, de asemenea, primii care au raportat biocompatibilitatea unui aliaj ternar de Zn, și anume zinc-aluminiu-cupru (Zn- Al-Cu). Studiile privind alte combinații ternare au fost la fel de bine studiate, cele mai multe dintre acestea bazându-se pe combinația Zn-Mg. Unele dintre aliajele ternare pe bază de Zn-Mg raportate includ zinc-magneziu-fier (Zn-Mg-Fe) [114], zinc-magneziu-stronțiu (Zn-Mg-Sr) [88,115], zinc-magneziu-calcium (Zn-Mg-Ca) [88] și zinc-magneziu-mangan (Zn-Mg-Mn) [116].

2.4. Aliaje cuaternare

În prezent, există puține rapoarte privind utilizarea aliajelor cuaternare de Zn. Poate fi citat doar un singur studiu; și anume, studiul realizat de Bakhsheshi-Rad et al. [122], care a analizat combinația zinc-magneziu-aluminiu-bismut (Zn-Mg-Al-Bi).

2.5. Aliaje comerciale

Unele aliaje de Zn disponibile în comerț au fost, de asemenea, studiate ca un posibil material de implant biodegradabil. Aliajele comerciale oferă avantajul distinct al unei bune accesibilități și al unei compoziții previzibile. Wang et al. [123] au investigat biodegradabilitatea și biocompatibilitatea ZA4-1 (3,5-4,5 Al, 0,75-1,25 Cu, 0,03- 0,08Mg), ZA4-3 (3,5-4,3Al, 2,5-3,2 Cu, 0,03-0,06Mg) și ZA6-1 (5,6-6,0 Al, 1,2-1,6 Cu) aliaje de Zn, în timp ce Kannan et al. [124] au studiat proprietăți similare în aliajele Zn-5Al-4 Mg.

Capitolul 3. Proprietățile mecanice ale zincului biodegradabil

Zincul nu este renumit pentru proprietățile sale mecanice bune. Zincul are o rezistență mai mică la curgere și la tracțiune în comparație cu Mg sau Fe. După cum s-a menționat anterior, una dintre problemele ridicate împotriva zincului, în special atunci când este utilizat pentru aplicații de stenturi cardiovasculare, este rezistența sa slabă. Materialele pentru stenturi trebuie să aibă o rezistență la tracțiune de aproximativ 300 MPa, în timp ce Zn-ul pur are o rezistență la tracțiune

de aproximativ 28-120 MPa [21]. Zn-ul pur turnat nu este util din punct de vedere tehnologic, deoarece acesta prezintă o ductilitate slabă (2-2,5%) la temperatura camerei [135,136]. Zn-ul adoptă structura hexagonală cu pachete apropiate (HCP), ceea ce conferă în mod inerent ductilitate și tenacitate slabe structurii turnate [137]. Pe de altă parte, Zn pur prelucrat prezintă o ductilitate excelentă, cu o alungire la rupere de 60-80% (testat paralel cu laminarea direcția de laminare) [136]. Acest nivel ridicat de ductilitate în Zn forjat va fi crucial la fabricarea stenturilor. Stenturile sunt de obicei tuburi mici hol- joase, cu diametre tipice de aproximativ 2,5-3,0 mm [138] și grosimi de montați de 70-175 mm [138,139].

3.1. Influența elementelor de aliere Alierea se referă la procesul de adăugare de impurități pentru a îmbunătăți proprietățile unui metal. Alierea modifică proprietățile metalului gazdă prin inducerea unei modificări a microstructurii și prin declanșarea unui mecanism de întărire aferent. De exemplu, impuritățile care sunt dizolvate într-o microstructură monofazică determină întărirea în soluție solidă, în timp ce elementele de aliere care creează un precipitat de a doua fază determină întărirea prin precipitare [137]. Pentru Zn biodegradabil, proprietățile mecanice ale aliajului pot fi influențate de (i) tipul, (ii) numărul și (ii) cantitatea sau concentrația de elemente de aliere, după cum se observă în **tabelul 1.1**.

Fig. 3.1 prezintă o diagramă Ashby care compară proprietățile mecanice raportate (adică ductilitatea sau alungirea la rupere, ef vs. rezistența la rupere, UTS) ale diferitelor compoziții de Zn, inclusiv (i) aliaje pure, (ii) binare, (iii) ternare și (iv) cuaternare. Liniile reprezintă ținta UTS (300 MPa) și ef (18 %) adecvate pentru unele aplicații biomedicale. Acest grafic ne poate ajuta să înțelegem influența elementelor de aliere asupra proprietăților Zn.

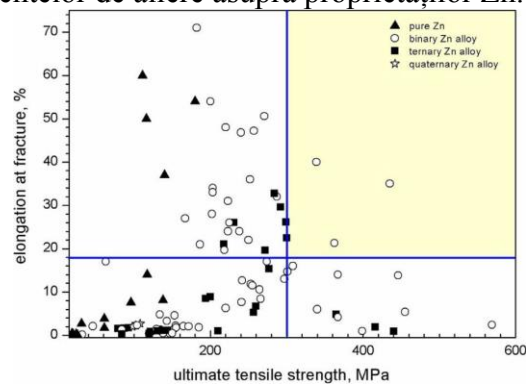


Fig. 3.1. Graficul alungirea la rupere (%) vs limita de curgere în funcție de numărul de elemente de aliere din Zn. Liniile suprapuse reprezintă valorile nominale standard necesare pentru materialele utilizate pentru aplicații medicale cardiovasculare și ortopedice. Regiunea colorată reprezintă spațiul de proprietăți acceptabile [187]

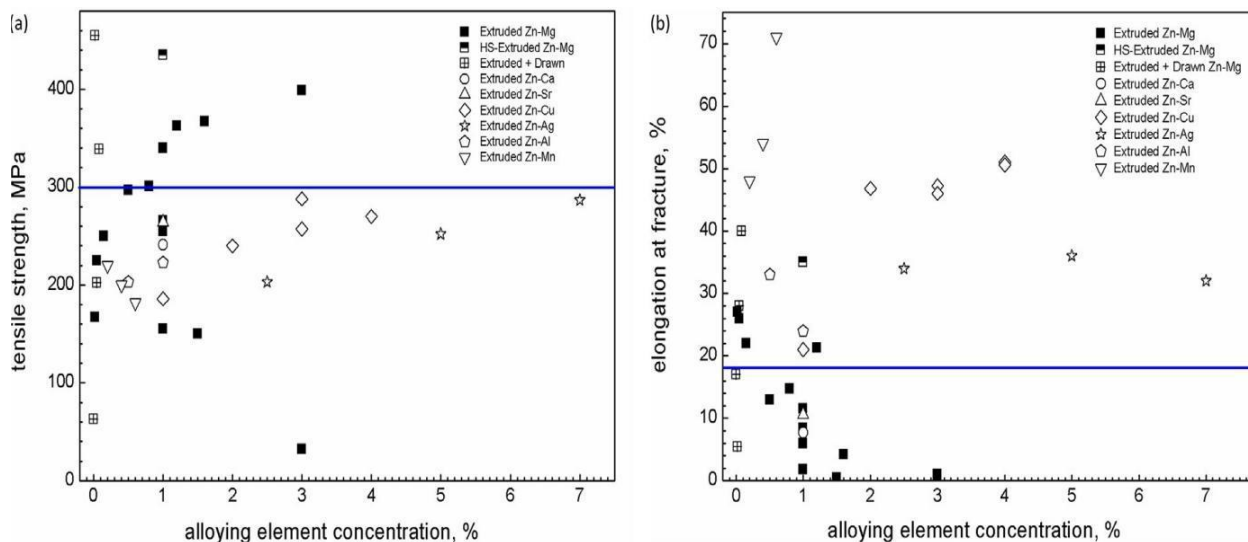


Fig. 3.2. Reprezentarea grafică a (a) rezistenței la tracțiune și (b) alungirea la rupere (%) în funcție de concentrația elementului de aliere (%) pentru diferite aliaje binare de Zn formate prin extrudare [187]
Fig. 3.2 (a) și (b) prezintă rezistența la rupere și ductilitatea ca o funcție de proporția elementului de aliere (%) pentru diferite aliaje binare de Zn (adică Mg, Ca, Sr, Cu, Ag, Al și Mn), respectiv. Această comparație se face între aliaje formate printr-un singur tip de tehnică de fabricație (adică extrudare, inclusiv varianta de extrudare izostatică la cald) doar pentru a elimina influența metodei de fabricație. De exemplu, la o compoziție de 1%, rezistența și ductilitatea aliajului de Zn au variat în funcție de elementul de aliere (de exemplu, Mg, Sr, Ca, Al, Cu).

Capitolul 4. Biodegradarea și biocompatibilitatea zincului

4.3. Biodegradabilitatea in vitro a aliajelor de Zn

În unele dintre studiile care au utilizat teste de polarizare, rata de coroziune a fost raportată în termeni de densitate a curentului de coroziune. În timp ce compararea rezultatelor privind rata de biocoroziune in vitro cu rezultatele in vivo este cu siguranță nerecomandabilă, compararea ratelor de degradare in vitro raportate de studii diferite și obținute în condiții experimentale diferite este la fel de discutabilă. Într-adevăr, este rar să se găsească chiar și o conformitate între ratele de coroziune obținute în urma testelor de polarizare și de imersiune efectuate într-un singur studiu. O scanare rapidă a tabelului 2 arată că testele in vitro raportate, în primul rând cele de polarizare și imersiune, au fost efectuate în condiții de testare diferite, cum ar fi diferite soluții fiziologice și timpi de imersiune. Acești parametri de testare, împreună cu alții, cum ar fi viteza de scanare, schimbul de gaze în electrolit, raportul dintre suprafața specimenului și volumul electrolitului, tehnicile de tamponare a pH-ului și condițiile de curgere, pot influența comportamentul de coroziune al specimenului testat [151,167].

4.4. Biocompatibilitatea in vitro a aliajelor de Zn

Testele de citotoxicitate, care evaluează capacitatea unei substanțe de a distruge celulele vii, și testele de hemocompatibilitate, care evaluează interacțiunea dintre o substanță și sânge, sunt testele cele mai frecvent utilizate pentru a evalua biocompatibilitatea Zn. Testele antibacteriene sunt populare în principal pentru cazurile în care Zn este aliat cu elemente antibacteriene cunoscute, cum ar fi Cu și Ag. Alte teste pentru a determina genotoxicitatea, mutagenitatea, funcționalitatea celulară și răspunsul inflamator au fost, de asemenea, efectuate pe Zn biodegradabil.

PARTEA A II-A CERCETĂRI EXPERIMENTALE PROPRII

CAPITOLUL 5 Materiale, metodică și program experimental

5.1 Materiale și metodică

Pentru realizarea materialelor experimentale aliajele experimentale din zinc au fost elaborate într-un cuptor clasic, turnate și pregătite pentru investigații structurale. Deoarece turnarea permite ajustarea ușoară a compoziției aliajului, producția în masă a aliajelor pe bază de Zn se realizează prin acest proces. Procesul de prelucrare a aliajelor prin turnare implică topirea părților aliajului, turnarea metalului topit într-o matriță și solidificarea în cele din urmă. Topirea a avut loc într-un cuptor cu inducție la o temperatură tipică de 450–650 °C.

Aliaj	Compoziția chimică, %gr							
	Mg	Cu	S	P	Si	Fe	Ni	Zn
Zn	-	-	0.36	0.019	0.45	-	0.009	Rest
ZnCuAl	0.35	2.36	0.15	0.146	0.97	0.39	0.019	Rest
ZnCuMg	3.66	3.05	0.14	0.001	0.36	0.95	0.02	Rest

Tabelul 5.1- Compoziția chimică a aliajelor experimentale de zinc

În **fig. 5.1** este redat programul experimental întocmit astfel încât să ducă la îndeplinirea obiectivelor majore propuse initial.

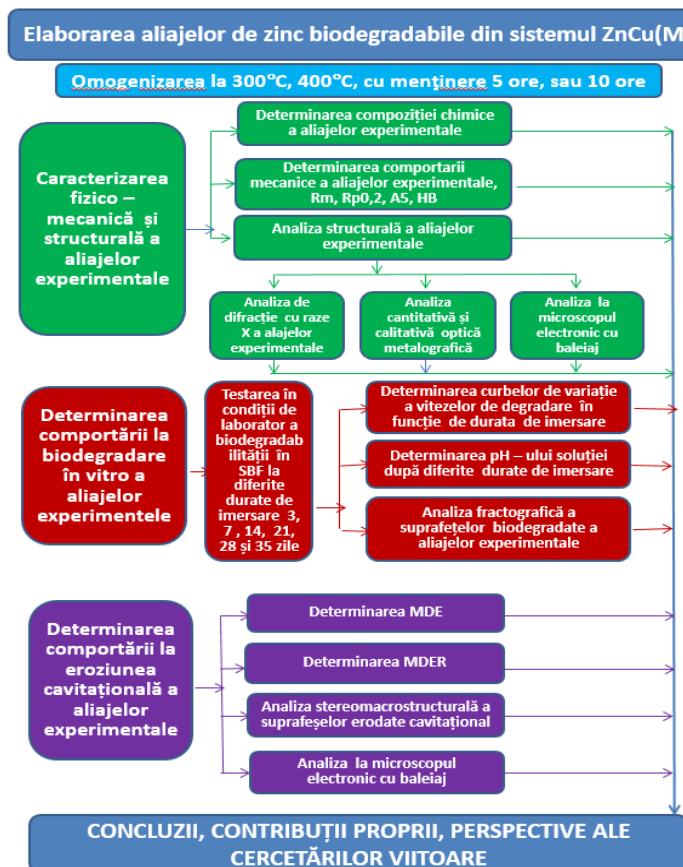


Fig. 5.1- Program experimental

CAPITOLUL 6 CARACTERIZAREA FIZICO-MECANICĂ A ALIAJELOR EXPERIMENTALE DE ZINC

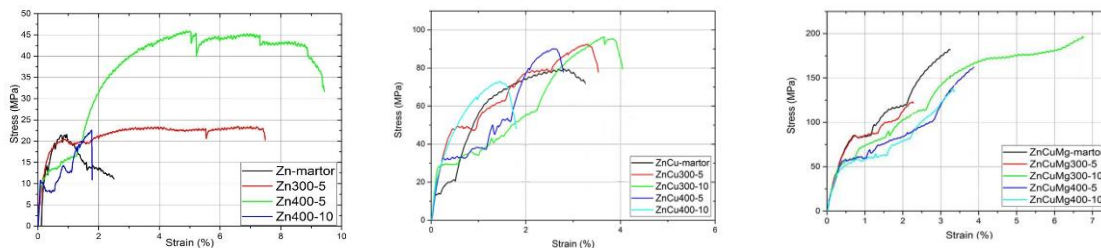
6.1 Comportarea mecanică a aliajelor de zinc din sistemul ZnCu(Mg)

Aliaj	Stare	Rezistența la rupere, R_m , (MPa)	Limita de curgere, R_p , (MPa)	Alungirea la rupere, A_5 (%)	Modul de elasticitate, E, (MPa)
ZnCu	martor	80	67.87	4.06	4.95
	300°C/5h	94	49.08	4.14	11.03
	300°C/10h	98	29.54	4.22	22.27
	400°C/5h	90	31.96	3.35	15.17
	400°C/10h	75	33.19	2.04	20.03
ZnCuMg	martor	123	84.23	2.42	13.12
	300°C/5h	180	84.93	3.24	14.55
	300°C/10h	200	56.96	6.75	15.82
	350°C/5h	162	57.64	3.87	13.78
	350°C/10h	138	52.56	3.34	14.87

Tabelul 6.1- Caracteristicile mecanice ale aliajelor de zinc investigate, din sistemul ZnCu(Mg)

În **tabelul 6.1** sunt redată valorile caracteristicilor mecanice rezultate din prelucrarea acestora, ale zincului și ale aliajelor experimentale de zinc. Din analiza curbelor tensiune-deformație din fig. 6.1 se evidențiază faptul că tratamentul de omogenizare aplicat zincului pur la 400°C/5h este cel care conferă cea mai bună tenacitate acestuia, întrucât aria de sub curbă este cea mai mare, în comparație cu celelalte rezultate. Rezultate asemănătoare în ceea ce privește tenacitatea aliajelor experimentale pot fi observate și la celelalte aliaje experimentale. Astfel același tratament de omogenizare la 400°C/5h se observă fie la aliajul ZnCu (fig. 6.2), fie la aliajul ZnCuMg (fig. 6.3), care conferă tenacitatea maximă acestora.

Pentru o analiză completă privind comportarea mecanică au fost realizate histograme ale fiecărei caracteristici mecanice obținute, funcție de starea structurală, în fig. 6.4 (pentru zinc), fig. 6.5 (pentru aliajul ZnCu) și fig. 6.6 (pentru aliajul ZnCuMg).



Aspectul curbelor de tractiune ale Zn(6.1), ZnCu(6.2), ZnCuMg(6.3)

Analiza rezultatelor prezente în fig. 6.4 evidențiază modul de evoluție al caracteristicilor mecanice ale aliajului experimental ZnCu funcție de tratamentul termic de omogenizare aplicat. Se remarcă faptul că la o omogenizare de 300°C/10h se obține cea mai mare rezistență mecanică, respectiv 100MPa (fig. 6.5a), cea mai mare limită de curgere, respectiv 68MPa (fig. 6.5b) și cea mai mare alungire, respectiv 4,13% (fig. 6.4c). În schimb omogenizarea la 300°C/10h duce la obținerea celui mai mare modul de elasticitate, respectiv 22,27 MPa (fig.6.4d).

Analiza rezultatelor prezente in fig. 6.5 evidențiază modul de evoluție al caracteristicilor mecanice ale aliajului experimental ZnCuMg funcție de tratamentul termic de omogenizare aplicat. Se remarcă faptul că la o omogenizare de 300°C/10h se obține cea mai mare rezistență mecanică, respectiv 200MPa (fig. 6.5a), cea mai mare alungire, respectiv 6,8% (fig. 6.5c) și cel mai mare modul de elasticitate, respectiv 15,82MPa. În schimb omogenizarea la 300°C/5h duce la obținerea celei mai mari limite de curgere, respectiv 84,93 MPa (fig.6.5b).

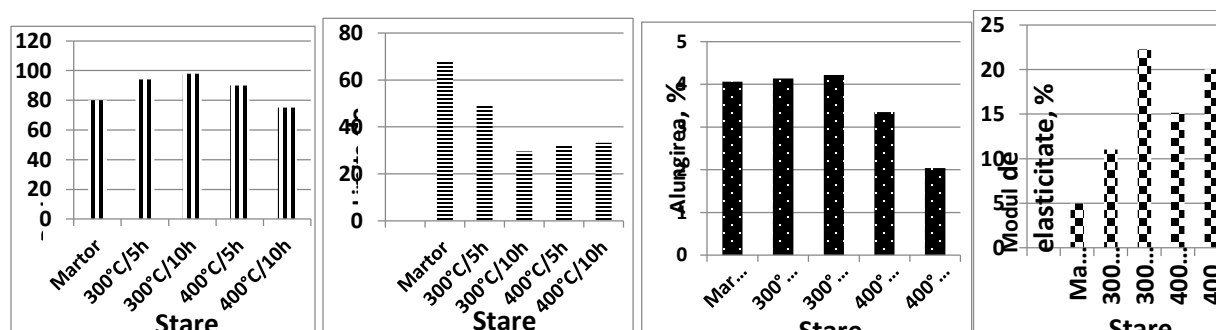


Fig.6.4 – Histograme ale caracteristicilor mecanice ale aliajului ZnCu, în diferite stări structurale: a- rezistența mecanică; b- limita de curgere;c- alungirea; d- modulul de elasticitate

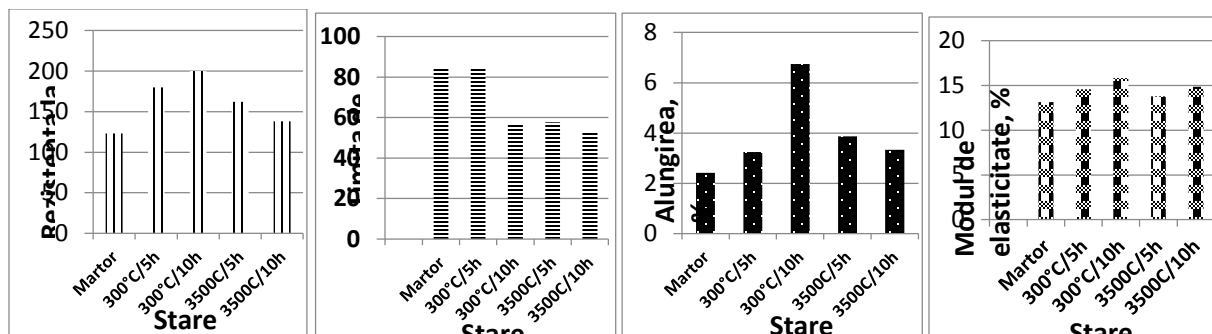


Fig.6.6 Variația caracteristicilor mecanice ale aliajului ZnCuMg, în diferite stări structurale: a- rezistența mecanică; b- limita de curgere; c- alungirea; d- modulul de elasticitate

6.2 Analiza fractografică stereomacrostructurală a epruvetelor de tracțiune

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. În cazul sistemului ZnCu suprafețele sunt specifice unor ruperi fragile, transgranulare, transcristaline, cu aspect cristalin strălucitor, cu macule de recoacere foarte fine și zone cu numeroși compuși intermetalici. Aspectele fractografice sunt similare, fie la proba martor (**fig. 6.12**), cu grăunți maclati și aspect cristalin strălucitor, cât și la probele omogenizate, la care nu se înregistrează modificări fractografice semnificative. Se remarcă colorarea în albastru a diferitelor zone cristalizate în suprafețele de rupere ale acestui aliaj.

Aspectele macrostructurale ale suprafețelor de rupere la tracțiune ale epruvetelor din aliajul ZnCu



Fig.6.12 -Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din ZnCu (proba martor): a)- în secțiune longitudinală, x8; b)- în secțiune transversală, x40



Fig. 6.14-Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din ZnCu, după recoacere la 300°C/ 10h: a)- în secțiune longitudinală, x8; b)- în secțiune transversală, x40

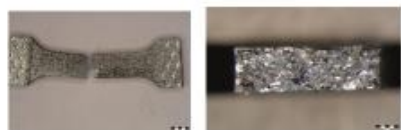


Fig. 6.13-Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din ZnCu, după recoacere la 300°C/ 5h: a)- în secțiune longitudinală, x8; b)- în secțiune transversală, x40



Fig. 6.15-Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din ZnCu, după recoacere la 400°C/ 5h: a)- în secțiune longitudinală, x8; b)- în secțiune transversală, x40

Fig. 6.16-Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din ZnCu, după recoacere la 400°C/ 10h: a)- în secțiune longitudinală, x8; b)- în secțiune transversală, x40



Dacă la epruveta martor aspectul este specific unei ruperi fragile bruște, cu granulație fină, cu macule de solidificare și cu diferențe mari de relief, la epruvetele omogenizate se remarcă o

finisare a granulației și rupei fine transcristaline, cu aspect strălucitor. Suprafețele sunt mixte, cu zone cu grăunți maclați și zone fine cu prezența abundentă a compușilor intercristalinini (fig.6.19). Nu se observă diferențe semnificative între suprafețele cu diferite tratamente termice de omogenizare. De remarcat este culoarea albastră a diferitelor zone maclate, generată de alierea complexă și de orientarea cristalografică diferențiată a grăunților.

Aspectele macrostructurale ale suprafețelor de rupere la tracțiune ale epruvetelor din aliajul ZnCuMg

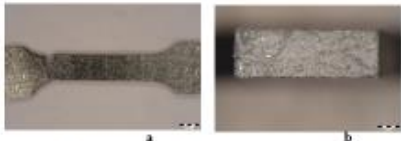


Fig.6.17-Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din ZnCuMg, (proba martor): a)- în secțiune longitudinală, x8; b)- în secțiune transversală, x40



Fig. 6.18-Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din ZnCuMg, după recoacere la 300°C/ 5h: a)- în secțiune longitudinală, x8; b)- în secțiune transversală, x40

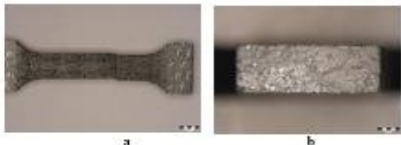


Fig.6.19-Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din ZnCuMg, după recoacere la 300°C/ 10h: a)- în secțiune longitudinală, x8; b)- în secțiune transversală, x40

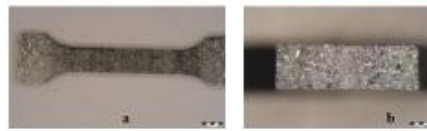


Fig. 6.20-Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din ZnCuMg, după recoacere la 350°C/ 5h: a)- în secțiune longitudinală, x8; b)- în secțiune transversală, x40

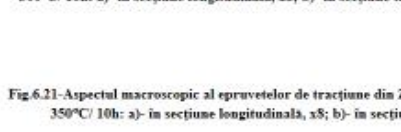


Fig.6.21-Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din ZnCuMg, după recoacere la 350°C/ 10h: a)- în secțiune longitudinală, x8; b)- în secțiune transversală, x40



Fig. 6.22-Aspectul macroscopic al epruvetelor de tracțiune din ZnCuMg, după recoacere la 400°C/ 5 ore: a)- în secțiune longitudinală, x8; b)- în secțiune transversală, x40

CAPITOLUL 7

Caracterizarea structurală a aliajelor experimentale de zinc

7.1 Analiza metalografică a aliajelor de zinc din sistemul ZnCu

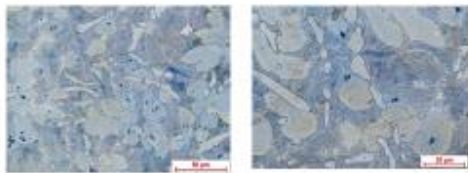


Fig. 7.22- Aspecte structurale ale aliajului ZnCu, stare turnat (proba martor): a- x500; b- detaliu al imaginii a (x1000)

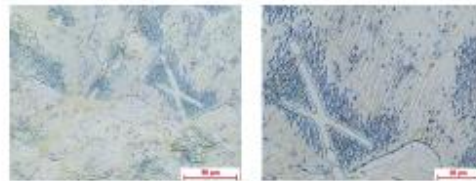


Fig. 7.24- Aspecte structurale ale aliajului ZnCu, stare turnat și omogenizat la 300°C/10 ore: a- x500; b- detaliu al imaginii a (x1000)



Fig.7.23 Aspecte structurale ale aliajului ZnCu, stare turnat și omogenizat la 300°C/5 ore: a- x500; b- detaliu al imaginii a (x1000)

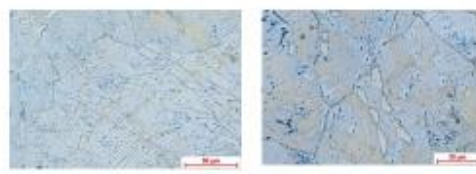


Fig.7.25 - Aspecte structurale ale aliajului ZnCu, stare turnat și omogenizat la 400°C/5 ore: a- x500; b- detaliu al imaginii a (x1000)

Rezultatele analizei structurale efectuate la microscopul optic metalografic a permis identificarea fazelor și a constituenților structurali din aliajele de zinc biodegradabil.

In **fig. 7.22** a diapozitivului se remarcă o structură alcătuită din compuși primari de Cu_5Zn_6 de forma literei epsilon și un eutectic interdendritic lamelar, format din soluție solidă pe bază de zinc și compuși intermetalici. In **fig.7.23** structura dendritică primară de turnare se omogenizează, la o menținere de 5 ore, neîndepărtându-se total. Încă se fac remarcate dendrite cu axe longitudinale cu separare intergranulară. In **fig. 7.24** dendrita devine insulara, compusul și eutectic lamellar. La 400 de grade au disparut complet și au rămas compusii. Creșterea temperaturii de omogenizare la 400 C (fie 5 ore, fie 10 ore), **in fig. 7.25** determină eliminarea completă a structurii neomogene dendritice de turnare și evidențierea structurii granulare, în care compuşii de Cu_5Zn_6 au forme poliedrice, insulare, cu precipitare intragranulară.

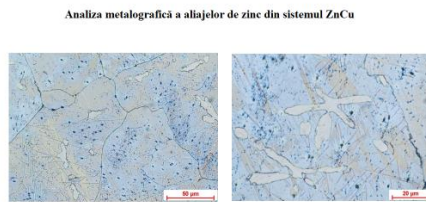


Fig. 7.26- Aspecte structurale ale aliajului ZnCu, stare turnat și omogenizat la 400°C/10 ore: a- x500; b- detaliu al imaginii a (x1000)

Fig. 7.26- Aspecte structurale ale aliajului ZnCu, stare turnat și omogenizat la 400°C/10 ore: a- x500; b- detaliu al imaginii a (x1000)

La 400 de grade/10 h, așa cum se observa din **fig.7.26** au disparut complet dendritele și au rămas compusii.

Analiza metalografică a aliajelor de zinc din sistemul ZnCuMg

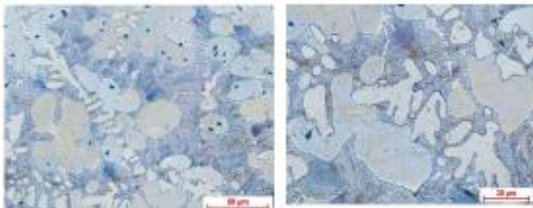


Fig. 7.27-Aspecte structurale ale aliajului ZnCuMg, stare turnat (proba martor) : a- x500; b- detaliu al imaginii a (x1000)

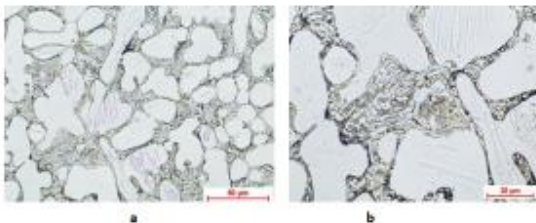


Fig. 7.28- Aspecte structurale ale aliajului ZnCuMg, stare turnat și omogenizat la 300°C/5 ore: a- x500; b- detaliu al imaginii a (x1000)

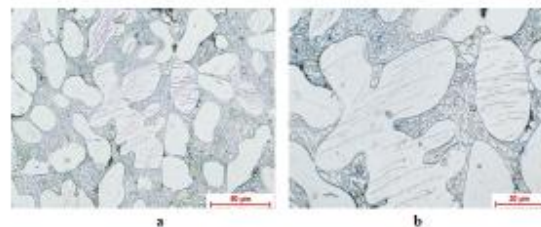


Fig. 7.29- Aspecte structurale ale aliajului ZnCuMg, stare turnat și omogenizat la 300°C/10 ore: a- x500; b- detaliu al imaginii a (x1000)

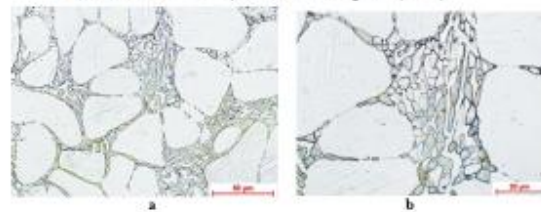


Fig. 7.30- Aspecte structurale ale aliajului ZnCuMg, stare turnat și omogenizat la 400°C/5 ore: a- x500; b- detaliu al imaginii a (x1000)

Aspectul structural al aliajului complex ZnCuMg în stare turnat este redat în **fig.7.27**.- eutectic, solutie solida dendritica si compusi. La omogenizare au inceput doua fenomene: 1. dendrita devine insulara si 2. eutecticul din lamellar globular. Insulele au macle. Aplicarea tratamentelor termice de omogenizare determină globulizarea eutecticului și eliminarea dendritelor în forme insulare.

Analiza metalografică a aliajelor de zinc din sistemul ZnCuMg

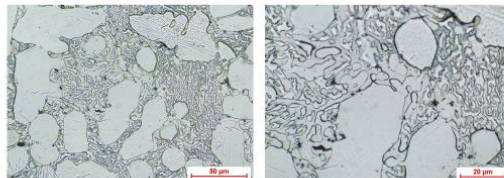


Fig.7.31- Aspecte structurale ale aliajului ZnCuMg, stare turnat si omogenizat la 400°C/10 ore: a- x500; b- detaliu al imaginii a (x1000)

La aliajul ternar structura se schimba, asa cum se observa din **fig.7.31** eutecticul, devine dantelat, mai avem sol solida de Mg si Cu in Zn.

7.2 Analiza la microscopul electronic cu baleiaj a aliajelor din sistemul ZnCu

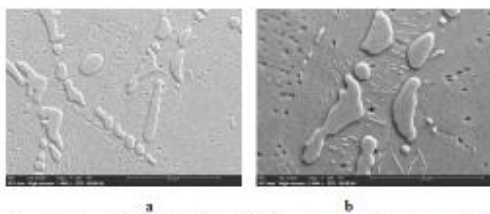
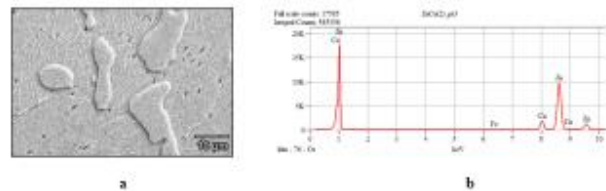


Fig. 7.32- Imagini SEM ale aliajului ZnCu, stare turnat (proba martor): a- x1000; b- detaliu al imaginii a (x2000)

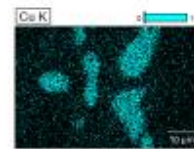
Zona	Micro-compozitie locală, %c.	
	Cu	Zn
1	1,98	95,85
2	3,64	96,36
3	12,54	87,29
4	1,86	98,24

f

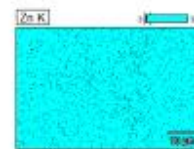


a

b



c



d

Fig. 7.33- Analiza la microscopul electronic cu baleiaj a aliajului binar ZnCu: a. imagine SEM; b- EDAX; c distributie cuprului; e- distributie zincului; f- microcompozitie locala

In **fig. 7.32** este redat aspectul la microscopul electronic cu baleiaj care indică o structură cu grăunți mari în care sunt prezenți compuși intermetalici pe baza de ZnCu. In **fig.7.33**- avem distributie de electroni secundari cu indicarea Cu sau Zn. De asemenea ,microcompozitia chimica locala care demonstreaza prezenta Cu si Zn in aliajul binar si redarea ponderii fiecarui element in tabel.

7.2.1 Analiza la microscopul electronic cu baleiaj a aliajelor din sistemul ZnCuMg

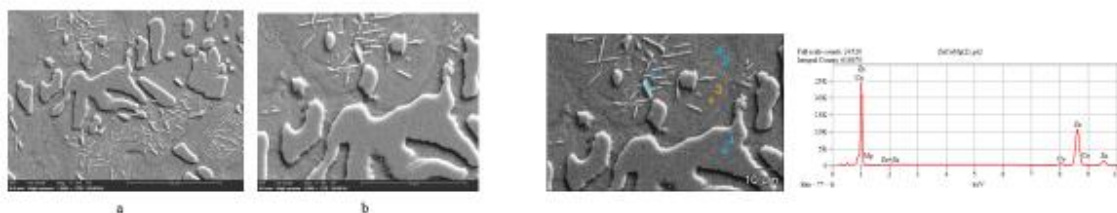


Fig. 7.34- Imagini SEM ale aliajului ZnCuMg, stare turnat (proba martor):
a- x1000; b- detaliu al imaginii a (x2000)

Zona	Micro-compoziție locală, %gr.		
	Mg	Cu	Zn
1	0	3,99	96,01
2	1,96	3,22	94,52
3	0	2,25	97,75
4	0	11,17	88,83

f

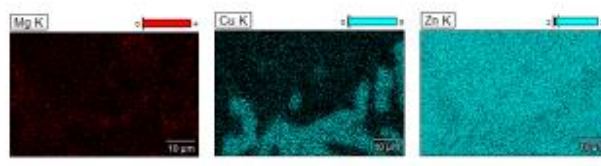


Fig. 7.35- Analiza la microscopul electronic cu baleiaj a aliajului complex ZnCuMg:
a. imagine SEM; b- EDAX; c- distribuția magneziului; d- distribuția cuprului;
e- distribuția zincului; f- microcompoziție locală

Alierea complexă a Zn cu Cu și Mg creează o structură din soluție solidă pe bază de zinc, în care sunt prezenți compuși intermetalici cu forme și distribuții diferite, precum și prezența unui eutectic lamelar cu formă de os de pește (fig. 7.34). Si langa compuși intermetalici insulari în matricea metalică constituită din soluție solidă pe bază de zinc. In fig.7.35-distribuția Mg, Cu si Zn si de asemenea sunt microcompozițiile locale cu ponderea fiecarui element in stanga jos(f).

CAPITOLUL 8

Comportarea la biodegradare a aliajelor pe baza de zinc din sistemul ZnCu(Mg) Mecanisme de coroziune si biodegradare

8.2 Rezultate experimentale

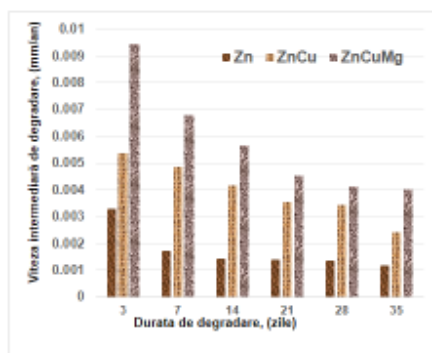


Fig 8.2 Variația vitezelor intermediare de degradare în funcție de durata de degradare a aliajelor biodegradabile experimentale de zinc din sistemul ZnCu(Mg)

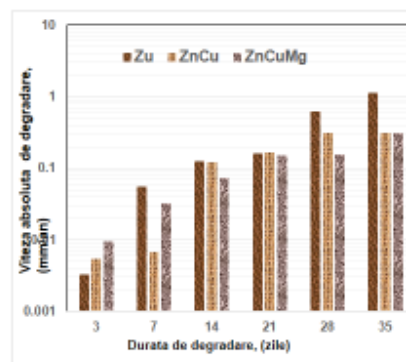


Fig 8.3 Variația vitezelor absolute de degradare funcție de durata de degradare a aliajelor biodegradabile experimentale de zinc din sistemul ZnCu(Mg)

Rezultatele privind comportarea la biodegradare a aliajelor de zinc, comparativ cu Zn pur, în soluție de simulare a fluidului uman, se poate observa în **fig 8.2** imaginii ca Zn are o comportare destul de bună la biodegradare, înregistrând pierderi monotone descrescătoare cu valori mici. Se remarcă un oarecare palier al ratelor de degradare începând de la ziua a 14-a de imersare, cu viteze foarte mici, sub 0,0015mm/an. Prezența cuprului în aliajul de zinc determină creșterea considerabilă a vitezelor de biodegradare, intermediară, pentru ca apoi această viteză să scadă progresiv până la aproximativ 50% din valoarea de la 3 zile. Alura variației la aliajul binar ZnCu este asemănătoare cu variația vitezelor intermediare ale zincului. Se poate trage concluzia firească că alierea simultană în Zn a Cu și Mg determină o comportare de biodegradabilitate mai ponderată decât cea a Zn, ceea ce înseamnă o stabilitate mai bună a viitorului implant biodegradabil.

Analiza variației pH-ului soluției simulante SBF

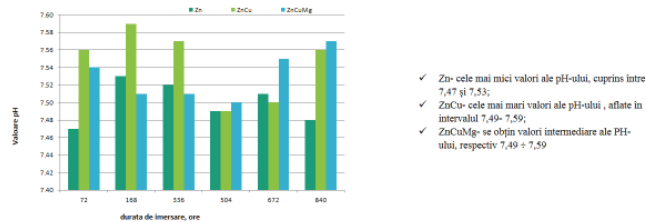


Fig. 8.4 Evoluția valorilor de pH pe durata de imersare a probelor în SBF

- ✓ Zn- cele mai mici valori ale pH-ului, cuprins între 7,47 și 7,53;
- ✓ ZnCu- cele mai mari valori ale pH-ului, aflate în intervalul 7,49- 7,59;
- ✓ ZnCuMg- se obțin valori intermediare ale pH-ului, respectiv 7,49 ÷ 7,50

Se remarcă faptul că după perioadele de imersare de 3, 7 și 14 zile se obțin cele mai ridicate valori ale pH-ului, respectiv 7,56 ÷ 7,59, cea mai mică valoare obținându-se la o scoatere de 21 zile.

Aspectele macrostructurale ale suprafețelor de Zn degradate în SBF

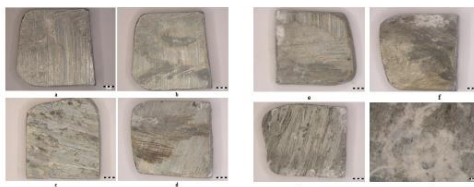


Fig.8.5 - Aspecte macrostructurale ale suprafețelor de zinc degradate în SBF, după diferite perioade de imersie, fără probele de coroziune: a- înainte de testare; b- după 3 zile; c- după 7 zile; d- după 14 zile; e- după 21 zile; f- după 28 zile; g- după 35 zile; h- detaliu al imaginii g

Aspectele macrostructurale ale suprafețelor de ZnCu degradate în SBF

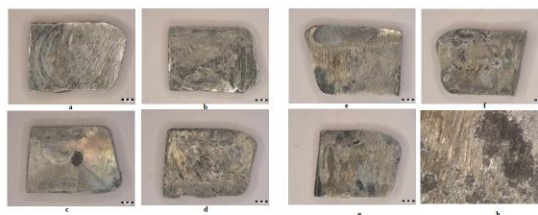


Fig.8.6 - Aspecte macrostructurale ale suprafețelor de aliaj ZnCu degradate în SBF, după diferite perioade de imersie, fără probele de coroziune: a- înainte de testare; b- după 3 zile; c- după 7 zile; d- după 14 zile; e- după 21 zile; f- după 28 zile; g- după 35 zile; h- detaliu al imaginii g

Aspectele macrostructurale ale suprafețelor degradate la diferite durate de imersare în SBF, și după înlăturarea produșilor de coroziune ale aliajelor experimentale sunt redată în **fig**. De mai sus. Degradarea Zn începe lent, chiar după prima scoatere, de la 3 zile. Procesul de biodegradare este lent, decurgând cu smulgeri și dizolvări de material în cantități reduse, pentru ca după 35 zile să se remarce pe suprafețele de testare apariția punctelor de coroziune, inițiate, de regulă, pe

discontinuități de material. În întreaga suprafață este acoperită de puncte de coroziune, ci numai sporadic, semn al unei biodegradări relativ lente, **fig. 8.5h**.

La aliajul binar ZnCu, se remarcă același proces lent de biodegradare, cu adâncirea zonelor de degradare lent și continuu, până la ultima durată de scoatere de 35 zile. De asemenea, biodegradarea este inițială pe zonele de discontinuitate ale suprafețelor expuse și devine tot mai agresivă până la ultima durată de imersare. Aspectul zonelor degradate după 35 zile, evidențiat în **fig.8.6h** arată dezvoltarea unor zone cu degradare localizată, cu adâncimi mari de până la 0,05mm.

Aspectele macrostructurale ale suprafețelor de ZnCuMg degradate în SBF

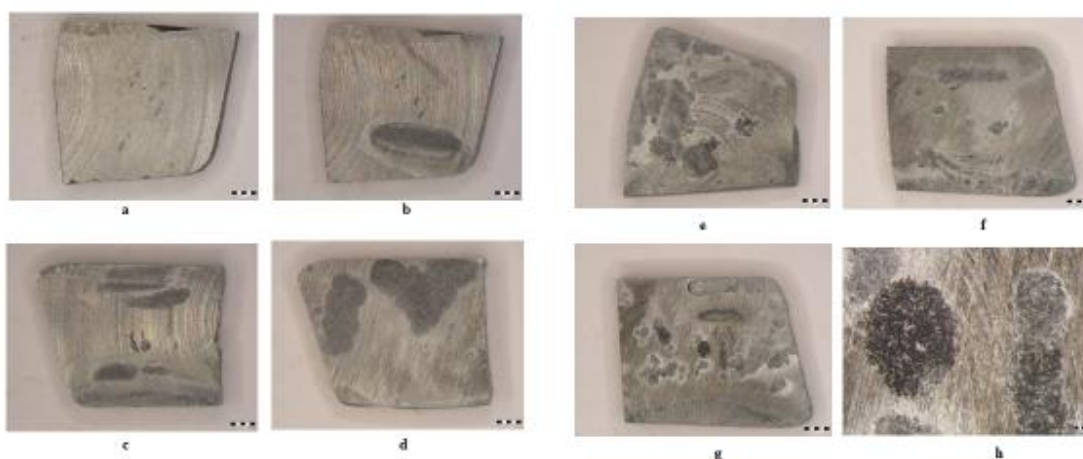


Fig. 8.7 - Aspecte macrostructurale ale suprafețelor de aliaj ZnCuMg degradate în SBF , după diferite perioade de imersiune, fără produși de coroziune: a- înainte de testare; b- după 3 zile; c- după 7 zile; d- după 14 zile; e- după 21 zile; f- după 28 zile; g- după 35 zile; h- detaliu al imaginii g

Aliajul complex aliat ZnCuMg are o comportare asemănătoare cu cea a Zn. 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, în **fig. 8.6 h**. De asemenea, se remarcă faptul că procesul de degradare este mai puțin evident decât la aliajul binar, ZnCu. Compararea rezultatelor experimentale din prezenta lucrare cu datele din literatura de specialitate confirmă faptul că prin aliere se modifică comportamentul la biodegradare al aliajelor pe bază de Zn, pe de o parte, iar valorile obținute sunt comparative și chiar neașteptate pentru o aliare complexă aleasă în lucrare. Astfel, indiferent de modul de aliere, în medii simlant umane, are loc degradarea, fie a Zn, fie a diferitelor aliaje pe bază de zinc.

CAPITOLUL 9 COMPORTAREA LA EROZIUNEA CAVITAȚIONALĂ A ALIAJELOR DE ZINC EXPERIMENTALE DIN SISTEMUL ZnCu(Mg)

Rezultatele testului de cavitație sunt exprimate prin diagrame care conțin valorile experimentale ale celor trei probe (punctele de culoare rosie, verde, negru și albastru), 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.

Diagramele, construite pe baza determinărilor experimentale, așa cum s-a menționat la metoda de cercetare, arată variațiile adâncimii medii cumulate MDE(t) și a vitezei de eroziune aferente MDER(t), cu durata expunerii la cavitație și conțin valorile obținute prin determinările experimentale, curbele analitice de mediere a acestor valori, construite cu relațiile (2.1) și (2.2) și valorile parametrilor specifici. Aceste diagrame, prin evoluțiile curbelor de mediere, dispersia valorilor experimentale, în diferite intervale, față de curbele mediere, arată comportarea și rezistența structurii suprafeței la solicitările ciclice ale microjeturilor și undelor de șoc generate de cavitația vibratoare. Conform datelor din literatură de specialitate, valorile parametrilor sunt indicatori ai rezistenței la solicitarea cavitație, iar prin comparare servesc la identificarea structurii materialului cu cea mai bună rezistență la solicitările ciclice de oboseală ale undelor de șoc și ale microjeturilor dezvoltate prin implozia bulelor generate prin mecanismul cavitației vibratoare. Trebuie menționat că, conform tuturor studiilor din acest domeniu [201-212], dispersiile valorilor experimentale, formele de evoluție a curbelor de mediere și valorile parametrilor indicați sunt efect al naturii semifabricatului (starea turnat), al parametrilor regimurilor de tratament termic (tip tratament, temperaturi, durate), al microstructurii și al proprietăților mecanice (duritate, rezistență mecanică la rupere, reziliență, etc).

9.1. Comportarea la eroziunea cavitațională a aliajelor de zinc experimentale din sistemul ZnCu în stare turnat

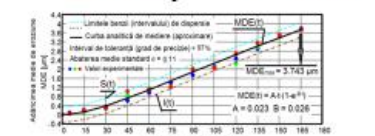


Fig.9.1 Variatia adâncinii medii cumulate MDE față de durata atacului cavitației a epraveilor din aliaj ZnCu, în stare turnat (proba martor)

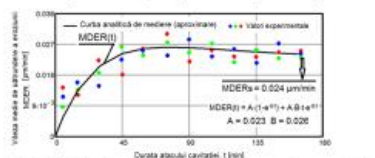
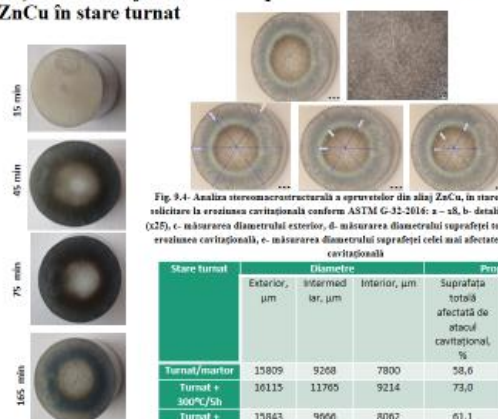


Fig.9.2 Variația vitezei de eroziune cu durata cavitației a epraveilor experimentale din aliaj ZnCu, în stare turnat

Parametrii statistici calculați	Aliaj ZnCu
Adâncimea medie de pătrundere a eroziunii, MDE _{med} , după 105 minute de atac [μm]	3,743
Valoarea mediană conform curbei de regresie polinomială [μm]	4
Valoarea minimă conform curbei de regresie polinomială [μm]	3,2
Eroziunea standard de estimare [σ]	0.11

9.1. Comportarea la eroziunea cavitațională a aliajelor de zinc experimentale din sistemul ZnCu în stare turnat



Stare turnat	Diametre			Proporții	
	Exterior, μm	Intermediar, μm	Interior, μm	Suprafața totală afectată de atacul cavitațional, %	Suprafața cea mai afectată de atacul cavitațional, %
Turnat/martor	15809	9268	7800	58,6	49,3
Turnat + 350°C/5h	10115	11705	9214	73,0	57,2
Turnat + 320°C/10h	15843	9666	8062	61,1	50,8
Turnat + 400°C/5h	15868	11482	9027	72,3	56,9
Turnat + 400°C/10h	15889	10426	8242	65,6	51,8

Fig.9.3 - Imagini macrostructurale ale atacului cavitațional după diferite durate de solicitare la eroziunea prin cavitație vibratoare a epraveilor experimentale din aliaj ZnCu, stare turnat (proba martor)

9.1.2 Comportarea la eroziunea cavitațională a epruvetelor din aliaj ZnCu în stare turnat și omogenizat la 300 °C cu durată de menținere de 5 ore

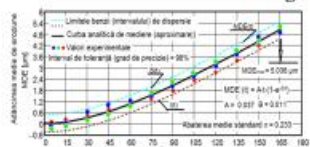


Fig.9.5 Variația adâncimii medii cumulate MDE vs. durata atacului cavitației a epruvetelor din aliaj ZnCu, în stare turnat și omogenizat la 300°C/5h

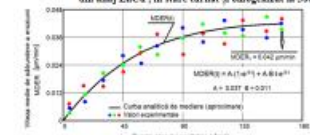


Fig.9.6 Variația vitezei de eroziune cu durata cavitației a epruvetelor experimentale din aliaj ZnCu, în stare turnat + omogenizat la 300°C/5h

Parametrii statistici calculați	Aliaj ZnMg, omogenizat la 300°C/5h
Adâncimea medie de pătrundere a eroziunii, MDE_{cum} după 165 minute de atac [μm]	5,036
Valoarea maximă conform curbei de regresie polinomială [μm]	5,4
Valoarea minimă conform curbei de regresie polinomială [μm]	4,8
Eroarea standard de estimare (σ)	0,233

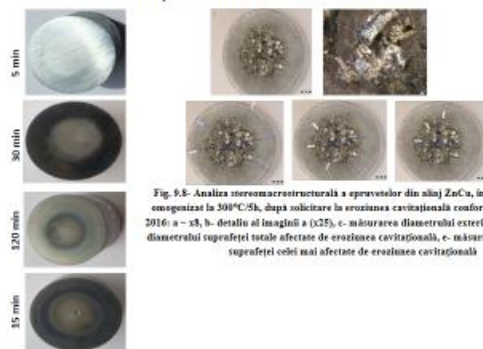


Fig.9.8- Analiza stereomacroturală a epruvetelor din aliaj ZnCu, în stare turnat și omogenizat la 300°C/5h, după solicitare la eroziunea cavitațională conform ASTM G-32-2016: a - s, b- detaliu al înălții a (x25), c- măsurarea diametrului exterior, d- măsurarea diametrului suprafeței totale afectate de eroziunea cavitațională, e- măsurarea diametrului suprafeței celei mai afectate de eroziunea cavitațională

Fig.9.7- Imagini macrostructurale ale atacului cavitațional după diferite durate de solicitare la eroziunea prin cavitate vibratoare a epruvetelor experimentale din aliaj ZnCu stare turnat + omogenizat la 300°C/5h.

9.1.3 Comportarea la eroziunea cavitațională a epruvetelor din aliaj ZnCu în stare turnat și omogenizat la 300°C cu durată de menținere de 10 ore

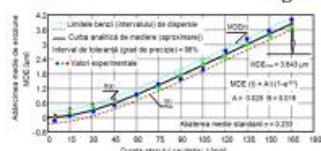


Fig.9.9 Variația adâncimii medii cumulate MDE vs. durata atacului cavitației a epruvetelor din aliaj ZnCu, în stare turnat și omogenizat la 300°C/10h

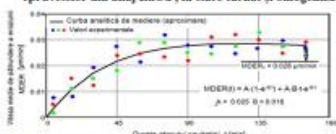


Fig.9.10 Variația vitezei de eroziune cu durata cavitației a epruvetelor experimentale din aliaj ZnMg, în stare turnat și omogenizat la 300°C/10ore

Parametrii statistici calculați	Aliaj ZnCu, în stare turnat + 300°C/10ore
Adâncimea medie de pătrundere a eroziunii, MDE_{cum} după 165 minute de atac [μm]	3,843
Valoarea maximă conform curbei de regresie polinomială [μm]	4,2
Valoarea minimă conform curbei de regresie polinomială [μm]	3,6
Eroarea standard de estimare (σ)	0,233



Fig.9.11- Imagini macrostructurale ale atacului cavitațional după diferite durate de solicitare la eroziunea prin cavitate vibratoare a epruvetelor experimentale din aliaj ZnCu stare turnat + omogenizat la 300°C/10h.

Fig.9.12- Analiza stereomacroturală a epruvetelor din aliaj ZnCu, în stare turnat și omogenizat la 300°C/10ore, după solicitare la eroziunea cavitațională conform ASTM G-32-2016: a - s, b- detaliu al înălții a (x25), c- măsurarea diametrului exterior, d- măsurarea diametrului suprafeței totale afectate de eroziunea cavitațională, e- măsurarea diametrului suprafeței celei mai afectate de eroziunea cavitațională

9.2. Comportarea la eroziunea cavitațională a epruvetelor experimentale din aliaj ZnCuMg în stare turnat, cu /fără tratament termice de omogenizare

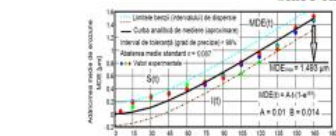


Fig.9.21 Variația adâncimii medii cumulate MDE față de durata atacului cavitației a epruvetelor din aliaj ZnCuMg, în stare turnat (preșă moartă)

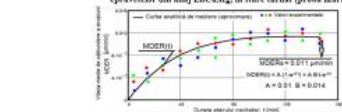


Fig.9.22 Variația vitezei de eroziune cu durata cavitației a epruvetelor experimentale din aliaj ZnCuMg, în stare turnat

Parametrii statistici calculați	Aliaj ZnCuMg
Adâncimea medie de pătrundere a eroziunii, MDE_{cum} după 165 minute de atac [μm]	1,493
Valoarea maximă conform curbei de regresie polinomială [μm]	1,6
Valoarea minimă conform curbei de regresie polinomială [μm]	1,29
Eroarea standard de estimare (σ)	0,087

Fig.9.23- Imagini macrostructurale ale atacului cavitațional după diferite durate de solicitare la eroziunea prin cavitate vibratoare a epruvetelor experimentale din aliaj ZnCuMg, stare turnat (preșă moartă)

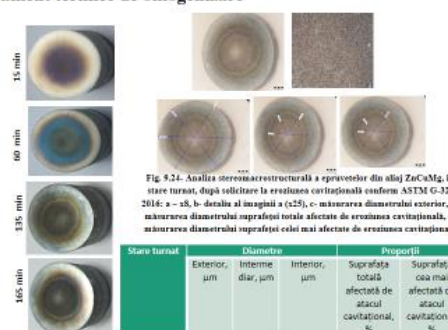


Fig.9.24- Analiza stereomacroturală a epruvetelor din aliaj ZnCuMg, în stare turnat, după solicitare la eroziunea cavitațională conform ASTM G-32-2016: a - s, b- detaliu al înălții a (x25), c- măsurarea diametrului exterior, d- măsurarea diametrului suprafeței totale afectate de eroziunea cavitațională, e- măsurarea diametrului suprafeței celei mai afectate de eroziunea cavitațională

Stare turnat	Diametri		Proporții		
	Exterior, μm	Interior, μm	Suprafața totală afectată de atacul cavitațional, %	Suprafața cea mai afectată de atacul cavitațional, %	
Moartă	14589	8768	7799	60,1	53,4
Turnat + 300°C/5h	15732	11515	9200	73,2	58,9
Turnat + 300°C/10h	15882	11567	8910	72,8	56,1
Turnat + 350°C/5h	15944	11572	8716	72,5	54,7
Turnat + 350°C/10h	15998	10694	7669	67,3	48,2

9.2.2 Comportarea la eroziunea cavitațională a epruvetelor din aliaj ZnCuMg în stare turnat și omogenizat la 300°C cu durată de menținere de 5 ore

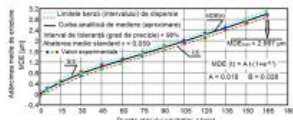


Fig. 9.25 Variația adâncimii medii cumulate MDE vs. durata atacului cavitației a epruvetelor din aliaj ZnCuMg, în stare turnat și omogenizat la 300°C/5h

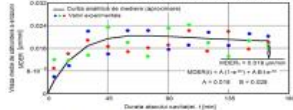


Fig. 9.26 Variația vitezei de eroziune cu durata cavitației a epruvetelor experimentale din aliaj ZnCuMg, în stare turnat și omogenizat la 300°C/5h

Parametrii statistici calculați	Aliaj ZnMgCu, omogenizat la 300°C/5h
Adâncimea medie de pătrundere a eroziunii, MDE _{med} după 165 minute de atac [μm]	2,997
Valoarea maximă conform curbei de regresie polinomială [μm]	3,2
Valoarea minimă conform curbei de regresie polinomială [μm]	2,8
Eroarea standard de estimare (σ)	0,059

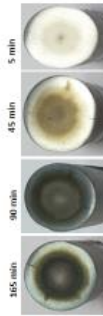


Fig. 9.27. Imagini macrostructurale ale atacului cavitațional după diferite durate de solicitare la eroziune prin cavitație vibratoare a epruvetelor experimentale din aliaj ZnCuMg, stare turnat și omogenizat la 300°C/5h.

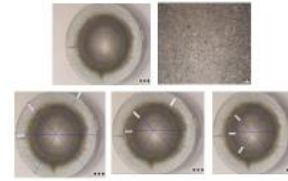


Fig. 9.28. Analiza stereomicrostructurală a epruvetelor din aliaj ZnCuMg, în stare turnat și omogenizat la 300°C/5h, după solicitare la eroziunea cavitațională conform ASTM G-32-2016: a - s8, b - detaliu al imaginii a (x25), c - măsurarea dimensiunii exterioare, d - măsurarea dimensiunii suprafeței totale afectate de eroziunea cavitațională, e - măsurarea dimensiunii suprafeței celei mai afectate de eroziunea cavitațională

9.2.3 Comportarea la eroziunea cavitațională a epruvetelor din aliaj ZnCuMg în stare turnat și omogenizat la 300°C cu durată de menținere de 10 ore

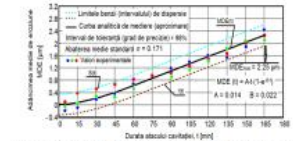


Fig. 9.29 Variația adâncimii medii cumulate MDE vs. durata atacului cavitației a epruvetelor din aliaj ZnCuMg, în stare turnat și omogenizat la 300°C/10h

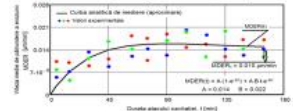


Fig. 9.30 Variația vitezei de eroziune cu durata cavitației a epruvetelor experimentale din aliaj ZnCuMg, în stare turnat și omogenizat la 300°C/10h

Parametrii statistici calculați	Aliaj ZnMg, în stare turnat + 300°C/10ore
Adâncimea medie de pătrundere a eroziunii, MDE _{med} după 165 minute de atac [μm]	2,25
Valoarea maximă conform curbei de regresie polinomială [μm]	2,5
Valoarea minimă conform curbei de regresie polinomială [μm]	2,0
Eroarea standard de estimare (σ)	0,171

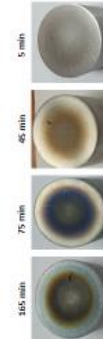


Fig. 9.31. Imagini macrostructurale ale atacului cavitațional după diferite durate de solicitare la eroziune prin cavitație vibratoare a epruvetelor experimentale din aliaj ZnCuMg, stare turnat și omogenizat la 300°C/10h.

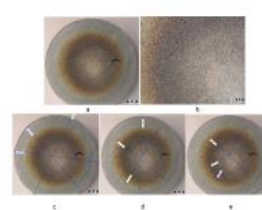


Fig. 9.32. Analiza stereomicrostructurală a epruvetelor din aliaj ZnCuMg, în stare turnat și omogenizat la 300°C/10ore, după solicitare la eroziunea cavitațională conform ASTM G-32-2016: a - s8, b - detaliu al imaginii a (x25), c - măsurarea dimensiunii exterioare, d - măsurarea dimensiunii suprafeței totale afectate de eroziunea cavitațională, e - măsurarea dimensiunii suprafeței celei mai afectate de eroziunea cavitațională

CAPITOLUL 10- ANALIZA COMPARATIVĂ A REZULTATELOR EXPERIMENTALE PRIVIND COMPORTAREA LA EROZIUNEA CAVITAȚIONALĂ A EPRUVETELOR DIN ALIAJELE DIN SISTEMUL ZnCu(Mg)

10.2 Analiza comparativă cantitativă a rezistenței la eroziunea cavitațională a epruvetelor experimentale din aliajele de zinc din sistemul ZnCu(Mg)

10.2.1 Analiza comparativă cantitativă a rezistenței la eroziunea cavitațională a epruvetelor experimentale din aliajele de zinc din sistemul ZnCu

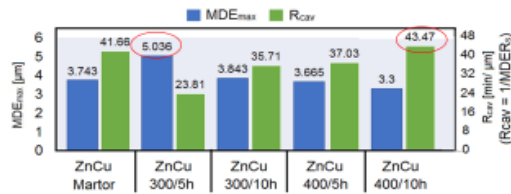


Fig. 10.5 Histograma comparării rezultatelor privind comportarea la eroziunea cavitațională a epruvetelor experimentale din aliaj ZnCu, turnat și diferite tratamente termice de omogenizare

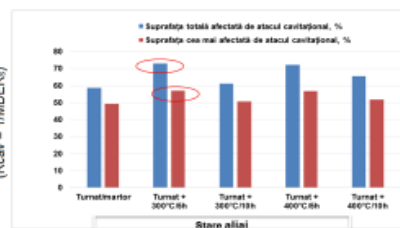


Fig. 10.6 Histograma suprafețelor afectate de cavitație a probelor din aliaj ZnCu în diferite stări structurale

În graficul din partea stanga a imaginii putem observa ca: cea mai bună rezistență o au epruvetele omogenizate de ZnCu la 400C/10ore, cea mai atacata cavitațional est ZnCu 300/5h.În graficul din dreapta putem obs ca cea mai afectata suprafata de atacul cavitațional este la proba ZnCu 300/5h.

10.2.2 Analiza comparativă cantitativă a rezistenței la eroziunea cavitațională a epruvetelor experimentale din aliajele de zinc din sistemul ZnCuMg

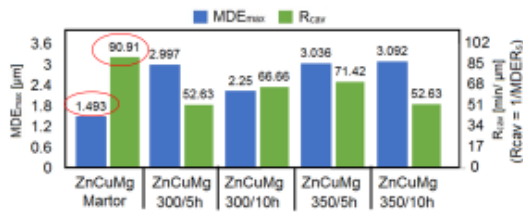


Fig. 10.7 Histograma comparării rezultatelor privind comportarea la eroziunea cavitațională a epruvetelor experimentale din aliaj ZnCuMg , turnat și diferite tratamente termice de omogenizare

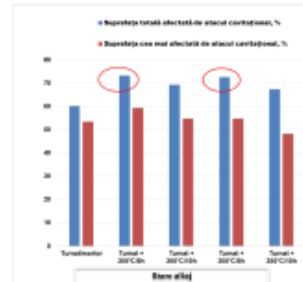


Fig. 10.8- Histograma suprafețelor afectate de cavitația probelor din aliaj ZnCuMg în diferite stări structurale

In fig.10.7, indiferent de parametru, arată că cea mai bună rezistență o au epruvetele din starea turnat, netratat termic. **In fig.10.8** se constată următoarele aspect: Cea mai afectată suprafața de atacul cavitațional, un alt parametru important în aprecierea rezistenței la eroziunea cavitațională, este de circa 73,2% la proba omogenizată la 300 C/5ore, și, respectiv de 72,5% la proba omogenizată la 350 /5ore. Proba aflată în stare turnat și omogenizat la 350 C/10 ore are cea mai mică suprafață afectată de eroziunea cavitațională, respectiv 48,2%. Acest fapt arată că o structura este omogenă, dar cu o granulație mare conferă rezistență la atacul cavitațional față de structura neomogenă, obținută după turnare.

CAPITOLUL 11 CONCLUZII. CONTRIBUȚII ORIGINALE. PERSPECTIVE ALE CERCETĂRILOR VIITOARE

Lucrarea, prin finalizarea ei, poate aduce următoarele contribuții ale cercetărilor experimentale proprii:

- Realizarea unor noi aliaje de zinc cu proprietăți superioare de biodegradare din sistemul binar Zn-Cu și sistemul ternar ZnCuMg, altele decât cele investigate până în prezent în literatura de specialitate, cu compoziții chimice bine definite;
- Caracterizarea completă fizico-mecanică și structurală a noilor aliaje de zinc biodegradabil și realizarea unei corelații structurale ale influenței elementelor de aliere asupra comportării acestor aliaje fie cavitațional, fie biodegradabil;
- Investigarea comportării la eroziunea cavitațională a noilor aliaje de zinc experimentale din sistemul ZnCu și ZnCuMg printr-un studiu complet, corelat cu diferitele stări structurale ale aliajelor;
- Investigarea comportării la biodegradare a noilor aliaje de zinc prin realizarea testelor de laborator în lichid simulant uman (SBF) la diferite durate de imersare, respectiv 3,7,14,21,28 și 35 zile și prezentarea valorilor obținute comparative prin realizarea curbelor de variație: viteza de degradare și pH în funcție de durata de imersare.
- Compararea rezultatelor experimentale din prezenta lucrare cu datele din literatura de specialitate arată faptul ca prin aliere se modifică comportamentul la biodegradare al aliajelor pe bază de zinc, pe de o parte, iar valorile obținute sunt comparative și chiar neașteptată pentru o aliere complexă aleasă în lucrare.
- Analiza fractografică a suprafețelor erodate cavitațional, cu evidențierea mecanismul fenomenului și a modificării compoziționale prin aliere a acestor aliaje;
- Evaluarea originală a suprafețelor erodate cavitațional prin analize stereomacrostructurale cantitative, evidențiind extinderea atât a suprafeței totale atacate cavitațional, cât și a suprafeței celei mai atacate cavitațional. Astfel suprafețele totale afectate de eroziunea cavitațională la aliajele în stare turnat se situează la valori de circa 60%, în timp la la aliajele omogenizate crește până la 70%. De asemenea, suprafețele cele mai afectate de atacul cavitațional sunt mai mici la aliajele turnate, circa 55-50%, față de aliajele omogenizate, până la 60%.

BIBLIOGRAFIE

- [214] Antoniac, I.; Miculescu, M.; Mănescu, V.; Stere, A.; Quan, P.H.; Păltânea, G.; Robu, A.; Earar, K.
- [215] Magnesium-Based Alloys Used in Orthopedic Surgery. *Materials* **2022**, *15*, 1148.
- [216] Antoniac, I.V.; Filipescu, M.; Barbaro, K.; Bonciu, A.; Birjega, R.; Cotrut, C.M.; Galvano, E.; Fosca, M.; Fadeeva, I.V.; Vadalà, G.; et al.
- [217] Iron Ion-Doped Tricalcium Phosphate Coatings Improve the Properties of Biodegradable Magnesium Alloys for Biomedical Implant Application. *Adv. Mater. Interfaces* **2020**, *7*, 2000531
- [218] I Antoniac, V Manescu, A Antoniac, G Paltanea
- [219] Magnesium-based alloys with adapted interfaces for bone implants and tissue engineering
- [220] Regenerative Biomaterials 10, rbad095,140
- [221] I Antoniac, V Manescu, G Paltanea, A Antoniac, IV Nemoianu, MI Petrescu, ...
- [222] Additive manufactured magnesium-based scaffolds for tissue engineering
- [223] Materials 15 (23), 8693
- [224] B Yuan, H Chen, R Zhao, X Deng, G Chen, X Yang, Z Xiao, A Aurora, ...
- [225] Construction of a magnesium hydroxide/graphene oxide/hydroxyapatite composite coating on Mg–Ca–Zn–Ag alloy to inhibit bacterial infection and promote bone regeneration
- [226] Bioactive materials 18, 354-367 62, 2022
- [227] H Chen, B Yuan, R Zhao, X Yang, Z Xiao, A Aurora, BA Iulia, X Zhu, ...
- [228] Evaluation on the corrosion resistance, antibacterial property and osteogenic activity of biodegradable Mg-Ca and Mg-Ca-Zn-Ag alloys
- [229] Journal of Magnesium and Alloys 10 (12), 3380-3396
- [230] 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.
- [231] 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.
- [232] R Adam, I Antoniac, S Negoită, C Moldovan, E Rusu, C Orban, ...
- [233] In Vivo Study of Local and Systemic Responses to Clinical Use of Mg–1Ca Bioresorbable Orthopedic Implants
- [234] Diagnostics 12 (8), 1966
- [235] 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.
- [236] 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.
- [237] 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.
- [238] Bone Regeneration Induced by Patient-Adapted Mg Alloy-Based Scaffolds for Bone Defects: Present and Future Perspectives

LISTA LUCRARILOR 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

1. 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
2. Luca Nicolae Alexandru, Bordeasu Iordache, **Ciungu(Petre) Gabriela**, 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, 18th International Conference on Tribology
3. Luca Nicolae Alexandru, Bordeasu Iordache, **Ciungu(Petre) Gabriela**, 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, 18th International Conference on Tribology
4. C.M. Iordache (Gheorghe), **G.Ciungu(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 Minculescu, Robert Ciocoiu, Brandusa Ghiban-Heat Treatment Influence on The Mechanical and Structure properties of a new ZnMg(Ca) biodegradable alloy, BioReMed 2023