

**BIOMATERIALE ȘI COMPONENTE  
PROTETICE METALICE**



## PREFAȚĂ

Cunoașterea și utilizarea metalelor au fost încă din preistorie factori de progres pentru civilizația umană. Unul dintre cele mai nobile domenii de utilizare a materialelor metalice (alături de alte materiale) este cel al medicinei, sub formă de implante, proteze și alte componente care intră în constituția celor mai complicate dispozitive medicale.

Metalele au fost utilizate în chirurgia osoasă, încă din a doua jumătate a secolului al XIX-lea. Ulterior, evoluția utilizării metalelor a cunoscut o dezvoltare rapidă, alături de materiale ceramice, polimerice și compozite în cadrul științei care s-a conturat ca domeniu de specialitate și anume *ȘTIINȚA BIOMATERIALELOR*.

Procesarea metalelor și aliajelor sub formă de componente și dispozitive protetice constituie un domeniu de vârf al științei și tehnologiei materialelor metalice. Sunt necesare cunoștințe și experiență aprofundate în privința structurii, proprietăților, producerii și utilizării biomaterialelor în concordanță cu cele mai noi tehnologii cunoscute și aplicate pe plan mondial.

Astăzi s-au acumulat vaste cunoștințe în domeniul biomaterialelor care, în mare parte, sunt centralizate sub formă de standarde, tabele și cataloage în literatura de specialitate; aspect care ușurează munca specialistului în domeniu.

Studentul de astăzi, bioinginerul de mâine, trebuie să cunoască și să stăpânească tehnologiile avansate de procesare, caracterizare și utilizare a componentelor proteice, pentru a fi partenerul așteptat și solicitat în echipele medico-chirurgicale.

În lucrarea de față, care se adresează studenților bioingineri de la Facultatea de Bioinginerie Medicală din cadrul Universității de Medicină și Farmacie „Gr. T. Popa” Iași și specialiștilor în domeniul componentelor protetice sunt acumulate cunoștințele necesare pentru instruirea în domeniul *Biomaterialelor metalice*, precum și un volum important de date utile pentru documentarea celor care se ocupă cu cercetarea și utilizarea medicală a metalelor și aliajelor biocompatibile.

În abordarea tematicii propuse autorul a plecat de la principiul corelației dintre structura și proprietățile materialelor metalice, s-a continuat cu prezentarea principalelor grupe de metale și aliaje biocompatibile și în final sunt abordate tehnologiile de procesare și utilizare medicală a unor grupe reprezentative de implantate și proteze. De asemenea lucrarea conține, sub forma tabelată, o serie de date tehnice de specialitate privind compoziția și proprietățile celor mai utilizate grupe de biomateriale metalice.

Salutăm efortul depus de autor de a concepe și realiza o asemenea lucrare de pionierat pe plan național în privința componentelor și dispozitivelor protetice metalice, care vine și în sprijinul medicilor din domeniul chirurgiei implantologice.

Prof.univ. dr. V. Burlui  
Rector al Universității de Medicină și  
Farmacie „Gr. T. Popa”, Iași

## NOTA AUTORULUI

Lucrarea de față, la a doua apariție de acest gen din țară, se adresează studenților și specialiștilor care se pregătesc sau lucrează în domeniul biomedical.

În cuprinsul lucrării sunt abordate succesiv și gradual probleme privind structura, proprietățile și principalele procedee de procesare și utilizare pentru unele componente protetice și implantologice.

Conținutul lucrării este realizat în concordanță cu nivelul de cunoștințe universitar practicat în țările europene cu tradiție în acest domeniu, corelat fiind cu programele analitice ale Facultății de Bioinginerie Medicală ale U.M.F. „Gr. T. Popa” Iași.

Fiind la a doua apariție editorială în domeniul biomaterialelor metalice, lucrarea de față reprezintă o îmbunătățire esențială a celei precedente (editată în anul 2001) prin tematica abordată și mai ales prin nivelul de prezentare a celor mai moderne componente și dispozitive protetice și implantologice. În acest mod lucrarea se înscrie pe linia perfecționării și modernizării procesului cunoașterii în domeniu în corelație cu stadiul realizat la nivel european și mondial.

Mulțumesc colegilor și colaboratorilor care m-au susținut și au contribuit la apariția acestei cărți de specialitate biomedicală, domeniu de cca zece ani care s-a impus și se afirmă continuu atât la nivel de învățământ cât și în clinici, spitale și instituții de procesare a componentelor și dispozitivelor protetice.

Autorul

## CUPRINS

<b>CAP.1 INTRODUCERE .....</b>	<b>1</b>
<b>1.1 Definirea și clasificarea biomaterialelor metalice.....</b>	<b>1</b>
<b>1.2 Scurt istoric privind evoluția utilizării metalelor în     medicină.....</b>	<b>2</b>
<b>1.3 Clasificarea materialelor metalice utilizate în     medicină.....</b>	<b>5</b>
<b>CAP. 2 DEFINIREA ȘI CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A METALELOR ȘI ALIAJELOR.....</b>	<b>7</b>
<b>2.1 Starea metalică. Teoria electronică a metalelor și     aliajelor .....</b>	<b>7</b>
<b>2.2 Structura cristalină și sisteme cristaline metalice.....</b>	<b>10</b>
<b>2.3 Rețele cristaline metalice.....</b>	<b>12</b>
<b>2.4 Alotropia metalelor.....</b>	<b>15</b>
<b>2.5 Formarea structurii materialelor metalice .....</b>	<b>17</b>
2.5.1 <i>Structura policristalină a materialelor metalice.....</i>	<i>17</i>
2.5.2 <i>Structura de solidificare a materialelor metalice.....</i>	<i>19</i>
<b>2.6 Imperfecțiunile rețelei cristaline .....</b>	<b>30</b>
2.6.1 <i>Defecte punctiforme .....</i>	<i>31</i>
2.6.2 <i>Defecte liniare .....</i>	<i>32</i>
2.6.3 <i>Defecte de suprafață .....</i>	<i>34</i>
2.6.4 <i>Considerații practice privind imperfecțiunile rețelei         cristaline.....</i>	<i>36</i>
<b>2.7 Structuri metalice amorfe.....</b>	<b>37</b>
<b>2.8 Structuri metalice poroase .....</b>	<b>40</b>
2.8.1 <i>Modul de împachetare a particulelor în materialele         pulverulente.....</i>	<i>40</i>
2.8.2 <i>Structura produselor sinterizate.....</i>	<i>42</i>
<b>2.9 Structuri metalice compozite.....</b>	<b>43</b>

2.9.1 Compozite cu matrice metalică și inserția din particule disperse .....	44
2.9.2 Compozite cu matrice metalică și inserție din fibre ...	45
<b>2.10 Compoziția fizico-chimică și natura fazelor din aliaje metalice .....</b>	<b>47</b>
2.10.1 Faze solide în sistemele de aliaje .....	47
2.10.2 Constituenți metalografici .....	50

**CAP. 3 TERMODINAMICA TRANSFORMĂRILOR  
STRUCTURALE ÎN SISTEMLER DE ALIAJE METALICE .....**

<b>3.1 Echilibrul termodinamic .....</b>	<b>52</b>
<b>3.2 Legea fazelor în sistemele de aliaje .....</b>	<b>53</b>
<b>3.3 Difuzia în metale și aliaje.....</b>	<b>55</b>
<b>3.4 Diagrame de echilibru fazic în sistemele de aliaje .....</b>	<b>59</b>
3.4.1 Diagrama de echilibru cu solubilitate completă a componentelor .....	60
3.4.2 Diagrame de echilibru cu solubilitate limitată a componentelor .....	63
3.4.2.1 Sisteme de aliaje cu transformare eutectică.....	63
3.4.2.2 Sisteme cu transformare peritectică .....	65
3.4.2.3 Sisteme de aliaje cu faze intermediare .....	66
3.4.3 Importanța practică a diagramelor de echilibru fazic ale sistemelor de aliaje .....	67
3.4.4 Sisteme de aliaje din domeniul biomaterialelor metalice .....	69
<b>3.5 Tratamente termice aplicate materialelor metalice.....</b>	<b>74</b>
3.5.1 Definiții, parametri și clasificarea tratamentelor termice.....	74
3.5.2 Încălzirea și răcirea materialelor metalice în timpul tratamentelor termice.....	75
3.5.3 Tratamente termice aplicate oțelurilor .....	77
3.5.3.1 Transformarea austenitei la răcire.....	77
3.5.3.2 Proprietățile constituenților rezultați la descompunerea austenitei .....	82
3.5.3.3 Recoacerea oțelurilor.....	85
3.5.3.4 Călirea oțelurilor .....	87
3.5.3.5 Revenirea oțelurilor.....	88
3.5.4 Tratamente termice ale aliajelor neferoase .....	89
3.5.4.1 Durificarea prin precipitare și dispersie .....	89

3.5.4.2 Durificarea martensitică în aliajele neferoase.....91

<b>CAP. 4 PROPRIETĂȚILE BIOMATERIALELOR METALICE.....</b>	<b>96</b>
<b>4.1 Proprietăți fizico-mecanice.....</b>	<b>96</b>
4.1.1 Tensiuni și deformații.....	96
4.1.2 Comportarea elastică a materialelor metalice.....	100
4.1.3 Ecrusajul (durificarea sub efort).....	105
4.1.4 Ruperea materialelor metalice.....	106
4.1.5 Tenacitate, reziliență, duritate .....	111
4.1.6 Superplasticitatea metalelor.....	115
4.1.7 Densitatea și porozitatea.....	116
<b>4.2 Proprietăți termice ale metalelor și aliajelor .....</b>	<b>117</b>
4.2.1 Transformări fazice în metale și aliaje .....	117
4.2.2 Căldura specifică.....	119
4.2.3 Conductibilitatea termică.....	122
4.2.4 Dilatarea termică.....	124
<b>4.3 Proprietățile electrice ale metalelor și aliajelor .....</b>	<b>126</b>
4.3.1 Conductibilitatea electrică.....	126
4.3.2 Efecte termoelectrice în metale .....	129
4.3.3 Efecte galvanomagnetice.....	129
4.3.4 Efecte termomagnetice .....	130
<b>4.4 Proprietăți de suprafață .....</b>	<b>131</b>
4.4.1 Energia și tensiunea superficială .....	131
4.4.2 Adeziunea .....	134
4.4.3 Autopasivarea .....	136
<b>4.5 Proprietăți de difracție și absorbție a razelor X .....</b>	<b>137</b>
4.5.1 Difracția razelor X.....	137
4.5.2 Absorbția razelor X.....	139
<b>4.6 Proprietăți de memorie a formei – aliaje inteligente .....</b>	<b>141</b>
4.6.1 Efectul de memorie a formei .....	142
4.6.2 Natura și mecanismul transformării martensitice în aliajele metalice.....	144
4.6.3 Transformări martensitice reversibile.....	147
4.6.4 Martensite termoelastice.....	149
4.6.5 Morfologia martensitei .....	150
<b>4.7 Proprietăți de coroziune și rezistență la coroziune a metalelor și aliajelor .....</b>	<b>153</b>

4.7.1 Tipuri și mecanisme de coroziune .....	153
4.7.2 Coroziunea electrochimică.....	154
4.7.3 Termodinamica coroziunii electrochimice. Diagrame potențial-pH.....	162
4.7.4 Cinetica coroziunii electrochimice – fenomene de polarizare.....	165
4.7.5 Pasivarea electrochimică.....	166
4.7.6 Rezistența la coroziune .....	168
4.7.7 Caracterizarea rezistenței la coroziune.....	169
4.7.8 Prevenirea și limitarea coroziunii materialelor metalice.....	170
<b>4.8 Proprietăți de biocompatibilitate cu mediul biologic</b>	<b>172</b>
4.8.1 Considerații generale.....	172
4.8.2 Biocompatibilitatea definită prin proprietățile de suprafață .....	173
4.8.3 Stratul electric superficial al biomaterialelor.....	173
4.8.4 Mecanismul de pasivare al biomaterialelor metalice.....	174
4.8.5 Biocompatibilitatea definită prin structura electronică a metalelor.....	175
<b>4.9 Proprietăți de interacțiune implant – mediu biologic .....</b>	<b>178</b>
4.9.1 Toxicitatea metalelor .....	178
4.9.2 Eliberarea de ioni și particule metalice în organism	182
4.9.3 Reacții tisulare.....	184
4.9.4 Reacții inflamatorii .....	185
4.9.5 Reacții imunologice. Sensibilitate și alergie .....	185
4.9.6 Efecte carcinogene.....	186
4.9.7 Concluzii.....	186
 <b>CAP.5 TEHNOLOGII DE OBȚINERE A BIOMATERIALELOR METALICE.....</b>	 <b>188</b>
<b>5.1 Oțeluri inoxidabile .....</b>	<b>188</b>
5.1.1 Definiții și clasificări .....	188
5.1.2 Principii tehnologice de elaborare, turnare și prelucrare.....	192
<b>5.2 Titanul și aliaje pe bază de titan .....</b>	<b>196</b>
5.2.1 Caracterizare generală.....	196
5.2.2 Recristalizarea fazică a titanului.....	197

5.2.3 Influența unor elemente de aliere asupra proprietăților titanului .....	198
5.2.4 Influența impurităților asupra structurii și proprietăților titanului .....	200
5.2.5 Aliaje pe bază de titan.....	200
5.2.6 Compoziții de titan și aliaje pe bază de titan utilizate ca biomateriale.....	202
5.2.7 Elaborarea și turnarea titanului și aliajelor sale.....	207
<b>5.3 Cobaltul și aliajele sale .....</b>	<b>210</b>
5.3.1 Proprietăți generale ale cobaltului.....	210
5.3.2 Aliaje de cobalt pentru uz medical .....	211
5.3.3 Principii de elaborare, turnare și prelucrare a aliajelor pe bază de cobalt .....	218
<b>5.4 Metale și aliaje nobile .....</b>	<b>218</b>
5.4.1 Caracterizare generală.....	218
5.4.2 Aurul și aliajele de sale.....	218
5.4.3 Platina și metale platinice.....	221
5.4.4 Argintul și aliajele sale .....	222
5.4.5 Aliaje nobile pentru turnare .....	224
5.4.6 Aliaje nobile maleabile prelucrate prin deformare plastică.....	225
5.4.7 Aliaje de lipit pentru lucrări dentare nobile .....	226
5.4.8 Elaborarea, turnarea și prelucrarea metalelor și aliajelor nobile .....	228
<b>5.5 Tehnologii de obținere a materialelor și straturilor metalice poroase .....</b>	<b>231</b>
5.5.1 Generalități .....	231
5.5.2 Obținerea și caracteristicile pulberilor și fibrelor metalice.....	232
5.5.3 Tehnologii de obținere a structurilor metalice poroase .....	234
5.5.3.1 Tehnologia de presare a pulberilor și fibrelor metalice.....	234
5.5.3.2 Tehnologia de sinterizare .....	236
5.5.3.3 Tehnologia obținerii straturilor superficiale poroase din aliaje Co-Cr-Mo .....	239
5.5.3.4 Tehnologia obținerii straturilor poroase din aliaje pe baze de titan.....	239
<b>5.6 Tehnologii de obținere a compozitelor cu matrice metalică.....</b>	<b>239</b>

5.6.1 Tehnologii de obținere a compozitelor cu particule	240
5.6.2 Tehnologii de obținere a compozitelor metalice cu fibre	242

**CAP. 6 TEHNOLOGII DE PROCESARE A DISPOZITIVELOR ȘI COMPONENTELOR PROTETICE METALICE..... 248**

<b>6.1 Tehnologii de procesare a metalelor prin turnare.....</b>	<b>248</b>
6.1.1 Proiectarea tehnologiei de turnare.....	249
6.1.2 Dimensionarea și executarea modelului.....	252
6.1.3 Executarea formelor și a miezurilor.....	254
6.1.4 Asamblarea formei de turnare.....	255
6.1.5 Turnarea metalului (aliajului) lichid în formă.....	256
6.1.6 Extragerea piesei metalice din forma de turnare și prelucrarea primară a acesteia.....	256
6.1.7 Turnarea de precizie a metalelor și aliajelor.....	257
<b>6.2 Tehnologii de procesare a metalelor prin deformare plastică .....</b>	<b>263</b>
6.2.1 Teoria deformării plastice.....	263
6.2.2 Procesarea metalelor prin forjare și matrițare.....	269
6.2.2.1 Forjarea liberă.....	269
6.2.2.2 Forjarea în matriță (matrițarea).....	274
6.2.3 Procesarea tablelor prin deformare plastică.....	278
6.2.3.1 Îndoirea tablelor.....	278
6.2.3.2 Roluirea tablelor.....	280
6.2.3.3 Ambutisarea tablelor.....	280
<b>6.3 Tratamente termice și termomecanice aplicate principalelor grupe de biomateriale metalice.....</b>	<b>283</b>
6.3.1 Tratamente termice și termomecanice ale oțelurilor inoxidabile austenitice.....	283
6.3.2 Tratamente termice și termomecanice aplicate aliajelor de titan.....	286
6.3.3 Tratamente termice și termomecanice aplicate de cobalt.....	290
6.3.4 Tratamente termice aplicate metalelor și aliajelor prețioase.....	295
6.3.4.1 Metalele și aliajele pe bază de aur și argint.....	295
6.3.4.2 Aliaje de platină.....	296

<b>6.4 Tehnologii de modificare a suprafeței componentelor metalice .....</b>	<b>296</b>
6.4.1 Structura și compoziția suprafeței implantelor metalice .....	296
6.4.1.1 Influența structurii suprafeței implantului .....	297
6.4.1.2 Influența compoziției suprafeței implantului .....	302
6.4.2 Tehnologii de legare (lipire) a metalelor cu ceramica .....	304
6.4.2.1 Considerații tehnologice .....	304
6.4.2.2 Glazurarea suprafețelor metalice .....	306
6.4.2.3 Lipirea ceramicii de metale prin brazare .....	307
6.4.2.4 Sudarea ceramicii pe metale prin difuzie .....	311
6.4.3 Tehnologii de acoperire superficială a componentelor protetice metalice .....	315
6.4.3.1 Acoperirea componentelor protetice metalice cu carbon .....	315
6.4.3.2 Depunerea straturilor superficiale complexe .....	316
6.4.3.3 Depunerea straturilor superficiale prin sinterizare .....	317
6.4.3.4 Depunerea de straturi superficiale în jet de plasmă .....	317
6.4.3.5 Depunerea straturilor superficiale prin procedeul SOL-GEL .....	318
6.4.4 Sisteme de compozite metal-ceramică utilizate în implantologie .....	319
6.4.4.1 Compozite titan-hidroxiapatită .....	319
6.4.4.2 Compozite titan-ceramică cu proprietăți speciale .....	323
6.4.4.3 Compozite metal-ceramică rezistente la uzare ..	325
<b>6.5 Procesarea principalelor componente și dispozitive protetice și implantologice metalice. ....</b>	<b>327</b>
6.5.1 Proprietățile implantologice ale principalelor grupe de materiale metalice .....	327
6.5.2 Dispozitive metalice de fixare internă .....	332
6.5.3 Clipuri aneurismale .....	337
6.5.3.1 Utilizarea medicală, principiul constructiv și clasificarea .....	337
6.5.3.2 Caracteristici tehnice ale clipurilor aneurismale .....	340

6.5.3.3 Tehnologia de procesare a clipurilor	
anevrismale.....	341
6.5.4 <i>Proteza de disc intervertebral</i> .....	343
6.5.4.1 Considerații anatomo-funcționale.....	343
6.5.4.2 Proteza de disc intervertebral.....	344
6.5.4.3 Proteze de disc din materiale metalice .....	345
6.5.4.4 Proteze de disc realizate din combinații de	
materiale metalice și nemetalice.....	346
6.5.5 <i>Proteze articulare ortopedice</i> .....	348
6.5.5.1 Proteza articulară de șold.....	350
6.5.5.2 Proteza articulară de genunchi.....	358
6.5.5.3 Proteza articulară de gleznă.....	361
6.5.5.4 Proteza articulară de cot .....	364
6.5.5.5 Proteza articulară de umăr .....	366
6.5.5.6 Proteze articulare ale falangelor mâinii.....	367
6.5.6 <i>Proteze cardiovasculare</i> .....	368
6.5.7 <i>Materiale metalice utilizate ca electrozi și componente</i>	
<i>electronice</i> .....	369
6.5.8 <i>Materiale metalice utilizate în implantologia</i>	
<i>stomatologică</i> .....	372
6.5.9 <i>Materiale metalice utilizate pentru proteze dentare</i> .	374
<b>CAP. 7 ANEXE .....</b>	<b>382</b>
<b>BIBLIOGRAFIE.....</b>	<b>410</b>



## **CAP.1 INTRODUCERE**

### **1.1 DEFINIREA ȘI CLASIFICAREA BIOMATERIALELOR METALICE**

Cuvântul biomaterial poate fi definit în doua moduri:

- un material sintetic utilizat pentru înlocuirea unei părți din corpul uman sau pentru a funcționa direct cu un țesut viu;
- o substanța biologic inertă destinată implantării sau încorporării în sistemele vii.

O definiție mai completă, dată la Conferința Europeană a Societății de Biomateriale, din martie 1986, precizează: biomaterialul este o substanță (altă decât medicamentul) sau combinații de substanțe de origine sintetică sau naturală care poate fi utilizată pentru o perioadă de timp, ca un întreg sau parte a unui sistem, pentru tratamente, dezvoltări sau înlocuiri de țesut, organ sau funcție a corpului viu.

Termenul biometal sau bioaliaj nu are o definiție proprie, totuși prin aceste cuvinte trebuie să înțelegem materialele metalice utilizate ca biomateriale.

Biometalele sunt utilizate sub formă de dispozitive medicale, implante și proteze, care la rândul lor se clasifică astfel:

- **DISPOZITIVUL MEDICAL** poate fi un instrument, aparat, implant, mecanism incluzând anumite componente, părți sau accesorii și care este destinat pentru a fi utilizat în diagnoze, în diverse cure, atenuare, tratament sau pentru prevenirea bolilor la oameni sau la animale;

- **IMPLANTUL** este un dispozitiv medical realizat din unul sau mai multe biomateriale, fiind plasat în corpul uman, total sau parțial, pentru o perioadă de timp semnificativă;

- **PROTEZA** este un dispozitiv care înlocuiește, în sens fizic, un membru, organ sau țesut al corpului;

- ORGANUL ARTIFICIAL este un dispozitiv medical care înlocuiește parțial sau total funcția unui organ al corpului;

- ALIAJUL CHIRURGICAL este un material metalic utilizat ca biomaterial;

- BIOCUMPOZITUL este un material care rezultă din combinația a doua sau mai multe biomateriale fiecare având proprietățile sale specifice în materialul compozit, acesta din urmă posedând proprietăți distinctive și îmbunătățite.

Lucrarea de față își propune să trateze numai prima grupă de biomateriale – cele metalice – care a constituit începutul utilizării implantelor și încă deține o pondere importantă în protezare și implantologie. Tehnica protezării s-a dezvoltat în paralel cu studiul mecanicii și dinamicii țesuturilor, domeniu cunoscut sub numele de BIOMECANICA, care se referă la designul și inserția implantelor în organismul uman.

Utilizarea cu succes a unui biomaterial depinde de trei factori principali ca: proprietățile și biocompatibilitatea, starea de sănătate a pacientului și competența chirurgului care utilizează implantul. De exemplu, caracteristicile cerute pentru plăcile de fixare a fracturii de femur sunt:

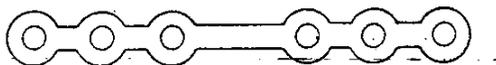
- acceptarea de către țesutul viu a plăcii metalice;
- să fie netoxice și necanceroase;
- să fie inerte din punct de vedere chimic;
- rezistența mecanică corespunzătoare;
- durata îndelungată la oboseală;
- design ingineresc superior;
- densitate și greutate potrivită;
- preț acceptabil, reproductibile și ușor de fabricat în serie.

## **1.2 SCURT ISTORIC PRIVIND EVOLUȚIA UTILIZĂRII METALELOR ÎN MEDICINĂ**

Utilizarea metalelor ca biomateriale a început în 1860 când Dr. J. Lister a pus bazele tehnicii chirurgiei aseptice. Primele dispozitive metalice sub forma de sârme și cuie executate din oțel, aur, argint, platina, etc. s-au utilizat limitat la început datorită apariției infecțiilor

după realizarea implantului. Implanturile moderne s-au dezvoltat mai ales în domeniul reparării oaselor și articulațiilor.

Înainte de 1900 englezul Lane a realizat plăcuțele din oțel pentru fixare a fracturilor osoase (fig.1.1.), care au fost apoi perfecționate de către Sherman din Pittsburgh (fig.1.2.) folosind oțelul aliat cu vanadiu pentru îmbunătățirea rezistenței și a ductibilității.



**Fig.1.1** *Primul model de placă din oțel pentru fixarea fracturilor (Lane)*



**Fig.1.2.** *Modelul Sherman de placă pentru fixarea fracturilor*

Ulterior aliajele pe bază de Co-Cr (numite Stellite) au fost primele materiale inerte pentru implanturi, realizate de Zierold în 1924. Curând după aceea au fost utilizate oțelurile inoxidabile 18-8 (18% Cr, 8% Ni) și 18-8s Mo (între 2 și 4% Mo în compoziție), care au rezistență mecanică și la coroziune ridicată. Apoi un alt oțel inoxidabil, numit Vitallium (19% Cr, 9% Ni), a fost introdus în practica medicală. După Lister, alte materiale au fost promovate ca implanturi metalice, după ce în prealabil li s-au verificat proprietățile.

Tratamentul fracturii de femur a fost început în 1926, când Hey-Groves a utilizat primele șuruburi. Apoi Smith-Petersen (1931) a realizat primele cuie cu cap ramificat cu ajutorul cărora a asigurat fixarea capului femural, folosind oțel inoxidabil. În 1939 a început folosirea cupelor acetabulare din oțel inoxidabil (Vitallium) și din alte materiale nemetalice, în protezarea capului femural, apărând noi suprafețe în tratarea articulațiilor.

Anul 1958 reprezintă data de referință în perspectiva istorică a osteosintezei și a artoplastiei, când o firmă elvețiană introducea un set de instrumente și implanturi în osteosinteza modernă, alături de noi tehnici de aplicare. Materialul metalic utilizat pentru implanturi a fost oțelul inoxidabil Cr-Ni- Mo.

În același an s-a realizat pentru prima dată o protezare de șold integral metalică, fără cimentare, având tija diafazără din aliaj Ti-4Al-2Sn și capul femural din aliaj pe bază de cobalt: Co- Cr- Mo.

Datorită progresului numeroaselor discipline științifice având la baza *Știința Materialelor și Biomecanica*, s-au definit și criteriile de bază pentru includerea materialelor biocompatibile în cadrul unor standarde internaționale.

Cele mai importante realizări în domeniul dezvoltării cronologice a implanturilor metalice sunt prezentate și în tabelul 1.1.

**Tabelul 1.1** *Cronologia apariției și utilizării biomaterialelor metalice*

Anul	Autorul	Materialul utilizat
Sfârșitul secolului al XVIII-lea - începutul secolului al XIX-lea		Diferite dispozitive metalice pentru fixarea fracturilor: sârme și cuie din oțel, Au, Ag și Pt.
1860-1870	J.LISTER	Dezvoltarea tehnicilor chirurgicale ase ptice
1886	H. AUSMAN	Placi pe bază de Ni și oțel pentru fracturi
1893-1912	W. A. LANE	Șuruburi și placi din oțel pentru fixarea fracturilor
1909	A. LAMBOTTE	Placi din alama, Al, Ag și Cu
1912	W.D. SHERMAN	Placi din oțel cu vanadiu, primul aliaj cu utilizări exclusiv medicale
1924	A.A. ZIEROLD	Apare aliajul CoCr Mo - Stellite material mai bun decât Cu, In, Au, Ag, aliaje Al și oțeluri.
1926	M. Z. LARGE	Se utilizează oțelul inoxidabil 18 -8s Mo (2-4%Mo) cu rezistența ridicată la coroziune.
1926	E..W.HEY-GROVES	Folosirea șuruburilor în fractura femurului.
1931	M. N. SMITH PETERSEN	Prima fixare femurală a șoldului făcută din oțel inoxidabil și apoi din aliajul Vitallium.
1936	C.S. VENABLE W.G. STUCK	Utilizarea oțelului inoxidabil Vitallium (descoperit în 1929) cu 19% Cr-9%Ni.
1938	P. WILES	Prima înlocuire totală de șold
1939	J. C. BURCH H. CARNEY	Utilizarea tantalului în medicina.
1946	J. JUDET R. JUDET	Primele proteze biomecanice de șold
1947	J. COTTON	Utilizarea Ti și a aliajelor sale.

### 1.3 CLASIFICAREA MATERIALELOR METALICE UTILIZATE ÎN MEDICINĂ

Biomaterialele metalice se clasifică, din punct de vedere al compoziției chimice și al structurii fizice, în trei grupe principale: metale tehnic pure, aliaje metalice și compozite cu matrice metalică (CMM).

- **Metalele** sunt utilizate în domeniul medical, în mod curent, ca implante chirurgicale, ca materiale dentare și în construcția diverselor aparate și dispozitive medicale. Există peste 30 de elemente metalice utilizate în medicină sub formă de:

- implante și proteze ortopedice și stomatologice: Al, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Nb, Ni, Sn, Ta, Ti, V, W, Zr, etc.

- aliaje dentare prețioase și semiprețioase cu: Ag, Au, Cu, Ga, In, Ir, Pd, Pt, Rh, Ru, Sn, Ti, Zn, etc

- aliaje dentare neprețioase cu: Al, B, Be, Cd, Co, Cr, Fe, Mn, Mo, Ni, Si, Ti, V, W

- **Aliajele** utilizate ca implante chirurgicale în ortopedie și stomatologie, se împart în:

- oțeluri inoxidabile austenitice – constituie grupa aliajelor pe bază de Fe, cu conținut ridicat de crom și nichel – sunt utilizate în stare laminată;

- aliaje pe bază de cobalt, numite și aliaje CoCr, caracterizate prin conținut ridicat de crom (25 – 30%), molibden (5 – 7%) și alte metale ca nichel, mangan zirconiu și staniu – sunt utilizate atât în stare deformată plastic cât și turnate;

- aliaje pe bază de titan, cu 70 – 90% Ti, pot conține elemente ca Al, V, Nb, Ta, Mn, Zr și Sn. Aceste materiale sunt utilizate ca aliaje binare: Ti<sub>30</sub>Nb, Ti<sub>30</sub>Ta, TiMn, TiAl, TiNi (aliaj cu memorarea formei –nitinol), sau ternare ca: TiAlV, TiAlZr, etc. Aliajele menționate la această subgrupă pot fi integrate în diverse dispozitive medicale utilizate în neurochirurgie, ortopedie, cardiologie, chirurgia maxilofacială, otologică și viscerală.

Cele mai utilizate aliaje sunt cele pe bază de cobalt crom (cca. 70%), urmate de aliajele cu titan; ultimele au excelente proprietăți biocompatibile.

- **Aliajele dentare** utilizate pentru restaurări dentare sub formă de:

- coroane și punți de legătură (aliaje convenționale);
- porțelan lipit pe aliaje metalice (compozite ceramo-metalice);
- sârme pentru corectarea danturii;
- dantură metalică din aliaje dentare;
- aliaje pentru lipirea (brazarea) lucrărilor dentare.

Există peste 1000 aliaje dentare, care după compoziția chimică se clasifică în 4 subgrupe:

- aliaje prețioase cu conținut de Au, Pt, Ag, Cu și elemente platinice;
- aliaje semiprețioase cu conținut scăzut de aur, dar pe bază de paladiu (Ag, Au, Pt, Cu);
- aliaje neprețioase din grupa oțel inoxidabil, CoCr, NiCr;
- aliaje pe bază de titan.

• **Materiale compozite cu matrice metalică** – CMM, din care fac parte: amalgamele dentare cu matrice de mercur și galiu; materialele metalo-ceramice, componentele protetice acoperite cu diverse straturi ceramice, etc. Straturile superficiale depuse pe implante le conferă acestora proprietăți speciale ca: rezistența la coroziune, aspect estetic, duritate și facilitează dezvoltarea și ancorarea țesutului viu din zona implantului, etc.

## **CAP. 2 DEFINIREA ȘI CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A METALELOR ȘI ALIAJELOR**

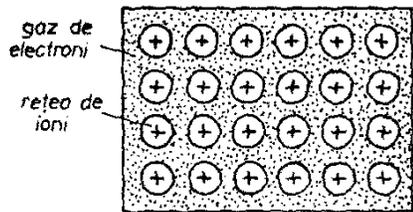
### **2.1 STAREA METALICĂ. TEORIA ELECTRONICĂ A METALELOR ȘI ALIAJELOR**

Metalul este definit ca fiind un element chimic cu luciu caracteristic, opac, bun conductor de căldură și electricitate, maleabil și ductil. Atomii metalelor pierd ușor electroni, formând ioni pozitivi, iar oxizii și hidroxizii lor sunt bazici.

Proprietatea specifică stării metalice este coeficientul de temperatură al rezistivității electrice, care este pozitiv, adică rezistivitatea electrică crește cu temperatura, spre deosebire de nemetale la care acest coeficient este negativ.

Teoria modernă a stării metalice pornește de la ideea ca distribuția electronilor este diferită de cea a atomilor liberi, la care electroni sunt repartizați pe nivele și subnivele de energie, pe orbite bine determinate. La metalele solide numai nivelele energetice mai apropiate de nucleu sunt distincte, în timp ce nivelele și subnivelele exterioare se contopesc în benzi energetice care conțin nivele cu energii foarte apropiate. Aceste nivele energetice nu aparțin atomilor individuali ci întregului agregat atomic. În acest fel, electronii stratului exterior – electroni de valență – aparțin întregului ansamblu atomic formând un gaz sau nor electronic, în care sunt scufundați ioni pozitivi (atomii fără electroni de valență), așa cum se constată în fig. 2.1.

În esență, teoria electronică a metalelor consideră materialul metalic (metal sau aliaj) ca fiind constituit din ioni pozitivi printre care circulă electronii de valență sub forma unui *gaz de electroni liberi*.

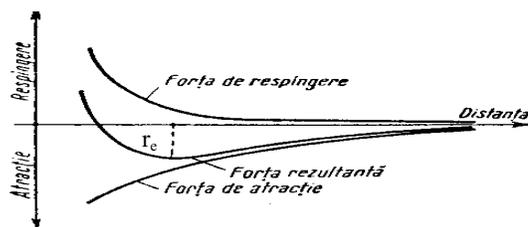


**Fig. 2.1** Schema concepției moderne asupra stării metalice

Formarea în metale și aliaje a unor legături interatomice metalice, bazate pe existența gazului de electroni liberi, este o consecință a structurii electronice a atomilor metalici, care se ionizează ușor eliberând electroni exteriori slab legați, aflați de regulă în substraturile cuantice -s. Caracterul nesaturat al legăturii interatomice din metale conduce la

o densitate a electronilor între atomi mult mai scăzută decât cea permisă de principiul excluderii a lui Pauli. Aceasta permite electronilor de valență din metale să se deplaseze aproape liber de la un punct la altul, fără o creștere semnificativă a energiei lor, ceea ce explică valorile mari ale conductibilității electrice și termice specifice metalelor. Pe de altă parte densitatea mai redusă a sarcinii electrice negative în legătura metalică, face ca această legătura să fie nedirecționată și slabă, ceea ce dă posibilitatea cristalelor metalice să se deformeze fără rupere (deformare plastică). Legătura interatomică este prezentă nu numai în metale, ci și în cristalele de soluție solidă cu solvent metalic care alcătuiesc majoritatea sistemelor de aliaje, proprietate care asigură aliajelor caracteristici tipic metalice.

Coeziunea cristalelor și proprietățile derivate din ea (elasticitate, dilatare termică, punct de topire) sunt asigurate de forțele de legătură interatomică, care pot fi de atracție sau de respingere dintre atomi, așa cum rezultă din figura 2.2.



**Fig. 2.2** Variația energiei potențiale de atracție și de respingere cu distanța de separare interatomică

La apropierea atomilor, între ei apar forțe de respingere dacă spinii electronilor sunt paraleli, sau forțe de atracție dacă spinii sunt antiparaleli. În acest din urmă caz energia potențială are un minim la distanța de separare de echilibru  $r_e$ .

Din graficul prezentat în figura 2.2 se constată că ambele forțe cresc odată cu micșorarea distanței dintre atomi. Totuși există o diferență între modul de variație al celor două forțe cu distanța, diferență concretizată prin valori mai mari ale forței de respingere la distanțe mici și valori mai mari ale forței de atracție la distanțe mai mari. Datorită forței rezultante atomii vor ocupa unii față de alții poziții bine determinate.

În acest fel fiecare atom este atras de către toți atomii imediat vecini prin intermediul electronilor liberi care circulă printre ei. Rezultă prin urmare, pentru fiecare atom, o tendință de a se înconjura de un număr cât mai mare de atomi vecini. Se ajunge astfel la o aranjare ordonată a atomilor în spațiu, cu formarea unor figuri geometrice spațiale, numite rețele cristaline.

Energia de coeziune  $E_c$  a cristalului metalic, dedusă din modelul Wigner – Seitz, are expresia:

$$E_c = -\left( V_0 + \frac{3}{5} E_0 + V_1 \right)$$

în care:

$\frac{3}{5} E_0$  = energia cinetică medie a electronilor liberi

$V_0$  = energia potențială a electronului în câmpul ionului pozitiv

$V_1$  = primul potențial de ionizare

Energia de coeziune se măsoară experimental prin căldura latentă de sublimare, adică de trecere a metalului din stare solidă în stare gazoasă (tabelul 2.1).

Energia  $\Delta E$  corespunzătoare distanței interatomice de echilibru  $r_e$ , (figura 2.2), reprezintă în cazul cristalelor metalice, lucrul mecanic necesar pentru a transforma metalul într-un gaz de ioni pozitivi.

Energia de coeziune poate fi calculată și cu ajutorul relației empirice:  $E_c \approx 0,025 T_{ev}$ , unde  $T_{ev}$  este temperatura de evaporare a metalului în grade Kelvin.

Energia de coeziune, caracterizând stabilitatea corpurilor cristaline, poate fi definită și ca diferența dintre energia unui atom liber și energia aceluiași atom când face parte dintr-un cristal.

**Tabelul 2.1** Energia de coeziune a unor metale exprimată prin căldura de sublimare

<b>Metalul</b>	<b>Căldura de sublimare [kJ/mol]</b>
Argint	280,6
Aluminiu	320,0
Aur	380,1
Crom	403,2
Fier	399,8
Magneziu	147,0
Molibden	596,4
Nichel	413,7
Titan	469,1
Vanadiu	512,0

## 2.2 STRUCTURA CRISTALINĂ ȘI SISTEME CRISTALINE METALICE

Metalele și aliajele sunt corpuri solide cristaline. Ele diferă de solidele amorse, în care atomii sunt dispuși dezordonat, prin faptul că distribuția este ordonată prezentând o periodicitate în cele trei direcții spațiale la o distanță mare.

Fiecare cristal metalic este format dintr-un aranjament regulat de ioni pozitivi, care pot fi asimilați cu niște sfere tangente, aranjamentul de ioni poate fi divizat în paralelipiede elementare în contact și egale între ele. Laturile paralelipipedelor formează un sistem de drepte paralele în trei direcții necoplanare (ortogonale sau nu). Ansamblul acestor paralelipiede sau celule elementare formează rețeaua cristalină ale cărei noduri sunt punctele de intersecție ale laturilor paralelipipedelor (figura 2.3).

Un sistem cristalin este definit prin parametrii celulei elementare, adică prin laturile și unghiurile paralelipipedului elementar.

În funcție de valoarea unghiurilor  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$  și de relațiile între parametri rețelei  $a$ ,  $b$ ,  $c$ , rețelele cristaline se împart în șapte sisteme cristaline (cubic, tetragonal, ortorombic, romboidal, hexagonal,

monoclinic și triclinic), din care pentru metale sunt caracteristice două: cubic și hexagonal, ale căror parametri sunt prezentați în tabelul 2.2 .

Într-un cristal metalic centrele de oscilație ale ionilor coincid cu nodurile rețelei cristaline, dar ionii pot fi plasați și în afara nodurilor, în poziții precise în raport cu acestea. După densitatea de umplere cu atomi a celulei elementare, rețelele cristaline pot fi:

- simple (primitive), cu un singur atom în celula elementară, atomii fiind plasați în colturile celulei (ex. CVC);
- compuse, cu mai mulți atomi în celula elementară, care sunt amplasați în centrul celulei sau în centrele fețelor (ex. CFC).

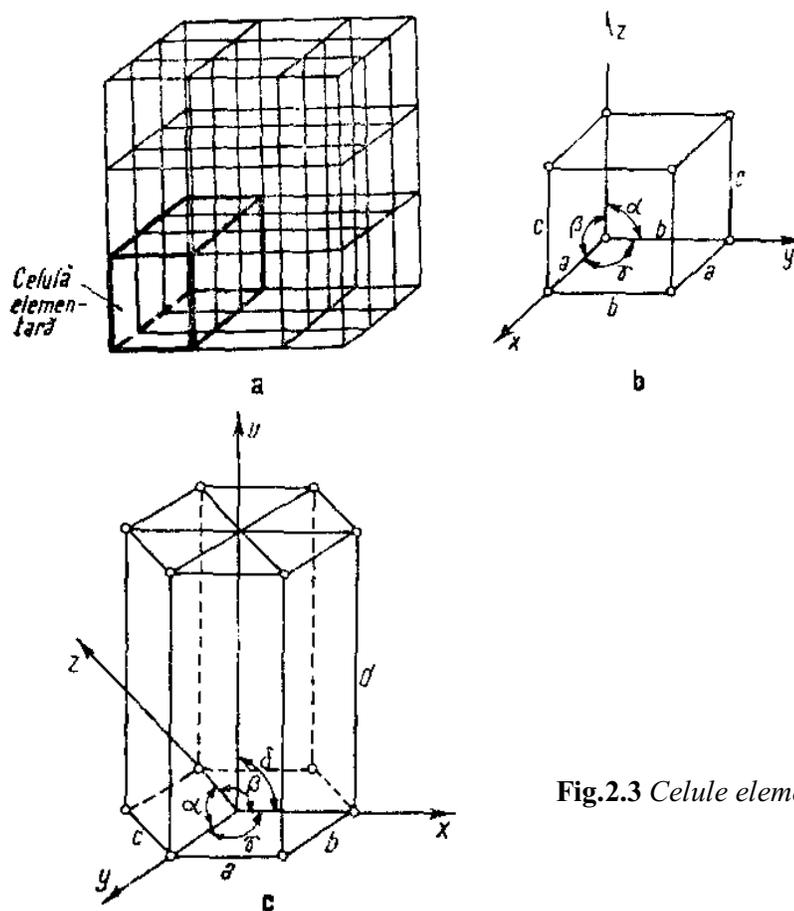


Fig.2.3 Celule elementare

**Tabelul 2.2** *Sisteme cristaline metalice*

<b>Sistemul cristalin</b>	<b>Parametrii rețelei</b>	<b>Metale</b>
Cubic cu volum centrat - CVC	$a=b=c$ $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$	Li, Na, K, Rb, Cs, Ba, Zr, V, Nb, Ta, Cr, Mo, W, Mn, Fe $\alpha$
Cubic cu fețe centrate – CFC	idem	Cu, Ag, Au, Ca, Sr, Al, Tl, La, Ce, Pb, Th, U, Ni, Rh, Ir, Pt, Fe $\gamma$
Hexagonal compact - HC	$a=b\neq c$ $\alpha=\beta=90^\circ$ $\gamma=120^\circ$	Be, Mg, Zn, Cd, Sc, Y, Ti, Hf, Co, Os

Un punct al rețelei din interiorul celulei **i** aparține complet celulei, un punct de pe centrul feței **f** este comun la două celule, iar un punct din colțul celulei **c** este comun la opt celule astfel numărul de atomi al unei celule elementare este dat de relația:

$$N = N_i + \frac{N_f}{2} + \frac{N_c}{8}$$

### 2.3 REȚELE CRISTALINE METALICE

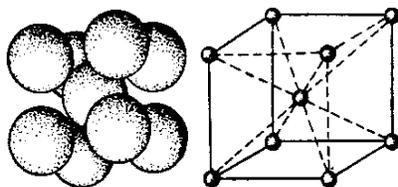
Ansamblul spațial al celulelor elementare, în care există o aranjare ordonată a atomilor, constituie rețeaua cristalină. Compactitatea unei rețele cristaline se caracterizează prin doi parametri: numărul de coordinație  $C$  și gradul de compactitate  $\phi$ , care se definesc astfel:

- numărul de coordinație reprezintă numărul de vecini care înconjoară un atom al cristalului la distanță minimă de acesta;

- gradul de compactitate reprezintă, conform modelului sferelor rigide, raportul dintre volumul efectiv ocupat de atomii celulei elementare și volumul celulei.

Spațiile libere dintre atomi în contact reprezintă interstițiile rețelei cristaline, care sunt importante la alierea metalelor, când atomii unor elemente de aliere se așază în interstițiile metalului de bază. Metalele cristalizează într-un număr limitat de rețele cristaline care sunt prezentate în continuare.

- *Rețea cubică cu volum centrat - CVC*



**Fig.2.4** *Celula elementară cubică cu volum centrat*

În această rețea cristalizează cincisprezece metale printre care cele mai utilizate sunt: V, Nb, Cr, Mo, W, Mn, Fe<sub>α</sub>. Majoritatea metalelor din această grupă sunt caracterizate prin rezistență mecanică ridicată și plasticitate moderată. Conform relației de mai sus, celula elementară a rețelei

conține doi atomi determinați astfel:  $N = 1 + 8 / 8 = 2$  atomi. Utilizând modelul de sfere rigide pentru redarea amplasamentului atomilor în metal, se observă din fig.2.4. ca în celula elementară CVC tangența atomilor are loc după diagonala spațială a cubului.

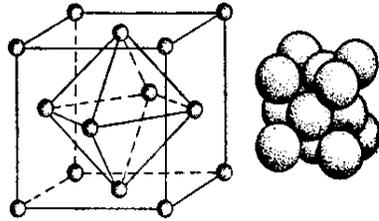
În baza unor relații geometrice simple se obține corelația dintre raza atomică  $r$  și parametrul rețelei  $a$ , și anume:  $4r = a\sqrt{3}$ , de unde rezultă că unui atom îi revine un spațiu egal cu  $6,16r^3$ .

Numărul de coordinație al acestei rețele este 8(C8), ceea ce se poate observa considerând atomul central sau un atom echivalent din colțurile cubului.

Gradul de compactitate se calculează ținând seama de raza atomică și de faptul că celula unitară conține doi atomi:

$$\varphi = 2 \cdot \frac{4}{3} \pi \frac{\left(\frac{a\sqrt{3}}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{3}}{8} = 0,68 \cdot 100, \quad \text{deci } 68\%$$

• *Rețea cristalină cubică cu fețe centrate - CFC*



**Fig.2.5** *Celula elementară cubică cu fețe centrate*

Metalele care cristalizează în această rețea (fig. 2.5) se caracterizează prin ductilitate și maleabilitate ridicate, printre cele mai uzuale sunt: Cu, Au, Ag, Al, Ni, Fe $\gamma$ , etc.

Conform relației menționate mai sus celula elementară a rețelei conține patru atomi.

Caracteristicile principale ale rețelei cubice cu fețe centrate sunt:

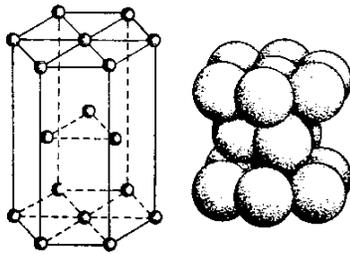
- corelația dintre raza atomică și parametrul rețelei este:

$$4r = a\sqrt{2};$$

- spațiul ce revine unui atom în celula elementară este egal cu  $5,66r^3$ ;
- numărul de coordinație este 12 (C 12);
- gradul de compactitate, calculat ținând seama de expresia razei atomice și de faptul că celula elementară conține patru atomi, este:

$$\varphi = 4 \cdot \frac{4}{3} \pi \frac{\left(a \frac{\sqrt{2}}{4}\right)^3}{a^3} = \frac{\pi\sqrt{2}}{6} = 0,74 \cdot 100, \quad \text{deci } 74\%$$

• *Rețea cristalină hexagonal compactă - HC*



**Fig. 2.6** *Celula elementară hexagonal compactă*

Această rețea cuprinde unele metale de mare utilitate practică cum sunt: Be, Mg, In, Ti, Co. Metalele cristalizate în acest sistem se caracterizează prin plasticitate redusă, dar sunt excelente elemente de aliere, cu influența hotărâtoare asupra caracteristicilor metalului de bază. Particularitățile geometrice și structurale pentru această rețea sunt:

- corelația dintre raza atomică și parametrul rețelei este:  $r=a/2$ ;

- numărul de coordinație este 12 (C12);
- raportul axial între înălțimea prismei hexagonale  $c$  și latura hexagonului bazal  $a$  este:  $c/a = 1,633/3$
- numărul de atomi în celula elementară  $N$ , așa cum rezultă din fig.2.6, este 6 (trei atomi în poziții interne, un atom în centrul feței bazale și doi atomi în colturile prismei hexagonale):  
 $N = 12 \times 1/6 + 2 \times 1/2 + 3 = 6$
- gradul de compactitate, calculat ținând seama de expresia razei atomice și de cei șase atomi ai celulei elementare, este:

$$\varphi = \frac{6 \cdot \frac{4\pi}{3} \left(\frac{a}{2}\right)^3}{6 \frac{a^2}{2} \sqrt{3a} \sqrt{\frac{8}{3}}} = \frac{\pi}{3\sqrt{2}} = 0,74 \cdot 100, \text{ deci } 74\%$$

Se constată că gradul de compactitate este la fel ca și în cazul rețelei CFC, lucru explicabil având în vedere că cele două rețele au același număr de coordinație (C12).

Deși au aceeași compactitate, între metalele cristalizate în rețeaua CFC, respectiv HC, există o mare diferență de comportare la solicitări mecanice legate de cele două rețele. Astfel, în timp ce la rețeaua CFC există patru serii de straturi atomice cu împachetare compactă (normale la cele patru diagonale ale cubului), în rețeaua HC există doar o singură serie de straturi atomice cu împachetare compactă (stratul bazal al prismei). Această particularitate cristalografică explică plasticitatea redusă a metalelor din rețeaua HC.

Parametrul rețelei și tipul rețelei cristaline se determină prin tehnici de difracție (cu raze X sau electronice). Pentru majoritatea metalelor de interes tehnic razele ionilor se află într-o gamă strânsă de valori cuprinsă între 1,2 - 1,45 Å .

## 2.4 ALOTROPIA METALELOR

Examinarea structurii cristaline a metalelor scoate în evidență faptul că ele se pot prezenta, în stare solidă cristalizată, în mai multe

tipuri de rețele. Acest fenomen se numește alotropie sau polimorfism; diversele forme alotropice ale aceluiași metal sunt stabile în intervale de temperatură bine determinate.

Majoritatea metalelor care prezintă transformări alotropice aparțin grupelor secundare ale sistemului periodic ca metale de tranziție, lantanide, actinide: Ti, Zr, Ag, W, Mn, Fe, Co, Ni, Rh, La, Ce, Th, U, etc. În tabelul 2.3. sunt prezentate stările alotropice și intervalele de temperatură pentru o serie de metale de importanță tehnică.

**Tabel 2.3** *Varietățile alotropice ale unor metale și intervalele de stabilitate termică*

II A	III A		IV B	VII B	VIII B	IX A	VI A
	Lantanide		Actinide				
850° 464° 20° Ca <sup>20</sup>	804° 730° 20° Ce <sup>50</sup>	920° 864° 330° 20° La <sup>57</sup>	1750° 1600° 20° Th <sup>90</sup>	1668° 1668° 882° 20° Ti <sup>22</sup>	1243° 1133° 1095° 727° 20° Mn <sup>25</sup>	1495° 400° 20° Co <sup>27</sup>	236° 246° 75° 20° Fe <sup>84</sup>
770° 605° 215° 20° Sr <sup>38</sup>	935° 792° 20° Pr <sup>59</sup>	1024° 540° 278° 20° Nd <sup>60</sup>	1133° 775° 660° 20° U <sup>92</sup>	1852° 865° 20° Zr <sup>40</sup>	1534° 1390° 910° 20° Fe <sup>26</sup>		
	1052° 917° 20° Sm <sup>62</sup>	824° 798° 20° Yb <sup>70</sup>	453° 480° 451° 319° 20° Pu <sup>94</sup>	2220° 1700° 20° Hf <sup>72</sup>			

LEGENDA

temp. de topire  
varietate alotropică

temp. de transformare  
varietate alotropică

tipul rețelei de temp. înaltă

tipul rețelei de temp. joasă

element

Aliajele metalelor care prezintă transformări alotropice sunt susceptibile la tratamente termice mai variate datorita posibilității de a păstra la temperaturi relativ joase, printr-o răcire rapidă, starea alotropică de temperatură înalta sau conținutul de elemente de aliere existent în starea alotropică de temperatură înalta. Într-o asemenea stare aliajul este din punct de vedere al constituției fizice, în afară de echilibru și poate prezenta proprietăți interesante în practică. Astfel la călirea oțelurilor densitatea variază cu cca. 5% prin transformarea fierului  $\gamma$  cu rețeaua CFC în fier  $\alpha$  cu rețeaua CVC. În cazul staniului transformarea  $\beta$  în staniu  $\alpha$  se face cu o creștere de volum de 26%, ceea ce provoacă fărâmițarea staniului cenușiu.

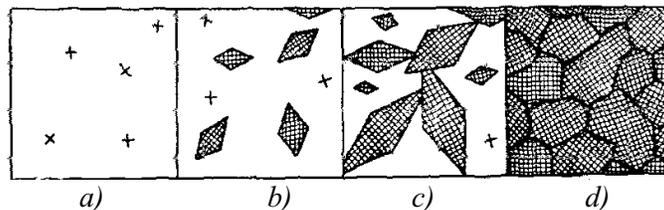
Între formele alotropice diferite ale aceluiași metal există diferențe de dimensiuni ale interstițiilor rețelei, ceea ce are drept consecință o capacitate diferită ale celor doua forme alotropice de a dizolva atomi străini interstițiali.

Astfel dimensiunea relativ mare a interstițiilor octoedrice din rețeaua CFC a fierului  $\gamma$  permite dizolvarea carbonului în proporție mai mare decât a fierului  $\alpha$  caracterizată prin interstiții mai numeroase, dar mai mici.

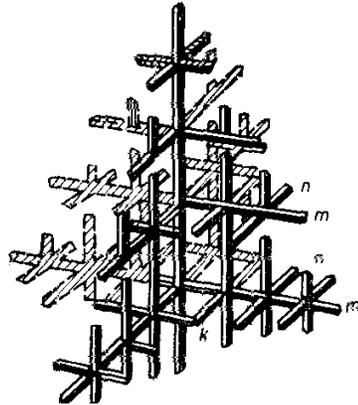
## 2.5 FORMAREA STRUCTURII MATERIALELOR METALICE

### 2.5.1 Structura policristalină a materialelor metalice

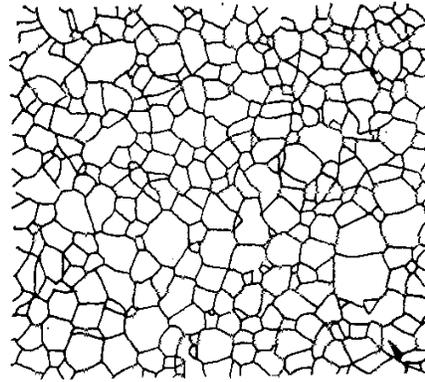
Orice produs metalic se obține, ca regula generală, prin solidificarea unei topituri. La trecerea din starea lichidă în starea solidă, procesul aranjării ordonate a atomilor începe în diferite puncte ale topitunii, care se răcește în jurul unor germeni (centri) de cristalizare (fig.2.7.a). Fiecare formație solidă va prezenta o aranjare ordonată a atomilor, conform rețelei spațiale specifice metalului respectiv, dar orientarea rețelelor diverselor formații va fi întâmplătoare (fig.2.7.b).



**Fig. 2.7** Formarea structurii policristaline



**Fig. 2.8** Scheletul unui policristal dendritic



**Fig. 2.9** Structura metalică alcătuită din graunți poliedrici

Fiecare formație cristalină crește în jurul germenului, până când cristalele încep să se incomodeze reciproc în creștere (fig.2.7.c). În continuare creșterea se produce pe direcțiile libere până la consumarea ultimelor cantități de metal lichid. Se vor obține în final cristale de formă exterioară neregulată, poliedrice (fig. 2.7.d) având mărimea de ordinul zecimilor sau sutimilor de milimetri.

Uneori cristalele pot fi obținute și la dimensiuni mai mari, astfel încât pot fi ușor observate cu ochiul liber într-o zonă de rupere a metalului. Aceste cristale de formă neregulată și de mărimi diferite se numesc grăunți cristalini sau cristalite. Rezulta că structura unui metal nu este alcătuită dintr-un singur cristal de dimensiuni mari (monocristal), ci dintr-un număr mare de cristale, fapt pentru care ea se numește structură policristalina.

Cristalele metalice (de metal pur sau soluție solidă) sunt cristale alotriomorfe ale căror formă exterioară nu prezintă caractere geometrice definite, corelabile cu structura aranjamentului ordonat din rețeaua cristalină. În forma lor de utilizare metalele și aliajele sunt materiale policristaline, adică agregate compacte de cristale microscopice în contact. Aceste policristale au forme oarecare, impuse de constrângerile exterioare care au loc în cursul solidificării sau în procesele de prelucrare la cald (deformare plastică, tratamente termice, etc.). Forma obișnuită a cristalelor materialului metalic policristalin este **dendrita**, în

materialele turnate (fig.2.8.) și forma de poliedre neregulate în materialele deformate la cald (fig.2.9.).

Forma dendritică sau arborescentă a cristalelor metalice solidificate din topitură este o consecință a caracterului nedirecționat al legăturii interatomice de tip metalic. Forma dendritică a cristalelor metalice rezultată la solidificare se transformă în procesul de deformare plastică la cald sau la reîncălzire (recoacere), în poliedre neregulate așa cum se prezintă în fig.2.9.

Pentru a-și micșora energia superficială un material policristalin tinde să -și reducă aria limitei de grăunte, lucru posibil când metalul este menținut la temperatură ridicată, prin deplasări ale atomilor din rețeaua cristalină prin procese de difuzie. Tendința de reducere a ariei limitei de grăunte determină o serie de caracteristici ale structuri metalelor cum ar fi: globulizarea, creșterea grăunților la recoacere, schimbarea formei dendritice în forme poliedrice, etc.

## **2.5.2 Structura de solidificare a materialelor metalice**

Structura de solidificare prezintă importanță practică pentru trei categorii de aplicații tehnice ale procesului de cristalizare:

- producerea lingourilor metalice destinate prelucrării prin deformare plastică;
- producerea pieselor turnate metalice;
- producerea de piese metalice prin alte procedee ca: sudare, lipire, sinterizare, topire zonală, etc.

Procesul de solidificare exercită o influență decisivă asupra structurii și calității materialului metalic turnat, prin aspectele fizice prezentate în continuare.

### *2.5.2.1 Mecanismul solidificării*

Formarea cristalelor la solidificare este rezultatul a doua procese elementare :

- a) formarea în topitură a germenilor de cristalizare;
- b) creșterea germenilor formați.

Deoarece mersul solidificării este determinat de vitezele cu care se desfășoară nașterea germenilor și creșterea lor, parametrii de bază ai

cristalizării sunt : viteza de apariție a germeilor cristalini numită și viteza de germinare și viteza de creștere a acestor germeni.

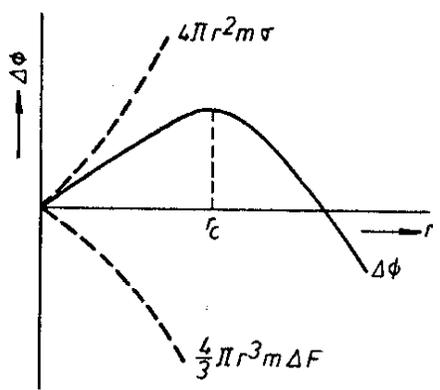
Procesul de germinare poate avea loc în condiții de topitură omogenă (metal pur) și eterogenă (în prezența unor incluziuni preexistente în topitura). Formarea germeilor prin germinare omogenă presupune existența unei subrăcirii  $\Delta T$  a topiturii sub temperatură de solidificare  $T_s$ . Când topitura este subrăcită sub  $T_s$ , în diverse puncte ale lichidului apar simultan germeni de cristalizare. Stabilitatea unui germene cristalin este determinată de doi factori:

- modificarea energiei libere  $F$  la tranziția lichid-solid;
- apariția unei energii superficiale în suprafața de separare interfațială dintre germene și topitura. Luând în considerare ambii factori la formarea din topitură a unui embrion sferic de rază  $r$ , energia liberă a sistemului se modifică cu  $\Delta F$ :

$$\Delta F = -\frac{4}{3}\pi r^3 \Delta F_v + 4\pi r^2 \sigma, \text{ unde:}$$

$\Delta F_v$ -reprezintă modificarea energiei libere pe unitatea de volum la cristalizare;

$\sigma$  - energia superficială la formarea unității de suprafață.



**Fig.2.10** Variația energiei libere la formarea germeilor de faza nouă

Reprezentarea grafică a ecuației de mai sus este dată în figura 2.10. de unde rezulta că sunt stabile și vor crește numai particulele de fază solidă pentru care  $r \geq r_c$  deoarece creșterea acestor particule este însoțită de micșorarea energiei libere

Raza critică rezulta din prima derivată a relației de mai sus este :  $r_c = 2\sigma / \Delta F_v$

Rezulta astfel că o creștere a razei critice la germinare este însoțită de micșorarea energiei libere specifice și de creșterea tensiunii superficiale  $\sigma$ . Dar

în procesul de cristalizare sunt necesare structuri cu granulație fină pentru a obține proprietăți superioare în metalul solidificat, și deci trebuie micșorată tensiunea superficială, lucru ce se poate realiza prin introducerea în topitură a unor impurități solubile în cantități mici (de ordinul zecimilor sau sutimilor de procente).

Aceste elemente fiind superficial active se concentrează prin adsorbție pe suprafețele de separare dintre faza solidă și lichidă, micșorând tensiunea superficială pe de o parte și constituind însăși ele germeni de cristalizare, pe de alta parte.

O astfel de germinare se numește eterogenă când germenii cristalini se formează pe suprafețe preexistente în topitura. Cantitatea de particule insolubile active în procesul de germinare eterogenă poate fi crescută prin introducerea unor adaosuri insolubile sau care formează cu componenții topiturii compuși greu fuzibili. Asemenea substanțe se numesc modificatori și permit reglarea procesului de cristalizare și finisarea grăunților din piesele turnate.

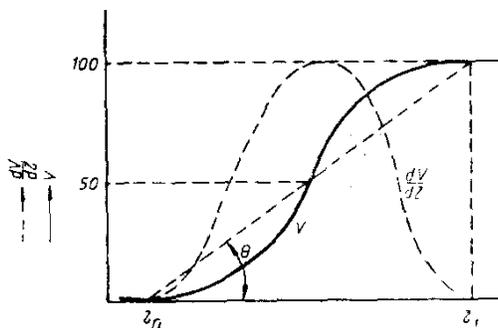
Creșterea germenilor cristalini se produce ca rezultat al trecerii atomilor din lichidul subrăcit în nucleele cristaline produse la germinare. Creșterea începe mai întâi prin formarea în topitură a unor mici grupări de atomi de grosime monoatomică, numite germeni bidimensionali, stabile din punct de vedere termodinamic. Creșterea cristalelor continuă prin formarea de noi germeni bidimensionali și dezvoltarea lor în structuri atomice.

Formarea germenilor bidimensionali necesită subrăcirii relativ mari, în multe cazuri însă creșterea cristalelor se face la subrăcirii mici, în condiții în care germenii bidimensionali nu se pot forma. Acest mecanism, mai convenabil din punct de vedere energetic, se realizează prin intermediul dislocațiilor elicoidale care se formează în trepte pe suprafața cristalului inițial.

#### *2.5.2.2 Cinetica procesului de solidificare*

Mersul solidificării este determinat de viteza de germinare  $n$  și de capacitatea de creștere a germenilor  $c$ . Experimental și teoretic s-a demonstrat că volumul  $v$  al materialului solidificat variază cu timpul după o curbă reprezentată cu linie continuă în fig.2.11.

Mărimea vitezei de solidificare  $dv/dt$  este determinată de numărul efectiv de atomi care trec în unitatea de timp în fază solidă. Viteza de solidificare atinge valoarea maximă când topitura s-a solidificat 50%.



**Fig. 2.11** Variația volumului de material solidificat  $V$  și a vitezei de solidificare  $dv/d\tau$  cu timpul  $\tau$ .

Din curba de variație a vitezei de solidificare și a volumului de material solidificat se constată că procesul nu începe imediat ci după trecerea unui timp  $\tau_0$  numit perioada de incubare, durata transformării fiind  $\tau_1 - \tau_0$ .

Mărimea cristalelor care se formează la solidificare depinde de raportul  $n/c$ ; cu cât viteza de germinare  $n$  este mai mare și viteza de creștere  $c$  este mai mică, cu atât vor fi mai mici grăunți

care se obțin, deci cu atât va fi mai mare numărul lor. Numărul de grăunți  $N$  în unitatea de volum este egal cu:

$$N = a \left( \frac{n}{c} \right)^{3/4}; \quad a - \text{constantă adimensională.}$$

O metodă frecvent folosită pentru obținerea unor grăunți fini constă în creșterea vitezei de răcire care conduce la creșterea vitezei de germinare. Obținerea unor grăunți mici se poate realiza, așa cum s-a mai arătat, prin utilizarea modificatorilor, adică a unei substanțe introduse în topitura care acționează ca drept catalizator ai germinării.

### 2.5.2.3 Forma cristalelor obținute la solidificare

Cristalele care cresc liber își dezvoltă liber formele exterioare, caracterizate prin cea mai mică energie superficială dată de relația care satisface starea de echilibru a cristalelor:

$$\Sigma \sigma_i S_i = \text{minim},$$

unde :

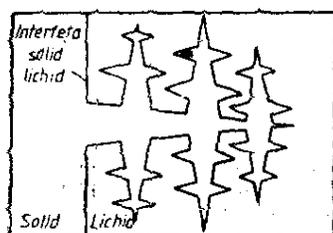
$\sigma_i$  - tensiunea superficială a feței cristalului

$S_i$  - suprafața feței cristaline.

Relația de mai sus este cunoscută sub numele de legea Curie - Wolff și arată că viteza de creștere a unui cristal este anizotropa, cristalul crescând cu cea mai mare viteză de-a lungul direcției perpendiculare pe fața cu cea mai mare tensiune superficială (planul cu cea mai mică densitate în atomi).

Solidificarea se produce de regulă în afara condițiilor de echilibru, când interfața lichid-solid nu este perfect netedă ci conține o serie de denivelări care se formează ca urmare a modului de creștere a fazei solide. Într-o astfel de interfață vârful denivelării se află într-un lichid subrăcit mai puternic decât masa de lichid din vecinătatea interfeței. Vârful denivelării crește cu o viteză mult mai mare decât deplasarea interfeței în condiții de subrăcire. Se dezvoltă în acest fel pe interfața solid-lichid ramuri cristaline foarte lungi numite axe principale .

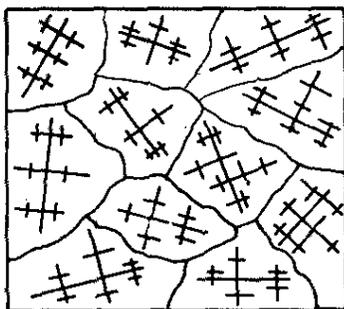
Acest proces se produce și la interfețele dintre axele principale și topitura; ca urmare denivelările de pe axa principală-topitură vor crește foarte repede formând o alta familie de axe numite secundare. În mod asemănător din axele secundare se vor dezvolta axe terțiare și așa mai departe. Se formează astfel un schelet arborescent numit **dendrită** (fig.2.12).



**Fig. 2.12** Creșterea dendritică

Creșterea unei dendrite are loc până la întâlnirea ei cu dendritele vecine, moment în care creșterea axelor primare se oprește, solidificarea continuă prin formarea ramificațiilor de ordin superior până când tot spațiul dintre ramificații se umple cu metal solid. Ca urmare aspectul dendritic dispare și întreaga masa solidificată este formată dintr-un conglomerat de grăunți cristalini poliedrici, fiecare dendrita transformându-se într-un grăunte cristalin (fig.2.13).

Grăunții cristalini variază ca forma, mărime și orientare; fețele lor nu sunt fețe cristalite regulate deoarece fiecare grăunte este împiedicat



**Fig. 2.13** Structura poliedrică a unui metal al cărui graunți au crescut prin mecanismul dendritic

în creșterea sa de grăunții vecini. În structura grăunților se pot forma și pune în evidență dendrite libere datorita contracției de volum a metalului la solidificare.

#### 2.5.2.4 Microstructura și macrostructura metalelor turnate

Structura de solidificare este determinată de compoziția chimică a topiturii și de viteza de solidificare. Microstructura se referă la forma și mărimea grăunților și modelul de asociere a fazelor constitutive. Macrostructura se caracterizează prin variația caracteristicilor microstructurale în volumul materialului.

Tipul obișnuit de macrostructură (fig. 2.14) cuprinde trei zone distincte:

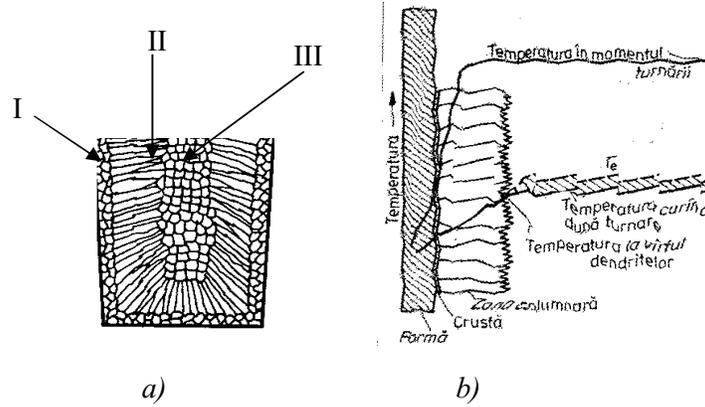
I – crusta sau zona exterioară a metalului solidificat cu cristale echiaxe mici;

II – zona cristalelor columnare;

III – zona centrală cu cristale echiaxe mari.

Crusta sau zona exterioară se formează prin germinare eterogenă pe peretele formei de turnare, așa cum se poate constata și din fig. 2.14.

Cristalizarea la grade mari de subrăcire a topiturii, așa cum se produce la contactul lichidului cu peretele formei, produce o viteză mare de germinare a cristalelor din topitura, ceea ce asigură în zona creșterii o granulație foarte fină.



**Fig.2.14** Formarea zonelor cristaline la solidificarea metalului, în corelație cu regimul termic

- a) formarea macrostructurii la solidificarea metalului lichid (I-zona cristalelor echiaxe; II-zona cristalelor columnare; III- zona centrală cu cristale echiaxe mari) b) formarea zonelor cristaline în funcție de regimul tehnic de răcire

Cristalele dendritice din aceasta zonă au orientare cristalină întâmplătoare fiind provenite dintr-un mare număr de germeni diferiți.

În zona II, dintr-un număr de grăunți cu orientare întâmplătoare prezenți în crusta, își continua creșterea doar un număr redus care are axul dendritei în direcția fluxului termic, deci pe direcția perpendiculară peretelui formeii. Datorita micșorării gradului de subrăcire a topiturii din zona II, viteza de creștere a acestor cristale se mărește și dendritele se dezvoltă rapid în direcția axului lor principal, căpătând o formă columnară, care dă materialului solidificat o pronunțată anizotropie a proprietăților, aceasta fiind utilă în anumite aplicații speciale.

Zona III se formează printr-o nouă germinare în lichidul care are grad mic de subrăcire în zona centrală a lingoului; dezvoltarea cristalelor din zona centrală oprește creșterea cristalelor columnare. Gradientul termic fiind foarte mic, dezvoltarea cristalelor se face relativ uniform în toate direcțiile, rezultând grăunți echiacși. În zona centrală subrăcirea necesară pentru germinare este de natură constituțională, produsă de impuritățile acumulate în aceasta zonă și de fragmentele de dendrite rupte din ramurile cristalelor datorita curenților de convecție din lichid.

Întinderea relativă a zonei columnare și a zonei centrale depinde de caracteristicile aliajului și de regimul de răcire. Lungimea dendritelor este determinată de intervalul de solidificare a aliajului:  $T_s = (T_{\text{lichidus}} - T_{\text{solidus}})$  și de gradientul termic mediu  $G_m$  în zona bifazică constituită din dendrite în creștere și lichidul interdendritic.

$$L = \frac{T_{\text{lichidus}} - T_{\text{solidus}}}{G_m}$$

Există și alți factori legați de condițiile de turnare care acționează în sensul lărgirii zonei cristalelor echiaxe și anume:

- supraîncălzirea mică a topiturii;
- turnarea în forme de amestec în locul cohilelor;
- amestecarea topiturii prin vibrații mecanice sau ultrasonice cu fragmentarea dendritelor și disiparea căldurii în masa de metal.

În majoritatea cazurilor se urmărește obținerea unei granulații fine în metalul turnat, lucru care se realizează practic prin turnarea în cohile, care asigură un grad mare de subrăcire și prin introducerea de modificatori în topitură.

#### 2.5.2.5 Tensiunile reziduale

Tensiunile reziduale sunt prezente în piesele turnate datorită diferențelor de masivitate a secțiunii lor. Pe parcursul solidificării porțiunile cu secțiune mare din piesă se află încă în stare lichidă, în timp ce porțiunile cu secțiune subțire sunt solidificate și răcite. Când se solidifică și porțiunile masive contracția lor solicită la întindere sau comprimare porțiunile solidificate anterior.

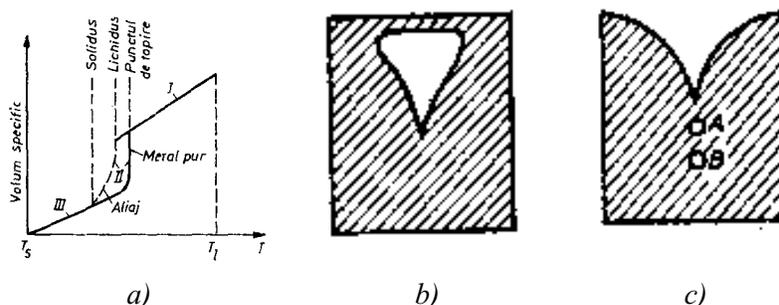
Porțiunile subțiri ale piesei aflate la temperatură mai scăzută nu se pot deforma plastic și acțiunea provocată de contracția porțiunilor groase se menține sub forma de tensiuni interne sau tensiuni reziduale în material. Când aceste tensiuni sunt mari ele pot provoca ruperea piesei la joncțiunea între două porțiuni de secțiune diferită.

#### 2.5.2.6 Porozitatea

Porozitatea este un aspect fizic important al micro și macrostructurii materialelor metalice turnate determinată de prezența discontinuităților sau golurilor. Asemenea defecte pot să apară ca efect al micșorării de volum care însoțește solidificarea, sau ca efect al

degajării gazelor dizolvate în topitură ori ca efect combinat al ambelor cauze.

Toate metalele cu structură cristalină compactă (CVC, CFC și HC) se contractă la solidificare. Con tracția totală la turnare este egală cu diferența de volum între lichidul la temperatura de turnare ( $T_1$ ) și materialul solidificat la temperatura camerei ( $T_s$ ).



**Fig.2.15** Componentele contracției la turnare a metalelor și aliajelor cu formarea retasurii:

a) tipuri de contracție, I - contracția la răcirea topiturii, II - contracția la solidificare, III - contracția la răcirea materialului solidificat; b) formarea cavității de retasură închisă; c) formarea cavității de retasură dispersată

Con tracția totală (fig. 2.15) cuprinde contracția lichidului până la temperatura de început de solidificare (I), contracția în intervalul de solidificare (II) și contracția solidului de la temperatura de sfârșit de solidificare (III) până la temperatura ambiantă.

Cea mai mare parte a contracției de turnare apare sub forma cavității de retasură. Apariția și formarea cavității de retasură este determinată de caracterul concav al frontului de cristalizare izoterm. La rândul sau concavitatea este determinată de cantitățile relative de căldură eliminate în direcția verticala, respectiv în direcțiile orizontale (fig. 2.15.a). Dacă solidificarea se produce nu numai la baza și la pereții formei ci și la suprafața superioară liberă a topiturii se formează o retasură închisă (fig.2.15.b). Lichidul din zonele de solidificare rămâne izolat de restul masei de lichid și apar cavități închise sub formă de porozități (fig.2.15.c). Rezulta concluzia importantă că orice porțiune de topitură căreia i se întrerupe alimentarea cu lichid în timpul solidificării,

formează o cavitate închisă (o porozitate) în momentul în care se solidifică.

Dificultățile de alimentare cu lichid a canalelor interdendritice conduc la apariția unor goluri de contracție de dimensiuni microscopice care constituie microporozitatea. Dimensiunile tipice ale porilor sunt între 5 și 10  $\mu\text{m}$  în zona cristalelor columnare și de aproximativ 25  $\mu\text{m}$  în zona cristalelor echiaxe.

Gazele care se degajă la solidificare formează sufluri în materialul turnat. Originea degajării de gaze de la solidificare o reprezintă fie anumite reacții chimice în topitura metalică, fie scăderea drastică a solubilității gazelor în metalul solid. Gazele reiectate din topitură se acumulează în lichidul din fața frontului de solidificare până ce ating o concentrație suficientă pentru a provoca germinarea de bule. Comportarea ulterioară a bulelor depinde de viteza de deplasare a frontului de cristalizare, astfel:

- dacă frontul de solidificare se deplasează rapid bulele de gaz sunt închise în materialul solid sub formă de sufluri sferice;
- dacă frontul de cristalizare se deplasează mai lent în același timp cu creșterea bulelor, prin difuzia gazelor din topitura, bulele dau naștere la sufluri cilindrice cu axul perpendicular pe frontul de solidificare;
- dacă viteza de deplasare a frontului de cristalizare este mai mică decât viteza de difuzie a gazelor din topitură, bulele de gaz cresc suficient pentru a se desprinde și a se ridica la suprafața liberă a topiturii unde se elimină în atmosferă.

Microporozitatea poate fi redusă prin turnare sub presiune sau prin degazare în vid, ultimul procedeu este frecvent utilizat la turnarea metalului lichid în lingouri sau piese.

În structura pieselor turnate se găsesc anumite cantități de incluziuni nemetalice sub formă de particule de oxizi, sulfuri, silicați, etc. Proprietățile de utilizare a materialelor metalice sunt afectate negativ de prezența incluziunilor, care constituie întreruperi în continuitatea masei metalice. Incluziunile pot fi de origine exogenă (resturi de materiale refractate, particule de zgura) sau de origine endogenă (ca urmare a reacțiilor chimice rezultate din procesul de elaborare: oxizi, sulfuri, etc.).

În procesul de solidificare se produc neuniformități în distribuția elementelor chimice numite segregatii. La interfața solid - lichid de formă dendritică elementele de aliere sau impuritățile cu coeficient de distribuție subunitar sunt reiectate în lichid. Transportul de masă

longitudinal este de lungă distanță, care dă naștere macrosegregației în direcția de avans a frontului.

Transportul de masă lateral este un transport de scurtă distanță, care dă naștere unei microsegregații la nivel de cristal. În tabelul 2.4. este prezentat gradul de segregare a unor elemente în oțeluri aliate.

**Tabelul 2.4** *Segregația elementelor de aliere în oțel*

<b>Material</b>	<b>Distanța de la peretele lingotierei, în mm</b>	<b>Gradul de segregare, (GS)</b>
Ni în oțelul 40 Mo CN 15	43 -147	1,6 –1,9
Ni în aliajul FeNi 10	13-102	1,32 –1,38
Cr în oțel de rulmenți	13 -127	3,8 –4,2

#### *2.5.2.7 Influența structurii de solidificare asupra proprietăților mecanice a materialelor metalice*

Structura de solidificare sau structura primară influențează proprietățile de utilizare a materialelor metalice indiferent de prelucrările ulterioare. Metalul turnat poate fi utilizat în următoarele stări:

- în stare brut turnată;
- tratat termic după turnare;
- deformat plastic după turnare;
- deformat și tratat termic.

Principalii parametri ai structurii primare care influențează proprietățile mecanice ale materialelor metalice sunt: porozitatea, distanța interdendritică, prezența fazelor secundare, mărimea de găurite.

- Porozitatea influențează negativ proprietățile mecanice pe două căi: porii acționează ca niște concentratori de tensiuni, precum și prin reducerea secțiunii efective a piesei metalice. Influența porozității este maximă în cazul pieselor turnate utilizate ca atare. Această influență se reduce prin efectuarea unei deformări plastice, când porii se sudează parțial sau total.

Micșorarea distanței între ramurile dendritelor mărește ductilitatea și rezistență la rupere la tracțiune, efectul fiind datorat unei omogenizări mai bune pe seama reducerii microsegregațiilor.

- Prezența fazelor secundare în aliaje (compuși intermetalici și soluții solide secundare) măresc susceptibilitatea la tratamente termice și contribuie la îmbunătățirea tuturor proprietăților mecanice.

- Mărimea grăuntelui cristalin influențează rezistența mecanică a metalelor, în sensul că aceasta crește cu gradul de finisare a grăunților conform relației:

$$\sigma = \sigma_0 + \frac{K}{\sqrt{d}}$$

unde:

d – diametrul mediu al grăunților;

$\sigma$ - limita de curgere;

$\sigma_0$  și K – constante de material.

## 2.6 IMPERFEȚIUNILE REȚELEI CRISTALINE

Un material metalic în stare de lingou, semifabricat sau piesă conține în volumul sau numeroase abateri de la ordinea perfectă a atomilor în rețeaua cristalină. Aceste abateri de la aranjamentul ordonat al atomilor constituie imperfecțiuni sau defecte care provoacă modificări esențiale ale unor proprietăți ale metalului. Astfel se estimează că rezistența la rupere a unui monocristal metalic ideal este de 100 până la 1000 de ori mai mare decât în materialul real.

Ca proporție, în volumul materialului cristalin, imperfecțiunile de rețea reprezintă o mică fracțiune. De exemplu, chiar în metalele puternic deformate proporția atomilor aflați în afara pozițiilor de echilibru este mai mică de 1 la 1000, deci predominant rămâne aranjamentul ordonat care caracterizează rețeaua cristalină. Cu toate acestea, influența exercitată de imperfecțiunile de rețea asupra unor proprietăți importante, cum sunt proprietățile mecanice de rezistență și de plasticitate ale metalelor, este considerabilă. Ca urmare, proprietățile metalelor și aliajelor pot fi împărțite în două categorii:

- proprietăți independente sau puțin dependente de structura de fond determinată de natura metalului sau aliajului; nefiind afectate de prezența și cantitatea imperfecțiunilor de rețea. Printre acestea se numără: câteva proprietăți mecanice (constante elastice, densitatea), termice (temperatura de topire, căldura specifică, conductibilitatea termică, dilatarea), electrice și optice.

- proprietăți dependente de structură, care își schimbă valoarea în limite largi în funcție de natura și cantitatea imperfecțiunilor de rețea introduse în diversele faze ale procesului de prelucrare. Proprietățile sensibile la structură includ proprietăți mecanice de rezistență și plasticitate, ca și unele proprietăți magnetice și electrice.

De remarcat este faptul că proprietățile care stau la baza utilizării materialelor metalice sunt proprietățile mecanice sensibile la structură.

Pe lângă imperfecțiuni, rețeaua cristalină poate prezenta și distorsiuni elastice sau tensiuni interne. Din aceasta cauză parametrii rețelei se abat în zonele tensionate de la valorile ideale cu diferențe în plus sau în minus cu valori de cca. 1%. Printre proprietățile metalelor și aliajelor puternic afectate de prezența tensiunilor interne se numără rezistivitatea electrică și susceptibilitatea la coroziune.

Defectele rețelelor cristaline pot fi din punct de vedere geometric: punctiforme, liniare și de suprafață.

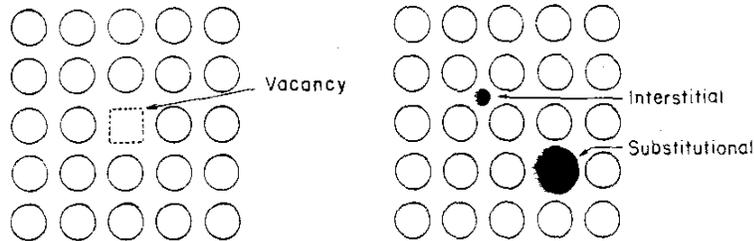
### **2.6.1 Defecte punctiforme**

Acest tip de defecte apare în celula cristalină sub trei forme, așa cum se prezintă schematic în fig. 2.16:

- vacanțe sau poziții neocupate în nodurile rețelei;
- atomi interstițiali străni pătrunși printre atomii ordonați ai rețelei;
- atomi de substituție străni care înlocuiesc atomii proprii din nodurile rețelei cristaline.

Vacanțele pot fi create prin răcirea rapidă a metalului din starea lichidă, în timpul deformării plastice și prin expunere la sarcini ciclice a materialului metalic. Existența vacanțelor în cristale face posibilă autodifuzia atomilor la temperaturi joase. De asemenea difuzia atomilor în stare solidă ar fi imposibilă fără prezența în rețea a vacanțelor.

Atomii de substituție cât și cei de interstiție pot provoca deranjamente ale rețelei cristaline, manifestate prin deformarea geometrică a acestora și creșterea gradului de compactitate al rețelei.

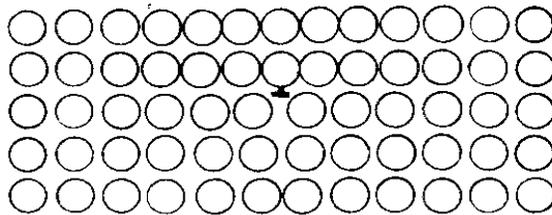


**Fig. 2.16** Tipuri de defecte punctiforme

### 2.6.2 Defecte liniare

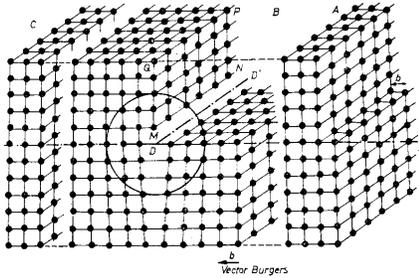
Defectele liniare constau din anomalii de dispunere a unor plane cristaline, ele sunt denumite dislocații. Se disting două tipuri mai importante de dislocații: dislocația pană și dislocația elicoidală.

Dislocația pană constă dintr-un șir de atomi, fiecare atom al șirului având un număr de vecini deficitar (un vecin în minus) față de numărul normal din structura cristalină perfectă. O asemenea dislocație este indicată în fig. 2.17 prin simbolul  $\perp$ ; linia de dislocație fiind perpendiculară pe planul figurii.

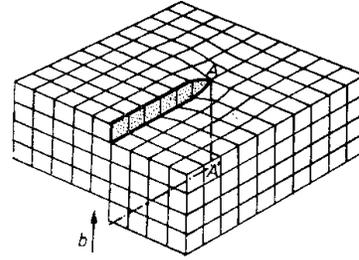


**Fig 2.17** Secțiune într-o rețea cubică simplă care conține o dislocație pană  $\perp$ .

Dislocația pană poate fi considerată drept limita a unui semiplan atomic suplimentar existent în porțiunea superioară a cristalului. În fig. 2.18 linia de dislocație MN prezentată în perspectivă într-un cristal, indică prezența șirului atomic cu număr incorect de vecini, care se extinde într-o regiune cilindrică cu axa DD' și raza de 3 – 4 diametre atomice.



**Fig. 2.18** Secțiune într-o rețea cubică simplă care conține o dislocație pană



**Fig. 2.19** Reprezentarea unui cristal care conține o dislocație elicoidală AA'

Zona dislocației este o regiune de dezordine atomică, în care sferile atomice se află în stare de compresie (în partea superioară a planului xy) și în stare de dilatare sau întindere (în porțiunea de sub planul xy al dislocației).

Vectorul de alunecare  $\vec{b}$  numit vector Burgers este conținut în planul de alunecare xy care este în acest caz perpendicular pe linia de dislocație, aspect ce caracterizează dislocația tip pană.

Dislocația elicoidală (fig.2.19) rezultă printr-o forfecare a cristalului în plan vertical, linia de dislocație AA' delimitează zona planului de forfecare, în care s-a produs deja alunecarea față de zona nedeformată a cristalului.

Deplasarea măsurată prin vectorul Burgers  $\vec{b}$ , este în acest caz paralelă cu linia de dislocație. Planele cristaline, care înaintea forfecării erau horizontale, au formă unei suprafețe elicoidale care se înfășoară în jurul liniei de dislocație AA'.

Se remarcă faptul că o dislocație elicoidală fiind paralelă cu vectorul Burgers este de regulă rectilinie. Dislocația pană fiind perpendiculară pe vectorul Burgers poate lua o alta direcție în planul normal la acest vector.

În cristalele reale dislocațiile sunt mixte, fiecare segment al dislocației având o componentă tip pană și o componentă de tip elicoidal. Conturul unei dislocații mixte are o formă spațială complexă, acesta este tipul cel mai general de dislocații.

O linie de dislocație nu se poate opri decât la intersecția cu suprafața limitei de grăunte, cu suprafața liberă a cristalului sau la intersecția cu o alta dislocație sau la o întâlnire cu un alt atom străin.

Într-un cristal nedeformat liniile de dislocație sunt legate între ele în puncte numite noduri de dislocație, alcătuiind o rețea tridimensională numita rețea Frank. Lungimea medie a unui segment de dislocație din rețeaua Frank este cuprinsă între  $10^{-2}$ – $10^{-4}$  cm.

Densitatea dislocațiilor, exprimate ca lungime totală a dislocațiilor din unitatea de volum a materialului sau ca număr de dislocații ce intersectează unitatea de suprafață, variază între  $10^5$ - $10^6/\text{cm}^2$  în metalele recoapte. O altă exprimare mai sugestivă arată că densitatea dislocațiilor într-un metal recopt este de  $1\text{km}/\text{cm}^3$  și atinge în metalele deformat la rece valoarea de  $10^7\text{km}/\text{cm}^3$ . Se admite că dislocațiile se formează la solidificarea metalului pe baza dispariției excesului de vacanțe existent în lichid. Dislocațiile se multiplică mai ales prin deformare plastică, fenomenul fiind însoțit de o mărire a energiei libere. Energia acumulată într-o dislocație este proporțională cu lungimea ei. Aceasta energie acumulată în unitatea de lungime – numita și tensiune liniară a dislocației este aproximativ egală cu  $G\vec{b}^2$  ( $G$  - modulul de elasticitate transversal al materialului,  $\vec{b}$  este vectorul Burgers al dislocației), ceea ce conduce la o valoare de cca. 3 eV pe lungimea de dislocație, cuprinsă între două plane cristaline.

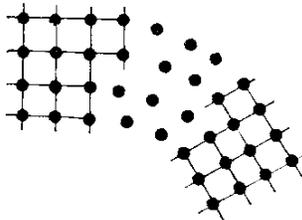
Viteza de deplasare a dislocațiilor în cursul deformării plastice a metalelor este de ordinul 0,1 mm/secundă . În deplasarea lor, dislocațiile pot juca rol de surse de vacanțe cât și rol de zone de anihilare a vacanțelor, contribuind la stabilirea echilibrului termic al vacanțelor.

### 2.6.3 Defecte de suprafață

Principalele defecte de suprafață în metale sunt: limitele de grăunte, limitele de subgrăunte, structura de blocuri mozaic și defectele de împachetare.

- Limitele de grăunte reprezintă suprafețele de separare între grăunții cristalini din metal. Tranziția de la un grăunte la altul se face printr-o zonă cu grosime de câteva diametre atomice, numită limită de grăunte. În aceasta zonă aranjamentul atomic nu corespunde cu cel al cristalelor vecine, ci este un aranjament de tranziție (fig.2.20), cu un grad pronunțat de dezordine, în care este prezentă o rețea complicată de dislocații și vacanțe.

Limitele de grăunte au o reactivitate chimică sporită din cauza concentrării de defecte de rețea și de impurități. Aceasta poate fi



**Fig.2.20** *Structura  
limitei de grăunte*

observată prin microscopie optică pe o proba atacată cu un reactiv chimic corespunzător.

Energia superficială a limitei de grăunte este superioară celei corespunzătoare altor defecte; de exemplu în cupru ea are valoarea de  $500 \text{ ergi/cm}^2$ . Datorită surplusului de energie și a concentrației sporite de atomi strănii, limitele de grăunte constituie sediul de inițiere a

transformărilor în stare solidă din metale.

- Suprafețele interfazice reprezintă limitele de separare între grăunții din faze diferite. Structura acestor suprafețe este mai complexă decât a limitei de grăunți dintr-un material monofazic, pentru că interfața reprezintă o tranziție între grăunți cu rețea cristalină diferită. Există două tipuri de interfețe:

a) interfețe necoerente, la care nu există nici o continuitate între rețelele cristaline ale celor două faze și care nu se deplasează ușor în cazul deformării plastice;

b) interfețe coerente la care fazele vecine sunt înrudite ca structură cristalină, ceea ce permite ca anumite plane cristaline, cu aranjamentul atomic comun ambelor rețele, să servească drept interfață continuă între fazele vecine.

- Limitele de subgrăunte sunt limite între grăunții a căror diferențe de orientare cristalografică este foarte mică, așa cum este cazul dislocației tip pană.

Subgrăunții apar de obicei în cursul creșterii cristalelor. Poligonizarea, care se produce la recoacerea de temperatură joasă a metalelor deformate plastic, constă în distribuirea dislocațiilor și gruparea lor în pereți de tip limită de subgrăunte, ca urmare grăuntele se divizează în mai mulți subgrăunți ușor deorientați între ei.

- Structura de blocuri mozaic

Regularitatea rețelei cristaline nu se menține în tot volumul unui grăunte cristalin. Grăuntele se compune din juxtapunerea unei multitudini de mici blocuri cu structură cristalină perfectă având dimensiuni de cca. 1000 ori mai mari decât celula elementară.

- Defectele de împachetare marchează planul de separare între două porțiuni cristaline identice între care s-a produs o alterare a succesiunii normale a structurii atomice compacte. Aceste defecte apar

în cristalele cu rețea de maximă compactitate (HC și CFC) în cursul cristalizării la viteze de solidificare suficient de mari, așa cum se întâmplă în practică. În cursul deformării plastice se produc defecte de împachetare delimitate de dislocații parțiale. Energia superficială a defectelor de împachetare este mică, cca  $10 \text{ erg/cm}^2$  la cupru și de  $100 - 200 \text{ erg/cm}^2$  la aluminiu.

- Limitele de maclă reprezintă limita de separare între cristal și maclă și consta dintr-un strat monoatomic, care aparține în comun cristalelor și maclei, aceasta limita poate fi considerată ca o interfață coerentă într-un material monofazic. Macla reprezintă o porțiune dintr-un cristal cu alta orientare cristalină decât restul cristalului. O caracterizare rezumativă a imperfecțiunilor din cristalele reale este prezentată în tabelul 2.5.

**Tabelul 2.5** Imperfecțiuni în cristale

Tip	Denumire	Descriere
Defecte plane	Limita de grăunte	- Limita dintre doua cristale intr-un material policristali;
	Limita de subgrăunte	- Limita dintre doua porțiuni adiacente perfecte în același cristal care se deosebesc printr-o mică diferența de orientare;
	Defect de împachetare	- Limita dintre doua porțiuni de cristal care au succesiunea straturilor schimbată
Defecte liniare	Dislocație pană	- Șirul de atomi cu care se termină în interiorul cristalului un plan cristalin incomplet (semiplan);
	Dislocație elicoidală	- Șirul de atomi în jurul căruia un plan cristalin normal se desfășoară în formă de spirală .
Defecte punctiforme	Vacanță	- Atom absent intr-un punct al rețelei.
	Atom interstițial	- Atom suplimentar în poziție interstiți -ală ;
	Defect complex (defect Frenkel)	- Atom deplasat în poziție interstițială și vacanța asociată pe care o creează.

#### 2.6.4 Considerații practice privind imperfecțiunile rețelei cristaline

Dintre imperfecțiunile existente în rețelele cristaline metalice prezentate, cele mai importante influențe asupra comportării materialelor metalice o au dislocațiile, astfel:

- prezența unei dislocații într-un cristal provoacă deformarea elastică a rețelei cristaline în vecinătatea dislocației; rețeaua cu dislocații are o energie internă mai mare decât fără dislocații; metalele și aliajele aflate în apropierea stării de echilibru au densitatea dislocațiilor mai mică;
- dislocațiile se pot deplasa cu ușurința prin cristale producând deformarea plastică a acestora;
- în calea dislocațiilor în mișcare pot apărea obstacole care produc blocarea lor. Orice defect al rețelei cristaline sau neomogenitate constituie piedici în calea mișcării dislocațiilor ca: atomi străni, precipitatele microscopice, limitele grăunților. O consecință directă a blocării dislocațiilor o constituie micșorarea plasticității materialului (ecruisarea materialelor metalice).
- dislocațiile se pot multiplica; s-a dovedit experimental ca în procesul de deformare a metalelor densitatea dislocațiilor crește foarte mult. Astfel, în timp ce în metalele recoapte densitatea dislocațiilor este de cca.  $10^6 / \text{cm}^2$ , în metalele deformate plastic densitatea acestora crește până la  $10^{12} / \text{cm}^2$ .

## 2.7 STRUCTURI METALICE AMORFE

Aliajele amorfe numite și sticle metalice, constituie o categorie de materiale noi care îmbină proprietățile caracteristice metalelor (maleabilitate, conductibilitate electrică și termică), cu proprietățile caracteristice sticlelor (duritate și rezistență la coroziune ridicată).

Spre deosebire de materialele metalice obișnuite policristaline, sticlele metalice sunt materiale amorfe la fel ca și lichidele, cu o distribuție aproape întâmplătoare a atomilor. Deși ordinea de lungă distanță, specifică cristalinității, este absentă în sticlele metalice, o ordine la scurtă distanță de natură topologică și chimică este prezentă.

Absența cristalinității în aliajele metalice amorfe conduce la o asociere de proprietăți mecanice : ductilitate și duritate, neîntâlnite în materialele metalice cristaline. Astfel, aliajele fierului produse sub formă amorfă au rezistența de rupere la tracțiune de cca. 350 da  $\text{N}/\text{mm}^2$  și duritatea Vickers de aproximativ 1000 da  $\text{N}/\text{mm}^2$ ; depășind cele mai mari valori obținute în oțeluri. În pofida acestei durități extreme,

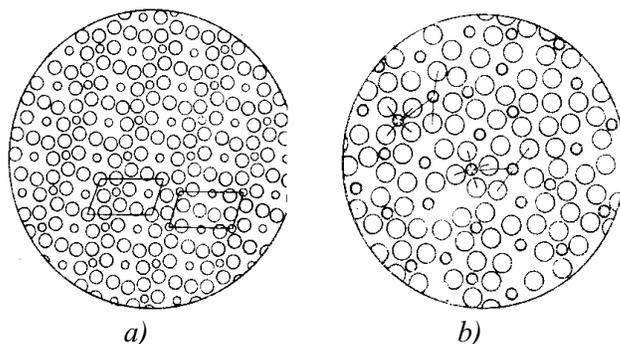
aliajele metalice amorfe sunt materiale tenace și nu fragile, ruperea lor fiind precedată de deformări plastice considerabile.

Structura omogenă a metalelor amorfe le conferă rezistență la coroziune comparabilă în unele cazuri cu a platinei și rezistență la oboseală neîntâlnită la aliajele cristaline.

Aliajele metalice amorfe reprezintă constituenți care nu posedă o structură cristalină cu ordine de lungă distanță. În acest sens termenul de amorf nu înseamnă o lipsă completă de structură, ci o structură caracterizată printr-un tip de ordine a particulelor constitutive manifestat numai la scurtă distanță (distanță considerată ca număr de raze atomice).

Ordinea de scurtă distanță este caracteristică tuturor formelor de agregate (lichide, solide amorfe, solide cristaline), cu excepția stării gazoase. Starea amorfă specifică materialelor metalice este caracterizată prin lipsă de cristalinitate sau de ordine la lungă distanță, așa încât cristalinitatea definește automat, prin contrast, și starea amorfă astfel: atomii într-un cristal sunt aranjați într-un model care se repetă în trei dimensiuni pe tot cuprinsul cristalului.

În figura 2.21. se indică modul cum este generată starea amorfă (sau starea lichidă), caracterizată prin prezența ordinii la scurtă distanță (2.21.b) în absența ordinii de lungă distanță specifică cristalelor (fig.2.21.a).



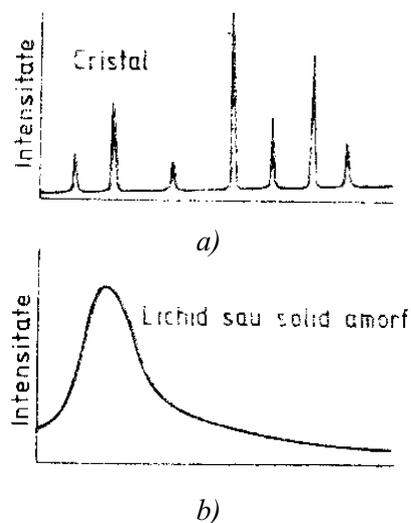
**Fig.2.21** Definierea stării cristaline și a stării amorfe pe o structură bidimensională

a) structura cristalină cu ordine la lungă distanță obținută prin translația celulei elementare pe distanțe egale cu parametrii rețelei;  
b) structura amorfă lipsită de ordine la lungă distanță obținută prin deplasări întâmplătoare ale celulei elementare.

Punerea în evidență a structurii amorphe în comparație cu structura cristalină se poate face prin difracție cu raze X sau prin microscopie electronică. Este cunoscut faptul că pe măsură ce dimensiunea cristalelor într-un material policristalin se micșorează, maximele de intensitate din imaginile de difracție (liniile de difracție), devin din ce în ce mai late, în final imaginea apropiindu-se de cea a unui solid amorf, așa cum rezultă din fig.2.22.

Problema de bază în ceea ce privește omogenitatea structurală a aliajelor amorphe este dacă aceste materiale conțin sau nu defecte punctiforme de tipul vacanțelor. Studii comparative efectuate prin metoda anihilării pozitronilor în aliajele cristaline și amorphe au arătat că defectele la scară atomică de tipul vacanțelor lipsesc în aliajele metalice amorphe, chiar și în cele deformate plastic, de unde se pot concretiza următoarele aspecte:

- în aliajele metalice amorphe nu sunt prezente defecte de tipul vacanțelor ;
- deformarea plastică nu introduce în aliajele amorphe defecte de tipul vacanțelor sau alte defecte localizate la scară atomică. Chiar dacă s-ar forma asemenea defecte, ele sunt extrem de instabile și se anihilează rapid.



**Fig.2.22** Imagini comparative de dispersie a radiațiilor x în funcție de tipul de ordine din structura materialului:

a) imagine de difracție în cristale (ordine la lungă distanță);

b) imagine de difracție în materiale amorphe (ordine de scurtă distanță - maxime de intensitate largi).

## 2.8 STRUCTURI METALICE POROASE

În tehnica actuală sunt utilizate în domenii foarte variate – inclusiv ca biomateriale – produse metalice poroase obținute prin metalurgia pulberilor ori ca materiale compozite. Produsele se obțin din pulberi metalice (amestecate uneori și cu pulberi nemetalice) prin procedee de presare și încălzire fără topire (sinterizare). Țesutul viu se ancorează și se dezvoltă în condiții mai favorabile pe suprafețe poroase decât pe cele lustruite și dense, motiv pentru care produsele metalice poroase sunt larg utilizate ca biomateriale.

### 2.8.1 Modul de împachetare al particulelor în materialele pulverulente

Modul de aranjare reciprocă în spațiu al particulelor dintr-o pulbere este numit mod de împachetare. Gradul de împachetare poate fi caracterizat cantitativ prin densitatea aparentă și mărimile conexe ca: volumul specific aparent, densitatea relativă, volumul relativ și porozitatea.

- Densitatea aparentă  $\rho_a$  este raportul între greutatea unei cantități de pulbere în stare vărsată și volumul ocupat (care include și porii):

$$\rho_a = \frac{G}{V}, \quad \text{g/cm}^3$$

- Volumul specific aparent  $V_a$  este volumul unității de masă al pulberii în stare vărsată și este egal cu inversul densității aparente:

$$V_a = \frac{1}{\rho_a}, \quad \text{cm}^3/\text{g}$$

- Densitatea relativă  $\rho_r$  este raportul între densitatea aparentă a pulberii și densitatea materialului compact, caracteristică numită și fracție de împachetare  $f$ :

$$\rho_r = f = \frac{\rho_a}{\rho}$$

- Volumul relativ  $V_r$  este inversul densității relative și exprimă de câte ori volumul ocupat de materialul pulverulent este mai mare decât volumul ocupat de aceeași cantitate de material compact:

$$V_r = \frac{1}{\rho_r} = \frac{\rho}{\rho_a}$$

- Porozitatea sau fracția de goluri  $V$  reprezintă raportul între volumul golurilor  $V_g$  și volumul aparent al pulberii  $V_a$  (care include atât volumul golurilor  $V_g$  cât și volumul particulelor de pulbere  $V_p$ ):

$$V = \frac{V_g}{V_a} \text{ sau } v = 1 - \rho_r$$

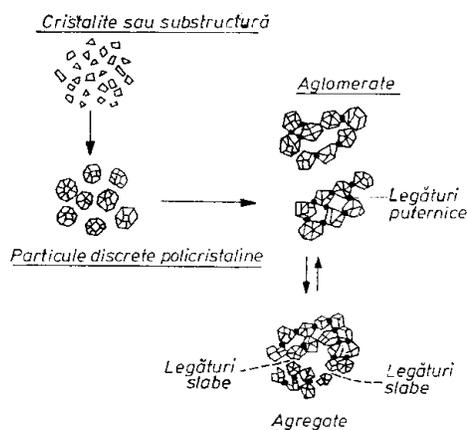
Toate mărimile prezentate, care caracterizează gradul de împachetare al particulelor pulbere, depind de forma și de dimensiunile particulelor, precum și de starea suprafeței lor. Particulele sferice de aceeași dimensiune se împachetează în mod compact, la fel ca atomii în rețele cristaline de maximă compactitate (CFC, HC), porozitatea teoretică fiind de 26%. Practic, modul de împachetare este mai puțin compact, porozitatea atingând valori de 35-45 %. Aceasta discrepantă se datorează rugozității suprafeței libere a particulelor de pulbere și a reactivității lor superficiale, care favorizează adeziunea între particule, cu împiedicarea mișcării reciproce libere, care să le permită aranjarea în modul cel mai compact.

Pe măsură ce dimensiunea particulelor de pulbere devine mai fină, suprafața lor specifică se mărește, ca urmare fenomenele de frecare și adeziune devin mai accentuate, ceea ce poate avea ca efect formarea unor aglomerate care la rândul lor se asociază în agregate (fig.2.23.)

Agregatele sunt grupări de aglomerate slab legate între ele, care pot fi dezintegrate ușor prin acțiuni mecanice. Formarea agregatelor poate fi împiedicată prin introducerea în amestec a unui lichid lubrifianț care udă particulele de pulbere, acesta se absoarbe la suprafața particulelor, înlăturând nesaturarea electronică a stratului de atomi superficial al particulelor. Ca rezultat, forțele de adeziune între particulele de pulberi scad, viteza de curgere se mărește și gradul de compactitate crește.

Particulele de formă neregulată și asimetrică (ace, foite), au o tendință foarte accentuată spre aglomerare și agregare, ceea ce

împiedică realizarea unei împachetări compacte. Porozitatea pentru asemenea pulberi poate atinge valori foarte ridicate, până la 95%.



**Fig.2.23** Formarea aglomeratelor și legarea particulelor de pulbere prin forțe superficiale de adeziune

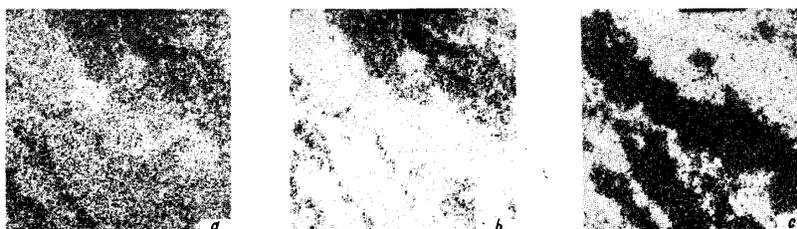
Pentru a se realiza compactitatea optimă este necesar să se aleagă în mod adecvat forma și dimensiunile particulelor de pulbere și modalitatea de compactizare (prin vibrație sau presare). O densitate de împachetare avansată a pulberii poate fi obținută prin amestecarea unor pulberi de dimensiuni diferite astfel încât interstițiile dintre particulele mari să fie ocupate de particulele de dimensiune medie, iar interstițiile dintre acestea din urmă să fie ocupate de particule mici. Raportul dimensional între particulele de mărime succesive trebuie să fie mai mare sau egal cu 7 :1, pentru ca pătrunderea în interstiții să fie posibilă. Realizarea densității maxime de împachetare reclamă utilizarea până la 4 sorturi de pulbere de dimensiuni diferite.

### 2.8.2 Structura produselor sinterizate

Produsele obținute prin sinterizare se deosebesc fundamental de produsele turnate prin porozitate reziduală și finețea granulației. Aceste deosebiri structurale determină și deosebirile de proprietăți între cele două clase de materiale.

- **Porozitatea** în produsele sinterizate este o caracteristică de primă importanță care determină și densitatea acestora. În timp ce un metal sau un aliaj obținut prin topire și turnare are o densitate precisă care îi este specifică, prin metalurgia pulberilor se pot obține pentru unul și același material densități foarte diferite în produsul sinterizat, în funcție de porozitatea remanentă a acestuia. Toate proprietățile produsului obținut prin sinterizare variază în funcție de densitatea acestuia.

Astfel, prin metalurgia pulberilor se pot obține piese cu porozitate mare (între 10 și 40%), cu pori interconecțați, care au destinații bine definite ca: organe de alunecare, filtre, precum și părți active în diverse proteze chirurgicale.



**Fig. 2.24** *Microstructura poroasă a unui aliaj sinterizat de titan x 50*

De asemenea prin metalurgia pulberilor se poate asigura obținerea produselor cu grad de puritate chimică ridicată, așa cum este domeniul biomaterialelor, produse care nu s-ar putea obține prin alte tehnologii.

- **Granulația** produselor sinterizate utilizate este, de asemenea, un parametru esențial care asigură proprietăți de excepție pentru acestea. Astfel se pot obține unele aliaje de aluminiu cu o structură superfină, cu mare rezistență la coroziune în medii chimice agresive, precum și cu proprietăți mecanice superioare.

## 2.9 STRUCTURI METALICE COMPOZITE

Compozitele sunt definite ca materiale multifazice în care fazele sunt separate printr-o interfață distinctă. Materialele sunt legate pentru a

se obține o combinație de proprietăți care nu există în materialele individuale. Se poate obține în acest mod o combinație de proprietăți superioare ca: duritate, rigiditate, greutate specifică, rezistență la coroziune.

Sub aspect structural compozitele sunt alcătuite din două faze, legate interatomic între ele:

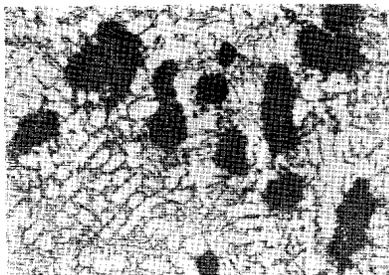
- matricea sau faza continuă;
- inserția care constituie ranfortul sau faza dispersată și este înglobată în prima.

În cazul compozitelor cu matrice metalică, acestea pot avea inserția formată din particule, fibre și lamele. Proprietățile materialelor compozite sunt determinate de structura lor și de legăturile intime (la nivel atomic sau molecular) dintre matrice și inserție.

### **2.9.1 Compozite cu matrice metalică și inserția din particule disperse**

Asemenea materiale compozite se obțin prin tehnica înglobării în masa matricei metalice, aflată într-o stare tixotropică, a unor particule metalice sau nemetalice. Gradul de asimilare al particulelor și intensitatea legăturilor particulă - matrice depinde de capacitatea de umectare a particulelor de către metalul lichid.

Structura acestor compozite (fig. 2.25.) constă dintr-o masă metalică solidificată (matrice) în care sunt prezente – în proporții diferite (sub 10%) – particulele de masă dispersă.



**Fig. 2.25** *Microstructura compozitului AlSi12- Grafit; 250:1*

În tabelul 2.6. se prezintă natura fazelor pentru compozitele cu particule disperse.

**Tabelul 2.6.** *Materialele compozite cu matrice metalică și inserție cu particule*

<b>Matrice</b>	<b>Inserție</b>
Mg și aliajele sale	C, TiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , CaO, SiC, B <sub>4</sub> C
Ti și aliajele sale	SiC, Mo, Si, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , ZrO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub>
Ni și aliajele sale	SiC, WC
Al și aliajele sale	Grafit, SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiC, ZrO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub>
Ag și aliajele sale	SiC, grafit, WC

### 2.9.2 Compozite cu matrice metalică și inserție din fibre

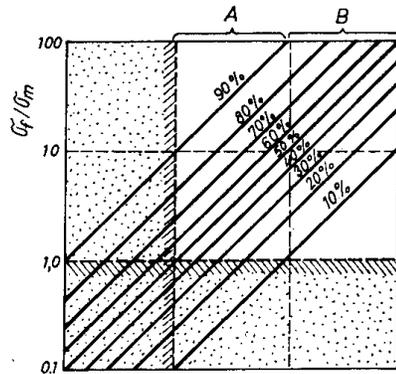
Din punct de vedere structural aceasta grupă de materiale compozite se caracterizează prin compatibilitatea cuplului fibră – matrice sau compatibilitatea fizico – chimică a legăturii fibră – matrice.

Într-un compozit cu o legătură puternică la interfața fibră – matrice, ansamblul se comportă solidar la sarcina aplicată, existând un transfer al sarcinii de la matrice la fibră. Definind gradul de transfer al sarcinii ca raportul între modulul de elasticitate al fibrei  $E_f$  și al matricei  $E_m$ , iar gradul de durificare al compozitului ca fiind raportul  $\sigma_f / \sigma_m$  între solicitarea mecanică a fibrelor și a matricei, se constată că proporționalitatea între aceste mărimi depinde de volumul relativ al fibrelor și al matricei ( $V_f / V_m$ ) din compozit:

$$\frac{\sigma_f}{\sigma_m} = \frac{E_f}{E_m} \cdot \frac{V_f}{V_m}$$

Relația de mai sus este reprezentată grafic în fig.2.26 sub forma diagramei Krock și semnifică următoarele aspecte:

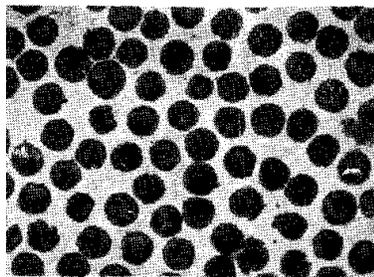
- îmbinarea de materiale cu un grad de durificare  $\sigma_f / \sigma_m$  subunitar nu poate forma un compozit eficient ;
- îmbinarea de materiale cu un grad de transfer de sarcini  $E_f / E_m$  subunitar de asemenea nu poate realiza un compozit superior ;
- pentru realizarea gradului de durificare propus, proporția necesară de fibre în compozit trebuie să fie cu atât mai mare cu cât gradul de transfer al sarcinii este mai mic.



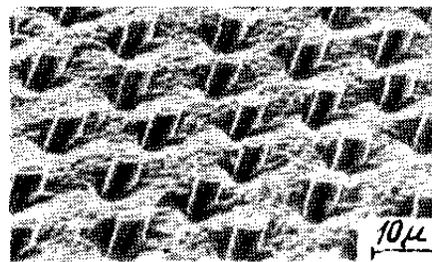
**Fig.2.26** Variația gradului de durificare în funcție de gradul de transfer al sarcinii pentru diverse valori ale procentului de volum al fibrelor de compozit

În concluzie, numai materialele cu un raport al proprietăților mecanice care le situează în afara zonelor punctate din diagrama Krock, pot forma compozite corecte. Structura de bază a unui material compozit cu fibre de carbon în matrice de nichel este prezentată în fig. 2.27.

O structură interesantă și foarte eficace de compozite cu fibre se realizează prin solidificarea unidirecțională a aliajelor de compoziție eutectică. În cazul aliajelor eutectice cu microstructură regulată, faza minoritară a eutecticului crește sub formă de fibre în direcția gradientului termic; lichidul dintre fibre depune cealaltă fază (matricea), care încorporează automat fibrele. Se obține astfel un compozit perfect cu fibre nealterate la interfața fibre – matrice. Micrografia structurală pentru un asemenea compozit este prezentată în fig. 2.28.



**Fig. 2.27** Microstructura electronică a unui compozit cu matricea de nichel și fibre de carbon



**Fig. 2.28** Micrografia unui compozit eutectic

## 2.10 COMPOZIȚIA FIZICO-CHIMICĂ ȘI NATURA FAZELOR DIN ALIAJELE METALICE

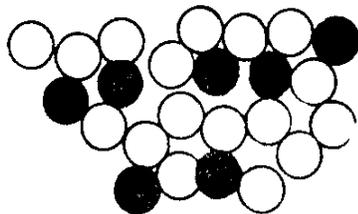
Aliajele sunt materiale metalice obținute prin amestecul intim, la scară atomică, a unui metal cu alte metale sau metalloide; aceste amestecuri se realizează de cele mai multe ori prin topire și solidificare. Aliajele au proprietăți diferite de cele ale elementelor din care sunt constituite. Totalitatea aliajelor alcătuite din aceeași componenți formează un sistem de aliaje ; de exemplu aliajele din sistemul Cu-Ni conțin de la 0 % la 100 % cupru și nichel de la 100 % la 0 %.

### 2.10.1 Faze solide în sistemele de aliaje

Materialele metalice se împart în metale și aliaje. În cazul metalelor există o singură specie de atomi, la solidificare se va forma o singură fază , faza de element pur (metal pur), caracterizată prin faptul că este alcătuită dintr-un singur tip de atomi.

Într-un aliaj, constituit de exemplu din două specii de atomi A și B, există două posibilități în stare topită :

- cele două metale se separă în două straturi după densitățile lor, neavând loc alierea ;
- cele două specii de atomi se dizolvă una în alta, formând o topitură metalică omogenă numită **soluție lichidă**, caracterizată prin amestecul intim la scară atomică a celor două metale, în care componenta își pierde individualitatea, atomii lor distribuindu-se dezordonat în soluția lichidă (fig. 2. 29).



**Fig. 2.29** Distribuția atomilor într-o soluție lichidă

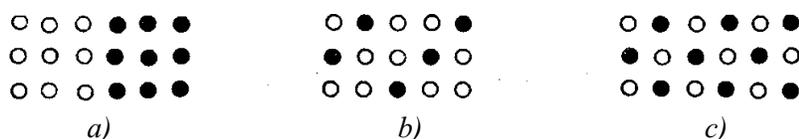
La solidificare, în timp ce în primul caz, fiecare strat se solidifică separat, în cel de al doilea caz, cele două specii de atomi își ajustează pozițiile conform unor aranjamente cristaline comune existând trei situații :

- atomii A și B se resping ceea ce înseamnă că forțele de atracție dintre atomii de același fel sunt mai mari decât cele dintre atomii diferiți;

- atomii A și B sunt indiferenți, ceea ce înseamnă că forțele de atracție dintre atomii de același fel, sunt de același ordin de mărime cu forțele de atracție dintre atomii diferiți;

- atomii A și B se atrag, adică forțele de atracție dintre atomii de același fel sunt mai mici decât cele dintre atomii diferiți.

În primul caz, atomii fiecărei specii se grupează rezultând un amestec de faze: faza de element pur A și faza de element pur B (fig. 2.30 a). În cel de-al doilea caz, cele două tipuri de atomi se împart ca și cum ar fi o singură specie de atomi, deci se vor repartiza la întâmplare, formând o fază unică numită **soluție solidă** (fig. 2.30. b). Proprietățile soluțiilor solide diferă de cele ale elementelor componente; în general soluțiile solide sunt mai rezistente (duritate, limita de curgere și rezistență la rupere), mai puțin plastice și au conductibilitatea electrică și termică mai mică decât metalele pure. În cel de-al treilea caz, fiecare atom A se va înconjura de un număr mare de atomi B formând o fază unică numită **compus chimic** sau **intermetalic** (fig.2.30.c). Caracteristic pentru un compus chimic este faptul că posedă o structură cristalină diferită de a elementelor constitutive precum și proprietăți fizico - chimice diferite.



**Fig. 2.30** Distribuția atomilor în fazele solide din aliaje:  
a) metal pur; b) soluție solidă ; c) compus chimic.

În materialele metalice pot fi deci una sau mai multe faze solide: elemente chimic pure (metale tehnic pure), soluții solide și compuși chimici.

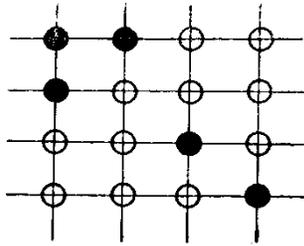
- *Elemente chimic pure (metale pure)*

Faza de metal pur este alcătuită dintr-o singură specie de atomi; ea se concretizează printr-o rețea cristalină specifică, curbele de răcire, prezintă paliere la temperatura de solidificare și la temperaturile poliforme. Metalul pur are conductibilitate electrică și termică ridicată, plasticitate mare și proprietăți de rezistență (duritate, limite de curgere, rezistență la rupere) relativ scăzute.

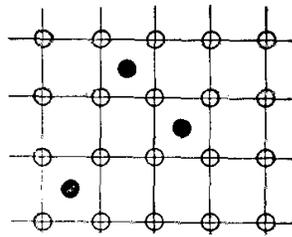
- *Soluții solide*

Faza soluție solidă este formată din mai multe specii de atomi, amestecate intim la scară atomică. Structura cristalină a soluțiilor solide este identică cu structura unuia dintre elementele componente, numit component de bază, aceasta structură conține atât atomii componentului de bază (dizolvant) cât și atomii celorlalți componenți (dizolvați). Rezulta deci că o soluție solidă se obține prin pătrunderea în rețeaua unui metal pur a unor atomi străni, pătrunderea atomilor străni se poate realiza fie prin substituție, fie prin pătrunderea în interstiții. În primul caz, atomii străni înlocuiesc atomii componentului de bază; soluțiile obținute în acest caz se numesc **soluții solide de substituție** (fig. 2.31).

În cel de-al doilea caz, atomii pătrund în rețeaua cristalină în interstițiile dintre atomii componentului de bază; soluțiile obținute astfel se numesc **interstițiale** (fig. 2.32).



**Fig.2.31** Soluții solide de substituție de B în A



**Fig. 2.32.** Soluții solide de interstiție

Dacă metalele care formează soluții solide sunt complet solubile în stare solidă, toți atomii unui element pot fi înlocuiți cu atomii celui de - al doilea element și se pot forma astfel **soluții solide cu solubilitate nelimitată** sau serii continue de soluții solide. Dacă componentul de bază nu poate dizolva decât o anumită proporție din elementul de aliere, numai o parte din atomii săi pot fi înlocuiți cu atomii străni, astfel de soluții se numesc **soluții solide cu solubilitate limitată**.

- *Compuși chimici (faze intermetalice)*

Dacă într-un sistem binar de aliaje A-B, prin adăugarea componentului B în A într-o cantitate care depășește limita sa de solubilitate în A, este posibil să apară o fază nouă cu o compoziție intermediară între cei doi componenți și cu o structură cristalină diferită

de cea a componentilor A și B; aceștia sunt numiți compuși chimici sau intermetalici.

Compușii chimici se pot clasifica după numeroase criterii ca: modul cum se respecta legile valenței, lărgirea domeniului de concentrație în care exista ca fază unică, modul de comportare la topire, etc..

După modul cum se respecta legile valenței se deosebesc:

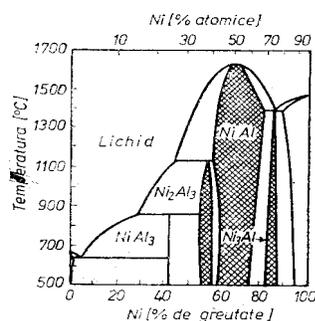
- compuși de valență normală care respecta legile valenței, de exemplu:  $Mg_2Si$ ,  $MgS$ ,  $MgTe$ , etc.;
- compuși care nu respecta legile valenței numiți compuși electronici:  $CuBe$ ,  $CuZn$ ,  $Cu_5Zn_3$ , etc..

După lărgimea domeniului de concentrație în care există ca fază unică, compuși se împart în:

- compuși de compoziție constantă cărora le corespunde pe axa concentrației o compoziție unică:  $Fe_3C$ ,  $Mg_2Si$ ,  $Mg_2Ni$ , etc.;
- compuși cu compoziție variabilă cărora pe axa concentrației le corespunde un domeniu ca:  $Cu_2Al$ ,  $CuZn$ .

După comportarea la topire, compusii chimici se împart în:

- compuși cu topire congruentă, care se topesc la fel ca un metal pur, compusul fiind stabil până la temperatura de topire, de ex. compusul  $NiAl$ ;
- compuși cu topire incongruentă, care se descompun în două faze diferite, de obicei un lichid și un solid, înainte că topirea să aibă loc efectiv, de ex. : $Ni_2Al_3$ ,  $NiAl_3$  (fig. 2.33) .

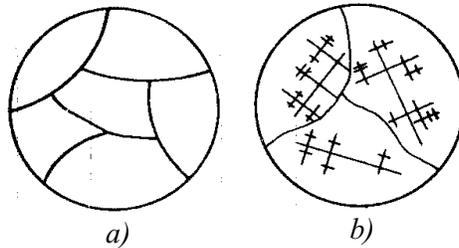


**Fig. 2.33** Diagrama de echilibru fazic indicând modul de formare și domeniul de omogenitate al mai multor compuși intermetalici din sistemul Al-Ni

### 2.10.2 Constituenți metalografici

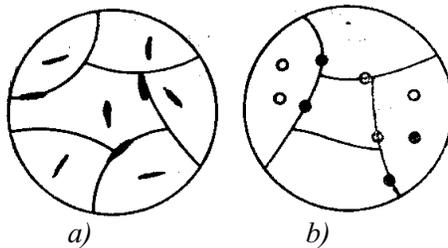
Examinarea microscopică a unui material metalic scoate în evidență aspecte structurale caracteristice numite **constituenți structurali sau metalografici**. Un material monofazic este format din

una din cele trei faze prezentate: elementul chimic pur, soluție solidă sau compusul chimic. Acești constituenți se prezintă în sistemul monofazic sub formă de cristale poliedrice omogene aproape echiaxe (fig. 2.34).



**Fig.2.34** Aspectul schematic al structurii microscopice al materialelor monofazice  
*a) metal pur, soluție solidă omogenă sau compus chimic;*  
*b) soluție solidă neomogenă*

Într-un material bifazic, pe lângă unul dintre cei trei constituenți structurali ai materialului monofazic apare al patrulea, format dintr-un amestec intim din cel puțin două faze. Acest constituent metalografic se numește **amestec mecanic sau agregat cristalin**; fazele care formează un amestec mecanic, dacă se separă din soluția lichidă se numește **eutectic**, iar dacă se separă din soluția solidă se numește **eutectoid**. În majoritatea cazurilor, aspectul microscopic al amestecului mecanic este punctiform sau lamelar (fig.2.35).



**Fig.2.35** Aspectul schematic al structurii microscopice a unor aliaje binare bifazice

*a) aliaj format din cristale de metal pur, soluție solidă și o mică cantitate de amestec mecanic lamelar; b) aliaj format dintr-o rețea de metal pur sau soluție solidă și amestec mecanic punctiform*

În concluzie rezultă că structura metalică a aliajelor este formată din 4 constituenți metalografici: metal pur, soluție solidă, compus intermetalic și amestec mecanic. Aliajele binare bifazice vor fi formate dintr-una din fazele specifice aliajului monofazic (metalul pur, soluție solidă sau compus intermetalic) și un amestec mecanic.

## **CAP. 3 TERMODINAMICA TRANSFORMĂRILOR STRUCTURALE ÎN SISTEMELE DE ALIAJE METALICE**

### **3.1 ECHILIBRUL TERMODINAMIC**

Echilibrul termodinamic în sistemele de metale și aliaje reprezintă starea structurală care se realizează prin solidificare lentă sau prin încălzire în stare solidă urmată de răcire lentă. Constituția fizico-chimică pe care sistemul o adoptă în aceste condiții (numărul, natura și proporția fazelor) corespunde energiei libere  $F$  minime, energie dată de relația:

$$F = U - TS$$

în care:

- U – energia internă a sistemului;
- S – entropia sistemului;
- T – temperatura absolută.

Pentru ca un sistem metalic să se găsească la o temperatură dată  $T$  în echilibru, trebuie să aibă o energie internă  $U$  cât mai mică și o entropie  $S$  cât mai mare. În acest fel echilibrul este determinat de două tendințe opuse; starea de echilibru este starea care satisface cel mai bine cele două tendințe. La temperaturi mici, factorul al doilea din ecuația de mai sus este mic și ca urmare atomii vor forma o configurație caracterizată prin cea mai mică energie internă  $U$ . La creșterea temperaturii crește atât energia internă (agitația atomilor) cât și produsul  $TS$ , astfel încât entropia devine un factor important în stabilirea echilibrului.

### 3.2 LEGEA FAZELOR ÎN SISTEMELE DE ALIAJE

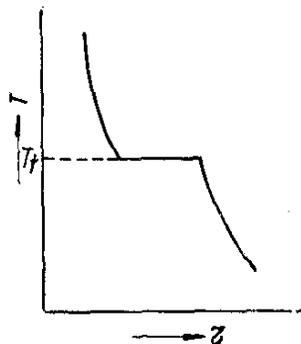
Sistemele fizico – chimice se pot găsi fie în stare de echilibru, fie într-o stare în afara echilibrului. Condițiile de echilibru ale unui sistem sunt date de legea fazelor care arată dependența dintre numărul gradelor de libertate ale sistemului, numărul componentelor și numărul fazelor. Prin numărul gradelor de libertate sau varianta se înțelege numărul factorilor interni sau externi ca temperatură, presiune, concentrație, care pot fi variați fără a provoca schimbarea numărului de faze. Notând cu  $n$  numărul componentelor, cu  $\varphi$  numărul fazelor și cu  $v$  variația sistemului, legea fazelor a lui Gibbs se scrie sub forma:

$$v = n + 2 - \varphi$$

În cazul sistemelor metalurgice, presiunea fiind considerată constantă, legea fazelor devine:

$$v = n + 1 - \varphi$$

Considerând un sistem monocomponent ( $n = 1$ ) gradul de libertate minim ( $v = 0$ ) poate fi obținut pentru  $\varphi = 2$ . În sistemele monocomponente pot exista deci simultan cel mult două faze la o anumită temperatură. Ca urmare în cazul metalelor pure și a compușilor intermetalici procese ca topirea, solidificarea și transformarea polimorfă se desfășoară la temperatură constantă. În cazul acestor sisteme o singură fază poate exista într-un interval de temperatură deoarece

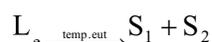


**Fig. 3.1** Curba de răcire a unui sistem monocomponent care suferă o transformare de fază

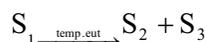
pentru  $\varphi = 1$  avem  $v = 1$ . Curba de răcire pentru un astfel de sistem are aspectul prezentat în figura 3.1.

În cazul sistemelor binare starea invariata ( $v = 0$ ) poate fi obținută pentru  $\varphi = 3$ . Deci la aceste sisteme pot exista în echilibru simultan cel mult trei faze pentru o anumita temperatură și concentrație. Dacă într-un sistem binar se produc transformări la care participă trei faze, aceste

transformări au loc la temperatură constantă, pe curbele de răcire obținându-se paliere la temperaturile de transformare. Ca exemplu de transformare la care participă trei faze se menționează transformarea eutectică; temperatura la care se produce este temperatura eutectică, concentrația lichidului este numită concentrație eutectică, iar produsul transformării – EUTECTIC – și reprezintă un amestec de cristale  $S_1$  și  $S_2$  conform reacției eutectice:



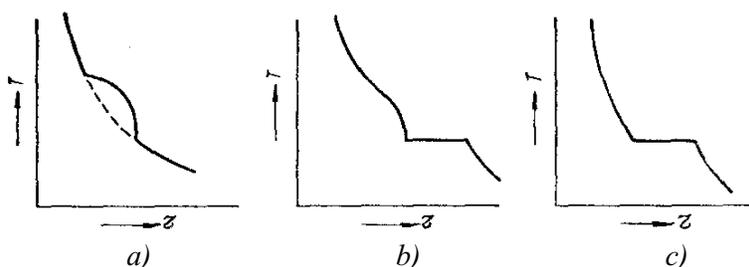
O altă transformare invariantă o reprezintă și transformarea eutectoidă care are loc în stare solidă la transformarea unui solid de concentrație  $S_1$  în două solide  $S_2$  și  $S_3$  conform reacției:



Rezulta astfel că în sistemele binare transformările eutectice și eutectoidale sunt transformări invariante, pe curbele de răcire obținându-se la temperaturile de transformare paliere. În sisteme binare se mai pot produce la răcire și alte transformări invariante ca:

- transformarea peritectică :  $L + S_1 \rightarrow S_2$
- transformarea monotectică :  $L_1 \rightarrow L_2 + S$
- transformarea peritectoidă :  $S_1 + S_2 \rightarrow S_3$

Câteva curbe de răcire posibile în sistemele binare sunt prezentate în fig. 3.2.



**Fig. 3.2** Curbe de răcire ale unor aliaje binare

a) componenții solubili în stare lichidă și solidă ; b) componenții insolubili în stare solidă cu transformare eutectică; c) componenții solubili în stare lichidă și insolubili în stare solide de compoziție eutectică

### 3.3 DIFUZIA ÎN METALE ȘI ALIAJE

Prin difuzie se înțelege modificarea pozițiilor atomilor în metale pe distanțe mari în raport cu distanțele interatomice. Difuzia este determinată de agitația termică a atomilor; la creșterea temperaturii se mărește viteza de difuzie. Se precizează faptul că prin difuzie se înțelege nu deplasarea individuală a atomilor ci fluxul macroscopic de atomi determinat de aceste deplasări.

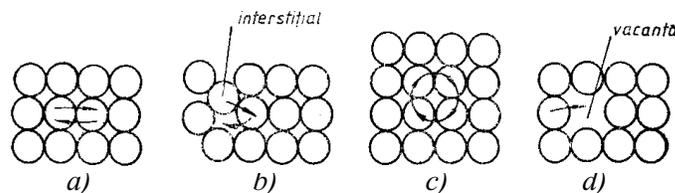
Considerând difuzia unui element chimic în altul este posibil să se producă numai modificarea compoziției chimice – caz în care difuzia se numește atomică. În cazul în care prin difuzie se formează noi faze, difuzia se numește de reacție. Difuzia se poate produce și în lipsa unei diferențe de concentrație chimică, când se deplasează atomii aceluiși element, caz în care se numește autodifuzie. Difuzia este un proces de mare importanță, ea stă la baza celor mai importante transformări care se produc în metale și aliaje ca: solidificări, transformări de fază, recristalizări, tratamente termice, etc.

#### 3.3.1 Mecanismele difuziei

Difuzia se realizează prin salturi atomice care au ca efect crearea unor fluxuri macroscopice de atomi dintr-o parte a metalului în alta.

În soluții solide de substituție pot exista mai multe mecanisme pentru realizarea difuziei (fig. 3.3.) ca:

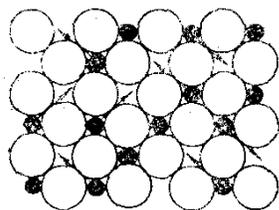
- schimbarea reciprocă a locurilor între doi atomi vecini;
- difuzia prin internoduri;
- difuzia prin deplasarea ciclică a unor grupări de atomi;
- difuzia prin intermediul vacanțelor.



**Fig.3.3** Mecanismele difuziei în soluții solide de substituție  
a) schimbarea reciprocă de locuri între doi atomi vecini; b) difuzia prin internoduri; c) difuzia ciclică; d) difuzia prin vacanță

Cel mai probabil mecanism de difuzie în soluții solide este difuzia prin intermediul vacanțelor; el constă în trecerea unui atom aflat într-un nod al rețelei cristaline într-un loc vacant vecin. În nodul din care a plecat se formează o nouă vacanță care poate fi ocupată de atomul vecin și așa mai departe. În acest fel se realizează o deplasare continuă a vacanțelor, acest mecanism explică valoarea mare a coeficientului de difuzie.

În soluțiile solide interstițiale de atomi B în A, atomii elementului B care difuzează au diametrul atomic foarte mic și ocupă poziții interstițiale, putând migra cu ușurință dintr-o poziție în alta (fig. 3.4.). În acest caz difuzia se realizează prin internoduri.



**Fig. 3.4** Difuzia într-o soluție solidă interstițială  
 ○ atomii soluției solvent A;  
 ● atomii care difuzează B.

Cauzele difuziei sunt agitația termică și fluctuațiile termice, ultimele furnizând atomilor energia necesară pentru ca ei să poată trece prin salturi din poziții de echilibru în locuri vacante sau din interstițiile pe care le ocupă în interstiții vecine libere. Frecvența salturilor  $f$  cu care un atom trece dintr-o poziție în alta este:

$$f = \nu e^{-\frac{Q_a}{RT}}$$

unde:

$\nu$  – frecvența de vibrație a atomilor;

$Q_a$  – energia de activare a difuziei.

### 3.3.2 Legile și ecuațiile difuziei

Difuzia în metalele solide este descrisă matematic cu ajutorul a două ecuații diferențiale numite legile lui Fick. Prima lege a difuziei descrie viteza cu care se produce difuzia atomilor aflați la concentrația  $C$  într-un volum de material. Datorită tendinței de egalizare a conținutului de atomi B în solvent se creează un flux de atomi B a căror concentrație variază cu distanța  $x$  și cu gradientul de concentrație  $dC/dx$ . Dacă se notează cu  $J$  fluxul de atomi care străbate unitatea de suprafață

în unitatea de timp, pe direcția perpendiculară pe axa x, potrivit primei legi a difuziei acest flux este:

$$J = -D \frac{dc}{dx}$$

unde: D - coeficient de difuzie egal cu :  $D = D_0 e^{-\frac{Q_a}{RT}}$

Semnul minus din relație semnifică faptul că tendința de mișcare a atomilor este de la concentrații mai mari către concentrații mai reduse. Coeficientul de difuzie D este egal cu numărul de atomi ce difuzează într-o secundă, printr-o suprafață perpendiculară pe direcția fluxului, egală cu unitatea, la o variație unitară a concentrației ( $dc/dx = 1$ ). Ecuția dimensională a coeficientului de difuzie este  $L^2T^{-1}$  sau  $cm^2/s$ . Potrivit primei legi a difuziei fluxul de material este proporțional cu gradientul de concentrație. Dacă concentrația se exprimă în  $g/cm^3$ , fluxul se notează cu m și este egal cu cantitatea de material (în grame) care trece într-o secundă printr-o secțiune egală cu unitatea. În acest caz prima lege a difuziei se scrie:

$$m = -D \frac{dc}{dx}$$

Legea a doua a difuziei derivă din prima lege și exprimă dependența difuziei de timp. Pentru difuzia monodimensională această lege este dată de relația:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2}$$

Pentru cazul tridimensional legea a doua devine:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left( D_x \frac{\partial c}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left( D_y \frac{\partial c}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left( D_z \frac{\partial c}{\partial z} \right)$$

Pentru un mediu izotrop  $D_x = D_y = D_z = D$ , avem

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \nabla^2 c$$

unde  $\nabla$  este operatorul Hamilton.

Valoarea coeficienților de difuzie este influențată de temperatura, de concentrația în soluție a atomilor care difuzează și de prezența imperfecțiunilor în rețeaua cristalină. În metale și aliaje solide coeficienții de difuzie au valori de ordinul  $10^{-10}$  cm<sup>2</sup> / sec, în timp ce în metalele lichide valorile sunt de ordinul  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup> / sec. Variația cu temperatura a coeficienților de difuzie este o exponențială de tip Arhenius, dată de relația:

$$D = D_0 e^{-\frac{E_a}{RT}}$$

unde:

R – constanta generală a gazelor;

T – temperatura absolută;

E<sub>a</sub> – energia de activare a difuziei;

D<sub>0</sub> – factorul de frecvență independent de temperatura care pentru metale și aliaje solide este cuprins între 0,1 – 10 cm<sup>2</sup> / sec.

Energia de activare a difuziei prin dislocații este egală cu difuzia prin limita de grăunte și aproximativ jumătate din difuzia volumică:

$$E_{\text{dislc}} \approx E_L \approx 1/2E_v$$

Soluțiile particulare ale ecuațiilor de difuzie sunt aplicabile unor cazuri practice de tratamente ale metalelor și aliajelor ca:

#### **Difuzia în regim staționar**

Gradientul de concentrație al substanței difuzate este constant în

timp  $\frac{\partial c}{\partial t} = 0$  și în consecință:

$$\frac{\partial c^2}{\partial t^2} = 0 \text{ sau } \frac{\partial c}{\partial t} = \text{const}$$

Soluția se aplică spre exemplu la difuzia gazelor în metale solide prin aplicarea unei presiuni pe cele două fețe ale unei table;

#### **Difuzia în regim nestaționar – sistem infinit**

Soluția se aplică de exemplu la cementarea în mediul gazos a unei piese din oțel pentru carburarea statului superficial, în scopul măririi rezistenței la uzura. Pentru exemplificare se consideră

$(C - C_0) / (C_s - C_0) = 1/2$ , deci o concentrație C situată la jumătatea intervalului între concentrația suprafeței  $C_s$  și concentrația inițială a miezului presei  $C_0$ ; în acest caz utilizând funcția eroare se obține  $x / 2\sqrt{Dt} = 0,52$ ; rezulta  $x = 1,04\sqrt{Dt}$ , relație valabilă pentru orice durată de difuzie. Generalizând rezulta:  $x = k\sqrt{Dt}$ , deci adâncimea de penetrație x variază parabolic cu durata de difuzie t.

Coeficientul de difuzie nu este o mărime constantă ci depinde de foarte mulți factori ca: temperatura, concentrația, impuritățile prezente și mărimea de grăunte. O influență deosebit de puternică asupra coeficientului de difuzie exercita temperatura. La fiecare creștere cu  $20^{\circ}\text{C}$  a temperaturii difuzia se dublează. Creșterea coeficientului de difuzie cu temperatura este exponențială. Coeficientul de difuzie depinde și de concentrație. În cazul austenitei coeficientul de difuzie variază cu conținutul de carbon conform relației lui Mehl:

$$D = (0,07 + 0.06 \%C)e^{-\frac{32.000}{RT}}$$

### 3.4 DIAGrame DE Echilibru FAzic ÎN SISTEMELE DE ALIAJE

Proprietățile unui aliaj sunt determinate nu numai de compoziția sa chimică ci mai ales de constituția fizico – chimică, adică de natura și proporția fazelor care alcătuiesc aliajul. Limitele de stabilitate ale fazelor într-un sistem de aliaje sunt reprezentate grafic în funcție de temperatură și compoziție prin diagrama de echilibru fazic a sistemului respectiv.

Pentru reprezentarea diagramei de echilibru fazic sunt necesare un număr de axe de coordonate egal cu numărul n de componenți ai sistemului și anume 1 axa pentru temperatură și n – 1 axa pentru valorile independente ale concentrației componenților. Rezultă că diagramele de echilibru fazic ale sistemelor binare (n = 2) se reprezintă grafic în plan; diagramele de echilibru fazic ale sistemelor ternare (n = 3) se construiesc în spațiu pe modele; pentru sisteme complexe (n > 3) nu se pot face decât reprezentări simplificate ale diagramelor de echilibru fazic.

Concentrația componentelor în diagrama de echilibru fazic este exprimată în procente de greutate (% W) sau în procente atomice (% at). Transformarea procentelor de greutate în procente atomice se face pe baza greutăților atomice A, utilizând relația:

$$\% \text{ at} = \frac{\frac{\% W_i}{A_i} 100}{\sum_{i=1}^n \frac{\% W_i}{A_i}}$$

Domeniile de stabilitate a fazelor pe diagrama de echilibru sunt separate prin linii de transformare fazică (în diagramele binare) și prin suprafețe de transformare fazică (în diagramele sistemelor multicomponente).

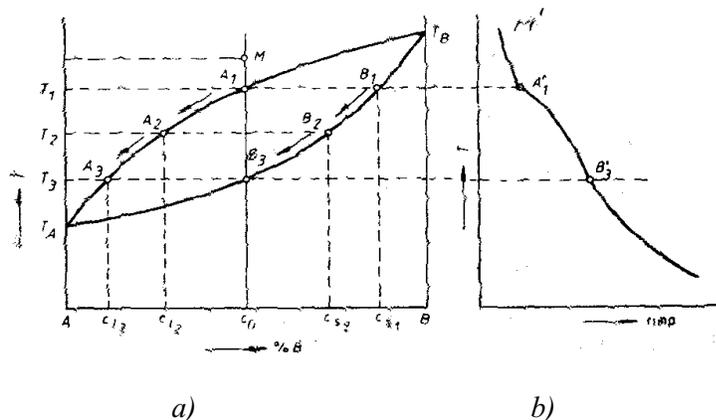
Construirea diagramei de echilibru fazic constă în stabilirea tuturor liniilor de transformare din sistemul dat, cu precizarea pozițiilor acestora în coordonate temperatură – compoziție. Limitele de transformare fazică se referă atât la transformarea la solidificare cât și la transformările în stare solidă determinate de transformări alotropice, variații de solubilitate și formarea compușilor intermetalici.

Stabilirea liniilor de transformare fazică se execută experimental prin urmărirea transformărilor la încălzire – răcire în condiții de echilibru. Temperaturile transformărilor sunt puse în evidență prin inflexiuni pe curbele de variație cu temperatura a proprietăților aliajelor prin diverse metode ca: analiza termică (metoda curbelor de răcire, analiza termodiferențială), analiza dilatometrică, analiza magnetică, etc.

### **3.4.1 Diagrame de echilibru cu solubilitate completă a componentelor**

Solubilitatea completă sau nelimitată a componentelor sistemului în stare lichidă și solidă se realizează când toți factorii de solubilitate (geometric, electrochimic, de concentrație electronică) sunt favorabili și componentii sunt izomorfi (au aceeași rețea cristalină). În acest caz componentii formează la diverse compoziții o serie continuă de soluții izomorfe. Astfel de diagrame prezintă sistemele binare: Cu – Ni, Ag – Pb, Co – Mo, Ag – Au, Pt – Cu, Mo – Ti, Mo – W, Ti – Nb, Ti – W, etc.

Fie o diagramă binară alcătuită din doi componenți A și B complet solubili în stare lichidă și solidă (fig. 3.5) și aliajul  $c_0$  care se



**Fig. 3.5** Solidificarea unui aliaj soluție solidă în condiții de echilibru  
 a) diagrama de echilibru; b) curba de răcire

răcește încet.

Starea aliajului se reprezintă printr-un punct M situat la intersecția dintre verticala de compoziție și orizontala de temperatură; deoarece aliajul este topit punctul M se află deasupra curbei lichidus. Prin răcire temperatura aliajului va scădea, deci M va cobori pe verticala de compoziție. Deoarece până în  $A_1$  în aliaj nu are loc nici o transformare, curba de răcire va descrie segmentul  $M'A_1$  de formă exponențială. În intervalul de temperatură  $MA_1$  variația sistemului este egală cu 2, conform legii fazelor, cele doua grade de libertate a sistemului fiind temperatura și concentrația.

În punctul  $A_1$  care se găsește la intersecția dintre verticala compoziției și curba lichidus, începe formarea primelor cristale de soluție solidă. Compoziția acestor cristale este dată de intersecția dintre orizontala de temperatură  $T_1$  care trece prin  $A_1$  și curba solidus; notând aceasta intersecție cu  $B_1$  compoziția cristalelor este  $c_{s1}$ . În punctul  $A_1$  varianta sistemului este egală cu 1, fiind prezente două faze: topitura și cristalele de soluție solidă ( $v = n + 2 - f = 1 + 2 - 2 = 1$ ).

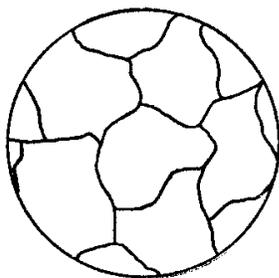
Ca urmare solidificarea are loc într-un interval de temperatură; în punctul  $A_1$ , în urma pierderii căldurii latente de solidificare, curba de răcire începe să se abată de formă exponențială. Pentru ca solidificarea să aibă loc temperatura trebuie să scadă continuu, la fiecare temperatură stabilindu-se un echilibru, atât lichidul cât și solidul având

compoziții omogene. De exemplu, la temperatura  $T_2$  se află în echilibru lichidul  $A_2$  de compoziție  $c_{l2}$  și solidul  $B_2$  de compoziție  $c_{s2}$ . Solidul format la temperaturi mai mari decât  $T_2$  și-a schimbat, prin difuzie între lichid și solid, compoziția, ajungând la concentrația  $c_{s2}$ . Rezulta în acest fel că în cursul solidificării compoziția lichidului s-a deplasat pe curba lichidus de la  $A_1$  spre  $A_2$ , iar compoziția solidului pe curba solidus de la  $B_1$  spre  $B_2$ , solidificarea se termină la temperatura  $T_3$  care corespunde intersecției dintre verticala de compoziție și curba solidus; ultimele cantități de lichid care se solidifică au compoziția  $c_{l3}$ , iar solidul compoziția inițială  $c_0$  a lichidului. La temperatura  $T_3$  curba de răcire își revine aspectul exponențial.

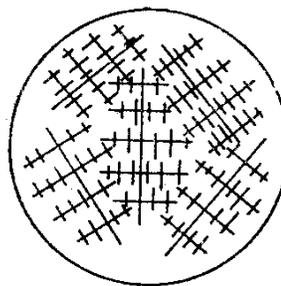
Structura care se obține ca rezultat al solidificării în condiții de echilibru este o soluție solidă omogenă cu grăunți omogeni, cu contur geometric neregulat (fig. 3.6).

În condiții practice de solidificare nu se poate realiza starea de echilibru pentru omogenizarea prin difuzie a compoziției și deci cristalele de soluție solidă vor fi la începutul solidificării mai bogate în componentul B care are temperatura de topire mai ridicată.

Structura cristalului de solidificare are un aspect dendritic (fig. 3.7) care se poate corecta prin tratament termic de recoacere de omogenizare.



**Fig. 3.6** Structura soluției solide omogene



**Fig. 3.7** Structura soluției solide neomogene (100:1)

### 3.4.2 Diagrame de echilibru cu solubilitate limitată a componentelor

Din aceasta categorie de diagrame fac parte trei grupe de aliaje:

- sisteme cu transformare eutectică;
- sisteme cu transformare peritectică;
- sistem fără transformare eutectică sau peritectică.

#### 3.4.2.1 Sisteme de aliaje cu transformare eutectică

• Dintre sistemele de aliaje care aparțin acestei grupe se nominalizează sistemele: Ag -Cu; Al- Si; Cr - Ni; Pt - Cr; etc. În figura 3.8. se prezintă diagrama de echilibru fazic pentru asemenea aliaje, unde compoziția E reprezintă compoziția eutectică având semnificația lichidului cu cea mai joasă temperatură de solidificare (respectiv de topire) din sistem. Lichidul eutectic solidifică la temperatura eutectică  $T_E$  conform reacției zero variante:

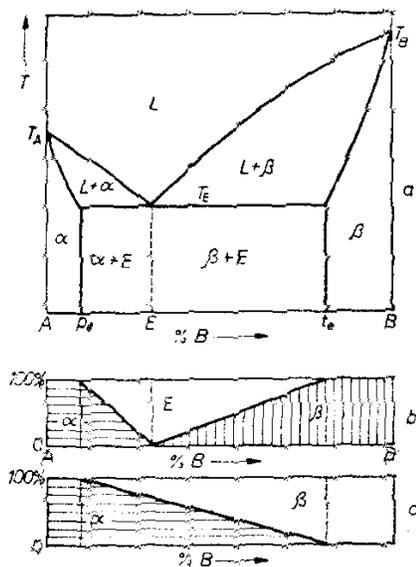
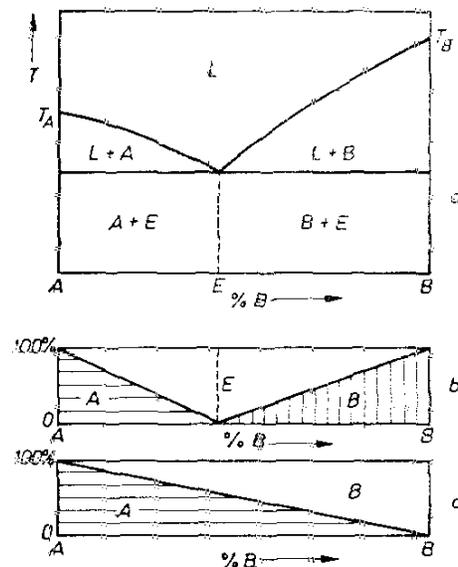


Fig. 3.8. Diagrama de echilibru a unei reacții eutectice cu solubilitate limitată a componentelor și a arealelor constituente: a) constituțiile raficilor ai diagramei; b) grama Tammann de compoziție a proporției constituente metalografice; c) variația proporției fazelor cu compoziția indicată pe abscisa Tammann

În cursul cristalizării eutectice temperatura rămâne constantă, sistemul neavând nici un grad de libertate; la sfârșitul cristalizării faza lichidă dispare și sistemul își dobândește un grad de libertate. Morfologia constituentului eutectic poate fi lamelară (lamelle alternante ale fazelor  $\alpha$  și  $\beta$ ), în baghete, globulară sau o morfologie neregulată. Proprietățile eutecticului reprezintă media proprietăților fazelor constitutive; proprietățile mecanice depind de finețea cristalelor fazelor.

În fig 3.8.a. sunt indicați constituenții metalografici ai aliajelor solidificate din acest sistem de aliaje. Aliajele cu compoziția din domeniul  $A - p_e$  și  $t_e - B$  sunt monofazice, respectiv soluții solide  $\alpha$  și  $\beta$ . Aliajele din domeniul  $p_e - E$  sunt constituite din eutectic și cristale  $\alpha$  proeutectice – denumite **hipoeutectice**. Aliajele cu compoziția din domeniul  $E - t_e$  sunt constituite din eutectic și cristale  $\beta$  proeutectice – denumite **hipereutectice**.

Proporția constituenților în diverse aliaje din sistem, la temperatura ambiantă, este redată în fig. 3.8.b, prin diagrama Tammann; cantitățile constituenților variază liniar cu compoziția conform regulii segmentelor inverse. În fig.3.8.c se prezintă într-o diagramă Tammann proporția fazelor în aliajele sistemului la temperatura ambiantă; se constată în aliajele bifazice (în gama de compoziții  $p_e - t_e$ ) că fazele se prezintă parțial sub formă liberă de cristale proeutectice și parțial sunt incluse în structura eutecticului.



**Fig. 3.9** Diagrama de echilibru fazic cu reacție eutectică și absența solubilității în stare solidă

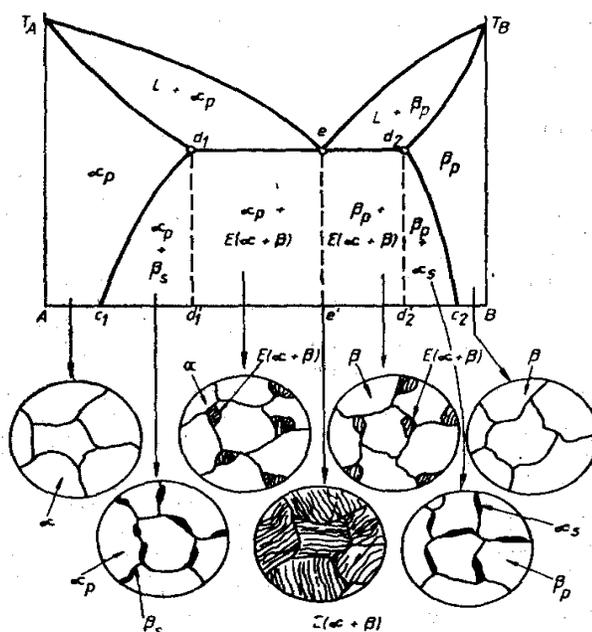
Diagramele de echilibru fazic ale unui sistem ce prezintă transformare eutectică pot lua aspectele prezentate mai jos:

- Diagrama de echilibru fazic cu reacție eutectică cu lipsa totală a solubilității componentelor în stare solidă (fig. 3.9); toate aliajele sistemului sunt bifazice și conțin eutectic în structura

alături de componenții puri A și B;

- Diagrama de echilibru fazic cu transformare eutectică cu variație de solubilitate în stare solidă. În majoritatea sistemelor de aliaje din aceasta categorie, la răcire se constată o scădere a solubilității în soluțiile solide din sistem. Fenomenul se explică prin scăderea entropiei la temperaturi joase. În aceste condiții linia de delimitare a domeniului soluției solide nu mai este reprezentată de o verticală pe diagrama de echilibru fazic, ci printr-o curbă numită *curba solvus*; care exprimă variația cu temperatura a limitei de solubilitate în soluția solidă.

În fig. 3. 10. Se prezintă aspectul diagramei cu variația solubilității în stare solidă, așa cum este cazul sistemului Ag – Cu.

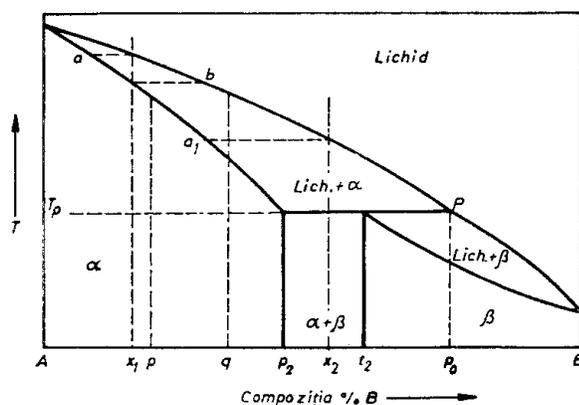


**Fig. 3.10** Diagrama de echilibru fazic cu transformare eutectică și variație de solubilitate și stare solidă; aspectul structurii aliajelor funcție de compoziție

#### 3.4.2.2 Sisteme cu transformare peritectică

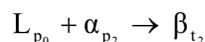
Diagrama de echilibru fazic a unui sistem binar cu solubilitate limitată în stare solidă și reacție peritectică este prezentată în fig. 3.11. În aceasta diagramă  $p_0$  reprezintă compoziția peritectică având

semnificația lichidului care se consumă prin reacție peritectică zero varianta și care se produce la temperatură constantă. Din acest sistem fac parte aliajele: Co-Os, Co-Re, In-Ti etc.



**Fig.3.11** Diagrama de echilibru fazic a unui sistem cu reacție peritectică și solubilitate limitată în stare solidă

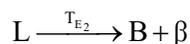
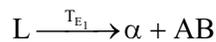
Transformarea peritectică este descrisă de reacția:



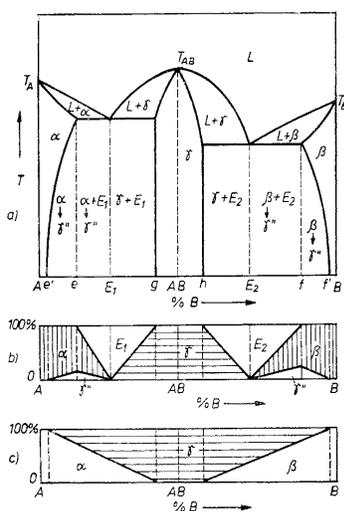
Faza  $\beta$  rezultată prin reacția peritectică apare sub forma unei pelicule la limita între fazele existente anterior (lichid +  $\alpha$ ); această peliculă  $\beta$  se îngroașă pe măsură ce reacția progresează, formând un perete ce desparte fazele reactante, de unde rezulta și denumirea reacției. Transformarea peritectică este o reacție lentă întrucât implică difuzia prin peretele de fază solidă  $\beta$ .

### 3.4.2.3 Sisteme de aliaje cu faze intermediare

În numeroase sisteme de aliaje apar, în anumite domenii de compoziții, una sau mai multe faze intermediare AB cu structura cristalină diferită față de soluțiile solide terminale. În diagrama de echilibru fazic al acestui sistem (fig.3.12) se constată prezența a două reacții eutectice:



Dacă componenții AB sunt total solubili în stare lichidă și parțial solubili în stare solidă se formează un compus AB cu topire congruentă, cu variații de solubilitate în stare solidă.



**Fig.3.12** Diagrama de echilibru cu care se formează compusul intermetalic AB cu topire congruentă:

- a) constituenții sistemului
- b) variația proporției constituenților-diagrama Tammann la temperatura ambiantă
- c) variația proporției fazelor-diagrama Tammann la temperatura ambiantă

### 3.4.3 Importanța practică a diagramelor de echilibru fazic ale sistemelor de aliaje

Diagramele de echilibru fazic reprezintă baza studierii raționale a aliajelor. Fiind dată compoziția unui aliaj, diagrama de echilibru fazic indică, pentru orice temperatură, constituția fizico – chimică a aliajului, adică natura fazelor care îl alcătuiesc, compoziția acestor faze și proporția lor. În cazul când diagrama de echilibru fazic a sistemului conține amestecuri mecanice de cristale și faze diferite (eutectice și eutectoide) noțiunile de fază și constituent devin distincte. În acest caz poziția compoziției aliajului pe diagrama de echilibru fazic a sistemului permite determinarea naturii și proporției constituenților aliajului. Constituția aliajului stabilită pe baza diagramei de echilibru permite o serie de deducții privind proprietățile acestuia. În privința proprietăților mecanice diagramele de echilibru dau numeroase indicații:

- a) în cazul aliajelor alcătuite dintr-un singur constituent:
  - metalele pure prezintă rezistență la tracțiune relativ scăzută, dar o plasticitate ridicată;

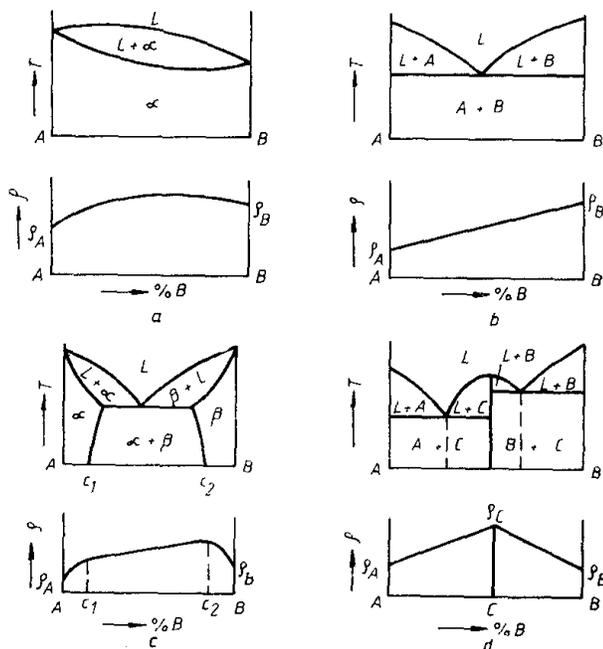
- compușii definiți și soluțiile solide corespunzătoare unui maxim pe curba lichidus sunt caracterizați prin duritate și fragilitate ridicate;

- eutecticul și eutectoidul au proprietăți speciale dependente de proprietățile fazelor constitutive cât și de morfologia și finețea amestecului;

b) în cazul aliajelor alcătuite din doi constituenți:

- proprietățile aliajului sunt reprezentate prin media ponderată a proprietăților constituenților;

- diagramele de echilibru fazic indică temperaturile la care se produc modificările de constituție sau transformările de fază care stau la baza tratamentelor termice; Proprietățile fizico – mecanice depind de compoziția chimică în același mod ca și energia liberă: în timp ce în domeniile omogene ale diagramelor de echilibru conductibilitatea electrică și termică, alungirea și gătuirea variază cu compoziția după o curbă convexă, iar rezistivitatea electrică, duritatea, limita de curgere, etc. după o curbă concavă în domeniile eterogene ale diagramelor de echilibru, aceste proprietăți variază cu compoziția liniar. Legile de variație ale proprietăților fizico – chimice – mecanice cu compoziția sunt cunoscute sub numele de legile lui Kurnakov, iar pentru rezistivitatea electrică sunt prezentate în figura 3.13.



**Fig. 3.13** Variația rezistivității electrice cu compoziția:

a) sistem de aliaje cu componenți complet solubili în stare lichidă și solidă;

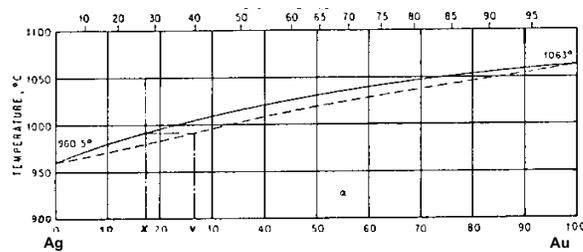
b) sistem de aliaje cu componenți total insolubili și în stare solidă; c) sistem de aliaje cu componenți parțial solubili în stare solidă; d) sisteme de aliaje cu compuși intermetalici

### 3.4.4 Sisteme de aliaje din domeniul biomaterialelor metalice

Sistemele de aliaje prezentate se regăsesc ca utilizare și în domeniul biomaterialelor sub formă de proteze ortopedice și diverse dispozitive medicale.

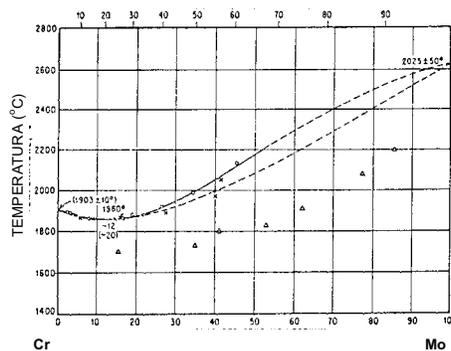
- Sisteme de aliaje binare cu solubilitate totală a componentilor în stare lichidă și solidă sunt reprezentate de către aliajele Ag – Au și Cr – Mo (fig. 3.14 și 3.15).

Diagrama Ag – Au (fig.3.14) pune în evidență un domeniu îngust între curbele solidus și lichidus, ceea ce înseamnă că aceste aliaje au fluiditate bună în stare topită; ele se utilizează mai ales în tehnică dentară.



**Fig. 3.14** Diagrama de echilibru a sistemului Ag-Au

În figura 3.15. este prezentată diagrama binară Cr – Mo de asemenea cu solubilitatea totală a componentilor în stare lichidă și solidă .

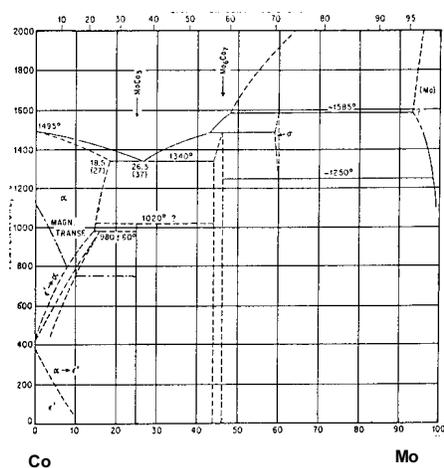


**Fig. 3.15** Diagrama de echilibru a sistemului Cr-Mo

Diagrama derivă din sistemul ternar de aliaje Co – Cr – Mo care a câștigat mare utilizare în domeniile chirurgiei ortopedice și al implantologiei dentare. Sunt puse în evidență cele două verticale de temperatură ale metalelor pure (Cr, Mo) respectiv 1903<sup>0</sup> C pentru Cr și 2025<sup>0</sup> C pentru Mo, precum și domeniul foarte îngust al intervalului de topire pentru aliajele binare care conțin până la 20% Mo. Acest sistem de aliaje se caracterizează prin foarte bune proprietăți de turnare determinate de domeniul îngust solidus – lichidus.

- Sistemul de aliaje binare cu transformare eutectică și solubilitate parțială în stare solidă este reprezentat aici de diagrama de echilibru Co – Mo (fig. 3.16).

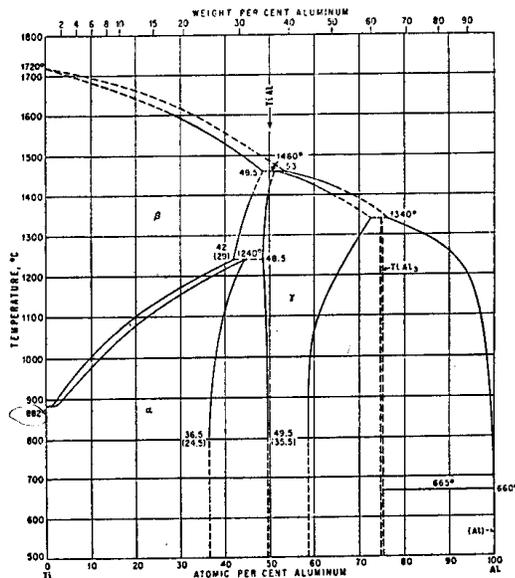
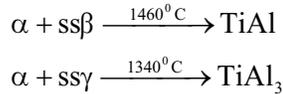
La temperatura de 1340<sup>0</sup>C se formează din cele doua metale lichide eutecticul solid care conține 37% Mo. În diagrama binară se pun în evidență doi compuși intermetalici:



**Fig. 3.16** Diagrama de echilibru a sistemului binar Co-Mo.

- compusul  $Mo_6Co_7$  format direct din lichid prin reacție peritectică la 1585<sup>0</sup>C care este stabil până la temperatura camerei, precum și compusul  $MoCo_3$  format prin reacție peritectoidă la 1020<sup>0</sup>C din fazele de soluție solidă.  $Co\alpha$  și compusul  $Mo_6Co_7$ , stabile de asemenea până la temperatura ambiantă.

- Sistemul de aliaje binare cu transformare peritectică și formare de compuși intermetalici este reprezentat de diagrama Ti – Al. În acest sistem de aliaje se constată formarea a doi compuși intermetalici prin reacție peritectică (fig. 3.17).



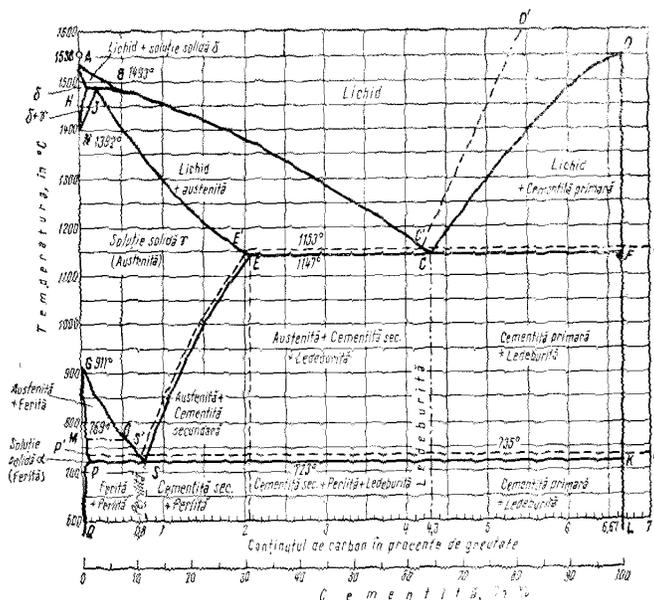
**Fig.3.17** Diagrama de echilibru termic a sistemului Ti-Al

Ambii compuși au stabilitate în stare solidă până la temperatura ambianta. Aliajele dinspre titan din domeniul s.s.α se utilizează ca implanturi ortopedice până la o concentrație de cca. 6% Al.

• Diagrama de echilibru a aliajelor Fe–C prezintă interes practic pentru gama de oțeluri inoxidabile utilizate ca biomateriale în ortopedie și chirurgie. Diagrama de echilibru este prezentată în fig. 3.18 de unde rezulta că ea conține mai multe transformări, faze și constituenți după cum urmează:

- trei soluții solide: α - ferita, γ - austenita și δ stabilă numai la temperaturi înalte cuprinse între 1400°C și 1536°C – temperatura de topire a fierului pur;
- transformare eutectică – pe linia ECF, eutecticul se numește ledeburită (în domeniul fontelor);
- transformare eutectoidă – pe linia PSK; eutectoidul se numește perlită;
- un compus definit cementită corespunzător verticalei DL;
- două transformări cu variația de solubilitate pe liniile ES și PQ;

- linia lichidus este ABCD, iar linia solidus este AHJECF.



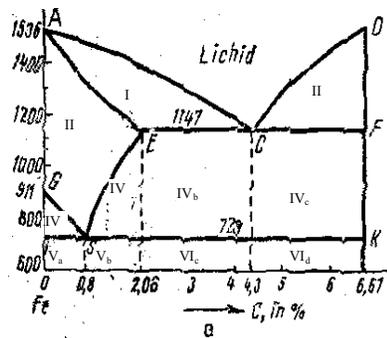
**Fig.3.18** Diagrama de echilibru termic Fe-C  
 Liniiile continui reprezintă diagrama metastabilă Fe-cementită. Liniile disconti-nui reprezintă diagrama stabilă Fe-C

Diagrama de echilibru Fe – C simplificată se prezintă în figura 3.19 fiind caracterizată prin următoarele domenii și zone cu fazele și constituenții specifici oțelurilor:

- domeniul I, în lungul liniei AC, în care se separă soluția solidă de carbon în fier  $\gamma$  denumita austenita. Acest domeniu este alcătuit din doua faze: lichid și austenita;
- domeniul II cuprinde o singură fază austenita cu compoziția chimică, variabilă cu temperatura, între 0 și 2,11%C;
- domeniul III cuprinde doua faze: austenita și cementita secundară (care se separă în stare solidă de-a lungul liniei ES
- domeniul IV delimitat de linia GS ca urmare a transformării alotropice a fierului  $\gamma$  în fier  $\alpha$ , din austenită se separă ferita cu conținut foarte redus de carbon.
- eutectoidul corespunzător punctului S (0,8%C) se numește PERLITĂ, acesta rezulta în urma descompunerii austenitei conform reacției:

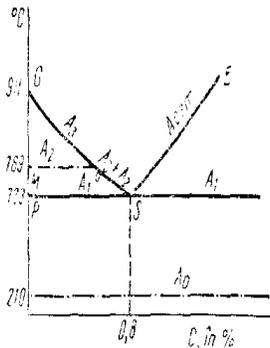
austenită → ferită + cementită  
 perlită

- domeniul V situat sub linia PSK în care se află în echilibru două faze: ferita și perlită. Zonele acestui domeniu din stânga verticalei eutectoide numita zona oțelurilor hipoeutectoide ( $C < 0,80\%$ ) având drept constituenți perlită și ferită; în dreapta verticalei eutectoide se află în zona oțelurilor hipereutectoide ( $C = 0,8 - 2,11\%$ ) având constituenți sub formă de cementita secundară și perlită.



**Fig. 3.19** Reprezentarea diagramei Fe – C simplificată cu faze și constituenții specifici

Diagrama de echilibru, așa cum a fost prezentată, nu corespunde stării reale când aliajele sunt în afara echilibrului și nu furnizează date privind structura aliajelor. Notarea punctelor și liniilor de transformare corespunzătoare oțelurilor se prezintă în fig.3.20 și au următoarele semnificații:



**Fig. 3.20** Punctele și liniile de transformare din domeniul oțelurilor

$A_0$  – transformarea magnetică a cementitei ( $210^{\circ}C$ );

$A_1$  – transformarea perlitică ( $723^{\circ}C$ );

$A_2$  – transformarea magnetică a feritei ( $769^{\circ}C$ );

$A_3$  – transformarea austenită – ferită (linia G – S);

$A_{cem}$  – separarea cementitei secundare (linia SE).

În sistemul de aliaje Fe – C există o diferență între temperatura punctelor de transformare determinate la încălzire și răcire, deci notațiile se vor completa cu literele  $c$  respectiv  $r$  ca de exemplu  $Ac_1$ ,  $Ar_{cem}$ ,  $Ar_3$ . etc.

### 3.5 TRATAMENTE TERMICE APLICATE MATERIALELOR METALICE

#### 3.5.1 Definiții, parametri și clasificarea tratamentelor termice

Tratamentele termice sunt procese termice de prelucrare a metalelor și aliajelor prin răcire și încălzire după anumite reguli și în condiții bine determinate, în scopul modificării proprietăților mecanice, fizice sau tehnologice. Schimbarea proprietăților materialelor metalice în urma tratamentului termic depinde de modificările care au loc în structura lor.

Orice tratament termic poate fi reprezentat printr-o diagramă ridicată în coordonate temperatură – timp. În figura 3.21. este reprezentată o diagramă simplă a unui tratament termic constând dintr-o încălzire 1 cu durată  $\tau_1$ , o menținere la temperatură  $t_{max}$ , cu durată  $\tau_2$  și o răcire 3 cu durată  $\tau_3$

Un ciclu de tratament termic este caracterizat prin următorii parametri (fig.3.21.):

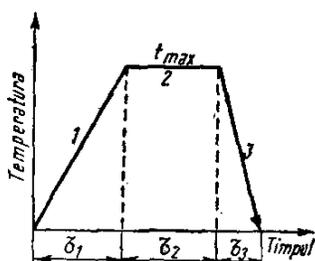


Fig. 3.21 Diagrama unui ciclu de tratament termic

- temperatura maximă până la care se face încălzirea ( $t_{max}$ );
- timpul de menținere la temperatura maximă  $\tau_2$ ;
- viteza cu care se face încălzirea,  $v_{inc}$  dată de relația:

$$v_{inc} = \frac{t_{max} - t_0}{\tau_1} \approx \frac{t_{max}}{\tau_1} [^{\circ}C / \text{min}, h]$$

în care  $t_0$  este temperatura inițială, adică temperatura ambiantă;

- viteza de răcire  $v_r$  dată de relația:

$$v_r = \frac{t_{\max} - t_0}{\tau_3} \approx \frac{t_{\max}}{\tau_3} [^{\circ}C / \text{min}, h]$$

Regimul de tratament termic se stabilește în legătură cu transformările ce se produc în aliajele solide la încălzire și răcire. În baza acestor transformări tratamentele termice se pot împărți în următoarele grupe:

RECOACEREA este un tratament tehnologic, utilizată fie pentru a corecta unele defecte provenite din prelucrările anterioare, fie pentru a pregăti materialul pentru prelucrările ulterioare. În funcție de scopul urmărit, în practică se folosesc următoarele tipuri de recoacere: de omogenizare, regenerare (corectare), recristalizare, detensionare și îmbunătățire a prelucrării prin așchiere.

În funcție de transformările care se produc în structura materialelor metalice recoacerea se clasifică în:

- recoacerea fără transformări de fază ca: omogenizarea, detensionarea și recristalizarea;
- recoacerea cu transformări de fază ca: regenerarea, normalizarea, globulizarea, când materialul este încălzit peste punctele de transformare în stare solidă .

CALIREA este un tratament termic de încălzire a aliajului metalic în domeniul transformărilor de fază în stare solidă urmat de răcirea cu viteză mare în scopul obținerii unei stări structurale în afară de echilibru, așa cum este martensita în oțeluri și alte sisteme de aliaje.

REVENIREA este tratamentul termic care consta în încălzirea unui aliaj călit, la o temperatură inferioară celei de transformare în stare solidă , în vederea obținerii unei stări structurale mai stabile.

### **3.5.2 Încălzirea și răcirea materialelor metalice în timpul tratamentelor termice**

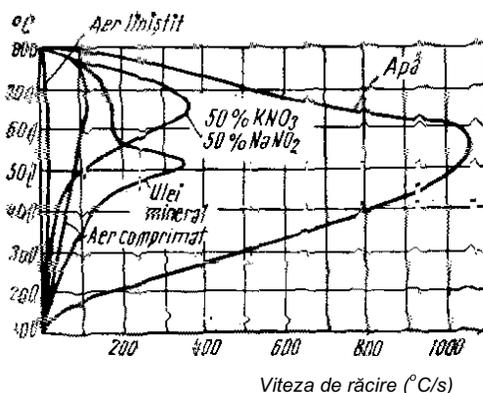
Încălzirea materialelor metalice depinde de constantele termofizice (conductibilitatea termică, dilatare, etc.) și de dimensiunile și forma pieselor metalice. Un regim de încălzire corect ales trebuie să asigure: atingerea temperaturii de tratament ( $t_{\max}$ ) în toată masa piesei, deformări minime ale piesei, evitarea apariției crăpăturilor, pierderi minime de material prin oxidare. Durata de încălzire este un parametru de ordin tehnologic și economic care trebuie corelată cu cele două cerințe menționate.

Instalațiile și mediile de încălzire utilizate pentru realizarea tratamentelor termice se clasifică în:

- cuptoare cu flacără cu combustibil gazos sau lichid;
- cuptoare electrice cu rezistență;
- instalații de încălzire prin curenți de inducție;
- băi de săruri topite;
- băi de topituri de aliaje metalice.

Instalațiile electrice de încălzire asigură o reglare precisă a temperaturii și o protecție corespunzătoare a suprafeței pieselor; acestea se recomandă mai ales pentru piese mici din materiale neferoase. În scopul realizării unei protecții corespunzătoare a pieselor în timpul tratamentelor termice se utilizează instalații cu atmosferă controlată (vid, atmosferă neutră, atmosferă reducătoare, etc.).

Răcirea și mediile de răcire a pieselor încălzite la temperatura de tratament sunt impuse de tipul tratamentului și constituenții ce urmează a se obține. Durata de răcire variază de la câteva secunde la zeci de ore. Mediile de răcire (fig.3.22.) trebuie să asigure obținerea temperaturii dorite finale, realizarea vitezei de răcire optime, evitarea apariției fisurilor, evitarea deformării metalului peste anumite limite. Principalele medii de răcire utilizate în practică sunt: spațiul de lucru al instalațiilor de tratament, băile de topituri de săruri, băile de topituri de metale sau aliaje, aer, apă și soluțiile apoase, uleiuri, etc. Dintre mediile amintite cea mai mare viteză de răcire o asigură soluțiile apoase, apoi în ordine descrescând uleiul, aerul, spațiul de lucru al cuptorului .



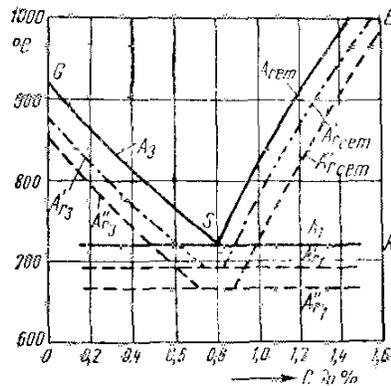
**Fig. 3.22** Variația vitezei de răcire pentru diverse medii de răcire

### 3.5.3 Tratamente termice aplicate oțelurilor

Tratamentele termice constau în modificarea structurii și proprietăților oțelurilor, prin încălzire și răcire, fără modificări ale compoziției chimice.

#### 3.5.3.1 Transformarea austenitei la răcire

Austenita este o soluție solidă de carbon în fier gama, stabilă la temperaturi înalte, ce conține carbon între 0,8% la 723 grade Celsius și 2,1% la temperatura de 1147 grade Celsius. În timpul răcirii austenita se descompune formând constituenți și faze specifice condițiilor în care a avut loc răcirea. În diagrama de echilibru a aliajelor Fe – C sunt indicate punctele de transformare  $A_1$  și  $A_3$  în condițiile unei răcirii foarte încete, cât mai apropiate de starea de echilibru. Dacă însă viteza de răcire are valori mai mari, punctele de transformare  $A_3$ ,  $A_{cem}$  și  $A_1$  își schimbă poziția spre temperaturi mai scăzute (fig. 3.23) funcție de viteza de răcire.



**Fig.3.23** Influența vitezei de răcire asupra liniilor de transformare ale diagramei Fe -C

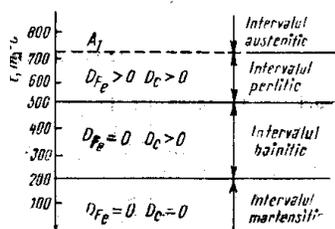
În cursul răcirii austenita se descompune conform reacției în stare solidă:



Se poate considera ca transformarea austenitei corespunde schimbării rețelei cubice cu fețe centrate în rețea cubică cu volum centrat, însoțita de expulzarea atomului de carbon din rețeaua  $Fe_\gamma$ .

Acest fenomen reprezintă un proces de difuzie, care necesita timp pentru a se desfășura. Din acest considerent este de presupus că la subrăcirii mari transformarea  $\gamma \rightarrow \alpha$  să se poată produce înainte ca atomul de carbon să fi părăsit rețeaua cubică cu fețe centrate și deci acest atom va fi prins în interiorul noii rețele (cubică cu volum centrat) ceea ce va duce la deformarea puternică a acesteia din urmă.

Mobilitatea atomilor de carbon și de fier în stare solidă este diferită – atomii de carbon difuzează mai ușor, având dimensiuni mai mici ca cei de fier și este influențată de scăderea temperaturii. În intervalul de temperatură în care se produce transformarea austenitei



**Fig. 3.24** Intervalele transformării austenitice la răcire

(sub punctul  $A_{r1}$ ) pot exista situații în care fenomenele de difuzie și autodifuzie să nu mai aibă loc din cauza mobilității scăzute a atomilor.

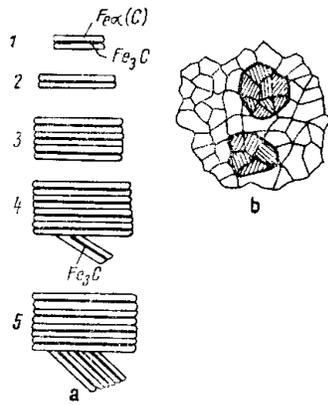
În funcție de transformarea austenitei la răcire, caracterizată de existența celor doua fenomene, se disting trei intervale de transformare în care mecanismul transformării și produsele obținute sunt distincte (fig. 3.24):

- intervalul transformării perlitice, caracterizat prin posibilitatea desfășurării atât a proceselor de autodifuzie a fierului, cât și de difuziei a carbonului ( $D_{Fe} > 0$ ,  $D_C > 0$ )

- intervalul transformării bainitice (intervalul intermediar), caracterizat prin posibilitatea desfășurării proceselor de difuzie a carbonului  $D_C > 0$  și insuficientă desfășurare a autodifuziei fierului  $D_{Fe} = 0$ , odată cu scăderea temperaturii;

- intervalul transformării martensitice, caracterizat de imposibilitatea desfășurării atât a proceselor de autodifuzie a fierului cât și a proceselor difuziei carbonului ( $D_{Fe} = 0$ ;  $D_C = 0$ ).

**Transformarea perlitică** din austenita devenita instabilă datorita răcirii sub temperatura punctului de transformare  $A_1$ , se manifesta prin apariția unor colonii de perlite, atât în masa cristalelor de austenita cât și la marginea acestora. O colonie de perlita reprezintă un volum în care, lamelele de ferita au aceeași orientare și se formează astfel (fig.3.25):



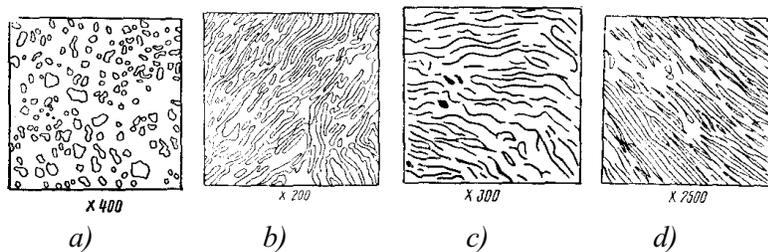
**Fig. 3.25** Formarea coloniilor și cristalelor de perlită:  
*a) formarea unei colonii;*  
*b) formarea cristalului de perlită*

În masa austenitei, prin difuzia atomilor de carbon și autodifuzia atomilor de fier, se creează condiții favorabile separării unei lamele de cementita bogată în carbon, urmată de apariția în jurul ei a unei faze sărace în carbon – perlita.

Prin aceleași fenomene de difuzie se produce creșterea lamelelor formate cu apariția de noi lamele în vecinătatea primelor; odată cu apariția unei noi lamele de cementita (4), se va dezvolta o noua colonie de perlita în vecinătatea celeilalte (5).

Dezvoltarea coloniilor de perlita duce în final la formarea cristalelor de perlita (fig. 3.25.b), care pot ocupa volumul mai multor cristale de austenita.

Constituenții formați prin descompunerea austenitei în intervalul perlitic se deosebesc după forma și după gradul de finețe al lamelelor de cementita și perlita și pot fi sub formă de: perlita globulară- a); perlita lamelara-b); perlita sorbitică-c) și troostita-d), așa cum se prezintă în fig. 3.26.



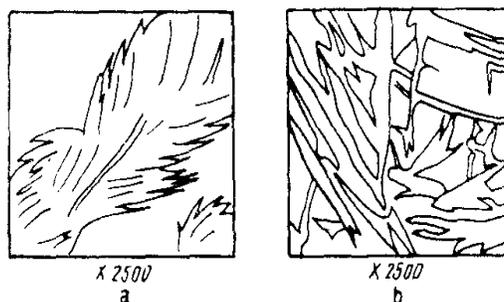
**Fig.3.26** Structuri perlitice

**Transformarea bainitică** se produce la subrăcirii mai mari decât cele necesare transformării perlitice, procesele de difuzie se desfășoară mai greu, viteza de difuzie a carbonului este încă suficientă pentru a se putea precipita cementita, dar viteza de autodifuzie a atomilor de fier este redusă la minim.

Austenita, în aceste condiții, se descompune într-un amestec de perlită și cementită, ferita formându-se prin forfecarea rețelei gama. Constituenții formați în urma acestei transformări poartă denumirea de bainite și constau dintr-un amestec extrem de fin, aproape dispers, de ferita și carbon de diferite forme, care încă n-au ajuns la forma finală  $Fe_3C$ . Bainitele formate în partea de sus a intervalului bainitic (la subrăcirii mai mici) se numesc bainite superioare și au aspect de fulgi.

Bainitele formate în partea inferioară a aceluiași interval (la subrăcirii mai mari) se numesc bainite inferioare cu aspect acicular (fig.3.27.a și b).

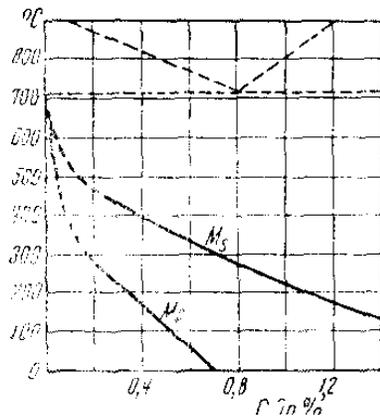
Caracteristic acestei transformări este faptul că în unele cazuri nu se transformă întreaga cantitate de austenita, cea rămasă netransformată va trece la temperaturi mai scăzute în martensită.



**Fig. 3.27** Aspectul structural al bainitei

**Transformarea martensitică** are loc la subrăcirii foarte mari când austenita se descompune după un mecanism complet diferit de cel al transformării perlitice. Transformarea martensitică are loc la temperaturi atât de joase încât difuzia atomilor nu mai este posibilă, atomii de carbon rămân prinși în rețeaua fierului  $\alpha$ .

Se obține astfel o soluție solidă de  $Fe\alpha - C$  suprasaturată în carbon, constituentul respectiv poartă denumirea de martensită.



**Fig. 3.28** Influența conținutului de carbon asupra poziției punctelor de transformare martensitică

Formarea martensitei se realizează spontan prin forfecarea rețelei cristaline a austenitei, transformarea începând simultan în diferite puncte ale aliajului în care s-a atins temperatura critică  $M_s$  de transformare martensitică.

Caracteristicile transformării sunt:

- lipsa difuziei atomilor de carbon și autodifuziei atomilor de fier;
- viteza mare de creștere a cristalelor de martensită (comparabilă cu viteza sunetului);
- încetarea bruscă a procesului de apariție a noi cristale de martensita atunci când temperatura devine constanta, fiind necesară continuarea răcirii pentru reluarea transformării.

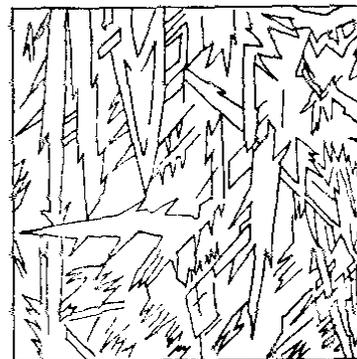
Transformarea martensitică începe la o anumită temperatură devenită punctul  $M_s$  și se termină la o temperatură mai coborâtă devenită punctul  $M_f$ . Poziția punctelor  $M_s$  și  $M_f$  este diferită de la oțel la oțel, funcție de compoziția chimică. Din figura 3.28 se constată că la oțelurile cu conținut redus de carbon intervalul  $M_s - M_f$  este îngust și situat la temperaturi mai mari, aspect care justifică deci că în aceste oțeluri nu se poate obține transformarea martensitică, acestea nu se pot căli.

Martensita prezintă o structură aciculară (fig. 3.29) a cărei finețe poate fi în unele cazuri foarte ridicată. Rețeaua cristalină a martensitei este tetragonală ( $a=b \neq c$ ;  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ ).

Gradul de tetragonalitate variază în intervalul dat de raportul laturilor celulei elementare:  $c/a = 1,03 \dots 1,07$ .

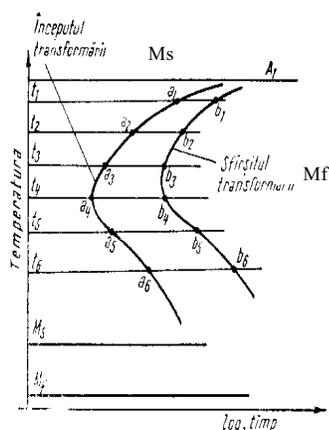
Se poate considera că rețeaua martensitei este de fapt o rețea cubică puternic deformată, obținută prin transformarea  $\gamma \rightarrow \alpha$ , fără eliminarea atomului de carbon.

Martensita reprezintă deci un



**Fig. 3.29** Aspectul structural al martensitei

produs în afara echilibrului ceea ce conduce la existența unor proprietăți deosebite ca duritatea.



**Fig.3.30** Trasarea unei diagrame TTT pentru oțel

**Austenita reziduală** se manifestă datorită faptului că transformarea martenitică nu se produce în toată masa austenitică, rămânând o cantitate oarecare de austenita nedescompusă numită austenita reziduală.

Din fig. 3.30 rezultă că cu cât conținutul de carbon al unui oțel este mai mare cu atât cantitatea de austenita reziduală este mai mare și deci proprietățile oțelului respectiv depind de proporția dintre acești constituenți.

Unele elemente de aliere din oțel ca Mn, Cr, V, Ni, Mo măresc substanțial proporția de austenita reziduală; în cazul oțelurilor inoxidabile acest constituenț poate fi preponderent în structura oțelului la temperatură ambiantă.

### 3.5.3.2 Proprietățile constituenților rezultați la descompunerea austenitei

- Structura perlitică globulară conferă oțelului proprietăți de plasticitate medii, duritate scăzută (tabelul 3.1.). Trecerea de la structura perlitică globulară la structura lamelară fină, duce la creșterea continuă atât a caracteristicilor de rezistență (HB,  $\sigma_r$ ,  $\sigma_{02}$ ) cât și a celor de plasticitate ( $\sigma$ , Z).

- Bainitele superioare prezintă o oarecare scădere a durității și plasticității în comparație cu cele inferioare, ultimele, din cauza dispersiei și uniformității carburilor, au valori medii pentru duritate și plasticitate.

- Martensita este constituențul cel mai dur rezultat în urma descompunerii austenitei, ea posedă fragilitate ridicată și o plasticitate nulă.

În tabelul 3.1 sunt indicate comparativ, proprietățile constituenților obținuți la descompunerea austenitei.

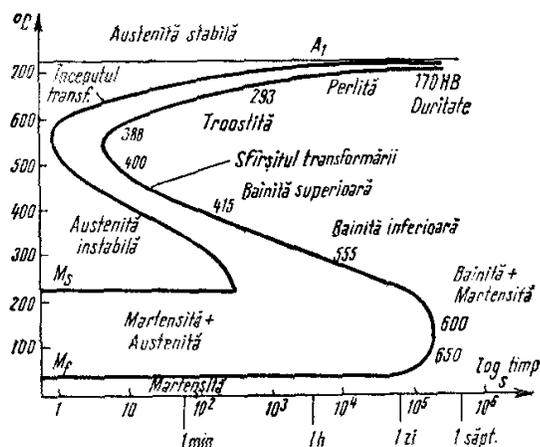
**Tabelul 3.1** Proprietățile constituenților de descompunere a austenitei

Constituentul	Duritatea HB	Alte caracteristici
Perlita	185 – 225	$\sigma_r$ și KCU medii
Bainita	400 – 600	Compromis între $\sigma_r$ și KCU
Martensita	700	$\sigma_{r \max}$ , KCU nulă
Austenita	300	$\sigma_{r \text{ medie}}$ și KCU ridicată

Descompunerea austenitei se poate realiza în două moduri: la temperatură constantă (izoterm) sau la răcire continuă.

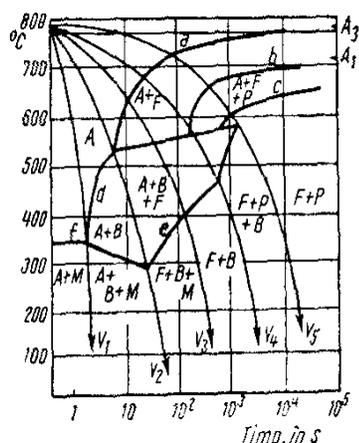
Descompunerea izotermă a austenitei se obține practic prin aducerea rapidă a acesteia de la temperatura inițială, la o anumită temperatură sub punctul de transformare  $A_{r1}$ , cu menținerea în continuare la această temperatură. Dacă se reprezintă grafic modul în care se realizează descompunerea izotermă a austenitei în timp, la anumite grade de subrăcire, în coordonate temperatură – timp se vor obține curbele care marchează începutul  $M_s$  și sfârșitul transformării  $M_f$ .

Poziția liniilor  $M_s$  și  $M_f$  nu depinde decât de temperatura, iar diagrama care arată modul de descompunere izotermă a austenitei în timp se denumește diagrama TTT (Time, Temperature, Transformation), așa cum se prezintă în fig.3.31.



**Fig. 3.31** Diagrama TTT pentru un oțel eutectoid

Pe diagramă sunt indicate produsele descompunerii austenitei la diferite temperaturi. Pe măsură ce temperatura se depărtează de punctul  $A_1$ , subrăcirea provoacă o mărire a vitezei de transformare, dar și o micșorare ca urmare a diminuării proceselor de difuzie. Se constată din diagramă ca la  $550^{\circ}\text{C}$  intervalul de transformare trece printr-un minim al perioadei de incubație – numit cot perlitic – unde perlita se transformă în troostiță. Toate metalele cu structură cristalină compactă (CVC, CFC și HC) se contractă la solidificare. Con tracția totală la solidificare este egală cu diferența de volum între lichidul la temperatura de turnare ( $T_1$ ) și materialul solidificat la temperatura camerei ( $T_s$ ).



**Fig.3.32** Diagrama CCT

La temperaturi inferioare cotului perlitic are loc transformarea bainitică, iar mai jos, transformarea martensitică. Folosirea în practică a diagramelor TTT este limitată la tratamentele izoterme ale oțelurilor.

În practica industrială se utilizează cu precădere tratamente termice cu răcire continuă, adică cu variația continuă a temperaturii în timp. Aceste diagrame sunt cunoscute sub denumirea de diagrame CCT (Continuous Cooling Transformation), adică transformarea la răcire continuă a austenitei, așa cum se prezintă în fig.3.32.

Curbele existente în această diagramă reprezintă:

- a – începutul formării perlitei preeutectoide;
- b și c – începutul, respectiv sfârșitul transformării perlitice;
- d și e – începutul, respectiv sfârșitul transformării bainitice;
- f – începutul transformării martensitice ( $M_s$ ).

În funcție de viteza de răcire aplicată se pot obține transformările structurale ale austenitei prezentate în tabelul 3.2.

Diagramele CCT indică vitezele de răcire pentru obținerea unor anumiți constituenți, proporțiile și durițățile realizate.

**Tabelul 3.2** Transformările structurale obținute prin răcirea continuă a austenitei cu diferite viteze

Viteza de răcire	Transformări structurale
$V < V_5$	$A \rightarrow F + P$
$V_5 - V_4$	$A \rightarrow F + P + B$
$V_4 - V_3$	$A \rightarrow F + B$
$V_3 - V_2$	$A \rightarrow F + B + M$
$V > V_1$	$A \rightarrow M$

### 3.5.3.3 Recoacerea oțelurilor

Există mai multe tipuri de tratamente de recoacere:

**Recoacerea de omogenizare** se aplică pieselor turnate din oțel în scopul uniformității compoziției chimice. Este cunoscut faptul că în cursul solidificării soluțiilor solide se produce fenomenul de segregare care duce la neuniformizarea compoziției chimice, fenomen accentuat proporțional cu mărirea intervalului de solidificare.

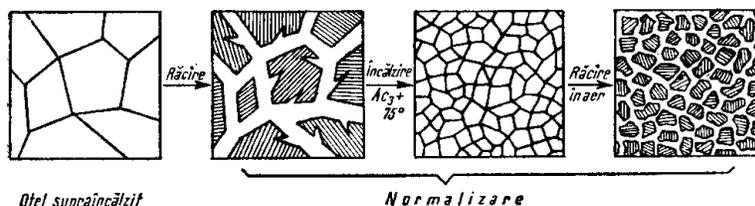
Tratamentul consta în încălzirea și menținerea oțelurilor în domeniul soluției solide  $\gamma$  la o temperatură cât mai ridicată posibil, astfel încât să se accelereze difuzia elementelor din oțel, urmată de o răcire lentă. Temperatura și durata menținerii depinde de compoziția oțelului, de forma și dimensiunile piesei. Temperatura de încălzire pentru recoacere este practic la valoarea  $A_{c3} + (150 - 200^{\circ}\text{C})$ , iar durata de menținere de ordinul orelor, funcție de grosimea pereților piesei.

**Recoacerea completă** se aplică pieselor care au fost supuse în prealabil unui tratament termic sau mecanic în scopul îmbunătățirii prelucrabilității prin așchiere sau prin deformare plastică la rece. În general, se urmărește finisarea structurii și eliminarea constituenților duri ca martensita, bainita, troostita. Tratamentul constă în încălzirea piesei la temperatura  $A_{c3} + 20 - 30^{\circ}\text{C}$ , cu menținerea circa 30 minute și răcire cu viteză mică în cuptor.

**Recoacerea de normalizare** se aplică oțelurilor hipoeutectoide care în urma unor prelucrări la cald (turnare, sudare, deformare plastică, tratament termic) pot să aibă structură cristalină grosolană. Tratamentul este de fapt o recoacere completă și constă în încălzirea în domeniul austenitic  $A_{c3} + (30 - 50^{\circ}\text{C})$ , menținere la aceasta temperatură funcție de dimensiunile piesei, urmată de răcire în aer liniștit. Prin acest

tratament se realizează o finisare a structurii ca urmare a unei duble recristalizări:

- la încălzire, ferita și perlita se transformă în austenită;
- la răcire austenita se transformă în ferită și perlită (fig.3.33)



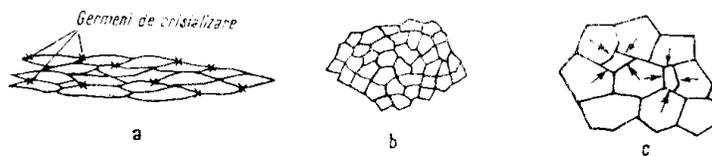
**Fig.3.33** Modificarea structurii oțelului prin normalizare

Proprietățile mecanice obținute în urma normalizării sunt cele caracteristice structurilor fine și cu grad mare de dispersie: reziliența și rezistența la rupere bune, iar duritatea satisfăcătoare.

**Recoacerea de globulizare** se aplică oțelurilor carbon de scule sau oțelurilor de rulmenți în scopul înmuierei maxime, în vederea îmbunătățirii prelucrabilității prin așchiere – perlita devine globulară. Globulizarea se realizează fie prin menținerea îndelungată la temperatura sub punctul  $A_{c1}$ , dar apropiată de aceasta, fie printr-o serie de încălziri și răciri succesive, lente, în jurul punctului  $A_{c1}$ .

**Recoacerea de detensionare** are scopul de a înlătura tensiunile interne existente în piese, ca urmare a solidificării pieselor turnate, sudării sau alte tratamente termice sau mecanice. Recoacerea are loc la temperaturi de  $600 - 650^{\circ}\text{C}$ , iar pentru oțeluri călite la  $150 - 200^{\circ}\text{C}$ . răcirea pieselor se face în doua trepte: mai întâi cu viteze mici ( $20 - 40^{\circ}\text{C/h}$ ) până la  $100 - 200^{\circ}\text{C}$  după care se continuă răcirea în aer liniștit.

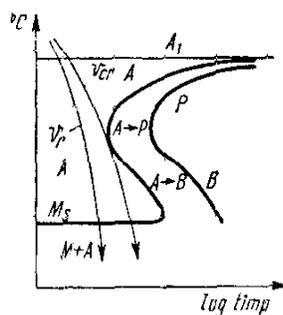
**Recoacerea de recristalizare** se aplică în urma prelucrării prin deformare plastică la rece când structura este deformată, grăunții fiind alungiți pe direcția curgerii materialului. În urma recristalizării edificiul cristalin se reface, dispar tensiunile interne și se restabilesc proprietățile inițiale (fig.3.34.).



**Fig.3.34** Schema procesului de recrystalizare a structurii  
a) germinarea; b) creșterea grăunților; c) coalescența

### 3.5.3.4 Călirea oțelurilor

În mod obișnuit prin călire se înțelege tratamentul termic prin care se urmărește obținerea unei stări în afară de echilibru, caracterizată prin prezența martensitei în calitate de constituent principal – motiv pentru care se mai numește și călire martensitică.



**Fig.3.35** Viteza critică de călire

În esență călirea unui aliaj de oțel constă în încălzirea acestuia astfel încât să se obțină austenitizarea, urmată de o răcire rapidă, prin care să se realizeze transformarea martensitică a austenitei, fenomen ce necesită o viteză de răcire suficient de mare pentru ca austenita să nu se descompună în perlită sau bainită. Din studiul diagramelor TTT sau CCT rezultă că pentru realizarea călirii este necesară răcirea cu o viteză mai mare decât viteza critică de călire  $v_{cr}$ , marcată de curba tangentă la cotul perlitic (diagrama TTT) sau domeniul bainitic (diagrama CCT) în fig. 3.35. Pentru oțelurile aliate, temperatura de încălzire se alege funcție de valoarea temperaturii punctelor  $A_c1$  și  $A_c3$  determinate experimental și de influența elementelor de aliere asupra capacității de călire a oțelului. Parametrii de călire se aleg din diagrame sau tabele pe baza compoziției chimice, a formei și dimensiunilor piesei tratate.

Realizarea practică a tratamentului de călire se face prin mai multe procedee:

- călire obișnuită – călire într-un singur mediu constă în răcirea rapidă a piesei într-un mediu care să asigure o viteză de răcire mai mare decât cea critică. Prin acest procedeu se obțin rezultate bune la călire pieselor mici din oțel carbon sau aliat. Mediile de călire

folosite pot fi: apă pentru piesele din oțel carbon și uleiuri pentru piesele din oțel aliat.

- călirea în trepte sau izotermă – prin care piesa se răcește la început într-un mediu capabil să asigure o viteză de răcire suficient de mare până la o temperatură ușor superioară punctului Ms, după care urmează o menținere izotermă pentru o anumită durată (minute), pentru ca temperatura să devină uniformă în toată masa piesei. În funcție de modul în care se continua tratamentul de răcire exista doua variante:

- răcirea lentă în aer, cu formarea martensitei în structura, tratamentul numindu-se de călire izotermă martensitică;

- menținerea timp îndelungat al piesei în primul mediu de răcire (ore) după care urmează răcirea în aer sau în apa, tratamentul se numește de călire izotermă bainitică.

- călirea superficială consta în ridicarea temperaturii stratului superficial al piesei, peste cea a punctului critic  $A_3$ , după care se produce răcirea rapidă când are loc transformarea martensitică a structurii. Se obțin în acest fel piese cu duritate ridicată în stratul superficial în timp ce miezul rămâne tenace.

### 3.5.3.5 Revenirea oțelurilor

Oțelurile călite sunt de obicei mai dure decât este necesar și în general prea fragile pentru a fi exploatate în condiții bune. Din această cauză piesele călite se supun unui tratament termic, denumit REVENIRE – care constă dintr-o încălzire sub punctul de transformare  $A_{c1}$ , urmată de o răcire de regulă în aer. Prin acest tratament oțelul călit, aflat total în afara echilibrului, tinde să se apropie de structura de echilibru, cu diminuarea fragilității, a durității și a rezistenței la rupere, în același timp se produce o creștere a alungirii și rezilienței.

Revenirea depinde de trei factori principali: starea inițială a oțelului călit, durată și temperatură.

- starea inițială se referă la existența în oțelul călit a martensitei, austenitei reziduale și altor constituenți în diverse proporții, care vor suferi variații ale dimensiunilor și formei lor.

- în ceea ce privește durata revenirii se apreciază că procesele de transformare la revenire sunt active într-un interval de timp (cca 30 min.), existând o durată limita de revenire peste care este neeconomic să se continue tratamentul.

- temperatura de revenire are influență pronunțată asupra revenirii: pentru revenirea înaltă temperatura este de  $500 - 675^{\circ}\text{C}$ , iar

pentru revenirea joasă (cu menținerea unor duriități mari) se va face la temperatură scăzută 150 – 250<sup>0</sup>C.

Tratamentul termic complet, alcătuit dintr-o călire urmată de o revenire înalta este cunoscut sub denumirea de *ÎMBUNĂTĂȚIRE*.

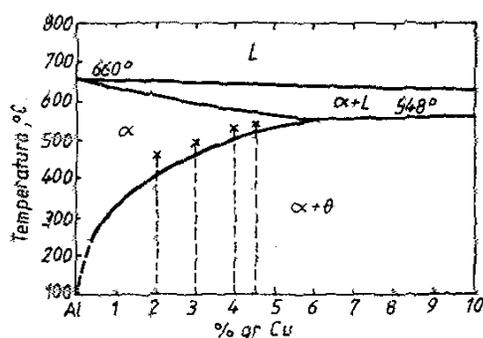
### 3.5.4 Tratamente termice ale aliajelor neferoase

Spre deosebire de aliajele Fe – C, aliajele neferoase admit o gamă mai restrânsă de tratamente termice datorită faptului că aceste aliaje prezintă transformări în stare solidă mai reduse. Singurul tratament termic care se poate aplica oricărui aliaj neferos este recoacerea (de omogenizare, detensionare, recristalizare, etc.). Totuși pot fi supuse tratamentelor termice de călire și revenire un număr însemnat de aliaje neferoase atât prin călire martensitică cât și pe principiul variației de solubilitate în stare solidă, prin precipitarea din soluții solide suprasaturate.

#### 3.5.4.1 Durificarea prin precipitare și dispersie

Condiția necesară pentru producerea reacției de precipitare este scăderea cu temperatura a solubilității unei soluții solide, prezența unei linii de transformare în stare solidă (fig.3.36.). Dintre acestea cele mai importante tipuri de aliaje susceptibile la călire și îmbătrânire sunt:

- aliaje pe bază de nichel binare (Ni – Cr) și complexe;
- aliaje pe bază de aluminiu binare (Al – Cu, Al – Mg, Al – Ag) sau complexe (Al – Cu – Mg, Al – Mg – Si, etc.);
- aliaje pe bază de titan cu aluminiu, crom, vanadiu, etc.



**Fig.3.36** Durificarea prin precipitare a aliajului Al – Cu

În aceste aliaje matricea  $\alpha$  este o soluție solidă cu solvent Al și rețea CFC, iar precipitatul de echilibru  $\theta$  reprezintă compusul  $Al_2Cu$  cu

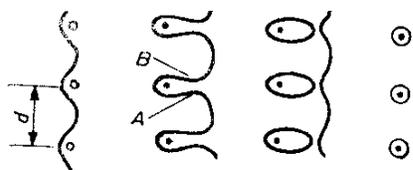
rețea tetragonală. Din figură rezultă ca la încălzirea aliajelor, care conțin până la cca. 6% Cu, peste linia de transformare în stare solidă, se formează soluția solidă omogenă  $\alpha$ . La răcirea acestor aliaje cu o viteză mai mare decât viteza critică, din soluția omogenă  $\alpha$  se separă (precipita) compusul intermetalic  $\theta$  -  $\text{Al}_2\text{Cu}$ , care durifică aliajul de structură bifazică ( $\alpha + \theta$ ). În funcție de parametrii de călire (durată și temperatură) se pot forma precipitate primare și secundare ale fazei  $\theta$  care germinează pe limitele de grăunte sau pe incluziunile sau defectele prezentate în aliaj, în stare solidă. Prin tratamente de îmbătrânire artificială se pot stabiliza fazele dure în compoziția aliajului sub formă de precipitate intermediare (zone GP – macles) sau precipitate de echilibru (faza  $\theta$  -  $\text{Al}_2\text{Cu}$ ).

Mecanismul durificării prin precipitare se datorește interacțiunilor între precipitatele formate în aliaj și dislocațiile matricei – interacțiuni care micșorează mobilitatea dislocațiilor. Există trei mecanisme ale durificării prin precipitare, care constituie obstacole în calea mișcării dislocațiilor:

- durificarea prin tensiuni interne (mecanismul Mott-Nabarro) acționează în stadiile inițiale ale îmbătrânirii, când în matrice se constituie zonele GP, a căror prezență creează în matrice distorsiuni elastice proporționale cu concentrația precipitatelor și cu diferența dintre parametrii rețelei în matrice și în zona GP.

- durificarea chimică are drept cauză modificarea numărului de legături interatomice solvent – element dizolvant în planul de alunecare, atunci când precipitatele sunt traversate de dislocațiile matricei.

- durificarea prin dispersie care se produce în condițiile în care precipitatele nu se deformează odată cu matricea, ci sunt ocolite de dislocațiile care se deplasează prin matrice (fig. 3.37.). Precipitatele acționează ca puncte de ancorare ale dislocațiilor mobile, obligându-le să se curbeze sub acțiunea tensiunii aplicate.



**Fig. 3.37** Mecanismul de durificare prin dispersie

În principiu pentru durificarea unui aliaj în mod eficient este necesar să fie posibilă apariția unor precipitate în proporție și de dimensiuni care să asigure o distanță între particule mai mică de un

micron. În același timp particulele de precipitat trebuie să fie legate de matrice prin interfețe coerente sau semicoerente. O altă modalitate de durificare prin dispersie o constituie introducerea în matricea aliajului a unor particule fine de faze secundare insolubile, de obicei oxizi. Tehnologia apelează la procedee de metalurgie a pulberilor pentru înglobarea în matricea aliajului a particulelor fine de faze secundare. Se utilizează de obicei aliaje de aluminiu durificate prin dispersie cu particule de  $Al_2O_3$  (aliaje SAP) și aliaje de nichel durificate prin dispersie cu oxizi refractari; în acest din urmă caz se menționează procedeul TD (Theoria Dispersed) de durificare a nichelului în care se introduce o dispersie fină de particule de oxid de toriu -  $ThO_2$  cu dimensiuni între 0,01 – 0,05 mm. Aliajele durificate prin dispersie trebuie supuse unor operații de deformare plastică și tratamente termice de restaurare a structurii, prin care se creează și se menține o mare densitate de dislocații în matrice. Efectele durificării pot fi considerabil amplificate prin tratamente termomecanice.

#### 3.5.4.2 Durificarea martensitică în aliajele neferoase

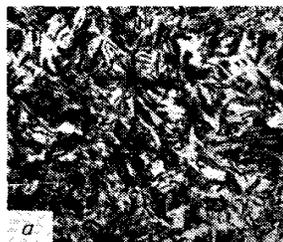
Transformarea martensitică se poate produce în diverse aliaje ale fierului cu metalele de tranziție (care nu sunt oțeluri) și într-o serie de metale și aliaje neferoase așa cum se prezintă în tabelul 3.3.

În transformările martensitice din alte sisteme decât ale oțelului, martensita este o fază de echilibru și nu o fază metastabilă. În aceste cazuri transformarea martensitică nu mai pretinde o răcire rapidă, ci se produce și în condiții de răcire foarte lentă, păstrându-și însă modul de creștere foarte rapid specific transformării martensitice.

Asemenea cazuri se întâlnesc la transformarea martensitică în metale pure (transformarea alotropică prin mecanism martensitic) și în diverse sisteme de aliaje neferoase care manifestă transformări eutectoide. De asemenea în aceste sisteme transformarea poate fi reversibilă și presupune răcirea continuă în mod izoterm.

În diversele sisteme de aliaje neferoase, martensitele se diferențiază în două tipuri morfologice:

- *martensita cu substructură de șipci* (fig. 3.38) având ca principale defecte o mare densitate de dislocații; se prezintă în microstructură sub forma



**Fig. 3.38** Aspectul metalografic al martensitei în șipci

unor lamele subțiri și lungi (ca niște șipci), cu grosimi de la 0,1 la câțiva microni, având o mare densitate de dislocații; de ordinul  $10^{12}$  dislocații /  $\text{cm}^2$ .

**Tabelul 3.3** Sisteme cu transformare martensitică  $CFC \rightarrow CVC$  (sau  $TVC$ ) și  $HC$

Sistem de aliaje	Compoziție (% gr)	Martensita (notație și rețea cristalină)	$M_s$ [°C]	Relații de orientare	Plan de habitus	Defecte de rețea predominante în martensită
Fe	—	$\alpha'$ CVC	< 720	—	—	—
Fe-Ni	0 + 34	$\alpha'$ CVC	720 + -100	$K-S (t_1), N (t_2)$	{259} ( $t_1$ )	macle (112) $\alpha'$ , dislocații
Fe-Ni-Ti	30% at Ni; 3 + 8% at Ti	—	—	—	—	—
Fe-C	0 + 0,2 C 0,2 + 1,4 C 1,5 + 1,8 C	$\alpha'$ CVC $\alpha'$ TVC $\alpha'$ TVC	$\sim 460$ $\sim 100$ $\sim 0$	— K-S K-S	{111} {225} {259} {259}	dislocații macle (112), dislocații macle (112) (011)
Fe-N	0,7 + 3 N	$\alpha'$ TVC	—	—	—	—
Fe-Ni-C	11,5 + 29 Ni; 0,4 + 1,2 C; 22 Ni; 0,8 C	$\alpha'$ TVC $\alpha'$ TVC	—	— G-T	— {259}	macle (112) (011) macle (112) (011)
Fe-Al-C	7 + 10 Al; 1,5 + 2,0 C	$\alpha'$ TVC	—	G-T	{3, 10, 15}	macle (112)
Fe-Cr-C	2,8 + 8 Cr; 1,1 + 1,5 C	$\alpha'$ TVC	- 36	—	{225}	macle (112) (011), dislocații
Fe-Pt	2,5% at Pt	$\alpha'$ CVC	- 50	$\sim G-T$	{3, 10, 15} {295}	macle (112) $\alpha'$
Fe-Ir	0 + 53 Ir	$\alpha'$ CVC; eHC	—	—	—	—

Sistem de aliaje	Compoziția (% gr)	Martensita (notație și rețea cristalină)	$M_s$ [°C]	Relații de orientare	Plan de habitus	Defecte de rețea predominante în martensită
Co	—	$\epsilon$ HC	—	S-N	{111}	—
Co-Ni	0 + 30 Ni	$\epsilon$ HC	380 + 20	S-N	{111}	defecte de împachetare (0001)
Co-Be	10% at Be	eHC	—	—	—	defecte de împachetare (0001)
La	—	4 H	—	—	—	—
Ce	—	4 H	$M_s = -10$ $M_d = 225$ $A_s = 110; A_f = 150$	—	—	—

Sistem de aliaje	Compoziția (% gr)	Martensita (notație și rețea cristalină)	$M_s$ [°C]	Relații de orientare	Plan de habitus	Defecte de rețea predominante în martensită
Ti	—	HC	800	B	{8, 9, 12} {133}	macle (10 $\bar{1}$ 1), dislocații (0001)
Ti-V	0 + 7,5 ; 13 V	HC	600 + 270	—	—	macle (10 $\bar{1}$ 1)
Ti-Nb	0 + 25% at Nb 35 Nb	HC ortorombic ( $\alpha''$ )	871 + 212 $\sim 175$	Ba	—	—
Ti-Ta	0 + 22 Ta 23 + 53 Ta	HC ( $\alpha'$ ) ortorombic ( $\alpha''$ )	— —	—	—	macle (10 $\bar{1}$ 1) macle ( $\bar{1}$ 11)
Ti-Cr	6,9 + 20 Cr 5,5 + 18,7% at Cr	HC HC + CFC	320 + 60	K-S (CFC)	—	—
Ti-Mo	6 Mo 11 Mo 11; 12,5 Mo	HC HC HC	600 340 340	B	{8, 9, 12} 4° {344} 4°	macle (10 $\bar{1}$ 1), dislocații — —
Ti-Mn	4,3 + 5,2 Mn	HC	$\sim 300$	B	{334} {344}	macle (10 $\bar{1}$ 1)
Ti-Fe	3 Fe	HC + CFC	370	—	{334}	macle (10 $\bar{1}$ 1)
Ti-Ni	2 + 5,45 Ni	HC ( $\omega$ )	680 + 540	—	—	—
Ti-Cu	0,56 + 8 Cu	HC	740 + 570	—	(10 $\bar{1}$ 1) $\alpha'$	macle (10 $\bar{1}$ 1), (1 $\bar{1}$ 02)
Ti-Al	8 Al	HC, CFC	—	—	—	—
Ti-Al-Mo-V	8 Al; 1 Mo; 2 V	HC	—	—	—	macle (10 $\bar{1}$ 1)
Zr	—	HC	—	B (0 + 2°)	{569} {145}	—
Zr-Nb	2,5 + 5,5 Nb	HC	650	B	{334}	macle (10 $\bar{1}$ 1), dislocații
Zr-Mo	11 + 12,5 Mo	HC	—	—	{334} {344}	—
Li	—	HC CFC	- 252 —	B (3°) —	— —	— —
Li-Mg	0 + 40 Mg	HC	—	—	—	—
Na	—	HC	—	—	—	—

- martensita în plachete (sau acirculară) cu macle interne în substructura plachetelor (fig. 3.39).



**Fig. 3.39** Aspectul morfologic al martensitei aciculare

Morfologia martensitelor din aliajele neferoase este mai ales de tipul martensitei în plachete sau acirculară.

În unele sisteme de aliaje neferoase transformarea martensitică este reversibilă, spre deosebire de oțeluri la care aceasta transformare este ireversibilă.

Caracterul reversibil al transformării este pus în evidență în fig. 3. 40 prin curbele de variație cu

temperatura a cantității de martensită.

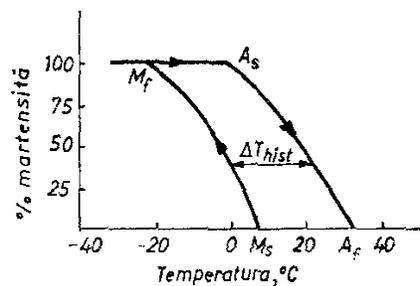
Se constată că și transformarea inversă martensita – faza inițială se realizează prin aceleași mecanisme de creștere rapidă ca și transformarea directă, ea producându-se într-un interval de temperaturi notate  $A_s - A_f$ .

Într-un număr limitat de sisteme de aliaje neferoase ca:

Ag – Zn, Cu – Al – Ni, In – Tl,

Ni – Ti, martensita formată are caracter termoelastic, spre deosebire de martensita din oțeluri care se deformează termoplastic. Condițiile necesare apariției acestui tip de martensită sunt:

- valoare mică a deformării rețelei cristaline la transformarea martensitică (cca.0,020);
- distribuție ordonată a atomilor de specii diferite în rețeaua cristalină a martensitei care nu poate fi distrusă prin procesele de distorsionare (alunecare);
- substructura martensitei este caracterizată prin prezența maclelor interne, cu posibilitatea unei demaclarări cu ușurință.

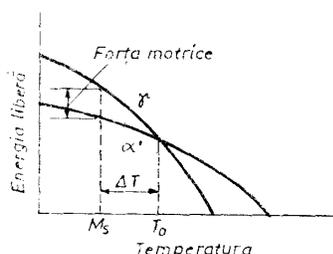


**Fig. 3.40** Bucle de histerzis la transformarea martensitică reversibilă (aliaj Cu - Al - Ni)

Din lățimea buclei de histerezis (fig. 3.40)  $\Delta T_{\text{hist}}$  se poate deduce valoarea energiei libere necesare ca forța motrice, pentru declanșarea transformării martensitice:

$$\Delta G_{\gamma \rightarrow M} = \Delta S_f \frac{\Delta t_{\text{hist}}}{2}$$

Formarea martensitei în aliajele feroase se caracterizează prin valori mari ale deformației rețelei cristaline (cca. 0,20) și prin valori mari ale subrăcirii  $\Delta T = T_0 - M_s$  (fig. 3.41), unde  $T_0$  este temperatura de echilibru a transformării martensitice (temperatura de echilibru între faza inițială  $\gamma$  și martensita);  $M_s$  este temperatura de subrăcire la care decurge procesul de transformare martensitică.



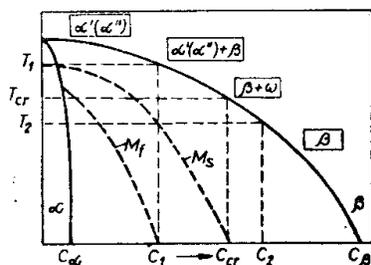
**Fig. 3.41** Forța motrice a transformării martensitice

Pentru martensitele termoelastice sunt caracteristice valori mici ale deformației rețelei (0,02 – 0,05) și o valoare mică a subrăcirii  $\Delta T$  (histerezis termic redus). La aceste martensite creșterea cristalelor martensitice este oprită când energia liberă  $\Delta G_{\gamma-M}$ , ce acționează ca forța motrice a transformării este contrabalansată de energia de deformare înmagazinată în austenită. Deoarece la aceste austenite deformația este mică, acest echilibru se stabilește când deformația austenitei este încă elastică și din acest motiv sunt numite martensite termoelastice.

Creșterea cristalelor de martensită termoelastică se face în trepte deoarece prin răcirii la temperaturi din ce în ce mai joase sub  $M_s$ , are loc nu numai germinarea de noi plachete ci și dezvoltarea plachetelor care și-au încetat creșterea la o temperatură mai înaltă și care și-au reluat creșterea când mărimea gradului de subrăcire a furnizat o forță motrice  $\Delta G_{\gamma-M}$  mai mare.

În aliajele de titan existența transformărilor alotropice  $\beta \rightarrow \alpha$  stă la baza apariției structurilor martensitice. Alierea titanului cu elemente care determină scăderea temperaturii de transformare  $\beta \rightarrow \alpha$  micșorează viteza de transformare, astfel încât în aceste aliaje este posibilă apariția a numeroase stări intermediare care influențează sensibil proprietățile mecanice. Astfel soluția solidă suprasaturată  $\alpha$  cu rețea hexagonală obținută prin transformarea martensitică are compoziția identică cu faza  $\beta$  din care a provenit printr-o transformare reversibilă. Când crește proporția de fază  $\beta$ , datorită elementelor stabilizatoare, se formează martensita  $\alpha$  cu simetrie mai scăzută, apropiată de rețeaua rombică.

Temperatura de început de transformare martensitică  $M_s$ , scade când crește proporția de elemente  $\beta$  stabilizatoare, astfel încât peste o concentrație critică  $c_{cr}$  nu se mai formează martensita  $\alpha$  (fig. 3.42). Temperatura minimă de la care prin călire se formează martensita  $\alpha$  constituie o temperatură critică  $T_{cr}$ . Faza intermediară  $\omega$  este coerentă cu  $\beta$  și ea se poate dizolva printr-o recoacere la temperatură înaltă, când se produce transformarea reversibilă în  $\beta$ .



**Fig. 3.42** Diagrama transformărilor la călirea aliajelor de titan cu elemente  $\beta$  stabilizatoare

Mecanismul de transformare martensitică, cu apariția diverselor faze intermediare, poate fi schimbat și prin varierea vitezei de răcire. Cum fazele intermediare apar în liniile foarte strânse ale condițiilor de transformare, este greu de făcut diferența între procesele de transformare martensitică reversibile și cele de transformare prin germinare și creștere. Deci formarea martensitei în aliajele titanului este un proces reversibil (ea se poate dizolva) atâta vreme cât nu apar fazele intermediare prin procese de difuzie.

## **CAP. 4 PROPRIETĂȚILE BIOMATERIALELOR METALICE**

Metalele și aliajele lor au fost primele materiale utilizate în protezarea umană care alături de alte materiale anorganice și organice sunt larg utilizate și astăzi. Utilizarea materialelor metalice într-un domeniu sau altul al tehnicii depinde de relația dintre structura și proprietățile acestora.

### **4.1 PROPRIETĂȚI FIZICO-MECANICE**

Proprietățile mecanice care caracterizează comportarea metalelor și aliajelor sub acțiunea unor forțe exterioare, stau la bază celor mai importante utilizări ale acestora. În același timp proprietățile mecanice intervin ca proprietăți tehnologice într-o serie de procedee practice prin care se realizează forma produsului metalic și anume deformarea plastică și prelucrarea prin așchiere.

Datorită dependenței de structură a proprietăților mecanice ale metalelor și aliajelor, acestea sunt foarte sensibile la efectul procedeelor de fabricație, ceea ce poate conduce la caracteristici variabile pentru unul și același material.

#### **4.1.1 Tensiuni și deformații**

O forță aplicată unui material metalic produce tensiuni și deformații în masa acestuia, caracterizate prin următoarele aspecte:

- Tensiunea reprezintă intensitatea forței cu care materialul reacționează la sarcinile mecanice ce tind să modifice ordinea structurii

sale. Tensiunea se măsoară prin forța care acționează pe unitatea de suprafața a planului pe care acționează conform relației :

$$\sigma = F / S$$

unde :  $\sigma$  este tensiunea; F este forța; S este aria asupra căreia acționează forța.

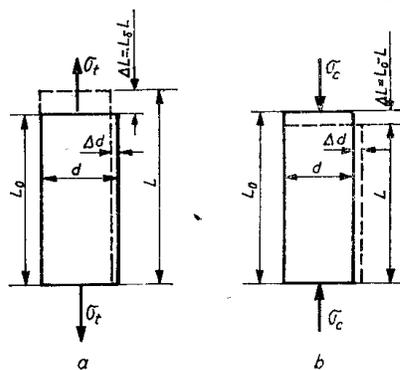
În funcție de modul de aplicare a forței, tensiunile pot fi statice (nu se modifică în timp) sau dinamice (se modifică în timp). Tensiunile statice pot fi la rândul lor de întindere, de compresiune și de forfecare sau tangențiale, ultimele fiind notate cu litera  $\tau$ , spre deosebire de primele doua care se notează cu  $\sigma$ . Tensiunile dinamice pot fi generate de forțe de impact (șocuri) sau forțe alternante (vibrații).

- Deformația reprezintă alterarea formei și dimensiunilor unui corp ca efect al tensiunilor aplicate asupra sa. Deformația se exprimă în unități adimensionale sau în procente. Corespunzător celor trei tipuri de tensiuni există trei tipuri de deformații: de întindere, de compresiune și de forfecare.

- deformația de întindere sau tracțiune se exprimă prin creșterea unității de lungime (fig. 4.1.a.), conform relației:

$$\varepsilon_{tr} = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0}$$

unde:  $L_0$  – lungimea inițială a corpului, L- lungimea după deformare,  $\varepsilon$  – deformația la întindere sau alungirea relativă.



**Fig. 4.1** Deformații liniare:  
a) deformația de întindere  
b) deformația de compresiune

- Deformația de compresiune se exprimă prin contracția unității de lungime (fig. 4.1. b)

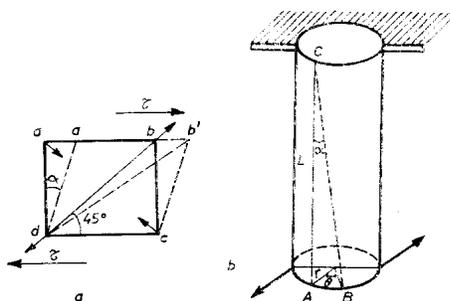
$$\varepsilon_{cp} = \frac{L_0 - L}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0}$$

Deformația la forfecare  $\gamma$  se exprimă prin tangenta unghiului de alunecare  $\alpha$ , rezultat din schimbarea înclinării unei drepte inițial perpendiculare pe plan, pe măsură ce planul alunecă (fig.4.2.a.):

$$\gamma = \operatorname{tg}\alpha = \frac{aa'}{ad}$$

O deformație la forfecare se produce și la răsucirea unei bare cilindrice sub acțiunea unui cuplu de forțe tangențiale (fig. 4.2.b.)

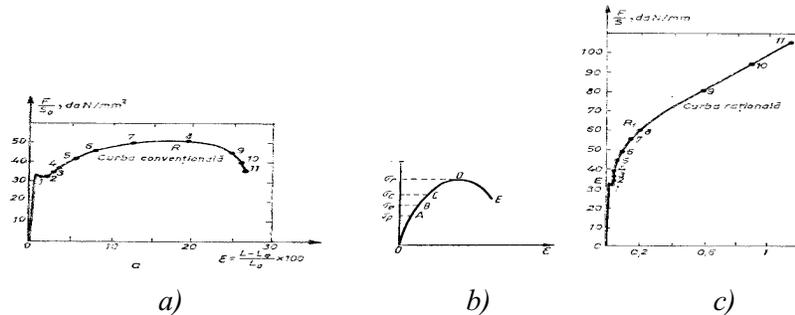
$$\gamma = \operatorname{tg}\alpha = \frac{AB}{L} = \frac{\theta r}{L}$$



**Fig. 4.2** Deformații unghiulare

a) deformația de forfecare; b) deformația de forfecare prin torsiune

Relațiile între tensiuni și deformațiile provocate de acestea sunt reprezentate grafic prin curbele tensiune - deformație de tipul celor prezentate în figura 4.3.



**Fig.4.3** Curbele de tensiune- deformație

a) curba convențională cu domeniile caracteristice; b) punctele caracteristice ale curbei convenționale; c) curba reală (rațională)

Așa cum rezultă din curbele tensiune-deformație obținute experimental pentru materialele metalice, relația între tensiune și deformație este liniară în domeniul comportării elastice și neliniară în domeniul comportării plastice. Curba convențională de tracțiune (fig.4.3.a.) prezintă în etapa finală, care precede ruperea, o aparentă descreștere a tensiunii necesare pentru continuarea deformării (ramura 8 -11). Acest aspect se explică prin faptul ca în stabilirea coordonatelor curbei convenționale, tensiunea este calculată introducând în relația de calcul secțiunea inițială  $S_0$  și nu secțiunea reală  $S$  a probei la un moment dat al deformării.

Curba convențională tensiune-deformație (fig.4.3.b) are următoarele puncte caracteristice care sunt utilizate și în tehnică pentru caracterizarea materialelor metalice:

- **Punctul A** până la care deformațiile sunt proporționale cu tensiunile aplicat;. ordonata punctului A se numește limita de proporționalitate  $\sigma_p$

- **Punctul B** până la care materialul se comportă elastic.; ordonata acestui punct se numește limita de elasticitate  $\sigma_e$ . Limita de elasticitate tehnică este egală cu tensiunea la care se obține o deformație permanentă de 0,01%.

- **Punctul C** al cărui ordonată este egală cu tensiunea necesară pentru a produce o deformație permanentă egală cu 0,2 %, reprezintă practic tensiunea la care materialul începe să curgă, adică să se deformeze plastic și acest punct se numește limita de curgere  $\sigma_c$ , care este standardizată cu simbolul  $R_{p0,2}$

- **Punctul D** a cărui ordonată reprezintă tensiunea maximă pe care o poate suporta materialul fără să se rupă se numește rezistență la rupere  $\sigma_{rp}$ , standardizată sub formă de  $R_m$ . La deformări mai mari decât cea care corespunde rezistenței la rupere  $R_m$ , tensiunea aplicată scade ca urmare a începerii găturii probei, materialul rupându-se în punctul E.

Scăderea tensiunii la deformări mai mari decât cele care corespund punctului D este aparentă deoarece s-a considerat ca secțiunea epruvetei nu se schimbă în timpul încercării, rămânând egală cu secțiunea inițială  $S_0$ . În realitate secțiunea probei se modifică treptat, ca urmare tensiunea reală crește tot timpul. Construind diagrama tensiune reala-deformație reală, tensiunea crește continuu până la rupere. O astfel de curbă se numește curba reală tensiune-deformație (fig. 4.3.c.).

Liniaritatea curbei tensiune-deformație în domeniul comportării elastice este exprimată prin proporționalitatea între tensiune și deformația elastică (Legea Hooke), constanta de proporționalitate fiind modulul de elasticitate  $E$ . În consecință, modulul de elasticitate poate fi definit ca panta curbei tensiune-deformație în domeniul comportării elastice a materialelor metalice.

Neliniaritatea curbei tensiune-deformație în domeniul comportării plastice nu permite o corelare simplă între tensiune și deformația plastică, dar prin analogie se poate defini și în acest domeniu un , *modul de plasticitate*.

Modulul de plasticitate sau coeficientul de durificare sub efort (ecruisaj) se poate defini deci ca panta curbei tensiune-deformație în domeniul comportării plastice (fig.4.3.c.). Utilizarea noțiunii de modul de plasticitate permite o diferențiere cantitativă între diverse metale și aliaje din punct de vedere al capacității de a se ecruisa sau autdurifica în cursul deformării plastice.

#### **4.1.2 Comportarea elastică a materialelor metalice**

În curba tensiune-deformație din fig.4.3. demarcația între domeniul comportării elastice și domeniul comportării plastice corespunde tensiunii notate cu  $\sigma_p$  - *limita de elasticitate sau proporționalitate*. Această mărime fiind dificil de determinat experimental, este mai comod să se considere ca deformarea plastică începe la valori ceva mai mari decât  $\sigma_p$ , alese convențional, notate cu

**Rp<sub>0,02</sub>** sau **Rp<sub>0,2</sub>** , care reprezintă acea tensiune care a produs o deformare plastică minimă măsurabilă de 0,02%, respectiv de 0,2%. La aplicarea unei tensiuni inferioare limitei de curgere ( punctul 1 din fig.4.3.a.) se produce o deformare elastică cu caracter nepermanent; la îndepărtarea forței materialul revine în punctul inițial pe axa deformării.

#### 4.1.2.1 Legea lui Hooke. Module de elasticitate

Conform celor prezentate mai sus, pentru corpurile izotrope, rezultă ca între tensiune și deformația elastică există un raport constant numit *modul de elasticitate*. Deoarece există trei tipuri de tensiuni diferite prin natura lor (întindere, compresiune și forfecare), vor exista în mod corespunzător trei module de elasticitate, care se definesc scriind legea lui Hooke pentru cele trei tipuri de tensiuni și deformații, astfel rezultă:

- Modulul de elasticitate la întindere E, numit și modul Young sau modul de elasticitate longitudinal, este definit prin raportul:

$$E = \frac{\text{tensiunea de întindere}}{\text{alungirea relativă}} = \frac{\sigma_{tr}}{\varepsilon_{tr}}$$

- Modulul de compresibilitate K, numit modul de elasticitate volumetric, este definit ca raportul între presiunea hidrostatică aplicată asupra materialului și modificarea de volum antrenată:

$$K = \frac{\text{presiune}}{\text{modificare volum}} = \frac{\sigma_{cp}}{\Delta V / V_0}$$

- Modulul de forfecare G, modul de rigiditate sau modul de elasticitate transversal, este definit ca raportul între tensiunea tangențială de forfecare și deformarea prin alunecare rezultată:

$$G = \frac{\tau}{\gamma}$$

- Coeficientul sau raportul Poisson  $\mu$  este definit ca raportul între contracția laterală (care însoțește o întindere longitudinală) și întinderea longitudinală:

$$\mu = \frac{\text{contractia laterala}}{\text{intinderea longitudinala}}$$

Pentru corpurile izotrope solide cum sunt metalele, fibrele, anumite mase plastice, cele patru constante de elasticitate sunt legate prin relațiile:

$$\frac{1}{E} = \frac{1}{9K} + \frac{1}{3G} \quad G = \frac{E}{2} \frac{1}{1+\mu} \quad K = \frac{E}{3} \frac{1}{1-2\mu}$$

Metalele și aliajele policristaline pot fi considerate materiale izotrope datorită numărului mare de grăunți și orientării cristalografice întâmplătoare; prin deformarea plastică aceste materiale devin anizotrope datorită apariției texturii sau orientării preferate a grăunților.

Pentru materialele metalice, singura modalitate de a influența valorile modulelor de elasticitate este texturarea prin deformare plastică, deoarece valorile intrinseci ale acestor mărimi nu sunt modificate de factori metalurgici ca alierea, tratamentele termice, etc.

Constantele de elasticitate depind de intensitatea forțelor de legătură interatomică și în consecință, așa cum rezultă din tabelul 4.1., au valori mari pentru legăturile interatomice puternice (covalente, ionice, metalice) și valori slabe pentru substanțele organice cu legături intermoleculare slabe.

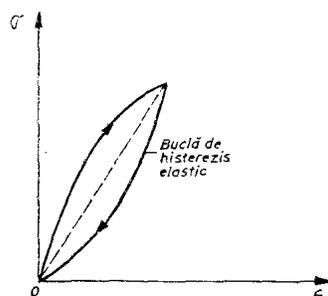
**Tabelul 4.1** Valorile modulelor de elasticitate pentru unele metale și materiale

Material	E daN/mm <sup>2</sup>	G daN/mm <sup>2</sup>	μ
Nichel	21500	8000	0,30
Oțel moale	20700	8200	0,26
Cupru	11000	4400	0,36
Titan	10700	4187	0,31
Aluminiu	7000	2500	0,32
Sticla	6900	2200	0,23
Fibre sintetice	280	-	0,40

Din relațiile de definiție ale constantelor de elasticitate rezultă că modulele de elasticitate caracterizează rigiditatea materialelor, definită ca reciprocă deformării elastice produsă de efortul aplicat. Această interpretare a constantelor de elasticitate este deosebit de importantă pentru proiectarea pieselor și dispozitivelor metalice a căror condiție de funcționare este deformația elastică admisibilă.

#### 4.1.2.2 Efectul termoelastic

Acest efect este analogic cu cel al dilatării termice în care alungirea unui corp (fie prin încălzire, fie sub acțiunea unei forțe mecanice) este însoțită de o absorbție de energie termică. În condițiile de încărcare și descărcare lentă a sarcinii, procesul de deformare decurge izoterm și are caracter reversibil sub formă de histerezis elastic (fig. 4. 4). Mărimea și forma buclei de histerezis elastic variază cu frecvența de aplicare a sarcinii.



**Fig. 4. 4** Fenomenul termoelastic în condiții practice

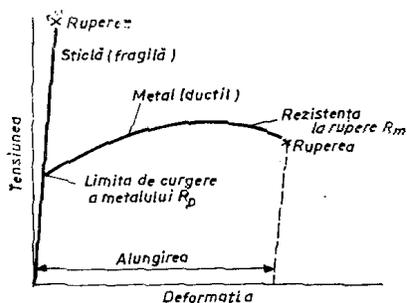
#### 4.1. 2. 3 Comportarea neelastica; materiale fragile, materiale ductile

La eforturi ce depășesc limita de elasticitate, în materiale se produc modificări structurale ireversibile care nu mai dispar la anularea efortului. După natura acestor modificări structurale comportarea materialului la eforturi mai mari decât limita de elasticitate ( în domeniul neelastic) poate fi fragilă sau ductila. Comportarea fragilă este caracterizată prin modificări structurale, care conduc la ruperea materialului sub acțiunea unor eforturi care depășesc limita de elasticitate (fig. 4.5). Sticla, oxizii, unele materiale metalice (fontă albă) se comportă în acest mod.

Comportarea ductilă este caracterizată prin modificări structurale care conduc la deformarea permanentă sau plastică a materialului sub

acțiunea unor eforturi care depășesc limita de elasticitate. Metalele și majoritatea aliajelor sunt materiale ductile, dar și ele în anumite condiții de solicitare pot manifesta comportare fragilă.

Ruperea fragilă se produce fără deformare plastică sau cu o deformare prealabilă neglijabilă.



**Fig. 4.5** Curba tensiune-deformație pentru materiale fragile și ductile

Fractura este inițiată de anumite imperfecțiuni existente în material, ca de exemplu fisuri microscopice sau creșteri superficiale care produc local puternice concentrări ale tensiunilor în material.

Dacă aceste tensiuni locale ating valoarea forțelor de coeziune ale materialului, legăturile interatomice din regiunea respectivă se distrug și fisura, inițial localizată într-un punct, se propagă rapid provocând fractura aproape instantanee a materialului.

Metalele și aliajele își datorează utilizarea tehnică caracterului lor ductil, care le permite să suporte solicitări mecanice importante, fără apariția fragilității. Rezultă ca ductilitatea sau capacitatea de a se deforma plastic este o proprietate esențială a metalelor și aliajelor în comportarea acestora în diverse domenii tehnice. Ductilitatea poate fi apreciată prin alungirea relativă a materialului până în momentul ruperii (fig. 4.5.) sau prin reducerea secțiunii la suprafața de rupere (stricțiunea).

Aceste proprietăți nu pot fi însă considerate ca un indiciu suficient al lipsei de fragilitate. O proprietate mai revelatoare în acest sens este tenacitatea materialului, exprimată prin REZILIENȚA (rezistența la șoc mecanic). Această caracteristică mecanică se măsoară prin energia absorbită de material pentru deformarea sa plastică ce precede ruperea.

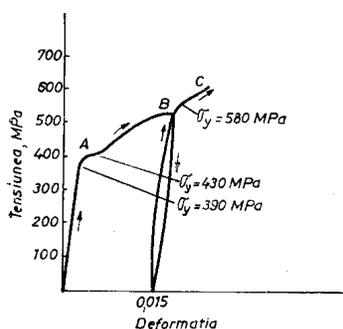
Atât ductilitatea cât și tenacitatea materialelor metalice sunt puternic dependente de defectele din structura materialului și ca atare sunt proprietăți sensibile la procedeele de fabricație sau sensibile structural.

Ductilitatea materialelor metalice se datorește prezentei și mobilității dislocațiilor din structura cristalină, care fac posibilă deformarea plastică a materialului la eforturi ce depășesc limita de elasticitate. Sticla, având o structură amorfă, nu beneficiază de un mecanism de curgere plastică cum este oferit de dislocațiile mobile din cristalele metalice.

Tenacitatea metalelor și aliajelor este în general ridicată și ruperea lor are un caracter ductil, fiind precedată de deformări plastice mari. În anumite condiții de solicitare, de temperatură și de stare structurală a materialului, este posibil ca și în metale și în aliaje să se producă ruperi fragile.

### 4.1.3 Ecrusajul (durificarea sub efort)

Pe măsură ce deformarea plastică progresează, deformarea în continuare devine din ce în ce mai dificilă, până ce în final încetează complet, efortul aplicat provocând ruperea materialului metalic. Aceasta înseamnă ca după un anumit grad de deformare plastică alunecările pot continua numai dacă se aplică un efort din ce în ce mai mare. Această comportare a materialelor metalice este numită ECRUISAJ sau durificarea sub efort și este pusă în evidență pe curba tensiune-deformație a unui material metalic (oțel), așa cum se constată în fig. 4.6.



**Fig. 4.6** Manifestarea ecrusajului în curba tensiune-deformație a oțelului carbon

Conform celor prezentate anterior, panta comportării plastice reprezintă modulul de plasticitate sau modulul de ecrusaj. La același grad de deformare efectele ecrusajului asupra proprietăților sunt mai puternice în materialul cu grăunți fini decât în cele cu granulație groabă, în aliaje ce conțin atomi străini dizolvați. De asemenea efectele

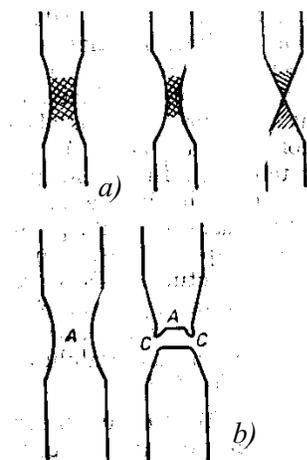
ecruisajului sunt mai pronunțate în metalele cristalizate în rețea CFC decât în cele cu rețea CVC și HC.

Modificările structurale la nivelul rețelei cristaline și a defectelor acestea produse de deformarea plastică au consecințe practice foarte importante, provocând schimbări drastice ale proprietăților mecanice sensibile la structură. În special ecruisajul produce creșterea puternică a caracteristicilor de rezistență mecanică și o diminuare a plasticității materialului metalic. Ca ordin de mărime rezistența mecanică obținută prin ecruisaj este pentru majoritatea metalelor de  $E/100$  pentru limita de curgere. Cele mai mari creșteri ale limitei de curgere se obțin la ecruisajul produs prin trefilarea sârmelor.

O caracteristică mecanică corelată cu valorile rezistenței, care de asemenea crește prin ecruisaj, este duritatea. Ecruisajul modifică și proprietățile fizice ale materialelor metalice ca rezistivitatea electrică (care crește), proprietățile magnetice, etc.

Efectele ecruisajului asupra proprietăților materialelor metalice nu sunt stabile la variația temperaturii, ele putând fi eliminate la încălzirea materialului la temperaturi ce permit difuzia în cristale; asemenea încălziri se numesc recoaceri de recristalizare.

#### 4.1.4 Ruperea materialelor metalice



**Fig.4.7** Ruperea materialelor metalice: a) ruperea ductilă; b) ruperea fragilă sau prin clivaj

Prin rupere se înțelege fenomenul de fragmentare al unui corp în doua sau mai multe bucăți sub acțiunea unor tensiuni interne sau externe. Aspectul metalografic al suprafețelor de rupere pune în evidență caracterul ruperii care poate fi:

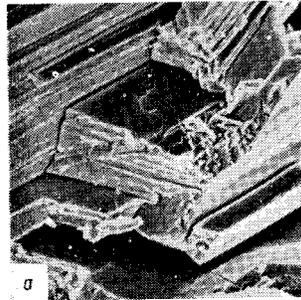
- **Rupere ductilă** sau prin deformare plastică continuă; este caracteristică metalelor care se ecruisează puțin (fig. 4.7.a)

- **Rupere fragilă** sau prin clivaj se produce fără deformare plastică prealabilă și are loc pe suprafețele de separare normale la planele cristalografice de mare

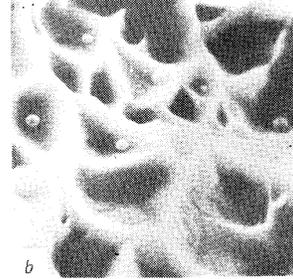
b)

densitate atomică (fig.4.7.b) În anumite condiții metalele cu rețeaua CVC sau HC se rup în acest mod..

Micrografiile electronice din fig. 4.8. pun în evidență aspectul suprafeței de rupere prin clivaj (fig.4.8.a) și respectiv ruperea prin deformare plastică (fig.4.8.b).



**Fig. 4.8.a** *Ruperea ductilă*



**Fig. 4.8.b** *Ruperea fragilă*

Ruperea intergranulară sau prin separare intercristalină se deosebește principal de tipurile precedente care erau ruperi transcristaline (prin interiorul grăunților).



**Fig. 4.9** *Ruperea intercristalină*

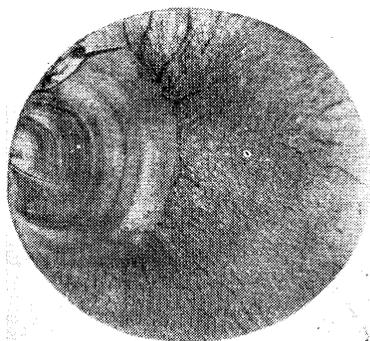
În cazul ruperii intercristaline grăunții nu se fragmentează ci se separă între ei. Acest tip de ruperi se produce la temperaturi uzuale când limita de grăunte a fost slăbită prin precipitări de faze secundare sau prin procese de coroziune (fig.4.9.). În acest din urmă caz zonele de la limita de grăunte sunt fie fragilizate (de oxizi, hidruri sau nitruri), fie slăbite prin modificări chimice sau structurale în cazul coroziunii intercristaline.

Între tipurile extreme de rupere se situează o varietate de moduri de rupere observate în materialele metalice, dintre care cele mai importante practic sunt:

- **Ruperea cupă-con**, ilustrată în figura 4.7.a, se produce în epruvetele de materiale ductile încercate la tracțiune. Gâtuirea care se formează în epruveta, ca efect al ductilității metalului, introduce o componentă de rupere fragilă în zona A, când suprafața de rupere este

normală pe direcția efortului de tracțiune, în timp ce în zona C în care ruperea a produs deformare plastică (în mod ductil) suprafața de rupere corespunde planelor situate la  $45^{\circ}$  față de efortul de tracțiune;

- **Ruperea la oboseală** reprezintă o varietate de rupere fragilă (fig.4.10), deci neprecedată de o deformare plastică vizibilă. Această rupere se produce în materiale metalice ductile supuse la solicitări alternative de întindere și compresiune.



**Fig.4.10** Micrografia suprafeței de rupere la oboseală

Aspectul microscopic al suprafeței de rupere la oboseală este caracteristic și cuprinde două zone distincte: Prima zonă are un aspect neted și corespunde propagării fisurii de oboseală de la punctul de origine al acesteia (de obicei o neomogenitate chimică, structurală sau geometrică cu rol de concentrator de tensiuni). A doua zonă, cu aspect rugos, corespunde ruperii bruște care s-a produs în momentul când fisura de oboseală a redus secțiunea eficace a piesei sub valoarea la care putea să suporte sarcina aplicată.

Ruperea la oboseală este transcristalină când se produce la temperaturi joase și devine intergranulară când temperatura este ridicată.

Efortul necesar de rupere este definit ca rezistența teoretică de rupere a materialului metalic, care este de ordinul  $700-1400 \text{ daN/mm}^2$  și este caracteristic pentru materialele perfecte (Whiskers). Această rezistență teoretică poate fi calculată cu relația:

$$\sigma_t = \sqrt{\frac{E \gamma}{a_0}}$$

unde:

- E – modul de elasticitate longitudinal;
- $\gamma$  – energia superficială specifică a materialului metalic;
- $a_0$  – parametrul rețelei cristaline.

Relația de mai sus arată ca materialele de mare rezistență mecanică trebuie să aibă valori ridicate pentru modulul Young și pentru energia superficială și valori scăzute pentru distanța interatomică. Considerând valorile tipice pentru metale:  $a = 3 \times 10^{-10}$  m ( $\sim 3 \text{ \AA}$ );  $\gamma = 1 \text{ J/m}^2$  ( $10^3$  ergi/cm<sup>2</sup>) și  $E = 100$  GPa ( $10^4$  daN/mm<sup>2</sup>), rezultă din ecuația de mai sus ca rezistența teoretică de rupere este  $\sigma_t = 18$  GPa sau  $1800$  daN/mm<sup>2</sup>, deci cca  $E/6$ .

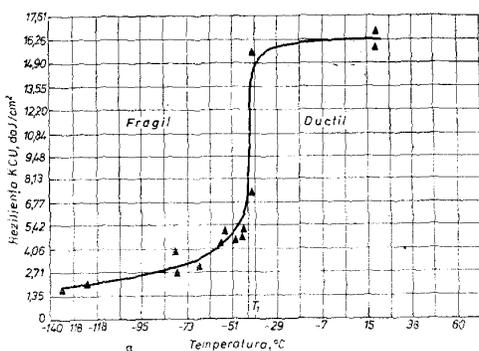
Rezistența de rupere pentru materialele metalice reale este cu câteva ordine de mărime mai mica:  $\sigma_r = E/1000$ . În cazul materialelor fragile valoarea scăzută a rezistenței la rupere se explică prin prezența defectelor interne sau superficiale care acționează sub formă de concentratori de tensiuni. În cazul metalelor ductile rezistența scăzută la rupere se explică prin prezența defectelor de rețea cristalină (mai ales dislocații), care permit deformarea plastică la eforturi mult mai mici decât cele necesare pentru învingerea forțelor de coeziune.

Esențial este ca ruperea materialelor reale se produce secvențial și nu simultan, pe întreaga suprafață de rupere, așa încât rezistența teoretică trebuie depășită numai local, efortul mediu aplicat fiind mult inferior rezistenței teoretice. Majoritatea metalelor și aliajelor sunt materiale ductile, dar în anumite condiții de solicitare ele pot suferi ruperi fragile.

Tipul de rupere care se produce într-un metal depinde de valorile relative ale rezistenței la forfecare (exprimată prin limita de curgere  $R_c$ ) și rezistența coezivă dată de forțele de interacțiune dintre atomi. Dacă rezistența coezivă este mai mare decât rezistența la forfecare, materialul se va deforma plastic și ruperea va fi ductilă. Dimpotrivă dacă rezistența la forfecare este mai mare decât rezistența coezivă, nu se va produce

nici o deformare plastică înaintea ruperii, această rupere va fi fragilă.

Tranziția ductil-fragil este determinată de o serie de factori printre care se menționează: distribuția eforturilor, dimensiunile piesei, starea suprafeței, natura și volumul defectelor, prezența neomogenităților chimice sau geometrice ce pot produce efecte de crestare și de



**Fig. 4.11** Determinarea domeniului de tranziție ductil-fragil

concentrare a tensiunilor, care pot determina o rupere fragilă într-un material ductil. Caracterizarea condițiilor de producere a tranziției ductil-fragil pentru un anumit material este făcută prin curba temperaturii de tranziție (fig.4.11.).

Curba înregistrează în funcție de temperatură, variația energiei consumate până la rupere, măsurată prin încercarea de reziliență. Energia consumată până la rupere este o măsură a tenacității materialului și scăderea bruscă a valorii sale indică temperatura de tranziție de la comportarea ductilă a materialului la o comportare fragilă. Dacă tranziția ductil-fragil se produce într-un interval îngust de temperatura, sensibilitatea la creștere a materialului este mai mare.

Din punct de vedere tehnic este important, pentru materialele sensibile la creștere, ca temperatura de serviciu să fie suficient de înaltă în raport cu temperatura de tranziție, pentru a fi eliminate riscurile de comportare fragilă.

Influența factorilor metalurgici asupra tranziției ductil-fragil poate fi dedusă din ecuația Cottrell pentru creșterea și propagarea unei fisuri, într-un material cu diametrul mediu al grăunților  $2d$ , la aplicarea unui efort egal cu limita de curgere a materialului. Ecuația Cottrell are forma:

$$(\sigma_i d^{1/2} + B)B = \beta G\gamma$$

unde:

$\sigma_i$  și  $B$  sunt constante din relația Petch ( $\sigma_c = \sigma_i + B^{-1/2}$ );

$\sigma_c$  este limita de curgere;

$\sigma_i$  și  $B$  sunt constante dependente de material;

$d$  - diametrul mediu al grăunților;

$G$  și  $\gamma$  sunt modulul de elasticitate transversal și energia superficială specifică a fisurii;

$\beta$  este o constantă dependentă de tipul solicitării ( $\beta = 1$  pentru încercare la tracțiune,  $\beta = 1/3$  pentru încovoie sub șoc).

Când membrul întâi al ecuației Cottrell este mai mic decât membrul doi comportarea materialului va fi ductilă și viceversa. Analiza ecuației Cottrell conduce la următoarele concluzii:

a) Influența vitezei de aplicare a sarcinii și a prezentei creștăturilor se manifestă prin trecerea de la solicitarea statică la cea dinamică iar valoarea constantei  $\beta$  scade de la 1 la 1/3;

b) Influența granulației și a compoziției materialului se manifestă prin valoarea critică a diametrului de grăunți sub care materialul va fi ductil și deasupra căreia materialul va fi fragil. Astfel durificarea produsă prin finisarea granulației menține tenacitatea materialului, în timp ce celelalte procese de durificare, mărand numai valoarea  $\sigma_i$ , micșorează tenacitatea. Eliminarea cât mai avansată a impurităților gazoase din metale (N, H) micșorează termenul  $\sigma_i$  și mărește în consecință tenacitatea metalelor, mai ales în prezența unor elemente de aliere ca: V, Ti, Cr, Mo;

c) Influența tratamentelor termice asupra tranziției ductil-fragil se manifestă prin finisarea granulației. De asemenea, unele elemente de aliere (Cr, Ni) prezente în oțeluri conduc la obținerea de structuri fine ca și diminuarea altor elemente care favorizează structuri grosolane;

d) Influența ecruisajului se manifestă prin aceea ca la deformarea la rece se deblochează unele dislocații care ameliorează ductilitatea. De exemplu cromul mărește ductilitatea aliajelor la o deformare plastică la 400°C. La grade medii și mari de deformare, ecruisajul are efect negativ, reduce ductilitatea materialului deoarece mărește termenul  $\sigma_i$  din relația Cottrell;

f) Influența microstructurii se manifestă prin distanța pe care se propagă o fisură pe un plan de alunecare. Cu cât această distanță este mai mică cu atât este mai redusă fragilitatea, deci ductibilitatea se poate mări nu numai prin finisarea granulației matricei aliajului ci și prin creșterea fineții amestecului de faze.

Uzura mecanică este o altă cauză care scoate din uz un material. În general, rezistența la uzare crește cu duritatea materialului, dar aceasta nu poate fi oricât de mare deoarece afectează proprietățile de tenacitate.

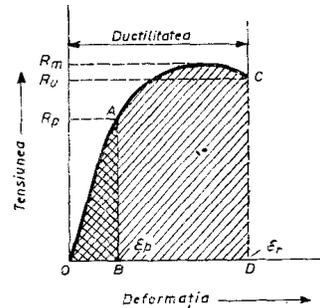
Tratamentele termice care conduc la asocieri optime de duritate și tenacitate produc structurile cele mai adecvate în comportarea la uzare.

#### **4.1.5 Tenacitate, reziliență, duritate**

Durata de exploatare a elementelor de construcție metalică depinde de corecta proiectare a acestora și de selecția adecvată a materialelor din care sunt confecționate. O serie de proprietăți mecanice, cum sunt caracteristicile de rezistență ale materialului, intervin direct în calculele de proiectare, dar alte proprietăți ca tenacitatea, reziliența, duritatea, deși nu sunt implicate în aceste calcule, condiționează în mare măsură fiabilitatea în exploatarea produselor

metalice și durata lor de viață, întrucât intervin în procesele de deformare plastică, de rupere și de uzură mecanică ce conduc la scoaterea din uz a acestor produse.

- **Tenacitatea** reprezintă capacitatea materialului de a absorbi energie în procesul de deformare plastică până în momentul ruperii. În încercările mecanice tenacitatea se măsoară prin aria de sub curba tensiune-deformație, întrucât aceasta reprezintă lucrul mecanic consumat până la ruperea materialului (fig.4.12).



**Fig. 4.12** *Reprezentarea schematică a tenacității*

Tenacitatea raportată la unitatea de volum reprezintă modulul de tenacitate  $T$  al materialului (energia absorbită de unitatea de volum a materialului până la rupere).

În absența curbei tensiune-deformație modulul de tenacitate poate fi determinat cu relațiile simplificate:

$$T = \frac{R_p + R_u}{2} \varepsilon_r, \text{ sau}$$

$$T = \frac{2}{3} R_u \varepsilon_r$$

care în diagrama tensiune-deformație reprezintă :

- $R_p$  – limita de curgere;
- $R_u$  – tensiunea în momentul ruperii;
- $\varepsilon_r$  – deformația până la rupere.

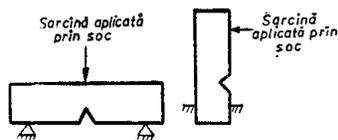
Relațiile de mai sus se aplică materialelor care prezintă o formă parabolică a curbei tensiune-deformație. Din definiția modulului de tenacitate și din relațiile prezentate se trage concluzia ca materialele cu tenacitate mare trebuie să aibă o limită de curgere ridicată și o ductilitate mare; materialele fragile au tenacitatea scăzută pentru că acestea prezintă o deformație plastică mică înaintea ruperii.

Tenacitatea este puternic afectată de viteza de aplicare a sarcinii. Sub solicitări dinamice de șoc se determină tenacitatea dinamică, care este influențată la rândul ei de prezența creștăturilor în materiale.

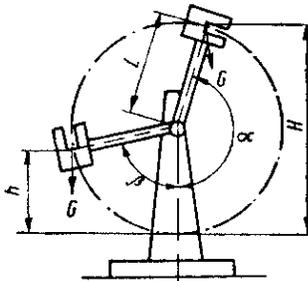
- **Reziliența sau tenacitatea dinamică** constă în încercarea la încovoiere sub șoc, pe epruvete crestate în formă de U – simbolizate KCU, sau în formă de V – notată KCV. Încercarea de reziliență constă în ruperea dintr-o singură lovitură, cu un ciocan pendul, a unei epruvete crestate cu capetele rezemate sau încastrate.

Reziliența se notează cu K și reprezintă energia absorbită în procesul de rupere, care se poate exprima fie prin energia raportată la unitatea de suprafață a epruvetei ( $\text{daJ/mm}^2$  sau  $\text{Kgf/mm}^2$ ) sau direct prin energia absorbită la rupere ( $\text{daJ}$  sau  $\text{Kgf}\cdot\text{m}$ ).

Există mai multe tipuri de epruvete pentru încercarea la reziliență, acestea sunt standardizate și schematic sunt prezentate în fig. 4.13. Cel mai utilizat aparat pentru determinarea rezilienței este ciocanul Charpy cu o energie disponibilă de 10, 15 sau 30daJ(Kgf·m).



**Fig.4.13** Epruvete pentru încercarea la reziliență



**Fig. 4.14** Schema ciocanului pendul Charpy

Notându-se cu G greutatea ciocanului Charpy, cu W lucrul mecanic consumat în procesul ruperii, cu H și α înălțimea ciocanului înainte de cădere și unghiul făcut de el cu verticala, iar cu h și β aceleași mărimi după rupere rezultă conform fig.4.14.

$$\begin{aligned} W &= GH - Gh \\ H &= l(1 - \cos\alpha) \\ h &= l(1 - \cos\beta) \\ W &= Gl(\cos\beta - \cos\alpha) \end{aligned}$$

Rezultatele încercării de reziliență depind de tipul eprubetei și deci este necesar să se precizeze condițiile în care a fost determinată încercarea. Astfel reziliența determinată pe probe normale Charpy U se

notează cu  $KCU_{nh}$ ; indicele  $n$  arată energia disponibilă a ciocanului, iar  $h$  semnifică adâncimea creșterii, de ex.  $KCU_{15/2} = 7 \text{ daJ/cm}^2$ .

- **Duritatea** reprezintă rezistența materialului la zgârierea cu un corp străin sau la pătrunderea acestuia în adâncimea sa. Cele mai răspândite pentru metale sunt încercările de duritate bazate pe rezistența la penetrație în condiții standardizate. Penetratorul dur, standardizat sub formă de bilă din oțel călit, con sau piramidă de diamant, este presat pe suprafața materialului cu o sarcină anumită, provocând o deformare elastică și apoi plastică. Prin măsurarea ariei amprentei lăsată de penetrator sau a adâncimii de penetrație se atribuie materialului o cifră de duritate pe una din scările Brinell, Rockwell sau Vickers, conform scalelor din fig.4.15.

Duritatea materialelor metalice crește, la fel cu celelalte caracteristici mecanice de rezistență, prin aliere, ecruisaj, tratamente termice.

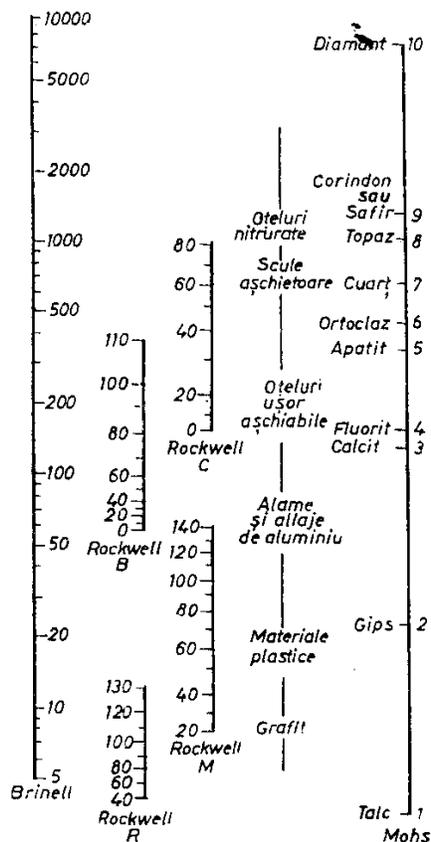


Fig. 4.15 Amplasarea durității materialelor și compararea scărilor de duritate

#### 4.1.6 Superplasticitatea metalelor

Proprietatea de superplasticitate reprezintă capacitatea unor aliaje de a se deforma plastic cu grade mari de deformare, sub acțiunea unor eforturi mici, fără risc de rupere prematură prin gătuire. Alungirile la rupere manifestate în condiții optime pentru aliajele superplastice sunt de ordinul sutelor sau chiar miilor de procente.

În tabelul 4.2. sunt prezentate unele aliaje care manifestă superplasticitate, precum și alungirile maxime obținute în aceste materiale.

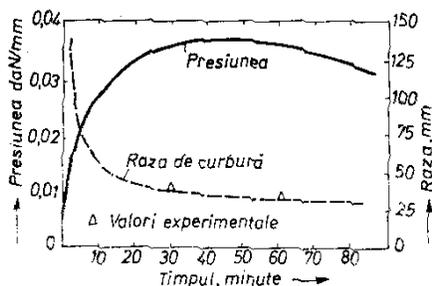
Superplasticitatea se manifestă la viteze mici de deformare plastică (de ordinul  $10^{-3}$ /sec.) dacă sunt îndeplinite doua condiții:

- granulația fină și stabilă a grăunților;
- temperatura de deformare este de ordinul  $0,5T_{top}$  (în grade absolute).

**Tabelul 4.2** Exemple de aliaje metalice superplastice

Aliajul	Alungirea maximă obținută (%)
Ti6Al4V	>1000
Mg33Al(eutectic)	2100
Al6Cu0,5Zn	2000
Mg6Zn0,6	1700

Avantajul utilizării practice a acestei proprietăți îl prezintă deformarea sub presiune a aliajelor metalice în formă de table subțiri, așa cum este cazul aliajului Ti6Al4V care se poate deforma ușor la presiuni mici de deformare (fig.4.16), la temperatura de  $927^{\circ}\text{C}$ , cu o viteză de deformare de  $2 \cdot 10^{-4}$  sec.



**Fig 4.16** Curbele teoretice de ambutisare în stare superplastică pentru aliajul Ti6Al4V cu diametrul piesei de 50mm

Un procedeu de obținere a comportării superplastice a aliajelor metalice constă în realizarea tratamentelor termo-mecanice de finisare a granulației aliajelor bifazice.

Pe această cale se pot obține alungiri mari, fără gătuire, la oțelurile cu conținut redus de carbon (0,13-0.15%C), prin laminare în stare austenitică la temperaturi în apropierea punctului  $A_3$  ( $900^{\circ}\text{C}$ ), urmată de răcirea în aer. O altă categorie de aliaje cu comportare superplastică obținută prin tratamente termo-mecanice, o constituie aliajele din oțel inoxidabil din sistemul FeCrNi, cu mici adaosuri de titan. Superplasticitatea se obține în aceste aliaje prin laminarea la cald la temperaturi de  $925-950^{\circ}\text{C}$ , cu o viteză de deformare de  $10^{-1}\text{mm/sec}$ .

Din aliajele superplastice biocompatibile (oțelul inoxidabil austenitic și aliaje pe bază de titan) se pot obține cu ușurința o serie de componente protetice sau instrumentar medical.

#### 4.1.7 Densitatea și porozitatea

Densitatea  $\rho$  a unui material este definită ca raportul dintre masa și volumul său, conform relației:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad \text{g/cm}^3 \quad \text{sau} \quad \text{kg/dm}^3$$

Un biomaterial metalic ce înlocuiește un volum echivalent de țesut uman poate avea o greutate diferită, ca urmare a diferenței de densitate, și deci în unele cazuri fenomenul poate da complicații.

În cadrul producerii protezelor metalice, porozitatea în materiale este o caracteristică nedorită deoarece porii concentrează tensiunile, scăzând rezistența mecanică. În alte cazuri porozitatea este obținută intenționat în materiale mai ales porozitatea superficială care are un rol activ în legarea țesutului viu de proteză.

Gradul de împachetare a particulelor ce constituie un material poate fi caracterizat cantitativ prin densitatea aparentă și mărimile conexe ca :volumul specific aparent, densitatea relativă, volumul relativ și porozitatea, așa cum au fost prezentate la punctul 2.8.

Densitățile unor materiale utilizate în domeniul ortopedic sunt prezentate în tabelul 4.3.

Densitatea materialelor metalice este un parametru variabil care este influențat de puritatea metalului, temperatura și modul de prelucrare metalurgică. Metalele prelucrate plastic la cald au densitatea mai ridicată în comparație cu cele turnate datorită compactității mai mari a metalului.

Pentru materialele poroase obținute prin metalurgia pulberilor porozitatea este un parametru esențial care caracterizează starea fizică a acestora.

**Tabelul 4.3** Densitățile unor biomateriale

Materialul	Densitatea solidă (g/cm <sup>3</sup> )
Țesut deshidratat	1,01-1,06
Silicon	0,99-1,50
PMMA	1,19
Os compact	1,8-2,1
Sticla	2,4-2,8
Aluminiu	2,7
Titan	4,5
Oțel inox	7,93
Aliaj CoCr forjat	9,20
Aur	18,2
Argint	10,50

## 4.2 PROPRIETĂȚI TERMICE ALE METALELOR ȘI ALIAJELOR

### 4.2.1 Transformări fazice în metale și aliaje

În metale și aliaje pot avea loc o serie de transformări specifice acestora atât în stare lichidă cât și în stare solidă.

Transformările în stare lichidă au loc la limita sau deasupra punctului curbei de solidificare și cuprind procesele de topire, evaporare și condensare.

**Topirea** este procesul fizic de trecere a materialului metalic solid în stare lichidă. Pentru metale în stare pură (nealiate) sunt caracteristice temperaturi fixe de topire (respectiv solidificare); în timp ce pentru aliaje avem intervale de topire respectiv solidificare (cuprinse între curbele solidus-lichidus), cu excepția aliajelor de tip eutectic sau compus intermetalic, care solidifică direct din topitură. Din punct de vedere energetic, topirea se caracterizează prin căldura latentă de topire (solidificare) care reprezintă energia termică necesară pentru a topi unitatea de material metalic solid. Rezultă deci ca procesul de topire se caracterizează prin doi parametri fizici:

- punctul (sau intervalul) de topire în grade Celsius;
- căldura latentă de topire în KJ/Kg.

**Evaporarea** este procesul fizic de trecere a metalului sau a aliajului lichid în stare de vapori, proces caracterizat de asemenea prin doi parametri fizici de bază:

- temperatura (sau intervalul) de evaporare, în grade Celsius;
- căldura latentă de evaporare, în KJ/Kg.

**Condensarea** este procesul invers topirii, adică trecerea vaporilor metalici în stare lichidă.

Parametrii fizici de topire și evaporare sunt caracteristici specifice pentru fiecare metal în parte, valoarea lor depinde de forța de coeziune dintre atomii metalului sau aliajului respectiv; pentru metalele mai uzuale acești parametri sunt prezentați în tabelul 4.4.

**Tabelul 4.4** Valoarea temperaturilor de topire și evaporare pentru unele metale uzuale

Elementul	Temperatura de topire	Temperatura de evaporare (°C)
Ag	960,8	2200
Al	6602	2660
Au	1063	2950
Cb	1492	2900
Cr	1850	2600
Fe	1539	3070
Mb	2620	4600
Ni	1453	2020
Ti	1660	3260
V	1530	3400

Transformările în stare solidă care au loc în metale și aliaje, sub influența temperaturii, se referă la transformarea polimorfă și transformările structurale la solidificarea aliajelor și la tratamentele termice.

- **Transformarea polimorfă** reprezintă proprietatea unor metale sau aliaje de a cristaliza în doua sau mai multe forme cristaline cu rețele diferite, stabile în anumite domenii de temperatură bine determinate.

Transformarea polimorfă constă în schimbarea structurii cristaline a metalului la o temperatură constantă, la care se găsesc în echilibru cele doua stări structurale. Forța motrice a transformării polimorfe este egală cu diferența dintre energiile libere ale celor doua modificări polimorfice. Transformările polimorfe sunt transformări heterogene determinate de fluctuațiile heterofazice care se desfășoară prin germinare și creștere a noii faze. În funcție de temperatura la care are loc transformarea polimorfă poate fi: cu difuzie, la grade reduse de subrăcire, intermediară sau fără difuzie, la subrăciri mari.

Transformarea polimorfă cu difuzie se întâlnește în cazul răcirii metalelor sau aliajelor cu viteză redusă, când transformarea unei faze în altă are timpul necesar să se desfășoare în stare de echilibru.

Transformarea polimorfă fără difuzie se produce de regulă în cazul efectuării tratamentelor termice cu viteze mari de răcire, situație în care procesul de difuzie este suprimat. Este cazul des întâlnit în practică tratamentelor de călire. Transformările structurale la solidificare au la bază formarea diverselor faze și constituenți structurali în aliajele metalice, pe bază diagramelor de echilibru termic ale sistemelor de aliaje metalice. Aceste transformări au fost prezentate în capitolul III referitor la termodinamică sistemelor de aliaje.

- **Tratamentele termice** constituie de asemenea transformări în stare solidă sub influența temperaturii, care au o importanță deosebită în obținerea unor proprietăți de exploatare ridicate în metale și aliajele lor, aspecte ce au fost prezentate în capitolul 3.8. referitor la tratamente termice.

#### 4.2.2 Căldura specifică

Căldura specifică este o mărime fizică ce exprimă cantitatea de căldură necesară unității de substanță pentru a-i ridica temperatura cu un grad. Ea se exprimă în diverse sisteme de măsură prin Kcal/atom.g.

grad, Kcal/Kggrad. S-a stabilit pe cale experimentală ca metalele în stare solidă au căldura atomică egală cu 25,12 J/grad K.atom gram. Căldura specifică a compușilor reali, deci și pentru aliaje, se exprimă prin relația empirică:

$$c = q_1 c_1 + q_2 c_2 \quad \text{în J/gram}\cdot\text{grad sau cal/gram}\cdot\text{grad}$$

unde:

$q_1, q_2$  sunt concentrațiile în procente de greutate a componentelor aliajelor;

$c_1, c_2$  reprezintă căldurile specifice ale componentelor.

Căldura specifică depinde de temperatura la care se află metalul sau aliajul respectiv, conform unei relații de forma :

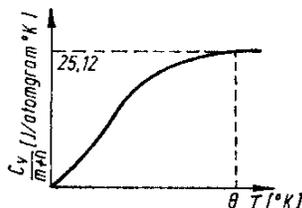
$$c_v = 465,5 \left( \frac{T}{\theta_D} \right)^3 \quad \text{unde:}$$

$T$  – temperatura absolută, K;

$\theta_D$  – temperatura caracteristică Debye, specifică compușilor metalici.

Relația de mai sus este în conformitate cu experiența practică, indicând o variație a căldurii specifice cu puterea a treia a temperaturii.

Căldura specifică a metalelor și aliajelor depinde de natura acestora, de compoziția chimică și de temperatură. Un element are o căldură specifică cu atât mai mare cu cât greutatea lui atomică este mai mica. Căldura specifică la temperatura camerei pentru câteva elemente în funcție de densitate și greutatea atomică, se prezintă în tabelul 4.5.



**Fig.4.17** Variația cu temperatura a căldurii specifice a unui corp solid

**Tabelul 4.5** Căldura specifică a unor elemente la temperatura camerei

Elementul	Li	Al	Fe	Cu	Ag	W	Au
Densitate $\gamma(\text{kg}/\text{dm}^3)$	0,534	2,7	7,86	8,93	10,492	19,3	19,3
Greutatea atomica	6,940	26,98	55,85	63,54	107,113	183,86	197
Căldura specifică [kcal/kg·°C]	0,8	0,214	0,105	0,0926	0,056	0,03	0,03

Căldura specifică reală a metalelor  $c_p$  variază cu temperatura după o relație de forma:

$$c_p = a + bt + ct^2 + \frac{d}{t + 300}, \text{ în kcal}/\text{kg}^\circ\text{C}$$

unde:

t – temperatura în grade Celsius;

a, b, c, d – constante care depind de natura metalului.

Relația de mai sus este valabilă și pentru determinarea căldurii specifice medii  $c_{pm}$  într-un anumit domeniu de temperatură, caz în care constantele a, b, c, d au alte valori (tabelul 4.6).

**Tabelul 4.6** Valorile constantelor a, b, c, d pentru determinarea variației cu temperatura a căldurii specifice pentru unele metale

Metalul	$c_p, \text{ kcal}/\text{kg}^\circ\text{C}$				$c_{pm}, \text{ kcal}/\text{kg}^\circ\text{C}$			
	a	$b \cdot 10^4$	$c \cdot 10^8$	$d \cdot 10^{-3}$	a	$b \cdot 10^4$	$c \cdot 10^8$	$d \cdot 10^{-3}$
Al	0,214	1	-	-	0,214	0,5	-	-
Fe	0,105	0,80	7,5	-	0,105	0,4	2,5	-
Cu	0,096	0,208	-	-	0,096	0,104	-	-

Importanța practică a calculului și cunoașterii căldurii specifice a metalelor și aliajelor se manifestă în cazul determinării cantității de căldură necesare pentru realizarea operațiilor metalurgice ca: topirea și încălzirea pentru tratamente termice, deformare plastică la cald etc.

Cantitatea de căldură necesară încălzirii unui metal sau aliaj de la temperatura ambiantă  $t_1$  la temperatura procesului se determină cu relația de forma:

$$Q = \int_{t_1}^{t_2} c_{p_1} dt + \int_{t_2}^{t_3} c_{p_2} dt + \int_{t_3}^{t_4} c_{p_3} dt + \dots, \text{ în kcal/kg}$$

unde:

Q – căldura totală necesară încălzirii unității de metal (aliaj) de la temperatura ambiantă la temperatura finală  $t_4$ , în kcal/kg;

$t_1$ - temperatura ambiantă ( $20^0$  C);

$t_2$ - temperatura de transformare în stare solidă (transformare alotropica, transformare magnetica);

$t_3$ - temperatura de lucru necesară pentru deformarea plastică;

$t_4$ - temperatura de topire, atunci când se topește metalul;

$c_{p1}, c_{p2}, c_{p3}$ - căldurile specifice medii ale metalului sau aliajului în intervalele de temperatură date.

În cele mai multe cazuri practice, valorile căldurii specifice pentru metale la diferite temperaturi, sunt indicate în lucrări de specialitate, sub formă de tabele și în consecința nu se mai calculează.

#### 4. 2.3 Conductibilitatea termică

Materialele metalice au proprietatea de a transporta energia termica. Intr-un corp încălzit neuniform apare un flux termic îndreptat de la partea caldă către partea mai rece. Conform legii lui Fourier, cantitatea de energie calorică Q care trece în unitatea de timp, prin unitatea de suprafață, perpendiculară pe direcția fluxului, este proporțională cu gradientul de temperatură și se va exprima prin relația:

$$q = -\lambda \frac{\partial t}{\partial x}$$

unde:

t – temperatura într-un punct x al metalului;

$\lambda$  – coeficientul de conductibilitate termică, mărime care caracterizează capacitatea metalului (aliaj) de a transporta căldura.

Într-un timp  $d\tau$ , prin suprafața  $dS$  trece fluxul termic  $dQ$  dat de relația:

$$dQ = -\lambda \frac{\partial t}{\partial x} dS d\tau \quad \text{sau}$$

$$\lambda = -dQ \frac{\partial x}{\partial t} \frac{1}{dS} \frac{1}{d\tau}$$

Dimensiunile conductivității termice  $\lambda$  sunt în S. I. J/m. grad.sec ; dar J/sec = 1 watt și deci avem pentru  $\lambda$ : watt/m grad sau watt/cm grad. Se mai utilizează în practică și unitățile: cal/cm·grad·sec și kcal/m·h·grad.

Conductibilitatea termică este un fenomen de transport fiind descris de ecuația conductibilității termice numită ecuația lui Fourier, care pentru cazul monodimensional are forma:

$$\frac{\partial t}{\partial \tau} = a \frac{\partial^2 t}{\partial x^2} \quad \text{in care} \quad a = \frac{\lambda}{c \gamma}$$

unde:

- a – coeficient de difuzivitate termică;
- $\lambda$  - coeficient de conductivitate termică;
- c – căldura specifică;
- $\gamma$  – greutatea specifică.

Transportul de energie termică în metal se realizează prin două mecanisme:

- prin vibrațiile termice ale atomilor și moleculelor;
- prin gazul de electroni liberi, cu rol principal.

Caracteristic pentru metale este valoarea mare a coeficientului de conductibilitate termică  $\lambda$ , de ordinul 0,3...1 cal/cm grad sec, în timp ce la nemetale acest coeficient are valori foarte mici (0,025cal/cm grad sec.), la sticlă 0,001cal/cm grad sec.

Transportul de energie termică în rețeaua cristalină metalică se produce prin vibrațiile ansamblului de ioni care alcătuiesc rețeaua. Când suprafața unui corp se încălzește, crește amplitudinea de vibrație a atomilor de la suprafață, care se transmite în tot corpul prin undele termice.

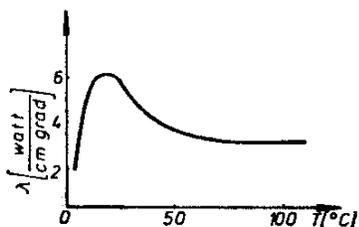
Conductibilitatea termică a metalelor și aliajelor este influențată de temperatura, compoziție și structura. În fig. 4.18. se indică variația conductibilității termice cu temperatura pentru metale conform relației exponențiale de forma:  $\lambda = 1/T^2$  În cazul oțelurilor inoxidabile

austenitice conductibilitatea termică se poate calcula cu relația de forma:

$$\lambda = 13,3 - a + (1,1 + b) \cdot 10^{-2} t \quad \text{unde :}$$

$$a = 10 (s - 0,5); \quad b = 1,15(s - 0,5);$$

$$s = \frac{\%C}{12} + \frac{\%Si}{28} + \frac{\%Mn}{55} + \frac{\%Cr}{59} + \frac{\%Ni}{59} + \frac{\%Mo}{96} + \dots$$



**Fig. 4.18** Variația conductibilității termice cu temperatura

Un rol important asupra conductibilității termice îl are structura metalică. Cea mai mare conductibilitate o au metalele pure. Soluțiile solide, datorită prezenței atomilor străini, au conductibilitate termică mai mică decât metalele pure.

#### 4.2.4 Dilatarea termică

Dimensiunile corpurilor solide sunt determinate de distanțele dintre atomii lor, dilatarea termică este determinată de creșterea acestor distanțe la încălzire. Considerând relația de definire a coeficientului de dilatare termică liniară  $\alpha$  de forma:

$$\alpha = \frac{dl}{dT} \cdot \frac{1}{l}$$

iar deformația corpului la încălzire de la  $0^\circ\text{K}$  la  $T^\circ\text{K}$  va fi cuprinsă între lungimile  $l_0$  și respectiv  $l_T$  obținem:

$$\varepsilon = \frac{l_T - l_0}{l_0} = \frac{dl}{l_0}$$

Din relațiile de mai sus se obține:

$$\frac{dl}{l_0} = \alpha T \quad \text{sau} \quad \alpha = \frac{dl}{l_0} \cdot \frac{1}{T}$$

de unde rezultă variația cu temperatura a coeficientului de dilatare liniară  $\alpha$ .

Relația care leagă dilatarea termică de modulul de elasticitate E al materialului metalic este de forma:

$$\alpha = \frac{R}{2VE}$$

unde:

- R – constanta generală a gazelor;
- V – volumul atomic ;
- E – modulul de elasticitate.

În relația de mai sus, dacă se substituie valorile curente pentru R,V,E, se obține valoarea lui  $\alpha = 10^{-5}/\text{grade C}$ , valoare de același ordin de mărime cu cea determinată experimental.

În tabelul 4.7. se indică pentru câteva metale valoarea coeficientului de dilatare termică la temperatura camerei. Cuprul este unul din metalele alese drept etalon de dilatare termică de către National Bureau of Standard – SUA.4.7.

**Tabelul 4.7** Coeficientul de dilatare termică  $\alpha$  pentru unele metale

Metalul	Coeficientul $\alpha 10^{-5}/^{\circ} \text{C}$	Metalul	Coeficientul $\alpha 10^{-5}/^{\circ} \text{C}$
Cupru	1,70	Plumb	2,88
Argint	1,90	Wolfram	0,43
Aur	1,40	Oțel austenitic	1,20
Aluminiu	2,36	Aliaje Al-Cu	2,20

În cazul biomaterialelor metalice este foarte important să se cunoască valoarea coeficientului de dilatare termică  $\alpha$  din următoarele considerente practice:

- valoarea coeficientului  $\alpha$  să fie redusă pentru a se menține constante toleranțele implantului;

- valoarea coeficientului  $\alpha$  a implantului metalic să fie corelată cu ale materialelor biologice cu care vine în contact (os, țesut, etc);
- coeficientul  $\alpha$  să fie apropiat în cadrul diferitelor subansamble ce compun o proteză complexă(șuruburi, placi, tije).

În tabelul de mai jos sunt indicate câteva proprietăți termice ale unor biomateriale metalice.

**Tabelul 4.8.** Valorile unor parametri termici pentru unele metale

Metalul	Temperatura de topire °C	Căldura specifică J/gk	Căldura latentă de topire J/g	Conductibilitatea termică W/mk	Coeficient de dilatare termică $\alpha 10^{-6}/^{\circ}\text{C}$
Mercur	-38,87	0,138	12,7	68	60,6
Aur	1063	0,130	67,0	297	14,4
Argint	960,5	0,234	108,9	421	19,2
Cupru	1083	0,39	205,0	384	16,8
Platina	1773	0,134	113	70	-

### 4.3 PROPRIETĂȚILE ELECTRICE ALE METALELOR ȘI ALIAJELOR

Proprietățile electrice, alături de cele termice, definesc starea metalică prin variația cu temperatura a rezistivității electrice, fenomene care au la bază gazul de electroni liberi specific metalelor.

#### 4.3.1 Conductibilitatea electrică

Este o proprietate de bază specifică stării metalice și se definește prin relația care arată ca intensitatea curentului electric  $I$  transportat printr-un metal este proporțională cu diferența de potențial  $E$  aplicată la bornele conductorului:

$$I = \sigma E$$

Factorul de proporționalitate  $\sigma$  din relația de mai sus reprezintă conductibilitatea electrică, care depinde de configurația electronică a atomilor dată de expresia:

$$\sigma = n \cdot e \cdot \mu$$

unde:

- $n$  – numărul de electroni din unitatea de volum al metalului;
- $e$  – sarcina electronului;
- $\mu$  – mobilitatea electronilor rețelei metalice;

Rezistivitatea electrică  $\rho$  este proprietatea inversă a conductibilității, dată de raportul:

$$\rho = \frac{1}{\sigma} = \frac{1}{n \cdot e \cdot \mu}$$

La temperaturi înalte, mai mari decât temperatura Dobye ( $\theta_D$ ), rezistivitatea variază liniar cu temperatura, aspect confirmat experimental:

$$\rho = \rho_0 \frac{T}{\theta_D}, \text{ unde}$$

$\rho_0$  - rezistivitatea independentă de temperatura

La temperaturi joase la care  $T \ll \theta_D$  există o relație de variație a rezistivității cu puterea a cincea a temperaturii absolute:

$$\rho = 497,6 \cdot \rho_0 \frac{T^5}{\theta_D^5}$$

Rezistivitatea metalelor și aliajelor este influențată direct de starea în care se află acestea: gradul de aliere, gradul de prelucrare metalurgică, etc. În general rezistivitatea electrică crește la alierea metalelor pure precum și în cazul deformării plastice la rece, deoarece se mărește numărul de defecte punctuale din rețeaua cristalină, care reduc mobilitatea electronilor liberi (cu circa 5-6%).

Metalele și aliajele sunt materiale caracterizate prin valori ridicate ale conductibilității electrice și termice. Astfel, din punct de vedere al conductibilității electrice materialele se împart în:

- **metalice**, având conductibilitatea electrică cuprinsă între  $10^6 - 10^3 \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;
- **semimetalice**, cu conductibilitatea între  $10^3 - 10^{-10} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ;
- **izolatori**, cu valori de conductibilitate între  $10^{-10} - 10^{-22} \Omega^{-1} \text{ cm}^{-1}$ .

Diferențele de conductibilitate electrică foarte mari dintre metale, izolatori și semiconductori sunt determinate de modul diferit de ocupare a benzilor energetice cu electroni.

Așa cum s-a mai arătat, caracteristic pentru definirea stării metalice a materialelor este coeficientul de temperatură al rezistivității electrice  $\alpha$  definit prin raportul:

$$\alpha = \frac{d\rho_i}{dT} \cdot \frac{1}{\rho_i}, \text{ unde:}$$

$\rho_i$  - rezistivitatea ideală pentru metalul pur; T - temperatura, °K

Acest raport are valori pozitive pentru metale (exprimate în  $\text{grad}^{-1}$ ) și crește proporțional cu temperatura. De exemplu pentru cupru, rezistivitatea funcție de temperatură are următoarele valori:

$$\begin{aligned} \rho_{4,2^\circ\text{K}} &= 1,01 \cdot 10^{-9} \mu\Omega \cdot \text{cm} \\ \rho_{273^\circ\text{K}} &= 1,545 \cdot 10^{-6} \mu\Omega \cdot \text{cm} \end{aligned}$$

În tabelul de mai jos sunt prezentate valorile rezistivității electrice pentru unele biomateriale în comparație cu unele materiale biologice.

**Tabelul 4.9** Rezistivitățile electrice ale unor materiale

Materialul	Rezistivitatea $\Omega\text{m}$	Materialul	Rezistivitatea $\Omega\text{m}$
Oțel inoxidabil	$7,3 \cdot 10^{-7}$	$\text{Al}_2\text{O}_3$	$10^{12}$
Argint	$1,6 \cdot 10^{-8}$	$\text{SiO}_2$	46
Platina	$1,6 \cdot 10^{-7}$	OS nedeshidratat	2
Cupru	$1,7 \cdot 10^{-8}$	Mușchi nedeshidratat	0,7
		Soluție salină fiziologică	$7,3 \cdot 10^{-7}$

### 4.3.2 Efecte termoelectrice în metale

Efectele termoelectrice reprezintă fenomene de transport care apar ca urmare a interdependenței dintre fenomenele termice și electrice. Considerând un circuit (fig. 4.19.) format din două materiale diferite cu puncte de contact la temperaturile  $T_1$  și  $T_2$ , care îndeplinesc condiția  $T_1 \neq T_2$ , apare o tensiune electromotoare  $U_{AB}$  a cărei mărime depinde de temperaturile punctelor de joncțiune și de natura materialelor care formează circuitul. Acest fenomen se numește **efect Seebeck**, iar tensiunea care se produce, **forța termoelectrică**. Efectul și-a găsit o largă utilizare în confecționarea termocuplelor de contact și a termoelementelor care transformă energia termică în energie electrică.

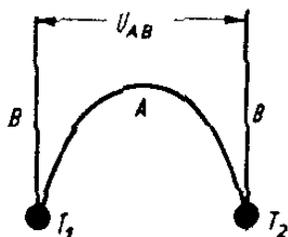


Fig. 4.19 Circuit format din două materiale A și B

Tensiunea termoelectrică produsă la o diferență de temperatură  $dT$  între elementele contactelor este:

$$dU_{AB} = \alpha_{AB} dT$$

$\alpha_{AB}$  - coeficientul de proporționalitate, care depinde de natura materialului, numit forță electrică diferențială.

Dacă temperatura variază de la  $T_1$  la  $T_2$ , tensiunea termoelectrică este:

$$U_{AB} = \int_{T_1}^{T_2} \alpha_{AB} dT$$

Efectul termoelectric Seebeck este determinat de diferența de potențial de contact, care ia naștere la joncțiunea a doua metale diferite, ca urmare a diferentelor dintre potențialele lor chimice.

### 4.3.3 Efecte galvanomagnetice

Aceste efecte apar când asupra unui metal sau semiconductor acționează simultan câmpuri magnetice și electrice și sunt o consecință a interacțiunii dintre fenomenele electrice și magnetice. Dintre aceste

fenomene mai importante sunt efectul Hall, efectul Ettingshausen și efectul magnetorestrictiv.

- **Efectul Hall** constă în apariția în corpul supus acțiunii unui câmp electric  $E$  și a unui câmp magnetic  $H$ , a unei diferențe de potențial  $V_H$  într-o direcție perpendiculară direcțiilor câmpului magnetic  $H$  și curentului electric  $J$ . Tensiunea Hall determinată experimental este de forma:

$$V_H = \frac{R_H I \cdot H}{d}$$

unde:

- $R_H$  – constanta Hall;
- $I$  – curentul total =  $JS$ ,
- $S$  – secțiunea probei,
- $d$  – grosimea probei.

- **Efectul Ettingshausen** apare simultan cu efectul Hall într-o direcție transversală câmpurilor electrice și magnetice la o diferență de temperatură  $\Delta T$ , dat de relația:

-

$$\Delta T = \frac{P I}{d}$$

unde  $P$  - coeficient Ettingshausen

- **Efectul magnetorestrictiv** constă în modificarea rezistivității electrice a metalelor sub acțiunile unui câmp magnetic  $H$ .

#### 4.3.4 Efecte termomagnetice

Aceste efecte apar în metale și semiconductori când asupra lor acționează un gradient de temperatură  $\Delta T$  și un câmp magnetic  $H$ ; ele sunt o consecință a interacțiunii dintre fenomenele termice și magnetice și pot fi longitudinale sau transversale. Efectele termomagnetice constau în apariția unei diferențe de potențial sau a unei diferențe de temperatură când metalul este străbătut de un flux termic în prezența unui câmp magnetic.

Variația forței termoelectrice care apare datorită diferenței de potențial ce străbate longitudinal metalul, paralel cu fluxul termic, în prezența câmpului magnetic este (efect Seebeck magnetic):

$$\Delta\alpha = \alpha_H \cdot \alpha$$

unde:

$\Delta\alpha$  – variația forței termoelectrice;

$\alpha_H$  – forța termoelectrică în prezența câmpului magnetic H;

$\alpha$  – forța termoelectrică determinată de fluxul termic.

Modificarea conductibilității termice, în prezența unui câmp magnetic, sub influența fluxului termic ce străbate metalul, este dată de relația:

$$\Delta\lambda = \frac{\lambda_H - \lambda}{\lambda}$$

unde:

$\lambda$  – coeficientul de conductibilitate termică a metalelor;

$\lambda_H$  – conductibilitatea determinată de câmpul magnetic.

## 4.4 PROPRIETĂȚI DE SUPRAFAȚĂ

Proprietățile de suprafață în metale și aliaje se manifestă în cazul proceselor de aliere în stare lichidă, în procesele de sinterizare la formarea straturilor metalice poroase și în cadrul procesării materialelor compozite, la limita de separare matrice-fibră (particule).

### 4.4.1 Energia și tensiunea superficială

Conform teoriei atomice, tensiunea superficială se datorează forțelor de atracție spre interiorul topiturii ce acționează asupra atomilor din stratul superficial. Ea apare la zona interfazică lichid-gaz, lichid-lichid și lichid-solid. Stratul superficial se caracterizează printr-o energie potențială de suprafață, proporțională cu mărimea suprafeței. Această energie-numită energie superficială sau tensiune superficială -

este conținută într-un strat de la suprafața topiturii cu grosimea de câteva diametre atomice.

Tensiunea superficială se poate defini ca lucrul mecanic necesar pentru a mări suprafața lichidului cu o unitate. Variația energiei liberă a suprafeței unei topituri metalice poate fi exprimată cu relația:

$$dG = dW - \gamma dA$$

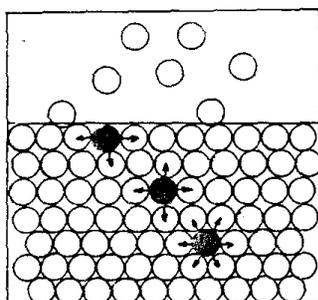
unde:

W – lucrul mecanic necesar pentru mărirea suprafeței;

A – suprafața lichidului;

$\gamma$  – tensiunea superficială.

La suprafața unei topituri metalice (fig. 4.20) moleculele situate în această zonă au un exces de energie deoarece nu sunt echilibrate de moleculele vecine, deci vor poseda în exces o energie față de masa lichidului. Energia superficială și se măsoară în dyne/cm sau N/m și pentru unele metale lichide are valorile prezentate în tabelul 4.10. (în comparație cu apa la 20<sup>0</sup>C).

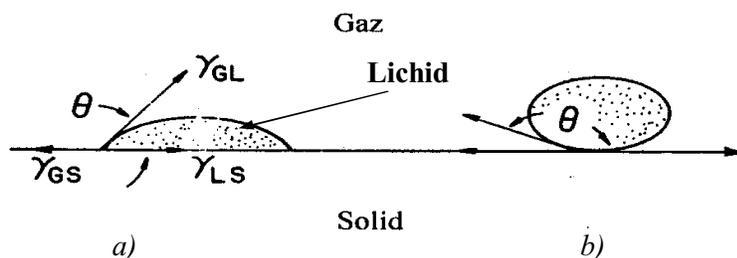


**Fig. 4.20** Starea de echilibru la interfeța lichid-gaz

**Tabelul 4.10** Tensiunea superficială pentru materialele lichide

Substanța	Temperatura °C	Tensiunea superficială ( $\gamma$ )	
		dyne/cm	N/m
Apa	20	72,75	0,073
Argint	970	800	0,800
Aur	1070	1000	1
Cupru	1130	1100	1,10
Platina	2000	1890	1,89

Tensiunea superficială la interfața lichid-solid se manifestă în cadrul proceselor de producere a materialelor compozite cu matrice metalică lichidă și ranfort sub formă de fibre sau pulberi, în procesul de fixare a implantelor cu cimenturi în structuri osoase, etc. În cazul acestor sisteme între fazele solide și lichide au loc interacțiuni de natură superficială prezentate schematic în fig. 4.21.



**Fig. 4.21.** Fenomenul de umectare la interfața lichid-solid  
a) lichidul udă suprafața solidă; b) lichidul nu udă suprafața solidă

Dacă pe o suprafață solidă este depusă o picătură lichidă, aceasta din urmă se comportă ca în fig. 4.21 adică udă sau nu udă suprafața solidă.

La echilibru, suma tensiunilor superficiale dintre cele trei faze (lichid, solid, gaz) din planul solidului ar trebui să fie egale cu 0, lichidul fiind liber să se deplaseze până la fixarea sa într-o stare de echilibru conform relației:

$$\gamma_{GS} - \gamma_{LS} - \gamma_{GL} \cos\theta = 0$$

$$\cos\theta = \frac{\gamma_{GS} - \gamma_{LS}}{\gamma_{GL}}$$

unde:

unghiul  $\theta$  se numește unghi de contact;

$\gamma_{GS}$  – tensiunea superficială dintre suprafața solidă și gazoasă (atmosfera);

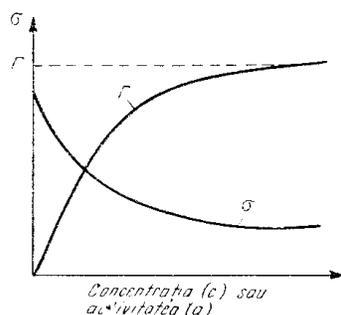
$\gamma_{LI}$  – tensiunea superficială la interfața lichid-solid;

$\gamma_{GL}$  – tensiunea superficială la interfața gaz-lichid.

După valoarea unghiului  $\theta$  umectarea unei suprafețe se poate realiza astfel:

- dacă  $\theta = 0$  rezultă umectarea completă;

- dacă  $0 < \theta < 90^{\circ}$  avem umectare parțială;
- dacă  $\theta > 90^{\circ}$  nu are loc umectarea suprafeței de către picătura lichidă.



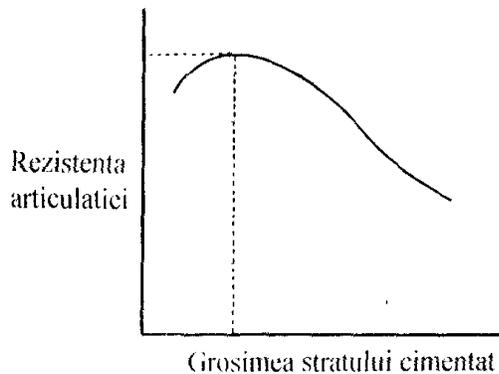
**Fig. 4.22** Variația tensiunii superficiale cu concentrația de substanțe superficiale active

Valorile unghiului de umectare lichid-solid pot fi determinate experimental în procesele de obținere a diferitelor biomateriale (compozite, aliaje, etc). Pentru a se obține sisteme de materiale de tip compozit sau alte materiale poroase este necesar ca valorile unghiului  $\theta$  să asigure umectarea parțială a fazei solide; adică  $\theta$  să fie cuprins între  $0$  și  $90^{\circ}$ .

Pentru a se îmbunătăți proprietățile de umectare între fază solidă și fază lichidă se pot utiliza substanțe tensioactive care scad tensiunea superficială și asigură o bună umectare a particulelor solide de către fază lichidă. Așa este cazul umectării particulelor de grafit cu cupru sau alte metale pentru obținerea compozitului metal - grafit. De asemenea dacă în metalul (aliajul) topit se adaugă unele substanțe tensioactive (superficial active) valoarea tensiunii superficiale a topiturii scade (fig. 4.22.) și în consecință se îmbunătățesc sensibil proprietățile de umectare.

#### 4.4.2 Adeziunea

Adeziunea reprezintă în sens fizic, legarea a două suprafețe din materiale diferite, care formează împreună o coeziune omogenă, lipsită de diferențe structurale. Termenul de adeziune mai poate fi definit ca un mecanism care apare la interfața de contact a două materiale aflate în fază condensată. Astfel de mecanisme produc o interacțiune energetică și structurală care asigură rezistența materialului compus la acțiunea forțelor exterioare.



**Fig. 4.23** Variația rezistenței implantului cu grosimea cimentului utilizat ca adeziv

În domeniul implantologiei, fenomenul de adeziune este utilizat în legarea implantului de suprafața osoasă cu cimenturi acrilice care constituie agentul de cimentare (implant – os). Pentru a obține o rezistență maximă la interfața dintre straturile legate este necesar ca grosimea stratului de adeziv să fie optimă, așa cum se constată în graficul din figură.

A doua condiție necesară pentru realizarea fenomenului de adeziune constă în umectarea suprafețelor solide de către mediul adeziv, în acest caz valoarea energiei de adeziune este dată de relația:

$$w_a = \gamma_{SL}(1 + \cos\theta)$$

Fenomenul de adeziune are la baza lui tipuri de interacțiuni între adezivul utilizat și suprafețele adiacente, astfel poate exista:

- adeziune fizică determinată de forțe de interacțiune de tip Van der Waals, care reprezintă forțe de legare dintre electrozii de atomi diferiți, pe baza unor atracții electrice multipolare produse de interacțiuni electrice nesaturate;
- adeziune produsă de stratul dublu electric determinat de transportul electric de sarcină în materialele aflate în contact. Pentru materialele metalice acest fenomen se explică prin mobilitatea electronilor liberi ai stratului exterior, care interacționează cu ionii materialului adeziv, rezultând suprafețe încărcate electric (pozitiv sau negativ) care contribuie la realizarea adeziunii;
- adeziune bazată pe interacțiunea chimică dintre materialul adeziv și suprafața aflată în contact. Așa de exemplu, în cazul utilizării cimentului acrilic depus pe suprafața implantului se dezvoltă lanțuri polimerice care reacționează cu suprafețele aflate în contact.

În aplicațiile medicale și stomatologice adezivii sunt considerați ca un remediu temporar, care realizează înlocuirea celulelor bătrâne cu

unele noi, favorizând dezvoltarea țesuturilor sănătoase și legarea lor de implantul aplicat. Acest fenomen a condus la dezvoltarea implanturilor poroase care permit țesuturilor vii să crească în interstiții, realizându-se un sistem viabil între implant și țesutul viu.

#### 4.4.3 Autopasivarea

Pasivarea este un proces chimic sau electrochimic caracterizat prin formarea pe suprafața metalică a unui film protector care izolează metalul de mediul înconjurător. Toate metalele prezintă această proprietate – de a reacționa cu mediul – dar numai anumite elemente metalice formează filme autoprotectoare, caracterizate prin următoarele particularități:

- aderente la metalul de bază;
- autoregenerative;
- dense, nepermeabile la acțiunea mediului;
- inerte cu mediul (nu dă reacții chimice sau biologice).

Proprietățile de pasivare sunt esențiale în privința utilizării metalelor în domeniul medical și determină decisiv proprietățile de biocompatibilitate. Printre metalele cu proprietăți de autopasivare se menționează: titanul, zirconiumul, tantalul și niobiul. Aceste elemente fac parte din așa-numita grupă a metalelor refractare, adică formează filme superficiale foarte stabile din punct de vedere chimic.

Stabilitatea oxidilor și altor compuși metalici este dată de energia liberă de formare a acestor combinații chimice (tabelul 4.11):

**Tabelul 4.11** *Energia liberă de formare a unor combinații chimice stabile din punct de vedere chimic, pe suprafața metalelor biocompatibile*

Compusul chimic	$\Delta G^{\circ}_T$ KJ / mol
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-847
BeO	-968
TiO <sub>2</sub>	-889
ZrO <sub>2</sub>	-859
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	-748
CoO	-290
FeO	-336
NiO	-248
TiN	-309
TiB <sub>2</sub>	-320

Din tabelul de mai sus rezultă că cele mai stabile combinații oxidice le prezintă Al, Ti, Zr, Cr, care de altfel sunt utilizate cu succes ca metale biocompatibile în realizarea diverselor componente protetice și implantologice.

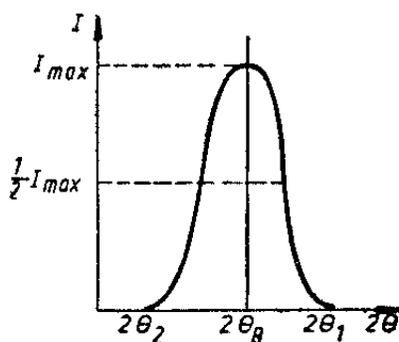
## 4.5 PROPRIETĂȚI DE DIFRAȚIE ȘI ABSORBȚIE A RAZELOR X

Razele X reprezintă unde electromagnetice similare luminii, dar cu lungimi de undă mult mai scurte și energii mult mai mari. Printre proprietățile de bază ale acestora se menționează difracția și absorbția.

### 4.5.1 Difracția razelor X

La trecerea prin cristale razele X sunt difractate obținându-se mai multe fascicule în direcțiile de difracție  $\theta_1, \theta_2 \dots \theta_n$ . Acest fenomen este utilizat pe larg la studiul structurii metalelor.

Considerând un cristal pe care cade un fascicul de raze X monocromatic, difracția se produce când între undele reflectate de două plane atomice există o diferență de drum optic egală cu un număr întreg de lungimi de undă  $\lambda$ . Mărimea unghiului de incidență  $\theta$  care satisface condiția de difracție se notează cu  $\theta_2$ .



**Fig.4.24** Raportul dintre mărimea cristalului și forma curbelor de difracție

Ca urmare trasându-se curba de variație a intensității razelor X difractate cu unghiul  $2\theta$  rezultă o curbă care prezintă un maxim de intensitate la unghiul de difracție  $2\theta$  numit linie de difracție (fig. 4.24).

O astfel de curbă se caracterizează prin:

- intensitatea maximă

$I_{max}$ , intensitatea integrată  $I$ , egală cu suprafața de sub curba  $I=7(2\theta)$

- lățimea B definită fie ca lățimea la jumătatea înălțimii maxime, fie prin relația:

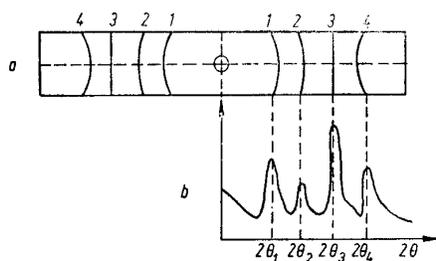
$$B = I/I_{\max}$$

Domeniul unghiular  $2\theta_1-2\theta_2$  în care intensitatea undelor difractate este diferită de zero, depinde de mărimea D a grăunților cristalului; cu cât grăunții cristalini sunt mai mici cu atât mai mare va fi lățimea B a liniei de difracție, conform relației:

$$D = \frac{\lambda}{B \cos\theta_B}$$

Relația de mai sus este cunoscută sub numele de formula lui Scherrer și stabilește legătura dintre mărimea grăunților cristalului și lățimea B a liniei de difracție, precum și faptul ca această lățime depinde de unghiul de difracție  $\theta$  variind cu  $1/\cos\theta_B$ .

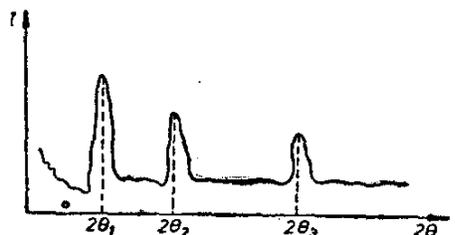
Dacă în calea fasciculelor de raze X difractate se așează o peliculă fotografică, aceasta va fi impresionată de raze, formându-se o imagine de difracție numită roentgenogramă, aspect determinat de structura probei examinate. Metoda fotografică de analiză structurală dă posibilitatea determinării rapide a pozițiilor liniilor de difracție, respectiv a unghiului  $\theta$ , dar ne dă numai informații calitative cu privire la intensitatea acestor linii. Informații calitative cu privire la structură și constituenți se obțin prin microfotometrare când se obține curba microfotometrică arătată schematic în fig. 4.25.



**Fig. 4.25** Microfotograma unei roentgenograme  
a) roentgenograma;  
b) curba microfotometrică

Pentru înregistrarea imaginilor de difracție se pot folosi și efectele de ionizare caracteristice razelor X, când se obțin curbe numite difractograme care dau direct intensitatea liniilor de difracție (fig. 4.26)

și deci indicații privind prezența și conținutul unor elemente în metale și aliaje.



**Fig.4.26** Schema curbei difractometrice

#### 4.5.2 Absorbția razelor X

Absorbția reprezintă capacitatea biomaterialelor de a absorbi razele X, aspect deosebit de important în contextul vizibilității unui implant prin radiofotografiere. Indicele de refracție al razelor X în orice mediu este aproape unitar. Ca urmare ele nu se reflectă în totalitate la interacțiunea cu metalul solid. Contrastul de imagine a razelor X este dat de capacitatea diferită a materialelor de absorbție a razelor X, fenomen care se supune legii Beer:

$$I = I_0 \cdot e^{-\alpha x}$$

în care:

$I$  – intensitatea razelor X la adâncimea  $x$  din materialul radiat;

$\alpha$  - coeficientul de absorbție a razelor X

Absorbția razelor X de către materiale este guvernată de următoarele două efecte:

- efectul fotoelectric în care fotonul razei X incidente este absorbit de un nivel electronic dintr-un atom, eliberându-se un electron;
- efectul Compton conform căruia razele X sunt impresionate de către electronii de valență liberi din material.

Absorbția datorată efectului fotoelectric este proporțională cu numărul atomic  $N$  la puterea a 5-a și crește cu lungimea de undă  $\lambda$  (descrește cu energia), pentru o energie a razelor X cuprinsă între 100-350 KeV conform relației:

$$\alpha = N^5 \cdot \lambda^{7/2}$$

Echipamentul clinic de diagnostic cu raze X utilizează tensiuni de accelerare cuprinse între 20 și 200KV. Razele X emise au energii (în eV) egale sau mai mici decât cele din tubul de accelerare. Majoritatea tehnicilor radiologice utilizează tensiuni cuprinse între 60 și 100 KV, interval în cadrul căruia absorbția prin efectele fotoelectric și Compton este considerabila.

Energia razelor X este dată de relația:

$$E = h \nu = h c / \lambda$$

în care:

$h$  – constanta lui Planck;

$c$  – viteză luminii;

$\lambda$  – lungimea de undă a razelor X care variază între 0,1 nm pentru 10 KeV și 0,005 nm pentru 200KeV.

Este deci evident faptul ca elementele chimice grele absorb puternic razele X (tabelul 4.12).

Țesutul uman conține o cantitate mare de elemente ușoare (hidrogen, carbon, oxigen) care sunt relativ transparente la razele X. Oasele datorită conținutului ridicat de calciu și fosfor absorb mai puternic razele X decât țesutul fibros; de asemenea implanturile metalice din corpul uman absorb puternic razele X, formând pe filme imagini cu vizibilitate ridicată.

**Tabelul 4.12** Coeficienții de absorbție masică pentru unele elemente

Elementul chimic	Numarul atomic	Densitatea $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Coeficient de absorbție specific $\mu/\rho$ (cm <sup>2</sup> /g)
Al	13	2,70	48,7
P	15	1,82	73
Ca	20	1,55	172
Cr	24	7,19	259
Fe	26	7,87	324
Co	27	8,9	354
Pb	82	11,34	241

## 4.6 PROPRIETĂȚI DE MEMORIE A FORMEI – ALIAJE INTELIGENTE

Fenomenul de memorie a formei se manifestă în anumite aliaje cu transformare martensitică reversibilă în care acest constituent de călire – martensita – are caracter termoeleastic. Acest fenomen se manifestă spectaculos în aliajul Ni – Ti numit NITINOL (și în alte aliaje). Sârme drepte, realizate când aliajul se află în stare austenitică, sunt răcite până la temperatura camerei (sub  $M_s$ ) când suferă transformare martensitică (fig. 4.27). În această ultimă stare sârmele sunt deformate plastic sub formă de spirală.

La o ușoară încălzire (peste  $A_s$ ), materialul suferă transformarea martensitică inversă, trecând în austenită, când sârmele se despiralează, reluându-și forma liniară pe care au avut-o inițial. Această transformare surprinzătoare este în contrast cu ireversibilitatea binecunoscută a deformării plastice a materialelor metalice.

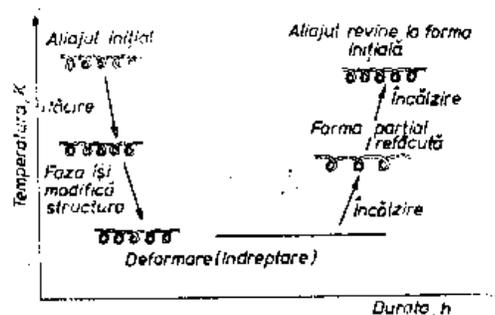


Fig. 4.27 *Reprezentarea schematică a efectului de memorie a formei*

Explicația fenomenului de memorie a formei se bazează pe două caracteristici esențiale ale martensitei din aceste aliaje:

- caracterul termoeleastic și reversibil al martensitei care constă în existența unor interfețe coerente și mobile la limita interfațială martensită – austenită;
- prezența de macle interne în substructura martensitei și nu dizlocații (ceea ce înseamnă ca și interfețele din substructură sunt coerente și mobile).

În condițiile prezentate mai sus deformarea plastică aplicată în stare martensitică se realizează nu prin alunecări ale cristalelor și dizlocațiilor ci prin demaclarea maclelor interne din martensita. La transformarea inversă când martensita se transformă în austenită,

regiunile demaclate își reiau orientarea pe care au avut-o în martensita inițială. În acest mod tensiunile interne înmagazinate în martensită la deformarea plastică a aliajului acționează provocând deformarea în sens invers și ca urmare, la revenirea în stare austenitică, corpul își reia forma exterioară pe care a avut-o în starea austenitică inițială.

Pentru ca efectul de memorie a formei să se manifeste este necesară existența unei structuri ordonate, când deformarea plastică se realizează prin procese reversibile de demaclare – maclare și să se evite deformarea plastică prin procese ireversibile de alunecare și deplasare a dizlocației.

Aplicațiile practice ale aliajelor cu memorie a formei se bazează pe caracteristică lor esențială – reluarea la încălzire a formei corpului avute înainte de deformarea sa plastică în stare martensitică, dar și pe alte proprietăți interesante și anume proprietăți elastice neobișnuite (comportare elastică de tip cauciuc), capacitate deosebită de amortizare a șocurilor, memorie de formă în dublu sens.

Aliajele cu memoria formei NiTi, având o bună biocompatibilitate cu țesuturile vii pot fi utilizate ca placi de compresie cu acțiune dinamică pentru fixarea regiunilor de fractură osoasă sau ca tijă de îndreptare a coloanei vertebrale. În aceste aplicații aliajul este programat să-și reia forma la o ușoară încălzire în regiunea implantului. Sunt în curs de cercetare realizarea unor fibre musculare artificiale din aliaje NiTi care să servească drept element contractil al inimii artificiale. Aliajele NiTi sunt de asemenea utilizate cu succes în tehnica protezării dentare.

#### **4.6.1 Efectul de memorie a formei**

Când un material metalic convențional este deformat plastic, deformarea are un caracter permanent; după înlăturarea forței, materialul poate fi adus la forma originală numai printr-o nouă deformare plastică.

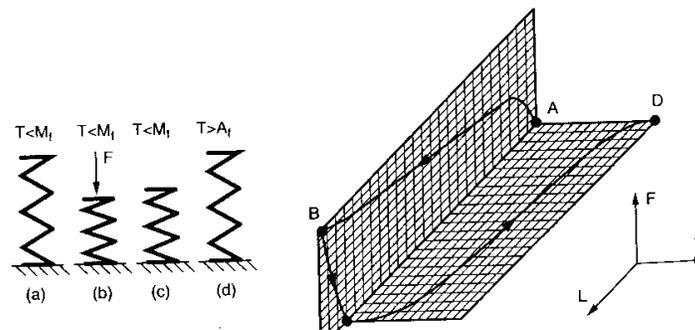
Aliajele cu memoria formei se disting de cele uzuale prin aceea că, dacă sunt deformat plastic la cald, sub o anumită formă, și apoi sunt răcite și deformat la temperatura ambiantă, ele își reamintesc de forma lor inițială prin încălzire. În funcție de gradul inițial de deformare, aceste aliaje își pot recăpăta forma inițială total sau parțial în procesul de încălzire. Există două tipuri de efecte de memorie a formei: efectul simplu și efectul dublu.

#### 4.6.1.1 Efectul simplu de memoria formei

În stare martensitică la rece, aliajele cu memoria formei pot fi ușor deformate de la forma avută la cald, pentru a le fixa "forma la rece". Singura restricție impusă acestei deformări la rece este ca gradul de deformare să nu depășească 8%. Aceasta deformare plastică aparentă la rece poate fi complet modificată prin încălzire, când materialul revine la forma avută la cald (fig. 4.28).

Acest fenomen este numit efect simplu de memoria formei, în care este memorată numai forma la cald. Temperatura de tranziție dintre forma la rece și forma la cald este determinată de natura aliajului și de parametrii de procesare.

Un efect remarcabil suplimentar care se produce la încălzirea probei constă în apariția unei tensiuni externe măsurabile în material, care poate produce lucru mecanic. O parte a energiei de transformare la încălzire este eliberată sub forma de tensiune internă acumulată în material.

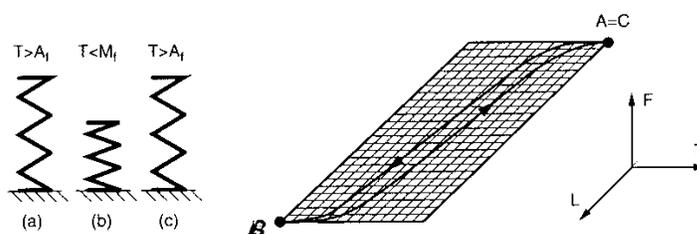


**Fig. 4.28** Schema și graficul efectului simplu de memoria formei  
*a) forma probei fixată la cald, aflată la temperatura ambiantă ( $T < M_f$ );  
 b) schimbarea formei la rece ( $T < A_f$ ) prin reducerea lungimii  $L$  (curba  $A-B$ ) sub acțiunea forței  $F$ ; c) forma la rece rămâne aproximativ constantă și după înlăturarea forței  $F$  (curba  $B-C$ ); d) prin încălzirea probei peste  $A_f$ , aceasta revine la forma avută la cald, la lungimea  $L$  (curba  $C-D$ )*

#### 4.6.1.2 Efectul dublu de memorie a formei

Efectul dublu de memorie a formei se refera la memorarea în materialul metalic a doua forme, în contrast cu efectul simplu, fără a fi aplicate forte exterioare. Materialul își amintește de forma nedeformată la cald și de asemenea, de forma deformată la rece. Forma la rece este obținută spontan în perioada răcirii din faza austenitică. Efectul dublu de memoria formei se obține numai după un tratament termomecanic special care poate fi aplicat acestor aliaje.

În fig. 4.29 se prezintă schema efectului dublu de memorie a formei, fără a fi aplicate forte exterioare de deformare.



**Fig. 4.29** Schema efectului dublu de memoria formei

a) forma materialului, obținută după deformarea la cald ( $T > A_f$ ); b) forma obținută spontan la răcire ( $T < M_f$ ), fără aplicarea unei forte exterioare (curba A-B); c) forma redobândită (amintită) la încălzirea probei în domeniul austenitic ( $T > A_f$ ) peste temperatura  $A_f$  (curba B-C)

#### 4.6.2 Natura și mecanismul transformării martensitice în aliajele metalice

Fenomenul de memoria formei se manifesta în unele aliaje neferoase cu transformare martensitică reversibilă în care martensita are caracter termoelastic, spre exemplu aliajele: Cu-Al-Ni, Au-Cd, Ti-Ni sau compușii intermetalici  $\text{Cu}_3\text{Al}$ , Ni-Al, etc.

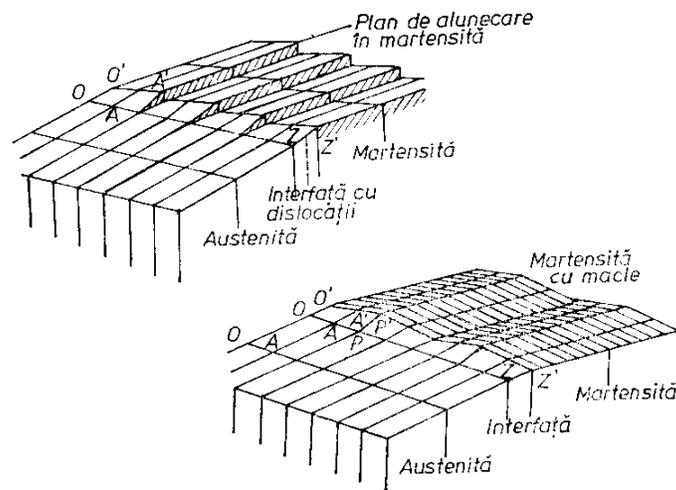
Fenomenul de memoria formei se manifesta spectaculos în aliajul echiatomic Ni-Ti numit NITINOL, a cărui transformare martensitică reversibilă se bazează pe două caracteristici esențiale:

- martensita este termoelastică;
- substructura martensitei este caracterizată de prezența maculelor interne în structura cristalină.

Transformarea martensitică se produce în metale și aliaje în stare solidă, fără procese de difuzie, ea are loc la temperaturi scăzute unde viteza de difuzie și autodifuzie sunt nule. Germeii transformării martensitice pot fi formați prin trei procese:

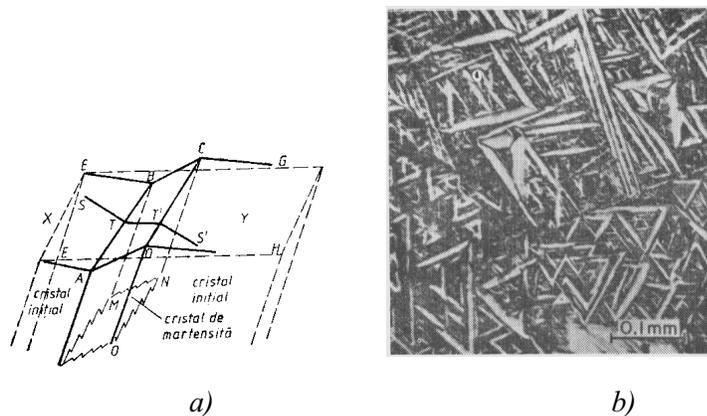
- germinare clasică omogenă sau eterogenă, prin fluctuații termice;
- fixarea prin răcire bruscă a embrionilor formați la temperatură înaltă;
- pe cale termică, prin gruparea unor defecte de structură, obținându-se centre de deformare cu structură apropiată de a martensitei.

În toate cazurile nucleele sunt separate de matrice prin interfețe coerente sau necoerente. O interfață de separare necoerentă reprezintă limita de discontinuitate dintre două regiuni cristaline distincte din punct de vedere al orientării cristalografice (fig. 4.30 a). O interfață de separare coerentă asigură o îmbinare perfectă a planurilor cristalografice ale celor două faze (rețele) vecine, dar în zona interfazică apare o îndoire sau curbare a planurilor cristalografice, ceea ce induce în aceste zone o energie de deformare elastică importantă.



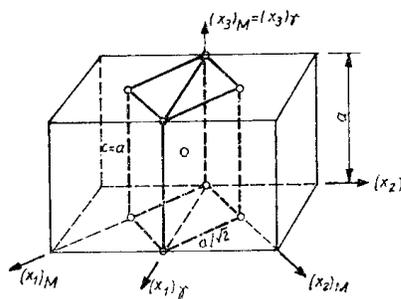
**Fig. 4.30** Interfețe de separare austenită-martensită  
a) necoerente –prin plane de alunecare; b) coerente –prin macle

Cristalele de martensită au formă de plăci care străbat cristalul fazei inițiale de la o limită la alta; de regulă într-un cristal de fază inițială se formează mai multe plăci de martensită care se întâlnesc sub diferite unghiuri pe suprafața cristalului formând un aspect acicular caracteristic (fig. 4.31).



**Fig. 4.31** Modificarea formei și structurii la creșterea unui cristal de martensită  
 a) modificarea formei cristalului de austenită; b) aspectul acicular al cristalelor de martensită

Modul în care faza veche își modifică structura cristalină pentru a se transforma în martensită poate fi înțeles luând ca exemplu formarea martensitei în oțeluri. În figura 4.32 se indică modul în care celula elementară cubică cu fețe centrate de austenită (CFC) se transformă în celula elementară tetragonală cu volum centrat (TVC) de martensită.



**Fig.4.32** Mecanismul cristalografic al transformării martensitice

Mecanismul transformării martensitice pretinde ca o anumită unitate structurală din rețeaua fazei vechi să devină celula elementară a rețelei de martensită. Acest lucru e posibil numai dacă între cele două fețe cristaline există o anumită corespondență (numită, în cazul oțelurilor, corespondență Bain).

Mecanismul transformării martensitice, bazat pe distorsiunea rețelei cristaline a fazei vechi aflată în corespondență cu rețeaua martensitei, este în corelație cu aspectele observate experimental, ca de exemplu:

- mecanismul modifică numai structura, nu și compoziția chimică, martensita având aceeași compoziție chimică cu a fazei din care provine;

- mecanismul implicat în transformare este de fapt o deformare a fazei vechi, el corespunde și celorlalte caractere esențiale ale transformării martensitice ca absența proceselor de difuzie și viteza mare de realizare a transformării.

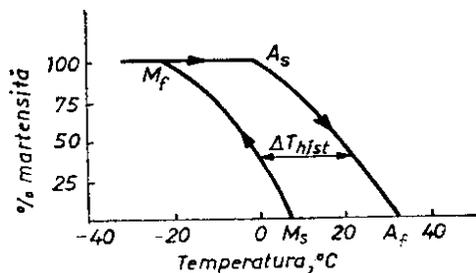
Dacă în cazul oțelurilor transformarea martensitică are un caracter ireversibil, adică la încălzire ea se transformă nu în austenita din care a provenit, ci în fazele de echilibru – ferita și cementita.

Spre deosebire de oțeluri, la majoritatea metalelor și aliajelor neferoase transformarea martensitică are caracter reversibil, adică la încălzire martensita se transformă în faza inițială din care a provenit la răcire. Acest fenomen se produce la acele metale polimorfe sau sisteme de aliaje la care nu există o fază intermediară de echilibru între martensită și faza inițială stabilă la temperatură înaltă.

#### **4.6.3 Transformări martensitice reversibile**

În sistemele de aliaje neferoase cu transformare reversibilă, martensita se transformă din nou în faza inițială din care sa format (faza care în mod arbitrar se va numi austenită, ea nefiind prezentă în aliajele neferoase).

Caracterul reversibil al martensitei este pus în evidență în fig. 4.33 prin curba de variație cu temperatura a cantității de martensita transformată.



**Fig. 4.33** Bucla de histerezis la transformarea martensitică reversibilă pentru aliajul Cu-Al-Ni

Se constată că și transformarea inversă martensită-austenită se realizează prin același mecanism de creștere rapidă, ca și transformarea directă, ea producându-se într-un interval de temperatură cuprins între domeniile  $A_s$ - $A_f$  (începutul și sfârșitul transformării austenitice) și  $M_s$ - $M_f$  (începutul și sfârșitul transformării martensitice). Din lățimea buclei de histerezis  $\Delta T_{his}$  se poate deduce valoarea energiei libere ( $\Delta G_{\gamma-M}$ ), necesare ca forța motrice pentru transformarea martensitică:

$$\Delta G_{\gamma-M} = \Delta S_f \frac{\Delta T_{his}}{2}$$

în care:

$\Delta G$  – energia liberă a transformării structurale din faza inițială  $\gamma$  în faza martensitică  $M$ .

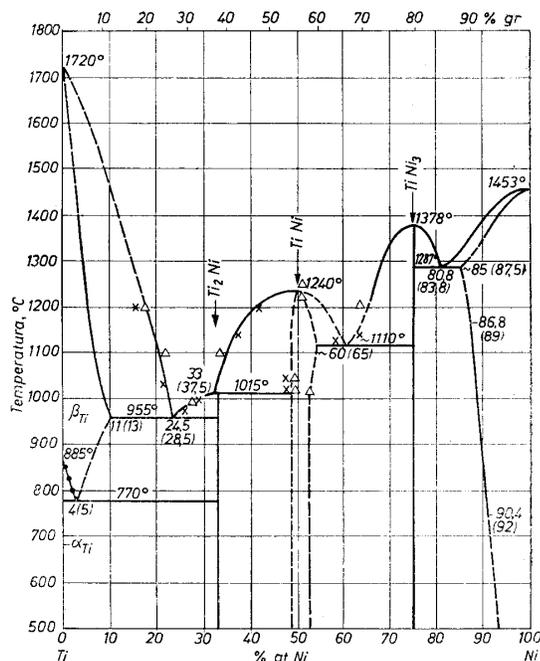
$\Delta S_f$  – variația entropiei la transformarea martensitică;

$\Delta T_{his}$  – intervalul de temperaturi între transformarea martensitică directă și inversă.

Cel mai reprezentativ aliaj cu aplicații biomedicale este sistemul echiatomic Ni-Ti prezentat în diagrama de echilibru termic din figura 4.34.

În acest sistem aliajul de compoziție echiatomică (50% Ni și 50%Ti) formează compusul intermetalic TiNi care la răcire suferă o transformare martensitică prin schimbarea rețelei cristaline CFC în rețea rombică. Temperatura  $M_s$  de început de transformare martensitică se situează aproximativ la temperatura camerei în cazul răcirii lente și la minus  $50^{\circ}\text{C}$  pentru răcirea rapidă (călire în apă). La încălzirea aliajului echiatomic Ti-Ni are loc transformarea martensitică inversă, când dispar treptat plachetele de martensita. Din valorile temperaturilor observate experimental a rezultat ca histerezisul transformării

martensitice în acest aliaj este  $\Delta T_{\text{his}}$  al cărui interval are valoarea de  $24^{\circ}\text{C}$ .



**Fig. 4.34** Diagrama de echilibru fazic a sistemului Ti-Ni

#### 4.6.4 Martensite termoelastice

Într-un număr limitat de aliaje neferoase ca: Ag-Zn, Cu-Al-Ni, In-Tl Ni-Ti, martensita are caracter termoelastic. Condițiile necesare pentru formarea acestui tip de martensită sunt:

- valoarea mică a deformării rețelei cristaline la transformarea martensitică directă (0,02-0,05);
- distribuția ordonată a atomilor de specii diferite în rețeaua cristalină a martensitei, care nu poate fi distrusă prin procese de alunecare;
- substructura martensitei este formată din macule interne care are posibilitatea de a se demacula cu ușurință;
- valoare redusă a histerezisului  $\Delta T_{\text{his}}$ .

În cazul acestor martensite, așa cum s-a arătat mai sus, deformarea rețelei cristaline este redusă, echilibrul transformării se

stabilește când deformația austenitei este încă elastică, motiv pentru care acestea sunt numite martensite termoelastice.

Creșterea cristalelor de martensită termoelastice se face în mod treptat (sacadat), deoarece la răcirea aliajului la temperaturi joase are loc nu numai germinarea de noi plachete ci și dezvoltarea plachetelor care și-au încetat creșterea la o temperatură mai înaltă și care își reiau creșterea când mărirea grăuntelui subrăcit a furnizat o forță motrice  $\Delta G_{\gamma-M}$  mai mare; la această temperatură joasă creșterea încetează din nou.

#### 4.6.5 Morfologia martensitei

Transformările martensitice pot fi realizate prin schimbarea temperaturii (răcire) și prin solicitări, tensiuni exterioare. Acest aspect se explică prin următoarele fenomene:

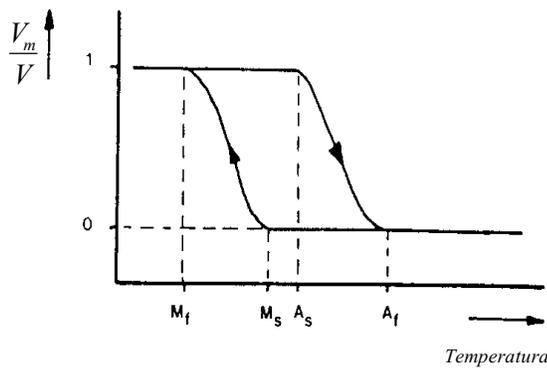
- entalpia liberă a austenitei și a martensitei precum și echilibrul lor depind nu numai de schimbarea temperaturii și compoziției ci și de aplicarea unor tensiuni exterioare;

- procesele de nucleere și creștere a plachetelor de martensita sunt asociate cu eforturi de forfecare sub acțiunea tensiunilor din rețeaua cristalină.

Aceste efecte termodinamice și cinetice sunt dependente de direcția de acționare a solicitării față de orientarea cristalelor.

##### 4.6.5.1 Martensita produsă pe cale termică

Acest tip de martensită este caracterizat prin dependența sa de scăderea temperaturii aliajului. Procesul de formare a cristalelor de martensită dispăre dacă scăderea temperaturii se oprește sau temperatura crește. În aceste transformări esențial este echilibrul dintre energia chimică a transformării și rezistența mecanică a cărei componentă este acumulată sub forma de energie elastică. Transformarea însoțită de variația temperaturii aliajului este numită transformare termoelastice a martensitei și se caracterizează prin domeniul temperaturii de tranziție a transformării martensitice și austenitice, așa cum se prezintă în diagrama din fig. 4.35, domeniul caracterizat de punctele  $M_s$ ,  $M_f$ ,  $A_s$ ,  $A_f$ .



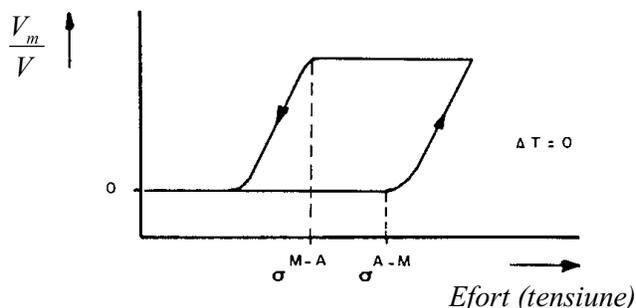
**Fig. 4.35** Transformarea termoelastică a martensitei în funcție de temperatură:  
 $A_s$  - începutul transformării austenitice la încălzire;  
 $A_f$  - sfârșitul transformării austenitice la încălzire;  
 $M_s$  - începutul transformării martensitice la răcire;  
 $M_f$  - sfârșitul transformării martensitice la răcire;  
 $V_m/V$  - fracția de volum a martensitei produse.

Așa cum se constată în graficul de mai sus, viteza de creștere a fracției de martensită pare a fi determinată de variația temperaturii. Totuși, transformarea martensitică se poate produce și spontan, sub influența excesului de energie internă a rețelei cristaline. Produsul se numește **martensită termoelastică**, care este caracterizat, de asemenea, prin cele patru temperaturi de tranziție. Martensita termoelastică, ca și martensita indusă pe cale termică, poate fi parțial sau total acomodată la faza inițială. Diferitele forme de martensită se pot prezenta la examen macroscopic în șiruri zig-zag (martensita termică), în plachete (martensita masivă), în grupuri sau în benzi. Datorită timpului insuficient de transformare a fazei inițiale, care să permită relaxarea rețelei cristaline, rezultă tensiuni locale și densități mari de dislocații care pot fi constatate în rețeaua martensitei. Aceste dislocații sunt imobile și se numesc dislocații de acomodare, ele fiind necesare pentru formarea microrețelei deformată.

În absența tensiunilor exterioare, martensita formată pe cale termică este caracterizată de prezența diverselor plăci nedeformate. Dacă însă se aplică o tensiune uniaxială exterioară, martensita indusă termoelastic va crește în grupuri de plachete, având forma macroscopică deformată.

#### 4.6.5.2 Martensita formată sub influența tensiunilor exterioare

Această martensită se formează continuu la creșterea tensiunii exterioare aplicate și devine reversibilă când valoarea tensiunii scade, iar temperatura rămâne constantă, așa cum se constată în fig. 4.36.



**Fig. 4.36** Transformarea martensitică termoelastică sub acțiunea unei tensiuni exterioare

$\sigma_{A-M}$  – tensiunea la care începe transformarea austenitei în martensită;  
 $\sigma_{M-A}$  – tensiunea la care începe transformarea inversă a martensitei în austenită

Martensitele vor crește preferențial sub forma de plachete și vor fi pronunțat texturate în condiții de aplicare a unei tensiuni. Influența stresului exterior asupra transformării martensitice, la temperatura constantă, se poate exprima prin temperatura  $M_s$  definită ca temperatura la care transformarea martensitică poate avea loc sub o tensiune exterioară aplicată. Temperatura maximă  $M_s = (M_s)_{\max}$  depinde de condițiile de aplicare a stresului, de felul orientării structurii cristaline, de limita de curgere a austenitei și de alți factori.

Dacă deformarea sub sarcină se produce la răcirea aliajului, la temperatura  $T_d$  și dacă  $A_f < T_d < M_d$ , atunci formarea martensitei din austenită nu mai are loc la încetarea aplicării tensiunii. Totuși, în condițiile în care  $M_s < T_d < A_f$  martensita formată sub sarcină rămâne termodinamic stabilă și după eliminarea tensiunii aplicate. Aceasta înseamnă că în condiții de stres, temperatura de transformare martensitică  $M_s$  este mai mare decât în lipsa stresului.

Proprietățile funcționale ale aliajelor cu memoria formei sunt rezistența corespunzătoare la coroziune și buna compatibilitate. Cele mai remarcabile utilizări ale acestor aliaje sunt aplicațiile medicale bazate pe efectul de superelasticitate. De asemenea este important de remarcat designul aplicațiilor pentru memoria formei, care cere întotdeauna un mod specific de abordare complet diferit de al materialelor convenționale.

Investigațiile privind utilizarea aliajelor cu memoria formei în domeniul medicinei sunt în plină desfășurare, noutățile apar în fiecare

revista de specialitate și la fiecare sesiune internațională de comunicări științifice din domeniul medical.

#### 4.7 PROPRIETĂȚI DE COROZIUNE ȘI REZISTENȚĂ LA COROZIUNE A METALELOR ȘI ALIAJELOR

În forma lor de utilizare metalele și aliajele se află în contact cu diverse medii chimice cu care interacționează (aer, apă, corp uman, etc.), rezultatul acestei interacțiuni fiind coroziunea produsului metalic.

Coroziunea reprezintă degradarea și distrugerea metalului sub acțiunea chimică sau electrochimică a mediului în care este expus. În cazul metalelor și aliajelor degradarea prin coroziune constituie, împreună cu uzura mecanică și ruperea prin oboseală, principalele cauze de scoatere din serviciu a produselor metalice.

Fluidul tisular din corpul uman conține apă, oxigen dizolvat, proteine și diferiți ioni (hidroxid și clorid), ca urmare corpul uman reprezintă un mediu foarte agresiv pentru materialele metalice utilizate în fabricarea implanturilor și în consecința rezistența la coroziune reprezintă un aspect foarte important de biocompatibilitate.

##### 4.7.1 Tipuri și mecanisme de coroziune

Efectele cele mai sesizabile ale coroziunii sunt modificarea greutății, alterarea suprafeței și slăbirea proprietăților mecanice ale produsului metalic. Aceste efecte se manifestă prin unul dintre cele trei tipuri principale de coroziune (fig. 4.37):

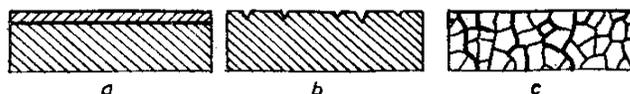


Fig. 4.37 Tipuri de coroziune

- **coroziunea uniformă** (fig. 4.37. a); metalul se corodează regulat și uniform, iar rezistența mecanică scade proporțional cu

diminuarea grosimii, deci cu pierderea de greutate a produsului metalic. Exemplu: atacul aluminiului în sodă caustică;

- **coroziunea localizată** sau de tip **“pitting”** (fig. 4.37.b); metalul se corodează în puncte sau în striuri, suprafața produsului devenind rugoasă ca de exemplu în cazul atacului fierului sau aluminiului în apa de mare;

- **coroziunea intercristalină** (fig. 4.37.c); metalul se corodează în profunzime de-a lungul limitelor de grăunte, fără a suferi o pierdere de greutate sensibilă și uneori fără a se altera vizibil suprafața. Efectele asupra proprietăților mecanice sunt însă dezastruoase, produsele de coroziune intergranulară provoacă un fel de “decoeziune” a materialului metalic ceea ce poate conduce la ruperea sub cel mai mic efort.

Ca mecanism, coroziunea se poate produce în trei moduri principale:

- coroziunea prin dizolvare;  
- coroziunea uscată sau oxidarea;  
- coroziunea electrochimică, care este cea mai pronunțată în cazul biomaterialelor, și care va fi tratată detaliat în continuare.

#### 4.7.2 Coroziunea electrochimică

Ca definiție, coroziunea electrochimică este un proces complex de oxidare și dizolvare a unui metal în contact cu un electrolit (soluție apoasă, fluidul tisular, etc.).

Pentru un metal oarecare procesul de oxidare se exprimă prin reacția generală:



Prin această reacție metalul eliberează (pierde) electroni, iar ioni săi pozitivi intră în soluție.

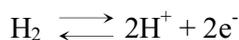
##### 4.7.2.1 Potențiale de electrod

Procesul formării de ioni pozitivi și de electroni creează un potențial electric (exprimabil în volți) numit potențial de electrod a cărui valoare depinde de natura metalului și natura soluției.

Nu toate metalele se oxidează uniform conform reacției de mai sus; metalele alcaline și alcalino – pământoase (grupele IA și IIA din tabelul periodic), care au electroni de valență slab legați, se oxidează mai ușor decât metalele nobile (grupa IB) sau decât metalele platinice (grupa VIII B).

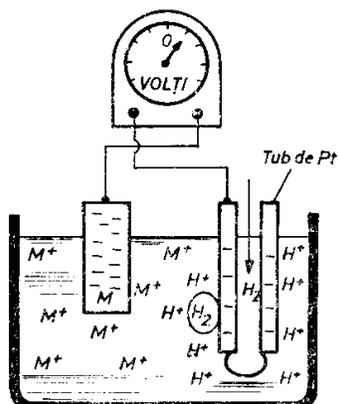
De asemenea atomii de la limita de grăunte dintr-un metal se oxidează și trec în soluție ca ioni pozitivi cu mai multă ușurință decât atomii din volumul cristalelor.

În privința naturii soluției se constată ca pentru un metal dat reacția de oxidare atinge echilibrul la o valoare a potențialului de electrod mai mare dacă ionii metalului care intră în soluție sunt stabili. Potențialul de electrod nu poate fi măsurat ca atare ci numai diferența de potențial față de un electrod de referință. Acest electrod de referință standard este electrodul de hidrogen pentru care procesul de oxidare este descris de reacția:



Practic electrodul de referință de hidrogen este constituit dintr-un tub de platină imersat într-o soluție acidă în care activitatea ionilor de hidrogen este egală cu unitatea și care este saturată cu hidrogen la presiune normală.

Determinarea potențialului standard de electrod pentru orice metal se efectuează cu un potențiomtru, care măsoară diferența de potențial ce se stabilește între cei doi electrozi ai celulei galvanice (fig. 4.38) în care unul din electrozi este electrodul standard de hidrogen, iar celalalt electrod fiind constituit din metalul imersat în soluția apoasă.



**Fig. 4.38** *Determinarea potențialului standard al unui metal în raport cu electrodul normal de hidrogen*

În tabelul 4.13. este prezentată seria potențialelor electrochimice ale metalelor (în raport cu hidrogenul), cifrele din tabel sunt valori de echilibru.

Metalele situate înaintea hidrogenului în seria electrochimică au o tendința de oxidare (deci de a trece în soluție sub formă de ioni pozitivi) mai mare decât hidrogenul și deci sunt foarte active chimic (potasiul reacționează violent cu apa, magneziul cu aburul, fierul cu acizii), în toate cazurile se degajă hidrogen. Metalele situate după hidrogen au tendințe de oxidare mai mică decât aceasta și ca urmare nu-i pot deplasa ionii din soluție. În același mod se poate conchide ca un metal poate deplasa din soluție un alt metal dacă primul se află situat înaintea celui de al doilea în seria electrochimică.

**Tabelul 4.13** *Seria electrochimică în raport cu hidrogenul*

Elemente	Reacția de electrod	Potențialul de electrod (V)
Litiu	$\text{Li} \rightarrow \text{Li}^+ + \text{e}^-$	- 2,959
Rubidiu	$\text{Rb} \rightarrow \text{Rb}^+ + \text{e}^-$	- 2,925
Potasiu	$\text{K} \rightarrow \text{K}^+ + \text{e}^-$	- 2,924
Calciu	$\text{Ca} \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 2,763
Sodiu	$\text{Na} \rightarrow \text{Na}^+ + \text{e}^-$	- 2,714
Magneziu	$\text{Mg} \rightarrow \text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 2,37
Beriliu	$\text{Be} \rightarrow \text{Be}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 1,85
Aluminiu	$\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$	- 1,69
Titan	$\text{Ti} \rightarrow \text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 1,63
Zinc	$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,761
Crom	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,71
	$\text{Cr} \rightarrow \text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^-$	- 0,50
Fier	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,44
Cadmiu	$\text{Cd} \rightarrow \text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,42
Nichel	$\text{Ni} \rightarrow \text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,23
Staniu	$\text{Sn} \rightarrow \text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,14
Plumb	$\text{Pb} \rightarrow \text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^-$	- 0,13
Fier	$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{3+} + 3\text{e}^-$	- 0,045
Hidrogen	$\text{H}_{2(g)} \rightarrow \frac{1}{2} (\text{H}^+ + \text{e}^-)$	0,000 <b>referință</b>
Cupru	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 0,337
Oxigen	$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$	+ 0,401
Cupru	$\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^-$	+ 0,522
Argint	$\text{Ag} \rightarrow \text{Ag}^+ + \text{e}^-$	+ 0,797
Mercur	$\text{Hg} \rightarrow \text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 0,798
Platină	$\text{Pt} \rightarrow \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	+ 1,20
Oxigen	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+ 1,229
Aur	$\text{Au} \rightarrow \text{Au}^{3+} + 3\text{e}^-$	+ 1,50

metale nobile

#### 4.7.2.2 Reacții la electrozi

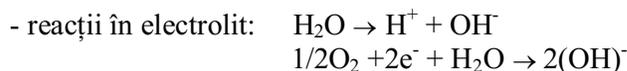
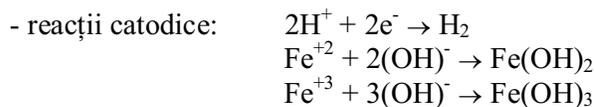
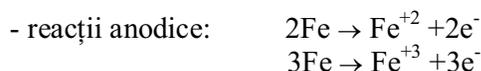
Acestea sunt reacții electrochimice care se produc în electrolit la fiecare din cei doi electrozi ai unei celule galvanice: electrozul la care se produce oxidarea (se degajă electroni) se numește anod, iar electrozul care primește electroni reprezintă catodul.

- Reacția anodică este întotdeauna o reacție de oxidare a metalului și de dizolvare în electrolit a ionilor pozitivi formați. Rezultă deci ca procesul de coroziune se produce la anod;

- Reacția catodică are rol de depolarizare, ea trebuie să consume electronii eliberați la anod prin reacția de oxidare a metalului;

- Reacții în electrolit sunt mai complexe, în funcție de natura chimică a electrolitului, de valoarea pH al acestuia, etc. și în care se poate degaja hidrogen, oxigen, etc.

În cazul coroziunii fierului reacțiile electrolitice sunt:



Hidroxizii de fier formați prin reacțiile catodice sunt aproape insolubili în apă și precipită constituind rugina.

Un tip special de reacție catodică îl reprezintă depunerea galvanică sau electroplacarea când ionii metalici din electrolit se reduc la catod, iar metalul redus se depune pe catod:



Reacția de mai sus prezintă importanța tehnică deosebită în cadrul proceselor de protecție anticorozivă și în procesele de rafinare electrolitică a metalelor.

#### *4.7.2.3 Originea diferențelor de potențial; influența structurii metalice asupra coroziunii electrochimice*

Diferența de potențial într-o celulă galvanică în care se produce coroziunea electrochimică poate fi generată de o varietate de cauze care produc eterogenitatea materialului metalic sau a electrolitului; acestea pot fi grupate în trei categorii principale:

- diferența de compoziție chimică dintre anod și catod;
- diferența de stare de tensiuni mecanice (aplicate sau reziduale) din materialul metalic;
- diferența de compoziție a electrolitului.

Conform acestui principiu celulele galvanice pot fi de trei tipuri și anume:

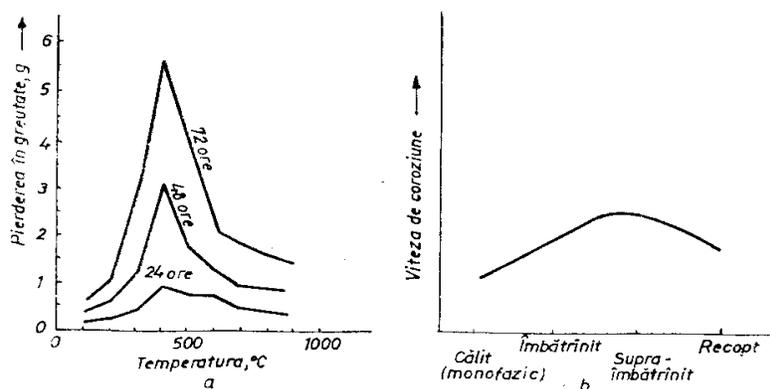
**Celule de compoziție** care se formează atunci când o soluție apoasă (sau chiar atmosfera umedă ce poate juca rol de electrolit) vine în contact cu două materiale metalice diferite prin natura lor. Acestea pot fi două metale sau aliaje diferite sau pot fi două zone microstructurale ale aceluiași aliaj, cu compoziție chimică diferită (fie datorită segregăției, fie datorită prezentei unor faze diferite).

În toate cazurile metalul sau faza negativă mai mare a potențialului de electrod, situat la începutul seriei electrochimice (tabelul 4.13.) acționează ca anod și se corodează. Spre exemplu într-o tablă sau într-o sârmă de oțel galvanizat, stratul exterior zincat acționează ca anod (zincul fiind mai puțin nobil decât oțelul). În acest mod chiar dacă stratul de zinc nu este intact el protejează de coroziune fierul întrucât dacă acesta din urmă ajunge în contact cu electrolitul el nu se va coroda deoarece are rol de catod.

Este important de accentuat faptul că într-o construcție tehnică orice contact între două materiale metalice diferite (șuruburi de oțel în piese de metale neferoase) reprezintă surse potențiale de coroziune electrochimică.

La nivel microstructural un aliaj plurifazic reprezintă o multitudine de celule de compoziție întrucât cristalele vecine din două faze diferite nu au același potențial de electrod, dar diferența de potențial este redusă pentru a nu apare fenomenul de coroziune.

Tratamentele termice ale aliajelor, prin modificările care le produc, pot influența considerabil viteza de coroziune a materialului metalic. În curbele din figura 4.39 se arată influența tratamentului termic de revenire asupra vitezei de coroziune a aluminiului datorită formării unui mare număr de microcelule galvanice între fazele rezultate. Viteza maximă de coroziune corespunde unor temperaturi de revenire intermediare, când amestecul de faze este foarte fin.



**Fig. 4.39** *Influența gradului de dispersie a fazelor prin tratament termic asupra vitezei de coroziune în aliajele de aluminiu*  
*a) influența condițiilor de tratament termic; b) influența tipului de tratament termic*

Într-o celulă de compoziție se poate estima care din metalele ce formează un cuplu galvanic se va coroda (va funcționa ca anod) examinând așezarea lor relativă în seria electrochimică din tabelul 4.13.

În practică majoritatea metalelor și aliajelor sunt acoperite cu un film de oxid, acest fapt tinde să deplaseze potențialele de electrod spre valori pozitive. Unele metale formează filme extrem de aderente la suprafața lor, ceea ce face metalul mult mai nobil decât ar rezulta din seria electrochimică; spre exemplu aluminiul se manifestă frecvent ca fiind mai nobil decât zincul deși în seria electrochimică are o valoare negativă mai mare ca potențial de electrod. În tabelul 4.14 o serie de metale și aliaje tehnice sunt așezate în ordinea potențialelor de electrod în raport cu apa de mare, care prezintă un film de oxid mai mult sau mai puțin aderent. Această succesiune constituie serie galvanică tehnică, care este mai semnificativă decât seria electrochimică din tabelul 4.13.

**Tabel 4.14** Seria galvanică a metalelor și aliajelor în raport cu apa de mare

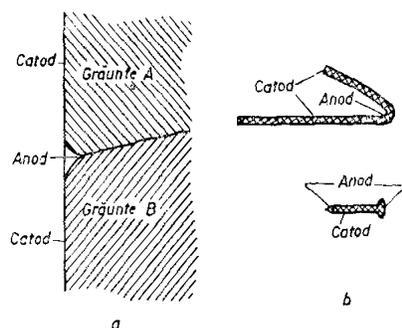
anodic (mai puțin nobil)	Magneziu			
	Aliaje de magneziu			
	Aluminiu de puritate comercială (99,0%)			
	Cadmium			
	Duraluminiu tratat termic (1,4% Cu + 0,8% Si + 0,8% Mn + 0,1% Mg)			
	Oțel carbon			
	Oțel aliat cu cupru			
	Fontă			
	Oțeluri crom:	4 + 6% Cr 12 + 14% Cr 16 + 18% Cr 23 + 30% Cr	} stare activă	
	Fontă „Ni – rezist“			
	Oțeluri Cr-Ni:	8% Ni + 18% Cr 14% Ni + 23% Cr 20% Ni + 25% Cr 12% Ni + 18% Cr + 3% Mo		} stare activă
	Aliaj de hpit Pb-Sn			
	Plumb			
	Staniu			
	Nichel		} stare activă	
Inconel (80% Ni + 13% Cr + 7% Fe)				
Hastelloy A (60% Ni + 20% Mo + 20% Fe)				
Hastelloy B (65% Ni + 30% Mo + 5% Fe)				
Chlorimet 2 (66% Ni + 32% Mo + 1% Fe)				
Alame (Cu-Zn)				
Cupru				
Bronz (Cu-Sn)				
Aliaje Cu-Ni				
Metel Mozal K (63% Ni + 30% Cu + 3,5% Al + 1,5% Fe, Si, C)				
Nichel		} stare pasivă		
Inconel				
Oțeluri crom:	12 + 14% Cr 16 + 18% Cr	} stare pasivă		
Oțeluri Cr-Ni:	8% Ni + 18% Cr 14% Ni + 23% Cr			
Oțel crom:	23 + 30% Cr			
Oțeluri Cr-Ni:	20% Ni + 25% Cr 12% Ni + 18% Cr + 3% Mo			
Hastelloy C (63% Ni + 16% Mo + 16% Cr + 5% Fe)				
Chlorimet 3 (62% Ni + 18% Cr + 18% Mo)				
Argint				
Titan				
Grafit				
Aur				
Platină				
cathodic (mai nobil)				

**Celule de distorsiune elastică** O diferență de potențial se poate stabili chiar și într-un material metalic monofazic și omogen chimic dacă acesta prezintă zone cu distorsiuni elastice ale rețelei cristaline

(zone cu tensiuni interne). Energia internă din zona distorsionată este mai mare decât în restul materialului și va funcționa ca anod, materialul nedistorsionat având funcția de catod. Regiunile de la limita de grăunte sau de subgrăunte conțin microtensiuni și se comportă anodic în raport cu materialul din volumul grăuntelui unde rețeaua cristalină este mai puțin distorsionată (fig. 4.39).

Foarte frecvent se pot crea zone anodice prin introducerea unor macrotensiuni în material ca urmare a deformării plastice neuniforme, a dilatărilor și contracțiilor neuniforme la încălzire și răcire rapidă.

Astfel de regiuni anodice susceptibile de a se coroda apar într-un material recopt prin aplicarea unei deformări plastice locale ca refularea capului unui nit, îndoirea unei table sau sârme etc. (fig. 4.39).



**Fig. 4.39** *Influența tensiunilor interne asupra coroziunii materialelor metalice: a) microtensiuni la limita de grăunte; b) microtensiuni produse prin deformare plastică*

**Celule de concentrație** Se pot manifesta între extremitățile unei bucați de metal (omogen chimic și lipsit de tensiuni) când acesta vine în contact cu un electrolit cu concentrația diferită de a ionilor metalici. Asemenea diferențe în concentrația electrolitului se pot realiza ca rezultat al unor diferențe locale ale temperaturii în electrolit, a unei agitări insuficiente a acestuia sau a unei difuzii foarte lente în electrolit a ionilor metalici dizolvați la anod. Coroziunea bazată pe formarea acestui tip de celule galvanice se poate produce în cazul dispozitivelor protetice de tip sârme, ace, șuruburi care parțial sunt introduse în corpul uman, motiv pentru care sunt admise în acest scop numai materialele cu mare rezistență la coroziune.

### 4.7.3 Termodinamica coroziunii electrochimice. Diagrame potențial-pH

Din punct de vedere termodinamic coroziunea unui material metalic într-un electrolit se produce cu o variație negativă a entalpiei libere a sistemului ( $\Delta G < 0$ ), unde variația entalpiei libere este dată de relația:

$$\Delta G = - ZF\Delta E$$

în care:

Z - valența ionului metalic;

F – constanta Faraday (96500 coulombi/echivalent gram);

$\Delta E$  – tensiunea electromotoare a celulei galvanice în care se produce coroziunea.

$$\Delta E = E_{ce} - E_{ae},$$

unde:

$E_{ce}$  – potențialul de echilibru al reacției catodice în electrolit ;

$E_{ae}$  – potențial de echilibru al metalului în electrolit.

Din combinarea relațiilor de mai sus rezultă:

$$- ZF (E_{ce} - E_{ae}) < 0$$

$$E_{ae} < E_{ce}$$

Relațiile de mai sus arată ca din punct de vedere termodinamic, coroziunea unui metal într-o soluție dată este posibilă dacă potențialul reversibil de electrod al metalului este mai electronegativ decât potențialul reversibil al unui agent depolarizant aflat în soluție.

Potențialul reacției anodice  $E_{ae}$  (reacție de ionizare a metalului în soluția dată) se calculează cu relația Nernst:

$$E_{ac} = E_0 + \frac{RT}{ZF} \ln a$$

în care:

$E_0$  – potențialul metalului în raport cu electrodul normal de hidrogen (tabelul 4.13);

R – constanta generală a gazelor;

T – temperatura absorbită;

a – activitatea ionilor metalului în soluție.

Potențialul reversibil al reacției catodice de depolarizare se calculează în funcție de natura agentului de depolarizare:

- pentru hidrogen avem:

$$E_{ce} = \frac{RT}{2F} \ln \frac{a_{H^+}^2}{p_{H_2}}$$

unde:

$a_{H^+}$  – activitatea ionilor de hidrogen din soluție;

$p_{H_2}$  – presiunea parțială a hidrogenului gazos din soluție.

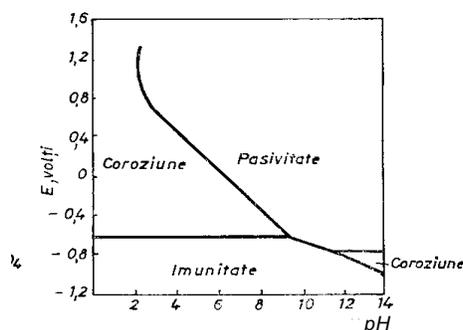
Dacă se consideră  $p_{H_2} = 1 \text{at}$ , iar  $T = 293\text{K}$  avem:

$$E_{ce} = 0,059 \lg a_{H^+} = -0,059 \text{pH}$$

unde: pH – logaritmul cu semn schimbat al activității (concentrației) ionilor de hidrogen din soluție.

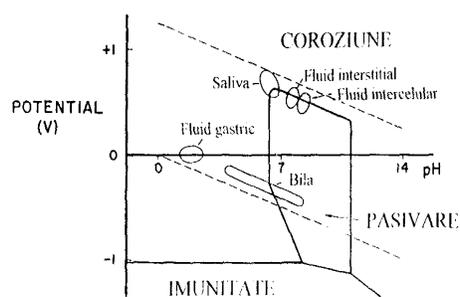
Rezultă că probabilitatea termodinamică a coroziunii electrochimice a unui metal depinde de potențialul metalului în seria galvanică și de pH -ul soluției la depolarizarea cu hidrogen. Depolarizarea se produce și cu oxigen sau cu o substanță oxidantă oarecare.

Reprezentând grafic în coordonatele pH - potențialul E, echilibrul în condiții izoterme între un metal, ionii săi în soluție și produșii săi de coroziune, se obțin diagramele Pourbaix care permit prevederea coroziunii într-un mediu dat. Diagrama Pourbaix simplificată pentru sistemul Fe – H<sub>2</sub>O la 25<sup>0</sup>C este prezentată în figura 4.40 unde suprafața diagramei este divizată de drepte limită în trei domenii:



**Fig. 4.40** Diagrama Pourbaix pentru sistemul Fe – H<sub>2</sub>O

- domeniul condițiilor de imunitate unde reacția de ionizare a metalului nu este posibilă termodinamic;
- domeniul condițiilor de coroziune unde ionizarea metalului se produce în soluția de electrolit;
- domeniul condițiilor de pasivitate unde ionizarea metalului este termodinamic posibilă, dar nu se produce din cauză formării pe suprafața metalului a unui film pasivant.

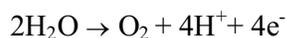


**Fig. 4.41** Diagrama Pourbaix pentru crom în prezența fluidelor din corpul uman

În anumite cazuri datele privind potențialul E și pH-ul este posibil să nu fie suficiente pentru prevederea coroziunii unui metal într-un electrolit; așa este cazul cromului a cărui comportare sub formă de aliaje, depinde de prezența sau absența ionilor complecși aflați în diferitele fluide din corpul uman (fig. 4.41). În diagrama din fig.

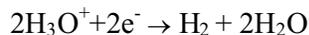
4.41, pe lângă cele trei domenii principale, se observă două diagonale:

- Diagonala superioară (a oxigenului) care reprezintă limita superioară de stabilitate a apei și este asociată cu soluțiile bogate în oxigen sau cu electroliții din apropierea materialelor ce se oxidează. În regiunea din jurul acestei linii se degajă oxigenul molecular conform reacției de disociere a apei:



În corpul uman această regiune este ocupată de saliva, fluidul intracelular și fluidul interstițial.

- Diagonala inferioară (a hidrogenului) reprezintă limita inferioară de stabilitate a apei. Hidrogenul sub formă de gaz molecular se degajă conform ecuației:

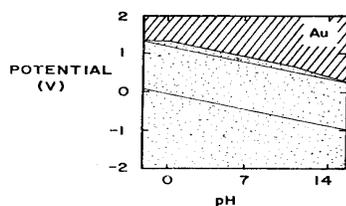


Coroziunea aposă este situată în regiunea dintre cele două linii diagonale ale diagramei Pourbaix. În corpul uman, urina, bila, secreția

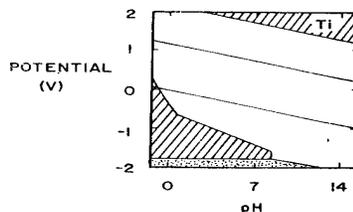
tubului digestiv inferior și secrețiile glandelor endocrine ocupă regiuni apropiate de linia de hidrogen.

Concluzia reprezentării diagramei Pourbaix pentru materialele metalice utilizate ca implanturi este ca diferite părți ale corpului uman au diferite valori ale pH și diferite concentrații de oxigen. Ca urmare un metal adecvat pentru o parte a corpului (fiind imun sau pasiv) poate suferi o coroziune inacceptabilă într-o altă parte a corpului. În plus pH-ul se poate schimba dramatic în țesutul vătămat sau infectat. Un fluid tisular are un pH de aproximativ 7,4; dar într-o rană acesta poate să scadă până la 3,5; iar într-o rană infectată pH-ul poate crește până la 9,0.

Diagramele Pourbaix, deși sunt utile în caracterizarea comportării la coroziune a unui material metalic, nu descriu suficient de exact rezistența la coroziune și mai ales viteza de coroziune. În fig. 4.42 și fig. 4.43 sunt prezentate diagramele Pourbaix pentru aur și titan.



**Fig. 4.42** *Diagrama Pourbaix pentru aur*



**Fig. 4.43** *Diagrama Pourboix pentru titan*

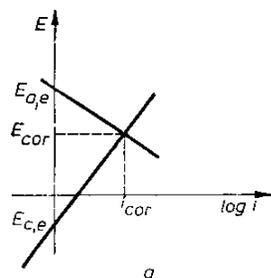
#### 4.7.4 Cinetica coroziunii electrochimice – fenomene de polarizare

Viteza unui proces de coroziune electrochimică este determinată de procesele electrochimice care au loc în celula galvanică manifestate prin: transportul agentului coroziv la suprafața de separație metal – soluție, transferul de sarcină electrică și transportul produșilor de reacție. Fenomenele de polarizare a electrozilor unei celule galvanice constituie cauza de încetinire a procesului de cororziune electrochimică și ele apar ca urmare a unor efecte ireversibile ce se produc în electrolit, în vecinătatea electrozilor. Forța motrice a coroziunii este reprezentată de diferența potențialelor de electrod măsurate în circuit deschis ( $E_c - E_a$ ). La închiderea circuitului prin scurtcircuitarea în exterior al

celor doi electrozi, începe să curgă un curent  $I$ , se produce coroziunea, dar totodată apar și fenomene ireversibile care tind să se opună scurgerii curentului și deci electrozii se polarizează (pasivează): potențialul anodului devine tot mai catodic, potențialul catodului devine tot mai anodic, iar diferența dintre ele scade. Deci polarizarea unui electrod reprezintă abaterea potențialului  $E$  de la valoarea de echilibru  $E_e$  măsurată în circuit deschis.

Pe măsura trecerii curentului polarizarea celor doi electrozi ai celulei galvanice se accentuează până se atinge starea staționară pentru care potențialul celulei galvanice ia o valoare staționară numită potențial de coroziune  $E_{cr}$ .

Instalarea stării staționare și stabilirea potențialului de coroziune corespunde momentului când suma tuturor vitezelor reacțiilor anodice (de oxidare) devine egală cu suma tuturor reacțiilor catodice (de reducere).



**Fig. 4.44** Diagrama Evans pentru determinarea curentului de coroziune

Curentul corespunzător potențialului de coroziune se numește **curent de coroziune**  $I_{cor}$  și reprezintă curentul maxim care poate fi dat de o celula de coroziune în condiții date. Reprezentarea grafică a tensiunii și curentului de coroziune (fig. 4.44) reprezintă diagrama Evans.

Amplimea coroziunii, conform acestei diagrame, depinde de diferența potențialelor de electrod în circuit deschis ( $E_{ce} - E_{ae}$ ) și de caracteristicile de polarizare a electrozilor. Cu cât este mai mare polarizarea anodică sau catodică, respectiv cu cât sunt mai abrupte curbele de polarizare din diagrama Evans, cu atât curentul de coroziune va fi mai mic și viteza de coroziune mai redusă.

#### 4.7.5 Pasivarea electrochimică

În anumite condiții atacul electrochimic al unui metal este încetinit și uneori suprimat prin formarea unui film superficial pe suprafața acestuia. În acest mod materialul metalic a trecut în stare pasivă și rezistența sa la coroziune apare mai bună decât ar rezulta din poziția metalului respectiv în seria electrochimică, aspect pus în

evidență de compararea seriei electrochimice cu seria anodică (tabelul 4.13) și care constituie **fenomenul de pasivare**.

Película superficială răspunzătoare de apariția pasivării acționează prin izolarea metalului de contactul cu electrolitul, prin diminuarea diferenței de potențial în cuplul galvanic de coroziune, deci prin accentuarea polarizării. Pentru ca película superficială să asigure o protecție eficientă trebuie ca ea să fie insolubilă în electrolit, să fie continuă, impermeabilă, aderentă și să nu fie fragilă. De asemenea, película să aibă proprietatea de a se regenera în zona în care a fost distrusă (autoregenerarea).

În prezența oxigenului sau a unui mediu oxidant se formează și se autoregenerează filmul superficial de pe suprafața metalului, asigurându-se comportarea pasivă. În absența oxigenului multe metale și aliaje trec din starea pasivă în stare activă și se corodează rapid. Astfel, de exemplu, oțelul inoxidabil austenitic, are o bună rezistență la acțiunea acidului sulfuric diluat și aerat, dar o foarte slabă rezistență la coroziune în același acid neaerată.

Rezistența la coroziune deosebită a unor metale ca molibdenul, cromul, titanul și a aliajelor speciale anticorozive (seria galvanică - tabelul 4.15) se datorează ușurinței cu care acestea formează filme superficiale protectoare și caracterului autoregenerator al acestor filme, ceea ce asigură pasivizarea metalului în condiții foarte variate de mediu.

**Tabelul 4.15** *Seria galvanică în stare pasivă a metalelor (rezistența la coroziune în apa de mare)*

Ti	Al	Cr	Be	Mo	Ni	Fe	Mn	Zn	Cd	Sn
----	----	----	----	----	----	----	----	----	----	----

Există în prezent două teorii asupra procesului pasivării:

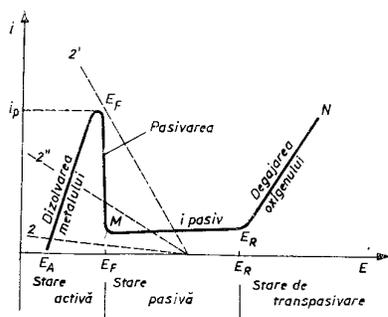
- primul proces constă în formarea la suprafața metalului a unui film de oxid sau sare oxidată cu grosime extrem de mică (de ordinul 0,01 microni), filmul este presupus a fi insolubil, neporos, autoregenerator;

- al doilea proces constă într-o absorbție a oxigenului pe suprafața metalului cu formarea unui strat de absorbție monomolecular de oxigen. Acest strat nu constă dintr-o combinație chimică și ca atare nu este redus de hidrogen și prezintă o mare stabilitate.

Ca mod de realizare, pasivarea se poate produce chimic sau electrochimic și poate fi naturală sau provocată printr-un tratament

prealabil al suprafeței metalului. Pasivarea chimică este un fenomen de oxidare superficială produsă de oxigen sau un agent oxidant. Pasivarea electrochimică se realizează prin aplicarea unui curent exterior care produce polarizarea anodică a metalului supus pasivării.

În figura 4.45 este prezentată curba de polarizare anodică a titanului, tipică și pentru oțelurile inoxidabile.



**Fig. 4.45** Curba de polarizare anodică a unui metal care se pasivează

Curba conține mai multe ramuri:

- ramura ascendentă  $E_A - E_F$  de creștere rapidă a curentului la mărirea potențialului; în această zonă numită zonă de activitate chimică se produce dizolvarea anodică a metalului;
- ramura verticală  $E_F - M$  de micșorare puternică a curentului la o mică creștere a potențialului; corespunde formării unei pelicule protectoare pe suprafața metalului care oprește coroziunea. Potențialul  $E_F$  (potențialul Flade) la care începe formarea peliculei de pasivare depinde de natura metalului și de puterea oxidantă a mediului;
- ramura orizontală  $M - E_R$ , în care curentul de coroziune este neglijabil și independent de potențial; zona reprezintă „zona de pasivitate”;
- ramura ascendentă  $E_R - N$  ( $E_R$  - potențial de ruptură sau transpasivare), în care metalul devine din nou solubil prin dizolvarea peliculei protectoare, fenomenul se produce cu descărcarea catodică a ionilor  $OH^-$  și trecerea oxidului metalic la valența superioară.

#### 4.7.6 Rezistența la coroziune

Evitarea degradării și scoaterea din uz a produselor metalice datorită coroziunii constituie o problemă complexă deoarece rezistența

la coroziune este determinată de un număr mare de factori, care pot fi grupați în următoarele categorii:

- factori metalurgici referitori la materiale ca: natura aliajului, gradul de puritate, constituția și structura sa. Acești factori depind de particularitățile procesului tehnologic de obținere a produsului metalic finit, (elaborare, puritatea materiei prime, prelucrări mecanice, tratamente termice, etc.).

- factori chimici referitori la mediu ca: natura mediului coroziv, concentrația pH-ului, temperatura, presiunea, vâscozitatea, conținutul de oxigen dizolvat, prezența microorganismelor, etc.

- factori dependenți de condițiile de utilizare: forma piesei, starea suprafeței sale, procedee de asamblare, eforturi mecanice în exploatare, condiții de imersie în mediul coroziv, etc.

Luând în considerare ansamblul acestor factori se ajunge la concluzia ca nu există metal sau aliaj perfect inalterabil prin coroziune. Un anumit material metalic poate fi considerat rezistent la coroziune numai cu precizarea naturii mediului coroziv și a condițiilor de utilizare, dar și în aceste condiții o serie de factori metalurgici de fabricație și exploatare pot să modifice considerabil calitatea anticorozivă a materialului.

În cazul oțelurilor inoxidabile cu conținut de crom și nichel, se introduce crom între 12 și 27% și nichel între 8 și 10%. Cromul asigură pasivarea prin formarea peliculei superficiale de  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  stabilă și rezistența la coroziune. Nichelul este mai nobil decât fierul, asigură menținerea unei structuri austenitice la temperatura ambianta. Carbonul este menținut la valori foarte scăzute de concentrație în scopul păstrării unei structuri monofazice a oțelului (austenita) și de evitare a formării microcelulelor galvanice de compoziție pe seama precipitării carburilor de fier și crom. Din acest considerent practic, în oțelurile inoxidabile austenitice cu aplicații protetice, conținutul de carbon se limitează la valori mai mici de 0,03%.

#### **4.7.7 Caracterizarea rezistenței la coroziune**

Intensitatea coroziunii poate fi apreciată pe bază variației unor proprietăți ale materialului metalic ca de exemplu pierderea de greutate, modificarea stării suprafeței, modificarea caracteristicilor mecanice sau prin măsurarea concentrației în mediul coroziv a unei substanțe (reactant sau produs) ce intervine în procesul de coroziune.

Din punct de vedere al aptitudinii de utilizare a materialelor metalice într-un anumit mediu chimic este evident ca modificările produse de coroziune asupra proprietăților mecanice constituie indicele cel mai semnificativ în aprecierea rezistenței la coroziune. Datorită însă dificultăților mari în realizarea acestor determinări, rezistența la coroziune se apreciază pe bază unei măsurători mai ușor de realizat și anume pierderea în greutate raportată la unitatea din suprafața și la unitatea de timp. Pe baza acestei determinări se deduce un indice de coroziune care exprimă micșorarea medie a grosimii materialului metalic în condiții standardizate, în unitatea de timp (mm/an). În tabelul 4.16. indicele de coroziune este corelat cu o scară convențională de rezistență la coroziune ce cuprinde 10 grupe de rezistență. Stabilirea grupei de rezistență necesară pentru o anumită aplicație este o problemă specifică fiecărei utilizări, depinzând de importanța produsului metalic și de durata de funcționare cerută.

**Tabelul 4.16** *Indici de coroziune și scara de rezistență la coroziune a materialelor metalice*

Indice de coroziune [mm/an]	0,001	0,001— —0,005	0,005— —0,01	0,01— —0,05	0,05— —0,1	0,1— —0,5	0,5—1	1—5	5—10	10
Grupa de rezistență la coroziune	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
	perfect rezistent	foarte rezistent		rezistent		cu rezistență scăzută		puțin rezistent		nerezistent

Aprecierea aptitudinii unui material metalic de a rezista în anumite condiții practice, la un mod anumit de coroziune, se determină când este posibil pe un prototip identic cu piesa testată supus la coroziune, în condiții identice cu cele de exploatare.

#### 4.7.8 Prevenirea și limitarea coroziunii materialelor metalice

În principiu efectele coroziunii unui material metalic pot fi menținute în limite acceptabile acționând prin următoarele soluții:

- **Selecția adecvată** a materialului metalic pe principiul omogenității chimice și al autoprotecției prin pasivare. Aplicarea

acestor principii se exemplifică prin cele mai importante metale și aliaje utilizate tehnic pentru rezistența lor la coroziune:

- metalele pure utilizate ca materiale anticorozive sunt în număr redus: Au, Pt, Ta, W, Ti, etc. utilizarea acestora este limitată datorită prețurilor ridicate. De exemplu titanul, cu potențial de electrod – 1,63V, își datorează rezistența excelentă la coroziune faptului ca este un metal extrem de oxidabil, ceea ce îi asigură o pasivare excelentă și eficace mai ales în medii oxidante;

- oțelurile inoxidabile își datorează rezistența la coroziune prin prezența cromului aflat în soluție solidă în fier, care formează un strat superficial de oxid compact și aderent, ce asigură o stare pasivă în numeroase medii chimice.

Prezența nichelului în oțelurile inoxidabile conduce la creșterea suplimentară a rezistenței la coroziune în special în medii slab oxidante. O creștere suplimentară a rezistenței la coroziune în medii umede (soluție acidă și medii cu clor) se realizează prin adăsurii de molibden în aceste oțeluri.

- aliajele neferoase cu mare rezistență la coroziune sunt pe bază de Ti, Ni, Cr, Mo, etc. Aceste aliaje oferă pe lângă o ridicată rezistență la coroziune și proprietăți mecanice corespunzătoare utilizării în protetica;

- acoperirile metalice utilizează metale și aliaje anticorosive sub forma unui strat (fin) foarte subțire pe suprafața pieselor confecționate din aliajele ieftine.

- Proiectarea și realizarea corectă a tehnologiei de fabricație a produsului metalic Un material metalic poate prezenta o bună rezistență la coroziune ca piesa individuală utilizată în medii corozive, dar își poate pierde această calitate la încorporarea sa într-un ansamblu de piese, datorită posibilității de apariție a unor celule galvanice de distorsiune elastică și a unor celule de compoziție.

- Izolarea produsului metalic de mediul coroziv se poate obține prin aplicarea pe suprafața metalului a unui strat de acoperire nemetalică prin procedee ca: fosfatarea, oxidarea anodică, oxidare chimică, acoperiri ceramice, etc.

## 4.8 PROPRIETĂȚI DE BIOCOMPATIBILITATE CU MEDIUL BIOLOGIC

### 4.8.1 Considerații generale

Unele metale ca titanul, zirconiu, niobiul și tantalul, precum și aliajele lor au capacitatea de autopasivare spontană la contactul cu mediul biologic, prin formarea unui film de oxid metalic inert și puternic aderent pe suprafața metalului. În aceste condiții implantul nu reacționează cu țesutul biologic, prin reacții tisulare, dar se dezvoltă în jurul implantului prin intermediul celulelor mediatice, un țesut celular închis.

Interacțiunea dintre suprafața implantului și mediul biologic, care constituie un electrolit, se manifestă prin adsorbția moleculelor polarizate de apă și a macromoleculelor biologice prin forțe de atracție - respingere și de difuzie când se produce adsorbția de substanțe pe suprafața implantată. Starea de echilibru a suprafeței implantului aflat în mediul biologic se caracterizează prin viteze egale de adsorbție - desorbție a ionilor și constituenților din matricea extracelulară.

Adeziunea celulară la implant presupune contactul și răspândirea celulelor peste suprafața acestuia, adsorbția diferențială și creșterea celulelor. Celulele se leagă de proteinele adsorbite prin transmembrane de adeziune moleculară.

Interacțiunea implant - mediu biologic parcurge următoarele etape cronologice:

- suprafața implantului produce o interfață specifică stării solide, care este înconjurată de fază lichidă (mediu biologic);
- strat de proteine este adsorbit și structurat în stare de echilibru pe suprafața în concordanță cu proprietățile fizico-chimice ale suprafeței implant;
- celulele recunosc filmul de proteine și reacționează cu acesta;
- țesutul format este structurat în concordanță cu proprietățile stratului de proteine și celule de pe interfața aflată în construcție. Stratul pasivat de titan de pe suprafața implantelor prezintă proprietăți ridicate de osteointegrare.

Criteriul de bază pentru caracterizarea biomaterialelor în zona de contact cu țesuturile biologice, constă în reactivitatea fizico-chimică a suprafeței.

Pentru a caracteriza complet interacțiunea implant – mediu biologic, este necesar să fie definite unele proprietăți speciale ale interfeței existente între implant și mediul înconjurător.

#### **4.8.2 Biocompatibilitatea definită prin proprietățile de suprafață**

Când un biomaterial solid vine în contact cu un fluid extracelular se formează o interfață între cele două medii. Proprietățile interfeței sunt diferite de ale celor două suprafețe vecine.

Energia de legătură a moleculelor din stratul superficial, este mai mare decât cea din masa corpurilor. Această energie este definită ca tensiune superficială și se exprimă în  $J/m^2$ .

Literatura de specialitate indică o valoare a tensiunii superficiale cuprinsă între  $60 - 120 \text{ mJ/m}^2$  pentru o adeziune corespunzătoare a țesutului la suprafața unui corp implantat. Energia de adeziune este notată cu  $w_a$  și se exprimă prin relația:

$$w_a = \gamma_{SL}(1 + \cos\theta)$$

unde:

$\gamma_{SL}$  – tensiune superficială a fluidelor pe o suprafață solidă  
 $\theta$  – unghiul de umectare dintre lichid și solid

În baza celor prezentate mai sus rezultă că vor putea fi utilizate ca materiale implantabile numai acelea care prezintă proprietăți de tensiune superficială corespunzătoare; adică dacă vor fi umectate de către fluidele biologice din mediul înconjurător implantului.

#### **4.8.3 Stratul electric superficial al biomaterialelor**

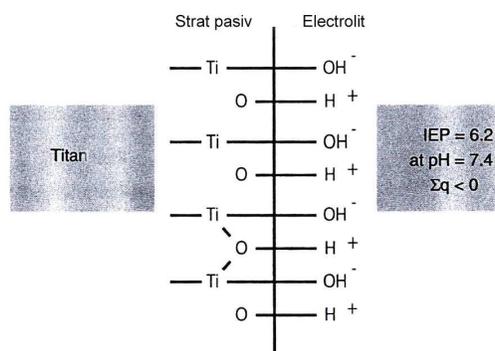
Dacă un material metalic solid este inserat într-un electrolit apos, la interfață se formează straturi electrice spațiale, ce favorizează apariția în acea zonă a unui strat dublu electric, ce cuprinde straturi încărcate pozitiv și straturi încărcate negativ, iar între acestea se formează un câmp electric. Stratul dublu – electric are un rol dominant în controlul proprietăților electrice și chimice ale suprafeței implantului prin reacții de schimb între ionii soluției și cei ai stratului solid.

Interfața pH-ului mediului respectiv este semnificativă, aspect ce poate schimba ponderea sarcinilor electrice în zona interfațică. În cazul încărcării cu sarcini pozitive a suprafeței se va forma un exces de anioni care reduc proprietățile de umectare. Suprafața încărcată negativ va acumula un exces de cationi care va îmbunătăți procesele de hidratare.

Gradul de încărcare cu sarcini spațiale a stratului dublu-electric interfațic este o caracteristică determinată de capacitatea electrică (exprimată în coulombi) specifică corpurilor solide și care influențează proprietățile de biocompatibilitate mai ales în domeniul electrozilor implantabili (vezi cap. 6.5.5).

#### 4.8.4 Mecanismul de pasivare al biomaterialelor metalice

Când un metal este introdus într-un mediu fiziologic (soluție de săruri) în care se găsesc ioni disociați, aceștia vor fi adsorbiți pe suprafața metalului, formând un strat pasivat de oxizi. În fig. 4.46 se prezintă schematic formarea  $TiO_2$  pe suprafața titanului introdus într-o soluție salină.



**Fig. 4.46** Formarea stratului pasiv de  $TiO_2$  pe suprafața titanului utilizat ca implant

Ionii de  $OH^-$  sunt atrași de atomii de titan ai stratului superficial, în timp ce cationii de  $H^+$  sunt atrași de cationii de oxigen. Prima reacție conduce la încărcarea negativă a suprafeței, pe când a doua conduce la încărcarea pozitivă. Încărcarea rezultantă a interfeței depinde de pH-ul soluției, care la rândul său este determinat de viteza de adsorbție a ionilor și de prezența altor ioni, etc.

Caracteristicile fizico-chimice ale peliculei superficiale de oxid metalic, aflată în contact permanent cu mediul fiziologic, au influență determinantă asupra biocompatibilității implantului utilizat. Aceste caracteristici sunt prezentate detaliat în capitolele următoare.

#### 4.8.5 Biocompatibilitatea definită prin structura electronică a metalelor

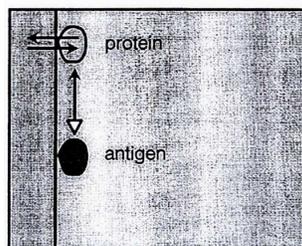
Aproape toate metalele utilizate în implantologie sunt elemente pure sau aliaje ale metalelor de tranziție, caracterizate prin capacitatea de a forma în mod spontan învelișuri oxidice pasive la contactul cu mediile biologice.

Reacțiile electrochimice care au loc la interfața metal-film interfazic pot fi de oxidare (coroziune) și de reducere. În funcție de posibilitățile de transfer de sarcină în zona interfazică biomaterialele metalice se împart în:

- Metale care produc filme superficiale pasive conductoare și care pot da reacții redox cu macromoleculele adiacente, ca de exemplu Cr, Co, Ni. Aceste metale produc reacții imunologice la zona interfazică caracterizate prin.

- reducerea biomacromoleculelor;
- coroziunea proteinelor și legarea produselor de coroziune la ionii metalici prin stratul de coroziune;

Mecanismele descrise mai sus sunt prezente sunt prezentate schematic în fig 4.47 și sunt caracteristice pentru toate metalele care formează învelișuri de oxizi conductoare, pasivate și repasivate, oxizi care au compoziție chimică nestoichiometrică.

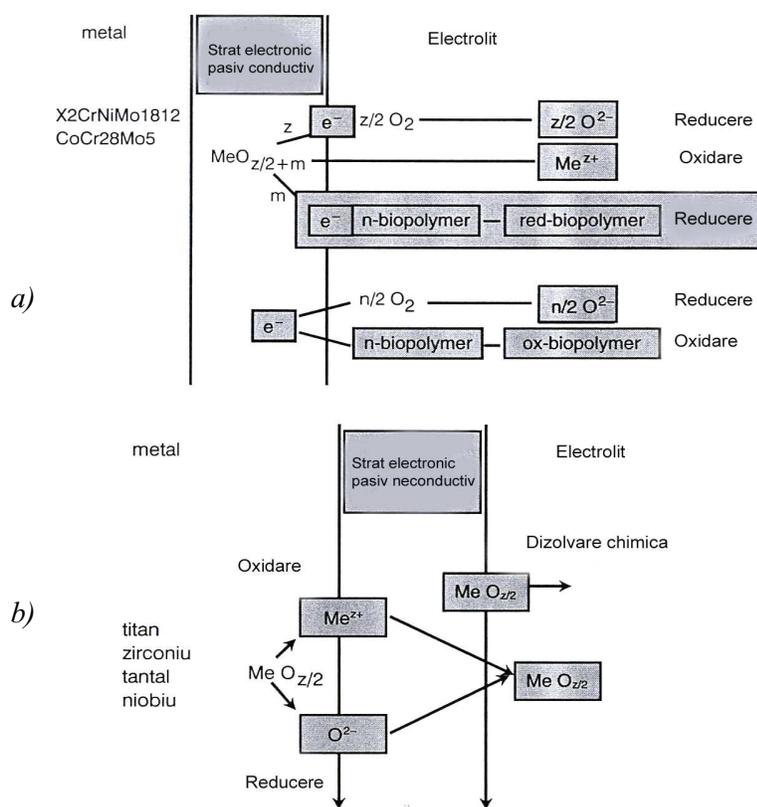


**Fig 4.47** Modul de interacțiune electrochimică dintre suprafața implantului și macromoleculele adsorbite la interfață

- Metale care formează filme oxidice superficiale neconductoare sau semiconductoare puternic aderente la metalul de

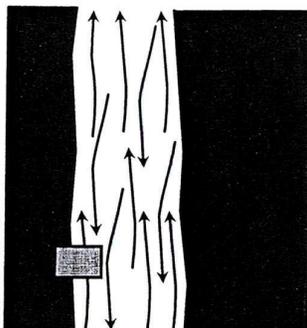
bază numite și metale refractare ca: Ti, Zr, Ta, Nb. Deoarece conducția de sarcini electrice este foarte slabă prin aceste filme (stratul de oxizi este foarte stabil chimic și dens), coeficienții de difuzie ai atomilor de metal la suprafața oxidică și prin film au valori scăzute, viteza de coroziune a metalului este redusă. Reacțiile de reducere prin interfața film – electrolit sunt inhibitate datorită barierelor de potențial determinate de transportul slab de sarcini electrice (fig. 4.48.b).

Oxizii metalici pentru aceste elemente sunt foarte stabili și se formează pe baza legilor valenței.



**Fig. 4.48** Schema desfășurării reacțiilor de transfer la pasivarea metalelor a) în cazul formării filmelor oxidice neconductoare sau semiconductoare; b) în cazul filmelor oxidice conductoare ale metalelor de tranziție

În schema din fig 4.49 se prezintă interacțiunea os-implant în cazul formării oxizilor cu proprietăți conductive, caz în care sunt antrenate în reacții chimice și proteinele, alături de macromoleculele biologice.



**Fig 4.49** Modul de interacțiune electrochimică dintre suprafața implantului și macromoleculele adsorbite la suprafață

Relația dintre structura electronică a implantului și biocompatibilitate este esențială pentru utilizarea biomaterialelor metalice ca implante ortopedice sau dentare, la fel ca și la interacțiunea cu sângele. În cazul oxizilor titanului - monoxidul  $TiO$  are proprietăți conductive și va facilita transferul de sarcini prin interfață cu substanțele din fluidele biologice. Bioxidul de titan –  $TiO_2$  este un produs de oxidare cu proprietăți puternic semiconductoare și în consecință va inhiba transferul interfazic metal – mediu biologic, oferind caracteristici superioare de bio și hemocompatibilitate.

În concluzie se poate preciza că proprietățile de conductibilitate ale filmelor oxidice superficiale, determinate de structura electronică, controlează reacțiile interfazice implant – mediu biologic.

Sunt considerate materiale biocompatibile acelea care nu reacționează cu macromoleculele biologice, deci nu produc reacții imunologice.

## 4.9 PROPRIETĂȚI DE INTERACȚIUNE IMPLANT – MEDIU BIOLOGIC

Metalele, în contact cu organismul biologic, dau efecte complexe, producând o serie de reacții biologice, în funcție de concentrație, de timpul de expunere, etc. După modul de interacțiune biologică, metalele se împart în:

- Elemente metalice necesare în concentrații foarte mici, pentru organismul viu – numite elemente esențiale – printre care se amintesc: cobalt, fier, mangan, zinc, magneziu, sodiu, potasiu, etc.;
- Elemente care produc reacții toxice pentru organism, dacă sunt prezente în concentrații mai mari, ca arseniu, cobalt, nichel, etc; efectul citotoxic a fost demonstrat prin sistemul de culturi celulare.
- Metale cu potențial alergic ca nichel, cobalt și crom sunt considerate ca elemente puternic alergice;
- Metalele și unii compuși metalici prezintă efect carcinogenic prin formarea de radicali liberi în contact cu mediul biologic.

### 4.9.1 Toxicitatea metalelor

În medii biologice, în concentrații reduse metalele nu produc efecte toxice sau alergice. Numai în concentrații mari, și mai ales sub forma de compuși metalici (oxizi, săruri, etc.) se produc reacții biologice dăunătoare pentru organism. Comportarea celor mai uzuale elemente metalice în medii biologice este prezentată în continuare:

- **Aluminiul.** Intoxicații cu aluminiu metalic sunt prezente în medicina muncii și la pacienții supuși dializelor renale. Compușii de aluminiu sunt rar absorbiți și prezenți în organism. Principalul organ predispus la intoxicare cu aluminiu este creierul, iar la concentrații semnificative se produce frecvent encefalopatia Alzheimer. Îmbolnăvirea se pare că este stimulată și de un defect genetic al pacienților, deoarece s-a demonstrat că aluminiul joacă un rol minor în declanșarea bolii.

O anumită cantitate de aluminiu prezentă în oase alterează mineralizarea țesutului osos, aspect ce conduce la fracturi patologice. O solubilitate scăzută de  $Al_2O_3$  nu este toxică și favorizează proliferarea celulelor.

- **Beriliul.** Principalele căi de pătrundere a beriliului în organism sunt prin piele, plămâni și tubul digestiv. Compușii beriliului sunt rapid transformați în ortofosfați insolubili, care se acumulează pe plămâni, fiind reținuți până în proporție de 80%.

Beriliul și compușii săi sunt carcinogenici, conform experimentelor făcute pe animale și în domeniul medicinei muncii. În mediile de lucru cu compuși de beriliu se admite o concentrație maximă de  $0,5\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Beriliul este un agent foarte sensibil și utilizarea sa în teste alergice este interzisă.

- **Cadmiul.** Pătrunde în organism pe căile respiratorii prin fumat și mediu industrial. Se găsește de asemenea în unele aliaje dentare și în compoziția unor electrozi de sudură.

Plămânii sunt cei mai expuși la intoxicația cu cadmiu și compușii săi (oxizi și sulfuri) care în cazul unor concentrații mai mari pot conduce la îmbolnăviri de bronșită, bronhopneumonie și edem pulmonar. Nu există probe privind efectul cancerigen al cadmiului.

- **Cobaltul.** Absorbția de cobalt în organism se produce pe căi digestive, cutanate și pulmonare. Este considerat a fi un element esențial pentru organism, în concentrații reduse. El se găsește în vitamina B<sub>12</sub> sub formă de CoO (0,5%) și CoCl<sub>2</sub> (18%). Cobaltul se depozitează în rinichi, ficat și pancreas, de unde se elimină în câteva zile prin urină. Totuși cobaltul determină producerea unei fibroze pulmonare și ocupă al treilea loc (după nichel și crom) printre metalele alergice.

- **Cromul.** Ca și cobaltul este un element esențial pentru organism. Toxicitatea sa depinde de valența din combinațiile oxidice: oxizii superiori de crom sunt mult mai toxici decât oxizii inferiori (valența III).

Cromul este absorbit pe căi gastrointestinale, respiratorii și prin piele, se acumulează în ficat, uter, rinichi și oase. Nivelul de reținere al cromului de valență superioară (VI) este mult mai ridicat în comparație cu cromul de valență III. Se elimină din organism prin rinichi și are acțiune alergică puternică.

- **Cuprul.** Este de asemenea un element esențial pentru organismul viu fiind un component al sistemelor de enzime pe bază de tirozinază și citocrom. Deficitul de cupru în organism induce boala

Menke – cu eliminarea rapidă a cuprului asimilat. O acumulare peste limita admisă a cuprului, mai ales în ficat, determină boala Wilson, care este ereditară, se produce prin transmisie autosomală.

Cuprul se absoarbe pe cale digestivă și pulmonară, fiind total legat de celulele proteice, de serul albuminelor și de anumite celule din sânge, unde facilitează sinteza unor celule.

Acumulat în organism peste un nivel normal cuprul produce intoxicații care pot afecta plămâni (granulomatoza fibroasă), ficatul (ciroza micronodulară), necroza celulară a tubului proximal al rinichilor și distrugerea celulelor mucoasei epiteliale. Cuprul nelegat se acumulează în bilă de unde se elimină rapid prin urină.

- **Fierul.** Și fierul este un element biologic esențial pentru organism în concentrații de până la 50 ppm. El joacă un rol central în moleculele de hematină, și în transportul oxigenului și electronilor în organism. Este legat de hemoglobină, mioglobulină și de sistemul de enzime citocromatice.

Fierul este toxic numai la conținuturi ridicate, ionii eliberați prin procesul de oxidare nu se acumulează în țesut și este imediat metabolizat. Deficitul de fier în organism, produs prin degradarea hemoglobinei sau după o intervenție chirurgicală, poate fi recuperat în timp, pe cale naturală.

- **Manganul.** Și manganul este un element esențial în organism având un rol important în activarea unor sisteme de enzime și respirația mitocondrială. Manganul are un efect antagonist față de fier, în sensul că dacă se găsește peste limitele normale în organism, reduce absorbția fierului, aspect ce afectează hemoglobina din sânge. De asemenea, excesul de mangan substituie magneziul în procesul de proliferare a celulelor ADN.

- **Molibdenul.** Și acest element este considerat a fi esențial, omul consumă zilnic 0,1 mg molibden pentru menținerea echilibrului enzimelor active. Ingestia unor cantități mari de molibden distruge metabolismul cuprului, aspecte ce se manifestă prin simptome de greață, scăderea activității plămânilor, lucru constatat mai ales prin înlăturarea particulelor de molibden în cazul muncitorilor expuși la medii toxice de lucru.

- **Nichelul.** Ca și cromul, nichelul este elementul cel mai studiat în privința comportării față de mediile biologice. Este un element toxic, alergic, mutagenic și carcinogenic, atât în stare pură cât și sub formă de compuși chimici.

Nichelul este asimilat în organism din mediul obișnuit prin digestie, prin plămâni și prin piele. Intoxicația cu nichel se constată prin prezența acestuia în urină și sânge, și intră în organism prin inhalare, prin infecții intramusculare și intravenoase și din implantele metalice care conțin nichel. Are o înaltă afinitate față de celulele mitocondriale și microsomale ale plămânului, care constituie rezerva de energie celulară.

Compușii de nichel ca hidrocarbonații și sulfații activează sinteza leucinei (aminoacid) și peroxizilor în lipide: astfel se generează radicali liberi care sunt factori esențiali în geneza cancerului. Nichelul este cel mai alergic metal care produce dermatite reacțiile sale alergice sunt mai pronunțate decât cele produse de toate metalele la un loc.

- **Argintul.** Este un metal seminobil și totuși produce reacții toxice; pătrunde în organism pe căi digestive și cutanale, și se leagă de preferință de colagen și alte structuri fibrilare ca mușchi, tendoane și nervi. Cel mai evident simptom clinic al intoxicării cu argint este argiroza, semnalată de apariția unei colorații gri-bleu pe piele și mucoasă. Argiroza poate fi însoțită de probleme gastrointestinale, anorexie, anemie, deficiențe hepatice și insuficiență respiratorie. Intoxicația se datorează utilizării în lucrări dentare, în cantități mari a amalgamelor și a altor compuși cu argint. Argintul metalic și aliajele sale, mai ales cu aur, n-au pus în evidență efecte toxice.

- **Titanul.** Acest metal nu este considerat a fi un element esențial pentru organism, concentrația normală în corpul uman este de cca 0,2 ppm. Chiar la concentrații mari (2000 ppm) n-au fost observate intoxicații clinice, de aceea titanul este considerat un element inert biologic.

- **Vanadiul.** Este considerat un element controversat pentru organism, este bine tolerat la concentrații reduse – până la 0,1 ppm. După unii cercetători, vanadiul are efecte pozitive în procesele de creștere prin metabolismul lipidelor, mineralizarea osoasă și a dinților, etc. După alți cercetători, vanadiul este considerat un element foarte

toxic prin efectul său de interferență cu mai multe sisteme de enzime (A, Q), acțiune ce poate determina perturbări psihologice.

Prezent în mici concentrații în aliajele chirurgicale (1 – 4%) ca  $Ti_6Al_4V$ , nu s-au observat efecte toxice și reacții biologice; este utilizat pentru îmbunătățirea proprietăților mecanice ale aliajelor în titan.

- **Elementele platinice: platina, iridiu, paladiu, rodiu și ruteniu.** Aceste metale, ca și sărurile lor, prezintă slabe efecte de intoxicare pentru organismul uman, inclusiv dacă sunt prezente în cavitatea bucală, motiv pentru care sunt pe larg utilizate în aliajele dentare.

- **Alte elemente.**

- **Aurul.** Este un metal nobil, foarte stabil din punct de vedere chimic, la temperatura corpului nu dă nici un fel de reacții biologice, fiind complet biocompatibil. Este utilizat curent ca un marcator imunologic prin inhibarea enzimelor reversibile, precum și în lucrări dentare restaurative.

- **Zincul.** Este considerat a fi un element esențial, important; deficiența sa în organism perturbă aproape toate funcțiile psihologice. Totuși, prezent în concentrații mari în organism produce reacții biologice nedorite, lucru semnalat mai ales în cazul personalului care lucrează în industria zincului (temperatura sa de evaporare este relativ joasă – 900°C). Oxidul de zinc – ZnO are un efect favorabil de cicatrizare a rănilor, motiv pentru care este utilizat în fabricarea alifiilor farmaceutice.

- **Galiu, iridiu, niobiu, seleniu și tantal.** Sunt metale utilizate în producerea unor aliaje speciale. Experimentările clinice și urmărirea personalului care lucrează în medii specifice nu au arătat prezența efectelor toxice de la aceste elemente sau compușii lor.

#### **4.9.2 Eliberarea de ioni și particule metalice în organism**

Utilizarea aliajelor metalice în medicină prezintă, pe lângă multitudinea de avantaje oferite de proprietățile fizico-mecanice, și aspecte negative, mai ales în privința reacțiilor toxice cu organismul, ca urmare a eliberării de ioni metalici și a produselor de abraziune (de uzură).

Ionii eliberați de protezele și implantele metalice, ca urmare a procesului de coroziune electrochimică:  $Me \rightarrow Me^+ + e^-$ , constituie principala sursă de reacții cu mediul biologic. Acest proces de coroziune se manifestă și în cavitatea orală datorită prezenței diverselor aliaje dentare în contact cu saliva, care constituie un electrolit favorabil producerii coroziunii galvanice.

În domeniul metalelor utilizate pentru implantate chirurgicale, procesul de eliberare de ioni se manifestă mai intens la nichel, crom și cobalt. Au fost studiate și găsite concentrații mari de ioni metalici, în prezența implantelor, în fluidele și țesuturile din jurul acestor implantate.

Cercetările efectuate în acest domeniu au condus la concluzia că nu ionii metalici produc în mod direct efecte dăunătoare în organism, ci efectele secundare care se manifestă prin metabolismul produs de ioni. Gradul de oxidare și de formare a compușilor metaloorganici poate avea un rol esențial în acest proces. Astfel s-a stabilit că în cazul cromului, ionii primari eliberați sunt trivalenți, în timp ce efecte toxice, alergice și carcinogene produc ionii hexavalenți prezenți în mediul biologic.

S-a stabilit de asemenea că influența compoziției chimice a aliajului are mai puțină importanță decât structura și caracteristicile fizico-chimice în procesul de eliberare de ioni. Astfel, cantitatea de ioni eliberată de aliajele CoCr este similară cu cea produsă de oțelul inoxidabil.

Unele metale utilizate în prepararea aliajelor dentare au fost studiate și clasificate ca toxice, prin reacțiile care le generează în cavitatea orală. Astfel, cadmiul și beriliul se evidențiază a fi elemente cu pronunțat caracter toxic.

Particulele metalice, rezultate din uzarea protezelor articulare, provoacă multiple reacții tisulare, inclusiv osteoliza (degradarea structurii normale a oaselor), reacții macrofage, granuloma, reacții inflamatorii etc., toate aceste fenomene nedorite determină destabilizarea și chiar pierderea protezei sau implantului.

O proteză complexă, alcătuită din materiale diferite, va produce de asemenea particule diferite (metalice, ceramice, polimerice) care se vor comporta diferențiat în zona protezei astfel:

- polimerii și ceramicele dau probleme mai complexe decât metalele;
- marginea și forma particulelor joacă un rol important în sensul că cele mici și neregulate ca formă sunt mai active decât cele mari și de formă regulată;

- aliajele cu conținut de CoCrNi dau reacții mai complexe decât aliajele de titan, deoarece primele se dizolvă continuu în contact cu țesuturile și sunt supuse la modificări chimice cu formare de precipitate sau compuși metaloorganici. Particulele din aliajele de titan provin din stratul pasivat al implantului deci vor fi oxizi care sunt considerați a fi inerti chimic.

#### 4.9.3 Reacții tisulare

În vecinătatea implantelor sau protezelor cu țesutul biologic se pot produce reacții tisulare. Aceste reacții dintre biomateriale și mediu biologic, se pot clasifica în:

- interacțiuni ale biomaterialului asupra mediului biologic manifestate prin: emisie de ioni metalici ca urmare a procesului de coroziune chimică (oxidarea metalelor), precum și emisia de particule metalice cauzată de uzura mecanică;
- interacțiuni ale mediului biologic asupra biomaterialului prin variația pH-ului, determinată de inflamații locale și distrugerea țesutului.

Din punct de vedere al interacțiunii biomaterial – mediu biologic, biomaterialele se împart în patru grupe, conform tabelului 4.17:

**Tabelul 4.17** *Interacțiuni tisulare care au loc la interfața cu biomaterialele*

Efectul biomaterialului	Reacția tisulară
TOXIC	Necroza țesutului
INERT	Țesutul format nu reacționează cu implantul; în jurul implantului se formează țesut conectiv care capsulează implantul
BIOACTIV	Țesutul se leagă direct la implant prin reacții tisulare (biologice)
BIODEGRADABIL	Țesutul în dezvoltarea sa înlocuiește treptat implantul

Cea mai frecventă formă de lezare a țesuturilor în vecinătatea implantelor din aliaje Co – Cr – Ni se produce sub forma de granulom,

fenomen caracterizat printr-o densitate ridicată a fibrelor de colagen și de prezența celulelor gigant multinucleate – MCG. Evoluția granuloamelor poate conduce uneori la blocare protezelor articulare, ceea ce necesită reintervenție chirurgicală pe implant.

Un alt tip de reacție tisulară se manifestă în modificarea structurală a osului, în zona implantată sau protezată. Astfel, în cazul osteosintezei cu plăcuțe s-a observat formarea de noi țesuturi osoase, după patru ani de expunere. De asemenea s-au constatat fenomene de osteoliză (distrucția osului) produsă de obicei în cazul implantelor necimentate, care nu se pot fixa riguros în cavitatea osoasă și capătă o anumită mobilitate în timp.

La interfața os – implant s-au putut constata și fenomene de osteonecroză (distrugerea țesutului osos), produsă mai ales prin scleroza osoasă.

În scopul de a îmbunătăți performanțele implantelor metalice și a protezelor ortopedice trebuie respectate unele criterii esențiale ca:

- implantele nelegate trebuie să fie imobile;
- protezele articulare trebuie să fie cimentate;
- prezența reacțiilor tisulare să fie slabă (sub 5%);
- performanța unui implant se caracterizează prin absența simptomelor persistente și reversibile ca dureri, infecții și neuropatii precum și în lipsa reacțiilor tisulare.
- În privința utilizării aliajelor dentare din metale neprețioase s-au constatat, în activitatea chimică, fenomene de lezare a mucoasei orale sub formă de stomatite, hipertrofii tisulare, etc.

#### **4.9.4 Reacții inflamatorii**

Implantele și protezele metalice pot provoca reacții inflamatorii cu țesutul biologic adiacent, care se manifestă sub diferite forme de inflamații ale celulelor: histocite, plasmocite, MGC, limfocite, etc.

#### **4.9.5 Reacții imunologice. Sensibilitate și alergie**

Simptomele inflamatorii și imunologice sunt adesea foarte strâns legate între ele. Sunt cunoscute unele metale ca fierul, nichelul și cobaltul care au capacitatea de proliferare a limfocitelor.

Alergia este definită ca o reacție pronunțată a unei substanțe când este introdusă în organism. O substanță sensibilă numită antigenă

este o moleculă sau o celulă care, odată introdusă în organism, determină formarea de anticorpi sau celule de apărare.

Reacțiile alergice determinate de oțelul inoxidabil și aliajele Ni – Co – Cr dau reacții numite dermatite de contact, cu slabă putere alergică, aparținând grupei a IV-a de contact.

În privința susceptibilității la alergii, produsă de aliajele utilizate ca implante chirurgicale și ortopedice, păreriile cercetătorilor sunt împărțite, însă este recunoscut pe deplin faptul că există o relație între producerea alergiilor și implantele metalice.

#### **4.9.6 Efecte carcinogene**

Nu s-a demonstrat științific existența unei relații directe între formarea celulelor canceroase și prezența implantelor în cazul uman. Au fost semnalate cazuri de apariție a histocitozei fibroase maligne în zona implantelor metalice a plăcilor și șuruburilor și altor corpuri străine (fragmente de obuz).

Există totuși informații clare că expunerea îndelungată a corpului uman și animal în medii care conțin compuși metalici, în concentrații mari, crește riscul de apariție a cancerului.

Este demonstrat experimental și recunoscut faptul că pulberile metalice eliberate sub formă de ioni modifică metabolismul biologic și procesele de oxidare, compușii nichelului, cobaltului și cromului pot avea efecte *genotoxice și mutagenice*. Sunt semnalate tot mai frecvente cazuri de apariție a tumorilor maligne la persoane în zona implantelor metalice de lungă utilizare.

#### **4.9.7 Concluzii**

Aliajele chirurgicale și dentare eliberează în corpul uman ioni și particule metalice, care se concentrează în urină, sânge, unghii, păr și în țesuturile din jurul implantelor; acestea pot produce nu numai reacții alergice, dar și reacții imunologice și inflamatorii.

Aliajele dentare prețioase și semiprețioase sunt în general recunoscute ca inerte și perfect biocompatibile. Titanul și aliajele sale sunt materiale care răspund cerințelor mecanice chimice și biologice.

Nu sunt evidențiate cazuri de producere a cancerului de către aliajele dentare, în schimb, în cazul implantelor ortopedice, care

eliberează ioni în concentrații ridicate, este favorizată apariția unor tipuri de tumori, lucru constatat clinic în mii de cazuri.

Unele metale deja sunt considerate prohibite pentru organisme ca beriliul, nichelul și mercurul. Nichelul este considerat a fi unul dintre cele mai dăunătoare metale utilizat ca biomaterial.

Este de precizat faptul că nu trebuie confundat metalul ca element chimic cu compușii săi, oxizi sau compuși organici; aceștia din urmă constituie elemente potențial toxice, ridicând riscul producerii reacțiilor patologice în organism.

Din considerentele prezentate la acest subcapitol se justifică pe deplin utilizarea de implante și proteze acoperite superficial cu diverse filme protectoare, care sunt inerte față de organism și uneori chiar pot facilita dezvoltarea celulelor osoase.

## CAP.5 TEHNOLOGII DE OBȚINERE A BIOMATERIALELOR METALICE

### 5.1 OȚELURI INOXIDABILE

#### 5.1.1 Definiții și clasificări

Oțelul inoxidabil este un aliaj fier-carbon aliat cu crom, care posedă o mare rezistență la coroziune în atmosferă, în soluții de săruri, de acizi, etc., adică la coroziune electrochimică.

Rezistența la coroziune a oțelurilor crește la alierea cu crom și alte elemente prin formarea pe suprafața metalică a unei pelicule de oxid compactă și aderentă, care protejează metalul de atmosfera de lucru. Creșterea rezistenței la coroziune a aliajelor Fe-Cr (diagrama din fig. 5.1.), la adăugarea cromului nu este constantă, ci prin salt. Până la 12% crom rezistența la coroziunea fierului nu este semnificativă, însă când conținutul atinge valoarea de 12%, ea crește brusc; aceasta comportare este legată de faptul că până la 12% potențialul de oxidare al aliajelor Fe-Cr nu se modifică, rămânând ca și la fier, egal cu -0,6 volți; însă la 12% crom, el crește brusc la +0,2 volți, devenind pozitiv.

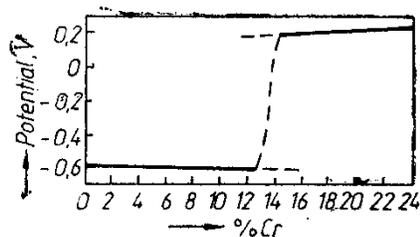


Fig. 5.1 Variația potențialului de oxidare standard al aliajelor fier-crom

Rezistența la oxidare a oțelurilor inoxidabile cu crom crește și mai mult prin aliere cu nichel, iar pentru utilizarea în domeniul corpului uman se adaugă și molibden (2-4%). Oțelurile inoxidabile prelucrate prin deformare plastică sunt de mai multe tipuri, acestea se împart în patru grupe, după

microstructură -conform AISI (American Institute of Steel and Iron)- așa cum se prezintă în tabelul 5.1.

**Grupa I** – oțeluri inoxidabile martensitice, cu crom conțin în principal cromul ca element de aliere, acestea pot fi durificate prin tratamente termice la cald, cu formarea martensitei. Oțelurile inoxidabile din aceasta grupă nu au suficientă rezistență la coroziune, dar în schimb au proprietăți mecanice foarte bune, motiv pentru care sunt utilizate în fabricația instrumentarului chirurgical, mai ales datorită proprietăților de duritate obținute prin călirea martensitică.

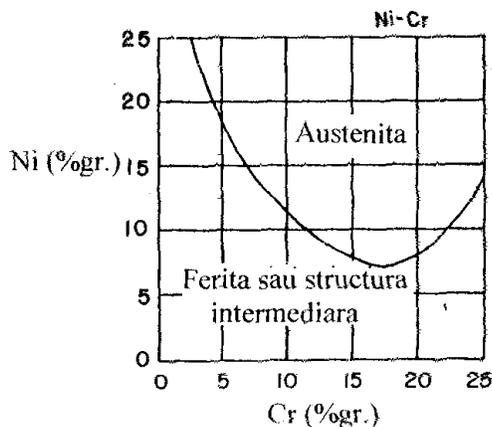
**Grupa a II a** – oțelurile inoxidabile feritice au o structură formată din soluție solidă de Fe $\alpha$  și nu pot fi durificate prin tratamente termice. Oțelurile acestei grupe au bune proprietăți de rezistență la coroziune, în special la coroziunea sub sarcină, fiind utilizate în industria chimică și medicală mai ales ca recipiente.

**Tabelul 5.1** *Grupele de oțeluri inoxidabile deformabile plastic și compoziția lor chimică*

Marca cf AISI	Compoziția chimică %				Mențiuni
	C	Cr	Ni	Alte elem.	
<b>Grupa I – Oțeluri martensitice</b>					
410	max 0.15	11.5 – 13.5	-	-	turbine, valve
420	0.35 – 0.45	12 – 14	-	-	instr. chirurgice
431	max 0.20	15 – 17	1.25 – 2.5	-	ductilitate înalta
440	0.60 – 0.70	16 – 18	-	-	foarte dure
<b>Grupa II – Oțeluri feritice nedurificabile</b>					
430	max 0.12	14 – 18	max 0.5	-	-
446	max 0.20	23 – 27	max 0.5	max 0.25 N	rezistența la temperatura, mărirea am. O și S
<b>Grupa III – Oțeluri austenitice Cr – Ni</b>					
301	max 0.15	16 – 18	6 – 8	max 2% Mn	durificabile la efort
304	max 0.08	18 – 20	8 – 12	max 1% Si	oțel 18-8 special
304L	max 0.03	18 – 20	8 – 12	max 1% Si	carbon foarte jos
310	max 0.25	24 – 26	19 – 22	max 1.5% Si	oțel 25 – 20 rezistent la cald
310X	max 0.08	24 – 26	19 – 22	max 1.5% Si	carbon foarte jos
314	max 0.25	23 – 26	10 – 14	1.5 – 3% Si	oțel cu Si și temperaturi mari
316	max 0.10	16 – 18	10 – 14	2 – 3% Mo	oțel 18 – 8 cu Mo pentru implanturi
316L	max 0.03	16 – 18	11 – 14	2 – 3% Mo	oțel cu carbon foarte jos pentru implanturi chirurgicale
317	max 0.08	18 – 20	11 – 14	3 – 4% Mo	oțel cu conținut ridicat de Mo
321	max 0.08	17 – 19	8 – 11	max 4% Ti	oțel stabilizat cu Ti
<b>Grupa IV – oțeluri durificabile prin îmbătrânire</b>					
322	max 0.07	max 17	max 7	max 0.02% Al max 0.007 % Ti	-

**Grupa a III a** – oțeluri inoxidabile austenitice crom – nichel sunt cele mai utilizate în implantologie, mai ales mărcile 316 și 316L. Aceste oțeluri nu sunt durificabile prin tratamente la cald, dar pot fi durificate prin prelucrare plastică la rece. Aceasta grupă de oțeluri inoxidabile este nemagnetică și posedă o foarte bună rezistență la coroziune.

Oțelurile austenitice sunt, de regulă, oțeluri crom-nichel care conțin 13% crom și, în mod obișnuit peste 17% crom și la temperatura ambiantă peste 8% nichel; nichelul fiind introdus pentru stabilizarea austenitei, iar prin adaosul de 2-3% Mo mărcilor de oțel 316 și 317, le crește mult rezistența la coroziunea prin pitting. S-a constatat că prin reducerea conținutului de carbon de la 0,1% la 0,03% în oțelul 316 se îmbunătățește mult rezistența la coroziune în soluții de clor ca și în serul fiziologic din corpul uman. De aceea standardul american ASTM recomandă marca de oțel inoxidabil 316 L pentru fabricația de implanturi. În figura 5.2. se indică efectul cromului și nichelului asupra stabilizării domeniului austenitic al acestor oțeluri cu un conținut de 0,1% carbon; se constată stabilizarea domeniului austenitic de către nichel la temperatura ambiantă precum și influența comună a celor doua elemente de aliere.



**Fig. 5.2** Domeniul austenitic al oțelurilor inoxidabile Cr-Ni

Compoziția chimică a celor doua mărci de oțeluri inoxidabile austenitice 316 și 316 L, cu limitarea conținutului de impurități este prezentată în tabelul 5.2.

**Grupa a IV a** de oțeluri inoxidabile cuprinde oțeluri durificabile prin tratamente de îmbătrânire la 450-550°C; aceste oțeluri au proprietăți moderate de rezistență la coroziune.

Oțelurile inoxidabile conțin în mod obișnuit și alte elemente ca Mn, Si, etc., care la rândul lor, după modul în care influențează transformarea  $\gamma \rightarrow \alpha$ , se împart în :  
 - elemente care favorizează aceasta transformare, fiind numite alfacene ca: Cr, W, Ti, Ta, Mo, Si, Nb; și elemente care frânează transformarea, numite gamagene ca: Ni, C, N, Mn.

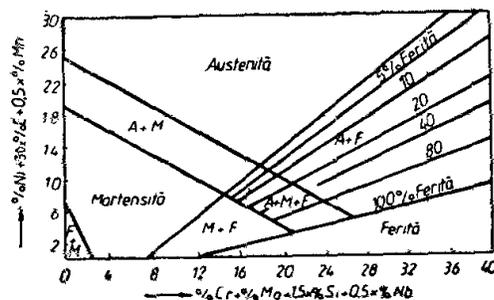
**Tabelul 5.2** Compoziția chimică completă (conform ASTM) a oțelurilor inoxidabile 316 și 316 L

Elemente	Compoziția chimică	
	0.1.316	0.1.316L
Carbon	max 0.08	max 0.03
Mangan	max 2.0	max 2
Fosfor	max 0.03	max 0.03
Sulf	max 0.03	max 0.03
Siliciu	max 0.75	max 0.75
Crom	17 – 20	17 – 20
Nichel	12 – 14	12 – 14
Molibden	2 – 4	2 – 4

Influența acestor elemente asupra structurii, obținute la răcirea în aer a oțelurilor este dată de diagrama Schaeffler (fig. 5.3) construită în coordonate Ni echivalent și Cr echivalent conform relațiilor:

$$Ni_{echiv.} = \% Ni + 30\% C + 0,5\% Mn$$

$$Cr_{echiv.} = \% Cr + \% Mo + 1,5\% Si + 0,5\% Nb$$



**Fig.5.3** Diagrama structurală Schaeffler

Din diagrama Schaeffler, rezulta că tipul de structură al oțelului inoxidabil este funcție de compoziția chimică și de raportul existent între elementele alfa gene și gamma gene.

### **5.1.2 Principii tehnologice de elaborare, turnare și prelucrare**

Toate componentele protetice și implantologice din oțel inoxidabil sunt procesate din semifabricate aflate sub formă de tablă, sârmă și bare. Compoziția chimică și proprietățile acestor semifabricate sunt garantate de producător printr-un certificat de calitate.

Prelucrările tehnologice ulterioare se referă la operații metalurgice și mecanice specifice, așa cum sunt tratate la cap. 6, pentru oțeluri inoxidabile austenitice, acestea constau în principiu în:

- prelucrarea la cald sau la rece prin deformare plastică: matrițare și forjare, ambutisare, ștanțare, etc;
- deformarea plastică la rece, în scopul durificării structurii și îmbunătățirea unor proprietăți fizico-mecanice;
- tratamente termice de omogenizare structurală și dizolvare a carburilor metalice;
- lipirea prin brazare și sudură electrică;
- prelucrări mecanice de strunjire, găurire, frezare;
- acoperiri superficiale cu diverse straturi metalice, ceramice și polimerice;
- tratamente superficiale de finisare, sterilizare și conservare.

Oțelurile inoxidabile austenitice utilizate ca biomateriale metalice trebuie să aibă în compoziția lor chimică conținuturi foarte reduse de carbon și de incluziuni metalice și nemetalice. Pentru a putea fi asigurate aceste cerințe tehnice, oțelurile se elaborează numai în agregate speciale-cuptoare electrice cu arc sau inducție-în atmosferă de protecție (vid) și cu tratamente corespunzătoare ale oțelului lichid, pentru a fi favorizate desfășurarea proceselor termodinamice de decarburare avansată, dezoxidare, degazare și aliere.

*Fazele tehnologiei de elaborare și turnare sub vid constau din:*

**Topirea încărcăturii metalice** sub arc electric la următorii parametri de lucru:

- temperatura arcului electric 4000<sup>0</sup>C;
- consum de energie electrică la topirea 400 kwh/t;
- valoarea presiunii în instalație va fi moderată, procesul se poate desfășura chiar la presiunea atmosferică, dar în medii de protecție a topiturii;
- durata de topire este în funcție de încărcătură, variind între 0,5-2 ore;
- temperatura băii metalice la sfârșitul topirii sub arc este de cca. 1600<sup>0</sup>C;
- încărcătura metalică se compune din deșeuri de oțel carbon, deșeuri de oțel inoxidabil și ferocrom standard pentru conținuturi de crom 10;15 sau 18%.

Topirea se realizează în cuptor electric cu arc cu cătușeală bazică; în urma topirii rezulta doua produse lichide: baia metalică de oțel și zgură.

**Afinarea oxidantă** – constituie o fază importantă de elaborare prin care carbonul și alte elemente prezente în oțelul lichid se aduc în limitele prescrise. Afinarea sau oxidarea se realizează sub vid, cu aport termic dat de arcul electric, la următorii parametri:

- încălzirea băii metalice la cca. 1650<sup>0</sup>C;
- realizarea unui vid de 0,2 at: - insuflarea oxigenului printr-o lance metalică la presiunea de 9-12 at, cu un debit specific de oxigen de 1-1,5 Nm<sup>3</sup>/t. Min, consumul de oxigen fiind de cca. 20 Nm<sup>3</sup>/t.
- oxigenul total necesar decarburării și oxidării este dat de relația:

$$O_2=9,3 C + 8,0 Si + 1,4 Mn + 17,2 / (1+50 [C O]) + 2 \text{ [Nm}^3\text{/t]}$$

în care:

C – conținutul de carbon al încărcăturii topite;

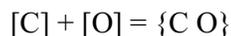
Si – siliciul din încărcătură plus siliciul adăugat în timpul elaborării;

Mn – conținutul de mangan al încărcăturii și al celui adăugat la sfârșitul topiturii;

[CO] – conținutul de carbon la sfârșitul afinării.

Controlul conținutului de carbon și a celorlalte elemente metalice la sfârșitul procesului se face prin analize de laborator, funcție de care se desfășoară apoi dezoxidarea și corectarea compoziției chimice. Principalele reacții chimice care au loc la afinarea oxidantă a băii metalice, sub vid avansat, sunt:

- oxidarea carbonului cu degajarea oxidului de carbon;



- oxidarea fierului cu trecerea în zgură a oxidului de fier;

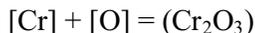


- oxidarea siliciului și manganului cu trecerea în zgură a produselor de reacție oxidice:



- oxidarea altor impurități existente în baia metalică (Al, V, Ti, etc.) și degazarea oțelului lichid, cu eliminarea parțială a hidrogenului și azotului;

- oxidarea parțială a cromului, ca element principal de aliere.

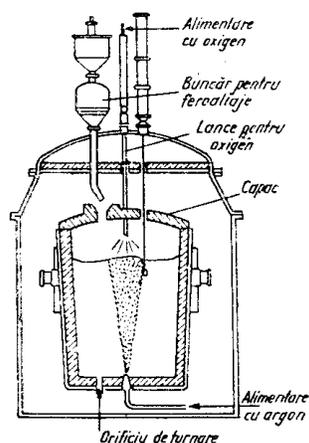
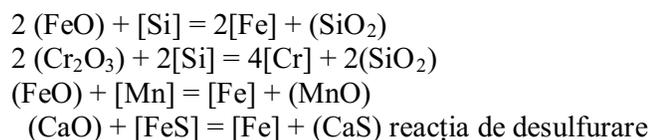


Reacția de decarburare în condiții de vid se va deplasa peste limita de echilibru a sistemului C-O, asigurându-se o decarburare avansată a băii metalice.

La sfârșitul afinării, temperatura băii metalice este de cca. 1700°C iar conținutul de crom în zgură este de cca. 20%, fiind necesară operația de reducere a zgurei în vederea regenerării cromului.;

**Dezoxidarea și alierea** băii metalice asigură eliminarea oxidilor metalici formați la elaborare și corectarea compoziției chimice în limitele prevăzute de norme sau standarde și recuperarea cromului din

zgură. Procesul începe cu formarea unei zgure fluide prin adaos de var, fluorură de calciu și elemente de dezoxidare (FeSi și FeMn). Principalele reacții ale dezoxidării sunt:



**Fig. 5.4** Schema tehnologică a instalației de eleborare sub vid a oțelurilor inoxidabile

Procesul de dezoxidare se realizează mai avansat și cu viteze mari în condițiile insuflării de argon, sub vid, prin dopul poros de la fundul oalei (fig. 5.4.), consumul de argon pentru oțelul inoxidabil cu maxim 0,03%C este de 25 Nm<sup>3</sup>/t, la presiunea de lucru de 2-4 at.

Tratarea oțelului lichid sub vid, combinată cu barbotare, permite scăderea conținutului total de gaze în oțelul inoxidabil în medie cu cca. 25% și o creștere importantă a purității în incluziuni nemetalice.

**Turnarea oțelului inoxidabil lichid** Procesul de turnare trebuie realizat în atmosferă de protecție cu argon a jetului de oțel, care curge prin orificiul de turnare. oțelul se toarnă în lingotiere de diferite mărimi, turnarea se face indirect – prin sifon. Lingourile de oțel inoxidabil sunt apoi laminate sub forma de tabla, profile, sârme, etc., care constituie materialele metalice pentru obținerea de dispozitive sau proteze prin prelucrări metalurgice și mecanice ulterioare.

## 5.2 TITANUL ȘI ALIAJE PE BAZĂ DE TITAN

### 5.2.1 Caracterizare generală

Titanul este un element activ din punct de vedere chimic, ocupă în seria electrochimică a metalelor un loc între Mg și Be, ca urmare ar trebui să se corodeze puternic în condițiile mediului ambiant; în realitate acest fenomen nu se manifesta datorită formării unei pelicule protectoare de  $\text{TiO}_2$  pe suprafața sa, cu o grosime de 20-50 Å.

La încălzirea în aer, titanul și aliajele sale interacționează puternic cu gazele din atmosferă, rezultând combinații chimice care formează pelicula protectoare. La creșterea temperaturii, viteza de oxidare se intensifică existând posibilitatea formării unor explozii. De asemenea, titanul se combină cu azotul și hidrogenul, formând nitruri și hidruri. Datorită densității mici, asociate cu proprietăți mecanice bune, titanul microaliat și aliajele sale sunt superioare celorlalte materiale metalice, având o înaltă rezistență raportată la densitate :30-40 daN/mm<sup>2</sup>, care este superioară oțelurile înalt aliate, a căror valoare variază între 15 și 35 daN/mm<sup>2</sup>.

Proprietățile fizice principale ale titanului sunt:

- greutatea specifică:  $\text{Ti}_\alpha (20^\circ\text{C}) - 4,55 \text{ g/cm}^3$   
 $\text{Ti}_\beta (900^\circ\text{C}) - 4,32 \text{ g/cm}^3$
- temperatura de transformare alotropică: 882°C
- temperatura de topire: 1660°C
- temperatura de fierbere: 3300°C
- căldura specifică la 20°C: 0,543 J/g · grad
- căldura latentă:
  - de topire: 420,9 kJ/kg
  - de transformare alotropică: 2839 J/mol
  - de fierbere: 771 J/mol
- conductibilitatea termică  $\lambda$ : 0,152 J/cm · grad · sec
- coeficientul de dilatare termică  $\alpha$ :
  - la 20°C:  $8,2 \cdot 10^{-6} / \text{grad}$
  - la 100°C:  $8,3 \cdot 10^{-6} / \text{grad}$
- rezistența electrică  $\rho$ : 0,55  $\Omega \text{mm}^2/\text{m}$
- modul de elasticitate:
  - E: 112 GPa
  - G: 410 GPa

Titanul metalic prezintă două stări alotropice în stare solidă:

-Ti $\alpha$ : stare stabilă la temperaturi joase, sub 882<sup>0</sup>C, având rețea hexagonală compactă cu parametri a=2,95Å; c=4,683Å și raportul c/a=1,587;

-Ti $\beta$ : stare stabilă la temperaturi înalte, peste 882<sup>0</sup>C, având rețea cubică cu volum centrat cu parametrul a=3,306Å la 900<sup>0</sup>C.

### 5.2.2 Recristalizarea fazică a titanului

În titanul pur, modificarea cristalină  $\beta$  nu poate fi obținută la temperatura ambiantă chiar prin călire cu viteze de răcire foarte mari; fază  $\beta$  trece în forma  $\alpha'$  printr-o transformare de tip martensitic. În titanul pur, structura  $\alpha$  apare în microstructură sub forma poliedrică. La călire în domeniul fazei  $\beta$ , structura rămâne practic neschimbată, grăunții poliedrici prezentând margini zimțate. În cazul titanului tehnic și aliajelor slab aliate pe bază de titan, la călirea în domeniul fazei  $\beta$  structura se modifică brusc, transformându-se din poliedrică în aciculară. Dacă prin călire se stabilizează cele două faze, structura care se obține este formată din faze  $\alpha$  primare și martensită secundară.

Pentru micșorarea grăunților grosolani, care se pot forma datorită supraîncălzirii titanului prelucrat prin deformare, se pot aplica două procedee:

- primul procedeu constă în deformarea la rece la grade de deformare peste 10%, urmate de recoacere în domeniul  $\alpha$ , adică la cca. 700<sup>0</sup>C sau recoaceri de scurtă durată la limita domeniilor  $\alpha \rightleftharpoons \beta$  (800-900<sup>0</sup>C);

- al doilea procedeu constă în deformarea la cald a metalului la temperaturi de 650-800<sup>0</sup>C cu un grad minim de deformare de 10%, urmată de un tratament de recristalizare.

Cea mai eficace creștere a rezistenței și plasticității titanului se obține prin călirea peste punctul de transformare alotropică, urmată de revenire la temperaturi imediat sub punctul de transformare; acest tratament este caracteristic pentru titan, spre deosebire de oțeluri.

Microstructura titanului recoapt în vid la 1100<sup>0</sup>C și răcit lent, prezintă grăunți poliedrici de faza  $\alpha$  (fig. 5.5a.). Prin călire la temperaturi superioare punctului de transformare alotropică (peste 882<sup>0</sup>C) se obține o structură de tip martensitic (fig. 5.5b), cu fază  $\alpha$  sub forma aciculară, orientată în anumite direcții cristalografice.

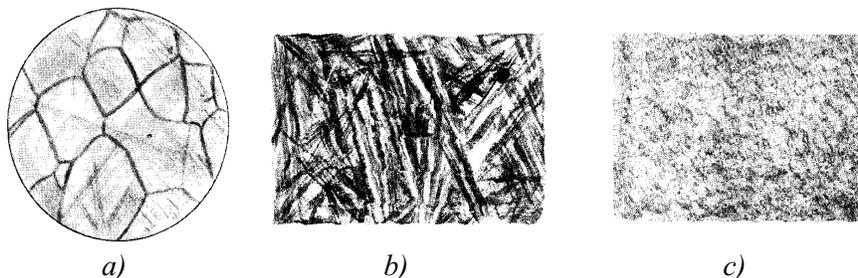


Fig. 5.5 Microstructuri ale titanului: a) recopt; b) călit; c) revenit.

### 5.2.3 Influența unor elemente de aliere asupra proprietăților titanului

**Molibdenul, vanadiul și niobiul** formează cu titanul sisteme de aliaje binare cu serii continue de soluții solide în care se găsesc ambele modificări alotropice, așa cum se constată în diagramele de echilibru prezentate în figurile. 5.6. și 5.7.

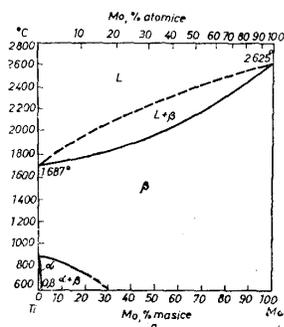


Fig. 5.6 Diagrama de echilibru fazic a sistemului Ti-Mo

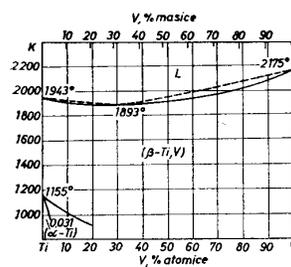


Fig. 5.7 Diagrama de echilibru fazic a sistemului Ti-V

Solubilitatea acestor elemente în  $Ti\alpha$  este limitată ca urmare a diferentelor existente în construcția rețelelor cristaline. La călire în domeniul  $\beta$  se poate fixa aceasta structură în proporție de 100% în aliaje binare care conțin 10%Mo, 15%V. Dacă aceste elemente sunt adăugate în cantități mici, în timpul călirii are loc procesul de transformare martensitică a fazei  $\beta$  în  $\alpha$ . După influența asupra temperaturii de

transformare alotropica, elementele de aliere ale titanului se împart în trei grupe:

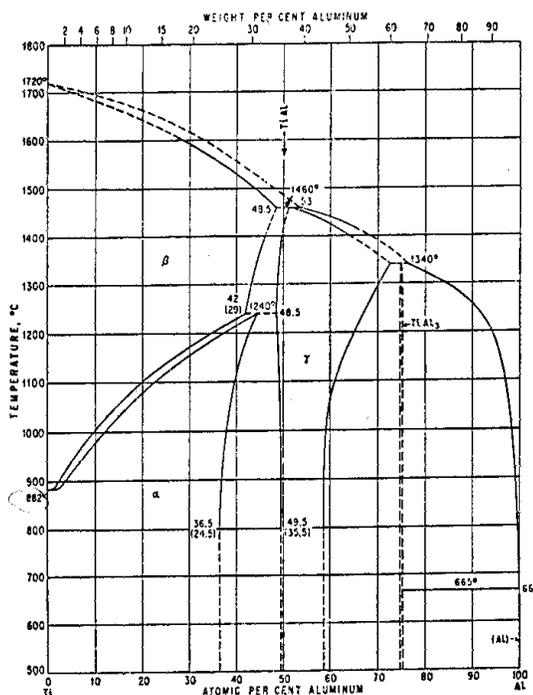
- **elementele  $\alpha$  stabilizatoare:** aluminiu, oxigen, carbon, azot, bor; ele cresc temperatura de transformare alotropică și se dizolva în  $Ti\alpha$ ;
- **elementele  $\beta$  stabilizatoare:** niobiu, tantal, molibden, siliciu, vanadiu, fier, crom, mangan, hidrogen; ele scad temperatura de transformare alotropica, se dizolva în  $Ti\beta$  sau formează eutectoide;
- elemente cu influență redusă asupra temperaturii de transformare: staniu, cupru, hafniu, zirconiu, thoriu, etc.

Dacă însă călirea se efectuează în domeniul bifazic  $\alpha + \beta$  se

poate fixa faza  $\beta$  chiar la conținuturi mai mici ale elementelor de aliere decât valorile critice. Aceste elemente au un rol de prim ordin în aliajele pe bază de titan, contribuind la îmbunătățirea simultană a diferitelor proprietăți inclusiv a rezistenței la coroziune.

**Nichelul** formează cu titanul aliaje speciale cu memoria formei în urma unor tratamente termice și termomecanice martensitice.

**Aluminiu** este unul din puținele elemente de aliere care conduce la creșterea temperaturii de transformare alotropică a titanului. Așa cum se observa în diagrama de



**Fig.5.8** Diagrama de echilibru Ti-Al

echilibru (fig. 5.8.), aluminiul formează un domeniu larg de soluții solide cu titanul, solubilitatea sa fiind de 25% la 1400°C și de 6% la temperatura ambianta. Aluminiul se consideră a fi elementul de aliere principal al titanului, fiind prezent în majoritatea aliajelor acestui metal, acțiunea sa fiind comparată cu adaosul de carbon în aliajele fierului.

#### **5.2.4 Influența impurităților asupra structurii și proprietăților titanului**

Caracteristica de bază a titanului (ca și a molibdenului, zirconului, molibdenului) este sensibilitatea mare față de oxigen și azot, elemente care se dizolvă ușor în metal, micșorând plasticitatea în schimbul creșterii rezistenței mecanice, a durtății și în final a fragilității, după cum urmează:

- azotul, deși determină o creștere mare a limitei de rezistență, provoacă fragilizarea titanului și din aceasta cauză, în practica, conținutul lui este limitat sub 0,1%;

- oxigenul poate fi considerat nu numai o impuritate dăunătoare ci și un element de aliere dacă conținutul său nu depășește 0,2%, măbind rezistența mecanică, de până la trei ori.

La depășirea valorii de 0,2% în titan și aliajele sale se constată o instabilitate a proprietăților și mai ales a rezistenței la coroziune, motiv pentru care oxigenul este limitat la valoarea menționată (max. 0,2%).

- carbonul prezent în aliajele titanului se limitează la valori sub 0,2% din cauză formării carburilor și a favorizării apariției fragilizării;

- hidrogenul se consideră impuritatea cea mai dăunătoare deoarece provoacă fragilitatea la rece, prin formarea unor hidruri fragile la marginea grăunților, ca urmare a scăderii solubilității în metalul solidificat.

Din analiza influenței impurităților asupra titanului și aliajelor sale rezulta următoarele concluzii pentru procesele de elaborare și prelucrare la cald:

- evitarea impurificării cu gaze a metalului în procesele de prelucrare metalurgică (elaborare, turnare, deformare la cald și la rece) prin realizarea acestor operații sub vid sau în atmosfera de protecție (în argon);

- pentru domeniile biomedicale se impune utilizarea titanului de puritate avansată pentru a se preveni fenomenele de coroziune și alte reacții nedorite la contactul cu organismul uman.

#### **5.2.5 Aliaje pe bază de titan**

Clasificarea aliajelor pe bază de titan utilizate în practică se poate face după mai multe criterii:

- După modul de prelucrare:
  - aliaje deformabile plastic;
  - aliaje pentru turnatorie;
- După proprietăți :
  - aliaje cu plasticitate mare și rezistență medie;
  - aliaje suficient de plastice și cu rezistență mare;
  - aliaje cu rezistență foarte bună la coroziune;
  - aliaje superplastice;
  - aliaje amorfe;
  - aliaje cu memoria formei;
- După domeniul de utilizare:
  - pentru construcții sudate;
  - pentru aviație și tehnică spațială;
  - pentru industria chimică și instrumentală;
  - pentru dispozitive protetice;
- După structură se grupează în trei categorii:
  - aliaje cu structură  $Ti\alpha$ , elementele de aliere se dizolvă în  $\alpha$  titan;
    - aliaje cu structură  $\alpha+\beta$  (bifazice);
    - aliaje cu structură  $Ti\beta$ , elementele de aliere stabilizează această structură la temperaturi ambiante.

Deformarea plastică la cald, prin matrițare, are loc la 650 – 870°C pentru calitățile de titan Ti – 1 și Ti – 2 și 700 – 900°C pentru Ti – 3 și Ti – 4. Aliajele de titan se deformează la cald în domeniul 760 – 1050°C.

Deformarea plastică la rece se realizează fără dificultăți având în vedere proprietățile de plasticitate ridicate ale acestor aliaje.

Titanul și aliajele sale sunt susceptibile la toată gama de tratamente termice, ca recoaceri și căliri, datorită transformărilor structurale determinate de fazele  $\alpha$  și  $\beta$  specifice.

În anexa 7.3. se prezintă compoziția chimică și procesarea aliajelor de titan prin sudare și prelucrării mecanice.

Titanul și aliajele sale sunt dificil de a fi turnate deoarece au temperaturi ridicate de topire și tendință accentuată de impurificare cu gaze (hidrogen, oxigen, azot) și cu materiale refractare provenite din forma de turnare.

### 5.2.6 Compoziții de titan și aliaje de titan utilizate ca biomateriale

Există patru calități de titan utilizate ca implanturi chirurgicale prezentate în tabelul 5.3. Conținutul de impurități este prezentat în diferite proporții, acesta trebuie controlat cu atenție mai ales în privința oxigenului, fierului și azotului. Oxigenul are o mare influență asupra rezistenței și ductibilității aliajelor de titan.

**Tabelul 5.3** Compoziția chimică a patru calităților de titan utilizate ca biomateriale (conf. ASTM F67)

Elemente	Compoziția max. admisa, %			
	I	II	III	IV
Azot	0,003	0,003	0,005	0,005
Carbon	0,10	0,10	0,10	0,10
Hidrogen	0,01	0,015	0,015	0,015
Fier	0,20	0,30	0,30	0,50
Oxigen	0,18	0,25	0,35	0,40
Titan	Diferența			

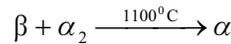
Un aliaj pe bază de titan care este larg utilizat în fabricarea implanturilor chirurgicale este simbolizat prin Ti6Al4V, prezentat din punct de vedere al compoziției chimice în tabelul 5.4.

**Tabelul 5.4** Compoziția chimică a aliajului Ti6Al4V conform ASTM F136

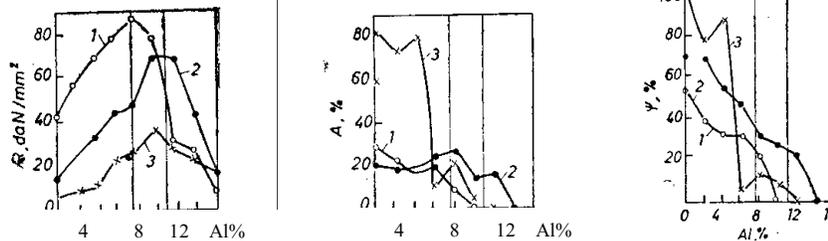
Elemente	Conținut procentual
Al	5.5 – 6.5
V	3.5 – 4.5
Fe	max 0.25
Alte elemente	0.1 fiecare sau 0,4 total
C	max 0.08
N	max 0,05
H	max 0.0125
O	max 0.13

În literatura de specialitate sunt menționate și alte doua aliaje pe bază de titan: TiSnMoAl și Ti13V11Cr3Al. Primul intitulat comercial HILITE 50 conține 4% Al, 2% Sn și 4% Mo, rest titan se caracterizează printr-o rezistență la uzare ridicată.

5.2.6.1 *Aliajele de titan cu structura  $\alpha$*  cuprind următoarele sisteme: Ti-Al; Ti-Al-Sn; Ti-Al-Zr; Ti-Al-Sn-Cu; Ti-Cu-Zr și altele. Aliajele din sistemul Ti-Al utilizate curent au în compoziția lor 2-7% Al. Conform diagramei de echilibru prezentată în fig. 5.10, aluminiul ridică temperatura de transformare alotropică de la 882 la 1100°C ceea ce favorizează formarea unui domeniu larg de soluții solide  $\alpha$ . La temperatura de 1100°C are loc reacția în stare solidă:



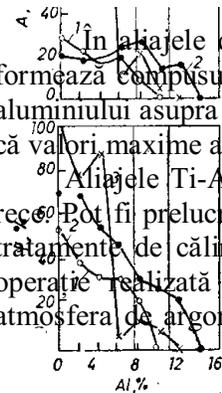
iar la temperaturi mai joase, odată cu micșorarea solubilității aluminiului în titan, soluția  $\alpha$  se descompune apărând în sistem faza  $\alpha_2$ . Studiile efectuate asupra interacțiunii dintre aceste doua metale au dus la concluzia că în sistem pot să apară trei compuși intermetalici: Ti<sub>6</sub>Al; Ti<sub>3</sub>Al și Ti<sub>2</sub>Al.



**Fig.5.9** *Influența aluminiului asupra caracteristicilor mecanice ale titanului*

În aliajele de utilitate practică, care conțin până la 10% Al, se formează compusul intermetalic Ti<sub>6</sub>Al. În fig. 5.9 se prezintă influența aluminiului asupra proprietăților mecanice ale titanului, de unde rezultă că valori maxime ale acestora se obțin la un adaos de 4-6% Al.

Aliajele Ti-Al se deformează ușor la cald și suficient de bine la rece. Pot fi prelucrate prin forjare și matrițare. Ele nu se durifică prin tratamente de călire și deci sunt livrate și utilizate în stare recoaptă, operativ realizată la 800-900°C. Aceste aliaje se sudează ușor în atmosfera de argon și se prelucrează ușor prin așchiere. Au rezistență

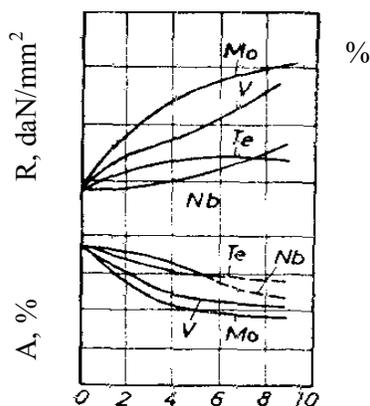


deosebită la coroziune și sunt utilizate în industria chimică și în realizarea diferitelor dispozitive protetice.

Aliajele binare Ti-Al pot fi aliate cu alte elemente metalice în scopul îmbunătățirii caracteristicilor mecanice, păstrându-se structura  $\alpha$ . Aceste elemente pot fi staniul, zirconiu, cuprul care formează cu elementele de bază combinații intermetalice și care, printr-un tratament termic adecvat, conduc la durificarea prin îmbătrânire.

5.2.6.2 *Aliajele de titan cu structura  $\alpha+\beta$*  au la bază următoarele sisteme: Ti-Al-Mn; Ti-Al-V; Ti-Al-Mo; Ti-Al-Mo-V; Ti-Al-Mo-Cr, etc. În practică, sunt larg utilizate aliajele de titan pe bază sistemului Ti-Al-element  $\beta$  stabilizator. Acțiunea aluminiului în aceste aliaje consta în limitarea domeniului soluției solide  $\beta$ , creșterea temperaturii de transformare alotropica, mărirea solubilității elementelor  $\beta$  stabilizatoare izomorfe. În același timp adaosul acestor elemente în aliajele binare Ti-Al elimină fragilitatea, întrucât se preîntâmpină formarea fazei  $\alpha_2$ .

Tratamentul termic de durificare în cazul aliajelor pe bază de titan cu structura  $\alpha+\beta$  consta în fenomenul stabilizării soluției solide  $\beta$  la descompunerea fazei metastabile  $\alpha'$  sau  $\alpha''$ . În urma tratamentului termic de călire-revenire se pot asigura în aliajele bifazice rezistențe la ruperea de ordinul 180-200 daN/mm<sup>2</sup>, menținând caracteristicile de plasticitate în limite rezonabile. Analizând acțiunea concomitentă a alierii și tratamentului termic aplicat asupra acestor aliaje se constată că diferitele adaosuri au acțiune complexă asupra proprietăților mecanice. Din grupa elementelor  $\beta$  stabilizatoare cea mai puternică acțiune durificatoare o au fierul, manganul, cromul, molibdenul și vanadiul (fig. 5.10.).



**Fig.5.10** Influența vanadiului, molibdenului, niobiului și telurului asupra proprietăților mecanice a aliajelor cu titan

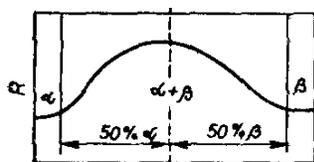
Gradul de durificare a fazelor  $\alpha$  și  $\beta$  în aliajele binare ale titanului cu elemente  $\beta$  stabilizatoare se poate aprecia conform datelor din tabelul 5.5.

Aceste date arată că diferența între rezistența titanului și a aliajelor  $\alpha$  în stare recoaptă este de 4-21 daN/mm<sup>2</sup>; iar în cazul aliajelor  $\beta$  călite, aceasta diferență variază în limitele 11-70 daN/mm<sup>2</sup>.

**Tabelul 5.5** Durificarea fazelor  $\alpha$  și  $\beta$  funcție de elementele de aliere

Element aliere	Conținut %	Caracteristici mecanice			Conținut %	Caracteristici mecanice		
		R daN mm <sup>2</sup>	R <sub>0,2</sub> daN mm <sup>2</sup>	A, %		R daN mm <sup>2</sup>	R <sub>0,2</sub> daN mm <sup>2</sup>	A, %
Ti	100	43	35	40	—	—	—	—
Fe	0,5	52	45	33	9	113	112	13
Cr	0,7	53	48	27	12	107	100	18
Mn	0,7	59	43	30	13	112	108	15
Mo	0,5	53	42	40	16	87	77	24
V	2	64	56	38	20	95	91	18
Nb	4	47	42	45	50	54	45	19
Ta	9	50	46	44	50	72	65	20

Pentru aliajele cu structura  $\alpha+\beta$  rezistența depinde de raportul existent între cele două faze (fig 5.11). Pe măsura creșterii cantităților de fază  $\alpha$  în matricea  $\beta$  se mărește rezistența aliajului, atingând un maxim în cazul când cele două faze sunt în proporții egale.



**Fig. 5.11** Influența proporției dintre fazele  $\alpha+\beta$  asupra rezistenței de rupere la tracțiune

În prezența aluminiului aliajele de titan bifazice ( $\alpha+\beta$ ) se durifică puternic; atât în domeniul fazei  $\alpha$  cât și al fazei  $\beta$  și deci aceste aliaje au proprietăți superioare iar maximul de rezistență se deplasează în domeniul aliajelor care conțin cantități mari de fază  $\alpha$ .

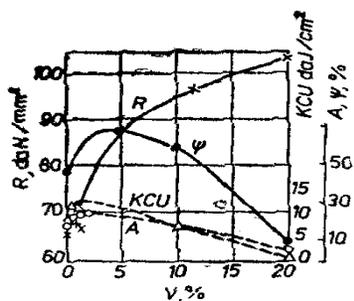
Aliajele cu cea mai largă utilizare ca biomateriale, beneficiind de proprietăți mecanice și tehnologice foarte bune, sunt cele pe bază sistemului ternar Ti-Al-V, deoarece vanadiul până la un conținut de 5%

în aliajele binare Ti-Al le mărește plasticitatea, concomitent cu mărirea refractarității și rezistenței la coroziune. De altfel, influența vanadiului ca element  $\beta$  stabilizator în aliajele binare Ti-Al în stare normală (recoacere la 800°C timp de o oră și răcire lentă la 600°C, recoacere la 600°C timp de 30 minute și răcire rapidă) este prezentată în fig. 5.12.

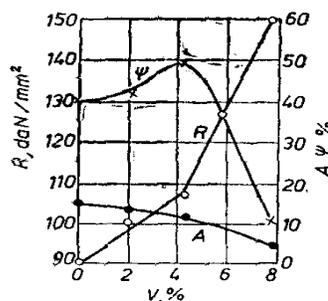
Pentru aceste aliaje se recomandă recoacerea la 850°C, răcirea în cuptor până la 750°C și menținerea la aceasta temperatură timp de 30 minute și răcirea în aer. Rezistența aliajelor poate fi îmbunătățită prin tratamentul termic de călire în domeniul soluției  $\alpha+\beta$  și îmbătrânire la 450-550°C.

Pentru aliajul Ti6Al4V, cu cea mai largă utilizare medicală, se recomandă următorul ciclu de tratamente termice: călire la 950°C timp de o oră, răcire în apă și îmbătrânire la 450-500°C timp de 8 ore. Toate aliajele din acest sistem sunt ușor deformabile la cald, fiind superplastice la peste 900°C, procesul de călire și recoacere se va realiza în vid, sudarea se poate realiza în atmosferă de argon, rezistența sudurii ajunge la 90% din valoarea materialului metalic.

Aliajul posedă rezistență foarte bună la coroziune în diferite tipuri de soluții corozive și proprietăți mecanice ridicate (fig. 5.13). Aceste aliaje sunt foarte sensibile la acțiunea incluziunilor nemetalice, care afectează direct proprietățile mecanice.



**Fig.5.12** Influența vanadiului asupra proprietăților mecanice ale aliajelor Ti-Al



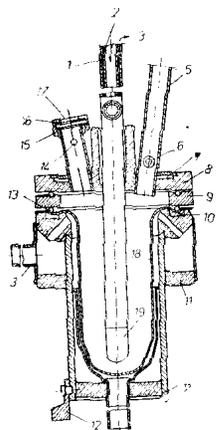
**Fig.5.13** Influența vanadiului asupra caracteristicilor mecanice ale aliajului Ti6Al4V (calire la 850°C, răcire în apă, îmbătrânire la 500°C timp de 24 ore)

### 5.2.6.3 Aliaje de titan cu proprietăți speciale

- Aliaje cu memoria formei compuse din 50% Ti, și 50% Ni (Nitinol) posedă, și proprietatea de a se dilata în mod neobișnuit – până la 200%;
- Aliaje superplastice, care în anumite condiții au alungirea la tracțiune de peste 100%;
- Aliaje cu înaltă rezistență la coroziune ca  $Ti_6Al_4V$  și  $Ti_{20}Al_6Zr$ .

### 5.2.7 Elaborarea și turnarea titanului și aliajelor sale

Datorită proprietăților specifice ale titanului și aliajelor sale, ca temperatura ridicată de topire precum și creșterea bruscă a activității chimice cu temperatura, acestea se elaborează în cuptoare electrice cu arc și prin inducție, numai în atmosferă de protecție cu vid sau gaze inerte



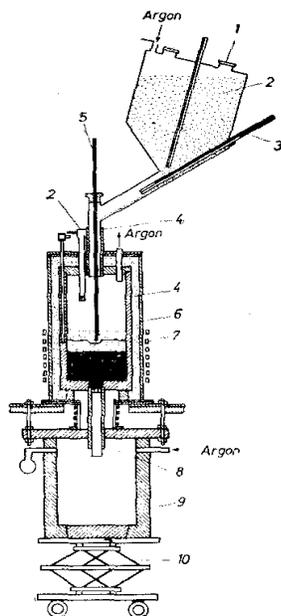
**Fig.5.14** Schema cuptorului electric cu arc sub vid

- 1- electrod răcit cu apă; 2-țevă de apă;
- 3- evacuarea apei; 4- introducerea apei;
- 5 - dispozitiv de încărcare; 6- evacuarea argonului;
- 7- cameră racită cu apă;
- 8,15- capace de alamă; 9- izolație;
- 10- presgarnitură; 11-piese din alamă;
- 12- legare la pământ; 13,16- garnitură de cauciuc;
- 14- introducerea argonului;
- 17- vizor; 18- creuzet; 19 - vârful de wolfram.

Cuptoarele electrice cu arc sunt prevăzute cu electrozi de wolfram și creuzet din cupru răcit cu apă precum și cu instalații de producere a atmosferei de protecție (fig. 5.14.). Parametrii de lucru pentru cuptorul cu arc sunt: tensiunea 25-36 V, intensitatea 300-600 A, lungimea arcului 5-12 mm.

Pentru topirea încărcăturii se pot utiliza și electrozi cu arc consumabil, executați din titan

La elaborarea în cuptoare cu inducție de înaltă frecvență (fig. 5.15.), se utilizează creuzete din grafit sau oxid de thoriu, în atmosferă de argon. Orificiul din partea inferioară a creuzetelor, indiferent de tipul cuptorului, comunică cu lingotiera în care se toarnă șarja, acesta este înfundat cu burete de titan pe durata elaborării. La sfârșitul elaborării, buretele de titan se topește fie prin inducție, fie prin arc electric, funcție de tipul de cuptor.



**Fig. 5.15** Schema cuptorului electric cu inducție sub vid

1-vizor; 2- buncăr de încărcare; 3- împingător; 4- grafit 5- amestecătoare; 6- tub de cuarț; 7 -inductor(țeavă de cupru răcită cu apă); 8- bucsă de grafit; 9- lingotieră de grafit; 10- dispozitiv de ridicat

Pentru majoritatea aliajelor pe bază de titan este necesară o dublă topire, deoarece una singură nu asigură o compoziție omogenă a lingourilor. La prima topire trebuie să se asigure solubilizarea elementelor de aliere și distribuția mai uniformă a lor în baia metalică precum și degazarea acesteia, cu eliminarea impurităților volatile. La a doua topire, se urmărește realizarea densității maxime a aliajului, o suprafață bună a lingoului și diminuarea proceselor de segregare chimică și fizică în structura lingoului.

Încărcătura metalică poate fi constituită din burete de titan de puritate avansată, în proporție corespunzătoare și elementele de aliere necesare pentru marca de aliaj elaborată

Se poate folosi și o încărcătură combinată între elementele metalice pure și deșeuri de titan de compoziție cunoscută și corespunzătoare mărcii de aliaj ce se elaborează.

Pe baza practicii elaborării și degazării sub vid, se impune respectarea următorilor parametrii de lucru:

- sistemul de vidare trebuie să asigure o presiune remanentă în timpul topirii sub arc de peste 10 mm Hg; sub aceasta valoare are loc efectul de descărcare luminiscentă și arcul nu-și mai face efectul de topire;

- productivitatea instalației de vidare trebuie să fie de minimum 50 dm<sup>3</sup>/h;
- evitarea pierderii prin volatilizare a elementelor de aliere cu tensiune mare de vapori la temperatura de elaborare (Al, Mg, etc.).

Descărcarea luminiscentă a arcului poate conduce la declanșarea exploziilor în incinta instalației de elaborare, fenomen ce este favorizat când vidul este avansat (sub 5-6 mm Hg).

Procesul de topire sub arc în vid se conduce pe bază experienței specifice pentru fiecare instalație și cuprinde următoarele faze tehnologice:

- încărcarea în creuzetul din materialul refractar a bucăților cântărite de metale și aliaje supuse topirii;
- pornirea pompei de vidare după etanșarea cuptorului;
- declanșarea arcului electric între electrod și încărcătură când valoarea vidului a atins cca. 100 mm Hg;
- menținerea arcului electric până la topirea întregii încărcături metalice;
- controlul temperaturii băii metalice se poate face cu ajutorul unei sonde--termocuplu care se imersează în baia de metal sau pe bază de experiență practică;
- dacă se elaborează aliajul cu doua topiri, se ia proba din prima topitură (cu ajutorul unei sonde aflată în incinta instalației), se răcește topitura și se elimină zgura formată pe suprafața metalului solidificat în creuzet;
- se determină compoziția chimică a aliajului, se face corecția compoziției chimice prin adăugarea de metale în creuzet;
- se repornește topirea sub arc în vid;
- aliajul elaborat se toarnă sub forma de lingou sau piesă în cochilia aflată în incinta etanșă a instalației, unde atmosfera este controlată în prezența argonului sau sub vid;
- se continuă răcirea semifabricatului turnat în condiții de vidare până ce temperatura coboară sub 200°C.

O instalație modernă pentru elaborarea aliajelor de titan este cuptorul cu plasma cu cristalizator răcit cu apă, care prezintă următoarele avantaje în comparație cu arcul electric sub vidare:

- permite reglarea vitezei de topire;
- se poate topi sub vidare mai înaintat (0,4-0,5 mm Hg) deci aliajul va fi mai pur.

În tabelul 5.6. se prezintă conținutul de gaze și caracteristicile mecanice ale titanului elaborat prin cele doua procedee prezentate.

Utilizarea titanului și aliajelor sale în domeniile tehnologiei protetice se face în stare prelucrată plastic la cald prin laminare și matrițare urmată de tratamente termice corespunzătoare; în consecința lingourile obținute prin procedura prezentată mai sus vor fi supuse operațiilor de deformare plastică la cald.

**Tabelul 5.6** Calități de titan obținute prin topirea sub arc electric în vid și în cuptor cu plasma

Tipul de cuptor	Vid realizat, mmHg	Conținut de gaze %			Caracteristici mecanice în stare deformată			
		O <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	N <sub>2</sub>	RdaN/mm <sup>2</sup>	A%	HB	φ %
cu arc	75	0.1	0.004	0.03	57	23.2	134	63.4
cu arc	75	0.09	0.012	0.02	58.3	27.2	127	61.6
cu plasmă	0.5	0.08	0.006	0.02	47.8	23.8	121	72.4
cu plasmă	0.3	0.07	0.003	0.02	45.8	29	112	70.7

## 5.3 COBALTUL ȘI ALIAJELE SALE

### 5.3.1 Proprietăți generale ale cobaltului

Cobaltul face parte din grupa a VIII a tabelului periodic, alături de Fe și Ni, având deci proprietăți generale apropiate de ale celor două metale.

*Proprietăți fizice ale cobaltului:*

- temperatura de topire: 1495°C;
- masa atomică: 58,94;
- stări alotropice: Co $\beta$  cu structură hexagonal compactă stabilă până la 420°C și Co $\alpha$  cu structură cubică cu fețe centrate stabilă la temperaturi de peste 420°C.

Transformarea  $\beta \rightarrow \alpha$  are loc printr-un mecanism de forfecare structurală, cu o căldură de transformare  $\Delta H=450\text{J/at gram}$  și o variație de volum de 0,36%;

- densitatea cobaltului este funcție de starea alotropica: la 25°C, Co $\beta$  are densitatea 8,85 g/cm<sup>3</sup> și 8,80 g/cm<sup>3</sup> pentru Co $\alpha$ .

*Proprietățile mecanice* sunt funcție de puritatea metalului și de starea structurală în care se află; unele proprietari sunt prezentate în tabelul 5.7.

Modulul Young pentru cobaltul de puritate 99,95% este  $E=13 \times 10^3 \text{ daN/mm}^2$ , aceasta valoare este inferioară față de un metal mai puțin pur, de exemplu pentru puritatea de 99,1,  $E=21 \times 10^3 \text{ kg/mm}^2$ .

**Tabelul 5.7** Caracteristicile mecanice ale cobaltului

Starea metalului	Titlul %	Rezistența la rupere $R_m$ $\text{daN/mm}^2$	Limita de curgere $R_{p0.2}$ $\text{daN/mm}^2$	Rezistența la compresiune $\text{daN/mm}^2$
Topit – turnat	99.9	24.2	14	85.8
Recopt	99.9	26	19.6	84.4
Sinterizat	99.9	70	30.8	-
Deformat plastic și recopt	99.98	96.5	68.3	-

Duritatea cobaltului cu titlul de 99,7%, elaborat în cuptor electric cu arc și recopt, este 155 unități Vickers. Cobaltul este foarte puțin ductil la temperatura ambiantă, mai ales când are un grad de puritate scăzut. La temperaturi ridicate între  $900\text{--}1200^\circ\text{C}$ , cobaltul este deosebit de ductil și poate fi cu ușurință prelucrat prin deformare plastică.

*Proprietățile termodinamice* ale cobaltului se referă la:

- **dilatarea termică**, caracterizată printr-un coeficient de dilatare liniară de  $12,6 \times 10^{-6}/^\circ\text{C}$  pentru o puritate a metalului de 99,88% la  $25^\circ\text{C}$  și prezintă o variație liniară cu temperatura, prezentând anomalii la transformarea alotropică  $\beta \rightarrow \alpha$  ( $420^\circ\text{C}$ ) și la transformarea feromagnetica-paramagnetică ( $1120\text{--}1143^\circ\text{C}$ );
- **capacitatea calorică masică** a cobaltului este  $c_p = 24,9 \text{ J/at.gr.}^\circ\text{K}$ ;
- **conductibilitatea termică** a metalului este de  $0,855 \text{ W/cm}^\circ\text{C}$  la  $100^\circ\text{C}$ ;
- **magnetizarea** cobaltului se caracterizează prin proprietăți feromagnetice la temperatura ambiantă; punctul Curie se situează la  $1121^\circ\text{C}$ .

### 5.3.2 Aliaje de cobalt pentru uz medical

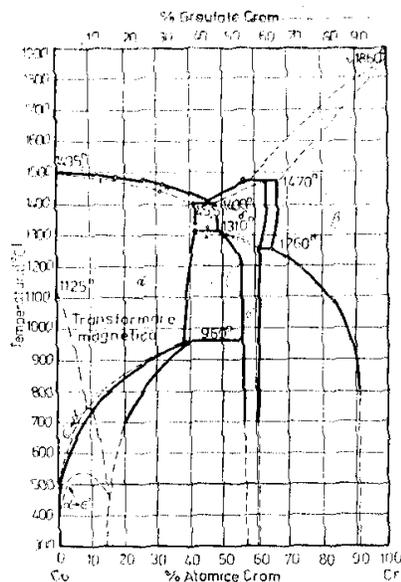
Aliajele cobaltului cu cromul pot fi prelucrate metalurgic, atât prin turnare cât și prin deformare plastică, aspecte tratate la cap 6.

componentele protetice turnate sau matrițate sunt apoi prelucrate prin așchiere, sudare, lipire, tratamente termice secundare. În final sunt șlefuite, sterilizate și conservate conform cerințelor standardelor internaționale (vezi cap. 7 – anexe).

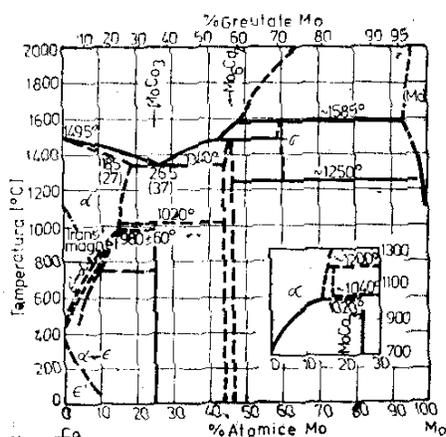
Cobaltul formează cu diverse metale mai multe sisteme de aliaje binare și ternare, dintre care numai acela care prezintă interes pentru domeniul protetic vor fi tratate în continuare.

Sistemul de aliaje cobalt-crom se prezintă în fig. 5.16. Solubilitatea în stare solidă a cromului în cobalt are valoarea de 39% la 1400°C, care se micșorează la 36% la 960°C.

La aceasta temperatură soluția solidă  $\alpha$  (cubică cu fețe centrate) reacționează cu faza  $\delta$ , formându-se o soluție solidă  $\gamma$  care conține 38% crom. Temperatura de transformare  $\beta \rightarrow \alpha$  se mărește la adăugarea cromului. Din diagrama se constată posibilitatea realizării domeniului bifazic de transformare structurală în aliaje la temperatura ambianta, deci durificarea acestor aliaje prin tratamente termice.



**Fig.5.16** Diagrama de echilibru a sistemului cobalt-crom



**Fig.5.17** Diagrama de echilibru a sistemului cobalt-molibden

Prin adăugarea de molibden în aliajele Co-Cr în proporție de câteva procente se influențează favorabil finisarea grăunților în materialul turnat sau forjat.

- **Sistemul de aliaje Cobalt-Molibden** (fig. 5.17), indică formarea compusului intermetalic la  $\text{MoCo}_3$  la 24% Mo care la temperaturi mai mici de  $1020^\circ\text{C}$  se descompune punând în soluție fază  $\epsilon$ , care poate finisa și durifica structura aliajelor din acest domeniu.

Aliajele ternare și cuaternare pe bază de cobalt din sistemele CoCrMo și CoNiCrMo sunt cele mai utilizate în domeniul protezării medicale. Conform ASTM sunt recomandate 4 tipuri de aliaje pe bază de cobalt pentru domenii protetice ale căror compoziție este indicată în tabelul 5.8. În prezent 2 din cele 4 sisteme de aliaje sunt larg utilizate în fabricația de implanturi și anume aliajul în stare turnată CoCrMo și aliajul în stare forjată CoNiCrMo; ultimul este utilizat mai nou în realizarea tije femurale, în proteza articulației de șold.

**Tabelul 5.8** Compoziția chimică a aliajelor pe bază de cobalt utilizate în protezare -conform ASTM

Elemente	Co Cr Mo turnat F76	Co Ni Cr Mo forjat F562	Co Cr W Ni forjat F90	Co Ni Cr Mo W Fe forjat F563
Cr	27-30	19 – 21	19 – 21	18 –22
Mo	5-7	9-10,5	-	3 – 4
Ni	max 2,5	33-37	9-11	15-25
Fe	max 0,75	max 1	max 3	4-6
C	max 0,35	max 0,025	0,05 – 0.15	max 0,05
Si	max 1	max 0,15	max 1	max 0,50
Mn	max 1	max 0,15	max 2	max 1
W	-	-	14 – 16	3-4
P	-	max 0,015	-	-
S	-	max 0,010	-	max 0,010
Ti	-	max 1	-	0,5 – 3,5

### 5.3.2.1 Aliajele Co-Cr-Mo

Producerea componentelor protetice prin turnare este o practică atractivă deoarece se pot obține forme de complexitate ridicată cu operații și costuri minime.

Aliajele Co-Cr-Mo se toarnă în domeniul de temperaturi cuprins între  $1350-1450^\circ\text{C}$ , turnarea se face de regulă prin procedee speciale de formare-turnare, pentru a se obține dimensiuni precise și calitate superioară a suprafeței pieselor turnate.

Au fost făcute numeroase studii pentru a se identifica și îmbunătăți natura fazelor structurale din piesele turnate. Structura fragilă a fazelor de carbură de crom și molibden și a fazelor

intermetalice precum și distribuția lor sunt responsabile de ductilitatea redusă (alungirea 5-8%) a acestor aliaje în stare brut turnată. De asemenea neomogenitatea structurală a pieselor turnate afectează rezistența la coroziune.

Pentru îmbunătățirea tuturor caracteristicilor mecanice și de rezistență la coroziune aceste aliaje, după turnare, se supun la diverse tratamente termice de recoacere și îmbătrânire în scopul creșterii omogenității chimice și structurale.

De asemenea aceste aliaje sunt susceptibile și la alte tratamente ca microalierea în fază de elaborare (aliajul Muller), tratamente termomecanice prin deformare plastică și altele, așa cum sunt prezentate în tabelul 5.9.

**Tabelul 5.9** *Caracteristicile mecanice obținute în aliajele Co-Cr-Mo în urma aplicării unor tratamente termice și termomecanice*

Tratamentul aplicat	Limita de curgere [M P a]	Rezistența la rupere [M P a]	Alungirea [%]
Aliaj turnat netratat	430 – 490	716 – 890	5 – 8
Recoacere la 1230 <sup>0</sup> C timp de o ora, răcit în apa	450 – 490	731 – 889	11 – 17
Recoacere și îmbătrânire la 6500C / 20 ore	444 – 509	747 – 952	10 – 13,5
Turnat și extrudat la 1200 <sup>0</sup> C, recopt la 1100 <sup>0</sup> C / 2 ore	945	731	17
Aliajul Muller turnat, recopt la 8150C / 4 ore + călit la 12250C / 4 ore și răcit în soluție salină	1100	525	24
Turnat și forjat, laminat la cald la 1175 <sup>0</sup> C + laminat la rece (10% reducere secțiune), călit la 1050 <sup>0</sup> C / 40 min. și răcit în aer	1640	690	26

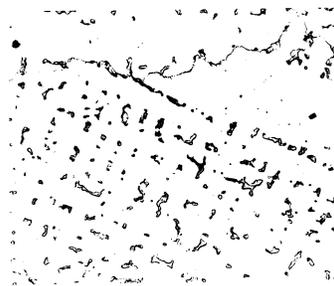
Compoziția eterogenă a structurii turnate (fig. 5.18), afectează toate proprietățile mecanice și rezistență la coroziune, în consecința aliajul după turnare se supune tratamentelor termice. Primul tratament termic consta dintr-o recoacere la 1230<sup>0</sup> timp de o oră urmat de răcirea forțată în aer sau apă. Rezultatul tratamentului constă în omogenizarea parțială a structurii de turnare prin dizolvarea carburilor și a fazelor intermetalice δ în fază γ, a matricei (fig.5.19). Cu acest prim tratament se obține o creștere sensibilă a plasticității aliajului manifestată prin dublarea alungirii (de la 5-8% la 11-17% după recoacere).

Tratamentul de recoacere la temperaturi înalte poate declanșa începutul topirii interdendritice cu apariția fazei lichide de-a lungul limitei dintre grăunți, cu posibilitatea de fragilizare a structurii metalice,

care poate favoriza fisurarea sub sarcină. Prin aplicarea unor tratamente de îmbătrânire a aliajului turnat, după recoacerea la temperaturi înalte, s-a reușit să se obțină o structură mai omogenă în aliaj, cu ameliorarea proprietăților de rezistență și ductilitate.



**Fig.5.18** *Microstructura aliajului Co-Cr-Mo turnat (netratat)*



**Fig.5.19** *Microstructura aliajului Co-Cr-Mo după tratamentul de recoacere la 12300C*

Tratamentul de îmbătrânire are loc la cca. 650<sup>0</sup>C, timp de 20 de ore, când structura C.F.C. stabilă la peste 890<sup>0</sup> C se transforma în structură H.C. cu formare de benzi metastabile, în care precipită carburile complexe de tipul M<sub>23</sub> C<sub>6</sub>.

Îmbunătățiri sensibile ale tuturor caracteristicilor mecanice în aliajele CoCrMo turnate se pot obține (așa cum rezultă din tabelul 10) prin următoarele tratamente:

- **microalierea cu azot** (max. 0,2%) a aliajului, conduce la formarea de carbonitruiri intragranulare și precipitate de fază  $\gamma$  (diagrama Co-Cr). Aceste aliaje studiate de Muller poarta denumirea comercială de ENDOCAST și se caracterizează prin proprietăți de rezistență și tenacitate ridicate (tabelul 5.9). Tratamentul termic al acestor aliaje consta dintr-o îmbătrânire artificială la 815<sup>0</sup> C timp de 4 ore, urmată de o normalizare la 1225<sup>0</sup>C timp de 4 ore, cu răcire rapidă. Recoacerea la temperaturi înalte are scopul de a realiza punerea în soluții a carbonitruirilor formate în structura aliajului;

- **microalierea cu Al, B, Nb, Ta, Ti, Zn** în proporție de max. 0,1 %, conduce de asemenea la creșterea ductilității și rezistenței aliajelor. Și aceste aliaje sunt apoi tratate termic prin recoacere-

îmbătrânire pentru punerea în soluție a carburilor formate prin microaliere cu elemente carburigene;

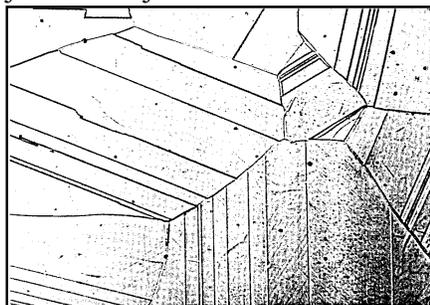
- **deformarea plastică** cald a aliajelor turnate asigură de asemenea înalte proprietăți de rezistență și tenacitate. Forjarea și matrișarea acestor aliaje este posibilă la  $1200^{\circ}\text{C}$  când se produce fragmentarea și distribuția carburilor rezultate la turnare și a rețelelor intermetalice.

Din tabelul 5.9. rezulta creșterea semnificativă a proprietăților de rezistență mecanică și coroziune pentru aliajele Co-Cr-Mo turnate și deformate plastic la cald în comparație cu cele numai turnate. Ca rezultat al operațiilor de deformare plastică se obține o granulație fină, o structură fibroasă și orientată.

Aliajele CoCrMo, prelucrate prin deformarea plastică la cald, trebuie să aibă conținut scăzut de carbon (max.0,05%), care limitează apariția și formarea carburilor fragile în structură metalică; de asemenea conținutul de crom trebuie să fie limitat la 26,5% față de 27-30% în aliajul standardizat turnat.

#### 5.3.2.2 Aliajele din sistemul Co-Ni-Cr-Mo (MP35N)

Aliajele sunt utilizate în stare forjată la cald la temperatura de cca.  $1120^{\circ}\text{C}$ . Prelucrarea prin deformarea plastică, a lingourilor turnate, sub temperatura de  $870^{\circ}\text{C}$  nu este recomandată deoarece la temperaturi mai joase se pot produce fisuri în material. După forjarea la cald, deci după ce structura brută de turnare a fost schimbată, aliajul poate fi prelucrat suplimentar atât la cald cât și la temperaturi foarte joase, de fapt rezistența mecanică ridicată se obține prin prelucrarea la temperaturi joase. Aliajele din acest sistem au structura C.F.C. la temperaturi



**Fig.5.20** Microstructura aliajului Co-Ni-Cr-Mo obținută după deformarea plastică (x 650)

ridicate, prin răcirea încetă la temperatura camerei, structura de echilibru sub  $425^{\circ}\text{C}$  este hexagonal compactă. Natura lentă a transformării C.F.C. în H.C. împiedică formarea completă a structurii H.C. Prelucrarea prin deformarea plastică la temperatură sub  $425^{\circ}\text{C}$  determină transformarea limitată a structurii H.C., formându-se benzi de structură H.C. în matricea

metastabilă a fazei C.F.C. (fig. 5.20). Aceasta structură multifazică este caracterizată prin rezistență și ductilitate ridicate, proprietăți finale determinate de temperatura de prelucrare și gradul de deformare; se constată benzi de structuri H.C. în matricea C.F.C.

În tabelul 5.10 se indică efectele temperaturii de prelucrare prin deformare plastică asupra proprietăților mecanice. Rezistențe suplimentare ale aliajului se obțin prin tratamente de îmbătrânire între 540-590<sup>0</sup>C (prin existența celor doua faze H.C. și C.F.C.) timp de 4 ore urmate de răcirea în aer. Transformările structurale la temperatură ridicată stabilizează structura C.F.C. prin tratamente de recoacere la peste 650<sup>0</sup>C.

**Tabelul 5.10** *Proprietățile mecanice ale aliajelor din sistemul Co Ni Cr Mo forjate*

Tratamentul	Limita de curgere [M P a]	Tensiunea de rupere [M P a]	Alungirea [%]
Recopt la 1050 <sup>0</sup> C	300	800	40
Forjat la temperaturi joase de 650 <sup>0</sup> C cu reducerea secțiunii cu 50%	650	1000	20
Forjat la temperaturi joase ca mai sus și îmbătrânit	2000	2068	10
Forjare la cald peste 650 <sup>0</sup> C	-	1300	-

Pe durata tratamentului de îmbătrânire rămân zonele de structură H.C. care fixează proprietățile de compus intermetalic Co<sub>3</sub>Mo. Acest tratament de îmbătrânire conduce la creșterea suplimentară a rezistenței și la scăderea ductilității (tabelul 5.10.). Asigurarea proprietăților mecanice prin tratamentele aplicate pentru diverse produse se poate realiza prin:

- recoacerea de recristalizare la 1050<sup>0</sup>C timp de o oră, când se obține o scădere a limitei de curgere la cca. 400 MPa, în schimb rezulta o înalta ductilitate a materialului prin creșterea alungirii cu 70%;
- forjare la temperaturi de peste 650<sup>0</sup> C în domeniul structurii C.F.C., dar sub temperaturi de recristalizare (950<sup>0</sup>C), duritatea aliajului depinde de temperatura de forjare și de coroaia realizat;
- forjare la rece sub temperatura de 650<sup>0</sup>C, domeniu în care formarea structurii hexagonal compacte și ecruisarea materialului influențează puternic rezistența mecanică;

- forjarea la rece, urmată de tratamentul de îmbătrânire, când se obțin rezistențe ridicate nominalizate prin limita de rupere ~2550 MPa, limita de curgere este ~ 2400 MPa dar alungirea de numai 4%.

### **5.3.3 Principii de elaborare, turnare și prelucrare a aliajelor pe bază de cobalt**

Aliajele cobaltului cu cromul pot fi prelucrate metalurgic atât prin turnare cât și prin deformare plastică, unele aspecte tehnologice sunt tratate la capitolul 6. Componentele protetice turnate sau matrițate sunt apoi prelucrate prin așchiere, sudare, lipire și tratamente termice secundare. În final componentele obținute sunt șlefuite, sterilizate și conservate conform cerințelor standardelor internaționale (vezi cap. 7 – anexe).

## **5.4 METALE ȘI ALIAJE NOBILE**

### **5.4.1 Caracterizare generală**

Metale nobile sunt considerate a fi aurul, platina, paladiul, iridiul, rhodiul, osmiul și rhuteniul. Denumirea de metale nobile este caracterizată de faptul că au rezistență la coroziune foarte bună și își mențin culoarea metalică strălucitoare în timp.

Argintul nu face parte din categoria metalelor nobile, în schimb este inclus în grupa metalelor prețioase, fiind utilizat cu succes în producerea lipiturilor și aliajelor nobile.

Metalele și aliajele nobile sunt utilizate cu succes în producerea electrozilor, implantelor, acoperiri superficiale și lucrări dentare restaurative.

### **5.4.2 Aurul și aliajele sale**

Aurul pur este un metal moale maleabil și ductil, care are o culoare galben-intens și un luciu metalic puternic. În stare pură aurul

este cel mai ductil și maleabil metal; el poate fi laminat în foițe subțiri cu grosimea de 0,6 microni.

- *Proprietățile fizico-mecanice ale aurului:*

- sistemul de cristalizare: CFC
- densitatea:  $18,269 \text{ kg/cm}^3$
- căldura specifică:  $c_p = 23,69 + 12,23 \cdot 10^{-4} T \text{ Kcal/at grad}$
- coeficientul de dilatare termică:  $\alpha = 45 \cdot 10^{-6} / \text{K}$
- temperatura de topire:  $1063,9^\circ\text{C}$
- temperatura de fierbere:  $2710^\circ\text{C}$
- tensiunea superficială la temperatura de topire este  $1128 \text{ dyne/cm}$
- rezistivitatea electrică este redusă:  $\rho = 2,19 \mu\Omega\text{cm}$

- *Proprietăți chimice și electrochimice*

Aurul, practic nu se oxidează în atmosferă de oxigen, halogeni uscați, fosfor și sulf. De asemenea nu se dizolvă în soluții de acizi diluate sau concentrate ( $\text{HCl}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ). Se poate dizolva într-un amestec de acid azotic și clorhidric (apă regală), când formează  $\text{AuCl}_3$ .

Aurul poate fi purificat prin rafinare, până la un grad foarte înalt de purificare (99,9999% Au). Purity aurului comercial se exprimă în carate (k) sau în „finețe”, așa cum se prezintă în tabelul 5.11.

**Tabelul 5.11** *Compoziții de aur exprimate în carate, procente și finețe*

Caratajul [k]	Cantitatea de aur conținută [x/24]	Greutatea procentuală a aurului [%]	Finețe	
			Părți/1000	Fracții
24	24/24	100,0	1000,00	1,000
22	22/24	91,7	916,66	0,916
20	20/24	83,3	833,33	0,833
18	18/24	75,0	750,00	0,750
16	16/24	66,7	666,66	0,666
14	14/24	58,3	583,33	0,583

Aurul metalic de puritate comercială ridicată are slabe proprietăți mecanice, motiv pentru care în majoritatea aplicațiilor tehnice și medicale se utilizează aliaje pe bază de aur. În tabelul 5.12 se prezintă unele proprietăți fizice și mecanice ale aurului turnat ca metal pur și aliat, precum și ale aurului prelucrat în foițe micronice.

**Tabelul 5.12** Unele proprietăți fizico-metalice ale aurului sub diverse forme de prelucrare

Starea fizică	Densitate [g/cm <sup>3</sup> ]	Duritate HV [kg/mm <sup>2</sup> ]	Rezistența la tracțiune [MPa]	Alungirea [%]
Aur turnat de 24 K	19,3	28	105	30
Aur turnat de 22 K	-	60	240	22
Aur pentru monede	-	85(HB)	395	30
Aliaj reprezentativ de aur turnat (cu 75% Au)	15,6	135	425	30
Foiță de aur produsă prin deformare plastică	19,1	60	250	13

Literatura de specialitate precizează de altfel care sunt cerințele unor aliaje metalice pentru a fi utilizate în domeniul medical, așa cum se menționează mai jos:

- interval de topire redus, manifestat prin gruparea curbelor solidus-lichidus pe diagrama de echilibru;
- rezistența mecanică, duritate și alungire corespunzătoare ca valori;
- rezistența la coroziunea chimică și electrochimică în mediul fiziologic în care lucrează.

În scopul asigurării cerințelor menționate mai sus, aliajele binare cu aur au fost modificate structural, prin adăugarea de noi elemente metalice care să le îmbunătățească proprietățile rezultând astfel aliaje complexe, așa cum sunt prezente în tabelul 5.13.

**Tabelul 5.13** Compoziția chimică tipică pentru aliajele nobile și seminobile, în procente de greutate

Aliajul	Au	Ag	Cu	Pd	Pt	Sn	Alte metale
<b>NOBIL</b>							
AuAgPt	78,1	11,5	-	-	9,9	-	-
Au-CuAgPd-I	76,0	10,0	10,5	2,4	0,1	1,0	-
Au-CuAgPd-II	56,0	25,0	11,8	5,0	0,4	1,7	-
<b>SEMINOBIL</b>							
AuCuAgPd – III	40,0	47,0	7,5	4,0	-	1,5	-
AuAgPdIn	20,0	38,7	-	21,0	-	3,8	In = 16,5
PdCuGa	1,0	-	15,8	75,1	-	-	Ga = 10,1
AgPd	-	69,0	-	25,0	-	3,3	In = 2,3

Aliajele dentare pe bază de aur constituie o categorie distinctă fiind utilizate în restaurări dentare. Compoziția chimică în procente de greutate pentru asemenea aliaje prezentată în tabelul 5.14.

**Tabelul 5.14** *Aliaje dentare pe bază de aur*

Aliajul	Denumirea	Compoziția chimică (%)		Duritatea HB	
		Au + Pt	Ag + alte metale	Stare moale	Stare dură
Aur colorat	18k	75	75	156	223
Aur alb	Palliag	30	70	118	225
Aur turnat	Moale	86-89	Rest	40	-
	½ tare	79-83		85	-
	Dur	78-81		115	-
	Foarte dur	75-79		145	222
Aur pentru lucrări speciale	Degular	75	25	172	270
	Permador	100	-	140	240
	Degudent	97	3	155	180
	Duallor k	62	33	84	-
	Duallor g	63	37	130	240
Aur pentru lipit	Degular I	72	28	-	-
	Degular II	67	33	-	-

### 5.4.3 Platina și metale platinice

Platina este un metal alb-albăstrui, având punctul de topire de 1772°C și densitatea 21,45 g/cm<sup>3</sup>. este un metal cu o anumită duritate, ductil, și maleabil, și poate fi tras în folii sau în fire.

Platina este un element de aliere esențial pentru aliajele cu aur, căruia îi îmbunătățește duritatea și elasticitatea, adăugându-se în aceste aliaje până la 10%.

Din grupa elementelor platinice mai fac parte: paladiul-Pd, iridiul – Ir, rutheniul- Ru, și rhodiul – Rh; aceste metale sunt utilizate ca elemente de aliere în aliajele nobile și seminobile.

Metalele platinice se caracterizează prin rezistența ridicată la coroziune și activitate catalitică, proprietăți mecanice ridicate și rezistența excelentă la uzură, proprietate pentru care sunt recomandate ca aliaje stomatologice.

Se disting următoarele calități de platină:

- platina tehnic pură cu titlul 99,5% având ca principale impurități metale platinice, Au și Ag;
- platina chimic pură cu titlul 99,9%, care conține 500 p.p.m. elemente platinice (Pd, Ir, Rh) și 500 p.p.m. Au, Ag și alte metale;
- platina fizic pură cu titlul 99,99% având ca impurități numai metale platinice.

Principalele aliaje cu elemente platinice sunt cele utilizate în domeniul dentar, în aliaje cu aur, argint, cupru, așa cum sunt prezentate în tabelul

#### 5.4.4 Argintul și aliajele sale

Argintul face parte din grupa metalelor prețioase și constituie un important metal de aliere cu aurul și paladiul.

Argintul ca metal pur nu este utilizat în domenii medicale și stomatologice (în special) datorită formării sulfurii de argint ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ) de culoare neagră, care se depune pe suprafața metalului aflat în medii biologice.

Argintul metallic este situat în grupa I a tabelului lui Mendeleev, alături de aur și cupru, și are următoarele caracteristici fizico-mecanice: masa atomică 107,88, densitatea la  $20^\circ\text{C}$  este  $10,5 \text{ g/cm}^3$  (la  $1000^\circ\text{C}$  densitatea este de  $9,3\dots 9,6 \text{ g/cm}^3$ ); temperatura de topire  $960,5^\circ\text{C}$ ; temperatura de fierbere  $2195^\circ\text{C}$ ; căldura latentă de topire  $105,7 \text{ KJ/Kg}$ ; conductibilitatea termică  $418,5 \text{ W/}^\circ\text{Cm}$ , coeficientul de dilatare liniară  $2,06 \times 10^{-5}/^\circ\text{C}$  la  $20^\circ\text{C}$ ; rezistivitatea electrică  $1,59 \times 10^{-6} \Omega \text{ cm}$ , rezistența la rupere la tracțiune  $\delta_r$  de  $13,8\dots 14,4 \text{ daN/mm}^2$ . Modulul de elasticitate  $E=8160 \text{ daN/mm}^2$ , alungirea relativă  $A=48\dots 50\%$ ; duritatea Brinell  $\text{HB}=25 \text{ daN/mm}^2$ .

În stare lichidă, argintul dizolva o cantitate mare de oxigen, formând oxidul  $\text{Ag}_2\text{O}$  care cristalizează în rețeaua cubica, având densitatea  $7,14 \text{ g/cm}^3$ .

Argintul rafinat sub forma de lingouri și granule de puritate ridicată are compoziția chimică prezentată în tabelul 5.15. Datorită durtății sale reduse și a faptului că este atacat de saliva din cavitatea bucală și de elementele serului fiziologic (hidrogen sulfurat), nu se utilizează în stare pură în protezare.

**Tabelul 5.15.** *Puritatea și domeniile de utilizare ale argintului rafinat*

Marca	Sortimentul și domeniul de utilizare	Conținutul, în % argint și impurități
S.A.-1	lingouri 5..8kg și granule 1..20mm pentru utilizări medicinale	99,9 $\Sigma$ Cu, Bi, Pb, Fe, Te= 0,01
S.A.-2	lingouri de 28-30 kg și granule 1..20 mm pentru aliaje de mare puritate	99,980 $\Sigma$ Pt, Pd = 0,002 $\Sigma$ Cu, Bi, Fe, Pb, Te = 0,017

*Aliajele de argint* Aceste aliaje se clasifică după domeniile de utilizare în următoarele categorii: aliaje pentru contacte electrice, aliaje de lipit, aliaje pentru bijuterii, aliaje dentare și aliaje pentru monede.

Aliajele pentru contactele electrice se caracterizează prin conductibilitate electrică ridicată, rezistență bună la coroziune, duritate mare și plasticitate redusă. Principalele aliaje pentru contacte electrice fac parte din sistemele Ag-Cu, Ag-Ni și Ag-Pd.

Compoziția chimică și unele proprietăți ale acestor aliaje sunt prezentate în tabelul 5.16.

**Tabelul 5.16** *Compoziția chimică și câteva caracteristici ale aliajelor de argint pentru contacte electrice*

Marca	Compoziția % rest Ag	Densitatea g/cm <sup>3</sup>	Punct de topire °C	Electro-conductibilitatea la 200C m/Ωmm <sup>2</sup>
Ag Cu <sub>3</sub>	Cu <sub>3</sub>	10,4	900	54
AgCu <sub>5</sub>	Cu <sub>5</sub>	10,4	865	51
AgCu <sub>10</sub>	Cu <sub>10</sub>	10,3	779	50
AgNi <sub>0,15</sub>	Cu <sub>20</sub>	10,2	779	49
AgPd	Ni <sub>0,15</sub>	10,5	960	58
AgPd <sub>30</sub>	Pd <sub>18..40</sub>	-	-	5
AgCu <sub>20</sub>	Pd <sub>30</sub>	10,9	1160	6,5

Aliajele pentru lipit fac parte din sistemele: Ag-Cu, Ag-Mn, Ag-Cu-Zn, aliaje Ag-Cu-Sn, etc., câteva compoziții de aliaje sunt prezentate în tabelul 5.17.

**Tabelul 5.17** Compoziția unor aliaje de lipit pe bază de argint

Denumirea aliajului	Compoziția chimică în %
SILVALOY 100	92,5 Ag; 7,3 Cu; 0,2 Li
105	45 Ag; 30 Cu; 12 Zn; 13 Mn
254	60 Ag; 30 Cu; 10 Sn

*Aliajele dentare* sunt utilizate pentru lucrari dentare sub forma de amalgam (cu mercur) sau pentru proteze dentare. Compoziția chimică și unele domenii de utilizare sunt indicate în tabelul 5.18..

**Tabelul 5.18** Compoziția și utilizările aliajelor dentare pe bază de argint

Compoziția procentuală						Caracteristici și utilizări
Ag	Au	Sn	Pd	Cu	Alte elem.	
60	-	Rest	-	-	Mn 2-15	Amalgam dentar
62-73	-	Rest	-	-	-	Idem
69,5	Rest	26,9	-	-	-	Idem
Rest	8-10	26	-	-	-	Idem
15-45	0-45	0-6	25-60	0-2	Fe 0-2 Ir 0-0,5 Re 0-1 In 0,1-4 Zn 0-1	Tratament termic prin călire la 9500C 15 minute răcire în apa și îmbătrânite la 350 - 4000C Pentru proteze dentare
18-25	38-42	-	29-35	-	-	HB = 143-286
24-45	-	-	-	28-42	-	-
51,5	-	29-34	-	19	-	Amalgam dentar cu 44% Hg
65-75	-	29,5	-	0-5	-	Amalgam dentar cu 50% Hg

#### 5.4.5 Aliaje nobile pentru turnare

Standardizarea americană pentru aliaje stomatologice – ADA – împarte aliajele dentare în trei clase:

- aliaje nobile (high – noble), cu un conținut de metale nobile  $\geq 60\%$  (procente gravimetrice);
- aliaje seminobile (noble), cu un conținut de metal nobil cuprins între 25 – 50%;

- aliaje nenobile (predominantly base metal) cu un conținut de metale nobile < 25%.

Compoziția aliajului determină culoarea astfel: dacă paladiul este mai mare de 10%, culoarea va fi gri-metalic ca în cazul aliajelor PdCuGa și AgPd. În rest aliajele au culoarea galbenă cu diverse nuanțe.

Proprietățile fizico-mecanice ale aliajelor nobile pentru turnare sunt prezentate în tabelul 5.19.

**Tabelul 5.19** *Proprietățile fizice și mecanice ale aliajelor nobile*

Aliajul	T <sub>solidus</sub> [°C]	T <sub>lichidus</sub> [°C]	Culoare	Densitate [g/cm <sup>3</sup> ]	Limita curgere moale/dur [MPa]	Alungirea moale/dur [%]	Duritatea Vickers moale/dur [kgf/μm <sup>2</sup> ]
<b>NOBIL</b>							
AuAgPt	1045	1140	Galben	18,4	420/470	15/9	175/195
AuCuAgPd-I	910	965	Galben	15,6	270/400	30/12	135/195
AuCuAgPd-II	870	920	Galben	13,8	350/600	30/10	175/260
<b>SEMINOBIL</b>							
AuCuAgPd-III	865	925	Galben	12,4	325/520	27,5/10	125/215
AuAgPdIn	875	1035	Galben- strălucitor	11,4	300/370	12/8	135/190
PdCuGa	1100	1190	Alb	10,6	1145	8	425
AgPd	1020	1100	Alb	10,6	260/320	10/8	140/155

#### 5.4.6 Aliaje nobile maleabile prelucrate prin deformare plastică

Această grupă de aliaje se găsește în comerț sub formă de semifabricate laminate sau trase în sârmă, bandă, etc. Aliajele deformabile sunt utilizate în protezarea dentară prin lipire pe o lucrare preexistentă, sau pot fi înglobate într-un aliaj turnat. Structura aliajelor prelucrate prin deformare plastică este superioară aliajelor turnate, prin finețea și orientarea cristalelor și prin fibrajul rezultat în urma deformării plastice. Compoziția chimică pentru aliajele nobile (maleabile) este prezentată în tabelul 5.20. conform specificației ADA.

**Tabelul 5.20** Compoziția chimică a aliajelor dentare metalice în procente de greutate

Aliajul	Au	Ag	Cu	Pd	Pt	Alte elemente
PtAuPd	27	-	-	27	45	-
AuPtPd	60	-	-	15	24	1,0% Ir
AuPtCuAg	60	8,5	10	5,5	16	-
AuPtAgCu	63	14	9	-	14	-
AuAgCuPd	63	18,5	12	5	-	1,5% Zn
*PdAgCu	-	39	16	43	1	-

\* Nu este un aliaj nobil, dar este utilizat în lucrări dentare alături de cele nobile

Proprietățile aliajelor deformabile se referă la culoare, curba solidus, limită de curgere, alungirea, etc. punctele de pe curba solidus trebuie să aibă valori ridicate pentru a nu se topi în procesul de lipire a sârmelor sau a ceramicii, precum și pentru a-și menține structura cristalină. Culoarea metalică albă este dată de conținutul de platină și paladiu pentru aliajele cu cupru scăzut, și galbenă pentru cele cu cupru ridicat. În tabelul 5.21. sunt prezentate principalele proprietăți ale aliajelor dentare maleabile.

**Tabelul 5.21** Unele proprietăți fizico-mecanice ale aliajelor dentare maleabile

Aliajul	Temp solidus [°C]	Culoare	Limita curgere moale/dur [MPa]	Alungirea moale/dur [%]	Duritatea Vickers moale/dur [kgf/μm <sup>2</sup> ]
PtAuPd	1500	Gri-metalic	750	14	270
AuPtPd	1400	Gri-metalic	450	20	180
AuPtCuAg	1045	Gri-metalic	400	35	190
AuPtAgCu	935	Galben	450/700	30/10	190/285
AuAgCuPd	875	Galben	400/750	35/8	170/260
PdAgCu	1060	Gri-metalic	515/810	20/12	210/300

#### 5.4.7 Aliaje de lipit pentru lucrări dentare nobile

Unele lucrări dentare se realizează prin două sau mai multe componente, care sunt solidarizate prin lipire, cu utilizarea unor aliaje de lipit. Dacă asamblarea se poate realiza până la temperatura de 425°C, procesul se numește lipire moale sau lipire. Dacă sunt necesare temperaturi mai mari de 425 °C operația se numește lipire tare sau brazare.

În lucrări stomatologice sunt utilizate două clase de aliaje de lipit: aliaje din aur pentru lipirea coroanelor și punților dentare, și aliaje din argint utilizate pentru aplicații ortodontice. În tabelul 5.22. sunt prezentate compozițiile tipice și temperatura de fuziune pentru aliaje de lipit cu aur.

**Tabelul 5.22** *Compoziția chimică și temperatura de fuziune pentru aliajele de lipit din aur*

Aliajul	Compoziția chimică în % greutate					Temp de fuziune [°C]
	Au	Ag	Cu	Sn	Zn	
Aliaj 1	80,9	8,1	6,8	2,0	2,1	868
Aliaj 2	80,0	3-8	8-12	2-3	2-4	746-861
Aliaj 3	72,9	12,1	10,0	2,0	2,3	835
Aliaj 4	65,0	16,3	13,1	1,7	3,9	799
Aliaj 5	60,0	12-32	12-22	2-3	2-4	724-835
Aliaj 6	45,0	30-35	15-20	2-3	2-4	691-816

Operația de lipire se poate realiza prin metode manuale, cu flacără sau cuptor, ori utilizând aparatură modernă cu raze infraroșii emise de o lampă cu incandescență, cu filament de wolfram, cu putere de 1000 wați.

#### **5.4.8 Elaborarea, turnarea și prelucrarea metalelor și aliajelor nobile**

Datorită rezistenței ridicate la oxidare metalele nobile se pot elabora și turna cu pierderi mai reduse decât alte metale. Pierderile de metale nobile la elaborare și turnare pot fi sub forma de:

- pierderi cu zgură, fondați, fluxuri de protecție, căptușeală cuptorului;
- pierderi prin volatilizare;

Pierderile de metale depind de următorii factori:

- afinitatea metalelor față de oxigen;
- densitatea metalelor și aliajelor (cu cât densitatea este mai mică cu atât gradul de oxidare și volatilizare este mai ridicat);
- raportul dintre temperatura de încălzire la topire și turnare și temperatura de fierbere;
- durata topirii și turnării (cu cât aceasta este mai mare cu atât se măresc pierderile prin oxidare și volatilizare).

##### *5.4.8.1 Tehnologii și instalații pentru elaborarea și turnarea metalelor și aliajelor prețioase*

Pentru elaborarea acestor sisteme metalice se recomandă utilizarea cuptoarelor electrice cu inducție în creuzet deschis sau sub vid. Cuptoarele deschise se folosesc în special pentru elaborarea unor cantități mici de metale și aliaje pe bază de argint și aur. Cuptoarele cu vid se utilizează mai ales pentru elaborarea platinei și aliajelor platinice.

Avantajele elaborării în cuptoare sub vid constau în obținerea materialului metalic cu densitatea mai mare, cu conținut redus de oxigen și alte gaze, se micșorează pierderile de metale în zgură, se obțin aliaje cu o compoziție chimică precisă și cu proprietăți fizice și mecanice îmbunătățite. Cuptoarele se construiesc la capacități mici până la 5 kg; cu presiuni remanente sub vid de 1 mmHg. Se recomandă în cazul acestor cuptoare ca atât elaborarea cât și turnarea metalului (aliajului) să se facă sub vid.

La elaborarea metalelor și aliajelor prețioase este necesar să se țină seama de gradul de volatilizare care poate conduce la pierderi importante de metal. Metalele prețioase se volatilizează la temperaturi sub cea de fierbere iar uneori sub temperatura de topire. Argintul de exemplu având temperatura de topire  $960,5^{\circ}\text{C}$  și de fierbere  $2195^{\circ}\text{C}$ , începe să se volatilizeze în vid încă de la temperatura de  $850^{\circ}\text{C}$ . La ridicarea temperaturii peste  $1055^{\circ}\text{C}$  pierderile de argint cresc brusc prin volatilizare. În lipsa protecției metalului lichid, pierderile de metal se datorează formării oxizilor la temperaturi ridicate (mai ales în cazul argintului).

Metalele și aliajele nobile în stare lichidă au tendința de dizolvare a gazelor. De exemplu aurul lichid poate dizolva până la 7,8 părți aer la 1000 părți metal. De asemenea un volum de aur lichid poate dizolva 37...46 volume de hidrogen atomic și 33...46 volume de oxigen.

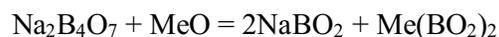
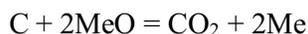
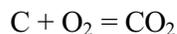
Din considerentele tehnice prezentate mai sus, metalele și aliajele nobile se elaborează în condiții de protecție a topiturii contra oxidării și dizolvării gazelor prin utilizarea mediilor și fluxurilor de protecție.

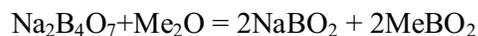
Ca medii de protecție pot fi utilizate: vidul, argonul, heliul și azotul. Ca fluxuri de protecție (care sunt mai ieftine și ușor de procurat și utilizat) se folosesc:

- cărbunele de lemn (mangalul) care este un bun izolator și reducător față de oxigen, el se utilizează în stare combinată de culoare roșie, în bucăți de 10-20 mm;

- boraxul  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$  în stare uscată cu eliminarea apei de constituție (5 molecule de apă) la  $450^{\circ}\text{C}$ . Cantitatea de borax utilizată reprezintă 1% din masa încărcăturii, cu un strat de protecție de 10-15 mm.

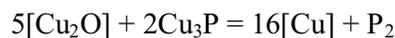
- amestec de borax și mangal în proporție de 1:1, când are loc dezoxidarea topiturii și zgurificarea oxizilor formați conform reacțiilor:





- amestec de carbonat de sodiu și borax în proporție de 1:1,4 în stare calcinată.

Dezoxidarea aliajelor nobile se realizează prin precipitare cu fosfor, litiu, zinc, cadmiu, etc. Cuprul fosforos este cel mai utilizat dezoxidant pentru aliajele de metale nobile. Acest dezoxidant se poate utiliza numai în cazul aliajelor care conțin cupru în compoziția lor conform reacțiilor:



Cuprul fosforos se introduce în topitură în stare uscată în bucăți, în porții: 75% la topire și 25% înainte de turnare.

Cea mai mare parte a producției de metale și aliaje nobile se toarnă în lingouri în vederea deformării plastice. Sub forma turnată sunt utilizate aliaje din aur și argint pentru bijuterii și proteze dentare.

Turnarea protezelor dentare se efectuează în forme uscate și calcinate la 400-700°C din amestecuri de gips + cuarț sau gips + cristobalit.

#### *5.4.8.2 Tratamente termice aplicate metalelor și aliajelor nobile*

Argintul, aurul și aliajele lor de tip soluție solidă sunt caracterizate prin bune proprietăți de deformare plastice la cald și la rece, tratamentul termic care se aplică este de recoacere, de recristalizare, pentru obținerea maleabilității maxime.

Aliajele aurului sunt susceptibile la durificarea structurală prin tratamente de călire-revenire. Aliajele dentare Au-Ag-Cu-Pd-Pt se călesc la 700-800°C apoi se supun îmbătrânirii la 250-450°C, timp de 30 minute, când se obține o creștere a proprietăților de rezistență cu 30-50% față de starea turnată recoaptă. Platina și aliajele sale cu structuri de soluții solide continue izomorfe, se pot deforma plastic atât la rece cât și la cald. Tratamentul termic cel mai des folosit fiind recoacerea de

recristalizare când nu se îmbunătățesc caracteristicile mecanice, dar se îmbunătățește sensibil rezistența la coroziune.

## **5.5 TEHNOLOGII DE OBTINERE A MATERIALELOR ȘI STRATURILOR METALICE POROASE**

### **5.5.1 Generalități**

Biomaterialele metalice poroase sunt utilizate în protezare ca straturi superficiale ce se depun pe suprafețe metalice rigide în scopul facilitării ancorării și dezvoltării țesutului viu pe suprafața implantului. Metalele poroase se obțin din pulberi metalice, prin **sinterizare**, sub formă de straturi sau piese.

În esență, procedeul tehnologic consta în a supune pulberea metalică influenței presiunii și temperaturii ceea ce conduce la obținerea unor compoziții structurale cu proprietăți ce nu pot fi obținute prin metodele convenționale de topire și turnare.

Pentru obținerea produselor sau straturilor poroase se fac amestecuri omogene din pulberi care sunt apoi compactate prin presare într-o matriță și legate fizic prin operația numită sinterizare, tratament ce are loc la o temperatură mai scăzută decât temperatura de topire a componentului principal. În cursul sinterizării particulele metalice se sudează superficial, porozitatea se reduce semnificativ, realizându-se creșterea proprietăților de rezistență. Sinterizarea este apoi urmată de operații finale ca: tratamente termice sau termodinamice, prelucrări mecanice, impregnare, etc..

În ultimii ani s-au cercetat și elaborat tehnologii de realizare a suprafețelor poroase pe bază de fibre metalice, care sunt aplicate pe suprafețe metalice suport.

Operațiile tehnologice principale de realizare a metalelor și straturilor metalice poroase sunt:

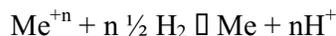
- obținerea pulberii sau fibrelor metalice;

- prelucrarea pulberii sau fibrelor compozite prin dozare, comprimare la rece și sinterizare la cald;
- operații finale ca: tratamente termice, prelucrări metalice, tratamente superficiale (impregnare) și finisare, etc.

### 5.5.2 Obținerea și caracteristicile pulberilor și fibrelor metalice

Pulberile metalice se obțin prin diverse procedee speciale printre care se menționează:

- **Procedee chimice** ca de exemplu precipitarea din soluții apoase pentru obținerea pulberii de Cu, Ni, Ag, Sn, folosind ca reducător hidrogen sau un metal reactiv (Al, Zn) conform reacției:



Pulberile obținute prin metode chimice sunt foarte fine, moi și cu tendința de aglomerare.

- **Procedee fizico-chimice** ca electroliză soluțiilor apoase, a sărurilor topite, reducerea cu hidrogen la temperaturi înalte a oxizilor sau oxalaților pentru obținerea pulberii de Fe, Ni, Co, Cu, cu descompunerea carbonililor metalici și condensarea vaporilor metalici rezultați, conform reacțiilor:



Pulberile obținute prin aceste procedee sunt foarte pure, cu finețe reglabilă, de obicei foarte fine (0,1-10μm) și cu aptitudine bună de presare.

- **Procedee fizico- mecanice** dintre care metoda cea mai des utilizată pentru obținerea pulberilor metalice este tehnica atomizării sau pulverizării.

Prin aceasta metodă un jet de metal lichid ieșit dintr-o duză fină este divizat în picături fine care apoi se solidifică rapid sub acțiunea unui curent de gaz, aer comprimat sau abur. Pulberile obținute prin aceasta metodă au forma apropiată de cea sferică, granulația fiind de ordinul zecilor de microni și suprafețe puțin oxidate superficial.

Proprietățile produselor obținute prin metalurgia pulberilor sunt determinate de caracteristicile dimensionale și de forma particulelor de pulbere. Aceste caracteristici determină suprafața specifică și reactivitatea fizico-chimică mărită a materialului pulverulent. Caracteristicile unor pulberi metalice sunt prezentate în tabelul 5.23:

**Tabelul 5.23** *Caracteristicile și metodele de obținere ale pulberilor metalice*

<b>Natura pulberii</b>	<b>U.M</b>	<b>Aluminiu</b>	<b>Argint</b>	<b>Cobalt</b>	<b>Oțel inox</b>
<b>Compoziție chimică</b>	%	95-99	99,7-99,9	99,9	18/8
<b>Materie primă</b>	–	Al. lichid	soluții săruri, argint lichid	oxid sau oxalat	oțel lichid
<b>Metode de obținere</b>	–	pulverizare	electroliză, precipitare	reducere	pulverizare
<b>Forma geometrică a particulei</b>	–	rotunjită	dendritică neregulată	granulară poroasă	sferoidala
<b>Densitate aparentă</b>	$\frac{g}{cm^3}$	0,8-1,1	1,2-1,5	1,7	4,3-4,5
<b>Dimensiune medie</b>	$\mu m$	< 300	< 100	150-450	< 200

Fibrele metalice pentru realizarea compozitului suport metalic-fibros, se obțin direct din metale și aliaje ca oțeluri inoxidabile, nichel, cobalt, titan, metale prețioase, etc. Fibrele metalice păstrează proprietățile metalelor și aliajelor din care provin cu eventuale modificări determinate de procesele de prelucrare. Ele se prezintă sub

forma de fibre tăiate, fibre continui și țesături. Se menționează câteva tehnologii de obținere a fibrelor metalice care constau în:

- tehnologii de tragere din bare metalice pe principiul trefilării sârmei;
- tehnologii de filare din topituri metalice;
- tehnologii de solidificare din stare lichidă a unui jet de metal sau solidificarea unidirecțională.

Proprietățile mecanice ale unor fibre metalice utilizate pentru obținerea de straturi superficiale poroase sunt indicate în tabelul 5.24

**Tabelul 5.24** *Proprietățile unor fibre metalice*

Natura materialului fibrei	Limita de rupere la tracțiune, $\sigma_r$ , daN/mm <sup>2</sup>	Modulul de elasticitate E, daN/mm <sup>2</sup>	Greutatea specifică $\rho$ , g/mm <sup>3</sup>	Rezistența mecanică specifică, $\sigma_{/s}$ , daN/mm <sup>2</sup>
Oțel inoxidabil 18/8, $\phi = 0,05\text{mm}$	210	20000	7,9	30
Titan	220	10340	4,5	50
Wolfram $\phi < 0,025\text{ mm}$	380	34480	19,3	20
Molibden	525	32000	-	-

### 5.5.3 Tehnologii de obținere a structurilor metalice poroase

Structurile metalice poroase se obțin prin operații de presare la rece și sinterizare la cald când amestecul neconsolidat de pulberi se transforma într-o piesă sau o suprafață compactă și rezistentă. În mod obișnuit, cele două operații tehnologice se execută succesiv, dar ele pot fi executate și simultan prin presare la cald sau sinterizare sub presiune.

#### 5.5.3.1 Tehnologia de presare a pulberilor și fibrelor metalice

Amestecul de pulberi sau de fibre se dozează din punct de vedere al naturii și al granulației particulelor și apoi este omogenizat uniform în volumul de material supus presării. Prin presare, amestecul

de granule sau fibre se transforma într-un comprimat care are forma viitoarei piese sau suprafețe. Presarea se execută în matrițe metalice, sub presiunea realizată de o presă hidraulică.

Presarea pulberilor metalice la presiuni de ordinul 1000-20000 daN/cm<sup>2</sup> asigură consolidarea acestora și realizează comprimatul la forma și dimensiuni stabile, impuse de tehnologie, precum și o anumită rezistența mecanică necesară manipulărilor ulterioare.

Introducerea în amestecul inițial de pulberi sau fibre a lianților (ceara, parafina, rășina) sau a lubrifianților (uleiuri, glicerină, acid stearic, etc.) micșorează frecările între particule sau fibre și favorizează o presare uniformă. În cursul operației de presare au loc următoarele procese în volumul pulberii sau a fibrelor:

- Reorientarea particulelor sau fibrelor prin alunecarea lor reciprocă și umplerea golurilor dintre ele; se asigură prin aceste procese împachetarea cea mai des posibilă la dimensiunile și forma dată acestora. În aceasta etapă tehnologică, particulele și fibrele își păstrează individualitatea lor. Volumul specific aparent și porozitatea amestecului scad iar densitatea crește.

- Deformarea plastică a particulelor individuale și a fibrelor cu sudarea lor superficială prin presare. Aria suprafeței pe care se realizează sudura între particule depinde de presiunea aplicată  $P$  și de tensiunea critică de deformare plastică sau limită de curgere  $\sigma_c$  a materialului particulelor. Datorită ecruisajului (durificarea în cursul deformării plastice) tensiunea critică de deformare nu este constantă ci crește în timpul presării. Prin sudarea sub presiune a particulelor sferice sau poliforme se realizează nu numai creșterea densității componentului ci și consolidarea sa, întrucât zonele de legătură între particule sunt stabile și au rezistența stabilă caracteristică materialului compact. Presiunile necesare pentru diferite pulberi metalice în procesul de presare la rece sunt prezentate în tabelul 5.25.

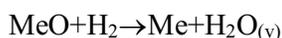
**Tabelul 5.25** Presiunile necesare la presarea pulberii în matriță

Natura particulelor	Presiunea minimă MN/m <sup>2</sup>	Presiunea efectivă pentru obținerea densității la val. ½ din materialul compact $\rho_e = 1/2 \rho_c$
Aluminiu < 150 μm	15	115
Argint	15	78
Cupru electrolitic	39	116
Nichel electrolitic	23	78
Crom electrolitic	248	387
Molibden	62	155

### 5.5.3.2 Tehnologia de sinterizare

Sinterizarea este procesul prin care particulele consolidate prin presare se transformă în corpuri masive, prin procese de sudare prin difuziune, sub influența temperaturii. Încălzirea pentru sinterizare se execută la temperaturi cuprinse între 0,7 și 0,8 din temperatura de topire a constituentului cel mai greu fuzibil din amestecul granular.

Pentru a preveni oxidarea internă a comprimatului în cursul încălzirii și sinterizării, operația se execută în atmosferă reducătoare sau neutra, iar uneori în vid. În mod curent sinterizarea se execută în atmosferă de hidrogen care prezintă avantajul că asigură reducerea peliculelor de oxizi de pe suprafața particulelor și fibrelor comprimatului asigurând astfel suprafețe curate obținute prin difuzie conform reacției:



Procesele prin care se realizează consolidarea particulelor în operația de sinterizare sunt procese de difuzie la suprafața de contact între particule și pori, și procese de curgere plastică produse de tensiunile interne.

Forța motrice a transformărilor care se produc în cursul sinterizării o reprezintă excesul de energie superficială prezent în comprimatul de granule sferice sau filiforme în comparație cu un monocristal de aceeași compoziție. Eliminarea acestui exces de energie liberă se face prin procese de difuzie și anume:

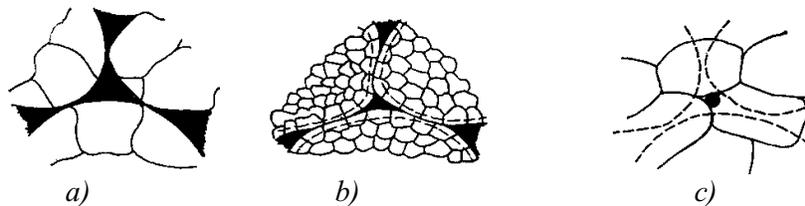
- mărirea suprafețelor de contact între particulele comprimatului;

- diminuarea porozității;
- recristalizarea și creșterea grăunților.

În paralel cu aceste procese fazice, care au ca efect consolidarea și creșterea compactității piesei, în cursul sinterizării se produc și interacțiuni chimice care au ca efect:

- reducerea peliculelor de oxizi, eliminarea gazelor, descompunerea și vaporizarea substanțelor introduse la presare (lianți, lubrifianți);
- alierea prin difuzie a componentilor proveniți din particule de materiale diferite cu formare de soluții solide și compuși intermetalici.

Detaliile procesului de sinterizare sunt complexe, dar ele pot fi sintetizate prin teoria punților, ilustrată schematic în fig. 5.21. La începutul sinterizării particulele sunt neconsolidate suficient, având doar puncte de contact (fig 5.21 a). La temperaturi ridicate atomii primesc o mobilitate suficientă pentru a difuza dintr-o particulă în alta stabilind punți de legătură între particulele comprimatului (fig 5.21 b, c). Prin formarea acestor punți particulele se sudează, iar volumul porilor scade.



**Fig. 5.21** Etapele consolidării particulelor în cursul sinterizării

Din punct de vedere al distribuției porilor în cursul sinterizării se disting trei etape:

- etapa inițială în cursul căreia punțile de legătură între particule au caracter uniform (fig 5.21 a), porozitatea nu se modifică, iar particulele individuale rămân indivizibile.
  - etapa intermediară în cursul căreia punțile se largesc (fig 5.21 b), are loc o contracție prin apropierea centrelor între particule, iar porii formează o rețea de canale interconectate;
  - etapa finală în cursul căreia porii devin izolați (fig. 5.21 c).
- Gradul de densificare la sinterizare este exprimată prin relația

$$\frac{V_0 - V_s}{V_s - V_f} = Kt^n$$

unde:

$V_0$  = volumul inițial al comprimatului înainte sinterizării;

$V_f$  = Volumul materialului masiv, complet densificat;

$V_s$  = volumul piesei sinterizate după o durată de sinterizare dată  $t$

$K$  = constanta dependența de temperatura;

$n$  = constanta dependența de mecanismul transportului atomic în cursul sinterizării.

Din relația de mai sus rezulta că asigurarea unui grad înalt de densificare la sinterizare se realizează prin mărirea temperaturii și duratei de sinterizare. În privința gradului de densificare propus, acesta depinde de destinația produsului sinterizat. Pentru piese sollicitate mecanic se urmărește o densificare maximă cu porozitate redusă (0,1-0,2%); pentru suprafețe poroase ca filtre, părți din proteze se urmărește o densificare redusă cu păstrarea interconectivității porilor (porozitate mare : 30-40%).

Temperatura de sinterizare se definește în funcție de destinația produsului și de gradul de densificare ce trebuie realizat. În mod convențional se definește drept temperatura de sinterizare cea temperatură la care, după o durată dată de încălzire, se realizează densitatea propusă în produsul sinterizat.

Parametrii sinterizării pentru unele materiale metalice sunt prezentate în tabelul 5.26.

**Tabelul 5.26** Temperatura și durata sinterizării pentru câteva materiale metalice

Materialul metalic	Temp. de sinterizare °C	Durata sinterizării min.	Atmosfera protectoare
Nichel	1000-1500	30-45	H <sub>2</sub> , amoniac, exogaz
Oțel inox	1100-1290	60-120	idem
Cupru	840-900	12-45	idem
Cobalt	1100-1200	30-45	H <sub>2</sub> , argon

#### *5.5.3.3 Tehnologia obținerii straturilor superficiale poroase din aliaje Co-Cr-Mo*

Straturile poroase din aliajele Co-Cr-Mo sunt depuse pe suprafețele metalice compacte din același aliaj, ca de exemplu tija femurală din articulația de șold. Aceste straturi sunt create prin sinterizarea unor microsferă cu diametrul de între 100- 300 micrometri, pe un substrat de Co-Cr-Mo turnat. Sinterizarea are loc la temperatura de 1200-1300°C timp de 1-3 ore. Temperatura de sinterizare este peste punctul eutectic, când se realizează aderența între microsferă prin topirea superficială a fazelor eutectice.

#### *5.5.3.4 Tehnologia obținerii straturilor poroase din aliaje pe baze de titan*

Sinterizarea granulelor de aliaje pe bază de titan are loc la temperaturi de 1200-1400°C când pulberile de aliaj se leagă prin procese de difuzie în stare solidă. Deoarece temperatura este peste limita de tranziție  $\alpha \rightarrow \beta$  se obține o structură lamelară grosolană ( $\alpha + \beta$ ), situație în care stratul obținut se supune unui tratament de recoacere de omogenizare.

Straturile poroase pe bază de titan se pot obține și din fibre care asigură o suprafață flexibilă ce facilitează fixarea și dezvoltarea țesutului viu. Temperatura de sinterizare a fibrelor asigură legarea acestora de suprafața stratului solid.

Condițiile de sinterizare depind de tipul fibrei și de mărimea lor. Pentru fibre cu diametrul de 0,19 mm din titan este necesară o temperatură de 1093°C, cu o durată de sinterizare de 2 ore sub vacuum avansat ( $10^{-4}$  mmHg).

## **5.6 TEHNOLOGII DE OBȚINERE A COMPOZITELOR CU MATRICE METALICĂ**

Cele mai utilizate materiale compozite metalice în domeniul medicinei sunt: compozitele dentare pentru plombe și suprafețele poroase pentru implanturi ortopedice. Prima categorie de materiale face parte din domeniul compozitelor cu matrice metalică și inserție de

pulberi, iar a doua categorie aparține domeniului de compozite cu inserție de fibre metalice.

Principală cerință impusă biomaterialelor compozite este aceea că fiecare constituent al compozitului să fie biocompatibil, interfața dintre constituenți să nu fie degradată de mediul corpului uman.

Tehnologiile de obținere a compozitelor sunt foarte variate, de la cele tradiționale la cele standard, iar mai recent au apărut o serie de tehnologii avansate ca depunerea chimică din vapori și altele.

### 5.6.1 Tehnologii de obținere a compozitelor cu particule

#### 5.6.1.1 Tehnologia COMPOCASTING

Tehnologia COMPOCASTING se bazează pe comportarea tixotropică a unui aliaj metalic aflat într-o stare intermediară între cea solidă și cea topită. Un lichid metalic este răcit până când se solidifică aproximativ 50% din volumul său; în timpul acestei solidificări el este puternic agitat pentru a rupe dendritele care se formează în topitură. Rezultă astfel o pastă cu proprietăți tixotrope,

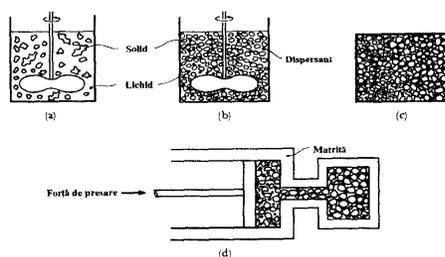


Fig. 5.22 Schema tehnologiei Compo-casting

adică pasta se comporta ca un solid (nu curge) când asupra sa nu acționează nici o forță, dar curge atunci când pasta este presată și obligată să umple un anumit volum, așa cum se constată din figura. 5.22 și constă din următoarele faze:

- aliajul în curs de solidificare adus în stare tixotropică, este amestecat continuu pentru a-i rupe rețeaua de dendrite;
- în această fază se introduc particulele, care constituie faza dispersa a compozitului;
- starea tixotropică a compozitului, când el nu curge aflându-se în stare păstoasă;

d) aplicând o forță de presare asupra amestecului solid-lichid, acesta este obligat să curgă și să umple matrița.

Conform schemei prezentate, un compozit cu matrice metalică având fază dispersă formată din particule (metalice sau nemetalice), se obține în următoarea succesiune de operații tehnologice:

- aliajul lichid elaborat se răcește într-un creuzet până în apropierea temperaturii lichidus;
- aliajul răcit este agitat mecanic pentru a se omogeniza din punct de vedere termic și fazic;
- se introduc particule solide în pasta agitată mecanic, acestea se vor distribui uniform în masa metalică, când forțele de tensiune superficială particule-aliaj păstos sunt diminuate;
- pasta care conține particule disperse se introduce într-o matriță unde este presată cu un piston.

Prin aceasta tehnologie se pot obține compozite cu particule fine formate din oxizi ( $Al_2O_3$ ) sau carburi (SiC, TiC, etc.) într-o matrice metalică formată din aluminiu, magneziu, etc..

Imersarea particulelor în matricea metalică păstoasă este o operație dificilă datorită forțelor de tensiune superficială care au tendința **de a nu umecta** particulele de către masa metalică lichidă. Pentru a se realiza totuși umectarea și încorporarea particulelor în masa topită, se pot aplica diverse tehnologii ca:

- amestecarea mecanică a topiturii cu un agitator (procedeul Vortex);
- injectarea particulelor cu ajutorul unui gaz purtător inert (argon, heliu);
- injectarea particulelor în jetul metalic în momentul turnării în formă;
- dispersarea particulelor în matricea metalică cu ajutorul ultrasunetelor;
- agitarea electromagnetică a topiturii și adăugarea concomitentă a particulelor solide;
- dispersarea prin mișcare centrifugală a particulelor în matricea lichidă;
- producerea particulelor chiar în masa matricei metalice prin cunoașterea și acționarea asupra sistemelor de echilibru chimic.

### 5.6.1.2 Tehnologia de SINTERIZARE

Tehnologia de sinterizare a particulelor solide constituie o alta metodă importantă de producere a compozitelor metalice cu particule solide.

Procedeul a fost pe larg prezentat la capitolul de obținere a materialelor și straturilor metalice poroase care cuprinde în esență operațiile:

- producerea pulberii care constituie fază dispersă a compozitului;
- omogenizarea particulelor de compoziții diferite;
- presarea amestecului de pulberi în matriță;
- sinterizarea amestecului de pulberi cu ajutorul temperaturii ridicate și a mediului inert.

5.6.1.3 Tehnologia REACȚIEI IN SITU de obținere a materialelor compozite cu particule consta în introducerea unui gaz (de exemplu gaz metan) într-o topitură metalică, ca titanul și aliajele sale, aflată într-un creuzet vidat. Prin acest procedeu se pot obține particule de TiC cu diametrul cuprins între 0,1-3,0 microni care sunt uniform distribuite în structura metalică solidă.

În tabelul 5.26 sunt prezentate câteva sisteme de materiale compozite metalice cu particule și unele proprietăți ale acestora.

**Tabelul 5.26** Materiale compozite cu matrice metalică ranforsate cu particule

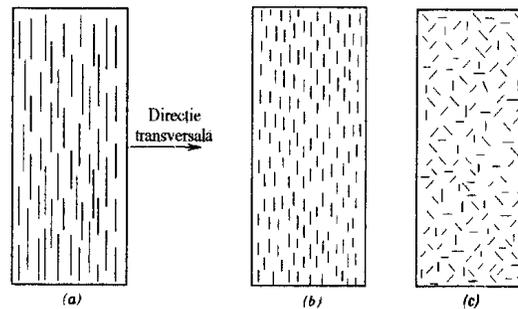
Matricea metalică	Fază dispersă (particule)	Proprietăți
Aliaje Ni-Al	Ni <sub>3</sub> Al	Rezistența mecanică ridicată Proprietăți anticorozive
Aliaje de Nichel	MiC	Proprietăți de lubrifiere și anticorozive
Titan în aliaje cu Ti	SiC, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , TiO <sub>2</sub> , SiO <sub>2</sub>	Rezistența mecanică ridicată Proprietăți elastice, sudabilitate și deformare plastică Rezistența la coroziune
Aliaje Al-Mg	SiC	Superplasticitate

### 5.6.2 Tehnologii de obținere a compozitelor metalice cu fibre

Aceste tipuri de materiale compozite sunt alcătuite dintr-o fază dispersă, sub formă de fibre, fixată într-o matrice metalică moale și ductilă.

După valoarea raportului lungime/diametru fibrele se împart în:

- fibre continui cu valoarea raportului  $l/d > 1000$ ;
- fibre discontinui care se împart în:
  - fibre lungi care au  $l/d = 300 - 1000$ ;
  - fibre scurte având  $l/d = 10$  și având  $l = 300\mu\text{m}$  și  $\phi = 3\mu\text{m}$ ;
  - fibre discontinui foarte scurte, monocristale filiforme pure numite Whiskers.



**Fig. 5.23** Poziția și orientarea fibrelor în structura materialului compozit

a) fibre continui și aliniate; b) fibre discontinui și aliniate; c) fibre discontinui și nealiniate

Orientarea fibrelor în materialele compozite poate fi în mai multe moduri, aceasta influențează proprietățile compozitului (fig.5.23.).

Fibrele metalice se pot obține din numeroase metale și aliaje ca: oțeluri inoxidabile, aliaje de aluminiu, aliaje de nichel, de cobalt, titan, metale prețioase, etc. Aceste fibre metalice sunt disponibile sub forma de fibre tăiate, fibre continue și țesături.

Fibrele metalice se obțin prin câteva tehnologii specifice ca:

- tehnologia de laminare;
- tehnologia de tragere din bare metalice pe principiul treflării sârmei;
- tehnologia de filare din topituri;
- tehnologia de solidificare directă a unui jet de lichid;
- tehnologia fabricării ÎN SITU când fibrele se nasc chiar în masa matricei și se obțin prin solidificarea dirijată a eutecticelor, similar cu fabricația compozitelor cu particule disperse.

Matricea metalică se poate obține din diverse metale și aliaje ca: aluminiul și aliajele sale, titanul și aliajele sale, fierul și aliajele sale, argintul, aurul, etc.

Aliajele aluminiului cu titanul sunt des utilizate pentru realizarea de compozite cu matrice metalică. Proprietățile superioare ale acestor aliaje (rezistența mecanică și la oxidare ridicată) se datorează precipitării fazei  $TiAl_3$  cu sistem tetragonal de cristalizare.

În realizarea tehnologiilor de fabricație a compozitelor, prima problemă o constituie alegerea componentelor care trebuie făcută în funcție de condițiile de utilizare. Este important de reținut faptul că într-un compozit, solicitările mecanice sunt suportate de fibre, rolul matricei fiind de a proteja fibrele contra oxidării, a coroziunii, a lovirii, și a frecării. Este evident că procedeele de fabricație trebuie să asigure exercitarea acestui rol al matricei încă din momentul formării compozitului. Un procedeu în cursul căruia matricea este pusă în situația de a coroda ea însăși fibrele este un procedeu incorect.

A doua problemă constă în încorporarea corectă a fibrelor în matrice și ea trebuie să răspundă la trei exigente fundamentale: distribuția uniformă a fibrelor, alinierea acestora într-o direcție comună și în crearea unei legături intime între fibre și matrice; aceasta fiind o problemă dificilă mai ales în cazul utilizării fibrelor de carbon sau ceramice într-o matrice metalică.

Dificultatea constă în asigurarea umectării fibrelor de către matrice, fără a se forma la interfață straturi care să altereze fibrele, modificându-le proprietățile. În aceasta direcție există tehnologii de acoperire a fibrelor nemetalice într-un înveliș metalic pe bază de titan, molibden, etc., sau prin utilizarea unei matrice cu tensiune superficială mică în raport cu fibrele, ca de exemplu aliajele Ni-Ti, cu conținut ridicat de titan.

Tehnologiile de realizare a compozitelor cu fibre se împart în două mari grupe:

- tehnologii de încorporare indirectă a fibrelor;
- tehnologii de încorporare directă.

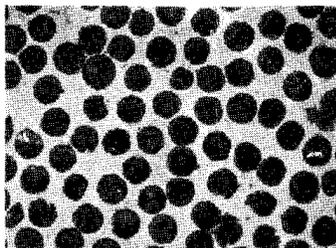
5.6.2.1 Tehnologiile de încorporare indirectă a fibrelor constau în principiu în prepararea separată, alinierea și distribuirea uniformă a acestora, după care ele sunt încorporate în matrice prin una din următoarele metode:

- *Infiltrarea* care constă în alinierea fibrelor într-o formă corespunzătoare piesei și printre fibre se infiltrează, sub vid sau sub

presiunea unui gaz inert, materialul matricei în stare lichidă. Metoda este comodă dar rezultatele nu sunt întotdeauna corespunzătoare: matricea metalică lichidă atacă fibrele deoarece difuzia se produce la interfața lichid-fibra chiar la un timp de contact foarte scurt;

- *Metalurgia pulberilor* realizează dispersarea fibrelor în pulberea metalică ce va constitui matricea, care se consolidează prin sinterizare în stare solidă sau lichidă. În practică este dificil să se distribuie uniform fibrele în matricea pulverulentă și să se evite contaminarea atmosferică a particulelor de pulbere. Sinterizarea în fază lichidă prin încălzire peste temperatura de topire a pulberii, are aceleași dezavantaje ca și infiltrarea și anume distrugerea integrității fibrelor prin dizolvarea acestora sau prin formarea unor zone fragile la interfața.

- *Depunerea electrolitică* a matricei în jurul fibrelor este o metodă avansată întrucât se efectuează la temperaturi joase și se evită astfel atacul fibrelor de către matricea metalică. Metoda poate fi însă aplicată numai la încorporarea unei fracții în volume mici de fibre, căci la proporții mari, matricea nu se mai obține compactă. O compactizare ulterioară se poate realiza prin presare la cald, așa cum este cazul tehnologiei de obținere a compozitului cu fibre de carbon în matrice de nichel (fig. 5.24)



**Fig. 5.24** Secțiune prin compozitul cu fibre de carbon și matrice de nichel obținut prin electrodepunere

- *Depunerea chimică prin cementare în băi de săruri* sau în mediu gazos, când se poate depune o matrice metalică (de ex. titan) pe monocristale filiforme de oxid de aluminiu, sau a unei matrice de molibden pe fibre de carbură de siliciu.

- *Depunerea matricei în jet de plasmă* este o metodă modernă de realizare a matricelor cu fibre în care legătura fibre- matrice este puternică și deteriorarea fibrelor de către matricea lichidă este minimă.

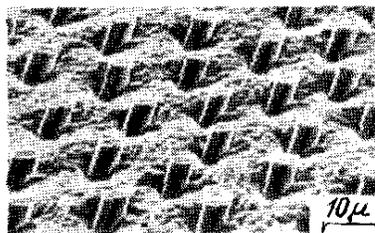
- *Tehnologia de încorporare a fibrelor prin deformarea plastică* a matricei constă în presarea la cald a unui sandwich construit din straturi alternative de fibre, respectiv de matrice în folie; se aplică

în tehnică pentru obținerea compozitelor cu fibre de bor în matrice de aluminiu. Utilizarea extruziunii ca procedeu de deformare plastică are avantajul că la trecerea simultană a matricei și a fibrelor printr-o filieră produce o curgere paralelă a matricei, care creează la interfața cu fibrele o suprafață curată, ce asigură o legătură perfectă cu fibrele.

#### 5.6.2.2 Tehnologii directe de încorporare a fibrelor

În cadrul acestor tehnologii, formarea fibrelor și a matricelor sunt procese simultane, aspect ce evită fenomenele dificile de manipulare, aliniere a fibrelor și problemele de interfață fibre-matrice. Formarea simultană a fibrelor în matrice se poate realiza prin următoarele procedee:

- **Solidificarea unidirecțională** a aliajelor eutectice, cu o structură plurifazică, oferă posibilitatea reală de a orienta fazele în momentul solidificării prin răcire dirijată. Solidificarea unidirecțională produce un gradient termic care creează un front de cristalizare plan și perpendicular pe direcția de solidificare. Faza minoritară a eutecticii crește sub forma de fibre în direcția gradientului termic, lichidul dintre fibre depune cealaltă fază - matricea - care încorporează automat fibrele. Se obține astfel un compozit ideal, cu fibre nealterate, la interfața fibre - matrice (fig. 5.25).

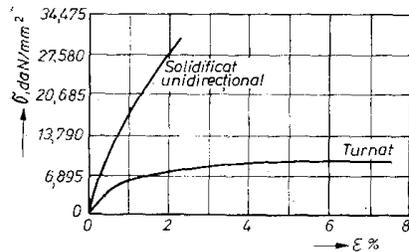


**Fig 5.25** Micrografia unui compozit cu fibre de wolfram în matrice Ni-W obținut prin solidificare eutectică unidirecțională

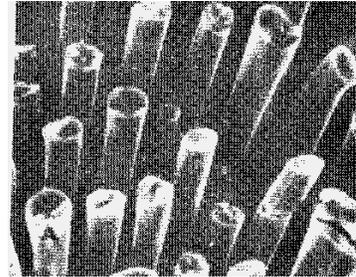
Efectul durificator al fibrelor formate prin solidificare dirijată este considerabil, așa cum se constată și din diagrama prezentată în fig. 5.26. în care sunt prezentate curbele de rezistență la tracțiune pentru eutecticul Al-Al<sub>3</sub>Ni după turnarea obișnuită, în comparație cu durificarea unidirecțională, când compusul intermetalic Al<sub>3</sub>Ni crește sub forma de fibre.

Curbele rezistenței la tracțiune pentru eutecticul Al-Al<sub>3</sub>Ni după turnarea obișnuită și după solidificarea unidirecțională

Cu toate caracteristicile superioare ale compozitelor obținute prin aceasta tehnologie, ea prezintă posibilități limitate de realizare datorită complexității fenomenelor ce au loc la solidificarea aliajului lichid.



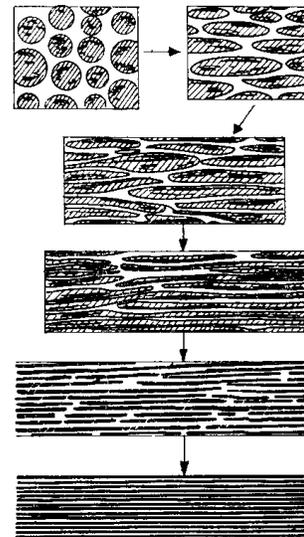
**Fig.5.26** Curbele de rezistența la tracțiune pentru eutecticul  $Al-Al_3Ni$



**Fig. 5.27** Micrografia unui compozit cu fibre de crom în matrice  $Ni-Al$  (x2000)

O îmbunătățire a tehnologiei consta în utilizarea eutecticelor pseudobinare, din aliajele ternare și complexe prin a căror solidificare unidirecțională se pot obține compozite superioare, cu un control mai riguros al parametrilor de realizare; este cazul compozitului cu fibre de crom în matricea  $NiAl$  (fig. 5.27)

- **Tehnologia de formare “ÎN SITU”** a compozitului prin deformare plastică se realizează prin deformarea plastică unidirecțională a unui aliaj cu structura bifazică, care conține o fază cu modul de elasticitate ridicat și o a doua fază ductilă și rezistentă la oxidare. Fenomenul de alungire a grăunților duri în direcția deformării plastice conduce la formarea unui veritabil compozit cu fibre discontinui, dacă gradul de deformare plastică este suficient. În fig. 5.28 sunt ilustrate etapele transformării particulelor de wolfram în fibre prin deformare plastică la rece a compozitului obținut prin infiltrarea aliajului lichid  $Ni-Cr$  în pulbere de wolfram.



**Fig. 5.28** Transformarea granulelor de wolfram în fibre prin deformare plastică la rece a compozitului  $W-NiCr$

## **CAP. 6 TEHNOLOGII DE PROCESARE A DISPOZITIVELOR ȘI COMPONENTELOR PROTETICE METALICE**

Utilizarea materialelor metalice pentru implanturi și proteze este limitată la un număr redus de grupe de materiale, datorită condițiilor deosebite impuse acestora ca: rezistența mecanică și ductilitate, rezistență ridicată la coroziune și o bună biocompatibilitate. Preocupările recente în domeniul utilizării materialelor metalice în protezare s-au îndreptat în direcția găsirii de noi materiale cu proprietăți superioare și perfecționarea tehnologiilor de procesare. Cele mai utilizate tehnologii de procesare a biomaterialelor metalice se referă la: turnarea de precizie, forjarea în matriță, ambutisarea, metalurgia pulberilor și acoperiri superficiale prin diverse procedee.

În toate cazurile de procesare se are în vedere, în primul rând, protecția materialului metalic împotriva interacțiunii cu atmosfera nocivă a agregatelor industriale (mai ales la temperaturi ridicate), astfel încât materialul metalic să nu fie alterat din punct de vedere al compoziției chimice și al proprietăților structurale. Din considerentele prezentate mai sus, prelucrarea la cald (uneori și la rece) a acestor materiale se face numai în condiții de protecție a spațiului de lucru cu gaze inerte sau sub vid.

### **6.1 TEHNOLOGII DE PROCESARE A METALELOR PRIN TURNARE**

Un număr limitat de aliaje metalice utilizate în protetică poate fi procesat prin procedee speciale de turnare, care asigură pieselor forme și dimensiuni precise, fără a mai fi necesare prelucrări ulterioare

importante. Sunt aplicate două procedee de turnare de precizie pentru biomaterialele metalice și anume: turnarea în forme coji cu modele fuzibile sau amestecuri termoreactive și turnarea în forme metalice (cochile).

Procedeele de turnare constă în principiu în umplerea unei cavități (forma de turnare) cu metal sau aliaj lichid. Procesul tehnologic de formare-turnare cuprinde următoarele operații principale:

- proiectarea tehnologiei de turnare;
- confecționarea modelului piesei și al rețelei de turnare;
- asamblarea modelului și a garniturii de turnare;
- execuția formei de turnare;
- uscarea și asamblarea formei;
- turnarea metalului sau aliajului în formă.

Operațiile tehnologice menționate sunt prezentate detaliat în continuare, în ordinea tehnologică de realizare.

### 6.1.1 Proiectarea tehnologiei de turnare

Piesa ce urmează a fi executată prin turnare trebuie să corespundă unor reguli determinate de domeniul și condițiile de utilizare – deci să corespundă scopului pentru care a fost destinată.

Construcția tehnologică a piesei turnate se referă la:

- **grosimea minimă de perete** care să asigure umplerea cu material lichid a formei în timpul turnării;
- uniformitatea grosimilor de perete și paralelismul între fețele peretelui, cu treceri geometrice corespunzătoare de la un perete la altul, cu raze de racordare;
- **intersecția de pereți și nervuri** constituie noduri termice în piese, de aceea se execută cu raze de racordare și treceri progresive;
- **precizia dimensională a piesei turnate** trebuie să corespundă scopului și destinației piesei, cu încadrarea în normele și standardele de specialitate privind adaosurile de contracție și tehnologice.

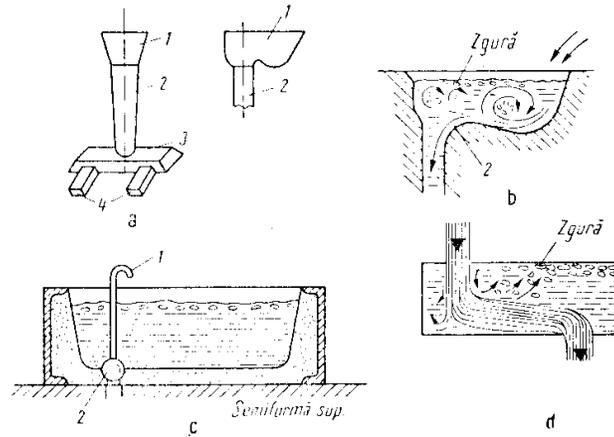
Proiectarea elementelor tehnologice de turnare se referă la următoarele aspecte:

- **alegerea poziției piesei în forma de turnare** se face având în vedere următoarele criterii: secțiunea mare a piesei va fi situată la partea superioară a formei unde se amplasează și maselotele (rezerva de metal lichid pentru compensarea contracției la solidificare); suprafața ce urmează a fi prelucrată va fi la partea superioară a formei;

solidificarea metalului în formă se va face în mod dirijat, de la pereții subțiri către pereții cu secțiune mare;

- **dimensionarea și amplasarea rețelei de turnare** care constituie totalitatea canalelor și cavităților executate în forma de turnare, în scopul dirijării curgerii metalului lichid, pentru umplerea formei și alimentarea cu metal lichid în timpul solidificării; rețeaua de turnare este formată din următoarele elemente: pâlnie de turnare, picior, canalul de distribuție și alimentatori.

- **rețeaua de turnare este formată din următoarele elemente** (fig. 6.1): pâlnie de turnare, picior, canal de distribuție și alimentatori.



**Fig. 6.1** Elementele rețelei de turnare

1. pâlnie; 2. piciorul pâlniei; 3. canal distribuție; 4. alimentatori

- secțiunea alimentatorilor se calculează cu relația:

$$\sum S_a = \frac{m_p}{L \cdot K_s \cdot t_p} \text{ [cm}^2\text{]}$$

unde:

$m_p$  – masa piesei turnate, în kg;

$K_s$  – debit specific de metal în secțiunea alimentatorului, în  $\text{kg/cm}^2 \cdot \text{s}$

$L$  – coeficient de corecție între 0.8 – 1.0, funcție de gradul de aliere a aliajului;

$t_p$  – durata optimă de umplere a formei, în secunde, calculată cu relația:

$$t_p = n\sqrt{m_p}$$

unde:

$n$  – coeficient funcție de densitatea relativă a piesei determinată cu relația:

$$\rho_r = \frac{m_p}{V_g}, \text{ în kg/dm}^3$$

în care  $V_g$  reprezintă volumul gabarit al piesei turnate;

Correspondența dintre parametrii  $n$ ,  $\rho_r$  și  $K_s$  este prezentată în tabelul 6.1

**Tabelul 6.1.** Corelația dintre parametrii de turnare

Parametrii	Densitatea relativă $\rho_r$ [kg/dm <sup>3</sup> ]						
	0-1	1,1-2	2,1-3	3,1-4	4,1-5	5,1-6	6,1-7
$n$	0,8	0,9	1,0	1,1	1,2	1,3	1,4
$K_s$	0,95	1,0	1,15	1,20	1,30	1,40	1,50

- **calculul maselotei:** maselota reprezintă un rezervor de metal (aliaj) lichid amplasată în forma de turnare, care are rolul de a alimenta piesa cu metal lichid pe durata solidificării acesteia. Ea se amplasează în zona cu secțiunea maximă a piesei, acolo unde solidificarea are loc cel mai târziu. Volumul maselotei se calculează cu relația:

$$V_m = V_p \cdot \alpha_c, \text{ în dm}^3$$

unde:

$V_p$  – volumul piesei turnate

$\alpha_c$  – coeficient de contracție volumică de solidificare în %, a cărui valoare depinde de natura aliajului, având valorile prezentate în tabelul 6.2 pentru unele aliaje.

**Tabel 6.2** Valorile coeficienților de contracție volumică pentru unele aliaje

<b>Metal (aliaj)</b>	<b>Coeficient de contracție volumică, %</b>
Oțeluri	0,5...1
Aliaje de aluminiu	4,0...7
Aliaje de magneziu	5,2...6
Aliaje de titan	2,5...4

Parametri tehnologici de turnare se referă la:

- viteza de turnare sau de umplere a formei cu metal (aliaj) lichid, care depinde la rândul său de densitatea aliajului și de dimensiunile piesei turnate. Ea se calculează teoretic cu relația:

$$w_t = K_p \cdot \rho \cdot \frac{\pi d^2}{4} \sqrt{2gH}, \text{ în kg/sec}$$

unde:

$K_p$  – coeficient de pierdere de presiune a metalului lichid în oala de turnare;

$\rho$  – densitatea metalului (aliajului) lichid;

$d$  – diametrul orificiului oalei de turnare;

$H$  – înălțimea metalului lichid în oală.

- temperatura de turnare este parametrul care trebuie să asigure o fluiditate optimă a lichidului pentru umplerea corespunzătoare a formei de turnare și are valori cuprinse între 100–120°C peste temperatura lichidus a aliajului, funcție de compoziția sa chimică și de mărimea piesei.

### **6.1.2 Dimensionarea și executarea modelului**

Pentru realizarea pieselor turnate este necesară proiectarea și execuția unui model care să corespundă cu forma și dimensiunile piesei, la care se adaugă și alte elemente ca: adaosuri de prelucrare mecanică și tehnologică, adaosuri de contracție, stabilirea planului de separație, stabilirea locului de amplasare a miezurilor, a mărcilor, etc. Ansamblul de elemente care asigură forma și dimensiunea piesei turnate, precum și canalele de alimentare cu metal (aliaj) lichid constituie garnitura de model, care este compusă de regulă din următoarele părți:

- modelul propriu-zis al piesei;
- cutia de miez;
- modelul rețelei de turnare;
- modelul maselotelor.

**Modelul pentru piesă** are configurația geometrică a piesei turnate, iar dimensiunile geometrice sunt superioare piesei, dimensiuni determinate de:

- adaosul de prelucrare care reprezintă un surplus dimensional prevăzut pe suprafețele care urmează a fi prelucrate prin așchiere; valorile adaosului de prelucrare sunt standardizate;

- adaosurile tehnologice care reprezintă surplusuri de material prevăzute pe unele suprafețe ale pieselor turnate și constau în: adaosuri pentru fixarea piesei la prelucrarea mecanică, nervuri care să consolideze piesa, sporuri pentru înclinarea pereților, etc.

- adaosul de contracție reprezintă un surplus dimensional prevăzut pe model, cu scopul de a compensa contracția la solidificarea piesei. Dimensiunea liniară a modelului va trebuie să fie conform relației;

$$d_m = d_p \left( 1 + \frac{k}{100} \right),$$

unde:

- $d_p$  – dimensiunea piesei turnate;
- $k$  – coeficient de contracție liniară, în %;

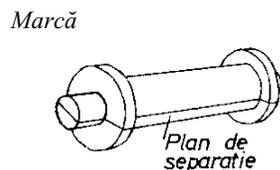
Valorile contracției liniare pentru unele aliaje sunt prevăzute în tabelul 6.3.

**Tabel 6.3** Valorile medii ale contracției liniare pentru unele aliaje

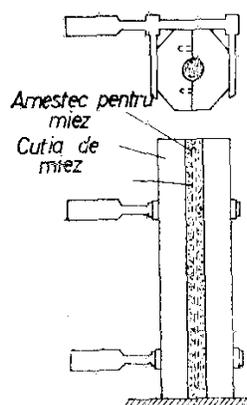
Metal (aliaj)	Contracția liniară
Oțeluri carbon	0,8...1,2
Aliaje de aluminiu	1,5.....2,0
Aliaje pe bază de magneziu	1,1...1,4
Aliaje pe bază de titan	1,0.....1.3

În figura 6.2 se prezintă modelul unei piese simple executat din două părți, separate simetric printr-un plan de separație, în scopul

formării în două rame. Modelul conține și mărcile necesare fixării miezului în forma de turnare.



**Fig. 6.2** Configurarea unui model din lemn prevăzut cu plan de separație și mărci



**Fig. 6.3** Cutia de miez formată din două părți demontabile

**Cutiile de miez** au scopul tehnologic de formare a miezurilor care asigură golurile în piesele turnate. Miezurile sunt fixate în forma de turnare în locașuri speciale numite mărci, în timpul asamblării formei. În fig. 6.3 este prezentată o cutie de miez din lemn prevăzută cu plan de separație, pentru extragerea ușoară a miezului cilindric format din amestec de miez.

**Modelul rețelei de turnare** și al maselotelor asigură realizarea cavitațiilor necesare în forma de turnare, care să conducă metalul lichid în formă și în maselote.

Garnitura de model, formată din mai multe piese, așa cum s-a arătat, se execută din lemn, metal sau mase plastice, funcție de numărul de piese care se toarnă.

### 6.1.3 Executarea formelor și a miezurilor

Realizarea formelor de turnare poartă denumirea tehnică de "formare" și constituie operația principală de obținere a pieselor turnate. Formarea se execută de obicei în rame de formare metalice, de regulă se utilizează două rame – una superioară și una inferioară – despărțite printr-un plan de separație în cazul formei asamblate.

Pentru realizarea formei de turnare se utilizează ca materie primă un amestec de formare constituit din nisip cuarțos și un liant (argilă, rășini sintetice, etc.) în diverse proporții (8-10%).

Executarea formei de turnare cuprinde următoarele faze tehnologice (fig. 6.4):

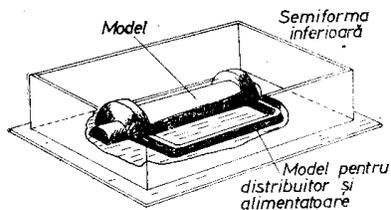
- pentru semiforma inferioară:

- fixarea modelului pe o placă metalică;
- fixarea ramei metalice (semirama inferioara) pe aceeași placă de model;
- umplerea ramei cu amestec de formare;
- îndesarea amestecului de formare peste model și umplerea ramei;
- întoarcerea ramei cu  $180^0$  și extragerea modelului din forma executată;

- pentru semiforma superioară:

- fixarea semimodelului piesei pe placă de model;
- fixarea modelului rețelei de turnare și al maselotelor în placă de model;
- umplerea formei și extragerea modelelor.

Execuția miezurilor constă în principiu în introducerea amestecului de miez în cutia de miez, îndesarea amestecului și extragerea miezului format prin dezasamblarea cutiei de miez.



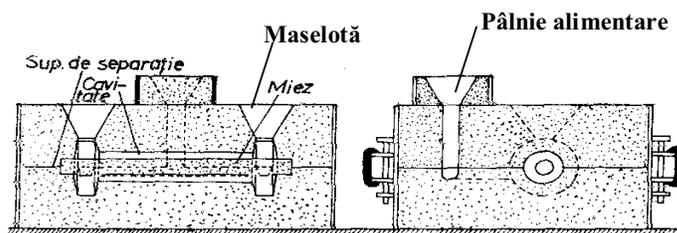
**Fig. 6.4** Faze tehnologice de realizare a formei de turnare

#### 6.1.4 Asamblarea formei de turnare

Această fază tehnologică are scopul de a închide forma de turnare în vederea introducerii metalului (aliajului) lichid și constă în următoarele operații:

- uscarea naturală sau forțată a semiformelor și a miezurilor;
- vopsirea suprafeței formei și a miezurilor;
- fixarea miezurilor în cavitatea semiformei inferioare, în locașurile special realizate, numite mărci;

- fixarea semiformei superioare peste semiforma inferioară, prin centrarea acestora cu ajutorul unor bolțuri și urechi de centrare, și consolidarea formei;
  - fixarea pâlniei de turnare pe semiforma superioară.
- Forma astfel pregătită se prezintă ca în fig. 6.5 și este gata pentru turnarea metalului lichid.



*Fig. 6.5 Secțiune prin ansamblul formei de turnare pentru o piesa tubulara cu două flanșe*

### **6.1.5 Turnarea metalului (aliajului) lichid în formă**

Faza tehnologică de turnare constituie punctul final în procesul de realizare a componentelor metalice prin acest procedeu. Metalul lichid, adus la temperatura de turnare cu ajutorul oalei, se toarnă în cavitatea formei prin pâlnie și rețeaua de turnare, până la umplerea completă a formei cu metal lichid, inclusiv a maselotelor. Parametrii tehnologici de turnare, care se referă la viteza de umplere a formei și la temperatura aliajului lichid, sunt funcție de mărimea piesei turnate și de natura aliajului lichid; acești parametri sunt indicați în literatură de specialitate pentru fiecare tip de metal sau aliaj.

### **6.1.6 Extragerea piesei metalice din forma de turnare și prelucrarea primară a acesteia**

După turnare în formă și răcire sub temperatura de 200°C componentele metalice se extrag, prin deschiderea sau distrugerea formei, apoi se supun operației de curățire primară, care constă în tăierea rețelei de turnare și a maselotelor și îndepărtarea amestecului de formare care a aderat la suprafața metalică. Urmează prelucrarea suprafeței metalice prin polizare, efectuarea tratamentului termic și apoi

operațiile de prelucrare finală prin șlefuire, sterilizare, ambalare și conservare.

### **6.1.7 Turnarea de precizie a metalelor și aliajelor**

În scopul obținerii componentelor protetice metalice, se aplică procedee de turnare de precizie a pieselor, astfel încât piesa turnată să necesite un volum redus de prelucrări ulterioare. Procedeele de turnare de precizie utilizate în domeniul de activitate menționat se referă la:

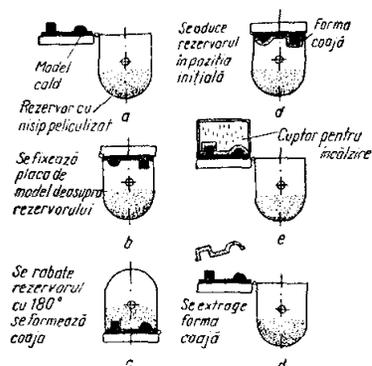
- turnarea în forme coji executate din amestecuri termoreactive;
- turnarea în forme coji realizate cu modele ușor fuzibile;
- turnarea în forme metalice (cochile).

#### *6.1.7.1 Turnarea în forme coji din amestecuri termoreactive*

Turnarea în forme coji din amestecuri termoreactive utilizează un amestec alcătuit din nisip cuarțos de granulație fină, având ca liant o rășină sintetică termoreactivă ca bachelita sau novolacul. Prin încălzire la 80-90°C aceste rășini se topesc iar la temperaturi de 150-180°C se solidifică cu formarea unei cruste (coji) în jurul modelului. Executarea operației de formare prin acest procedeu presupune realizarea în prealabil a amestecului termoreactiv nisip-rășină sintetică, după care se execută următoarele operații tehnologice:

- placa model se încălzește la 250-300°C într-un cuptor cu rezistori;
- se introduce peste modelul preîncălzit amestecul de formare într-un strat de 8-10 mm; prin topirea rășinii sintetice pe suprafața modelului se formează o coajă de amestec de formare;
- procesul de întărire, prin polimerizarea cojii, are loc la temperatura de 300-350°C într-un cuptor electric, timp de 6-8 minute;
- cojile astfel obținute sunt extrase de pe placa model și asamblate într-o ramă de formare care este apoi umplută cu amestec de formare obișnuit în vederea consolidării exterioare a formelor coji.

Miezurile din amestec termoreactiv se obțin prin aceleași faze tehnologice, folosind cutii de miez metalice în care se introduce amestec termoreactiv. Forma și miezurile astfel obținute sunt asamblate într-o formă de turnare în care se toarnă aliajul lichid, conform procedurii prezentate. Fazele tehnologice ale procedurii sunt prezentate în schema din fig. 6.6.



**Fig. 6.6** Fazele tehnologice ale formării cu amestec termoreactiv

### 6.1.7.2 Turnarea în forme coji cu modele fuzibile

Este de asemenea un procedeu de turnare de precizie la care, spre deosebire de procedeul precedent, formele coji obținute nu au plan de separație și se pot obține piese de complexitate foarte ridicată. Procesul tehnologic de obținere a pieselor turnate prin acest procedeu constă din următoarele faze tehnologice:

a) Executarea modelelor ușor fuzibile prin presarea amestecului fuzibil într-o matriță metalică având configurația piesei. După cca. 2 minute se deschide matrița și se scot modele care sunt răcite forțat pentru a se întări.

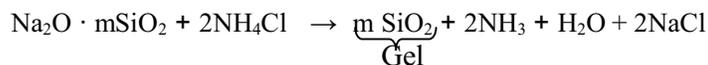
b) Înciorchinarea modelelor fuzibile prin asociere într-o rețea de turnare comună. În acest mod se pot obține mai multe piese printr-o singură operație de turnare;

c) Executarea formelor coji cuprinde următoarele faze de lucru:

- degresarea prin introducerea ciorchinului într-o baie de apă caldă cu 5% săpun, în scopul măririi aderenței vopselei refractare pe modele;

- scufundarea ciorchinului într-o vopsea refractară coloidală alcătuită din 50% nisip fin granulat și 50% silicat de sodiu ca liant;

- introducerea ciorchinului într-o soluție de clorură de amoniu care favorizează precipitarea unui gel de silice pe suprafața modelelor fuzibile, conform reacției:



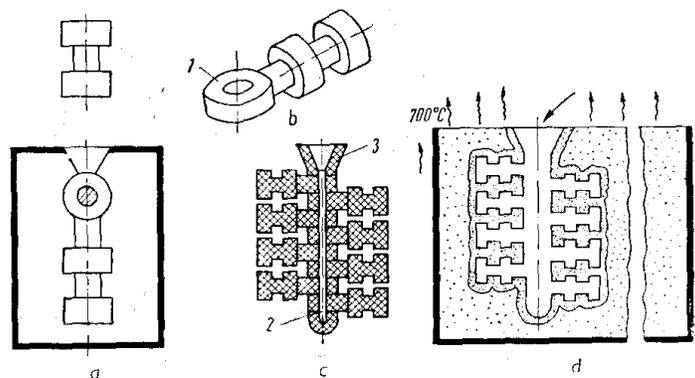
Ciorchinele s-a acoperit astfel cu un prim strat refractar; pentru a se realiza grosimea necesară a formelor-coji, ciorchinele se acoperă cu 3-5 asemenea straturi refractare prin repetarea scufundărilor în vopsea, după care formele coji se usucă în curent de aer cald, timp de 6-10 ore;

d) Eliminarea modelelor fuzibile din formele-coji prin introducerea acestora într-un mediu cald (abur sau aer), când amestecul fuzibil se topește și se recuperează;

e) Uscarea formelor coji, timp de 2-3 ore, la temperaturi de 180-200°C

f) Împachetarea și calcinarea formelor-coji se face pentru consolidarea formelor și constă din introducerea acestora în rame metalice cu nisip. Calcinarea are loc într-un cuptor electric la temperaturi de 900°C în scopul arderii urmelor de amestec fuzibil și finalizării operației de întărire a coji;

g) Turnarea aliajului se face în formele încălzite la cca. 700°C la parametrii prestabiliți, funcție de natura aliajului. Schema procesului tehnologic de formare în forme coji cu amestec ușor fuzibil este prezentată în fig. 6.7.



**Fig. 6.7** Schema tehnologică de obținere a formelor-coji cu modele ușor fuzibile

a) matrița de turnare care conține modelul fuzibil; b) modelul fuzibil rezultat; c) modelele fuzibile asamblate în ciorchine, inclusiv rețeaua de turnare; d) forma coaja pregătită pentru turnare

În cazul turnării elementelor metalice pentru proteze, când sunt impuse restricții severe de puritate, elaborarea aliajului și turnarea se realizează în instalații cu atmosferă controlată (vid sau argon) și deci

turnarea, în acest caz, se face direct din creuzetul cuptorului, în incinta instalației de topire în care este introdusă forma de turnare.

h) Dezbaterea și curățirea pieselor turnate are loc după răcirea aliajului turnat când formele-coji se distrug în scopul extragerii pieselor și cuprinde operațiile:

- golirea nisipului de împachetare în scopul refolosirii pentru o nouă formare;

- dezbaterea ciorchinelor de piese și recircularea amestecului de formare;

- curățirea pieselor obținute în scopul eliminării rețelei de turnare și a aderențelor de amestec de formare;

- verificarea dimensională a pieselor obținute, cele cu defecte se repară sau sunt dirijate la o noua topire; piesele bune sunt curățite avansat, șlefuite și pregătite pentru utilizare în protezare.

Materialele utilizate la confecționarea modelelor ușor fuzibile trebuie să îndeplinească anumite condiții tehnice, ca:

- temperatura de topire joasă, pentru a se topi și turna ușor în cochilă și apoi pentru a se evacua din forma coajă;

- rezistență mecanică suficientă după solidificare, pentru a nu se altera la manipulări;

- cost cât mai redus;

- coeficient de contracție la solidificare și răcire cât mai redus;

- să nu conțină impurități care ar putea fi antrenate în piesele turnate.

Compoziția unor amestecuri utilizate pentru realizarea modelelor ușor fuzibile sunt prezentate în tabelul 6.4.

**Tabel 6.4** Compoziția unor amestecuri de materiale pentru modele fuzibile

Denumire mat.	Compoziția amestecului, %														
	Amestec	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Stearină	50	40	75	65	90	40	70	-	-	5	-	-	-	-	27
Parafină	50	60	25	35	-	30	20	38	15	-	10	80	4	68	
Ceară de albine	-	-	-	-	-	25	-	4	15	-	10	-	-	-	
Ceară montană	-	-	-	-	-	-	-	-	55	55	-	-	-	-	
Cerezină	-	-	-	-	-	5	10	-	10	30	15	20	22	-	
Colofoniu	-	-	-	-	-	-	-	40	10	10	10	-	74	-	
Polistiren expandat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	5
Celuloză etilică	-	-	-	-	10	-	-	18	-	-	-	-	-	-	

6.1.6.3 *Turnarea în forme metalice* este un procedeu modern, care se recomandă a fi practicat în cazul fabricației de piese în serie mare. Acest procedeu prezintă câteva avantaje majore, în comparație cu procedeele de turnare în amestec de formare, și anume:

- sunt eliminate operațiile de formare;
- structura pieselor turnate este mai fină datorită vitezei mari de răcire a aliajului în cochilă;
- ciclul de fabricație este scurt;
- indicele de utilizare a metalului lichid este superior procedeele de turnare în amestec.

Forma metalică numită în practica turnării **cochilă**, se execută din diverse metale (aliaje) ca oțel, fontă, aliaje de aluminiu, prin operații de turnare, forjare și prelucrări mecanice.

Dimensionarea și realizarea cochilei se face în funcție de piesa ce urmează a fi turnată, conform datelor de mai jos (tabelul 6.5) prezentate pentru grosimea pereților:

**Tabelul 6.5** *Corelația dintre peretele piesei turnate și peretele cochilei*

Grosimea de perete, mm	
Piesa turnată ( $x_1$ )	Cochila ( $x_2$ )
Până la 20	25
Între 20-50	30-40
Peste 50	Egală cu $x_1$

În construcția formei metalice, elementele constructive se referă la următoarele aspecte:

- dimensionarea grosimii pereților;
- evacuarea aerului și gazelor din formă;
- închiderea și deschiderea semiformelor;
- extragerea piesei turnate și a miezurilor.

Dimensiunile de gabarit ale cochilei sunt determinate de dimensiunile piesei turnate, la care se adaugă grosimea pereților dată conform tabelului de mai sus.

Evacuarea gazelor din cochilă, având în vedere că aceasta nu este permeabilă la gaze, se realizează prin canale de aerisire practicate în pereții formei.

Secțiunea canalelor de aerisire se determină practic cu relația:

$$S_c = \frac{G_m}{W_g}, \text{ în m}^2$$

unde:

$G_m$  – debitul de metal turnat în formă;

$W_g$  – viteza gazelor evacuate pe durata turnării, dată de relația:

$$W_g = \mu \sqrt{2g \frac{\Delta p}{\gamma_g}}, \text{ în m/s, unde:}$$

$\mu$  – coeficient de debit evacuare gaze (0.8 - 1.0)

$g$  – accelerația gravitațională, în m/s<sup>2</sup>;

$\Delta p$  – diferența dintre presiunea gazelor din formă și presiunea atmosferică egală cu cca. 1/10 din presiunea hidrostatică a aliajului turnat;

$\gamma_g$  – greutatea specifică a gazelor calde.

Închiderea și deschiderea formelor metalice se asigură în planele de separație ale cochilei, cu ajutorul unor dispozitive specifice, ca: știfturi, cleme, șuruburi sau contragreutăți.

Construcția rețelei de turnare în formă metalică trebuie să asigure aceleași funcții ale procesului ca și în cazul altor procedee de turnare, și anume:

- repartizarea optimă a aliajului în cavitatea formei;
- eliminarea gazelor din formă și reținerea zgurei;
- asigurarea debitului și vitezei de turnare pentru umplerea constantă a formei.

Rețeaua de turnare se realizează prin aceleași procedee ca și cavitatea cochilei, în plus canalele rețelei se protejează cu materiale refractare, pentru prevenirea erodării termice de către aliajul turnat și pentru menținerea în stare lichidă a aliajului în rețea, până la solidificarea piesei turnate.

Pentru realizarea efectivă a turnării în forme metalice se recomandă utilizarea unor nomograme și relații stabilite empiric, în scopul asigurării parametrilor optimi de turnare. Astfel timpul de turnare se calculează cu relația:

$$t_t = (0,5...0,8)\sqrt{M}, \text{ în sec.}$$

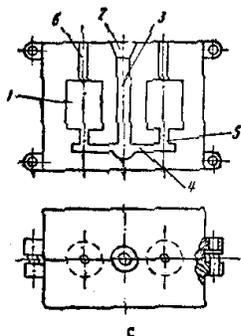
unde  $M$  – masa piesei turnate, în kg.

Secțiunea canalului alimentator de intrare a metalului în cavitatea formei se determina cu relația:

$$S_a = \frac{M}{W_a \cdot \rho_m \cdot t}, \text{ în m}^2$$

unde:

- $W_a$  – viteza de curgere metal în formă, în m/s;
- $\rho_m$  – greutatea specifică a metalului în kg/m<sup>3</sup>;
- $t$  – timpul de umplere a formei, în secunde.



**Fig. 6.8** Elementele componente ale unei cochile de turnare

- 1. pâlnie;
- 2. picior;
- 3. alimentator;
- 4. cavitatea formei;
- 5. maseleta;
- 6. răsuflători

În fig. 6.8 se prezintă schema unei forme metalice cu elementele sale componente

Piesele turnate în forme metalice se caracterizează prin structură și proprietăți mecanice superioare celor turnate în amestecuri de formare, datorită în primul rând vitezei mai mari de răcire a aliajului turnat în formă, având în vedere conductibilitatea termică mare a pereților cochilei. Procedul este des utilizat în practica fabricării elementelor protetice metalice.

## 6.2 TEHNOLOGII DE PROCESARE A METALELOR PRIN DEFORMARE PLASTICĂ

### 6.2.1 Teoria deformării plastice

Când asupra unui corp metalic acționează o forță, forma și dimensiunile acestuia se modifică, fenomenul este numit deformare.

Dacă după încetarea acțiunii forței corpul revine la forma și dimensiunile inițiale, acesta s-a deformat ELASTIC, proces descris de legea Hooke:

$$\varepsilon = \frac{\sigma}{E} = \frac{P}{SE}$$

unde:

- $\sigma$  - tensiunea de deformare;
- $E$  - modul de elasticitate;
- $P$  - forța de deformare;
- $S$  - secțiunea corpului supus deformării.

Efortul unitar (tensiune) corespunzător deformării, peste care corpul metalic nu se mai comportă elastic, se numește **limită de elasticitate**, iar peste această limită, acel corp începe să se deformeze PLASTIC. În acest ultim caz nu mai există o directă proporționalitate între tensiune și deformație, deci modulul de plasticitate nu este o mărime constantă.

Deformarea plastică poate avea loc la rece sau la cald.

**Deformarea plastică la rece** are loc la temperatura inferioară temperaturii de recristalizare ( de refacere a structurii metalice deformat) și este însoțită numai de procesul de ecruisare (creștere a durtății și proprietăților mecanice prin deformare plastică).

**Deformarea plastică la cald** se produce la o temperatură superioară celei la care structura corpului deformat se reface printr-un proces de recristalizare. Pentru majoritatea materialelor metalice, temperatura la care are loc procesul de recristalizare este aproximativ 0,4 din temperatura de topire, pentru metalele de înaltă puritate este 0,2  $T_{top}$ , iar la soluțiilor solide de 0,5-0,6  $T_{top}$ .

Deformarea plastică la cald are deci loc la o temperatură superioară celei de recristalizare, este însoțită de două procese ce au loc simultan: ecruisarea și recristalizarea.

- **Mecanismul deformării plastice** a metalelor și aliajelor. Acest mecanism constă în alunecarea unor zone față de altele, de-a lungul unor plane cristalografice cu densitate maximă de atomi, numite plane de alunecare. În timpul alunecării, atomii se deplasează cu un număr întreg de distanțe atomice în lungul planului de alunecare până ocupă o nouă poziție de echilibru, ca rezultat al deplasării dislocațiilor pe planul de alunecare. Deformarea plastică poate avea loc și prin mecanismul de MACLARE, adică de trecere a unei porțiuni a metalului

într-o nouă poziție simetrică față de materialul nedeformat. Planul de simetrie dintre porțiunea deformată și cea nedeformată se numește plan de maclare. Maclarea poate fi produsă printr-o deformare mecanică (sub acțiunea unei forțe) sau printr-un tratament termic după deformarea plastică.

- **Legile principale ale deformării plastice:**

- *Legea eforturilor tangențiale* arată că deformarea plastică într-un corp metalic cristalin este condiționată de prezența unor tensiuni tangențiale sub acțiunea cărora se produce alunecarea pe planele cristalografice. Pentru ca deformarea plastică să poată avea loc, valoarea tensiunilor tangențiale, (care depinde de temperatură, viteza de deformare și schema de tensiuni aplicate) trebuie să depășească rezistența internă de pe planele de alunecare.

- *Legea prezenței deformației elastice* la deformarea plastică arată că orice deformare plastică este precedată și însoțită de o deformare elastică a corpului metalic, a cărei valoare este proporțională cu tensiunea aplicată conform legii Hooke.

- *Legea volumului constant:* în timpul deformării plastice a corpurilor metalice, volumul acestora după deformare este egal cu volumul inițial supus deformării. De exemplu în cazul unui corp paralelipipedic cu dimensiunile inițiale H, B, L<sub>1</sub> și dimensiunile după deformare h, b, L<sub>2</sub>, legea volumului constant se exprimă prin egalitatea:

$$H B L_1 = h b L_2$$

- *Legea rezistenței minime:* la deformarea plastică, cu posibilități de deplasare liberă a materialului metalic în diferite direcții, fiecare particulă se va deplasa în direcția în care întâmpină rezistența cea mai mică. În consecință, la comprimarea unor epruvete de diferite secțiuni, aplicându-se grade de deformare din ce în ce mai mari, se constată că forma secțiunii după deformare tinde spre forma cilindrică.

- *Legea similitudinii* stabilește că mărimea lucrului mecanic consumat pentru deformarea unor corpuri metalice asemenea din punct de vedere geometric, și cu aceeași compoziție chimică și structurală, este în același raport ca și volumele acestor corpuri. De asemenea, forțele necesare pentru aceeași deformare a unor corpuri metalice sunt proporționale cu secțiunile transversale ale acestor corpuri. Legea are mare importanță pentru simularea proceselor tehnologice de deformare în condiții de laborator.

• **Plasticitatea și rezistența la deformare** a metalelor și aliajelor. Plasticitatea reprezintă, așa cum s-a mai arătat, capacitatea metalelor și aliajelor de a se deforma plastic sub acțiunea unor forțe exterioare, fără a-și distruge integritatea structurală. Plasticitatea depinde de mai mulți factori, care se pot împărți în două grupe:

- factori care caracterizează natura materialului metalic supus deformării (compoziția chimică și structura);

- factori care caracterizează condițiile de deformare (temperatura metalului în timpul deformării, viteza de deformare, starea de tensiune și starea de deformare).

În privința naturii materialului metalic supus deformării s-a constatat că metalele pure au o plasticitate mai mare decât aliajele lor, plasticitatea scade cu creșterea gradului de aliere.

De asemenea metalele și aliajele în stare turnată au plasticitatea mai redusă decât aceleași materiale în stare deformată, ca urmare a neomogenității structurale mai mari pentru starea turnată.

Temperatura de deformare (până la o anumită limită) contribuie în general la îmbunătățirea plasticității materialelor metalice ca urmare a creșterii mobilității atomilor în rețea și a micșorării forțelor de coeziune dintre atomi, ceea ce ușurează procesul de deformare prin alunecare. Viteza de deformare, care reprezintă variația gradului de deformare în unitatea de timp, influențează plasticitatea în mod diferit, în funcție de natura materialului și temperatura la care are loc deformarea plastică.

Rezistența la deformare reprezintă tensiunea cu care se opune materialul metalic deformării sale de către forțele exterioare. Cu alte cuvinte, rezistența la deformare este egală și de sens contrar cu presiunea medie necesară efectuării deformării plastice. Rezistența la deformare  $p$  este formată din două componente, conform relației:

$$p = k + q$$

unde:

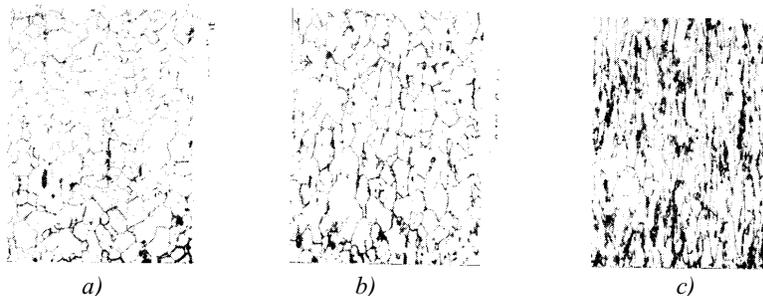
$k$  – rezistența naturală la deformare a materialului metalic;

$q$  – componenta rezistenței la deformare datorată efectului frecării la suprafața de contact dintre materialul metalic supus deformării și sculele de deformare.

• **Deformarea plastică la rece** provoacă în materialele metalice importante modificări structurale cum ar fi: schimbarea

formelor și dimensiunilor grăunților, schimbarea orientării spațiale a grăunților, schimbarea structurii fine a fiecărui grăunte.

La grade mari de deformare, în urma proceselor de alunecare și maclare, grăunții cristalini își modifică forma și dimensiunile. Ca regulă generală, cristalele din constituenții deformabili plastic (de exemplu ferita din oțeluri) se vor alungi în direcția principală de întindere și se vor turti și lăți, în conformitate cu schema deformațiilor principale. Cristalele din constituenții fragili (cementita din oțeluri) vor fi sfărâmate, sfărâmăturile urmând alunecarea materialului. Cu creșterea gradului de deformare la rece, grăunții se alungesc tot mai mult, căpătând aspectul unor fibre, motiv pentru care structura se numește fibroasă, la grade de deformare de peste 50% (fig. 6.9)

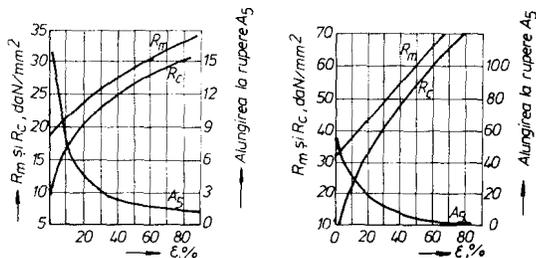


**Fig. 6.9** Influența gradului de deformare la rece asupra structurii oțelului cu 0,1% C.

a) oțel normalizat; b) oțel deformat 20%; c) oțel deformat 65%

Prin deformare plastică la rece în metale se formează importante tensiuni interne care determină modificarea tuturor proprietăților fizico-mecanice. Astfel, prin deformare plastică la rece, cresc sensibil rezistența la rupere, limita de curgere și duritatea, iar plasticitatea se micșorează. Deci prin deformare plastică la rece, metalele se întăresc, devin mai rezistente, mai dure, mai puțin plastice. Acest fenomen este numit **durificare prin deformare sau ecruisare**. Capacitatea de ecruisare a unui material metalic se caracterizează prin coeficientul de ecruisare care este egal cu panta curbei reale tensiune-deformație, acest fenomen se mai numește și **modul de plasticitate**.

În diagrama din fig. 6.10 se indică dependența proprietăților mecanice de gradul de deformare pentru duraluminiu și alamă.



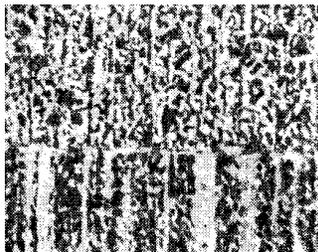
**Fig. 6.10** Dependența proprietăților mecanice de gradul de deformare la rece

• **Deformarea plastică la cald** a metalelor asigură de asemenea o ecrusare care însă, datorită vitezei mari de difuzie este înlăturată prin recristalizare, iar materialul rămâne în stare plastică.

În cadrul acestui proces are loc compactizarea materialului metalic prin sudarea golurilor provenite din turnare și însemnate modificări structurale, ca: fărâmițarea grăunților, formarea texturii cristaline și a structurii fibroase, fărâmițarea unor faze fragile și distribuirea lor mai uniformă. Există o evidentă deosebire între structura fibroasă a unui metal prelucrat plastic la rece și structura fibroasă a aceluiasi metal deformat plastic la cald. În metalul prelucrat la rece, fibrele reprezintă grăunții metalului puternic întinși în direcția de deformare.

În materialul prelucrat la cald nu există asemenea grăunți deoarece ei sunt recristalizați și transformați în grăunți mărunți, nedeformați, ca într-un metal recopt. Structura fibroasă de prelucrare la cald este determinată de incluziunile și de impuritățile solubile care provoacă segregatii dendritice puternice.

Incluziunile fragile sunt sfărâmate și distribuite în șiruri în direcția curgerii principale, incluziunile plastice alungindu-se în aceeași direcție. Simultan se produce însă recristalizarea care transformă grăunții deformați, neacționând însă asupra formei și distribuției incluziunilor. Rezultă astfel o structură formată din fibre metalice separate prin șiruri de incluziuni și segregatii, așa cum se observă în fig. 6.11.



**Fig. 6.11** Structura în șiruri determinată de prezența segregatiilor nemetalice în metalul deformat plastic la cald (50:1)

## 6.2.2 Procesarea metalelor prin forjare și matrițare

**Forjarea** este procedeul de prelucrare prin deformare plastică la cald ce constă în modificarea formei unui semifabricat sub influența unei stări tensionale în volumul materialului metalic, însoțită de curgerea lui pe diferite direcții, sub acțiunea unor lovituri succesive sau prin presare.

În funcție de modul cum are loc curgerea metalului, se deosebesc două procedee de forjare:

- forjarea liberă; curgerea materialului este liberă;
- forjarea în matriță (matrițare), curgerea fiind limitată, deformarea făcându-se într-o cavitate a unei scule denumită matriță.

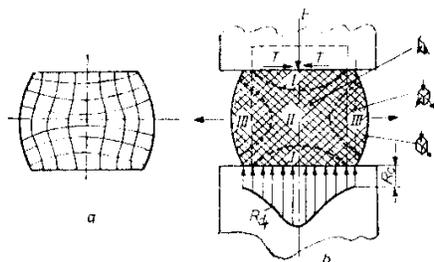
Forjarea liberă și în matriță, pe lângă faptul că permite obținerea unor piese cu forme și dimensiuni variate, asigură și îmbunătățirea apreciabilă a proprietăților mecanice ale materialului metalic.

### 6.2.2.1 Forjarea liberă

Forjarea liberă este procedeul de deformare plastică a materialului metalic prin lovire sau presare. Când deformarea se realizează prin lovire, forțele care acționează asupra semifabricatelor, sunt forțe de șoc, ce se aplică cu viteze mari. Dacă forțele sunt de presare, ele se aplică lent, iar deformarea se mai numește statică.

Pentru obținerea pieselor forjate liber, asupra semifabricatelor laminate sau turnate, se aplică o serie de operații, ca: refularea, întinderea, găurirea, îndoirea, răsucirea, crestarea, debitarea și uneori sudarea. Operațiile menționate pot fi executate manual sau mecanic cu scule specifice sau cu mașini de forjat.

• **Refularea** este operația de comprimare a unui semifabricat în direcția axei lui principale, prin care acesta își mărește secțiunea transversală în detrimentul înălțimii. Deformarea semifabricatului nu se produce uniform, în volumul materialului apar zone unde curgerea se produce diferit (fig. 6.12).



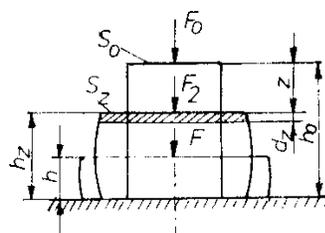
**Fig. 6.12** Schema distribuției deformațiilor și a tensiunilor la refulare

Factorul principal care influențează distribuția neuniformă a deformațiilor este frecare dintre sculele cu care se realizează refularea și suprafețele semifabricatului care vin în contact cu ele. Cu cât coeficientul de frecare este mai mare, cu atât forțele de frecare  $T$ , au valori mai ridicate. Acest fapt determină ca în zona de contact dintre scule și semifabricat, curgerea materialului să fie frânată, iar deformarea să se producă mai intens în partea centrală; fenomenul conduce la transformarea formei cilindrice inițiale într-o formă butoiată, la care în secțiunea longitudinală se disting câteva zone:

- zona I din imediata apropiere a contactului cu sculele, unde deformarea are valori minime. În spațiu, zona are forma unui con, cu baza aproximativ egală cu suprafața de contact a semifabricatului cu nicovala;
- zona II în care materialul suferă cele mai mari deformații, ca efect al pătrunderii conului cu deformația minimă;
- zona III a deformațiilor medii, în care materialul curge liber.

În condițiile existenței forțelor de frecare, pe suprafața de contact cu sculele, tensiunile se repartizează diferit, conform diagramei din fig. 6.13. La periferia contactului, tensiunile au valoarea rezistenței la curgere  $R_c$  a materialului, iar spre axa centrală, valorile cresc treptat.

În timpul refulării, secțiunea transversală a semifabricatului crește, și odată cu aceasta, datorită măririi raportului  $d/h$ , crește și rezistență medie la deformare. Deoarece forța de deformare crește cu mărirea suprafeței de contact, valoarea necesară pentru refularea de la  $h_0$  la  $h$ , va fi (în corelație cu fig. 6.13):



**Fig. 6.13** Elementele geometrice ale semifabricatului supus refulării

$$F_z = S_z \cdot R_{dm}$$

unde:

- $S_z$  – suprafața de contact între scule și semifabricatul refulat de la  $h_0$  la  $h_z$
- $R_{dm}$  – rezistența la deformare a materialului metalic.

Cum volumul materialului rămâne constant în timpul deformării, suprafața  $S_z$  poate fi explicitată prin relația:

$$S_z = S_0 \frac{h_0}{h_z}$$

$S_0$  – suprafața inițială de contact

Deci valoarea forței necesară pentru refularea semifabricatului de la  $h_0$  la  $h$ , va fi:

$$F = S_0 \frac{h_0}{h} R_{dm} = S_0 \frac{h_0}{h} R_d \left(1 + \mu \frac{1}{3} \frac{d}{h}\right)$$

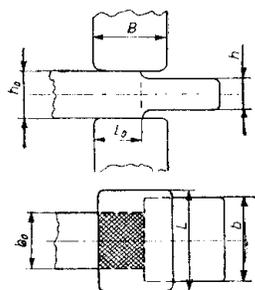
• **Întinderea** prin forjarea liberă este operația care realizează micșorarea secțiunii transversale a semifabricatului în avantajul alungirii sale. Sculele mecanice cu care se execută întinderea se numesc *nicovale*, care pot fi de diverse profiluri (plane, V, U, etc).

Cinetica deformării prin întindere presupune aplicarea unor refulări succesive în lungul semifabricatului. Volumul parțial care se deformează la o lovitură de ciocan sau cursă a preseii, corespunde lățimii  $b_0$ , înălțimii  $h_0$ , și lungimii  $l_0$  (fig. 6.14). După deformarea pe o latură a semifabricatului cu reducerea  $\Delta h = h_0 - h$ , lungimea  $l_0$  se transformă în  $l$  ( $l > l_0$ ) iar  $b_0$  în  $b$  ( $b > b_0$ ).

Sucesiunea refulărilor parțiale aplicate pe o latură și pe cea adiacentă a întregului volum de material poartă denumirea de **trecere**.

Pentru exprimarea gradului de forjare la întindere, se utilizează noțiunea de **coroiaj** care exprimă raportul dintre secțiunea inițială  $S_0$  de la care se pornește întinderea, și secțiunea finală  $S$ , prin două sau mai multe treceri ( $C = S_0/S$ ). Valoarea coroiajului se impune la forjarea liberă pentru asigurarea unei structuri corespunzătoare (fibraj), între valoarea 1,5 – 5, funcție de semifabricat (turnat sau laminat).

În funcție de raportul dintre lungimea de prindere între scule  $l_0$  și lățimea  $b_0$  se poate influența cinematica deformării semifabricatului (fig. 6.14).



**Fig. 6.14** Elementele geometrice ale semifabricatului supus întinderii între scule plane

Cu cât  $l_0$  este mai mare decât  $b_0$ , curgerea materialului va fi mai intensă în direcția perpendiculară pe axa semifabricatului decât în lungul axei acestuia. Dacă însă la același grad de reducere  $\Delta h$ , lungimea de prindere  $l_0$  este mai mică decât  $b_0$  atunci materialul va curge mai intens în lungul axei și mai puțin intens în lățime.

Pentru conducerea corectă a procesului de alungire a semifabricatului, se recomandă ca raportul  $l_0/b_0$  să fie cuprins între limitele 0,4 ... 0,6.

Forța de întindere  $F$ , ca parametru principal al procesului de forjare la prese hidraulice, poate fi exprimată prin relația:

$$F = R_{dx} \cdot l_0 \cdot b_0$$

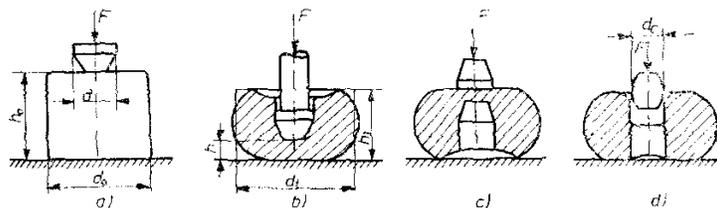
unde:

$R_{dx}$  – rezistența opusă de material la întindere în secțiunea  $x$ , în  $\text{daN/mm}^2$ ;

$l_0, b_0$  – lungimea și lățimea inițială a semifabricatului forjat.

• **Găurirea** este operația de forjare prin care se realizează perforări în semifabricatele forjate și este o fază pregătitoare în vederea realizării de piese tubulare sau discuri găurite.

Găurile se execută cu scule numite dornuri ale căror diametru  $d$  nu trebuie să fie mai mic decât o treime din diametrul  $d_0$  al semifabricatului, pentru ca prin găurire, materialul să nu sufere deteriorări puternice ale formei. Dornul trebuie să pătrundă până la două treimi din înălțimea semifabricatului, după care perforarea găurii continuă pe partea opusă a semifabricatului. ( fig. 6.15.).



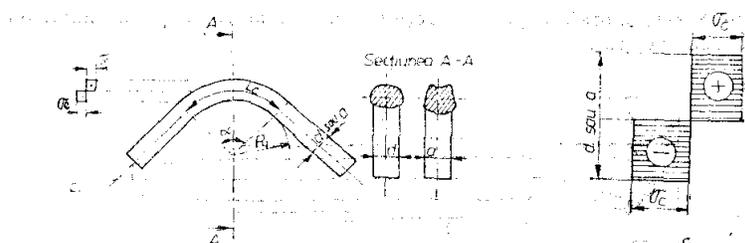
**Fig. 6.15** Schema tehnologică a găuririi cu dornuri

Dornul are o înclinație de 5 – 11 mm la 1 m lungime, pentru a se facilita extragerea sa din materialul supus forjării. Rezistența la găurire se poate calcula cu relația simplificată:

$$R_d = 4 \cdot R_c$$

în care  $R_c$  - rezistența la curgere a materialului metalic.

• **Îndoirea** este operația care transformă semifabricatul cu axa dreaptă într-un semifabricat curb. Dacă o bară metalică se supune unor forțe exterioare perpendiculare pe axa longitudinală, în momentul când se depășește rezistența la curgere  $R_c$  a materialului, bara se va curba conform schemei din fig. 6.16.



**Fig. 6.16** Deformarea semifabricatului la îndoire.

Prin această curbare, secțiunea transversală pătrată sau rotundă, își va denatura forma : secțiunea pătrată trece în trapezoidală, iar cea rotundă în eliptică. Această deformare a secțiunii este cu atât mai pronunțată cu cât secțiunea este mai mare și raza de îndoire  $R_i$  mai mică.

În zona îndoită, pe axa semifabricatului, există o axă numită fibră neutră, care în timpul îndoirii nu suferă deformare, ea rămânând la lungimea inițială  $L_0$ .

Lungimea porțiunii curbate a semifabricatului se calculează cu relația:

$$L_c = (R_i + 0,45d) \frac{2\pi\alpha}{360} \quad [m]$$

unde:

$d$  – diametrul sau latura semifabricatului;

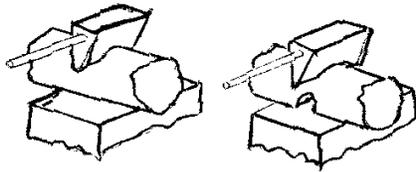
$\alpha$  – unghiul de îndoire în grade.

Forța de deformare la îndoire se stabilește funcție de forma secțiunii transversale a semifabricatului:

- pentru secțiuni pătrate:  $F = 0,5 a^2 \cdot R_c$ , (daN);
- pentru secțiuni rotunde:  $F = 0,25 \pi d^2 \cdot R_c$ , (daN).

- **Debitarea și crestarea** semifabricatelor la forjare se execută când dintr-un material se obțin mai multe piese sau când se îndepărtează surplusul de material. Sculele cu care se execută debitarea se numesc dălți.

Operația de debitare se execută prin apăsarea sculei pe materialul metalic dintr-o singură direcție sau din două direcții (fig. 6.17).

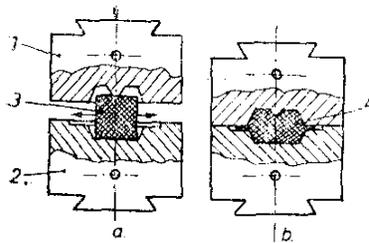


**Fig. 6.17** Schema debitării semifabricatelor forjate

Crestarea este o operație asemănătoare debitării însă pătrunderea sculei are loc la adâncimi limitate astfel încât să se asigure continuitatea materialului.

#### 6.2.2.2. Forjarea în matriță (matrițarea)

Matrițarea este procesul de prelucrare a metalelor și aliajelor în stare plastică prin care semifabricatul se deformează între scule numite matrițe. **Matrița** se compune din două părți (fig. 6.18) : semimatrița superioară și semimatrița inferioară. Planul care delimitează cele două semimatrițe se numește plan de separație.



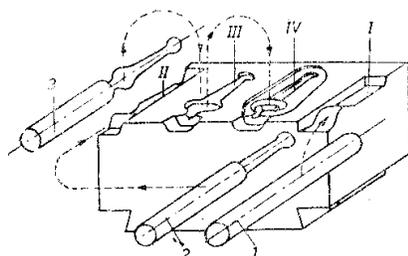
**Fig. 6.18** Principiul forjării în matriță

În matrițe se execută una sau mai multe cavități care corespund formei semifabricatului sau piesei matrițate ce trebuie realizată. La forjarea în matriță, materialul în stare plastică se deformează astfel încât prin așezarea lui în cavitatea semimatriței inferioare și apăsarea cu cea superioară, ia forma și profilul locașului matriței.

Dacă față de masa piesei forjate, semifabricatul inițial a fost mai mare, atunci după umplerea formei cavității, plusul de material curge în afara acesteia, formând bavura, care ulterior se îndepărtează.

Pentru matrițare se utilizează semifabricate în stare laminată sau turnată sub formă de piese. Bucățile de material necesare executării pieselor, se pot pregăti direct în cavitățile matriței sau se pregătesc la o formă cât mai apropiată de cea a piesei matrițate. În acest din urmă caz operațiile se numesc pregătitoare sau de prematrițare și pot fi executate separat sau direct pe matrița de forjare.

Când pregătirea semifabricatului se execută pe matriță, în ea se practică alte cavități în care are loc deformarea. O astfel de matriță se numește matriță cu locașuri multiple (fig. 6.19). Matrițarea se poate executa închis sau deschis. Matrițarea închisă este procedeul prin care



**Fig. 6.19** Matrița cu locașuri multiple

piesa se obține fără bavură, care se formează în planul de separație și la periferia conturului piesei. În cazul în care deformarea are loc numai într-o singură semimatriță, iar cealaltă are rol numai de sculă de presare, procedeul se numește de matrițare unilaterală. Dacă deformarea are loc în ambele semimatrițe, procedeul este numit matrițare bilaterală.

Corespunzător utilajelor la care se realizează, matrițarea se împarte în: matrițare pe ciocane, matrițare pe prese și matrițare pe mașini și instalații speciale.

Sucesiunea de operații tehnologice pe care le implică deformarea plastică prin matrițare, constă în: proiectarea piesei matrițate, construcția matriței, forjarea în matriță cu preforjare și forjare, debavurarea și prelucrarea piesei matrițate.

• **Tehnologia proiectării piesei matrițate** se stabilește plecându-se de la piesa finită și cuprinde următoarele operații:

- se stabilește planul de separație al piesei și deci poziția bavurii și grosimea acesteia; limitele valorice ale grosimii bavurii variază între 1- 4 mm;

- se stabilesc înclinările pereților interiori și exteriori ai piesei matrițate astfel încât piesa să nu se blocheze în matriță; pereții exteriori pot avea înclinații mai mici (cca 7°) iar cei interiori valori mai mari (cca 10°).

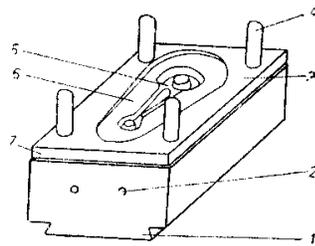
- Se stabilesc razele de racordare de la un perete la altul, care trebuie să fie la valori optime, astfel încât matrița să nu fie

suprasolicitată din cauza concentratorilor de tensiune care se formează în timpul presării materialului în matriță.

• **Construcția matriței** are la bază desenul piesei matrițate. Cavitatea matriței are dimensiuni mai mari, corespunzător contracției piesei și a adaosurilor de prelucrare.

Pentru piesele din oțel, contracția oscilează între limitele 1,2 – 1,5 % din dimensiunile nominale în stare rece. Pentru aliajele neferoase contracția poate fi de 1,5%.

Corpul matriței are practicate cozi de rândunică (fig. 6.20) care-l fixează în berbecul sau sabota utilajului de matrițare.



**Fig. 6.20** Elemente constructive ale matriței finisoare

1. coadă de rândunică; 2. orificiu de manipulare; 3. oglinda matriței; 4. bolțuri de ghidare; 5. cavitatea semimatriței; 6. canal pentru bavură; 7. muchia de centrare

Pentru a preveni deplasarea în plan orizontal a celor două matrițe în timpul matrițării, acestea sunt prevăzute cu elemente de ghidare sub formă de bolțuri sau umeri, așa cum se vede în fig. 6.20.

#### • Operații tehnologice la forjarea în matriță

Obținerea prin forjarea în matriță a pieselor presupune trecerea semifabricatului printr-o serie de operații și faze a căror ordine trebuie să reprezinte o succesiune logică pentru obținerea piesei propuse. Semifabricatul laminat sub formă de bară parcurge următoarele etape:

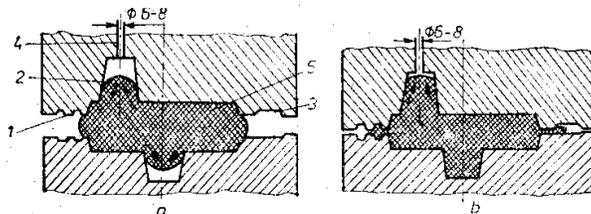
- debitarea în bucăți corespunzătoare piesei matrițate și adaosului necesar formării bavurii;
- încălzirea bucăților debitate la temperatura de forjare în cuptoare electrice sau cu gaze;
- încălzirea matrițelor la 200 – 300° C și ungerea suprafețelor active de lucru cu un amestec de ulei și grafit;
- forjarea în matriță sau preforjarea liberă sau în matrițe cu locașuri pregătitoare;
- debavurarea în scopul eliminării surplusului de material și eventual perforarea piesei matrițate.

În realizarea pieselor matrițate mici (așa cum este cazul elementelor protetice metalice), semifabricatul supus matrițării parcurge două faze tehnologice principale.

Prima fază constă în preforjarea în matriță cu locașuri multiple, unde semifabricatul este supus unor operații pregătitoare de forjare ca: profilare, lățire, îndoire, întindere, etc. Operațiile de preforjare au următoarele trei scopuri:

- realizarea în piesa matrițată a unui fibraj corespunzător, care să asigure proprietăți mecanice ridicate piesei;
- realizarea unei economii de material metalic;
- micșorarea rezistenței la deformare a materialului în faza de matrițare finală.

A doua fază tehnologică o reprezintă matrițarea în cavitatea finală a matriței, unde materialul metalic trebuie să curgă în așa fel încât să înainteze în cavitățile adânci și să completeze orice gol, atât în semimatrița superioară, cât și în cea inferioară (fig. 6.21). Pentru realizarea acestui scop, bavura care se formează trebuie să posede o rezistență mai mare la deformare decât materialul din interiorul cavității, lucru care se realizează prin practicarea de striuri în zone de formare a bavurii (fig. 6.21. b.).



**Fig. 6.21** *Reprezentarea curgerii materialului în cavitățile matriței*  
 1 .striuri cu două praguri de frânare; 2. cavitatea adâncă a matriței;  
 3. canal de bavură obișnuit; 4. orificiu de evacuare gaze;  
 5. semifabricat

Prin mărirea frecării se forțează curgerea în cavitățile matriței a materialului până ce acesta umple complet matrița, iar surplusul de metal va ieși în bavură până când semimatrițele se închid.

Deformarea metalului în cavitatea matrițelor este o problemă complexă pentru fiecare tip de piesă; rezolvarea ei corectă depinde de experiența în proiectarea matriței și în cunoașterea factorilor care influențează procesul tehnologic de matrițare ca: natura materialului

supus matrițării, temperatura de încălzire, schema stării de tensiune, plasticitatea, rezistența la deformare, etc.

Operația de matrițare se poate realiza cu diverse utilaje și instalații care asigură forța de presare pe cele două semimatrițe; printre acestea se amintesc: ciocane pneumatice, prese cu fricțiune sau hidraulice, prese cu excentric, etc.

### 6.2.3 Procesarea tablelor prin deformare plastică

Aceste tehnologii au ca rezultat deplasarea unei părți a semifabricatului în raport cu cealaltă parte, fără distrugerea acestuia și fără eliminarea de material metalic.

#### 6.2.3.1 Îndoirea tablelor

Îndoirea este operația de prelucrare prin deformare ce constă în modificarea formei unui semifabricat prin încovoiere plană în jurul unei muchii rectilinii. Schema acestei operații este prezentată în fig. 6.22., deformarea realizându-se cu ajutorul unui dispozitiv profilat ce are părțile active construite funcție de profilele de îndoit. Operația de îndoire se face la rece, folosind ca semifabricate table și benzi metalice.

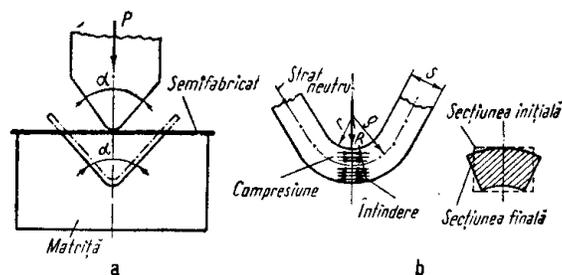


Fig. 6.22 Schema îndoirii în matriță

În timpul deformării sub acțiunea forței exterioare, în materialul supus deformării apar eforturi de întindere la exterior și de compresiune la interior. Între cele două zone supuse unor solicitări opuse apare un strat neutru, în care eforturile sunt nule.

În cazul îndoirii cu rază de curbură mare,  $r > 10s$ , deformările plastice sunt mici și stratul neutru se menține la mijlocul secțiunii  $s$ ; raza de curbură se determină cu relația:

$$\rho = r + \frac{s}{2}$$

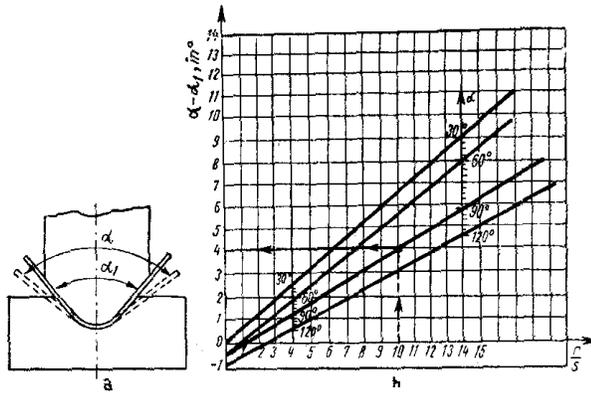
În cazul îndoirii cu raze mici ( $r < 10s$ ), au loc deformări plastice mari, însoțite de micșorarea grosimii materialului și deplasarea stratului neutru, raza de curbură fiind dată de relația:

$$\rho = r_m \alpha \beta$$

în care:

$\alpha, \beta$  – coeficienți determinați de modificarea grosimii, respectiv lățimii semifabricatului;

$r_m$  – raza fibrei neutre după îndoire.



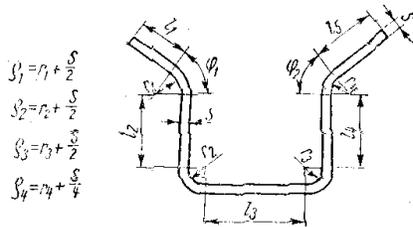
**Fig. 6.23** Arcuirea elastică și determinarea ei

Pentru ca în semifabricatele îndoite să nu apară fisuri, îndoirea nu se va face sub o anumită rază minimă admisibilă. În timpul îndoirii, în material apar deformații plastice iar deformațiile elastice dispar, ceea ce duce la o destindere a piesei îndoite, fenomen numit arcuire elastică. Pentru a obține o piesă îndoită sub un anumit unghi  $\alpha$ , va fi necesar să se execute îndoirea la un unghi  $\alpha_1 < \alpha$  astfel încât să se compenseze efectul arcuirii elastice. Unghiul de arcuire  $\alpha - \alpha_1$  se determină prin încercări experimentale pentru materialul supus deformării, iar rezultatele sunt prezentate în grafice, asemănător celui din fig. 6.23. pentru îndoirea tablelor din oțel.

Încercările de îndoire a semifabricatelor metalice se fac prin metode standardizate.

În determinarea lungimii semifabricatului plan, necesară obținerii unei piese îndoite, se ia în calcul lungimea porțiunilor drepte și a celor îndoite pe fibra neutră, cu relația (fig. 6.24):

$$L = l_1 + l_2 + l_3 + l_4 + l_5 + \frac{\pi \alpha_1}{180} \rho_1 + \frac{\pi}{2} \rho_2 + \frac{\pi}{2} \rho_3 + \frac{\pi \alpha_2}{180} \rho_4$$



**Fig. 6.24** Cotarea unei piese îndoite în scopul determinării lungimii semifabricatului.

### 6.2.3.2 Roluirea tablelor

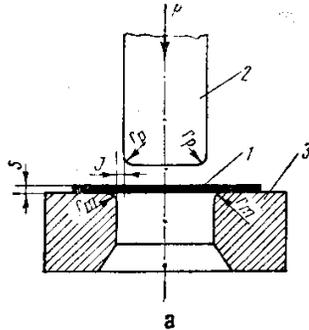
Operația constă în curbarea unei table în scopul obținerii unei suprafețe cilindrice sau conice. Deformarea se realizează cu ajutorul unor cilindri sau conuri care execută mișcări de rotație .

### 6.2.3.3 Ambutisarea tablelor

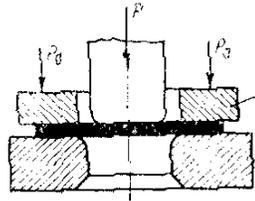
Ambutisarea constă în modificarea formei unui semifabricat tablă, de la forma plană la cea cavă, sau în mărirea adâncimii unui semifabricat, cu sau fără modificarea grosimii pereților. Semifabricatul plan destinat ambutisării se obține prin decupare.

Deformarea semifabricatului se realizează prin trecerea sa forțată printr-o matriță, sub acțiunea unui poanson (fig. 6.25a). Pentru ca semifabricatul să nu fie tăiat, atât produsul cât și matrița sunt prevăzute cu raze de racordare  $r_p$  respectiv  $r_m$ .

Semifabricatul de la care se pleacă este de regulă un disc, iar pentru a se evita formarea unor ondulații în zona dintre poanson și matriță, se utilizează un inel de reținere (fig. 6.25b.) care apasă asupra materialului în timpul deformării. Piesa ambutisată are capătul exterior deformat; acesta se debitează după operație de ambutisare.

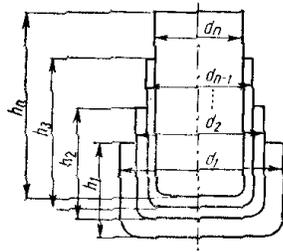


**Fig. 6.25a.** Schema ambtisării  
*d* - diametrul preseii;  
*D* - diametrul semifabricatului



**Fig. 6.25b.** Schema ambtisării cu utilizarea inelului de retinere

Ambutisarea se poate realiza, în funcție de deformarea grosimii semifabricatului, astfel:



**Fig. 6.26** Schema ambtisării adânci

- fără subțierea pereților, când între poanson și matrița există un joc egal cu grosimea semifabricatului;

- cu subțierea pereților, când diametrul poansonului nu asigură joc între acesta și materialul supus ambutisării. În cazul ambutisării adânci, pentru a se evita ruperea materialului, este necesar ca ambutisarea să se execute din mai multe treceri, după fiecare trecere se micșorează diametrul semifabricatului și crește înălțimea *h* a piesei ambutisate (fig. 6.26).

Pentru fiecare trecere, reducerea de diametru se stabilește cu ajutorul unui coeficient de ambutisare definit de relația:

$$m = \frac{d_n}{d_{n-1}}$$

în care:

- $d_n$  - diametrul piesei la o anumită trecere;
- $d_{n-1}$  - diametrul piesei la trecerea precedentă.

Valoarea coeficientului de ambutisare *m* este subunitară și depinde de natura și grosimea materialului supus deformării, de tipul sculelor, etc. Dacă se notează cu *D* diametrul semifabricatului inițial

(disc) și cu  $d_1, d_2 \dots d_n$  diametrele intermediare ale piesei supusă ambutisării ( $d_n$ - diametrul piesei finite), coeficientul total de ambutisare  $m_t$  va fi dat de relația:

$$m_t = \frac{d_n}{D}$$

Între coeficientul total de ambutisare  $m_t$  și coeficienții de ambutisare la fiecare trecere ( $m_1 \dots m_n$ ), există relații de forma:

$$m_t = \frac{d_1}{D}; \quad m_2 = \frac{d_2}{d_1}; \quad m_n = \frac{d_n}{d_{n-1}}$$

$$m_t = m_1 \cdot m_2 \cdot m_3 \cdot \dots \cdot m_{n-1} \cdot m_n$$

În baza relației de mai sus se stabilește numărul de treceri, știind că  $m_1 = 0,45 \dots 0,6$ , iar  $m_2 = m_3 = \dots m_n = m = 0,65 - 0,80$ .

Diametrele intermediare se determină cu relațiile:

$$d_1 = m_1 D; \quad d_2 = m_2 d_1; \quad \dots \quad d_n = m_n d_{n-1}$$

O problemă tehnică importantă în procesul de ambutisare o constituie determinarea formei și dimensiunilor semifabricatelor inițiale. Pentru piesele ambutisate de formă cilindrică, se folosesc semifabricate în formă de disc. Pentru piesele ambutisate de altă formă geometrică, semifabricatele au conturul ce depinde de forma pieselor respective.

Determinarea dimensiunilor semifabricatului în astfel de situații utilizează metode analitice, grafice și grafo-analitice. Dintre metodele analitice se menționează:

- metoda egalării ariilor ce constă în determinarea diametrului  $D$  al semifabricatului, deci egalarea ariei semifabricatului  $A_s$  cu aria piese ambutisate  $A_p$ .

$$A_s = A_p; \quad \frac{\pi D^2}{4} = A_p; \quad D = 1,13 \sqrt{A_p} \quad [\text{mm}]$$

La ambutisarea pieselor de revoluție mai complicate, care se pot descompune în mai multe suprafețe geometrice simple  $A_1, A_2, \dots, A_n$ , diametrul semifabricatului se determină cu relația:

$$D = 1,13 \sqrt{\sum_{i=1}^n A_i}$$

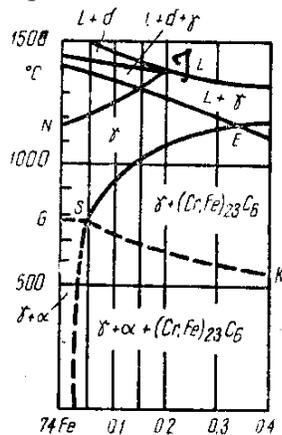
- metoda egalării volumelor constă în egalarea volumului semifabricatului  $V_s$ , cu volumul piesei  $V_p$ , conform relațiilor:

$$V_s = V_p; \quad \frac{\pi D^2}{4} S = V_p; \quad D = 1,13 \sqrt{\frac{V_p}{S}} \quad \text{sau} \quad D = 1,13 \sqrt{\sum_{i=1}^n \frac{V_i}{S}}$$

### 6.3 TRATAMENTE TERMICE ȘI TERMOMECHANICE APLICATE PRINCIPALELOR GRUPE DE BIOMATERIALE METALICE.

#### 6.3.1 Tratamente termice și termomecanice ale oțelurilor inoxidabile austenitice

Oțelurile austenitice nu sunt susceptibile la călire din cauza structurii monofazice  $\gamma$  stabilă în domeniul de prelucrare la cald până la temperatura ambiantă, la un conținut redus de carbon (sub 0,1%).



**Fig. 6.27** Secțiune prin diagrama Fe-Cr-Ni-C la 18%Cr și 8%Ni

Tratamentul termic de călire, de punere în soluție (hipercălire) se aplică oțelurilor austenitice în scopul dizolvării carburilor secundare precipitate în cursul prelucrării la cald, sau pentru a restabili starea mai ductilă după prelucrările prin deformări plastice la rece, prelucrări care măresc considerabil proprietățile de rezistență ale oțelurilor. Secțiunea politermă prin diagrama sistemului cuaternar Fe-Cr-Ni-C la conținuturi constante de 18%Cr și 8%Ni (fig. 6.27), arată că încălzirile și răcirile lente între curbele SE și SK – respectiv între 600°C și 1000°C, în funcție de conținutul de carbon- ca și staționările în acest interval, produc precipitarea

carburi complexe.  $(Cr,Fe)_{23}C_6$  din masa austenitică. Răcirile foarte lente, sub linia SK, pot să provoace separarea de ferită, pe când supraîncălzirile peste linia NJ, urmate de răciri rapide, au ca efect reținerea de ferită  $\delta$ .

În consecință, pentru evitarea separării de carburi ca și pentru dizolvarea celor eventual separate, încălzirile trebuie să se facă la temperaturi de 1050 – 1100°C pentru oțelurile inoxidabile cu max. 0,1%C.

În privința răcirii, aceasta trebuie să se facă foarte rapid, prin utilizarea ca mediu de răcire, apa. Aceasta conduce însă la deformări din cauza tensiunilor termice produse. Utilizarea răcirii mai lente în ulei sau aer, care ar reduce deformarea, este insuficientă pentru a preîntâmpina precipitarea carburilor, astfel că se favorizează fenomenul de coroziune intercristalină.

Problema se poate rezolva prin utilizarea oțelurilor inoxidabile stabilizate structural cu titan sau niobiu, care leagă carbonul în carburi mai stabile și cu tendință mai redusă de precipitare, ceea ce face posibilă răcirea în ulei sau chiar în aer, pentru grosimi reduse de pereți (până la 6 mm).

Pentru a se obține rezistența maximă la coroziune intercristalină, tratamentul oțelurilor stabilizate cu titan sau niobiu poate fi realizat prin recoacere de stabilizare, care constă în încălzirea oțelului la temperatura de 850 – 900°C, timp de 3-5 ore, după care urmează răcirea în apă sau aer forțat (ventilat). Esența acestui tratament constă în aceea că la 850 – 900°C, precipită practic numai carbura de titan, care consumă carbonul de la limita grăunților, astfel încât cromul rămâne dizolvat și nu mai poate precipita sub formă de carburi.

Tratamentul de stabilizare se realizează în cursul deformării plastice și poate fi urmat în final de recoacere de detensionare la 650 – 750°C, care mărește suplimentar rezistența generală la coroziune. Acest tratament se poate aplica și atunci când se urmărește recristalizarea produselor deformate la rece.

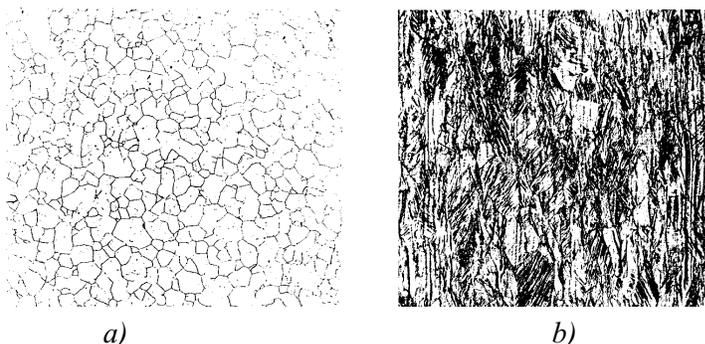
O metodă practică de tratament pentru oțelurile inoxidabile austenitice se referă la recoacerea acestora în atmosferă de azot, care difuzează în stratul superficial al produsului până la o concentrație de 0,2%, ceea ce are ca efect creșterea sensibilă a proprietăților mecanice.

De asemenea, prelucrarea termomecanică prin deformare la rece (sub temperatura de recristalizare) contribuie la creșterea importantă a proprietăților de rezistență. Tratamentul trebuie urmat de recoacere de

recristalizare pentru refacerea structurii și eliminarea tensiunilor din produs în scopul atenuării coroziunii intercrystaline.

Microstructura monofazică a oțelului austenitic este prezentată în fig.6.28. a., precum și structura obținută prin deformare la rece (fig.6.28.b).

O atenție deosebită trebuie să se acorde mediilor de încălzire, deoarece atât oxidarea, cât și eventuala carburare au efecte negative asupra comportării produselor în corpul uman: oxidarea produce un film subțire de oxizi, greu de eliminat prin decuparea ulterioară, iar eventuala carburare favorizează coroziunea intercrystalină. Ca atmosfere protectoare se folosesc hidrogenul sau amoniacul disociați. Produsele se introduc în cuptorul de tratament perfect degresate și uscate, iar atmosfera de protecție se introduce din momentul începerii încălzirii. Duratele de menținere la tratament depind de grosimea produselor; se recomandă durată medie de cca. 1 min/mm grosime. Răcirea se face în camere speciale cu apă sau cu curent forțat de aer, până ce temperatura în produs coboară sub 200°C.



**Fig. 6.28** Microstructura implanturilor din oțel inoxidabil 316 L  
a) forjat la cald; b) după deformare la rece (mărire x100)

Pentru oțelurile stabilizate cu titan se poate aplica recoacerea de stabilizare prin încălzire la 860-900°C, cu menținerea timp de 30 minute la această temperatură, după care se face răcirea în aer.

În tabelul 6.6 se indică proprietățile mecanice ale oțelurilor inoxidabile pentru implanturi chirurgicale, obținute după diverse tratamente la cald și la rece.

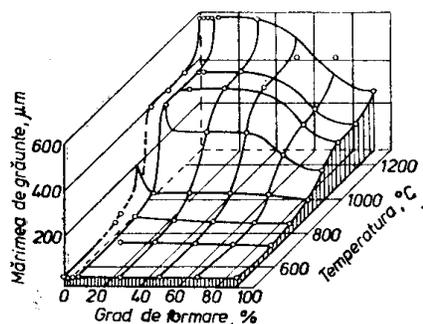
**Tabelul 6.6** Influența tratamentelor asupra proprietăților mecanice ale oțelurilor inoxidabile

Tratamentul	Limita de curgere (MPa)	Limita de rupere (MPa)	Alungirea (%)
Recoacerea la 1050°C/0,5 ore	211	645	68
Deformarea la rece urmată de recoacere	689	862	12
Deformarea la rece fără recoacere	1160	1256	6
Recoacere în atmosferă de azot	380	700	46

### 6.3.2 Tratamente termice și termomecanice aplicate aliajelor de titan

Complexitatea aliajelor cu bază de titan face posibilă aplicarea întregii game de tratamente termice: recoaceri cu și fără transformări de fază, călire martensitică și de punere în soluție, revenire și îmbătrânire.

Recoacerea titanului și aliajelor sale după deformarea plastică la rece are ca scop fie numai înlăturarea tensiunilor și refacerea structurii, fie revenirea la starea de plasticitate mare, obținută printr-o recristalizare completă. Creșterea grăunților cristalini la recoacerea titanului după deformarea plastică, este influențată de gradul de deformare și de temperatura de încălzire peste pragul de transformare  $\alpha$ - $\beta$ , așa cum se observă în diagrama din fig. 6.29.



**Fig. 6.29** Diagrama de recristalizare a titanului pentru o durată de recoacere de o oră

Elementele de aliere influențează mult condițiile de recristalizare ale titanului. Astfel adaosul de Al de la 1 la 4% mărește temperatura de recristalizare de la 575°C la 700°C.

Parametrii recoacerilor de detensionare, de recristalizare și de durificare pentru unele aliaje ale titanului, sunt prezentați în tabelul 6.7.

Tratamentul de călire, de punere în soluție, urmat de îmbătrânire, cu precipitarea fazelor secundare se aplică aliajelor de titan care prezintă fenomenul de scădere a solubilității soluției solide cu temperatura. Așa de exemplu, în aliajele care conțin elemente  $\beta$  stabilizatoare, s-au constatat mai multe stări intermediare cu rețele cristaline diferite (fig. 6.30). Cinetica și mecanismul transformării depinde de compoziția chimică, de proporția de impurități, de temperatura de transformare, etc.

**Tabelul 6.7** Parametrii tratamentelor termice aplicate aliajelor cu baza de titan

Aliajul		Detensionare	Recristalizare	Durificare
Aliaje cu structură $\alpha$	Ti-5Al	600°C/1 oră/aer	750°C/10 ore/aer	-
	Ti-5Al-2,5S	550-650°C/1-2 ore/aer	725-780°C/30 min-2 ore/aer	-
	Ti-2,5Cu	400°C/24 ore – 475°C/8 ore/aer	800°C/1 oră/aer	800°C/1 oră/aer + 400°C/8 ore/aer
Aliaje cu structură $\alpha+\beta$	Ti-3Al-2,5V	450-650°C/2 ore/aer	680-760°C/1-2 ore/aer	-
	Ti-6Al-4V	480-650°C/1-4 ore/aer	700-800°C/1-8 ore/cuptor → 550°C + aer	820-950°C/10 min-1 oră/apă + 480-550°C/4-8 ore/aer
	Ti-7Al-4Mo	480-700°C/1-3 ore/aer	775-800°C/1-8 ore/cuptor → 550°C/ aer	900-950°C/0,5 – 1,5 ore/apă + 480-600°C/4-10 ore/aer

Existența transformării alotropice  $\beta \rightarrow \alpha$  în titan și aliajele sale, stă la baza apariției structurilor martensitice. Alierea titanului cu elemente care determină scăderea temperaturii de transformare  $\beta \rightarrow \alpha$ , micșorează viteza de transformare  $\beta \rightarrow \alpha$ , astfel încât în asemenea aliaje este posibilă apariția a numeroase stări intermediare care influențează sensibil proprietățile mecanice. Spre deosebire de transformarea alotropică a fierului, la transformarea alotropică a titanului, nu apar germeni cristalini noi, ci ea are loc printr-o reșezare a atomilor din rețeaua C.V.C. în H.C.

Astfel, temperatura de încălzire a Ti-4Al nu trebuie să depășească 900°C, iar a aliajelor cu mai puțin de 4%Al, să nu se depășească 1000°C, pentru a se menține granulația fină.

Soluția suprasaturată  $\alpha'$  obținută prin transformare martensitică are compoziția identică cu faza  $\beta$  din care a provenit printr-o transformare reversibilă. Martensita  $\alpha'$  are rețea hexagonală, parametrii ei fiind dependenți de gradul de suprasaturare în elemente de aliere. Când crește proporția de  $\beta$ , datorită elementelor stabilizatoare, se poate forma martensita  $\alpha''$ , cu simetrie mai scăzută, apropiată de rețeaua rombică. Temperatura de început de transformare martensitică  $M_s$  scade atunci când crește proporția de elemente  $\beta$  stabilizatoare, astfel încât peste o concentrație critică  $C_{cr}$ , nu se mai formează martensita  $\alpha'$ . Temperatura minimă de la care, prin călire, se formează martensita  $\alpha'$ , constituie o temperatură critică  $T_{cr}$ . Cu cât temperatura de încălzire este mai mare decât  $T_{cr}$ , cu atât proporția de martensită  $\alpha'$  în structură este mai mare; faza reziduală  $\beta$  se micșorează și devine mai săracă în elemente de aliere.

Faza intermediară  $\omega$  este coerentă cu faza  $\beta$  și ea poate fi dizolvată în soluție printr-o recoacere la temperatură ridicată, când se produce transformarea reversibilă în  $\beta$ . În domeniul temperaturilor de transformare  $\beta/\alpha+\beta$  se pot forma stratificări de fază  $\beta$  mai sărace sau mai bogate în elemente de aliere, care influențează transformările următoare.

Domeniile de concentrații în elementele de aliere și de temperaturi la care apar fazele menționate mai sus, în cursul călirii aliajelor de titan, sunt de asemenea menționate în fig. 6.30..

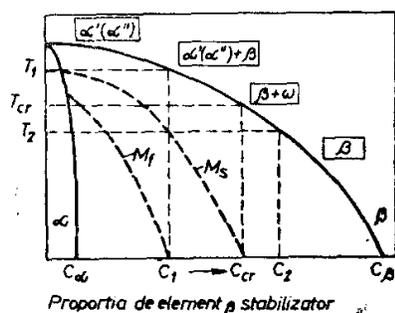


Fig. 6.30 Diagrama transformărilor la călirea aliajelor de titan cu elemente  $\beta$  stabilizatoare

Până la concentrația  $c_1$  de elemente betastabilizatoare, structura de călire este formată numai din  $\alpha'$ . După călirea acestor aliaje în domeniul de temperaturi deasupra lui  $T_1$ , structura va fi  $\alpha'+\alpha$ ; la călirea în intervalul  $T_1-T_{cr}$ , structura va fi  $\alpha'+\alpha+\beta$ , iar la temperaturi situate sub  $T_{cr}$ , structura va fi  $\alpha+\beta$ , deci transformarea structurală nu are loc.

Procesele de descompunere a soluției solide  $\beta$  subrăcite,

influențează mult proprietățile mecanice ale aliajelor de titan. Dezvoltarea transformărilor intermediare ale fazei  $\beta$  metastabile cu formarea martensitei  $\alpha'$ , apoi cu separări de  $\beta$  îmbogățite, sau  $\alpha$  sărăcite fin dispersate, conduce la o durificare accentuată a aliajelor, la creșterea modulului de elasticitate și a durtății, dar la micșorarea plasticității. Descompunerea fazei  $\beta$  cu formarea structurilor  $\alpha+\beta$  apropiate de echilibru, determină o modificare mai redusă, dar proprietățile de plasticitate sunt superioare.

La durificarea prin tratament termic a aliajelor de titan cu structura  $\beta$  sau  $\alpha+\beta$ , apariția fazei intermediare  $\omega$  duce la fragilizarea lor. În acest caz, pentru eliminarea acestei faze fie se prelungește revenirea până la formarea fazei  $\alpha$  fie se repetă revenirea în domeniul  $\beta+\omega$ .

Călire izotermă a aliajelor de titan la temperaturi care asigură viteza maximă de transformare, conferă aliajelor cea mai bună stabilitate structurală datorită formării unui mare număr de particule  $\alpha$  fine și uniform distribuite în matricea  $\beta$ . Tratamentul izoterm are avantajul obținerii unei structuri neorientate, față de tratamentul dublu de călire și revenire, la care formarea separărilor la revenire menține orientarea după structura aciculară de călire, ceea ce micșorează proprietățile mecanice.

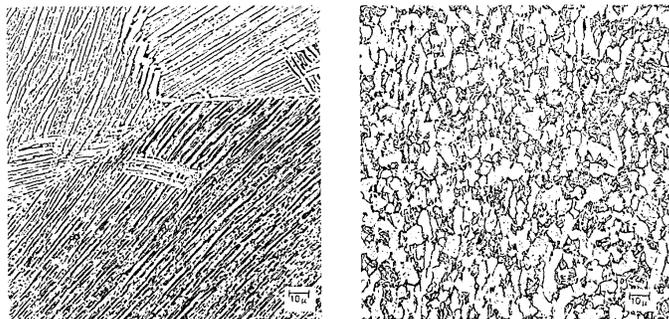
Tratamentele termomecanice aplicate aliajelor de titan, conduc la finisarea structurii, la suprimarea recristalizării, la mărirea densității defectelor și la distribuția lor uniformă, ceea ce intensifică descompunerea uniformă a fazelor metastabile, cu ameliorarea sensibilă a proprietăților mecanice și de rezistență la coroziune. În tabelul 6.8 sunt prezentate proprietățile mecanice ale titanului și aliajelor sale, funcție de tratamentele termice și termomecanice aplicate în diverse domenii de stabilitate a fazelor componente.

**Tabelul 6.8** Unele proprietăți mecanice ale titanului și aliajelor bifazice pe bază de titan

Tratamentul	Limita de curgere (MPa)	Rezistența la rupere (MPa)	Alungirea (%)
Titan C.P. – Recopt	385	530	23
Ti 6Al 4V – Recopt în domeniul $\beta$ (1030°C) răcit în cuptor la 800°C, apoi în aer.	838	948	12,5
Ti 6Al 4V deformat la 650-750°C, recopt la 700°C	1036	1147	12,5

Obs. C.P – titan de puritate comercială

Microstructurile prezentate în fig. 6.31 indică distribuția fazelor  $\alpha$  și  $\beta$  în aliajele Ti-Al-V forjate.



a)

b)

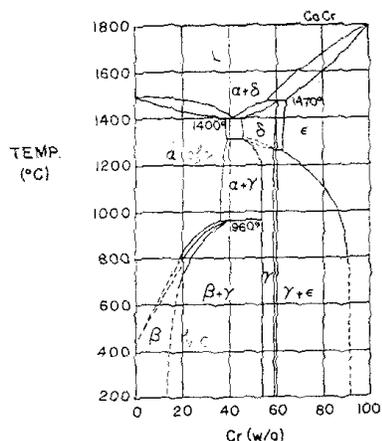
**Fig. 6.31** Microstructuri de aliaje Ti-Al-V forjate

a) amestec de faze  $\alpha$  și  $\beta$  cu structura lamelara dupa forjarea la cald a fazei  $\beta$ ; b) amestec globular de faza  $\alpha$  hexagonala cu faza  $\beta$  cubica cu volum centrat dupa forjarea la cald aliajului Protasul 10

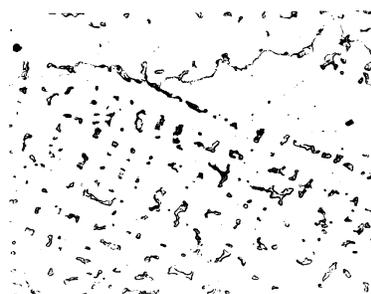
### 6.3.3 Tratamente termice și termomecanice aplicate aliajelor de cobalt

6.3.3.1. Aliajele Co-Cr turnate au o structură neomogenă în care se remarcă zone interdendritice bogate în elemente de aliere ca Mo, Cr și C. Structura tipică pentru aliajul turnat Co-Cr-Mo este prezentată în fig. 6.32.

Studiile efectuate, pentru identificarea fazelor prezente în structura turnată, au scos în evidență faze de carburi complexe de tipul  $M_{23}C_6$ , faze îmbogățite în Cr și Mo și matricea de fază  $\gamma$ , așa cum se constată și în diagrama de echilibru termic a sistemului binar Co-Cr (fig. 6.33).



**Fig. 6.33** Diagrama binară a sistemului Co-Cr



**Fig. 6.32** Microstructura aliajului turnat Co-Cr-Mo

Compoziția heterogenă a structurii de turnare afectează sensibil proprietățile mecanice și rezistența la coroziune a acestor aliaje. Pentru a îmbunătăți structura este necesară efectuarea tratamentului termic de omogenizare prin recoacere la temperatura de 1220 – 1230°C, cu menținere la această temperatură timp de o oră după care aliajul se răcește rapid până la temperatura ambiantă. Efectul acestui tratament constă în omogenizarea parțială a structurii de turnare prin dizolvarea carburilor complexe și a fazelor intermetalice în matricea  $\gamma$ . În fig. 6.34. se prezintă structura specifică a acestui aliaj, rezultată în urma tratamentului de recoacere menționat, în care se constată prezența unui anumit grad de neomogenitate structurală, însă proprietățile de plasticitate cresc. (tabelul 6.9).



**Fig. 6.34** Microstructura de recoacere a aliajului Co-Cr-Mo turnat

Încălzirea aliajului la temperaturi sub 1230°C, prin creșterea duratei de menținere la temperatura de omogenizare până la 24 de ore,

conduce la o solubilizare completă a carburilor și a fazelor intermetalice.

La temperatura de peste 1235°C s-a constatat în sistemul ternar Co-Cr-Mo, prezența unui eutectic care poate conduce la apariția fazei lichide la limita grăunților, și în consecință poate conduce la apariția fisurilor în aliaj, motiv pentru care încălzirea pentru recoacere se recomandă a se limita la temperaturi sub 1230°C. Prin combinarea tratamentului de recoacere prezentat mai sus, cu unul de îmbătrânire la 650°C, timp de 20 de ore, s-a constatat o ameliorare a proprietăților mecanice, prin formarea de precipitate alungite de-a lungul limitei grăunților. De asemenea, prin realizarea unui tratament de îmbunătățire a structurii, prin încălzirea la temperatura de 890°C se obține o omogenizare mai avansată a structurii aliajului turnat, pe seama transformărilor structurale care au loc la această temperatură: aliajul Co-Cr-Mo are structura C.F.C. la temperaturi mai mari de 890°C, iar la temperaturi mai scăzute, structura este hexagonal compactă H.C. ; transformarea structurii C.F.C. în H.C. este lentă și la o răcire forțată în apă sau aer ventilat se formează benzi de H.C. în matricea metastabilă C.F.C. În acest fel se poate obține o îmbunătățire sensibilă a tuturor proprietăților mecanice ale aliajului turnat.

**Tabelul 6.9** *Influența tratamentelor termice și termomecanice asupra proprietăților aliajelor turnate Co-Cr-Mo*

Tratamentul	Limita de curgere (MPa)	Rezistența la rupere (MPa)	Alungirea (%)
Aliajul în stare turnată	430-490	716-890	5-8
Recoacere 1230°C/1 oră/răcire apă	450-492	731-890	11-17
Recoacere + îmbătrânire la 650°C/20 ore	444-509	747-952	10-13,5
Aliajul Muller	600	1000	25
Aliajul turnat și extrudat + recoapt la 1100°C/2 ore	731	945	17
Aliajul turnat și forjat la cald, apoi laminat	876	1360	19
Aliajul cu conținut redus de carbon, recoapt la 1050°C/40 și răcire în aer	690	1640	26

Aliajul turnat Co-Cr-Mo numit ENDOCAST sau Muller, este caracterizat prin proprietăți de rezistență și ductibilitate ridicate datorită prezenței unor carbonitruri intragranulare și a precipitatelor de fază  $\sigma$ . Aliajul conține cca 0,2% azot iar tratamentul termic constă într-o recoacere completă la 815°C, timp de 4 ore, urmat de o altă recoacere la

1225°C tot cu o durată de 4 ore, cu răcire rapidă în apă. Prin acest tratament se obține precipitarea unor carbonitruiri sub formă de benzi cu structura H.C. în matricea metastabilă de C.F.C. Așa cum rezultă și din tabelul 6.8., în urma tratamentului termic al aliajului Muller, se obține o creștere a rezistenței la rupere la 1000 MPa și o creștere a alungirii la 25%.

Tratamentele termomecanice aplicate aliajelor turnate Co-Cr-Mo conduc la îmbunătățirea sensibilă a proprietăților mecanice și de rezistență la coroziune prin fragmentarea accentuată a carburilor în rețeaua intermetalică deformată plastic. Tratamentele termomecanice constau în prelucrarea la cald a aliajelor turnate prin: forjare, laminare, extrudare, urmate de tratamente de îmbunătățire.

A fost de asemenea studiată influența conținutului redus de carbon (max 0,15%) în compoziția aliajelor turnate asupra proprietăților acestor aliaje după prelucrare prin deformare la cald și la rece, constatându-se o creștere accentuată a tuturor proprietăților în comparație cu aliajul turnat clasic.

Un alt procedeu de îmbunătățire a proprietăților aliajelor turnate pe bază de cobalt, constă în microalierea cu elemente ca: Al, B, Nb, Ta, etc., urmată de forjare la cald și tratamente de îmbunătățire prin călire martensitică în urma cărora se obțin precipitate C.F.C. într-o matrice cu aglomerări de defecte cu rețea H.C.

A fost cercetată și influența compoziției aliajelor Co-Cr-Mo turnate care au conținut scăzut de carbon și crom, elemente limitate la următoarele proporții: C max. 0,05% și Cr max. 26,5%. Ca rezultat al conținuturilor limitate în cele două elemente, prin forjare rezultă o structură fibroasă și orientată care asigură îmbunătățiri sensibile a plasticității aliajelor. Din cele prezentate mai sus rezultă că aliajele turnate Co-Cr-Mo utilizate ca implanturi chirurgicale, sunt susceptibile la o serie de tratamente de compoziție chimică, tratamente termice și termomecanice care le asigură proprietăți îmbunătățite impuse de standardele de calitate specifice domeniilor de utilizare medicală.

**6.3.3.2 Aliajele prelucrate prin deformare plastică** pe bază de cobalt, au proprietăți mecanice superioare față de cele turnate. Aliajul reprezentativ din această categorie este Co-Ni-Cr-Mo, utilizat în stare forjată (prin matrițare) la cald. Aliajul are structură cubică cu fețe centrate C.F.C. la temperatură de deformare plastică – 1125°C și, prin răcire lentă, structura devine hexagonal compactă sub 425°C. Natura lentă a transformării C.F.C. în H.C. împiedică, în condiții de răcire forțată, formarea structurii H.C., astfel că, printr-un tratament adecvat

se obține o structură în benzi de faze cristalizate în H.C., într-o matrice metastabilă de C.F.C. (fig. 6.35).

Aceste multifaze structurale sunt caracterizate de proprietăți de rezistență și ductilitate ridicate.



**Fig. 6.35** Microstructura aliajului Co-Cr-Ni-Mo deformat plastic la temperaturi joase:  
a) benzi de faze cu structura hexagonal compactă; b) matricea de fază C.F.C. (x 615)

În tabelul 6.10 este prezentată influența diferitelor tratamente termice și termomecanice asupra proprietăților mecanice ale aliajelor pe bază de cobalt. Din tabelul menționat rezultă și influența suplimentară asupra proprietăților tratamentului de îmbătrânire la temperaturi cuprinse între 540-590°C, cu o durată de 4 ore, urmat de răcire în aer. În cursul tratamentului de îmbătrânire, zonele cu structura H.C. persistă și asigură locuri pentru precipitarea compusului intermetalic  $\text{Co}_3\text{Mo}$ .

**Tabelul 6.10** Proprietățile mecanice ale aliajelor Co-Cr-Ni-Mo, în funcție de tratamentele aplicate

Tratamentul	Limita de curgere MPa	Rezistența la rupere MPa	Alungirea %
Recoacere la temp >1050°C timp de o oră	300	800	40
Forjare (matrițare) la rece cu 50% reducerea secțiunii	650	1000	20
Forjare la rece 50% reducere secțiune + îmbătrânire la 538°C/4 ore	2000	2068	10
Forjare la cald la temp > 650°C	-	1300	20

Tratamentul de recoacere la temperatura de 1050°C, timp de 1-2 ore, conduce la diminuarea proprietăților de rezistență; acesta nu asigură formarea precipitatelor de Co<sub>3</sub>Mo.

Influența tratamentelor asupra proprietăților aliajelor deformate plastic din sistemul Co-Cr-Ni-Mo se poate rezuma la următoarele aspecte privind procesarea acestora:

- realizarea recoacerii complete la temperaturi de 1050°C timp de o oră, asigură rezistența scăzută și ductilitate ridicată a aliajului;
- forjarea la cald deasupra temperaturii de 650°C în domeniul structurii C.F.C., dar sub temperatura de recristalizare (950°C), asigură creșterea proprietăților de duritate funcție de gradul de deformare;
- forjarea la rece sub temperatura de 650°C conduce la creșterea accentuată a proprietăților de rezistență mecanică prin ecrusare și formarea fazei dure cu structura H.C., dar în schimb scad drastic proprietățile de ductilitate.

### **6.3.4 Tratamente termice aplicate metalelor și aliajelor prețioase**

#### *6.3.4.1 Metalele și aliajele pe bază de aur și argint*

Aceste materiale metalice sunt caracterizate prin proprietăți ridicate de deformare plastică la rece și la cald, astfel că tratamentul termic care se poate aplica este recoacerea de recristalizare. Argintul pur recristalizează chiar la temperatura ordinară, iar argintul tehnic, deformat plastic, trebuie recoapt pentru recristalizare la 300°C. Aliajele Ag-Cu prelucrate prin laminare sunt recoapte la 650-740°C în atmosfere protectoare sau în băi de săruri topite.

Pentru a împiedica precipitarea fazelor secundare, cu scopul menținerii unei plasticități ridicate, se recomandă răcirea în apă a aliajelor recoapte.

Aurul și aliajele sale ca: Au-Pt, Au-Pt-Pd cu adaosuri de Ag, Cu, Ni, se pot deforma și apoi recristaliza pentru obținerea maleabilității maxime. Multe din aliajele aurului sunt susceptibile la durificare structurală prin călire urmată de îmbătrânire, ca de exemplu Au-Ag-Cu, aliaje dentare Au-Ag-Cu, Pd-Pt, etc. Aliajele dentare se călesc la 700-870°C și apoi se supun îmbătrânirii 30 minute la 250-450°C; se obține o creștere a proprietăților de rezistență cu 30-50% față de starea turnată recoaptă.

#### 6.3.4.2 Aliaje de platină

Platina și aliajele sale: Pt-Rh, Pt-Ir, Pt-Ni, cu structuri de soluții solide continui izomorfe, se pot deforma plastic, atât la rece cât și la cald, tratamentul termic cel mai utilizat fiind recoacerea la recristalizare. Astfel aliajele Pt-Ir recristalizate, au valori mai scăzute ale rezistenței mecanice, în schimb se îmbunătățește sensibil rezistența la coroziune, aspect esențial pentru aceste aliaje.

Pentru unele aliaje ale platinei, se poate aplica tratamentul de călire bazat pe existența unor transformări în stare solidă de tip ordine – dezordine structurală.

### 6.4 TEHNOLOGII DE MODIFICARE ASUPRAFEȚEI COMPONENTELOR METALICE

Utilizarea acestor tehnologii moderne de tratament al suprafeței dispozitivelor și protezelor conduce la îmbunătățirea rezistenței la uzare, la coroziune și la oboseală, fără a fi diminuate proprietățile de biocompatibilitate.

Sunt cunoscute și aplicate mai multe tehnologii și materiale de acoperire superficială printre care se menționează: acoperiri cu carbon, cu materiale ceramice, acoperiri galvanice, prin sinterizare izostatică, etc.

Toate aceste procedee au scopul de a îmbunătăți proprietățile de biocompatibilitate ale dispozitivelor proteice, de a favoriza ancorarea protezei de țesutul viu, creșterea și dezvoltarea țesutului la interfața cu proteza.

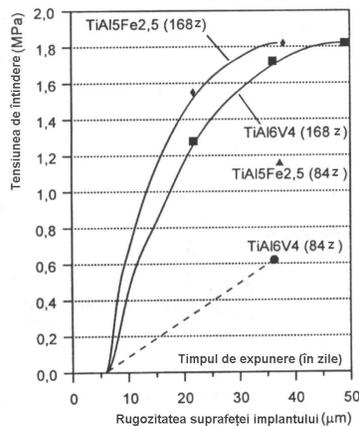
#### 6.4.1 Structura și compoziția suprafeței implantelor metalice

Comportarea unui implant metalic depinde în mare măsură de interacțiunea sa cu țesutul viu adiacent. În timp ce acesta nu trebuie să reacționeze cu sângele (hemocompatibilitate), pentru a se realiza o bună osteointegrare, implantul necesită o interacțiune fizică cu țesutul pentru a se realiza o legătură puternică cu acesta din urmă. Rezultă că osteointegrarea implantului este influențată în principiu de doi factori și anume structura și compoziția suprafeței sale.

#### 6.4.1.1 Influența structurii suprafeței implantului

Suprafața implantului are influență hotărâtoare în ancorarea și adeziunea țesutului viu la acesta. Un implant cu suprafață netedă va avea o zonă de contact redusă cu țesutul viu și deci se va lega slab de acest implant, aspect demonstrat practic prin experimentări clinice. Cu creșterea rugozității suprafeței implantului se mărește aderența țesutului viu și în consecință rezistența la smulgere crește datorită suprafeței specifice mai mari a implantului în zona de contact țesut-implant.

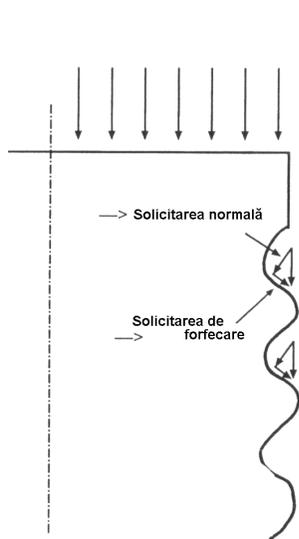
Legarea țesutului de implant necesită desigur și un anumit timp determinat de creșterea și dezvoltarea celulelor vii la suprafața sa de contact; valoarea forței de ancorare depinde de calitatea suprafeței implantului și de timp (fig.6.36)



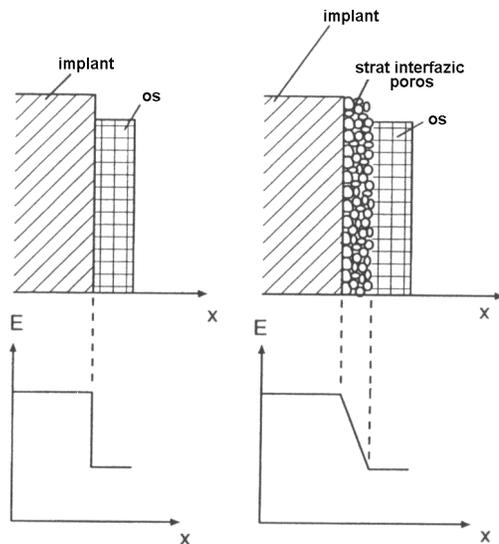
**Fig 6.36** Influența rugozității suprafeței implantului asupra rezistenței la rupere în zona de contact os-implant

O suprafață poroasă a implantului conduce la creșterea celulelor osoase în porii săi, aspect ce are influență favorabilă asupra solicitărilor mecanice la care este expusă zona implant-țesut osos.

Așa de exemplu solicitarea la forfecare, prezentă în zona implantată este determinată de rugozitatea suprafeței, asemenea efectului de șurub (fig 6.37)



**Fig. 6.37** Influența rugozității de suprafață asupra distribuției solicitării de forfecare la interfața os-implant



**Fig. 6.38** Variația modului de elasticitate între implant și os în cazul suprafețelor netede și poroase

Din constatările practice clinice, s-a ajuns la concluzia că implantele trebuie să fie cementate pe o suprafață rugoasă realizată prin diverse procedee tehnice ca turnarea, sinterizarea, tratament în plasmă, etc. adâncimea porilor de suprafață pe implante poate atinge valori de 3-4 mm. Asemenea suprafețe poroase, obținute prin diverse tehnici, poartă denumirea de **suprafețe structurate**, care facilitează creșterea celulelor osului în formare, prin depunere de calciu în porii de suprafață. În urma unor asemenea procese la interfața implant – os, se îmbunătățesc proprietățile mecanice ale zonei de contact, mai ales în privința fenomenului de forfecare și a modului Young.

Variația modului de elasticitate  $E$  în zona interfazică este prezentată comparativ în fig. 6.38 între un implant cu suprafața netedă și unul cu suprafața poroasă.

Se constată din schemele de mai sus o variație treptată (gradual) a scăderii modului  $E$  de la implant la os, în cazul suprafeței poroase, spre deosebire de scăderea bruscă a acestui modul în cazul suprafeței netede.

Realizarea unor asemenea interfețe implant-os, a condus la conceptul de **implant izoelastic** care se caracterizează prin pori deschiși, pe care cresc și se dezvoltă celulele osoase, rezultând astfel un material compozit metal-os sau ceramică-os în zona implantată. Un astfel de implant asigură un transfer de sarcină, în zona implantată, pe toată suprafața de contact material-os; deci eforturile unitare de solicitare vor fi diminuate sensibil.

Stratul poros sinterizat, fixat pe suprafața implantului, determină reducerea simultană a rigidității și a modului Young, cu consecințe favorabile asupra diminuării tensiunilor locale în zona implantată. Aliajele de titan sunt cunoscute ca fiind sensibile la efortul de forfecare, motiv pentru care se pot deteriora sub solicitări dinamice alternative. Pentru a preveni acest fenomen aceste aliaje sunt supuse unui tratament de producere a unui strat poros prin sinterizare, cu o porozitate deschisă de cca. 75%. De asemenea prin călire sau deformare plastică în domeniul  $\beta$  se modifică structura prin formare de grăunți  $\beta$  care diminuează starea de tensiune. Prin aceste tratamente se reduce starea de stres prin oboseală cu aprox. 40%, în timp ce în aliajele Co-Cr acest efect este cuprins între 3 – 30%.

Pe tija protezei de șold, realizată din aliajul Ti6Al4V, se formează industrial un strat superficial poros prin procedeul VPS – Vacuum Plasma Spraying – când temperatura locală poate atinge 20.000 °C și pulberea depusă va fi parțial topită, aspect ce asigură o puternică aderență la suprafața aliajului.

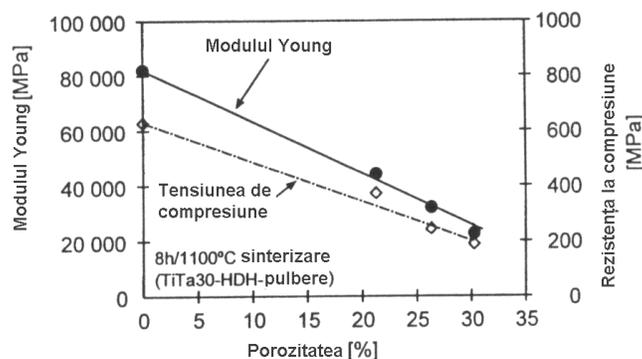
Aliajul utilizat pentru implante dentare – Ti30Ta se poate transforma într-un material izoelastic prin tratamente termice în domeniul de fază  $\beta$  și prin depunerea unui strat superficial sinterizat prin procedeul VPS.

Prin aceste tratamente se poate regla porozitatea în limite largi (12 – 30%), precum și diminuarea sensibilă a modului Young și a solicitărilor de compresiune, așa cum se indică în tabelul 6.12.

**Tabelul 6.12** Influența microstructurii și a porozității asupra proprietăților aliajului Ti30Ta

Starea aliajului	Porozitatea (%)	Rezistența la compresiune (MPa)	Modulul Young (GPa)
Titan	-	2501-300	10,5
Ti30Ta ( $\alpha+\beta$ )	-	610	81,5
Ti30Ta (martensitic)	-	598	63,7
Ti30Ta ( $\alpha+\beta$ )	12,3	520	59,4
Ti30Ta (martensitic)	12,3	515	50,0
Ti30Ta ( $\alpha+\beta$ )	24,4	365	41,8
Ti30Ta (martensitic)	24,4	378	35,3
Ti30Ta ( $\alpha+\beta$ )	30,4	203	25,5
Ti30Ta (martensitic)	30,4	189	23,6

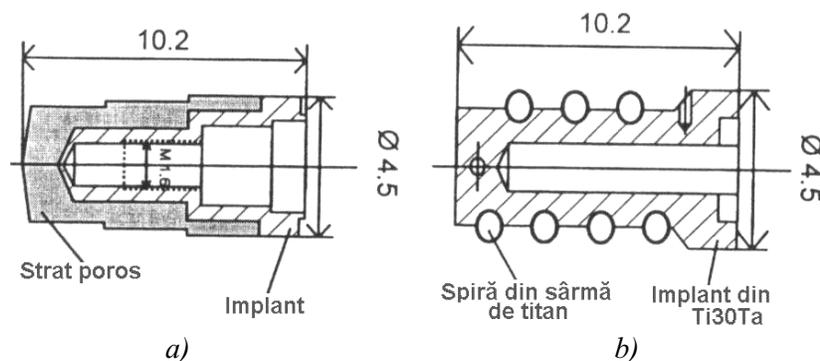
Din tabelul de mai sus se constată că unele proprietăți mecanice ale aliajului pot fi aduse la valorile specifice osului cortical (20-30 GPa) cu o comportare izoelastică specifică aliajelor metalice. Influența porozității asupra proprietăților mecanice ale stratului superficial de pe aliajele Ti30Ta, este prezentată în figura 6.39.



**Fig. 6.39** Variația unor proprietăți mecanice ale aliajului dentar Ti30Ta cu porozitatea

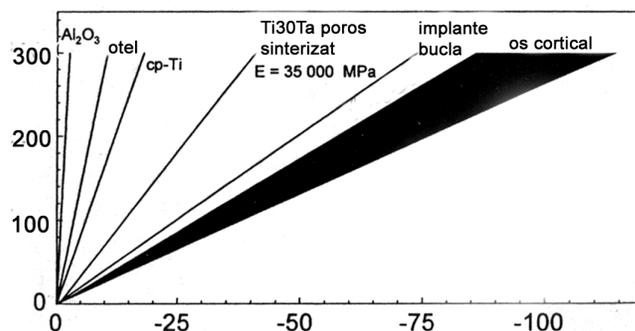
Mărimea porilor și dimensiunea pulberii din stratul superficial poros au influență importantă asupra caracteristicilor mecanice ale implantului. Astfel dimensiunea medie a porilor trebuie să fie cuprinsă între 50-100 micrometri, la o porozitate de cca 30%.

Designul implantului dentar este de asemenea foarte important la solicitările din cavitatea bucală. Astfel implantul dentar cu suprafața spiralată are o comportare mai performantă în comparație cu implantul cu suprafața poroasă sinterizată (fig 6.40); primul tip se apropie de caracteristicile osului cortical.



**Fig. 6.40** Particularități caracteristice ale implantelor dentare  
 a) Miez compact din Ti30Ta cu strat superficial poros  
 b) Idem cu strat superficial din bucle spiralate de sârmă de titan

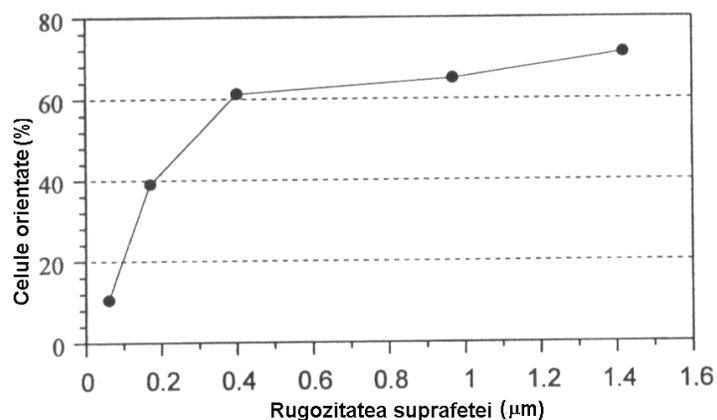
Măsurătorile efectuate in vitro au demonstrat că implantele cu bucle spiralate pe suprafața exterioră au proprietăți de elasticitate superioare, apropiate de ale osului cortical, așa cum se prezintă în fig. 6.41.



**Fig. 6.41** Influența designului implantului asupra caracteristicilor mecanice

Starea suprafeței influențează de asemenea dezvoltarea și orientarea celulelor țesutului viu în jurul implantului. Astfel s-a

demostrat că până la un anumit nivel gradul de orientare longitudinală a celulelor fibroblaste crește cu rugozitatea (fig. 6.42)



**Fig. 6.42** *Influența rugozității suprafeței implantului de titan asupra orientării celulelor fibroblaste*

Din cele prezentate mai sus se constată faptul că o bună legare a implantului de țesutul viu și dezvoltarea țesutului pe acest implant depinde de o serie de parametri din zona interfațială implant – țesut, aspect ce trebuie avut în vedere atunci când se alege un implant sau altul.

#### 6.4.1.2 *Influența compoziției suprafeței implantului*

Natura chimică a suprafeței implantului are influență directă asupra interacțiunilor țesut – implant aspect demonstrat prin numeroase experimente efectuate „in vitro”. Un experiment interesant privind influența naturii chimice a implantului a constat în cultura de celule fibroblaste pe probe din diverse materiale implantabile.

Factorul de formă al acestor celule are valori diferite pentru diverse materiale; acest factor este dat de relația:

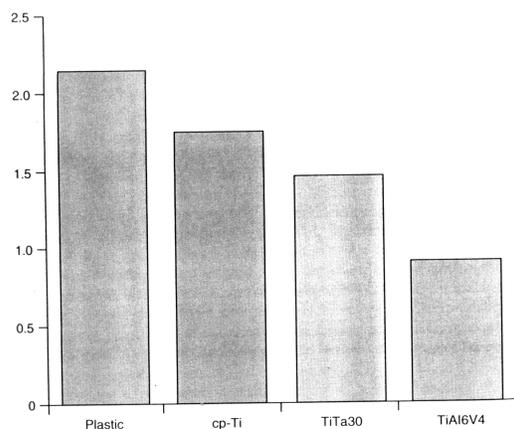
$$\delta_f = \frac{C}{2\sqrt{\pi A}} - 1$$

unde:

C – circumferința celulelor orientate

A – aria medie a celulelor fibroblaste

În fig. 6.43 se prezintă variația factorului de formă al celulelor fibroblaste cultivate pe diverse implantate, după 14 zile de la cultivare.



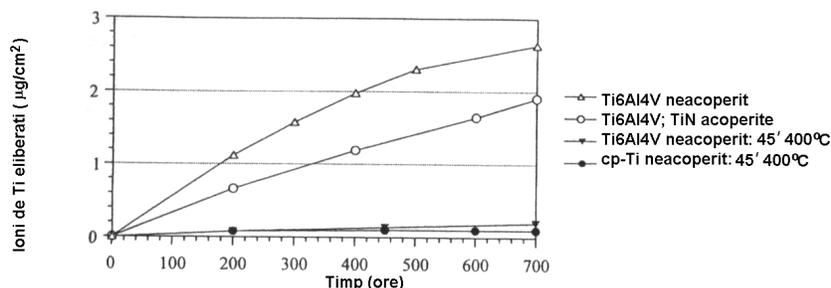
**Fig. 6.43** Factorul de formă al celulelor fibroblaste dezvoltate pe diferite materiale

Din grafic se constată că factorul de formă al celulelor orientate (alungite) pe probele de titan și aliaj Ti30Ta are valori cuprinse între 1,58 și 1,76 în timp ce pe aliajul Ti6Al4V acest factor are valori subunitare (celulele de formă sferică au factor de formă zero).

Pe același aliaj (Ti6Al4V cu factor de formă redus, se pot efectua diverse tratamente de suprafață pentru a reduce reactivitatea chimică cu țesutul viu. Astfel prin depunerea unui film subțire de TiO<sub>2</sub> și prin diverse tratamente superficiale se poate reduce sensibil cantitatea de ioni metalici eliberați. Astfel de tratamente constau în:

- depunerea unui film dens de TiO<sub>2</sub> pe suprafața implantului prin diverse procedee tehnice;
- acoperirea implantului cu un film protector de nitrură de titan – TiN, prin procedeul PVD;
- efectuarea de tratamente termice superficiale de recoacere la 400-600°C;

În graficul prezentat în fig. 6.44. se arată influența filmului superficial protector, depus pe aliajul Ti6Al4V asupra procesului chimic de eliberare de ioni de titan într-un mediu biologic (ser de bovine).



**Fig. 6.44** Influența acoperirii superficiale cu  $TiO_2$  a aliajului  $Ti6Al4V$  asupra nivelului de eliberare de ioni de titan

Rezultă că utilizarea diverselor procedee de pasivare a suprafeței implantelor au influență benefică asupra biocompatibilității acestora, alături de depunerea straturilor poroase care facilitează ancorarea și dezvoltarea celulelor și a țesutului viu.

## 6.4.2 Tehnologii de legare (lipire) a metalelor cu ceramica

### 6.4.2.1 Considerații tehnologice

Există numeroase domenii tehnice și medicale care utilizează pe scară largă materiale metalice lipite sau acoperite cu ceramică, în scopul valorificării unor proprietăți speciale date de cele două materiale și anume:

- metalele asigură proprietăți mecanice superioare caracterizate în special prin tenacitate și elasticitate;
- ceramicile asigură înaltă rezistență la uzare și o foarte bună biocompatibilitate.

Cerințele de bază pentru o bună legătură metal-ceramică constau într-o interdifuziune fizico-chimică între cele două materiale și în producerea unei tensiuni reziduale minime la interfața ceramică.

Interdifuzia materialelor are la bază fenomenul de adeziune la interfață care pot fi de natură fizică (Van de Waals), de natură chimică și de natură electrică (strat dublu electric).

Tensiunile reziduale care apar în zona interfazică de contact se produc în timpul legării ceramicii pe metal și sunt date de următoarea ecuație empirică:

$$\sigma_r = E\Delta T(\alpha_m - \alpha_c), \text{ sau}$$

$$\sigma_r = E \cdot \Delta T \cdot \Delta \alpha$$

în care:

$E$  – modulul de elasticitate al interfeței;

$\Delta T$  – diferența dintre temperatura de legare a ceramicii și temperatura analizată;

$\Delta \alpha$ ,  $\alpha_m$ ,  $\alpha_c$  – diferența dintre coeficienții de dilatare termică ai materialului metalic și ceramic.

Din ecuația de mai sus se constată că pentru a se obține o tensiune reziduală minimă în zona interfazică este necesar ca diferența dintre coeficienții de dilatare termică să fie minimă.

În tabelul 6.13. se prezintă valorile coeficienților de dilatare termică pentru unele materiale metalice și ceramice utilizate ca biomateriale, de unde se constată o diferență mare între coeficienții  $\alpha$  ai celor două materiale.

Pentru diminuarea acestor diferențe în materialele ceramice se adaugă o serie de oxizi sau combinații oxidice ca  $K_2O$ ,  $KAlSi_2O_6$ , etc.

**Tabelul 6.13** Valoarea coeficienților de dilatare termică și ai altor proprietăți fizice pentru unele biomateriale

Material	Temp de topire (°C)	Densitatea (g/cm <sup>3</sup> )	Coef de dilatare termică (10 <sup>-6</sup> ·K <sup>-1</sup> )	Conductivitatea termică, w (m <sup>-1</sup> ·k <sup>-1</sup> )	Domeniul temperaturii (°C)
Oțel inoxidabil 316L	-	7,9	15,9	78	70-300
Co25CrMO	-	-	12,3	-	300-600
Cp - titan	1677	4,5	9,0	22	20
Ti6Al4V	-	5,2	3,6	-	20-30
Molibden	2615	10,2	5,1	137	20-50
Nichel	1455	8,9	13,3	89	20-50
TiO <sub>2</sub>	-	-	7,0	-	300-500
ZrO <sub>2</sub>	2960	5,6	7,5	19	300-500
TiN	2900	5,4	8,1	17	300-500
SiC	2700	3,2	4,3	50	-
TiC	3140	4,9	7,2	36	-
Si <sub>3</sub> N <sub>4</sub>	1900	3,2	2,5	17	-
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	2030	4,0	7,9	35	-
MgO	2800	3,6	11,6	62	-

Exemple de aplicații ale legăturilor metal-ceramică se întâlnesc și sunt utilizate în multe domenii tehnice și medicale ca: lămpi cu incandescență, stimulatori cardiace și neurologice, diverse dispozitive medicale și în lucrările dentare și restaurative, proteze articulare și fixe, implantate etc.

Tehnicile utilizate pentru legarea ceramicii la metal sunt clasificate în esență după principiile fizico-chimice de realizare a zonei interfazice, astfel:

- legarea prin glazurare;
- legarea prin lipire;
- legarea prin difuzie (sudare)

#### 6.4.2.2 Glazurarea suprafețelor metalice

Glazurarea este cea mai veche tehnică de acoperire a suprafețelor metalice în scopuri diverse ca protecția contra oxidării, izolarea electrică și mai recent glazura sticloasă constituie matricea multor materiale compozite. Cele mai largi utilizări ale glazurării constau în emailarea vaselor metalice, a recipientilor metalici, precum și a diverselor dispozitive medicale și sanitare.

La baza procesului de glazurare stau o serie de fenomene fizice și chimice care se manifestă în funcție de caracteristicile suprafețelor ce vin în contact. În cazul glazurării (emailării) suprafețelor metalice se produc interacțiuni la interfața metalică solidă cu o masă sticloasă ceramică lichidă, deci au loc fenomene în sistemul lichid-solid.

Prima condiție pentru o bună glazurare o constituie **umectarea suprafeței metalice** de către masa ceramică topită. Deci valoarea unghiului  $\theta$  de umectare să fie mai mică de  $90^\circ$ . Fenomenul de umectare se poate îmbunătăți sensibil dacă suprafața umectată metalică este acoperită în prealabil cu un substrat de oxid metalic aderent, aspect ce favorizează interacțiunea fizico-chimică dintre sticla ceramică topită ( $\alpha$  - complex) și oxidul metalic al suportului.

A doua condiție esențială pentru o bună legare a stratului de glazură la metal constă în existența unei **diferențe cât mai mici între coeficienții de dilatare termică** a celor două materiale, în tot domeniul de temperatură, condiție care determină valoarea stresului rezidual dintre stratul glazurat ceramic și suportul metalic. Acest aspect constituie o problemă de practică unde, pe baza experienței și a datelor tehnice cunoscute, se alege o combinație de oxizi metalici care să asigure o valoare a coeficientului  $\alpha$  pentru masa de glazură cât mai aproape de coeficientul  $\alpha$  al suportului metalic.

#### 6.4.2.3 Lipirea ceramicii de metale prin brazare

Acest procedeu se referă la legarea unor straturi de material ceramic (1-2 mm) de un suport metalic, aspecte întâlnite curent în tehnică și în medicină. Astfel de exemple se întâlnesc la acoperirea componentelor protetice cu ceramică, pentru o mai bună aderență la țesutul viu. În medicina stomatologică se utilizează curent lipirea lucrărilor dentare ceramice de implantul metalic fixat în osul maxilar sau gingival.

Deci, spre deosebire de glazurare care se referă la straturi ceramice subțiri, în acest caz avem de lipit componente ceramice pe suporturi metalice. Și în aceste procedee tehnice de lipire sunt valabile aceleași principii de bază privind umectarea stratului ceramic și apropierea coeficienților de dilatare termică a celor două materiale.

Specific acestor procedee de lipire este faptul că toate condițiile fizico-chimice și termodinamice cerute procedurii se referă numai la zona interfațică metal-ceramică, deci o zonă îngustă – submilimetrică în rest materialele își păstrează toate caracteristicile lor specifice metalice sau ceramice.

În baza celor prezentate mai sus, tehnologia de lipire a ceramicii pe suporturi metalice prin brazare cuprinde două etape principale și anume:

- etapa depunerii unui film interfațic pe suportul metalic;
- etapa a doua de lipire a ceramicii de suportul metalic prin intermediul filmului interfațic format în prealabil.

- *Materiale reactive utilizate pentru lipirea ceramicii pe metale prin brazare (lipire tare)*

În procesul de lipire cu metalele un rol determinant îl prezintă proprietățile de umectare a ceramicii de către materialele utilizate, proces în care este necesar să fie îmbunătățită reactivitatea chimică a interfeței. În acest scop, literatura și practica de specialitate oferă mai multe materiale metalice utilizate ca straturi interfațice reactive. În funcție de natura chimică a materialelor de lipit au fost experimentate și sunt utilizate trei grupe principale de aliaje de lipire a ceramicii pe metal; acestea sunt:

- aliaje argint-cupru cu conținut redus de titan;
- aliaje nichel-crom-molibden;
- aliaje de aluminiu.

Aliajele de mai sus pot fi utilizate în procesul de lipire a ceramicii pe metal sub formă de bandă subțire, sub formă de pulbere metalizată sau depunerea prin procedee speciale (PVD, CVD etc.).

Aliajele argint-cupru cu titan sunt sisteme ternare cu conținut limitat de titan (maxim 3-4%), așa cum sunt prezentate în tabelul 6.14

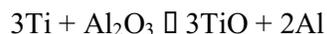
Cele mai utilizate aliaje sunt Ag-27Cu-2Ti și Ag-24Cu-15In-1,5Ti care au devenit materiale comerciale, sub formă de bandă subțire, care constituie stratul interfazic metal-ceramică.

Aceste aliaje pot fi utilizate și pentru lipirea pe metale a carburii de siliciu SiC, a ceramicii pe bază de ZrO, SiO<sub>2</sub>, BeO, a unor nitruri ca AlN și Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, în condiții de temperatură relativ joasă.

**Tabelul 6.14** Aliaje binare și complexe cu titan utilizate pentru lipirea ceramicii pe metal

Aliajul	Temperaturi caracteristice [°C]	
	Solidus	Lichidus
Ag-4Ti (eutectic)	970	970
Ag-35Cu-1,5Ti	770	810
Ag-27Cu-3Ti	780	805
Ag-27Cu-2Ti	780	795
Ag-1In-1Ti	950	960
Ag-20Cu-5In-3Ti	730	760
Ag-24Cu-15In-1,5Ti	605	715

În cazul lipirii ceramicii aluminoase pe metal, prin utilizarea aliajelor reactive cu conținut de titan, are loc reacția interfazică:



Monoxidul de titan format este foarte stabil și prezintă unele caracteristici metalice cum ar fi conductibilitatea electrică bună și proprietăți de umectare ridicate.

Dacă materialul ceramic conține carburi, aliajele cu titan pot dezvolta reacția de formare a carburii de titan TiC la temperatura de cca 1100°C, iar raportul C/Ti este mai mic de 0,65. Aceleași principii sunt valabile și în cazul lipirii ceramicii cu conținut de nitruri ca Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>, AlN și altele.

- *Alte sisteme de aliaje utilizate ca materiale reactive în procesul de lipire prin brazare ceramicii pe metale*

- *Aliajele crom-nichel* pot fi de asemenea utilizate pentru lipirea ceramicii, când procesul implică dizolvarea limitată a ceramicii, cu formarea oxidului de crom.

- *Aliajele cu conținut de titan și aluminiu* au de asemenea bune proprietăți de umectare a ceramicii la temperaturi sub 900°C, în vid. Acest sistem este recomandat în acoperirea cu strat ceramic a implantelor din aliajul Ti6Al4V, utilizate în protezele articulare.

În sisteme complexe Al-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, studii de laborator au demonstrat lipirea ceramicii aluminoase de către aluminiu prin metoda „**picăturii sesile**” la cca. 700°C în vid înaintat (10<sup>-5</sup> – 10<sup>-7</sup> mbar).

- Utilizarea de tehnologii care reduc temperatura de umectare cu ajutorul aliajelor cu siliciu, care măresc fluiditatea zonei interfazice, precum și a vaporilor de magneziu care distrug suprafața oxizilor formați la lipire.

- *Tehnologia lipirii ceramicii pe metale prin brazare*

La baza procesului de lipire stă fenomenul de umectare a suprafețelor care se pun în contact; legarea acestor suprafețe printr-un strat interfazic metalo-ceramic care să adere puternic la ambele materiale. Stratul interfazic, în plus, trebuie să preia și diferența dintre coeficienții de dilatare termică ale celor două materiale (metalic și ceramic) într-un domeniu larg de temperatură dat de intervalul termic dintre temperatura de procesare și temperatura ambiantă.

Etapa de pregătire a suprafețelor de lipit și depunerea stratului interfazic constă în:

- curățirea suprafețelor metalică și ceramică;
- realizarea prin diverse proceduri (sablare, coroziune chimică, electrocoroziune etc.) a unei anumite rugozități pe cele două suprafețe care să îmbunătățească umectarea și aderența stratului interfazic;

- oxidarea suprafeței metalice, în aer sau în mediu controlat, prin încălzire la o anumită temperatură. Stratul de oxid format (mai ales în cazul când suportul metalic este din aliaje cu titan) favorizează aderența materialului interfazic, care constituie agentul de lipire;

- depunerea filmului interfazic de lipire pe suprafața metalică prin diverse procedee, de la cele clasice ca pensulare și pulverizare în cazul pulberilor metalice, la fixarea benzii de lipire, etc., până la tehnici

foarte performante ca PVD, CVD, plasma spray, jet de electroni etc. Filmul interfazic va fi constituit din aliaje metalice reactive, așa cum au fost prezentate mai sus.

- *Practica tehnologică de lipire a ceramicii pe suprafața metalică suport*

După etapa de pregătire a suprafețelor, prin asigurarea parametrilor fizici de lipire și depunerea stratului interfazic pe suprafața metalică suport, urmează procesul de lipire efectivă a materialului ceramic. Parametrii tehnologici de lucru se referă la condițiile care trebuie asigurate în cuptorul utilizat pentru topire și anume: atmosfera din spațiul cuptorului, temperatura procesului de lipire și durata de încălzire – lipire.

Se menționează și aici faptul că natura chimică a stratului interfazic de lipire este funcție de natura chimică a celor două straturi de lipit. Astfel, pentru diferite combinații de materiale metalice și ceramice se recomandă următoarele aliaje interfazice de lipit:

- sistemul suport metalic din aliaje de titan cu ceramici oxidice pe bază de  $\text{Al}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{CaO}$ , porțelan dentar, etc. Pentru acest sistem se recomandă aliajul de lipit multicomponent cu Ag-Cu-In-Ti, așa cum au fost prezentate în tabelul 6.14;

- sistemul suport metalic din aliaje crom – nichel pe care se depune ceramică formată din nitruri și carburi de siliciu, se recomandă ca stratul intermediar de lipire să fie constituit din aliajul eutectic argint – cupru;

În privința parametrilor tehnici de lipire din instalația specifică pentru această operație se menționează următoarele:

- în incinta cuptorului de lipire se va asigura o atmosferă inertă sau ușor reducătoare, prin vidarea spațiului de lucru la valoarea de  $10^{-3} - 10^{-4}$  mbar;

- temperatura și gradientul termic în incinta instalației sunt funcție de natura aliajului de lipit, astfel încât să se asigure încălzirea zonei interfazice în domeniul cuprins între curbele lichidus-solidus ale aliajului. Viteza de încălzire pentru ansamblul de încălzire se indică a fi de cca  $10^\circ\text{C} / \text{min}$  până la curba solidus și de cca  $3^\circ\text{C}$  în domeniul solidus-lichidus;

- durata procesului este cuprinsă în limite largi, funcție de natura materialelor și poate varia între 10-30 minute.

Practica procedurii de lipire se desfășoară în următoarea succesiune tehnologică:

- se pregătesc suprafețele metalice și ceramice prin decapare și asigurarea rugozității cerute;
- se depune aliajul de lipit pe suportul metalic printr-unul din procedeele menționate, funcție de tehnica de depunere disponibilă;
- se fixează prin presare, materialul ceramic pe suprafața suport, pe care în prealabil s-a fixat stratul de aliaj intermediar de lipit;
- se introduce ansamblul de lipit în cuptorul de lucru;
- se depresurizează spațiul cuptorului până la valoarea vidului de min  $10^{-3}$  mbar;
- se încălzește incinta cuptorului (electric), cu respectarea gradientului și a temperaturii prescrise;
- se menține ansamblul de lipit cca 5-10 min la temperatura maximă;
- răcirea incintei se va face cu menținerea vidului în instalație până la cca.  $100^{\circ}\text{C}$ .

Calitatea lipirii se verifică prin încercarea la forfecare pe probe sau chiar pe materialul lipit.

#### 6.4.2.4 Sudarea ceramicii pe metale prin difuzie

- *Principii tehnologice*

Sudarea prin difuzie este un proces de îmbinare în stare solidă a materialelor de natură chimică diferită, care se produce sub efectul combinat al presiunii și temperaturii ridicate în zona suprafeței de contact.

Sudarea prin difuzie se realizează în timp (așa cum se desfășoară toate procesele bazate pe difuzie), astfel că parametri de bază ai procesului sunt: temperatura, presiunea și durata (timpul).

**Temperatura** de îmbinare prin difuzie a ceramicii pe metal este cuprinsă între temperatura de recristalizare și cea de topire a metalului respectiv, în limitele  $(0,5 - 0,95) T_{\text{top}}$ . Domeniul restrâns al acestui interval este specific pentru fiecare tip de metal sau aliaj; fiind în corelație cu presiunea la care se produce îmbinarea.

**Presiunea** poate varia în limite largi (fig. 6.45), ea scade cu temperatura din zona interfazică și cu timpul, practic această variație a presiunii este cuprinsă între 10 – 100 MPa.

**Durata** procesului de îmbinare prin difuzie poate fi cuprinsă în limite largi, fiind influențată de temperatura de topire a metalului (curba solidus pentru aliaje) de natura materialului ceramic, în care nu trebuie să se producă un volum mare de microfisuri la încălzire și răcire. Ca și

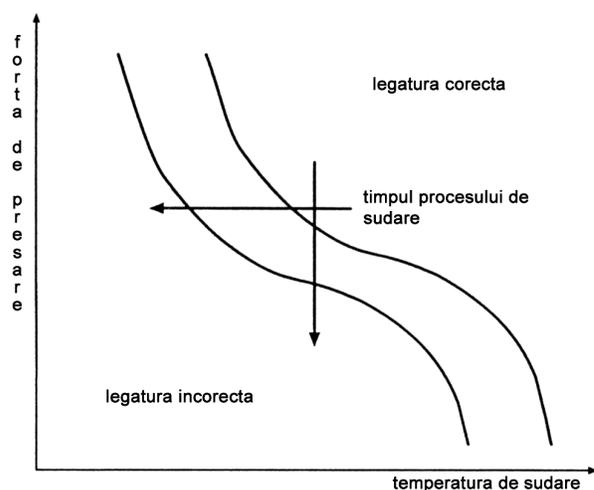
în cazul încălzirii prin brazare (lipire tare), viteza de încălzire-răcire poate fi realizată la valoarea de  $10 - 12^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

Energia necesară în procesul de sudare prin difuzie este asigurată de temperatura din zona interfazică, când sunt activate energiile superficiale ale suprafețelor aflate în contact (ceramică și metalică). Energia de adeziune este dată de relația:

$$W_{\text{ad}} = \gamma_{S1} + \gamma_{S2} + \gamma_{S1S2}, \text{ unde}$$

$\gamma_{S1}$ ,  $\gamma_{S2}$  - energia suprafețelor aflate în contact  
 $\gamma_{S1S2}$  - energia stratului interfazic

Relația dintre cei trei parametri de bază ai procesului de sudare prin difuzie este prezentată în graficul din fig. 6.45.



**Fig. 6.45** Schema de interacțiune dintre parametrii procesului de sudare prin difuzie

Din graficul prezentat se constată că la o forță de presare dată, timpul de difuzie poate descrește, dacă temperatura este ridicată, fără a fi afectate procesele de difuzie. De asemenea presiunea poate fi diminuată, dacă timpul de difuzie este mare. Deci parametrii procesului pot varia în limite largi; pentru fiecare tip de materiale trebuie să se stabilească parametrii efectivi de lucru.

Pe lângă parametrii de bază prezentați, procesul de sudare prin difuzie este condiționat și de alți factori importanți ca:

- mediul de lucru (atmosfera din zona interfazică) trebuie să fie neutră din punct de vedere chimic, condiție realizată prin vidare sau protecție cu gaze inerte;

- rugozitatea și planeitatea suprafețelor care urmează a fi legate prin difuzie trebuie să asigure o zonă activă, fără denivelări, care ar compromite materialul ceramic la presiunea de lucru impusă.

În sinteză, parametrii principali ai procesului de sudare prin difuzie sunt prezentați schematic în tabelul 6.15.

**Tabelul 6.15** Parametrii procesului de sudare a ceramicii pe metale prin difuzie

Parametrul	U.M.	Valoarea
Presiunea	MPa	10 – 100
Timpul	Sec.	100 – 10.000
Temperatura	°C	0,7 – 0,9 T <sub>tp</sub>
Rugozitatea suprafeței	μm	R <sub>a</sub> < 1,5
Mediul de lucru	-	Gaz inert pur

• *Tehnica sudării prin difuzie*

Sudare prin difuzie se poate realiza în mod practic în două variante astfel:

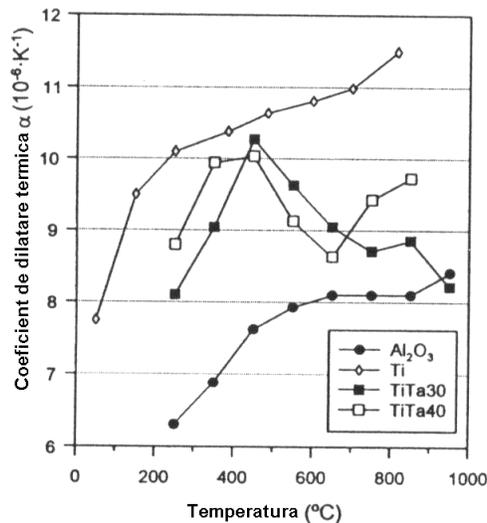
- prin contactul direct al suprafețelor metalice și ceramice care trebuie sudate prin difuzie;

- prin intermediul unui strat metalic interfazic ductil foarte subțire (câțiva microni), care constituie un film interfazic reactiv.

*Sudarea prin difuzie prin contactul direct între suprafețe*

Acest procedeu se poate aplica atunci când între materialul metalic și ceramic există o diferență relativ redusă a coeficienților de dilatare termică.

Astfel în domeniul implantelor dentare, legătura dintre aliajele de titan utilizate ca implant și porțelanul dentar utilizat ca dinți sau coroane dentare, legătura metal-ceramică se face direct. În acest caz se utilizează ca implante dentare aliaje de titan cu tantal, care reduc sensibil diferența dintre coeficienții de dilatare termică ai titanului și porțelanului, aspect prezentat grafic în figura 6.46



**Fig. 6.46** Variația coeficienților de dilatare termică ai aliajelor TiTa în comparație cu titanul și porțelanul

Conținutul de elemente de aliere în aliajele titanului variază între 20-40%, când se obține o structură  $\beta$  cu proprietăți mecanice îmbunătățite. Sunt utilizate în practica dentară de sudare prin difuzie a implantelor metalice cu alumina sistemele Ti30Ta-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, TiTa-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și TiNb-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Sudarea interfazică se produce în vid înaintat,  $2 \cdot 10^{-5}$  mbar timp de 1 oră, la temperatura de 900 – 1300°C, sub o presiune de 4 MPa. Grosimea stratului interfazic de reacție depinde de temperatura de lucru și variază liniar de la 2,5 microni la 900-1000°C, până la 12 microni la 1400°C.

#### *Sudarea prin difuzie cu utilizarea unui strat metalic intermediar*

Procedul se aplică în cazul existenței unei diferențe mari între coeficienții de dilatare termică ai metalului și ceramicii. În acest caz sunt recomandate benzi metalice subțiri din metalele sistemului c.f.c., care sunt caracterizate prin ductilitate ridicată și deci vor închide perfect prin difuzie interstițial metal-ceramică. Astfel de metale pot fi: aluminiu, cupru, aur, nichel, etc în condiții de puritate ridicată. Se pot utiliza și benzi metalice din aliaje complexe, ca de exemplu sistemul aluminiu-siliciu-magneziu, care realizează difuzia interfazică la temperaturi și presiuni relativ joase.

Prin acest procedeu tehnic se pot realiza cu succes și îmbinări (suduri) între metale și ceramici sub formă de carburi și nitruri prin alegerea naturii aliajului utilizat ca strat intermediar.

Tehnologia de sudare prin difuzie se realizează practic în instalații speciale care pot asigura respectarea parametrilor tehnologici specifici procesului, prin încălzirea electrică controlată a zonei de difuzie, realizarea presiunii de lucru prin mijloace mecanice (presarea materialelor de sudat) și etanșarea avansată a incintei instalației în scopul creării vidului avansat sau a protecției cu gaze inerte la temperatura ridicată a procesului.

Procesele fizico-chimice care au loc la interfața de difuzie sunt complexe, de natură fizică și chimică, cu formarea în faza solidă a unor compuși chimici complecși care să realizeze o legare puternică a celor două materiale de natură chimică diferită. Astfel ca exemplu în cazul sudării prin difuzie a aliajelor crom-nichel cu ceramica pe bază de nitrură de siliciu, reacțiile chimice care au loc conduc la formarea nitrurii de crom – CrN, în zona interfazică, care asigură sudarea puternică a ceramicii pe metal.

#### **6.4.3 Tehnologii de acoperire superficială a componentelor protetice metalice**

Utilizarea acestor tehnologii moderne de tratament superficial al dispozitivelor și implantelor metalice asigură îmbunătățirea rezistenței la uzare, la coroziune și la oboseală, fără a fi diminuate proprietățile mecanice și de biocompatibilitate.

Sunt cunoscute și aplicate mai multe tehnologii moderne de acoperire superficială a componentelor metalice, fiecare dintre acestea necesită dotarea și experiența realizării proceselor, aspecte prezentate în continuare.

##### *6.4.3.1 Acoperirea componentelor protetice metalice cu carbon*

Tehnologia de acoperire cel mai des utilizată se bazează pe procedeu de depunere a carbonului în stare de vapori sub vid – CVD. Astfel, prin acest procedeu se depun straturi micronice de carbon pe componentele protetice din oțel inoxidabil, din aliaje pe bază de titan și pe capul sferic al tije femurale turnate din aliajul Co-Cr-Mo(Vitallium).

De asemenea se fac depuneri de straturi de carbon pe protezele dentare subperiostale și pe rădăcina endosoasă a dinților. Procedul s-a extins și în domeniul protezelor articulare de genunchi, prin acoperirea platoului tibial.

Avantajul realizării și utilizării unor asemenea straturi superficiale constă în faptul că produsul va avea proprietăți mecanice ridicate specifice metalului, iar proprietățile chimice vor fi cele ale carbonului, total inerte. Procedul acoperirii superficiale cu carbon se aplică și în domeniul dispozitivelor de fixare a fracturilor; plăcuțele din oțel inoxidabil acoperite cu carbon au avantajul biologic dat de carbon, fără a fi afectate proprietățile mecanice.

Procesul are la bază tehnologia CVD prin care carbonul este adus în stare de vapori și apoi se depune sub vid, prin condensare, pe diverse componente protetice.

Materia primă utilizată pentru producerea carbonului gazos constă din hidrocarburi gazoase ușor dissociabile. Componenta metalică de acoperire se introduce într-un reactor în care temperatura de lucru este de 1200-1500°C, sub atmosferă controlată. Preforma metalică pe care se depune carbonul, se menține prin răcire forțată sub temperatura atmosferei gazoase din reactor.

În aceste condiții vaporii de carbon rezultați prin disociere vor condensa și se vor atașa prin adeziune la componenta metalică cu temperatură mai joasă.

Caracteristicile stratului de carbon depus în stare de vapori sunt:

- densitatea: 1,5-2,2 g/cm<sup>3</sup>
- duritatea: 150-250 HB
- modul de elasticitate: 14-21 GPa
- rezistența la oboseală dinamică: 10<sup>6</sup> cicluri.

#### *6.4.3.2 Depunerea straturilor superficiale complexe*

Tehnica procedului constă în formarea stratului superficial prin depunerea în strat fluidizat când, alături de carbon pot fi depuse și alte elemente care sunt introduse în stratul fluidizat constituit pe bază de hidrocarburi. Cel mai utilizat element de adaos este siliciul, care în prezența carbonului, la temperatura procesului, formează un strat compozit specific sistemului carbon-carbură de siliciu. Conținutul procentual de siliciu adăugat în strat poate fi de 5-12%.

Stratul superficial de tip compozit se caracterizează prin câteva proprietăți de excepție în comparație cu stratul de carbon și anume:

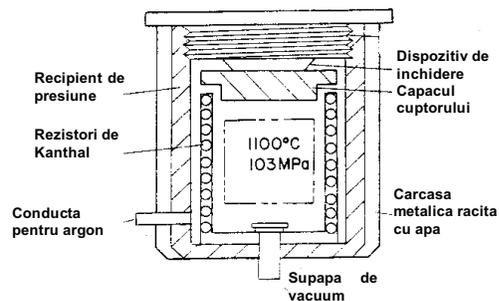
densitatea este de 2,05-2,13 g/cm<sup>3</sup> față de 1,2-1,3 g/cm<sup>3</sup> a stratului de carbon, iar duritatea stratului compozit este de 230-370 daN/mm<sup>2</sup>, de asemenea de aproape două ori față de valorile stratului de carbon vitros sau pirolitic.

Straturile superficiale carbonice depuse pe suprafața dispozitivelor protetice reduc substanțial coeficientul de frecare între componentele protezei aflate în mișcare, ceea ce mărește considerabil durata de exploatare a acestora în organismul viu.

#### 6.4.3.3 Depunerea straturilor superficiale prin sinterizare

Prin acest procedeu tehnologic se depun straturi sub formă de pulberi pe suprafața diverselor dispozitive protetice, pentru a crea o suprafață superficială poroasă, care să permită mai bine ancorarea țesutului viu de aceasta. Procesarea se realizează prin sinterizarea izostatică a pulberilor metalice sau ceramice în instalații speciale numite PRESOSTATE (fig. 6.47), care sunt construcții metalice carcasate, capabile să lucreze în condiții grele de temperatură și presiune ridicată.

Prin acest procedeu se acoperă de exemplu tija femurală a protezei de șold cu un strat ceramic format din pulbere de alumină, de hidroxiapatită, etc. care facilitează fixarea și ancorarea tije în osul femural.



**Fig. 6.47** Schema constructivă a unui presostat

#### 6.4.3.4 Depunerea de straturi superficiale în jet de plasmă

Dispozitivele protetice metalice performante, utilizate azi în protezare, sunt acoperite cu materiale ceramice.

Tehnologia cea mai indicată pentru depunerea pulberilor ceramice pe metale este **tehnica plamei**, care utilizează plasmatroane în care se produc temperaturi de câteva mii de grade, în atmosferă de gaz ionizat.

În aceste instalații componenta protetică de acoperit constituie suportul, în timp ce particulele ceramice se introduc într-un jet de gaz purtător, și se depun pe suportul metalic răcit forțat.

Configurația stratului metaloceramic se caracterizează printr-o grosime foarte mică (film ceramic micronic), aderență bună la suportul metalic și printr-un anumit grad de porozitate care poate fi reglat prin variația parametrilor jetului plasmatic.

La temperatura înaltă a plamei, ceramica depusă în stare topită se pulverizează pe suprafața metalică. În funcție de debitul de material ceramic introdus în instalație se realizează un amestec omogen de ceramică topită cu ceramică pulverulentă; rezultă astfel un strat superficial ceramic cu o anumită rugozitate și porozitate, strat care este sudat prin difuzie pe suprafața suportului protetic.

Geometria stratului ceramic este funcție și de calitatea suprafeței suport, rugozitatea acesteia din urmă se transmite și filmului de strat ceramic.

Avantajele procedurii constau în realizarea de filme protectoare pe suprafața componentelor protetice metalice, care devin astfel total inerte chimic, cu un anumit **grad de rugozitate**, fără a fi alterate proprietățile mecanice ale suportului metalic.

#### *6.4.3.5 Depunerea straturilor superficiale prin procedeul SOL-GEL*

Acest procedeu reprezintă cea mai avansată tehnică de depunere a straturilor superficiale pe componente protetice și are la bază proprietățile **compușilor complecși metalo-organici** de a se polimeriza în condiții moderate de temperatură – în soluții apoase.

Procedeul realizează un strat de gel ceramic micronic pe suprafața suport, ale cărui proprietăți pot fi reglate în limite largi prin variația parametrilor de lucru.

Avantajele procedurii sol-gel constau în:

- realizarea unor straturi superficiale ceramice cu o compoziție chimică foarte precisă;
- puritatea foarte ridicată a stratului superficial ceramic;
- posibilitatea depunerii filmului ceramic la temperaturi relativ joase, fără a fi necesară o instalație complexă și performantă.

#### **6.4.4 Sisteme de compozite metal-ceramică utilizate în implantologie**

Sistemele de suprafețe metalice acoperite cu materiale ceramice fac parte din domeniul materialelor compozite metalo-ceramice cu aplicații speciale în domenii de vârf ale tehnicii. În aceste aplicații, părți de dispozitive metalice sunt acoperite cu un strat ceramic care îmbunătățește proprietățile metalului ca rezistența la coroziune, rezistența la uzare sau asigură proprietăți biologice speciale ca dezvoltarea și ancorarea celulelor vii pe stratul ceramic constituit de exemplu din hidroxiapatita, sau depunerea de staturi pe bază de carbură de siliciu – SiC cu efect antitrombogenic, etc.

La fel ca în cazul acoperirilor prin brazare sau difuzie și în acest caz se cere o puternică legare a stratului ceramic de suportul metalic, în plus, în anumite cazuri, se cere o densitate maximă a stratului de acoperire, care să protejeze suportul metalic de fenomene de coroziune.

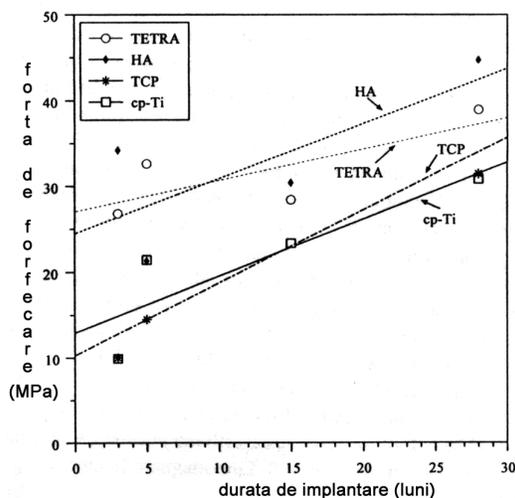
##### *6.4.4.1 Compozite titan-hidroxiapatită*

Implantele din titan și aliajele sale se caracterizează printr-o legătură puternică cu celulele osoase care cresc și se ancorează de cavitățile suprafeței implantului. Rezultă că suprafața implantului are un rol esențial în realizarea unei legături puternice os-implant, care în cazul titanului necesită o perioadă de vindecare de cca. 100 zile, timp în care protezele articulare, de exemplu, nu pot fi solicitate mecanic.

Prin acoperirea implantelor de titan cu un strat de hidroxiapatită, care posedă proprietăți osteoconductive, durata de vindecare scade la cca. 20 zile, perioadă în care osul se ancorează puternic de porii implantului, prin formarea unor legături chimice cu hidroxiapatita.

Au fost studiate și aplicate diverse tehnologii de acoperire cu hidroxiapatită a componentelor metalice ca plasma spraying, implantarea de ioni, etc. În scopul realizării unei legături puternice la interfața metal-ceramică prin legături chimice, cele mai multe procedee se bazează pe depunerea în jet de plasmă – plasma spraying, după care urmează un tratament de recoacere a stratului depus, într-un interval de temperatură variind între 400-1100°C. Au fost făcute cercetări privind influența raportului Ca/P asupra legăturii interfazice metal-ceramică, prin utilizarea de acoperiri cu hidroxiapatită pură în comparație cu tricalciu fosfat (TCP) și tetracalcium fosfat (TETRACP), depuse pe aliajele Ti6Al4V. Rugozitatea stratului ceramic a fost de 11-12 micrometri,

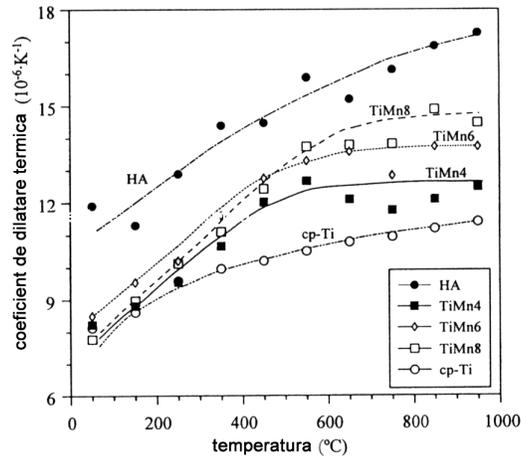
în timp ce probele de titan utilizate comparativ au avut rugozitatea de 4 micrometri. În fig. 6.48. sunt prezentate comparativ variația rezistenței la forfecare a legăturii implant-os în funcție de durata de implantare și compoziția suprafeței implantului.



**Fig. 6.48** Comportarea la forfecare a legăturii os-implant în funcție de compoziția stratului și durata de implantare

Din figura de mai sus se observă că cea mai bună legare a celulelor osoase se produce pe implantul acoperit cu hidroxiapatită pură, legătură care se bazează pe reacții chimice biologice între țesut și implant.

În tehnica acoperirii implantelor metalice cu hidroxiapatita, o problemă esențială o constituie diferența dintre coeficienții de dilatare termică  $\alpha$  ai metalului suport și ai stratului ceramic, diferență care în cazul sistemului titan-hidroxiapatită este de 40% (titanul are valoarea  $\alpha$  mai mică cu 40% față de a hidroxiapatitei). Prin utilizarea unor aliaje de titan cu un conținut de 6-8% mangan s-a reușit reducerea acestei diferențe la numai 20%, așa cum se constată din graficul prezentat în fig. 6.49.

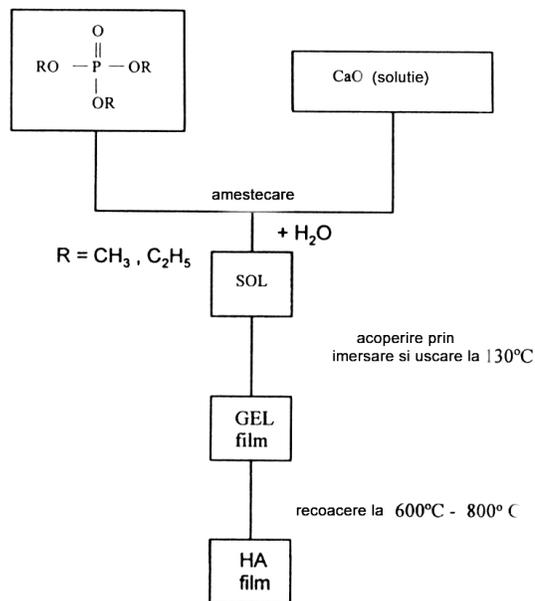


**Fig. 6.49** Variația comparativă a coeficientului de dilatare termică cu temperatura pentru titan, hidroxiapatită și aliajele titan-mangan

În practică sunt utilizate două procedee tehnice de acoperire a aliajelor de titan cu hidroxiapatită:

- Prima procedură constă în **sinterizarea directă** a hidroxiapatitei pe suprafața componentelor din aliaje de titan, cu sau fără utilizarea unui material de legare. Hidroxiapatita poate fi constituită dintr-o suspensie ce conține 10% acid fosforic, butil, alcool și hidroxiapatită. Suspensia este depusă pe suportul metalic, apoi uscată la temperatura ambiantă, apoi la 60°C – timp de 15 min., și în final este încălzită la 600 °C – 15 min. stratul de hidroxiapatită se fixează definitiv printr-un tratament de recoacere la 1200 °C.

- Al doilea procedeu se realizează prin **tehnica sol-gel** plecând de la o soluție de CaO în amestec cu un compus organic – trietilfosfat  $\text{PO}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$  sau trimetilfosfat –  $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ , conform schemei prezentate în fig. 6.50.



**Fig. 6.50** Schema tehnicii de acoperire cu hidroxiapatită a componentelor protetice prin procedeul sol-gel

După depunerea stratului, ansamblul este uscat la 130 °C timp de o oră, iar apoi este recopt la 600-800 °C timp de 5-15 minute. În fig. 6.51 este prezentată micrografia electronică a stratului de HA depus pe aliajul Ti6Mn prin sinterizare.



**Fig. 6.51** Micrografia electronică a hidroxiapatitei depusă pe aliajul Ti6Mn cu un agent de legare și tratată la 1200 °C.

În tabelul 6.15 se prezintă valorile rezistenței la forfecare pentru straturile de HA depuse pe titan și pe aliajul Ti6Mn.

**Tabelul 6.15** Valorile rezistenței la forfecare ale stratului de HA depus pe titan și pe aliajul Ti6Mn

Stratul	Rezistența la forfecare, N/mm <sup>2</sup>	
	Cp-Ti	Ti <sub>6</sub> Mn
Un strat de HA	9,7	18,8
Două straturi de HA	10,2	21,5

Prin utilizarea procedurii sol-gel aderența stratului de HA la suportul metalic este mai puternică (cca 70 N/mm<sup>2</sup>), iar raportul C/P poate fi variat în anumite limite, aspect ce îmbunătățește procesul de proliferare a celulelor osoase. În tabelul 6.16 se prezintă valorile forței de adeziune ale stratului de HA depus pe componente din Ti6Mn prin procedeul sol-gel.

**Tabelul 6.16** Valorile adeziunii hidroxiapatitei pe suportul metalic din Ti6Mn, utilizând procedeul sol-gel

Compusul organic utilizat	Grosimea stratului ceramic	Tratament termic după depunere		Forța de adeziune (N/mm <sup>2</sup> )
		temperatură	Timp	
	(μg)	(°C)	(min)	
Trimetil-fosfat	0,043	400	30	>70
Tributan-fosfat	0,043	400	30	>70
Idem	0,097	400	30	> 40

#### 6.4.4.2 Compozite titan-ceramică cu proprietăți speciale

În construcția stimulatoarelor electrice sunt cerute materiale cu proprietăți speciale din punct de vedere electric și al biocompatibilității. Astfel, în construcția electrozilor stimulatoarelor cardiace, este necesar ca interfața electrod – țesut viu să răspundă la două cerințe esențiale:

- să conducă impulsurile electrice de la stimulator la inimă;

- să sesizeze semnalele intercardiace și să le transmită la generatorul de impulsuri;

Performanțele de producere și sesizare a impulsurilor electrice pot fi îmbunătățite prin ajustarea parametrilor fizici și electrochimici ai interfeței electrod-țesut biologic, unde se produce un strat dublu-electric, ale cărui caracteristici sunt determinate de capacitatea Helmholtz și de impedanța Faraday. Capacitatea interfeței electrodului cu țesutul poate fi descrisă de relația:

$$C = \varepsilon \varepsilon_0 \frac{A}{d}$$

unde:

- $\varepsilon$  - constanta dielectrică a electrolitului;
- $\varepsilon_0$  - constanta dielectrică a electrodului;
- A - aria suprafeței electrodului;
- d - grosimea stratului capacitiv.

Din relația de mai sus se constată că aria suprafeței electrodului influențează în mod direct capacitatea, motiv pentru care capetele electrozilor stimulatorilor se execută din materiale poroase cu suprafața sporită. Electrozii utilizați pentru construcția stimulatorilor se execută din aliaje de titan, iar pentru a îmbunătăți sensibil conductivitatea electrică, suprafața electrozilor se acoperă cu pulberi ceramice pe bază de TiN, TiB<sub>2</sub> sau pulberi metalice.

În tabelul 6.17 se prezintă rezistivitatea electrică pentru câteva materiale utilizate ca acoperiri poroase pe suprafața electrozilor.

**Tabelul 6.17** Valorile rezistivității electrice pentru unele materiale utilizate ca straturi poroase

Material	Rezistivitatea electrică ( $\mu\Omega\text{cm}$ )
Ti	41,8
TiO <sub>2</sub>	10,6
Ir	5,3
IrO <sub>2</sub>	49,0
TiB <sub>2</sub>	14,4
TiN	25,0

Procedeul tehnic cel mai utilizat pentru formarea de straturi poroase pe electrozii stimulatorilor constă în nitrurarea termică a aliajului Ti5Al2,5Fe la 900-1000°C, într-un timp cuprins între 1-10 ore. După formarea stratului poros nitrurat, componentele au fost supuse recoacerii la 900°C când s-a format o structură  $\alpha + \beta$ . În fig. 6.52 se prezintă variația grosimii stratului nitrurat cu timpul, pentru titanul pur și aliajul Ti5Al2,5Fe

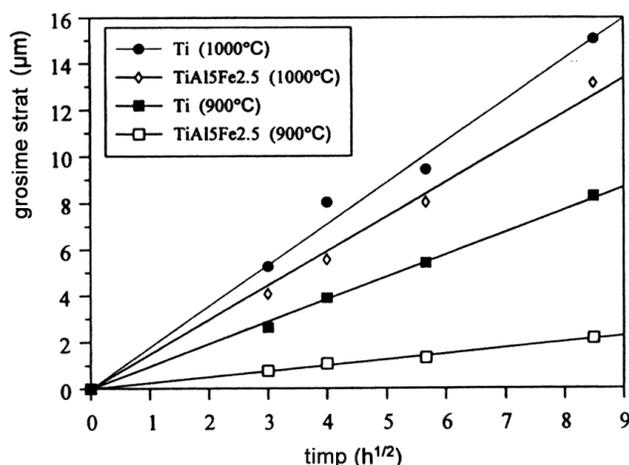


Fig. 6.52 Variația grosimii stratului nitrurat în funcție de tipul de tratament

Straturi ceramice poroase cu rezistivitate scăzută se pot obține și prin borurarea sârmelor din aliaje de titan, așa cum rezultă din tabelul 6.17 compusul TiB<sub>2</sub> are cea mai scăzută valoare a rezistivității electrice.

Dezavantajul principal al straturilor poroase de TiN și TiB<sub>2</sub> îl constituie slaba stabilitate termodinamică în comparație cu TiO<sub>2</sub>, dar pentru aplicații biomedicale, care se desfășoară la temperatura ambiantă, straturile ceramice poroase manifestă proprietăți corespunzătoare.

#### 6.4.4.3 Compozite metal-ceramică rezistente la uzare

Majoritatea materialelor metalice utilizate sub formă de componente protetice manifestă slabă rezistență la uzare (excepție fac aliajele CoCr turnate care se pot căli prin precipitarea carburilor).

În cazul utilizării sub formă de componente pentru construcția articulațiilor, aceste materiale trebuie acoperite superficial pentru a li se

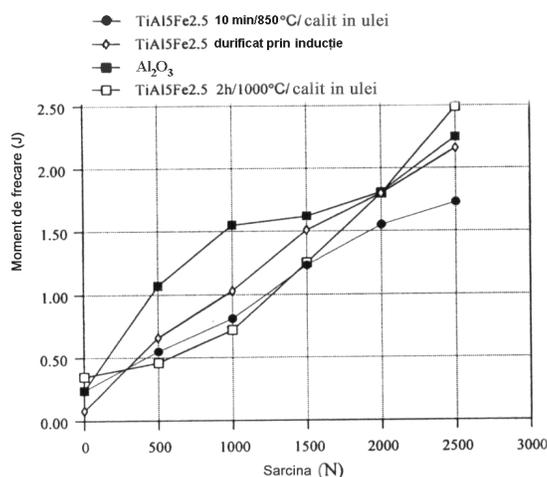
îmbunătăți rezistența la uzare prin frecare; în acest scop se pot utiliza mai multe tehnici cunoscute și aplicate.

- Tehnica implantării de ioni îmbunătățește sensibil rezistența la uzare și coroziunea aliajului forjat CoCr au fost sensibil îmbunătățite prin implantare de ioni de nitrură de titan – TiN.

Aceeași tehnică se poate utiliza și pentru aliajele de titan, cu implantarea superficială a ionilor de azot, cu formarea nitrurii de titan, prin implantarea superficială a ionilor de azot; aliajul a manifestat o creștere semnificativă a proprietăților mecanice și a rezistenței la uzare prin formarea nitrurii de titan în stratul superficial.

Nitrura de titan manifestă, la anumite solicitări, o slabă forță de adeziune la metal datorită tensiunilor reziduale interfazice. O mai bună comportare la uzare o prezintă oxinitrurile de titan și niobiu precum și oxizii de titan și zirconiu.

- O metodă simplă de durificare a componentelor din titan și aliajele sale o constituie oxidarea superficială controlată. Stratul superficial de oxid este apoi încălzit la 850-900°C și răcit în ulei cu parafină, când se produce o călire a stratului superficial, cu formarea de constituenți duri de TiO<sub>2</sub> și Ti. În graficul din fig. 6.53 se prezintă variația momentului de fricțiune cu sarcina aplicată, pentru aliajele de titan durificate prin oxidare și tratament termic de suprafață.



**Fig. 6.53** Variația comparativă a momentului de frecare cu sarcina aplicată pe aliaje de titan tratate superficial și ceramica de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Din graficul de mai sus rezultă, pe baza datelor experimentale efectuate, că prin acoperiri superficiale cu diverse straturi ceramice se pot îmbunătăți sensibil unele proprietăți mecanice și de coroziune, până la nivelul realizat de materialele ceramice dure și inerte.

- Procedul depunerii de straturi complexe (compozite)

Tehnica procedurii constă în formarea stratului superficial prin depunerea în strat fluidizat când alături de carbon pot fi depuse și alte elemente care sunt introduse în stratul fluidizat constituit pe bază de hidrocarburim, așa cum s-a prezentat la 6.4.3.2.

## **6.5 PROCESAREA PRINCIPALELOR COMPONENTE ȘI DISPOZITIVE PROTETICE ȘI IMPLANTOLOGICE METALICE**

### **6.5.1 Proprietățile implantologice ale principalelor grupe de materiale metalice**

Metalele și aliajele lor folosite în fabricarea implanturilor ca: Fe, Cr, Ni, Ti, Mo, Al, etc, pot fi tolerate de corpul uman și uneori sunt esențiale – în cantități mici – în formarea globulelor roșii din celule (Fe) sau în sinteza vitaminei B<sub>12</sub> (Co), dar nu pot fi tolerate în cantități mari. Biocompatibilitatea metalelor utilizate ca implanturi este o proprietate esențială deoarece metalele pot fi corodate de mediul agresiv al corpului uman, și în consecință implantul obosește și- mai grav – produsele de coroziune sunt eliberate în țesuturile vii – ceea ce afectează negativ funcțiile vitale ale organismului.

*6.5.1.1 Oțelurile inoxidabile 316 și 316 L (conform ASTM),* utilizate ca implante chirurgicale, au proprietăți mecanice corespunzătoare dar rezistența la coroziune în corpul uman – în timp – este relativă. Utilizarea acestor materiale este acceptabilă în confecționarea dispozitivelor chirurgicale temporare și a instrumentarului chirurgical. Coroziunea oțelurilor inoxidabile se poate produce din următoarele cauze:

- Compoziția chimică este necorespunzătoare sau prelucrarea acestora s-a făcut în condiții metalurgice inadecvate ca: tratamente termice efectuate necorespunzător, starea de tensiune a structurii este mare, etc. Deși adaosul de molibden crește rezistența la coroziune în soluții saline, în multe cazuri se poate forma faza  $\sigma$  care conduce la fărâmițarea aliajului. Faza  $\sigma$  este dură, formând un compus intermetalic fragil, la aproximativ 480°C care este solubilă până la 820°C (diagrama Fe-Cr). Formarea carburii de crom intergranulare poate cauza o deficiență a cromului la limita grăunților, proces cunoscut sub numele de **sensibilizare structurală**, care poate conduce la apariția coroziunii la limita grăunților cristalini.

Soluția tehnică pentru diminuarea acestui fenomen constă în utilizarea oțelului inoxidabil marca 316 L cu carbon foarte jos (0,03%) cu realizarea tratamentului termic de dizolvare a carburilor formate, prin încălzirea oțelului peste domeniul temperaturii de stabilizare a carburilor (600-950°C) la peste 900°C, când are loc difuzia carbonului în soluția solidă  $\gamma$ . Acest procedeu poate constitui un tratament final pentru orice component de implant din oțel inoxidabil.

- Selecția improprie a implantului metalic, aspect ce se poate produce datorită multitudinii de componente disponibile pentru realizarea implantului. De exemplu, un catalog al unei companii producătoare conține 11 tipuri de plăci de fixare a fracturilor din oțel inoxidabil, 6 tipuri de șuruburi intramedulare și 25 de tipuri pentru componentele articulației de șold. Procesarea implantelor se poate realiza dintr-un mare număr de produse și posibilități de combinare a componentelor metalice, aspect ce poate avea consecințe negative, ca de exemplu: componentele să nu fie compatibile împreună și procesul de fabricație să nu fie cel mai indicat, rezultând o structură necorespunzătoare scopului propus.

- Asamblarea neadecvată a componentelor implantului (protezei), lucru ce se întâlnește frecvent în practica protetică multicomponentă. În asemenea cazuri, la asamblarea necorespunzătoare a plăcilor cu șuruburi se poate produce uzura, fisura sau coroziunea galvanică; ultima poate apărea datorită diferenței de compoziție chimică a două componente ale protezei, deși se găsesc în categoria metalelor biocompatibile, dar diferă procesele de fabricație.

Prelucrarea la rece și tratamentele termice la cald ale oțelurilor inoxidabile, pot schimba sensibil proprietățile mecanice.

În scopul prevenirii coroziunii galvanice și a celei fisurante în funcționarea implantului multicomponent, s-a constatat din practica

protetică faptul că este indicat ca între două componente metalice în mișcare, să se interpună un material polimeric; de exemplu în cazul protezei de șold, între capul tijei femurale și cupa acetabulară se interpune un strat de uzură confecționat din polietilenă de mare densitate.

În procesarea implantelor din oțeluri inoxidabile, trebuie să se țină seama de proprietățile specifice ale acestor materiale și de influența diferitelor tratamente efectuate la rece și la cald, aspecte care se sintetizează în următoarele:

- oțelurile inoxidabile austenitice, deși nu se durifică prin tratamente termice, ele se durifică foarte bine prin deformare plastică la rece, operație ce se realizează numai cu tratamente intermediare la cald care trebuie să evite formarea carburilor de crom la limita grăunților, fenomen ce ar putea cauza coroziunea în timpul exploatării implantului.

- tratamentele termice de încălzire pot cauza distorsionarea componentelor structurali ai oțelului dacă încălzirea nu este uniformă pe secțiunea piesei metalice. De asemenea, la încălzire se pot forma oxizi superficiali ai elementelor metalice componente care pot pătrunde pe o anumită adâncime în metal, cu afectarea proprietăților de rezistență la uzare.

Se impune în consecință încălzirea în medii protectoare și eventual îndepărtarea oxizilor care s-au format prin procedee de lustruire (șlefuire).

Oțelurile inoxidabile sunt recomandate a fi utilizate în implantologie numai ca semifabricate deformate plastică la cald ca: laminare, forjare, ambutisare. Obținerea diverselor elemente de protezare se face plecând de la semifabricate laminate (table sau bare) care pot fi prelucrate prin matrițare, ambutisare, ștanțare etc..

*6.5.1.2 Aliaje pe bază de cobalt*, sunt materiale frecvent utilizate în tehnica protetică. Standardele internaționale recomandă patru tipuri de aliaje pe bază de cobalt, din care două sunt curent folosite în fabricația de implanturi: aliajul turnat CoCrMo și aliajul deformat plastic CoNiCrMo. Cele două elemente de bază ale acestor aliaje, cobaltul și cromul, formează soluții solide până la limita de 35%Cr. Molibdenul se adaugă pentru finisarea structurii în scopul creșterii rezistenței mecanice după turnare sau forjare.

Una dintre cele mai mari promisiuni pentru tehnica protetică, o reprezintă aliajul deformat plastic la cald CoNiCrMo, simbolizat MP 35N, care conține 35%Cr și 35%Ni. Aliajul a fost dezvoltat de Smith,

având un grad ridicat de rezistență la coroziune în medii umede saline, sub sarcină.

Proprietățile de uzură abrazivă ale aliajelor turnate și forjate sunt similare (0,14 mm/an); totuși, aliajul turnat CoCrMo nu este recomandat pentru suprafețe articulate din cauza proprietăților de fricțiune slabe cu el însuși sau cu alte materiale. Valorile ridicate la oboseală și tensiunea de rupere ale aliajului CoNiCrMo deformat plastic la cald îl face apt pentru aplicații protetice, conferindu-i durată lungă în exploatare, fără uzură avansată sau rupere.

Un aspect interesant al proprietăților mecanice al acestor aliaje îl constituie faptul că modulul de elasticitate nu se schimbă la variația tensiunii de rupere; seria de valori cuprinse între 220-234 GPa sunt mai mari decât la alte materiale metalice, cum ar fi oțelurile inoxidabile (200 GPa).

Procesarea aliajelor CoCrMo se face prin turnarea componentelor, prin procedee speciale de precizie, în modele fuzibile sau în amestecuri termoreactive. Aliajele turnate pot fi utilizate fără prelucrări mecanice importante, tratamentul termic de omogenizare structurală fiind obligatoriu după turnare.

*6.5.1.3 Aliajele pe bază de titan* se utilizează încă din 1930 în implantologie deoarece sunt bine tolerate de organismul uman. Densitatea lor redusă, combinată cu proprietățile mecanice și de rezistență la coroziune ridicate, le recomandă ca excelente materiale pentru tehnica protetică.

Adaosul selectiv de elemente de aliere în titan, are influență puternică asupra proprietăților mecanice ale acestuia, astfel:

- aluminiul ca principal element de aliere stabilizează faza  $\alpha$  prin creșterea temperaturii de transformare  $\alpha \rightarrow \beta$ ;
- vanadiul, cromul, cuprul, molibdenul, stabilizează faza  $\beta$ , coborând temperatura de transformare  $\alpha \rightarrow \beta$ .

Aliajele cu structură  $\alpha$ , au o singură fază metalografică în microstructură, cu bune proprietăți de rezistență mecanică și mai ales de plasticitate. Aceste aliaje nu pot fi durificate prin tratamente termice deoarece sunt monofazice și nu suferă modificări structurale.

Adaosul controlat de elemente  $\beta$  stabilizatoare (în special adaosul de vanadiu și molibden), determină creșterea proprietăților de rezistență și coboară temperatura de transformare  $\alpha \rightarrow \beta$ , în sistem existând două faze  $\alpha + \beta$ , care pot fi stabilizate prin tratamente termice de călire și revenire joasă. Ciclul tratamentului de călire-îmbătrânire determină

precipitarea particulelor fine de fază  $\alpha$  din faza  $\beta$  metastabilă, durificând aliajul bifazic ( $\alpha+\beta$ ).

Prin rezistența lor specifică (rezistența raportată la densitate), aliajele pe bază de titan depășesc toate celelalte materiale metalice, motiv pentru care sunt utilizate în domenii de vârf a tehnicii. Totuși, aliajele pe bază de titan au slabă rezistență la forfecare și nu sunt, în consecință, utilizate în confecționarea șuruburilor și în alte aplicații similare. De asemenea aceste aliaje au comportare modestă la frecare prin contact direct sau cu alte metale, aspect care le limitează utilizările.

Aliajele pe bază de titan au în schimb excelente calități anticorozive, prin proprietatea de a forma pelicule aderente de oxid protector. În condiții de utilizare în “vivo” oxidul de titan  $TiO_2$ , pe lângă faptul că este foarte stabil la agenții chimici, este aderent și pasivează aliajul.

Procesarea aliajelor de titan se face prin operații de prelucrări plastice la cald și rece, urmate de tratamente de recristalizare, călire și îmbunătățire. În ultimul timp au fost studiate aliajele din sistemele Ti-Mo, Ti-Mo-Zr, caracterizate prin valori reduse ale modulului de elasticitate (50-70 GPa), care au structură  $\beta$  sau  $\alpha'$  de tip martensitic și excelente proprietăți de rezistență în mediu biocorosiv și cu rezistență îmbunătățită la uzare; aceste aliaje sunt numite “**aliaje de generația a doua**”, caracterizate prin:

- biocompatibilitate sporită și module de elasticitate reduse, având structura formată din soluții de fază  $\beta$  metastabilă sau  $\alpha'+\beta$  martensitică.
- rezistența la uzare a aliajelor de titan  $\beta$ , este îmbunătățită în comparație cu aliajele cu structură  $\alpha+\beta$ .

*6.5.1.4 Aliajele dentare* sunt utilizate pentru lucrări stomatologice de restaurare dentară și pot fi clasificate după utilizare astfel:

- coroane și legături din aliaje turnate;
- aliaje metaloceramice, aliaje pe care se depune porțelan;
- sârme metalice;
- danturi parțiale din aliaje metalice;
- aliaje pentru implante;
- aliaje pentru sudură.

După compoziția chimică există peste 1000 de aliaje cu aplicații dentare, care pot fi clasificate în cinci clase:

- *aliaje prețioase* care conțin: aur, platină, argint și metale platinice;

- *aliaje semiprețioase* cu conținut redus de aur și paladiu care conțin: paladiu, argint, aur, platină și cupru;
- *aliaje neprețioase* ca oțeluri inoxidabile, aliaje CoCr și NiCr;
- aliaje pe bază de titan;
- amalgame dentare.

În tabelul 6.18 sunt prezentate unele caracteristici ale materialelor metalice utilizate ca implante ortopedice.

**Tabelul 6.18** Caracteristici ortopedice ale unor materiale metalice

Specificația	Oțeluri inoxidabile	Aliaje pe bază de cobalt	Titan și aliaje pe bază de titan
<i>Standarde internaționale</i>	ASTM F-138 316 L (prelucrate plastic)	ASTM F-75 ASTM F-799 ASTM F-1537 (turnate și forjate)	ASTM F-138 ASTM F-136 ASTM F-1295 (prelucrate plastic)
<i>Principalele elemente de aliere în %</i>	Cr = 17-20 Ni = 12-14 Mo = 2-4	Cr = 19-30 Ni = 0-37 Mo = 0-10	Al = 6 V=4 Hb = 7 Mo = 5-15
<i>Avantaje</i>	-cost redus; -procesare simplă	-rezistență la uzare; -rezistență la coroziune; -rezistență la oboseală.	-biocompatibilitate; -modul elasticitate redus; -rezistență la oboseală.
<i>Dezavantaje</i>	-durată scurtă de utilizare; -module ridicate.	-module ridicate; -biocompatibilitate modestă.	-rezistență la uzare; -rezistență la forfecare
<i>Utilizări</i>	-dispozitive temporare	-dentistică; -tije în protezare.	-componente în proteza femurală; -dispozitive ortopedice permanente.

## 6.5.2 Dispozitive metalice de fixare internă

Tehnicile chirurgicale folosesc diverse dispozitive de fixare a fracturilor sub formă de sârmă, ace, tije, șuruburi, etc. care au constituit primele implante metalice, de la cele mai simple forme (ace) până la cele mai complexe (șuruburi, tije). Aproape toate aceste dispozitive sunt confecționate din materiale metalice biocompatibile.

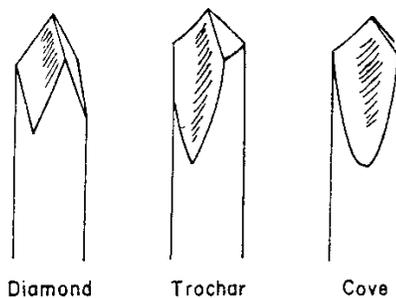
*6.5.2.1 Sârmele* sunt folosite pentru fixarea și refacerea fragmentelor de oase. Sunt de asemenea utilizate pentru reatașarea marelui trohanter în protezele de sold sau în fixarea fracturilor de oase

lungi apărute la nivel diafazar. Acțiunea comună legată de rezistența la oboseală, coroborată cu coroziunea metalelor pot slăbi durata de serviciu a sârmelor în corpul uman.

Clasificarea sârmelor din oțel inoxidabil, utilizate în chirurgie, este prezentată în tabelul 6.19; acestea sunt executate prin operații de trefilare (tragere) metalurgică.

**Tabelul 6.19** *Nomenclatura sârmelor chirurgicale*

Dimensiunea suturii [cm]	Diametrul sârmei [mm]		Tensiunea de strângere în nod [Kgf]
	min.	max.	
0-4	0,152	0,203	0,82
0-5	0,102	0,152	0,54
0-6	0,076	0,102	0,27
0-7	0,051	0,076	0,16
0-8	0,031	0,051	0,11
0-9	0,025	0,038	0,06
0-10	0,013	0,025	0,05



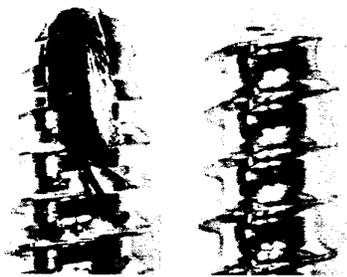
**Fig. 6.54** *Tipuri de tije Steinman*

6.5.2.2 *Tijele* sunt de asemenea implanturi adesea folosite în fixări interne, mai ales în cazurile în care plăcile sunt dificil de aplicat sau când stabilitatea osului nu se poate realiza prin alte soluții. Vârful tijeii este destinat să penetreze ușor osul, având forma și unghiurile realizate după un design corespunzător. Cele mai utilizate tije sunt de tip Steinman, ale căror configurație se prezintă în figura 6.54.

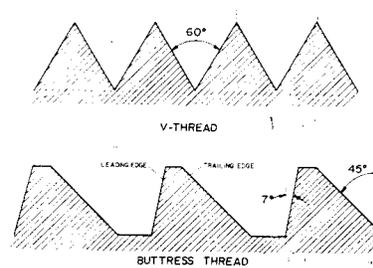
La capătul opus vârfului, tijele pot avea porțiuni filetate, pentru fixarea mai stabilă a bucăților de oase fracturate în poziția lor naturală, prin strângere cu ajutorul unor piulițe.

6.5.2.3 *Șuruburile* sunt dispozitivele cele mai utilizate pentru fixarea oaselor în mod individual sau cu ajutorul plăcilor metalice. Se utilizează două tipuri de șuruburi și anume: cu autofiletare și normale. Elementele componente ale unui șurub cu autofiletare sunt prezentate în fig. 6.55, iar filetul poate fi în formă de V sau cu umăr.

Unghiul de strângere (de atac) al muchiei tăietoare este un factor important în designul șurubului. Unghiul de strângere poate fi negativ, neutru sau pozitiv (fig. 6.56).



**Fig. 6.55** *Părțile componente ale unui șurub cu autofiletare și configurația filetelor*



**Fig. 6.56** *Unghiurile de strângere ale șuruburilor chirurgicale*

Unghiul de strângere pozitiv necesită o forță de strângere mai mare, dar asigură o strângere mai stabilă în comparație cu strângerea negativă.

Efectul de strângere și deșurubare este un factor important în selecția designului șurubului. Țesuturile adiacente șurubului, adesea necrozează inițial, dar dacă acestea sunt fixate corect, țesutul se reface în scurt timp.

6.5.2.4 *Plăcile de fixare a fracturilor* sunt dispozitive utilizate uzual în vindecarea oaselor fracturate. Există mai multe tipuri și dimensiuni de plăci, așa cum se constată din fig. 6.57.

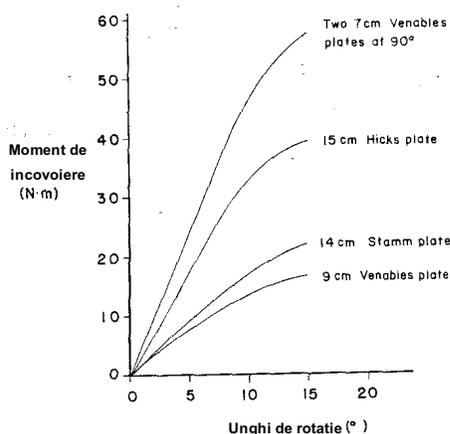


a)

b)

**Fig. 6.57** *Tipuri de plăci pentru fixarea vaselor*  
a) *efortul este uniform distribuit pe lungimea plăcii – placa Richards;*  
b) *placa Sherman mai flexibilă decât placa Richards*

Deoarece forțele generate de mușchi în membre sunt mari, distribuite într-o gamă largă de valori, plăcile trebuie să fie foarte puternice și flexibile, așa cum este cazul plăcilor pentru fixarea femurului și a tibiei. În fig. 6.58 sunt prezentate corelațiile dintre momentul de încovoiere, unghiul de rotație și lungimea indicată a plăcilor de fixare.



**Fig.6.58** Alegerea lungimi plăcilor funcție de momentul de încovoire și unghiul de rotație

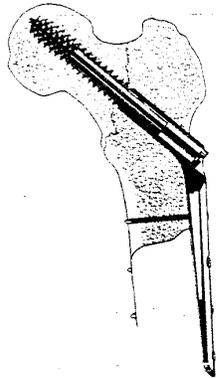
În operația de fixare a plăcilor cu șuruburi este foarte importantă valoarea forței de strângere: o strângere prea tensionată poate provoca necrozarea osului și deformarea șuruburilor de strângere, care pot slăbi apoi fixarea fracturii.

Majoritatea plăcilor metalice se execută din oțel inoxidabil și aliaje Co-Cr prin operații tehnologice de matrițare la cald, sau ștanțare urmate de tratamente termice de recoacere și în final prelucrări mecanice ca șlefuire (lustruire).

În procesarea plăcilor, se pleacă de la semifabricate laminat sub formă de tablă care se debitează la dimensiunile impuse de gabaritul matriței prin operații de ștanțare. Odată cu operația de matrițare se execută și ștanțarea golurilor circulare sau ovale din placă.

*6.5.2.5 Dispozitive intramedulare* sunt utilizate pentru fixarea fracturilor de-a lungul osului, prin inserția acestora în cavitatea intramedulară, așa cum se prezintă în fig. 6.59.

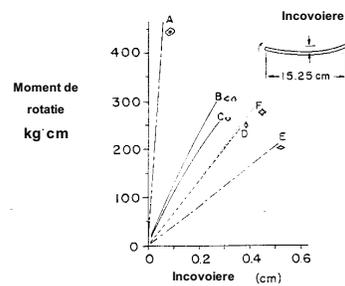
Aceste tipuri de implanturi trebuie să posede o anumită elasticitate în cavitatea osului, care să prevină rotirea și să asigure fixarea rigidă a fracturii. În comparație cu fixarea prin plăci, dispozitivele intramedulare pot poziționa mai bine osul față de



**Fig. 6.59** Schema fixării intramedulare a capului femural

adequate a dispozitivului, se poate utiliza diagrama moment de încovoiere-deformație, prezentată în fig. 6.60 specifică pentru fixarea fracturii capului femural.

Dispozitivele de fixarea intramedulară se execută prin extruziune la cald, din oțel inoxidabil sau aliaje Co-Cr, plecând de la semifabricate tubulare (țeavă), care asigură prin prelucrări metalurgice un canal axial ce permite ghidarea dispozitivului în timpul introducerii în cavitatea medulară. Pentru eforturi mai mici, pot fi utilizate dispozitive intramedulare mai simple, ca tije și șuruburi; de exemplu în cazul fixării fracturilor de falangă.



**Fig. 6.60** Schema de alegere a secțiunii dispozitivului intramedular, funcție de valoarea momentului de încovoiere și a deformării produse în os

6.5.2.6 Dispozitive de fixarea spinală se utilizează pentru corectarea curburii spinării; unul dintre cele mai reprezentative este tija Harrington prezentată în fig. 6.61. Problema principală pentru aceste



**Fig. 6.61** Schema de amplasare a tijei spinale Harrington

dispozitive constă în posibilitatea de ajustare (extensie) astfel încât coloana vertebrală să fie ferită de tensiuni care pot provoca necroze în zona de fixare. Tijele sunt prevăzute la capete cu plăci de fixare între vertebrele șirei spinării și cu posibilitate de reglare a lungimii sale.

Tijele spinale sunt confecționate din oțel inoxidabil, prin operații de aşchiere mecanică, urmate de șlefuire și finisare. În cazul tije Harrington, numai șuruburile de fixare a capetelor sunt introduse intravertebral în corpul uman și în consecință aceste șuruburi vor fi corespunzător dimensionate și pasivate pentru a se preveni coroziunea în timpul utilizării.

### 6.5.3 Clipuri anevrismale

#### 6.5.3.1 Utilizarea medicală, principiul constructiv și clasificarea

Clipurile sunt dispozitive medicale metalice, utilizate în neurochirurgie, cu scopul de a scoate din circulația sanguină anevrismele (malformații vasculare) cerebrale.

O primă clasificare a clipurilor se poate face după forma constructivă în:

- clipuri fixe, nearticulate, alcătuite dintr-un singur element metalic (fig 6.62a);
- clipuri autostatice articulate, prevăzute cu un mecanism cu resort care permite redeschiderea, poziționarea și strângerea (fixarea) lor pe anevrism (fig 6.62b).

Clipurile autostatice se fixează pe anevrism (în timpul intervenției chirurgicale) cu ajutorul unor aplicatoare, fiind realizat din materiale metalice. Fiecare tip de clip are aplicatorul său specific.

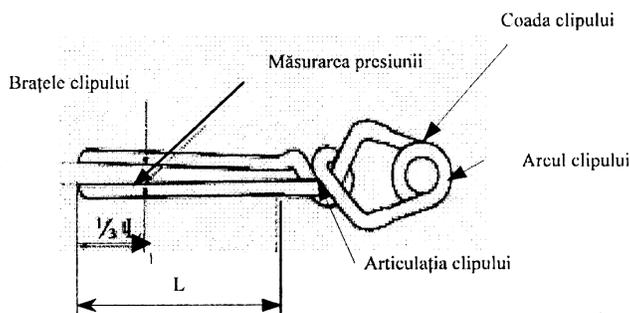


**Fig. 6.62** Exemple de clipuri fixe (a) și clipuri articulate (b)

Astăzi sunt rar utilizate clipurile fixe, în schimb cele articulate au cunoscut o evoluție rapidă, determinată de progresul clipării microchirurgicale.

Din punct de vedere constructiv, clipurile articulate se compun din următoarele părți (fig. 6.63)

- brațele clipului, cu fețele interioare active și vârful neted;
- articulația clipului la capătul brațelor;
- coada clipului.



**Fig. 6.63** Părțile constructive ale clipului articulat

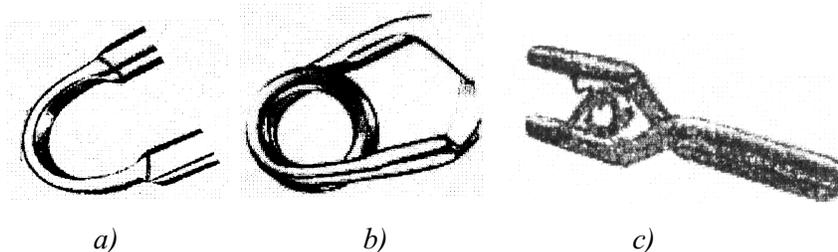
Fiecare din elementele constructive menționate se poate realiza în mai multe variante printre care se menționează:

- După tipul mecanismului resort:
  - resort multispiralat la nivelul cozii, brațele fiind perpendiculare pe axa spiralei – clipul Scoville ;
  - arc atașat în jurul axului de pivotare al brațelor, perpendicular pe lungimea brațelor – clipul Heiftz-Weck;
  - arc atașat între brațele cozii, sprijinit pe acestea – clipul Sundt.

Clipurile moderne sunt concepute în două variante ale mecanismului resort (fig. 6.64):

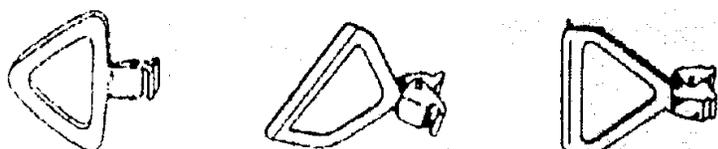
- cu resortul amplasat la nivelul cozii, acolo unde brațele se curbează și se unesc unul cu celălalt, realizate în curbură simplă, (fig. 6.64.a) tip Mayfield Yaşargil, sau în curbură dublă (fig. 6.64.b);

- cu resortul dublu spiralat inversat, plasat între cele două brațe ale cozii, în apropierea punctului de încrucișare al acestora (articulația brațelor), (fig. 6.64.c). Manevra de deschidere a brațelor nu se face prin comprimare ci prin distensia brațelor cozii (clipul Perneckzy).



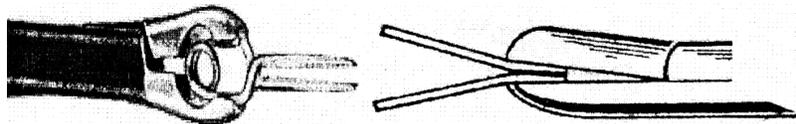
**Fig. 6.64** Tipuri moderne de mecanism resort pentru realizarea clipurilor

• După geometria brațelor active, clipurile pot fi: drepte, curbe, angulare, tip baionetă și fenestrate. De asemenea forma geometrică a brațelor poate fi lamelară, triunghiulară, romboidală și trapezoidală, în funcție de geometria sacului anevrismal (fig. 6.65)



**Fig. 6.65** Tipuri de clipuri funcție de geometria brațelor active

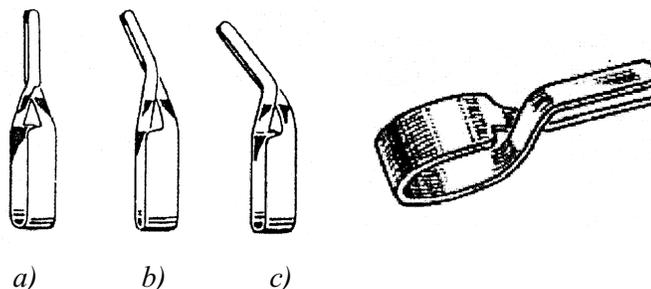
Lungimea brațelor active ale clipurilor, măsurată între punctul de încrucișare și vârf, variază între 7 și 11 mm. Deschiderea brațelor clipurilor poate fi angulară sau paralelă, aceasta din urmă este preferabilă (fig. 6.66.)



**Fig. 6.66** Modul de deschidere ale brațelor active a clipului

Suprafața interioară a brațelor clipurilor poate fi prevăzută cu striații fixe sau ondulații, în scopul prevenirii alunecării clipului pe suprafața anevrismului.

- După articulația clipurilor, acestea se clasifică în:
  - articulație fără încrucișare la care brațele sunt paralele între ele până la nivelul cozii, unde se răsucesc cu 360°, odată sau de mai multe ori (fig. 6.67a);
  - articulație tip pivot la care brațele separate se articulează prin intermediul unui ax pivot (fig. 6.67b);
  - articulație încrucișată localizată între coada și partea activă a brațelor (fig. 6.67c).



**Fig. 6.67** Tipuri constructive de articulații ale clipurilor

- Printre îmbunătățirile aduse clipurilor moderne se menționează:
- clipuri cu fenestrație realizată între brațele active, în apropierea articulației ;
  - clipuri prevăzute cu posibilitate de securizare a articulației, care previne alunecarea laterală a brațelor pe suprafața vasculară.

### 6.5.3.2 Caracteristici tehnice ale clipurilor anevrismale

În scopul alegerii corecte de către medicii neurochirurghi a clipurilor corespunzătoare pentru un anevrism dat, au fost standardizate

și clasificate principalele tipuri de clipuri articulate, pe baza caracteristicilor constructive și funcționale.

Principalele caracteristici ale clipurilor anevrismale se referă la:

- momentul de strângere mediu între brațele clipului, exprimat în gram-metru;

- deschiderea maximă a brațelor în mm;

- lățimea și grosimea lamelor brațului în mm;

Momentul de strângere pentru clipurile standard (tip Yaşargil) se măsoară la 1/3 din lungimea brațului (de la vârf) și are valori cuprinse între 150-200gm. Pentru clipurile temporare acest parametru are valoarea de 90-130 gm.

Momentul de strângere trebuie să asigure atât obturarea circulației sanguine în zona clipată cât și prevenirea alunecării clipului.

Deschiderea brațelor clipului este funcție de tipul constructiv, de lungimea brațelor și de distanța de la punctul de articulație; această caracteristică variază între 3-20 mm.

În tabelul nr. 6.20. sunt prezentate caracteristicile funcționale pentru trei tipuri de clipuri moderne.

**Tabelul 6.20** *Caracteristici constructiv - funcționale ale unor clipuri anevrismale*

Tipul de clip	Aliajul	Momentul de strângere	Deschiderea	Lungime braț	Lățime braț
		[gm]	[mm]	[mm]	[mm]
Yaşargil	Co, Ti	110-120	3,2-13,3	3-25	1,5
Sugita	Co	100-200	4-19,0	5-40	1,0
Sugita	Ti	150-200	5,3-10,4	5-30	1,2

### 6.5.3.3 Tehnologia de procesare a clipurilor anevrismale

Procesarea clipurilor cuprinde o serie de operații de prelucrări mecanice și metalurgice, specifice pentru producerea de dispozitive medicale din materiale metalice. Deoarece în acest caz dispozitivele sunt utilizate în domeniul neurologic, se impune ca metalele utilizate să îndeplinească toate condițiile de biocompatibilitate și de proprietăți fizico-mecanice, astfel încât să fie evitate reacțiile și fenomenele secundare negative.

• **Materialele metalice utilizate** în procesarea clipurilor anevrismale

Metalele utilizate sunt cele impuse de standardele de specialitate pentru domeniul medical și anume: oțel inoxidabil austenitic, aliaje pe baza sistemului Co-Cr și aliaje de titan. Pe lângă condiția de perfectă biocompatibilitate cu țesuturile neurologice, aceste aliaje trebuie să posedo o elasticitate controlată, pentru a asigura forța de strângere cerută în tehnica de clipare, fără a distruge celulele și țesuturile din zona în care a fost aplicat clipul.

- Oțelul inoxidabil austenitic este utilizat sub formă laminată, în bandă lată sau sârme de diverse diametre. Clasele de calitate de oțel inoxidabil care pot fi utilizate sunt 316, 316L și 317 (conform ASTM) caracterizate prin conținut foarte scăzut de carbon (max 0,1%) și total nemagnetice, aspect asigurat prin prezența structurii austenitice.

- Aliaje laminate CoNiCrMo (F562 – conform ASTM) de puritate ridicată, care au avantajul că sunt mai stabile chimic decât oțelul inoxidabil și pot fi călite, pentru a li se asigura elasticitatea cerută. Compoziția chimică și proprietățile acestor aliaje sunt prezentate la cap. 5 și anexa 7.2. Dintre aliajele pe bază de cobalt, cel mai indicat este aliajul numit Vitallium, utilizat pe scară largă și în protezele ortopedice.

- Aliaje de titan sunt materiale metalice din ce în ce mai mult utilizate în procesarea componentelor protetice, inclusiv în realizarea clipurilor moderne. Cel mai reprezentativ aliaj al acestei grupe este marca Ti6Al4V caracterizat prin excelente proprietăți de autopasivare și de posibilitatea de a fi tratat termic. Acest aliaj are un modul de elasticitate relativ redus, ceea ce îi permite să se acomodeze ușor cu țesutul viu.

Și aceste aliaje se găsesc în comerț, în stare laminată, sub formă de table și bare, care prin prelucrări mecanice și metalurgice pot fi procesate în vederea producerii de clipuri anevrismale. Caracteristicile chimice mecanice și metalografice ale aliajelor cu titan sunt prezentate la cap. 5 și anexa 7.3.

• **Tehnologiile de procesare** a clipurilor anevrismale constau dintr-o succesiune de operații de prelucrări mecanice și metalurgice, plecând de la semifabricate comerciale laminate sub formă de table, bare și sârme. Operațiile tehnologice principale care se execută în procesarea unui clip sunt prezentate în continuare în succesiunea lor.

- Proiectarea tehnologiei de procesare a clipului, care cuprinde toate operațiile tehnologice, precum și sculele și dispozitivele necesare

pentru realizarea operațiilor prevăzute a fi executate. Tehnologia trebuie să conțină documentația scrisă și desenată, pe fiecare fază de fabricație, plecând de la semifabricat până la produsul finit.

- Debitarea materialului metalic laminat cu obținerea unui semifabricat brut, la dimensiuni tehnologice care cuprind adaosurile de prelucrare ulterioară;

- Prelucrarea la cald prin matrițare pentru unele tipuri de clipuri cu geometrie mai complexă. În cadrul acestei operații se realizează forma și dimensiunile brațelor, a cozilor și a sistemului de arcuire;

- Prelucrări mecanice prin așchiere ale unor părți metalice ca suprafața interioară a brațelor, zona de articulare, realizarea straturilor pe suprafața brațelor și în final, realizarea dimensiunilor finale ale părților componente (brațe, articulații, coadă);

- Îndoirea brațelor clipului și a părții articulate sub formă de arc simplu sau dublu. Îndoirea se face prin presare la rece (pentru brațe) sau cu ajutorul unor dispozitive speciale pentru realizarea arcului;

- Tratamente termice de călire și revenire pentru asigurarea tensiunii de strângere și a caracteristicilor de rezistență mecanică;

- Finisarea, șlefuirea, sterilizarea și ambalarea produsului final obținut, precum și întocmirea fișei tehnice a produsului, care cuprinde toate caracteristicile fizico-mecanice specifice clipului realizat.

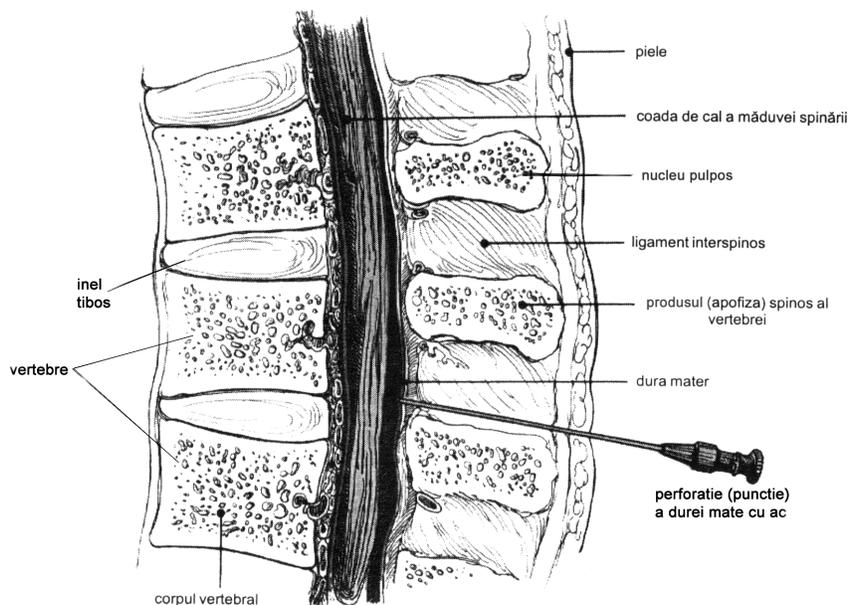
Realizarea producției de clipuri anevrismale necesită dotări și experiență de specialitate în domenii de prelucrări mecanice și metalurgice precum și în domeniul determinării și verificării caracteristicilor specifice în laboratoare de specialitate. Deci procesarea clipurilor reclamă personal de specialitate, în domeniul mecanic, metalurgic și medical, precum și dotări tehnice și experiență necesare.

## **6.5.4 Proteza de disc intervertebral**

### *6.5.4.1 Considerații anatomo-funcționale*

Coloana vertebrală este constituită din 24 vertebre mobile (5 lombare, 12 toracale și 7 cervicale) legate între ele prin articulații care îi asigură mobilitatea, susținerea corpului și protecția măduvei spinării. Elementul principal care asigură articularea corpilor vertebrali între ei este discul intervertebral, acesta are o structură compozită, alcătuit dintr-o parte centrală cartilaginoasă numită **nucleu pulpos** și o parte

periferică, formată din fibre cartilajinoase, concentrice care constituie **nucleu fibros** (fig. 6.68).



**Fig. 6.68** Schema anatomică a articulației coloanei spinării

Datorită solicitării fiziologice la care este supusă coloana spinală și respectiv discurile intervertebrale, conținutul de nucleu pulpos poate să scadă, eforturile suplimentare în acest caz vor fi preluate de către inelul fibros. Suprasolicitarea acestuia în asemenea situații, poate genera fisuri în peretele inelului, care poate conduce la pierderea în exterior a nucleului pulpos (proces numit hernierea discului), cu efecte care determină apariția durerii și formarea unor afecțiuni neurologice ca pareza, plegia, etc.

#### 6.5.4.2 Proteza de disc intervertebral

Tehnica protezării discului intervertebral urmărește refacerea structurii naturale a discului și asigurarea unei durate de utilizare a implantului de cel puțin 40 ani, și se poate realiza în două variante prin:

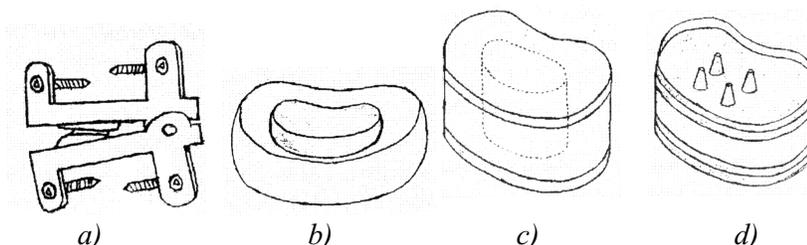
- înlocuirea totală a discului degenerat;
- înlocuirea numai a nucleului pulpos.

Cerințele principale impuse protezei de disc intervertebral se referă la următoarele aspecte esențiale:

- materialele utilizate să aibă proprietăți de biocompatibilitate, durabilitate și caracteristici mecanice corespunzătoare;
- designul protezei să asigure dinamica naturală a discului;
- biocompatibilitatea între diversele materiale utilizate;
- fixarea cât mai bună a implantului cu vertebrele învecinate sănătoase.

În evoluția conceptului și designului protezei de disc intervertebral a fost utilizată o largă varietate de soluții bazate pe concepte fiziologice și mecanice; unele din aceste soluții sunt prezentate în fig. 6.69 și constau în principiu din:

- sisteme articulate tip balama (fig.6.69 a);
- suprafețe de alunecare cu fricțiune redusă (fig.6.69 b);
- sisteme tip cameră cu lichid (fig.6.69 c);
- discuri din cauciuc sau polimeri (fig.6.69 d), etc.



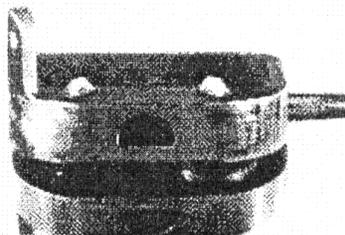
**Fig. 6.69** Variante constructive ale protezei de disc intervertebral

#### 6.5.4.3 Proteze de disc din materiale metalice

Studiile făcute în domeniul protezei de disc intervertebral (Hellier și Hedman) au scos în evidență faptul că materialele utilizate în producerea protezei de disc trebuie să se caracterizeze printr-o înaltă rezistență la oboseală dinamică, echivalentă cu o durată de utilizare de 40 ani, ceea ce ar corespunde la  $10^7$  cicluri de extensie-flexie.

Metalele și mai ales materialele compozite cu matrice metalică, care satisfac și restul de condiții pentru a fi utilizate în protezare, corespund unor asemenea solicitări. Materialele metalice utilizate în proteza de disc sunt cele cunoscute în general ca biocompatibile și anume aliajele Co-Cr, titanul și aliajele de titan.

Astfel, proteza tip Hedman (fig. 6.70) constă din două plăci metalice unite printr-o balama. Între plăci se găsesc dispuse două arcuri din aliaje de titan, care furnizează o elasticitate corespunzătoare asigurării mobilității anatomice a coloanei.



**Fig. 6.70** Vedere asupra protezei de disc tip Hedman

Plăcile metalice se fixează de țesutul vertebrelor învecinate prin patru perechi de pineni și două urechi tip placă, fixate prin șuruburi. Dezavantajul principal al protezei Hedman constă în distrugerea țesutului fibros în zona arcurilor.

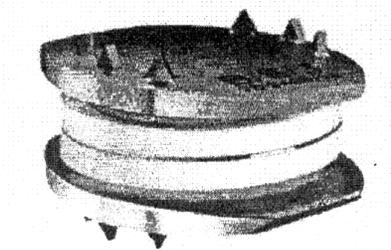
Plăcile metalice se procesează prin operații de matrițare la cald, din table laminate din aliaje de titan (Ti6Al4V), în cadrul matrițării se realizează și pinenii de fixare.

Urechile și balama sunt aplicate prin sudură, în atmosferă de argon, care la rândul lor sunt realizate prin ambutisare la rece din același aliaj.

Arcurile sunt executate din sârmă de aliaj de titan cu structura  $\beta$ , fiind supuse tratamentului de călire pentru a le asigura elasticitatea necesară.

#### *6.5.4.4 Proteze de disc realizate din combinații de materiale metalice și nemetalice*

O astfel de proteză perfecționată tip CHARITE III este produsă de compania Waldemar Link – lider european în proteze articulare. Proteza este constituită din două plăci concave din aliaj Co-Cr-Mo, matrițate la cald din tablă laminată, plăcile au pe suprafața exterioară pineni de fixare în țesutul osos adiacent. Între plăcile metalice se află un disc din polietilenă de mare densitate, care este ajustat perfect cu spațiul concav interior al plăcilor metalice (fig. 6.71).



**Fig. 6.71** *Vedere de ansamblu a protezei Charite III*

O variantă de ultimă generație a acestei proteze de disc constă în acoperirea suprafețelor metalice exterioare cu un strat submilimetric de hidroxiapatită care îmbunătățește fixarea și dezvoltarea celulelor osoase pe suprafața implantului. Depunerea stratului de HA se poate face prin sinterizare sau prin procedeul sol-gel.

O asemenea proteză de disc (fig. 6.72.) la care plăcile metalice sunt confecționate din aliaj Co-Cr-Mo prin matrițare la cald, cu suprafața interioară concavă, iar cea exterioară ușor convexă, asigură fixarea mai bună de vertebrele adiacente. Pe suprafața exterioară se află dispuși 6 pineni precum și acoperirea cu un strat de HA, elemente care permit o ancorare puternică la țesutul osos vecin.

Discul central polimeric are formă biconvexă și margini plane cu guler, asigură o fixare bună între suprafețele interne, concave ale plăcilor metalice .

Proteza Charite III perfecționată asigură executarea de mișcări articulare fără restricții, prevenind ejecția printre plăcuțele metalice. Prin studii și experimentări biomecanice au fost testate caracteristicile de rezistență la solicitări dinamice ale protezei, confirmându-se caracteristici superioare de comportare.



**Fig. 6.72** *Vedere de ansamblu și elementele componente ale protezei de disc tip Charite III, perfecționată*

Ca și în cazul altor tipuri de proteze, și proteza de disc intervertebral este susceptibilă la îmbunătățiri funcționale, mai ales prin prisma utilizării de materiale mai performante (compozite) și un design mai adecvat.

### 6.5.5 Proteze articulare ortopedice

Articulațiile anatomice sunt zone de contact între două sau mai multe oase, numite și încheietură. Articulațiile sunt de mai multe tipuri, funcție de gradele de libertate ale mișcărilor și de modul de îmbinare a oaselor componente, ca de exemplu:

- articulație de alunecare la care participă suprafețe osoase juxtapuse, mai mult sau mai puțin plane, ca aceea dintre suprafețele vertebrelor;

- articulație tip balama care permite o mișcare redusă (dus – întors) ca de exemplu articulația falangiană;

- articulație cotilică în care capătul sferic al unui os pătrunde în cavitatea cervicală a altui os, aspect ce permite efectuarea de mișcări de extensie în toate direcțiile; ca de exemplu mișcarea șoldului și umărului;

- articulație rotativă în care un os cilindric pivot se rotește într-un inel osteofibros, de exemplu articulația radioulnară proximală, denumită și articulație pivot;

- articulație sferică - este identică cu cea cotilică;

articulație diatrodială - permite o mișcare relativ liberă, caracterizată de prezența unui strat cartilaginos, care acoperă suprafața articulară a oaselor și existența unei cavități între oase, este denumită și articulație sinoxială sau mobilă.

Încheieturile articulare ridică probleme suplimentare în comparație cu fracturile de oase ca uzura și coroziunea, precum și produsele lor, aspecte ce complică preluarea și transferul dinamic de sarcină, mai ales prin posibilitățile de apariție a infecțiilor în zona protezelor articulate.

Șoldul și umărul au articulații sferice, în timp ce genunchiul și cotul au articulații tip balama. Toate articulațiile posedă suprafețe cartilaginoase, care sunt lubrificate de fluidul tisular ce reduce frecarea dintre elementele articulației.

Forțele din articulații sunt variate în funcție de domeniul de activitate fizică. De exemplu, în timpul mersului, pentru om, forțele de

încărcare se pot amplifica până la valoarea de 8 ori din greutatea corpului, mișcări care necesită eforturi diferite în articulații, așa cum se prezintă tabelul 6.21.

**Tabelul 6.21** Valorile maxime de eforturi în articulațiile de șold și genunchi, pe domenii de activitate

Activitatea	Forța maximă în articulație (care se multiplică cu greutatea corpului)	
	Șold	Genunchi
În mers: - încet - normal - forțat	4,9	2,7
	4,9	2,8
	7,6	4,3
Ridicatul în picioare	7,2	4,4
Statul jos	7,1	4,9
Urcare	5,9	3,7
Coborâre	5,1	4,4

Materialele utilizate pentru realizarea protezelor articulare sunt clasificate în patru mari grupe:

- metalice;
- ceramice;
- polimerice;
- compozite.

Materialele metalice folosite în procesarea componentelor articulate sunt prezentate în tabelul 6.22

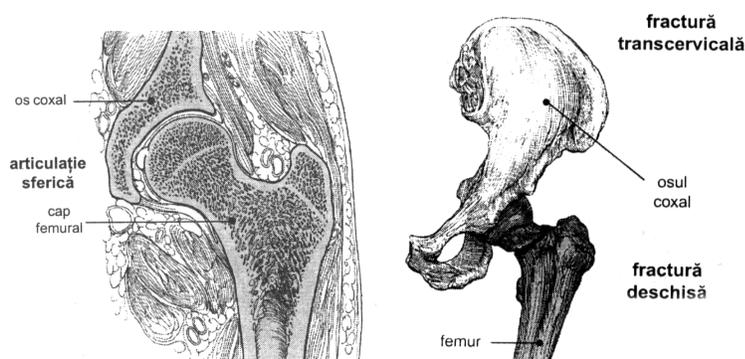
**Tabelul 6.22** Metale utilizate frecvent în articulații protetice

Metalul sau aliajul	Aplicații protetice
Oțeluri inoxidabile 316	Tijă femurală, capul femural
Aliaje pe bază de cobalt: - aliaj Co-Cr-Mo turnat - aliaj Co-Ni-Cr-Mo forjat - aliaj Co-Cr-W-Ni forjat	Tijă femurală, capul femural, componente tibiale, componente femurale, straturi poroase.
Titan și aliaje pe bază de titan - titan de puritate chimică  - aliaj Ti-6Al-4V  - aliaje Ti-5Al-2,5Fe și Ti-6Al-7Nb	Straturi poroase, faze secundare în compozite ceramice și polimerice. Tija femurală, capul femural, componente tibiale, componente femurale, acoperiri poroase. Tija femurală, capul femural.

### 6.5.5.1 Proteza articulară de șold

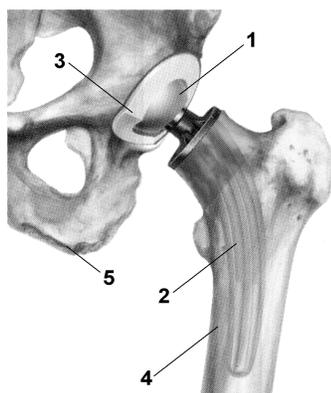
Articulația de șold, din punct de vedere anatomic, face legătura dintre femur (partea superioară a piciorului) și osul coxal, așa cum se constată în fig. 6.73 . Aceasta este o articulație sferică, care se mai numește și coxo-femurală, având funcția susținerii corpului și executarea mișcărilor de mers.

Cele mai frecvente accidente ale articulației de șold anatomice constau în desprinderea articulației, prin ieșirea capului femural din cupa osului coxal precum și, mai grav, în ruperea capului femural.



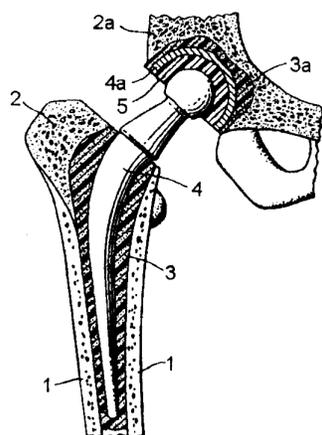
**Fig. 6.73** Secțiune și vedere a articulației coxo-femurală anatomică

Proteza totală de șold constituie soluția chirurgicală de înlocuire a articulației coxo-femorale care asigură pacientului grade de mișcare apropiate de cea anatomică, cu o durată de utilizare de 20-30 de ani. O vedere de ansamblu a modului de fixare, prin chirurgia ortopedică a protezei de șold este prezentată în fig. 6.74.



**Fig. 6.74** Vedere de ansamblu a tehnicii chirurgicale  
1) cap sferic; 2) tija femurală;  
3) cupa acetabulară; 4) os femural; 5) os coxal

Componentele metalice ale protezei totale de șold sunt tija femurală, capul femural sferic, cupa acetabulară și suportul cupei acetabulare. Elementele constitutive ale protezei totale de șold sunt prezentate în fig. 6.75.



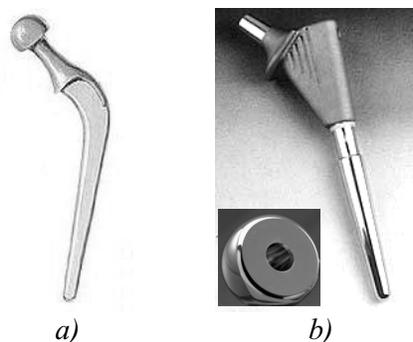
**Fig. 6.75** *Elementele componente ale protezei totale de șold*

1- os cortical; 2 și 2a – osul trabecular; 3 și 3a – ciment acrilic; 4 - componenta metalică a protezei (tija și capul femural); 4a – susținerea metalică a cupei acetabulare; 5 – cupa acetabulară din polietilenă de mare densitate

Așa cum se constată din figurile de mai sus există mai multe variante tehnice de realizare a protezei de șold, acestea au evoluat în timp odată cu creșterea performanței materialelor și a soluțiilor oferite de biomecanica mișcărilor în articulația sferică.

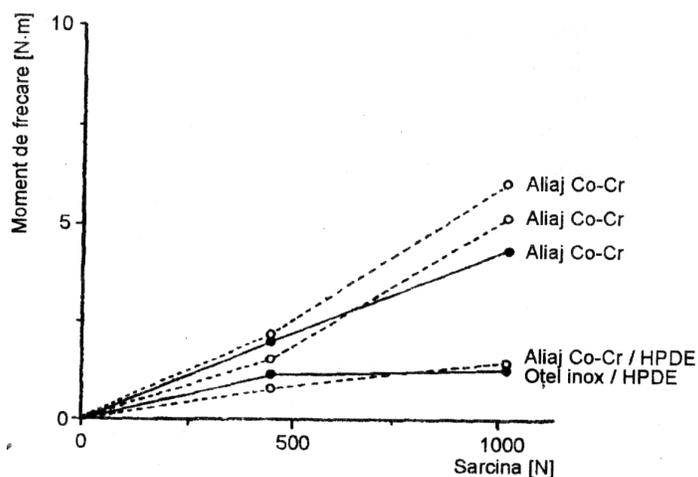
Cea mai importantă clasificare din punct de vedere constructiv a protezei de șold constă în modul de asamblare a capului sferic cu tija, astfel pot exista:

- proteze monobloc (fig. 6.76 a) la care tija face corp comun cu capul sferic;
- proteze modulare (fig. 6.76 b) la care capul sferic este realizat separat de tijă și se assemblează fie prin filetare fie prin presare între suprafețe tronconice.



**Fig. 6.76** Tipuri de proteze monobloc și modulare

Realizarea articulației sferice dintre capul femural sferic și cupa acetabulară din combinații de aliaje metalice cu materiale nemetalice (polimerice sau compozite) constituie soluția cea mai indicată în tehnica protezării, acest aspect este pus în evidență de momentul de frecare în articulație, prezentat în graficul din fig. 6.77.

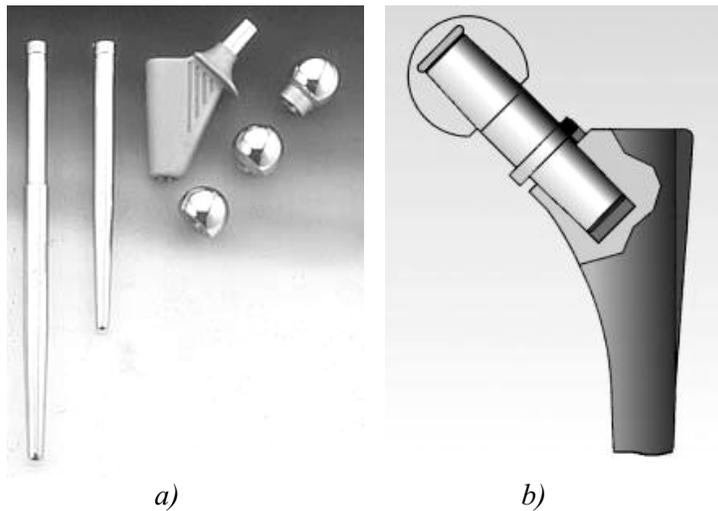


**Fig. 6.77** Diagrama de variație a momentului de torsiune funcție de sarcina aplicată în articulație și de natura suprafețelor de frecare

Cel mai ridicat moment de torsiune în articulația protezei apare în cazul realizării acesteia sub forma metalică (capul și tija). Valoarea momentului de torsiune, deci și al frecării scade sensibil în cazul utilizării combinației de elemente metalice și polimerice în realizarea articulației protezei.

Elementele componente ale tije de șold se realizează de către firme specializate, într-o gamă variată de designuri și materiale, unele dintre acestea sunt prezentate în continuare.

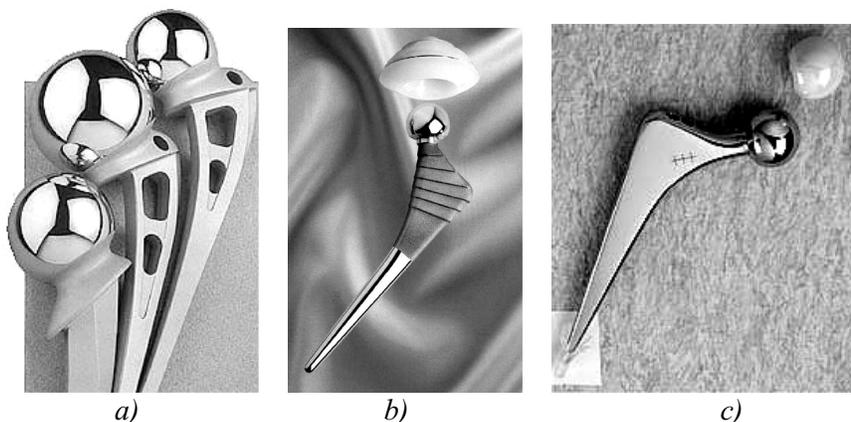
- **Tija femurală** se procesează numai din materiale metalice, din aliaje CoCrMo și Ti6Al4V, mai ales prin operații de matrițare la cald. Tijele moderne se execută modular în diverse variante constructive de tipul celor prezentate în fig. 6.78.



**Fig. 6.78** Variante de tije protetice modulare  
a) tija Duh; b) tija cu pivot;

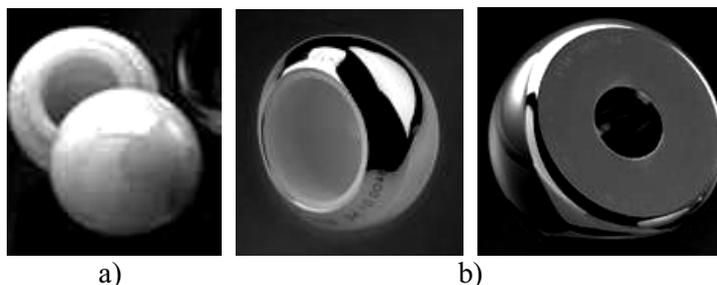
Tija Duh este construită din mai multe elemente care se assemblează între ele, acestea fiind: tija propriu-zisă, trunchiul tije acoperit cu material ceramic, pivotul pentru fixarea capului sferic.

În fig. 6.79 se prezintă tije monobloc moderne, acestea de asemenea se pot realiza în diverse variante constructive.



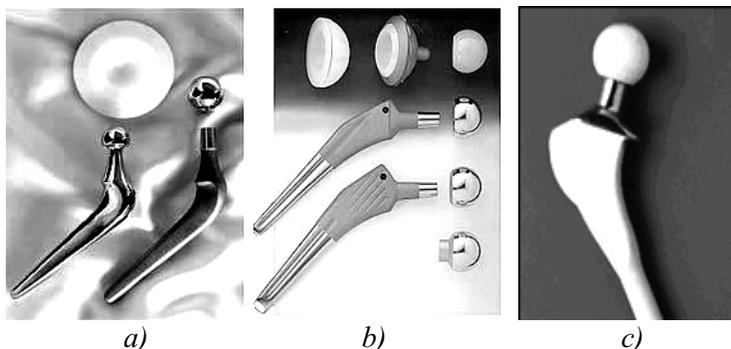
**Fig. 6.79** *Tije monobloc moderne*  
 a) tija Thomson; b) tija Hinekip; c) tija Taperfit

• **Capul femural sferic** constituie elementul esențial al articulației protezei de șold, acesta poate fi realizat din materiale metalice sau ceramice, așa cum se constată și în fig. 6.80.



**Fig. 6.80** *Variante constructive ale capului femural sferic*  
 a) sfera ceramică; b) sfere metalice;

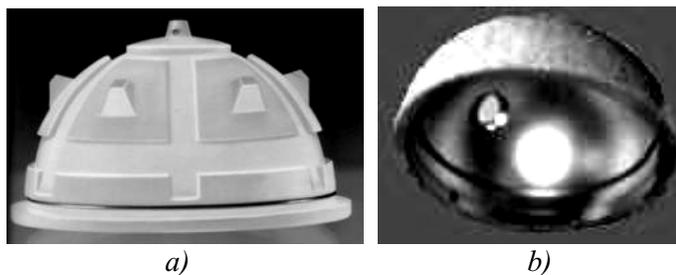
Capul femural metalic se execută prin operații de matrițare la cald, din aliajele menționate mai sus, după care urmează operații de prelucrări mecanice, tratamente termice și de finisare. Capul modular se fixează prin presare pe pivotul tije femurale, cele două componente având suprafețe conice ajustate corespunzător, aspecte prezentate în fig. 6.81.



**Fig. 6.81** Modul de asamblare a capului sferic, cu pivotul tijei femurale  
 a) tija Cenator; b) tija Cti; c) tija cu cap ceramic

- **Cupa acetabulară** constituie al doilea element al articulației sferice în care se rotește capul sferic. Cupa poate fi realizată din materiale metalice sau polimerice. Cupa acetabulară modernă este acoperită pe suprafața exterioară cu straturi ceramice pentru o mai bună aderență și fixare în cavitatea **coxo-femurală** (acetabulara).

Cupa metalică se realizează din tablă laminată, din aliaje de titan și cobalt, prin operații de ambutisare și prelucrări mecanice. În fig 6.82 se prezintă variante constructive ale cupei acetabulare.

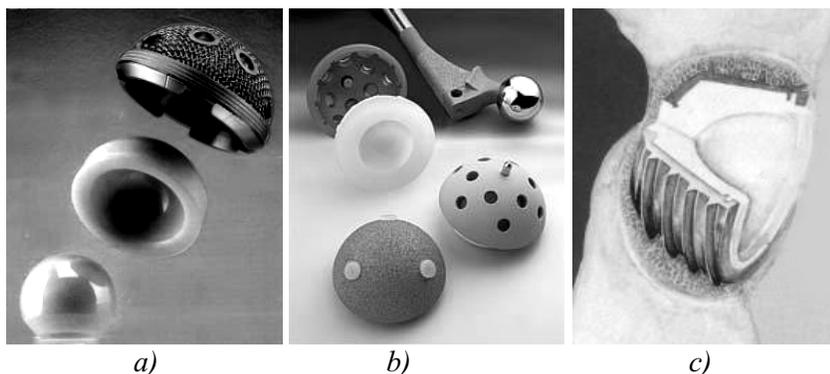


**Fig. 6.82** Designuri de cupe acetabulare  
 a) cupa realizată din polietilenă de mare densitate; b) cupă metalică acoperită cu pulbere ceramică

Cupele acetabulare moderne sunt procesate din două elemente componente (fig. 6.83) și anume:

- elementul de frecare cu capul femural realizat din metal sau polietilenă de mare densitate;

- elementul de fixare în osul coxo-femural realizat din metal acoperit cu pulbere ceramică;



**Fig. 6.83** Cupe acetabulare moderne

a) cupa ceramică fixată în carcasă metalică; b) cupă polimerică fixată în carcasă ceramică; c) cupă polimerică fixată în carcasă metalică

Neajunsul esențial al articulației de sold consta în desprinderea cupei acetabulare de capul femural, fenomen ce poate fi determinat de aspecte biomecanice sau cauze accidentale produse de pacient, precum și de desprinderea cimentului de fixare proteza - os. Alte studii atribuie desfacerea articulației de sold formării unui strat de cheag de sânge, care se interpune în timpul intervenției chirurgicale, și care micșorează spațiul os-ciment pe durata polimerizării cimentului.

Materialele folosite pentru realizarea protezei pot fi clasificate în următoarele variante constructive:

- aliaje Co-Cr matrițate sau turnate;
- oțel inoxidabil matrițat;
- aliaje Co-Cr pentru capul tijei și capul femural combinate cu cupa acetabulară din polietilenă de mare densitate;
- aliaje pe baza de titan matrițate în combinație cu cupa din polietilenă de mare densitate.

În ultimi anii combinațiile dintre metale, masele plastice și ceramice, precum și straturile superficiale au câștigat teren în realizarea articulațiilor artificiale. Elemente metalice de importanță strategică pentru aceste articulații sunt cobaltul, cromul, nichelul, molibdenul și titanul. Siguranța și durata în funcționare a implantului sunt preocupări majore comune ale producătorilor și chirurgilor, care aleg cele mai bune materiale pentru producerea și design-ul implantului.

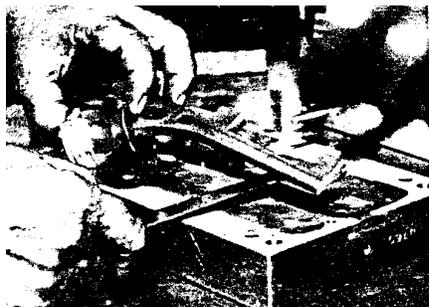
Tehnologia de procesare metalurgică a protezei totale de șold se poate realiza prin două procedee principale: prin turnare și prin matrițare.

• **Procesarea prin turnare** impune utilizarea procedurilor speciale de realizare a tehnologiei în forme coji sau în amestecuri termoreactive și constă din următoarele operații tehnologice, care se referă la tija femurală:

- proiectarea și realizarea modelului tije;
- proiectarea și executarea matriței în cazul utilizării tehnologiei de turnare în forme coji;
- executarea modelului fuzibil din amestecuri termoreactive;
- executarea formei de turnare fie cu model fuzibil sau pe modelul metalic (eventual lemn);
- asamblarea formei de turnare;
- elaborarea aliajului metalic în cuptoare electrice sub vid;
- turnarea piesei în forma de turnare, în condiții de atmosferă protectoare;
- dezbaterea formei și extragerea piesei turnate;
- curățirea și debavurarea piesei turnate;
- realizarea tratamentului termic de recoacere în cuptoare electrice sub atmosferă de protecție;
- finisarea prin lustruire, marcarea și conservarea piesei finite.

Conform tehnologiei prezentate, se utilizează ca aliaj de turnare, compoziția din sistemul Co-Cr-Mo prezentat în tabelul 5.10 (aliajul F-76 conform ASTM ).

În fig. 6.84 se prezintă schema de extragere din forma de turnare a unei tije femurale standard.



**Fig. 6.84** Extragerea din forma de turnare a protezei de șold standard, turnată în amestec termoreactiv

• **Procesarea prin matrițare** utilizează semifabricate laminate din sistemele de aliaje pe bază de cobalt (tab. 5.2), sub formă de bare cu

secțiune circulară. Operațiile tehnologice principale de realizare a protezei sunt:

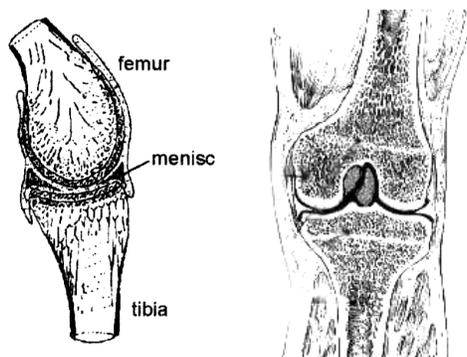
- proiectarea și realizarea matriței;
- debitarea semifabricatului laminat;
- încălzirea semifabricatului la temperatura de deformare plastică (cca 1100°C);
- prelucrarea la cald în matriță (se utilizează matrițarea cu două semimatrițe);
- debavurarea și prelucrarea mecanică a elementului de proteză (strunjire, găurire, etc);
- efectuarea tratamentelor termice de recoacere și călire - revenire;
- prelucrarea finală prin șlefuire, marcare, sterilizare, asamblare.

Procesarea elementelor metalice ale protezei de șold necesită dotări tehnologice corespunzătoare pentru realizarea tehnică a acestora; de asemenea tehnologia și produsele necesită a fi omologate și atestate din punct de vedere tehnic și medical.

#### 6.5.5.2 Proteza articulară de genunchi

Din punct de vedere anatomic, genunchiul este definit ca fiind articulația dintre femur și tibia. Această articulație este mai complexă decât cea de șold datorită geometriei mai complicate și a biomecanicii mișcării.

În fig. 6.85 se prezintă articulația anatomică a genunchiului, cu punerea în evidență a celor două oase principale, femural și tibial, pe care se construiește și proteza de genunchi.



**Fig. 6.85** Scheme anatomice ale articulației genunchiului

Proteza articulară de genunchi înlocuiește articulația naturală a genunchiului prin tehnici chirurgicale specifice (ortopedice). O vedere generală a protezei de genunchi este prezentată în fig. 6.86, unde se constată că articulația este formată din două elemente principale:

- componenta superioară care se fixează la capătul inferior al osului femural;
- componenta inferioară fixată pe capătul superior al osului tibial.

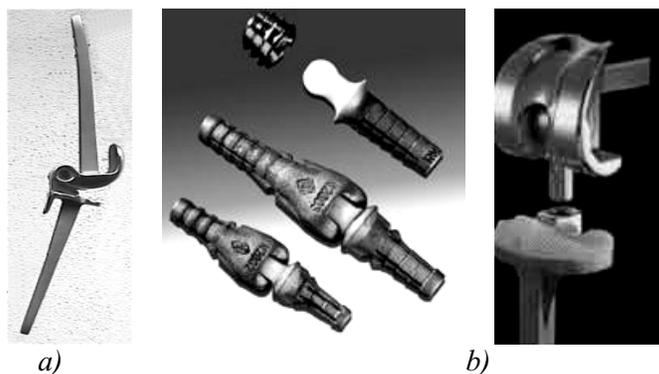


**Fig. 6.86** Vedere generală a protezei articulare de genunchi

Din punct de vedere al concepției articulației, protezele de genunchi se clasifică în două grupe principale:

- cu articulație rabatabilă tip balama;
- cu articulație complexă sferocentrică.

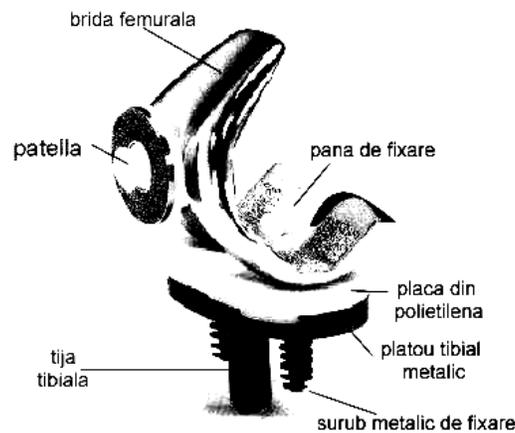
În fig. 6.87 se prezintă cele două tipuri constructive de bază ale articulației protezei de genunchi.



**Fig. 6.87** Scheme constructive ale articulației protezei de genunchi  
a) articulație rabatabilă (tip balama); b) articulație sferocentrică

Selecția utilizării unui anumit tip de proteză este făcută de medicul chirurg ortoped, în funcție de starea de sănătate a genunchiului, de tipul bolii și de gradul de activitate al pacientului (dependentă de vârsta acestuia).

Elementele componente ale protezei articulare ale genunchiului sunt prezentate în fig. 6.88 și constau dintr-un platou metalic, cu o parte implantată în cavitatea osului tibial; componenta superioară fixată de osul femural, este articulată prin diferite procedee cu platoul tibial.



**Fig. 6.88** Elementele componente ale protezei articulare de genunchi

Pentru a reduce frecarea dintre componentele articulației protetice, între acestea se interpune un strat din polietilenă de mare densitate sau pentru protezele moderne, stratul de uzură este acoperit cu carbon sau compozite pe bază de carbon.

În scopul unei mai bune fixări a tijelor implantabile în cavitatea osoasă și a dezvoltării țesutului osos pe componentele implantabile, acestea din urmă sunt acoperite cu straturi superficiale de materiale poroase, prin tehnici specifice ca: plasma spray, sinterizare etc., așa cum se prezintă în fig. 6.89.

Componentele metalice ale protezei de genunchi sunt procesate din aliaje cobalt – crom sau din aliaje pe bază de titan, prin procedee de matrițare la cald, urmate de tratamente termice.



**Fig. 6.89** *Acoperiri superficiale poroase pe componentele implantabile ale protezei de genunchi*

Procesul de uzură se produce accentuat între platoul tibial și componenta femurală a articulației, motiv pentru care se utilizează soluții tehnice de a reduce uzura cum ar fi:

- durificarea prin tratamente termice și termomecanice a suprafeței componentei metalice superioare;
- utilizarea de straturi rezistente la uzare depuse pe suprafața platoului tibial, ca de exemplu polietilena de mare densitate sau carbonul pirolitic.

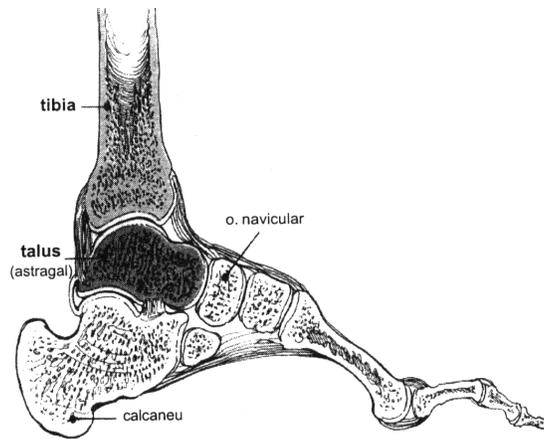
Realizarea elementelor metalice ale protezei necesită faze de proiectare și procesare specifice ca: proiectarea matriței metalice,

proiectarea tehnologiei de matrițare, realizarea componentelor protetice metalice prin matrițare la cald, prelucrări mecanice specifice etc.

Proteza de genunchi, în ansamblul ei, se realizează în laboratoare echipate cu mașini de prelucrare la cald și la rece, personal de specialitate calificat pentru activitățile specifice de prelucrare, finisare, sterilizare etc.

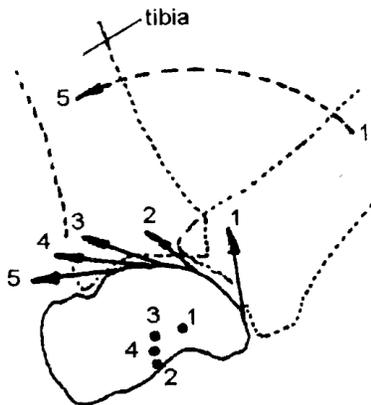
#### 6.5.5.3 Proteza articulară de gleznă

Glezna anatomică este articulația dintre picior și gambă, formată prin articularea osului tibial inferior cu talusul. Glezna este constituită din trei componente articulate între ele: tibia distală, fibula (laterală și medială) și talusul. În figura 6.90. Se prezintă schema anatomică a articulației de gleznă.



**Fig. 6.90** Vedere laterală a articulației anatomice de gleznă

Cinetica mișcării articulației de gleznă este prezentată în figura 6.91, osul tibial se sprijină și se rotește pe talus, cu un unghi de până la  $14^\circ$ .



**Fig. 6.91** Schema cineticii articulației de gleznă

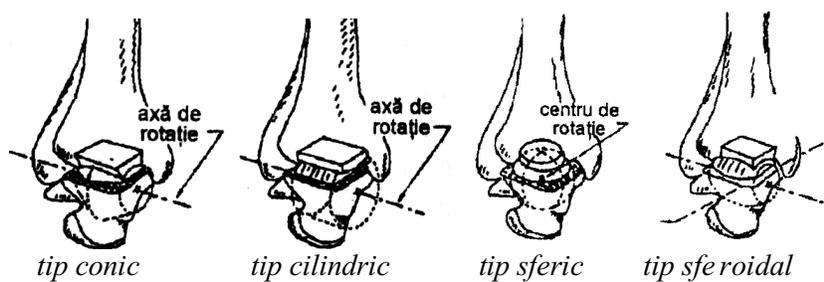
Proteza articulară de gleznă este concepută și realizată în principiu din două componente aflate în contact:

- componenta superioară fixată în capătul inferior al osului tibial;
- componenta inferioară fixată pe osul talusului.

Din punct de vedere al concepției funcționale protezele articulare de gleznă sunt de două tipuri: congruente și incongruente.

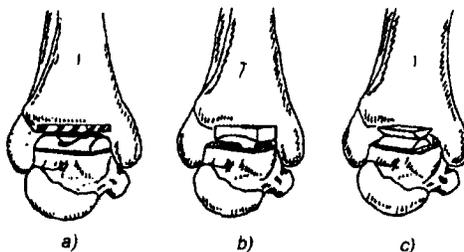
**Protezele articulare congruente** se remarcă prin faptul că geometria suprafețelor de frecare este identică pentru cele două componente și se așează pe toată suprafața de frecare; în timp ce pentru protezele incongruente contactul dintre componente este limitat la o linie sau chiar un punct.

Protezele articulare congruente sunt prezentate schematic în fig. 6.92, fiind de patru tipuri constructive din punct de vedere al suprafețelor de contact: sferice, sferoidale, conice și cilindrice. Aceste tipuri de proteze au o stabilitate mai ridicată în articulație și reduc efectul de concentrare a efortului datorită suprafețelor de contact mai mari în comparație cu protezele incongruente.



**Fig. 6.92** Tipuri de proteze de gleznă congruente

**Protezele articulare de gleznă incongruente** sunt similare cu cele congruente, cu deosebirea că suprafețele de contact între componente se reduc la o linie, un punct, cu suprafața redusă de frecare. În fig. 6.93 sunt prezentate trei tipuri de proteze incongruente de gleznă: trochilear, concav-convexă, și convex-convex. Aceste tipuri de proteze au o suprafață de frecare mai redusă între componente, dar sunt mai instabile din punct de vedere funcțional.



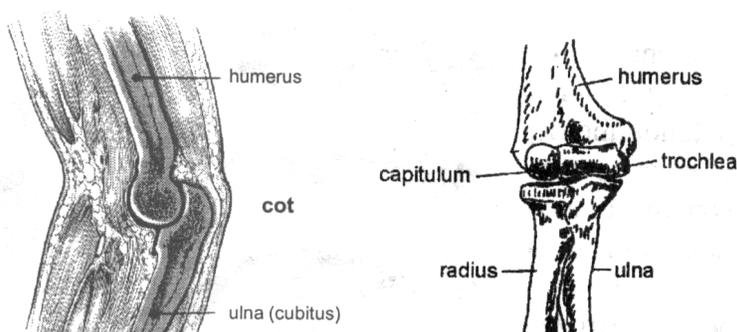
**Fig. 6.93** Tipuri de proteze articulare de gleznă incongruente

Materialele utilizate în realizarea protezelor de gleznă sunt aliajele Co-Cr în combinații cu polietilena de mare densitate (UHMWPE). Componentele moderne ale protezei sunt realizate din materiale compozite formate polietilenă ramforsată cu fibre de carbon, pentru componenta tibială.

Procesarea componentelor metalice se realizează prin operații de matrițare, prelucrări mecanice și tratamente termice; după aceeași procedură ca și la celelalte tipuri de proteze articulare.

#### 6.5.5.4 Proteza articulară de cot

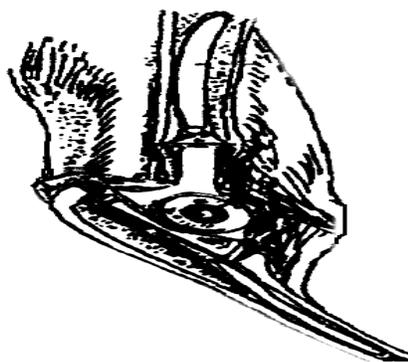
Cotul reprezintă din punct de vedere anatomic articulația dintre braț și antebraț (sau dintre osul humerus și cel ulnar), așa cum se prezintă în schema simplificată prezentată în fig. 6.94.



**Fig. 6.94** Scheme anatomice ale articulației de cot

Protezele cotului sunt concepute pe principiul articulației rabatabile tip balama, care permite efectuarea mișcărilor de flexie și extensie; unele modele mai perfecționate pot efectua și alte mișcări mai complexe (policentrice).

În conceperea și realizarea protezei articulare de cot s-a plecat de la construcția anatomică „bazată pe existența celor două oase lungi”: humerus



**Fig. 6.95** Secțiune prin proteza de cot tip Delee

și radius (respectiv ulna).

În fig. 6.95 se prezintă o secțiune laterală prin proteza de cot tip Dee, care constă în esență din două tije implantabile articulate, una pentru osul humeral și alta pentru osul ulnar.

În tabelul 6.23 sunt prezentate diverse tipuri de proteze de cot, cu combinațiile de materiale indicate pentru fiecare din componentele principale, precum și modul de fixare în cavitatea modulară a osului.

**Tabelul 6.23** Variante constructive pentru proteza de cot

Autorul	Tipul	Componenta humerală	Mod fixare	Componenta ulnară	Mod fixare
Attenborough	Balama liberă	Aliaj Co-Cr	Tijă	Poliетенă HDPE	Tijă
Dee	Balama liberă	Metal	Tijă intramedulară	Metal + HDPE	Tijă intramedulară
Coverdish	Înlocuitor de suprafață	Oțel inoxidabil	Împănare + ciment	HDPE	Împănare + ciment
Engelbrecht	Balama liberă	Metal + HDPE	Două tije în canalul medular	Capsă metalică	Tijă intramedulară
Ewald	Înlocuitor de suprafață	Metal	Tijă intramedulară	HDPE	Știft intramedular
Gschwend	Balama liberă	Metal + HDPE	Tijă intramedulară cu calote	Metal	Tijă intramedulară
Lowe	Înlocuitor de suprafață	HDPE	Ciment	Aliaje de titan	Ciment
Prichard	Balama îngustă	HDPE	Tijă lungă intramedulară	Aliaje Co-Cr-Mo	Tijă intramedulară
Roper	Înlocuitor de suprafață	Metal	Ciment	Materiale plastice	Ciment
Scales	Balama rigidă	Co-Cr-Mo + HDPE	Tijă intramedulară	Co-Cr-Mo	Tijă intramedulară

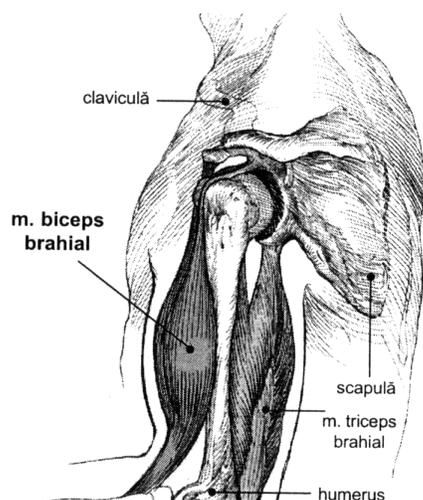
Materialele metalice utilizate în procesarea componentelor protezei de cot sunt aliajele Co-Cr, oțelul inoxidabil și aliajele de titan. Componenta ulnară poate fi realizată și din materiale polimerice, tip polietilenă de mare densitate.

Componentele metalice sunt prelucrate sub formă de tije prin ștanțare și matrițare, plecând de la semifabricate sub formă de tablă și bare laminate din aliajele menționate.

Proteza de cot este mai simplă de procesat și implantat în comparație cu protezele articulare sferice, (șold și umăr), datorită mișcărilor mai simple pe care le asigură și a facilităților anatomice date de cele două oase lungi care constituie articulația anatomică a cotului.

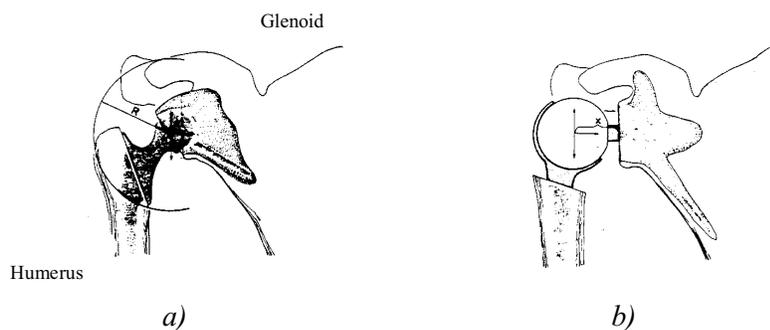
#### 6.5.5.5 Proteza articulară de umăr

Articulația sferică de umăr asigură mobilitatea dintre capul proximal hemisferic al humerusului (brațul) și cavitatea glenoidală din omoplat. Mai simplu, această articulație este denumită regiunea unde se întâlnesc brațul și trunchiul. În fig. 6.96 se prezintă construcția anatomică a articulației de umăr, aceasta fiind realizată din articulația osului scapular și a humerusului, legate printr-o capsulă articulară.



**Fig. 6.96** Structura anatomică a articulației de umăr

Protezele articulare de umăr sunt realizate pe principiul articulației sferice (cap sferic-cupă) asemănătoare articulației de șold, așa cum se prezintă schematic în fig. 6.97



**Fig. 6.97** Tipuri de proteze articulare de umăr  
a) Stanmore; b) Fenlin.

Tipurile de proteze gleno-humerale moderne sunt mai anatomice, dar problema delicată rămâne soluția de fixare în cavitatea glenoidală, cauzată de dimensiunea redusă a osului și de sarcina mare la care este expusă proteza.

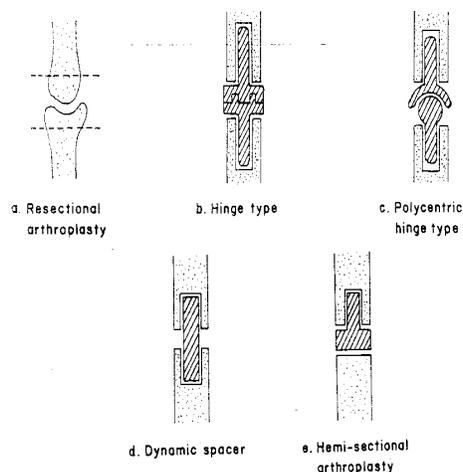
Procesarea componentelor metalice ale articulației protetice de umăr se realizează practic pe baza concepției articulației de sold: elementele componente principale fiind tija humerală cu cap sferic și cupa, care se fixează în glenoid. Materialele metalice utilizate în procesarea articulației protetice sunt aliajele Co-Cr și cele de titan, îmbinate printr-o cupă realizată din polietilenă de mare densitate, sau cupă metalică pe care s-a depus un film din material carbonic (grafit).

#### 6.5.5.6 Proteze articulare ale falangelor mâinii

Articulațiile interfalangiene – proximală, media și distală – asigură prin intermediul ligamentelor și tendoanelor, pe lângă o mare mobilitate, și rezistență la compresiune foarte mare.

Tratamentul clasic pentru artrozele interfalangiene este rezecția capului articular și solidarizarea resturilor ramase, cu dispariția în acest mod a deformațiilor și durerii, dar cu reducerea în același timp a mobilității și diminuarea stabilității și a rezistenței articulare.

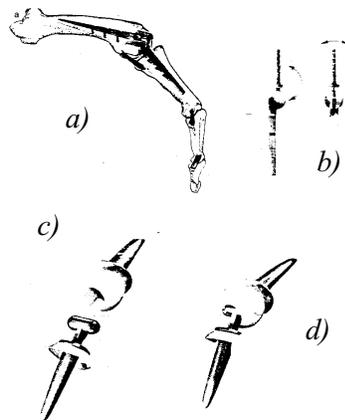
Implantele articulare care pot fi folosite, după rezecționarea capetelor articulare, sunt de cinci tipuri, așa cum sunt prezentate în fig. 6.98.



**Fig. 6.98** Imagini schematizate ale unor tipuri clasice de proteze interfalangie

- a) rezecția artroplastică
- b) proteză tip balama
- c) proteză tip balama policentrică
- d) proteză tip distanțier dinamic
- e) artroplastie tip hemisecțiune

Există și alte tipuri mai perfecționate de proteze articulare interfalangiene, câteva din acestea sunt prezentate în fig 6.99.



**Fig. 6.99** Tipuri mai perfecționate de proteze falangiene

a) proteză Schultz

b) proteză St. George

c) proteză Stefee

d) Proteză Colman-Nicole

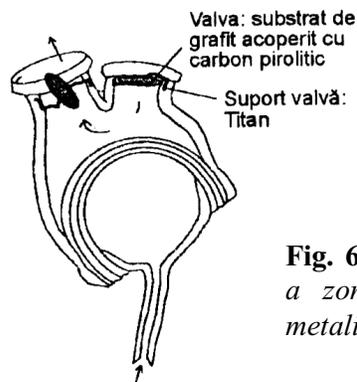
### 6.5.6 Proteze cardiovasculare

Materialele utilizate în protezele cardiovasculare sunt în contact permanent cu sângele, motiv pentru care trebuie să îndeplinească o condiție suplimentară în comparație cu materialele biocompatibile și anume să aibă și proprietăți de hemocompatibilitate.

6.5.6.1. Metalele utilizate în **protezele de valve cardiace** constituie suportul rigid al valvei inelare artificiale. De asemenea, discul valvei este realizat din materiale metalice (fig. 6.100).

Cele mai utilizate metale sunt aliajele pe bază de titan bifazice (Ti-Al-V) și aliajele pe bază de cobalt (Co-Cr-Mo).

Încercările mecanice efectuate pe componentele metalice ale valvelor recente au pus în evidență faptul că zona slabă a componentei se situează în punctul de sudură a barelor de inelul metalic



**Fig. 6.100** *Reprezentarea schematică a zonei de utilizare a suportului metalic pentru valva inimii artificiale*

Mai recent, tehnica de procesare realizează barele și inelele dintr-un singur corp metalic, aspect ce elimină deficiența semnalată mai sus.

Îmbunătățirea rezistenței la coroziunea electrochimică a acestor componente s-a realizat prin acoperirea suprafeței metalice cu un strat de carbon pirolitic.

6.5.6.2 Metale utilizate în structura **stimulatoarelor cardiace** sunt:

- Titanul de puritate comercială (P.C. Titan) este materialul principal folosit la confecționarea carcasei stimulatorului, care conține bateria și circuitul generatorului de puls. Sudura sub laser a casetei de titan elimină fenomenele de fisurare și perforare a acesteia, aspecte întâlnite la stimulatoarele mai vechi.

- Platina și aliajele de platină (Pl-Ir) sunt utilizate pentru confecționarea electrozilor stimulatorului cardiac; Acestea sunt preferate pentru înalta lor biocompatibilitate și rezistență la coroziunea galvanică.

### **6.5.7 Materiale metalice utilizate ca electrozi și componente electronice**

6.5.7.1 Platina și aliajele sale sunt cele mai utilizate pentru confecționarea de bioconductori. Ele au bune performanțe mecanice, excelentă biocompatibilitate, electrocoroziune foarte redusă, și mecanisme de transfer de sarcină care permit trecerea reversibilă a

curentului electric. Aceste materiale sunt recunoscute ca fiind singurele utilizate în aplicații clinice sub formă de diverse dispozitive stimulatorii în neurochirurgie și inimi artificiale.

Platina și aliajele sale sunt utilizate sub formă de sârme (conductori) cu sau fără strat de acoperire (filme, pelicule) prin pulverizare, sau ca depozite prin procese electrolitice prin soluții.

Deoarece platina pură este prea moale, aliajele care conțin 80% Pt și 20% Ir sunt mai des utilizate în aplicații în care rezistența mecanică se cere mai ridicată. Suprafața electrozilor de platină poate fi îmbunătățită prin acoperirea electrolitică cu un strat poros de platină (platinizare).

Ca și alte metale, platina are proprietatea de a suporta o anumită densitate de curent. Particularitatea specifică a platinei constă în mecanismele reversibile de oxidare electrolitică (dizolvare) și de electrod inert (fără dizolvare), fiind adesea utilizată ca electrod de referință (de hidrogen) în confecționarea electrozilor în celulele electrolitice și a componentelor electronice.

6.5.7.2 Aurul este de asemenea un metal nobil ca și platina, utilizat ca electrozi implantabili, care nu produce reacții toxice și nici produse de coroziune în contact cu țesutul viu. Totuși, când este străbătut de curent, aurul suferă o coroziune rapidă – în anumite medii corosive – mai mult decât alte metale nobile; de exemplu, în comparație cu platina, s-a constatat experimental o viteză de dizolvare de două ori mai mare, în condiții similare de medii corosive.

Sârmele din aur sunt utilizate într-un domeniu larg de diametre și purități. De asemenea, aurul este utilizat sub formă de straturi superficiale, deus pe diverse dispozitive implantabile, prin procedee de pulverizare, tehnici de evaporare sau ca depozite electrochimice.

6.5.7.3 Oțelul inoxidabil este utilizat ca material pentru electrozi de stimulare datorită excelentelor proprietăți mecanice și rezistenței ridicate la coroziune și ca implanturi pasive în diverse medii biologice.

Mecanismul transferului de sarcină electrică prin suprafața oțelului inoxidabil este în principal de reducere/oxidare. Procesul de oxidare (anodic) poate conduce la deteriorarea rapidă a stratului superficial de oxid format pe suprafața dispozitivului din oțel, determinând extinderea coroziunii, motiv pentru care acest aliaj are aplicații limitate.

La un anumit potențial pozitiv (câțiva volți) definit ca  $E_p$ , stratul de oxid pasiv poate fi distrus. Pentru oțelul inoxidabil austenitic 316L s-a stabilit o relație între potențialul anodic maxim care previne fenomenul de coroziune prin pitting și viteza de schimbare a potențialului voltaic, de forma:

$$E_p = 0,386 + 0,081 \left( \frac{dV}{dt} \right)^{1/3}$$

6.5.7.4 Aliajele Co-Cr-Ni-Mo (MP35N) sunt caracterizate ca materiale cu rezistență mecanică ridicată și o foarte bună rezistență la coroziune. Ca și la oțelurile inoxidabile, rezistența la coroziune este atribuită stratului de oxid pasivat format la suprafața metalului. De aceea, la valori mari ale tensiunii electrice pozitive se produce coroziunea prin pitting, care poate fi diminuată prin utilizarea unei protecții catodice. Și în cazul acestor aliaje s-a determinat variația potențialului maxim de protecție cu relația:

$$E_p = 0,271 + 0,081 \left( \frac{dV}{dt} \right)^2$$

Aliajele MP35N sunt indicate pentru confecționarea electrozilor de stimulare neuromusculară și ca electrozi în stimulatorile cardiace. Materialele care au fost testate pentru a fi folosite ca electrozi implantabili sunt prezentate în tabelul 6.24.

**Tabelul 6.24** Unele proprietăți mecanice ale materialelor utilizate ca electrozi implantabili

Materialul	Limita de curgere [MPa]	Modulul Young [GPa]	Densitate [HV]
Oțel inoxidabil 316SS	620	200	150-190
Platina	150	145	40-100
Pt-10%Ir	300-600	-	120-160
Pt-20%Ir	600-1000	-	170-240
Tantal	200-700	190	70-200
Aur	140	75	25
Carbon vitros	140	27	-
Iridiu	600-1200	520	200-600

În tabelul 6.25. sunt prezentate caracteristicile de capacitate electrică pentru unele materiale utilizate ca electrozi implantabili:

**Tabelul 6.25** Caracteristici de sarcină capacitivă pentru unele materiale utilizate la fabricarea electrozilor implantabili

Materialul	Sarcina capacitivă [ $\mu\text{C}/\text{cm}^2$ ]	Semnal de stimulare
Oțel inoxidabil 316SS	120	Bifazic, primul puls se începe cu faza catodică
Platina	50	Bifazic, primul puls cu faza catodică
Aur	< 50	Bifazic, primul puls cu faza anodică
Carbon	20-30	Bifazic
Ta/Ta <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	40 $\mu\text{C}/\text{mm}^2$	Monofazic, pulsul catodic de la electrodul anodic
Iridiu activat	3500	Idem
	2100	Bifazic, primul puls cu faza anodică
	1000	Bifazic, fază catodică

### 6.5.8 Materiale metalice utilizate în implantologia stomatologică

Din suita de materiale metalice experimentate și utilizate până în prezent în confecționarea implantelor stomatologice, cele care s-au impus categoric sunt titanul și în ultima perioadă zirconiu.

Cercetările și rezultatele practice ale utilizării titanului în implantologia endoosoasă stomatologică au stabilit că acest metal întrunește calitățile cele mai înalte în comparație cu alte metale, fiind un material ideal de utilizare în acest domeniu.

Plecându-se de la demonstrația lui Branemark conform căreia stratul de oxid de titan ce acoperă implantul stabilește o legătură bivalentă la nivel molecular cu elementele țesutului osos care înconjoară implantul, se poate confirma cu siguranță calitatea de osteointegrare a implantelor de titan.

În sistemul de realizare a implantului se recomandă a se utiliza, la excavarea cavității osoase, freze tot din titan sau aliaje pe bază de titan, astfel încât în acest mod să fie exclus riscul bimetalismelor, deoarece ambele componente ale sistemului – freza și implantul – au compoziție identică și sunt biocompatibile.

În plus, titanul acționează în cavitatea osoasă ca un catod (-) și tinde să atragă ionii de calciu ( $\text{Ca}^{2+}$ ) în jurul lui. Această proprietate este deosebit de utilă, ea permițând apariția unor nuclee de hidroxiapatită în jurul implantului.

Biocompatibilitatea titanului ca material implantologic este dată de proprietatea oxidului de titan care se formează la suprafața metalului și care, la rândul său, depinde de puritatea titanului utilizat. Tratamentul suprafețelor implantului de titan, pentru a-i îmbunătăți proprietatea de biocompatibilitate, se poate realiza prin următoarele procedee tehnice:

- oxidarea anodică pe cale electrolică;
- oxidarea în jet de plasmă de oxigen, când se formează o peliculă aderentă și compactă de  $\text{TiO}_2$ ;
- tratamentul prin evaporarea unor atomi metalici de suprafață, cu formarea unui strat de  $\text{TiO}_2$ .

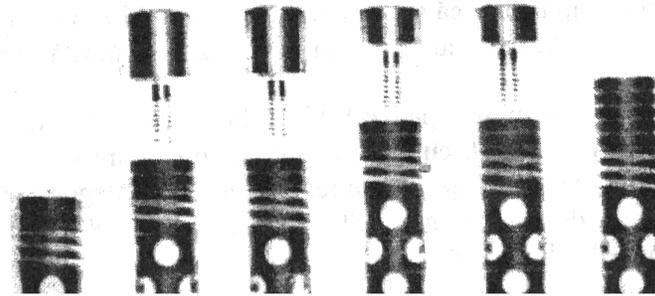
În studiul și obținerea unor suprafețe inerte pe implantele metalice se pot utiliza și alte tehnologii de tratament superficial, care pot asigura osteointegrarea completă și perfectă a implantului, cu durabilitate ridicată în timp. Astfel, la ora actuală majoritatea implantelor osteointegrate se execută din titan pur, care este tratat superficial în plasmă, cu formarea unui film protector, micronic, de oxizi de titan sau de hidroxiapatită, care-i conferă proprietăți ideale de osteointegrare.

După forma lor, implantele metalice endoosoase se împart în următoarele tipuri:

- implant spirală;
- implant cu șurub;
- implant arc;
- implant lamă;
- implant degetar;
- implant în formă de arc zăvorât;
- implant în formă de diapazon.

Dintre tipurile menționate, cele care s-au impus în ultimul timp în tehnica implantologică sunt implantele cu șurub, cilindrice și în formă de lamă.

În fig. 6.101 sunt prezentate câteva tipuri de implant cilindrice tip Core-Vent, cu fante de diferite dimensiuni în care pătrunde osul nou format și care asigură o retenție foarte bună a implantului.



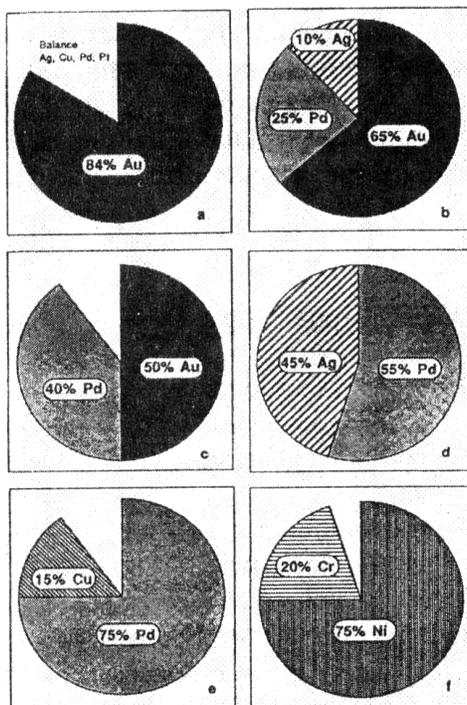
**Fig. 6.101** *Implante Core-Vent de diferite lungimi*

### **6.5.9 Materiale metalice utilizate pentru proteze dentare**

Selecția aliajelor dentare pentru coroane și danturi parțial fixe sau amovibile se bazează pe proprietățile specifice cerute acestora, ca: biocompatibilitate, proprietăți fizice și chimice, proprietăți de topire și turnare, compatibilitatea cu suportul ceramic etc. Unele proprietăți ca luciul metalic, rezistența la coroziune ridicată, greutatea specifică redusă și proprietățile mecanice ridicate recomandă aliajele metalice ca materiale ideale în restaurarea dentară. Rezistența la uzare determinată de solicitarea la contactul de strivire în masticație este o caracteristică importantă a aliajelor metalice folosite în fixarea și realizarea parțială a danturii. Temperatura de topire, ca și intervalul lichidus-solidus a aliajelor metalice reprezintă caracteristici tehnice importante care determină ușurința lor de a fi topite, turnate și lipite, aspecte esențiale pentru fixarea lor de suprafața ceramică și în realizarea cadrului metalic.

Diferența dintre coeficienții de dilatare termică dintre metal și materialul ceramic trebuie să fie minimă pentru a nu se produce tensiuni la interfața ceramică – metal.

Câteva compoziții de aliaje dentare utilizate în tehnica fixării parțiale a danturii de porțelan pe suportul metalic sunt prezentate în fig. 6.102.



**Fig. 6.102** Compoziția unor aliaje dentare utilizate ca suport pentru dantura ceramică

Aliajele cu conținut ridicat de aur (fig. 6.102.a) conțin 80-85% Au, restul fiind adaosuri de Ag, Cu, Pd, Pt. Mici adaosuri de Sn, In și unele materiale oxidice asigură o bună legătură dintre metal și faza ceramică. Rezistența la coroziune a aliajelor cu conținut ridicat de aur este foarte bună. Turnarea acestor aliaje se face în modele fuzibile.

Dezavantajele acestor aliaje constau în costul ridicat și modul de elasticitate scăzut.

Aliajele Au-Pd-Ag (fig. 6.102. b) conțin 55-70% Au, 20-30% Pd și 10-15% Ag. Modulul Young al acestor aliaje este mai ridicat decât al celor care conțin peste 80% Au. Rezistența la coroziune și luciul sunt corespunzătoare.

Aliajele Au-Pd (fig. 6.102. c) conțin 55% Au și 40% Pd, iar diferența de 10% este realizată din adaosuri de Ag, Cu, Sn etc. Aceste aliaje au o bună compatibilitate interfazică metal-ceramică, având coeficienți de dilatare termică apropiați.

Aliajele Pd – Ag conțin 50-60% Pd și 40-50% Ag și au rezistență la coroziune și luciul metalic corespunzătoare (fig. 6.102. d), dar au modul de elasticitate mai ridicat. Dezavantajul utilizării acestor aliaje constă în posibilitatea schimbării culorii porțelanului, aspect determinat mai ales de argint.

Aliajele Pd-Cu (fig. 6.102. e) conțin de regulă 70-80% Pd; Cu este maximum 15%. Aliajele sunt mai greu de topit și de turnat în comparație cu cele prezentate mai sus. Avantajele oferite de aceste

aliaje constau în prețul mai scăzut și în lipsa fenomenului de decolorare a porțelanului dinților.

Aliajele Ni-Cr au adaosuri de Co și Fe sunt larg utilizate în dentistică (fig. 6.102. f). Aceste aliaje sunt utilizate pentru coroane și punți dentare. În comparație cu aliajele pe bază de metale nobile, acestea din urmă au temperatură de topire mai ridicată și un grad de oxidare mai ridicat în procesele de topire și turnare. În schimb, aceste aliaje sunt mai dure și au caracteristici mecanice mai ridicate comparativ cu sistemele de aliaje pe bază de aur și paladiu.

Introducerea beriliului în proporție de 2% și a nichelului mărește fluiditatea în timpul topirii și turnării, dar conținutul de Ni și Be afectează într-o oarecare măsură proprietățile de biocompatibilitate.

Aliajele metalice prezentate mai sus se toarnă prin procedee de precizie în forme cu modele fuzibile (tehnologie prezentată la cap 5).

Tendința de oxidare a aliajelor dentare în atmosferă de oxigen în timpul topirii și turnării este dată de potențialul termodinamic al reacției de formare a oxizilor metalici, conform relației:

$$\Delta G_r^0 = \Delta G_0 \cdot e^{-(Q/RT)}$$

în care

$\Delta G_0$  – potențialul de oxidare standard

Q – energia de activare a oxidării

R – constanta generală a gazelor

T – temperatura la care se produce oxidarea

În tabelul 6.26 sunt prezentate valorile potențialului de oxidare  $\Delta G_T$  (în kJ/mol) la 273 K pentru metalele utilizate în aliajele dentare prezentate mai sus.

Din tabel rezultă că cele mai mari afinități față de oxigen le au: Ti, Cr, Mo, Fe, iar cele mai mici le au Au și Ag, care prezintă valori ale  $\Delta G$  aproape de zero sau, în cazul aurului, această valoare este pozitivă. Totuși, metalele din capul tabelului nu se oxidează puternic în realitate, lucru explicabil prin caracteristicile peliculei de oxizi formate, care este aderentă și protectoare la suprafața materialului, lucru ce împiedică difuzia oxigenului la metal.

**Tabelul 6.26** Comparație între valorile energiei de formare a oxizilor metalici pentru unele metale dentare

Metal	Oxidul format	Energia de oxidare $\Delta G_T$ [în kJ/mol]
Ti	TiO	- 848
Cr	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	- 701
Mo	MoO <sub>2</sub>	- 534
Fe	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	- 508
Sn	SnO	- 500
Ni	NiO	- 439
Co	CoO	- 422
Cu	CuO	- 254
Pt	PtO <sub>2</sub>	- 160
Ag	Ag <sub>2</sub> O	- 5
Au	Au <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	+ 80

În tabelul 6.27 se prezintă durata în timp necesară pentru formarea unei pelicule de oxid metalic cu grosimea de 0,1 mm la temperatura de oxidare de 0,7 din temperatura de topire în aer.

**Tabelul 6.27** Comparație între diversele metale în privința duratei (în ore) de formare a stratului de oxid de 0,1 mm

Metalul	Timpul de formare a peliculei de oxid de 0,1 mm (ore)
Au	Infinit
Ag	Foarte lung
Sn	Foarte lung
Pt	$1,8 \cdot 10^{-5}$
Cr	1600
Ni	600
Cu	25
Fe	24
Co	7
Ti	< 6
Mo	Foarte scurt

Durata de formare a stratului de oxid depinde de rezistența metalului la oxidare și de proprietățile filmului de oxid format, aspect foarte important în ceea ce privește rezistența la coroziune pentru implanturile metalice.

Aliajele dentare fac parte dintr-o categorie aparte de materiale biocompatibile, care prin proprietățile lor trebuie să asigure o rezistență la fenomenele patologice din mediul oral, care sunt:

- *mătuirea*: manifestată prin decolorarea sau formarea unei pelicule de oxizi sau de sulfuri pe suprafața aliajului, care precede coroziunea;

- *abraziunea*: apare ca uzură a suprafețelor metalice cu formare de particule metalice care pot migra în organism, cu pericol de apariție a toxicității;

- *coroziunea*: determinată de acțiunea biologică, chimică, și în special electrochimică, care distruge materialul și determină fenomene de toxicitate;

*biocompatibilitatea*: manifestată prin toleranța generală a organismului, în acceptarea implantului.

Aliajele dentare utilizate curent, se pot clasifica în următoarele grupe:

- aliaje nobile: Au-Pt cu 80% Pt, cu peste 90% elemente nobile;
- aliaje seminobile: Au-Pd cu 50-60% Au, cu min. 70% suma celor două metale;

- aliaje slab nobile: Ag-Pd cu 50-60% Pd, iar împreună 70-90%;

- aliaje nenobile: Ni-Cr (75-80% Ni și 11-15% Cr), Co-Cr (40-70% Co și 20-30% Cr), Fe-Cr (59% Fe și 26% Cr), Co-Cr-Mo (10-60% Co, 2-80% Ni, 10-30% Cr), Cu-Al, Ti-Cu, etc. Compoziția chimică și duritatea aliajelor nobile sunt prezentate în tabelul 6.28; acestea sunt tot mai rar utilizate datorită prețului de cost ridicat.

Aliajele seminobile pe bază de Au-Pd, conțin 55% Au, 10-15% Pd și adaosuri de argint, cupru, zirconiu, au culoare galbenă pal și sunt înlocuitoare ale aliajelor nobile. Din această categorie fac parte aliajele pe bază de Au-Pt-Ag ca: Stabilor G, Stabilor NF, Duallor cu densitatea 11,1-14,4 g/cm<sup>3</sup>

**Tabelul 6.28** *Aliaje dentare nobile*

Aliajul	Denumirea	Compoziția chimică		HB, daN/mm <sup>2</sup>	
		Au+Pt	Ag+alte metale	Stare moale	Stare dură
Aur colorat	18 karate	75	25	156	223
Aur alb	palliag	30	70	118	225
Aur turnat	moale	86-89	rest	40	-
	1/2 tare	79-83	rest	85	-
	dur	78,81	rest	115	-
	foarte dur	75-79	rest	145	220
Aur pentru scopuri speciale	Degular	75	25	172	270
	Permador	100	-	140	240
	Degudent	97	3	155	180
	Duallor k	62	38	84	-
	Duallor G	63	37	130	240
Aur pentru lipit	Degulor I	72	28	-	-
	Degulor II	67	33	-	-

Aliajele slab nobile pe bază de Ag-Pd conțin 20-25% Pd, 50-65% Ag, 5-10% Cu, au o culoare albă cenușie-argintie și au o stabilitate electrochimică inferioară aliajelor nobile și seminobile.

Compoziția chimică și proprietățile mecanice ale unor aliaje slab nobile utilizate în SUA, sunt prezentate în tabelul 6.29.

**Tabelul 6.29** *Aliaje dentare slab nobile*

Aliajul	Compoziția chimică, %					Proprietăți mecanice					
	Ag	Pd	Au	Zn	alte el.	$R_m$ N/mm <sup>2</sup>	$R_{m,2}$ N/mm <sup>2</sup>	$R_s$ N/mm <sup>2</sup>	$E \cdot 10^3$ N/mm <sup>2</sup>	$A_s$ %	HB
A	44,0	23,0	15,2	1,9	15%Cu;0,8%Pt	565	462	175	117	4	180
B	65,9	28,5	0,5	1,5	3,6%In	400	275	180	90	6	150
C	35,9	39,0	10,9	-	2,9%Ni;0,9%Pt 1,2%Ga	480	340	260	117	19	133
D	42,2	49,6	0,9	-	6,7%Sn	570	440	280	117	5	170
E	71,0	25,0	-	3	1%In	400	280	190	100	5	150

Aliajele nenobile dentare sunt folosite pe scară largă în ultimul timp, datorită rezistenței bune la coroziune, biocompatibilității ridicate și prețului de cost redus. Astfel, aliajele Ni-Cr au conductibilitate termică redusă, densitate relativ mică (7,8-8,2 g/cm<sup>3</sup>), rigiditate bună, luciu metalic caracteristic, duritate corespunzătoare (200-270 HV), rezistența la rupere foarte bună (400-1137 N/mm<sup>2</sup>), limită la curgere bună (360-590 N/mm<sup>2</sup>) și alungirea cuprinsă între 3-24%.

Aceste aliaje sunt cunoscute sub denumiri comerciale ca: Guador, Ultratek, Wiron 88, Wiron S, NP<sub>2</sub>, Gisadent, Gemini, Viplă, etc. Rezistență la coroziune în mediul oral și biocompatibilitatea aliajelor dentare nenobile Ni-Cr, sunt comparabile cu ale aliajelor nobile sau seminobile, ele fiind materiale sigure pentru sănătate.

Aliajele Co-Cr de tipul Wisil, Witalium, Wironium, Niranium, Micromium, Remanit, Ronetecos, etc., au proprietăți asemănătoare aliajelor Ni-Cr, cu temperatura de fuziune de 1340-1426°C.

Compoziția aliajelor dentare nenobile pe bază de Ni-Cr și Co-Cr, de proveniență germană și românească, este prezentată în tabelul 6.30.

**Tabelul 6.30** Aliaje nenobile Ni-Cr și Co-Cr

Aliajul	Compoziție chimică, %									
	Ni	Co	Cr	Mo	Al	Si	Mn	Fe	C	Alte el.
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Wiron 77	64,2	0,5	20,7	5,5	0,026	3,44	0,03	5,45	0,04	-
Wiron 88	68,5	0,5	20,7	10,1	-	1,91	0,05	0,1	0,01	-
Wiron S	68,5	0,12	16,3	6	4,09	0,68	2,78	0,28	0,03	0,06%Be
Ultratek	79,8	0,5	11,4	2	2,2	0,5	0,02	2,0	-	1,6
NP 2	66,9	-	12,8	7	-	0,7	5,0	-	-	-
Gisadent	69,6	-	16,7	5,6	4,2	0,78	2,8	0,11	0,01	-
Gaudor	62,0	-	22	2,4	-	0,72	0,58	1,0	0,02	-
Microband NP2	60,65	0,42	13	7	-	0,75	0,1	5,0	-	7,5%Ga
Gemini II	80,86	-	11,9	1,9	2,95	0,18	0,14	0,2	-	1,55%Be
Viplă	8,0	-	18	-	-	-	-	74,0	0,1	-
Wisil	-	65	27	4,5	-	-	-	-	-	-
Witalium	-	60,5	31	6,5	-	-	0,8	-	0,5	-
Wironium	-	65,3	27,5	6	-	-	-	-	-	-
Niranium	-	61	26,8	8,2	-	0,66	0,47	0,7	0,4	-
Micromium	0,1	62	31	5,1	-	-	-	0,3	0,45	-
Remanit	-	65	30	4,5	-	1,5	0,3	1,0	0,6	-

*Obs.* Aliajele Guador și Viplă (10Ti Ni C 180) sunt românești.

În ultimul timp, în tehnica dentară au apărut aliaje nenobile complex aliate, a căror compoziție chimică este prezentată în tabelul 6.31, iar proprietățile câtorva aliaje, în tabelul 6.32.

**Tabelul 6.31** Compoziția chimică a unor aliaje dentare nenobile

Aliajul	Compoziția chimică, %												
	Co	Ni	Cr	Mo	Fe	Si	W	Mn	Cu	Be	Al	C	Alte el
0	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
A	43,5		20,1	21,6	0,25		0,35	-	3,0	3,5	0,9	-	--
B	59,4		1,5	30,3	0,70		0,55	0,35	0,64	-	-	-	-
C	29,7		0,7	22,3	40,0		1,7	-	0,9	-	-	-	-
D	62,6		2,3	26,2	1,0		0,55	1,2	0,16	0,20	-	-	-
E	61,5		2,3	27,6	1,6		X	-	0,8	-	-	X	-
F	65,0		-	30,0	-		-	-	-	-	-	-	-
G	51,6		15,5	26,7	1,2		0,44	-	0,57	0,08	-	-	-
H	0,5		70,7	16,0	0,96		0,44	0,60	3,50	0,04	1,20	2,30	-
I	0,9		70,4	16,1	0,75		0,42	0,65	3,77	0,01	0,43	2,45	-
J	0,9		70,0	16,0	0,78		0,48	0,85	3,84	0,01	0,46	2,55	-
K	-		79,0	11,0	0,05		1,10	-	-	0,02	-	1,75	Nb
L	0,01		76,0	13,8	1,50		1,11	-	0,09	-	-	2,80	-
I	0,9		70,4	16,1	0,75		0,42	0,65	3,77	0,01	0,43	2,45	-
J	0,9		70,0	16,0	0,78		0,48	0,85	3,84	0,01	0,46	2,55	-

**Tabelul 6.32** Proprietățile mecanice ale unor aliaje dentare nenobile

Aliajul	Rezistența la rupere N/mm <sup>2</sup>	Limita de curgere N/mm <sup>2</sup>	Limita elastică N/mm <sup>2</sup>	Modulul de elasticitate x·10 <sup>3</sup> , N/mm <sup>2</sup>	Alungire %	Duritatea HRC
G	670	495	395	230	8	50
J	900	770	665	215	5	51
K	640	585	475	215	1	42
L	460	445	385	185	2	33
M	750	525	290	185	1	50
S	895	690	475	248	2	54
T	470	330	260	200	20	20

Rezistența la coroziune și biocompatibilitatea aliajelor dentare nenobile sunt asigurate de prezența cromului între 15-32% și a altor elemente ca Ni, Co, Nb, Ce, Ta.

Aliajele nenobile nu sunt standardizate pe plan mondial, cu toate că au o largă aplicabilitate datorită prețului de cost scăzut, elasticității foarte mari, densității mici și rezistenței la coroziune și biocompatibilității mari.

## CAP.7 ANEXE

### ANEXA 7.1 STANDARDE INTERNAȚIONALE PRIVIND COMPOZIȚIA, PROPRIETĂȚILE ȘI PROCESAREA OȚELURILOR INOXIDABILE CHIRURGICALE

**Tabelul 7.1.1** Standarde și simboluri pentru oțeluri inoxidabile austenitice (DIN 1997)

Oțelul	Țara / standarde		
	USA / ASTM	Germania / DIN	Anglia / BSI
X5CrNiMo 17122	316	1.4404	316S16
X2CrNiMo 17132	316L	1.4404	315S11
X2CrNiMoN 17122	316LN	1.4404	316S61
X2CrNiMo 18164	317L	1.4438	S317S12
X5CrNiMo 1713	317	1.4449	S17S16

Simboluri: X = conținut carbon x 100

L = conținut foarte scăzut de carbon

N = conținut de azot

**Tabelul 7.1.2** Compoziția chimică a oțelurilor inoxidabile austenitice, în procente de greutate (după DIN 1997)

Simbol oțel	C	Cr	Ni	Si	Mn	P	S	Mo	Alte elemente
X5CrNiMo 17122 (316)	< 0,07	16,5-18,5	10,5-13,5	≤ 1,0	≤ 2,0	≤ 0,045	≤ 0,03	2,0-2,5	–
X2CrNiMo 17132 (316L)	≤ 0,02	16,5-18,5	10,5-13,5	≤ 1,0	≤ 2,0	≤ 0,045	≤ 0,03	2,0-2,5	–
X2CrNiMoN 17122	≤ 0,03	16,5-18,5	10,5-13,5	≤ 1,0	≤ 2,0	≤ 0,045	≤ 0,03	2,0-2,5	N = 0,0-0,2
X5CrNiMo 18164	≤ 0,08	18-20	11-15	≤ 1,0	≤ 2,0	≤ 0,045	≤ 0,03	3,0-4,0	–
X2CrNiMo 18164	≤ 0,03	18-20	11-15	≤ 1,0	≤ 2,0	≤ 0,045	≤ 0,03	3,0-4,0	–
X6CrNiTi 1810	≤ 0,08	17-19	9-12	≤ 1,0	≤ 2,0	≤ 0,045	≤ 0,03	–	Ti ≤ 5 x %C
X12CrNi 177	≤ 0,15	16-18	6-9	≤ 1,5	≤ 2,0	≤ 0,045	≤ 0,015	< 0,08	–

**Tabelul 7.1.3** Proprietăți mecanice ale unor oțeluri inoxidabile austenitice (ASTM 1992)

Simbol oțel	Condiții de tratament	Limita de rupere la tracțiune [ MPa ]	Rezistența la rupere [ MPa ]	Alungirea la rupere [ % ]	Reducerea secțiunii [ % ]
X5CrNiMo 17133	- prelucrat la cald și recopt	515	205	40	50
	- durificat la rece și recopt	620	310	40	50
X5CrNiMo 1713	- prelucrat la cald și recopt	515	205	40	50
	- durificat la rece și recopt	620	310	30	40
X5CrNiMo 17122	- forjat și călit	550-700	240-255	43-45	-
X5CrNi 1810	- forjat și călit	515	205	40	50
X2CrNiMo 18164	- recopt	585	240	55	65

**Tabelul 7.1.4** Proprietăți mecanice ale oțelurilor inoxidabile austenitice X2CrNiMo (17133) în funcție de gradul de deformare la rece (DIN 1997 d)

Grad deformare la rece, [%]	Limita de rupere la tracțiune, [MPa]	Tensiunea de rupere la tracțiune, [MPa]
0	584	225
31	912	831
50	1138	1036
63	1255	1169
70	1344	1204

**Tabelul 7.1.5** Rezistența la oboseală cică (10<sup>7</sup> cicluri + rotire/încovoiere)

Simbol oțel	Tratament la cald	Condiții de testare		Rezistența la oboseală
		dK	mediu	
X5CrNi 1810	- menținere la 1050°C/30min cu răcire în apă	1	Aer	220-550
X5CrNiMo 17133	- menținere la 1050°C/30min cu răcire în apă	1	Aer	265
			Soluție 30%NaCl	216

**Tabelul 7.1.6** Condiții de procesare prin deformare la cald a oțelurilor inoxidabile

Procesarea	Parametrii tehnologici
1. Deformare la cald (forjare – matrițare)	- domenii de încălzire 925 – 1100°C; - oțelul martensitic trebuie răcit încet la 590°C;
2. Îndepărtarea tunderului (oxidilor de suprafață)	- sablare cu nisip; - curățire cu soluții acide diluate ca 10%H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> sau 1,5-2% NaOH;
3. Deformare la rece	- fără restricții pentru oțeluri cu carbon redus; - oțelurile fentice se deformează la 100-300°C; - pentru deformare cu grade ridicate este necesar să fie aplicate recoaceri intermediare la 750-800°C; - lubrifianț: ulei mineral cu grafit sau MoS <sub>2</sub> .

**Tabelul 7.1.7** Compoziția chimică a sârmelor și domeniul de temperatură pentru brazarea oțelurilor inoxidabile cu utilizare medicală

Aliajul	Ag	Cu	Zn	Cd	Ni	Sn	Mn	In	Domeniul temperaturii de brazare [°C]
AgCu	53-59	Rest	–	–	–	–	–	–	765-980
Ag55Sn	54-57	20-23	Rest	–	–	2,5	–	–	650
Ag56InNi	55-57	Rest	–	–	3,5-4,5	–	–	13-15	730
AgCuZn	20-70	20-40	14-40	–	< 3,5	< 5,5	–	–	650-870
AgCuZnCd	30-50	14-35	13-25	12-25	–	–	–	–	620-840
AgCuZnMn	20-50	15-40	21-37	–	< 2,5	–	1,5-8	–	700-870

**Tabelul 7.1.8** Recomandări pentru tratamente la cald ale unor oțeluri inoxidabile

Marca oțel	Recoacere de detensionare [°C]	Recoacere de înmuiere [°C]	Durificare [°C]	Mediu de răcire	Revenirea [°C]
X20Cr13	540-900	750-780	950-1000	Ulei	650-700
X12CrMo17	540-590	800-850	1020-1050	Ulei	550-600
X5CrNiMo17133	540-590	–	1050-1100	Apa, aer	–
X2CrNiMo17133	540-900	–	1000-1100	Apa, aer	–
X5CrNi1810	540-900	–	1000-1050	Apa, aer	–
X6CrNiTi1810	540-900	–	1020-1070	Apa, aer	–

## ANEXA 7.2

### STANDARDE INTERNAȚIONALE PRIVIND COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI PROPRIETĂȚILE ALIAJELOR COBALT – CROM

**Tabelul 7.2.1** Comparația între standardele internaționale pentru aliajele cobalt – crom

Aliajul	ISO Internațional	ASTM SUA	DIN Germania	BSI Anglia
Co29Cr5Mo (turnat)	5832-IV	F 75	5832-4	7252-4
Co29Cr5Mo (forjat)	5832-V	F 90	5832-5	7252-5
Co20Cr35Ni10Mo	5832-VI	F 562	5832-6	7252-6
Co20Cr35Ni10Mo Turnat / Forjat	5832-VII	F 1058	5832-7	7252-7

**Tabelul 7.2.2** Compoziția chimică a unor aliaje Co –Cr turnate conform DIN 1980 și ASTM 1992 (% greutate)

Aliajul	Co	Cr	Mo	Ni	Fe	C	Si	Mn	Ti
Co29Cr5Mo	Diferența	26,5-30,0	4,5-7,0	≤ 2,5	≤ 1,0	≤ 0,25	≤ 1,0	≤ 1	–
CoCrMo – uz dentar	33,0-75,0	15,0-32,5	4,0-7,5	≤ 2,0	≤ 1,5	≤ 0,055	≤ 1,0	≤ 1	≤ 5

**Tabelul 7.2.3** Compoziția chimică a unor aliaje Co-Cr forjate, conform DIN/ISO 1980; ASTM 1992 (% greutate)

Aliajul	Co	Cr	Mo	Ni	Fe	C	Si	Mn	P	S	W	Ti
Co20Cr15W10Ni	Rest	19-21	-	9-11	≤3	≤0,15	≤1,0	≤2,5	≤0,04	≤0,03	14-16	-
Co20Cr35xLi10Mo	Rest	19-21	9-10,5	33-37	≤1	≤0,15	≤0,15	≤0,15	≤0,015	≤0,010	-	≤1,0
Co20Cr16Ni16Fe7Mo	39-42	18,5-21,5	6,5-8	14-18	Rest	≤0,15	-	1-2,5	≤0,015	≤0,025	-	-
Co20Cr20Ni5Fe3Mo3W	Rest	18-22	3-4	15-25	4-6	≤0,05	≤0,05	≤1,0	-	≤0,010	3-4	0,5-3,5

**Tabelul 7.2.4** Unele proprietăți fizice ale aliajelor CoCr (DIN/ISO 1980)

Aliajul	Densitatea	Coef. de dilatare termică [ $\alpha \cdot 10^{-6}/K$ ]	Conductiv. termică la 20°C [W/m·K]	Căldura specifică [J/Kg·K]	Rezistiv. electrică [ $\mu\Omega m$ ]	Modulul Young [MPa]	Interval de topire [°C]	Temp trans $t_{acp} - t_{cp}$ [°C]
Co20Cr5Mo turnat	8,2-8,4	14,2	14,8	420	0,91	210-230	1235-eutectic 300-1400	890
Co20Cr15W10Ni	9,1	12,3	10,2	384	0,89	225	315-1427	650
Co20Cr35Ni10Mo	8,43	13,1	11,1	390	1,03	235	315-1427	650

**Tabelul 7.2.5** Proprietățile mecanice ale aliajelor CoCr turnate și produse prin metalurgia pulberilor (DIN/ISO 1980 și ASTM 1992)

Aliajul	Starea	Limita de curgere [MPa]	Tehnica de rupere 0,2% [MPa]	Alungirea [%]	Reducerea secțiunii [%]
Co29Cr5Mo	Turnat	≥ 665	≥ 450	≥ 8	≥ 8
CoCrMo – din pulberi	Presat izostatic la cald	1277	841	14	-

**Tabelul 7.2.6** Proprietățile mecanice ale aliajelor forjate CoCr (DIN/ASTM 1992)

Aliajul	Starea de tratament	Limita de rupere [MPa]	Tehnica de rupere 0,2% [MPa]	Alungirea [%]	Reducerea secțiunii [%]
Co20Cr15W10Ni	- Recopt	950-1200	450-650	30-60	-
	- Deformat la rece 15%	1350	1180	22	-
Co20Cr35Ni10Mo	- Recopt	800	300	40	-
	- Deformat la rece 50%	1000	650	10	-
	- Durificat	1200	1000	10	-
	- Omogenizat la cald	790-1000	240-450	50	-
Co20Cr35Ni10Mo	- Recopt	550	450	65	-
	- Prelucrat la rece 30%	1450	1300	8	-
	- Tratat la cald	1650	1400	1	-
	- Recopt	600	276	50	65

**Tabelul 7.2.7** Rezistența la oboseală ridicată  $\sigma_f$  și la oboseală prin rotire  $\sigma_r$  pentru unele aliaje CoCr

Aliajul	Starea	$\sigma_f$	$\sigma_r$
Co29Cr5Mo	Turnat	200-300	300
Co20Cr35Ni10Mo	Turnat	200-300	-
Co20Cr15W10Ni	Forjat	540-600	500
Co29Cr5Mo	Presat izostatic la cald	370-430	725

**Tabelul 7.2.8** Influența tratamentelor la cald asupra rezistenței la oboseală ( $10^7$  cicluri) dinamică pentru unele aliaje Co-Cr

Aliajul	Tratamentul la cald	Rezistența la oboseală [MPa]
Co29Cr5Mo	- Turnat și șlefuit	>200
	- Recoacere de solubilizare (1230°C/1h) călit în apă	220-280
	- Recopt la 1170°C și răcit în aer	280-350
Co20Cr15W10Ni	- Deformat la rece 17,5%	490
	- Deformat la rece 44%	587
Co20cr35Ni10Mo	- Forjat la cald și recopt	440-450
	- Matrițat la cald	520

**Tabelul 7.2.9** Parametrii de procesare metalurgică a aliajelor Co-Cr

Procesarea	Condiții de procesare
Turnare	- Amestecuri cu modele fuzibile, în vacuum la temp. 1350-1450°C - Tratament de punere în soluție a carburilor la 1200-1250°C
Matrițare la cald	- Între 970-1125°C
Metalurgia pulberilor	- Presare izostatică la cald la 1100°C/1000 bar
Deformare plastică la rece	- Fără restricții pentru structura aliajelor cfc

**Tabelul 7.2.10** Compoziția chimică a sârmei de aliaj pentru brazarea aliajelor Co-Cr

Co	Cr	Ni	Sr	W	Fe	B	C	P	S	Al	Ti	Zn
Rest	18-20	16-18	7,5-8,5	3,5-4,5	~1,0	0,7-0,9	0,35-0,45	< 0,02	< 0,02	< 0,05	< 0,05	< 0,05

**Tabelul 7.2.11** *Recomandări pentru parametrii de sudare în arc electric a aliajelor Co-Cr*

Parametrii	Valoarea
Sursa de putere	Transformator de sudură
Diametrul electrod	1,1 – 1,6 mm
Gaz de protecție	Argon, Helium
Curentul electric	130 – 160 A
Tensiunea	22 – 25 V
Viteza de sudare	0,7 – 0,8 m/mm

### ANEXA 7.3

#### STANDARDE INTERNAȚIONALE PRIVIND COMPOZIȚIA CHIMICĂ ȘI PROPRIETĂȚILE ALIAJELOR CU TITAN

**Tabelul 7.3.1** *Comparație între standardele internaționale pentru titan și aliajele sale*

Metal / Aliajul	Organizația internațională de standardizare ISO	USA ASTM	Germania DIN	Anglia BSI
c.p. Titan	5832 / II	F67/1	5832-2	2TA 1
Ti6Al4V	5832 / III	F 13,6	5832-3	2TA 10
Ti5Al2,5Fe	5832 / X	-	5832-10	-
Ti6Al7Nb	5831 / XI	F1295	5832-11	-

**Tabelul 7.3.2** *Compoziția chimică a titanului de puritate comercială c.p. (DIN 1990)*

Metalul	Procente puritate					
	Ti	Fe	O	N	C	H
Titan 1	Rest	< 0,20	~ 0,10	< 0,05	< 0,08	< 0,013
Titan 2	Rest	< 0,25	~ 0,20	< 0,06	< 0,08	< 0,013
Titan 3	Rest	< 0,30	~ 0,25	< 0,06	< 0,10	< 0,013
Titan 4	Rest	< 0,35	~ 0,30	< 0,07	< 0,10	< 0,013

**Tabelul 7.3.3** Compoziția chimică pentru aliajele de titan  $\alpha + \beta$  (DIN 1990)

Aliajul	Ti	Al	V	Fe	Nb	Ta	O <sub>max</sub>	N <sub>max</sub>	C <sub>max</sub>	H <sub>max</sub>
Ti6AlLiV	Rest	5,5-6,75	3,5-4,5	0,3	-	-	0,2	0,05	0,03	0,015
Ti5Al2,5Fe	Rest	4,5-5,5	-	2-3	-	-	0,2	0,05	0,03	0,015
Ti6Al7Nb	Rest	5,5-6,5	-	< 0,25	6,5-7,5	< 0,5	0,2	0,05	0,03	0,009

**Tabelul 7.3.4** Proprietățile fizice ale aliajelor de titan (DIN 1990)

Proprietăți	UM	Ti6Al4V	Ti5Al2,5Fe	Ti6Al7In	Ti12Mo6Zn2Fe	Ti13Nb13Zn
Densitatea	g/cm <sup>3</sup>	4,43	4,45	4,52	5,0	5,3
Modulul Young	GPa	100-110	110-116	110	74-85	64-83
Temp transformare $\alpha \rightarrow \beta$	°C	990	950	1010	744	-
Coeficient de dilatare termică $\alpha$	10 <sup>-6</sup> / K	8,6	9,3	-	8,8	-
Căldura specifică	KJ /Kg K	0,56	-	-	-	-
Rezistivitatea electrică	$\mu\Omega\text{m}$	1,66	-	-	-	-

**Tabelul 7.3.5** Proprietățile mecanice ale tablelor și rolelor de titan (DIN 1990)

Metalul	Limita de rupere [MPa]	Tens de rupere [MPa]	Alungirea de rupere [%]	Reducerea secțiunii [%]	Duritatea Vickers
Grad 1	290-410	200	30	35	120
Grad 2	390-540	250	22	30	150
Grad 3	460-590	320	18	30	170
Grad 4	540-740	390	16	30	200

**Tabelul 7.3.6** *Proprietățile mecanice ale aliajelor de titan  $\alpha + \beta$  (DIN 1990)*

Aliajul	Condiții pentru tablă și bandă	Limita de rupere [MPa]	Rezist la rupere [MPa]	Alungirea [%]	Reducerea secțiunii [%]	Duritate Vickers
Ti6Al4V	Recopt	920	830	8	25	310
	Omogenizare	1140	1070	8	20	-
Ti5Al2,5Fe		860	780	8	25	310
Ti6Al7Nb	Extrudat	890-1000	800-950	7-13	24-44	-
	Forjat la cald	870-1000	940-1000	11-16	40-55	-
Ti6Mn		1095	1058	11,5	26	360

**Tabelul 7.3.7** *Energia de rupere pentru aliajele de titan*

Aliajul	Condiții de încercare	Energia de rupere [N/mm <sup>3/2</sup> ]
Ti6Al4V	- Recopt	1740
	- Omogenizat și recopt	2020
Ti15Al2,5Fe	- Recopt la 700°C și răcit în aer	1225
	- Omogenizat și recopt la 900°C și răcit în apă	1785
Ti5Mo5Zn3Al	- Omogenizat la 740°C	4580

**Tabelul 7.3.8** *Recomandări pentru tratamentul la cald a titanului și aliajelor sale*

Aliajul	Recoacere de detensionare	Recoacere de înmuiere	Recoacere de omogenizare
Titan I – IV	Încălzire la 450°C timp de 0,5 – 2 ore cu răcire în aer.	Încălzire la 650-750°C până la 6 ore.	-
Ti6Al4V	Încălzire la 500-600°C timp de max 4 ore în răcire cu aer.	Încălzire la 700-850°C, maxim 4 ore cu răcire latentă.	Încălzire la 820-950°C, timp de 15-60 minute, cu răcire în apă.
Ti5Al2,5Fe	Încălzire la 500-600°C până la max. 4 ore, urmat de răcire în aer.	Încălzire la 700-800°C, maxim 4 ore cu răcire încetă.	Încălzire la 800-900°C, timp < 60 min. cu răcire în apă.

**Tabelul 7.3.9** Parametrii de procesare prin deformare plastică a titanului și aliajelor sale

Procesul	Parametrii
Deformare plastică la cald	Ti –1 și Ti – 2: 650-800°C Ti – 3 și Ti – 4: 700-930°C Aliaje de titan: 760 – 1059°C
Deformare plastică la rece	Fără restricții pentru Ti –1 și Ti – 2 Condiții moderate pentru Ti – 3 și Ti – 4 Agent lubrifiere: grafit sau MoS <sub>2</sub>

**Tabelul 7.3.10** Compoziția chimică a unor aliaje pentru brazarea titanului și aliajelor sale

Aliajul	Al	Ag	Be	Cu	Ga	Ni	Pd	Si	Sn	Ti	Zn
1	67	-	-	3	-	-	-	3,5	5	-	-
2	77	-	-	16	-	-	-	3,0	4	-	-
3	-	-	4	-	-	0-2	-	-	-	48	48
4	-	-	-	15-20	-	15-20	-	-	-	60-70	-
5	-	82	-	-	9	-	9	-	-	-	-
6	5	95	-	-	-	-	-	-	-	-	-
7	-	90	-	-	-	-	10	-	-	-	-

**Tabelul 7.3.11** Parametri recomandați pentru sudarea titanului și aliajelor sale

Parametri specifici	Valoarea
Sursa de putere	Transformator sudură
Diametrul electrod	1 – 4 mm, funcție de grosimea materialului de sudat
Gaze de protecție	Argon sau heliu
Curentul electric	20 – 42,5 A
Viteza de sudare	0,15 m/mm

**ANEXA 7.4**  
**STANDARDELE INTERNAȚIONALE PRIVIND COMPOZIȚIA ȘI**  
**PROPRIETĂȚILE METALELOR ȘI ALIAJELOR NOBILE**

**Tabelul 7.4.1** *Proprietățile fizice ale aliajelor dentare prețioase (Degussa 1993)*

Aliajul	Densitatea [g/cm <sup>3</sup> ]	Intervalul temp. de topire [°C]	Coef. dilatare termică, $\alpha$ [10 <sup>-6</sup> /K]	Modul Young [GPa]
HGC –1	17,2	1030-1080	-	-
HGC –2	16,1-16,4	900-1040	-	92-95
HGC –3	15,6-15,8	900-975	-	-
HGC –4	15,6-16,8	800-1000	-	98-109
HGC –1C	18,3-18,6	1090-1370	14,1-14,8	-
HGC –2C	17,3	1285-1370	13,6	-
HGC –3C	18,4-19,5	1045-1220	14,2-14,7	100-105
HGC –4C	16,7-18,1	900-1260	14,0-16,8	102-113
AgPd – 4	10,6-11,1	950-1150	-	-
Pd – 4C	11,2-12,2	1100-1290	14,0-15,4	122-126

**Tabelul 7.4.2** *Proprietățile mecanice ale aliajelor dentare turnate (Degussa 1993)*

Aliajul	Limita de rupere [MPa]	Tensiunea la rupere [MPa]	Alungirea la rupere [%]	Duritatea [HV]
HGC – 1	170	80	45	55
HGC – 2	370-390	180-240	35-45	95-110
HGC – 3 s	460	330-350	35-40	145
h	550-590	350-390	20-23	170-190
HGC – 4 s	500-580	300-420	15-37	155-195
h	710-880	540-780	5-18	225-295
HGC – 1C s	220-280	90-130	29-38	60-75
h	230-300	105-140	27-38	70-90
HGC – 2C s	400	230	20	105
h	410	240	18	125
HGC – 3C s	460-515	370-420	8-15	150-160
h	530-590	470-490	6-9	185-200
HGC – 4C s	530-580	380-480	7-14	150-200
h	550-650	470-600	3-6	220-230

s- aliaje moi

h- aliaje dure

**Tabelul 7.4.3** Compoziția chimică a aliajelor Ni-Cr utilizate în restaurarea dentară

Ni	Co	Fe	Cr	Mo	Nb	Ti	W	Be	Ga	Si	C
58-82	0-2	0-9	12-26	0,5-16	0-7	0-3	0-4	0-1,5	0-7,5	0-3	≥ 0,5

**Tabelul 7.4.4** Proprietățile fizice și mecanice ale aliajelor NiCr utilizate în restaurarea dentară

Proprietatea	UM	Valori specifice
Interval de topire	°C	940-1430
Modul Young	GPa	170-220
Densitatea	g/cm <sup>3</sup>	7,8-8,6
Coefficient de dilatare termică	1/K	13,9-1,5; 5·10 <sup>-6</sup>
Tensiunea de rupere	MPa	255-800
Alungirea la rupere	%	3-25
Duritatea	HV	160-325

**Tabelul 7.4.5** Compoziția chimică a amalgamelor dentare cu mercur, conform ISO 1559

Amalgamul pulbere	Ag	Sn	Cu	Zn	Hg
LCS	66-73	25-29	< 6	< 2	0-3
HCB	69	17	13	1	-
HCSS, HCSL	40-60	25-30	15-30	-	-

LCS – conținut redus de pulberi de cupru sferice;

HCB – conținut ridicat de particule lamelare de cupru;

HCSS, HCSL – conținut ridicat de particule sferice, respectiv lamelare de cupru.

**Tabelul 7.4.6** Proprietățile fizico-mecanice ale amalgamelor cu conținut ridicat de cupru

Proprietatea	UM	Valoarea
Coefficient de dilatare termică	1/K	25·10 <sup>-6</sup>
Conductivitatea termică	W/mK	23
Limita de rupere la tracțiune	MPa	> 60
Limita de rupere la compresiune	MPa	≥ 300
Energia de rupere	N/mm <sup>3/2</sup>	< 1

**Tabelul 7.4.7** Parametrii tehnologici recomandați pentru procesarea metalelor prețioase

Faza tehnologică	Parametrii tehnici
1. Turnarea	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Amestecuri cu modele fuzibile;</li> <li>- Topirea în creuzete din grafit sau materiale ceramice refractare;</li> <li>- Încălzirea prin inducție.</li> </ul>
2. Tratamente termice la cald	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Durificarea prin precipitare timp de 15 minute: HGC: 400°C HGCC: 500-600°C LGC: 400-500°C LGCC: 600°C AgPd: 550°C PdC: 600°C</li> <li>- Recoacerea de înmuiere timp de 15 minute: HGC: 700-800°C HGCC: 950°C LGC: 700-800°C LGCC: 850°C PdC: 950°C</li> </ul>
3. Lipirea cu ceramica	<ul style="list-style-type: none"> <li>- Sablare cu pulbere de alumina de 100-150 μm, la presiunea de 2 bari</li> <li>- Curățire cu aburi</li> <li>- Recoacere 10 min/980°C</li> <li>- Temperatura de lipire 800-900°C</li> </ul>

**Tabelul 7.4.8** Compoziția chimică a aliajelor pentru brazarea aliajelor nobile dentare

Aliajul de brazat	Temp de brazare [°C]	Compoziția aliajului pentru brazare în % greutate								
		Au	Pt	Pd	Ir	Ag	Cu	Zn	In	Re
HGC, LGC	700-840	50-70	≤ 19	≤ 1,0	≤ 0,1	8-28	0-9	6-14	≤ 2,0	≤ 0,1
Ag, Pd	760-820	73	0,9	1,0	0,1	13,0	-	12,0	-	-
HGC-C LGC-C	700-1200	50-73	≤ 1,9	≤ 1,0	≤ 0,1	10-28	0,5,0	12-14	≤ 2,0	≤ 0,1
P4C	1030-1120	50-73	≤ 1,9	≤ 1,0	-	10-28	3-5	12-14	≤ 2,0	-

## BIBLIOGRAFIE

- 1 Alexandru, I., Călin, M., Bulancea, V., Alexandru, A., Baci, C., Cojocaru, V., Carcea, I., Palosanu, G., **Alegerea și utilizarea materialelor metalice**, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1997
- 2 Brook, I., Richard, **Processing of Ceramics**, Editura VCH, New York, 2001
- 3 Brossa, F., Cigada, A., Chiesa, R., **Adhesion Properties of Plasma Sprayed Hydroxylapatite Coatings Orthopaedic Prostheses**, Revista *Biomedical Materials* nr. 3/1993
- 4 Bunea, D., Nocivin, A., **Materiale biocompatibile**, Editura Tipografică, Brev., 1995
- 5 Cahn, R. W., **Processing of Metals and Alloys**, Weinheim, New York – Basel – Cambridge – Tokyo, 1993, vol. 15
- 6 Callister, W. D., Jr., **Materials Science and Engineering, An Introduction**, 4th edition, John Wiley & Sons Inc., New York, 1997
- 7 Casabo, J., **Biomaterials**, Springer Edition, 1997
- 8 Chapman, B. N., Anderson, J. C., **Science and Technology of Surface Coatings**, Academic Press, New York, 1986
- 9 Chiriță, M., Poeata, I., **Biomateriale, implantologie și protezare medico-chirurgicală**, Editura Stef, Iași, 2002
- 10 Collins, H., **Dicționar medical ilustrat**, Editura Științelor Medicale, București 2003
- 11 Craig, G. R., **Materiale dentare restaurative**, Editura All Educational, București, 2001
- 12 Dobrescu, L., **Fenomene de suprafață la metale și aliaje**, Editura Academiei, București 1970
- 13 Ducheyne, P., Hastings, W., **Metal and Ceramic Biomaterials**, CRC Press, Inc., Boca Raton, Florida, 1995
- 14 Gadea, S., Protopopescu, M., **Aliaje neferoase**, Editura Tehnică, București, 1975

- 15 Gadea, S., Petrescu, M., **Metalurgia fizică și studiul metalelor**, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1979
- 16 Gadea, S., Petrescu, M., **Aliaje amorfe solidificate ultrarapid**, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1988
- 17 Geru, N., **Metalurgie fizică**, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1981
- 18 Geru, N., **Teoria structurală a proprietăților metalelor**, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1980
- 19 Haris, P. I., **New Biomedical Materials**, IOS Press, 1998
- 20 Hastings, G. W., Williams, D. F., **Mechanical Properties of Biomaterials**, John Wiley & Sons Ltd., London, 1985
- 21 Helsen J., **Metals as Biomaterials**, Edition Wiley, 1993
- 22 Ienciu, M., Panait, M., Moldovan, P., Buzatu, M., **Elaborarea și turnarea aliajelor neferoase speciale**, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1982
- 23 Khan, M. A., Williams, R.L., Williams, D.F., **The Corrosion Behaviour of Ti-6Al-4V in Protein Solution**, *Revista Biomaterials* nr. 20/1999
- 24 Kumar, P., Vedula, K., Ritter, A., **Powder Metallurgy Composites**, The Metallurgical Society, Warrendale, P.A., 1988
- 25 Long, M., Rack, H. G., **Titanium Alloys in Total Joint Replacement – A Materials Science Perspective**, *Revista Biomaterials* nr. 19/1998
- 26 Marian, D., **Metale de înaltă puritate**, Editura Tehnică, 1988
- 27 Oprea, F., **Teoria proceselor metalurgice**, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1988
- 28 Park, Joon Bu, **Biomaterials. An Introduction**, Plenum Press, New York, 1992
- 29 Park, Joon Bu, **Biomaterials Science and Engineering**, Plenum Press, New York, 1996
- 30 Poată, I., **Neurochirurgie și elemente de bioinginerie neurochirurgicală**, editura Tehnică – Info, Chișinu, 2000
- 31 Pop, T. Gh., **Biomateriale metalice**, Editura Tehnică – Info, Chișinău, 2001
- 32 Pop, T. Gh., Chiriță, M., **Materiale Bioceramice**, Editura Tehnopress, Iași, 2002
- 33 Pop, T. Gh., Carcea, I., **Materiale compozite anorganice**, Editura Tehnică – Info, Chișinău, 2001
- 34 Popescu, N., Vitanescu, C., **Tehnologia tratamentelor termice**, Editura Tehnică, București, 1984

- 35 Ratner, B., **Surfaces Characterisation of Biomaterials**, Editura Elsevier, Amsterdam, 1996
- 36 Strong, A. B., **High Performance Engineering Thermoplastic Composites**, Technomic Publishing Company, Lancaster, Pa, 1993
- 37 Ștefănescu, F., Neafu, G., **Materialele Viitorului se fabrică astăzi. Materiale compozite**, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1996
- 38 Ungersbok, A., Pohler, O., **Evolution of the Soft Tissue Interface at Titanium Implants with Different Surface Treatments**, Revista *Biomedical Materials and Engineering*, nr 4/1994
- 39 Will, J., **Journal of Applied Biomaterials**, Society of Biomaterials, 1990
- 40 Williams, D. F., **Definitions in Biomaterials**, European Society for Biomaterials, Chester, England, 1986
- 41 Williams, D. F., **Definitions in Biomaterials**, Editura Elsevier, 1987
- 42 Williams, D. F., **Medical and Dental Materials**, VCH Editura, 1992

În colecția  
**BIOINGINERIE MEDICALĂ**

Au apărut:

- **Biopolimeri și compozite naturale** ISBN 9975-63-065-0  
Mihai Chiriță
- **Materiale compozite anorganice** ISBN 9975-63-057-X  
Gheorghe T. Pop
- **Materiale bioceramice** ISBN 973-98865-2-3  
Gheorghe T. Pop, M. Chiriță, Monica Pop Rostami
- **Substituenți sanguini** vol. I ISBN 9975-63-066-9  
Mihai Chiriță
- **Celuloză, produse din lemn.**  
**Aplicații biomedicale** ISBN 9975-63-067-7  
Mihai Chiriță
- **Biomateriale metalice** ISBN 9975-63-071-5  
Gheorghe T. Pop
- **Introducere în biofizica moleculară  
și citotisulară** ISBN 973-9333-38-9  
Rodica M. Isac, Florin Topoliceanu, Dorina E. Creangă
- **Sisteme de eliberare a  
substanțelor bioactive**, vol. I ISBN 973-702-008-1  
Mihai Chiriță
- **Biomateriale și componente protetice metalice**  
Gheorghe T. Pop

În pregătire:

- **Biomecanică ortopedică locomotorie**  
Paul Botez
- **Sângele și substituția sanguină**  
Mihai Chiriță, Corneliu Paiu
- **English for Medical Bioengineering**  
Radu Cozmei
- **Substituenți osoși**  
Mihai Chiriță, Paul Botez, Gheorghe T. Pop, Ion Poată
- **Biomateriale utilizate în chirurgia plastică și reconstructivă**  
Lucian Popa