

METODE DE OBȚINERE ȘI DE PRELUCRARE A BIOMATERIALELOR PENTRU PROTEZE UMANE

Teză destinată obținerii
titlului științific de doctor inginer
la
Universitatea "Politehnica" din Timișoara
în domeniul ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR
de către

Ing. Radu Alexandru Roșu

Conducător științific: prof.univ.dr.ing Ioan Gheorghe CARȚIȘ
Referenți științifici: prof.univ.dr.ing. Mihail MANGRA
CS I Dr. Nicolae FARBAȘ
prof.univ.dr.ing Ion MITELEA

Ziua susținerii tezei: 21.11.2008

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- | | |
|------------------------|---|
| 1. Automatică | 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații |
| 2. Chimie | 8. Inginerie Industrială |
| 3. Energetică | 9. Inginerie Mecanică |
| 4. Ingineria Chimică | 10. Știința Calculatoarelor |
| 5. Inginerie Civilă | 11. Știința și Ingineria Materialelor |
| 6. Inginerie Electrică | |

Universitatea „Politehnica” din Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2008

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității „Politehnica” din Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,
tel. 0256 403823, fax. 0256 403221
e-mail: editura@edipol.upt.ro

Cuvânt înainte

Elaborarea tezei de doctorat încheie o etapă în parcursul meu profesional, desfășurată în cadrul catedrei de Știința Materialelor și Sudării a Universității „Politehnica” din Timișoara.

Mulțumiri deosebite doresc să aduc cu acest prilej conducătorului de doctorat prof.dr.ing. Ioan Gheorghe Carțiș pentru că m-a acceptat ca doctorand și m-a îndrumat în elaborarea tezei și colectivului catedrei de Știința Materialelor și Sudării a Facultății de Mecanică din Universitatea „Politehnica” din Timișoara în special domnului prof. dr. ing. Ion Mitelea pentru sprijinul și încurajările oferite, care mi-au fost de un real ajutor în parcurgerea și finalizarea lucrării de doctorat.

Mulțumesc colectivului și specialiștilor din cadrul Facultății de Știința Materialelor a Universității Tehnice din Cluj-Napoca pentru posibilitatea de a realiza o mare parte din experimentările și a investigațiile prezentate în lucrare.

Mulțumesc conducerii și personalului din Institutul Național de Cercetare-Dezvoltare în Sudură și Încercări de Materiale, ISIM – Timișoara pentru contribuția importantă în finalizarea tezei prin susținerea oferita în realizarea unor importante experimentări și investigații descrise în lucrarea de doctorat, pentru observațiile valoroase și soluțiile propuse de obținere și analizare a rezultatelor și pentru întreg sprijinul științific acordat.

Roșu Radu Alexandru

Metode de obținere și de prelucrare a biomaterialelor pentru proteze umane

Teze de doctorat ale UPT, Seria 11, Nr. 11, Editura Politehnica, 2008, 136 pagini, 76 figuri, 25 tabele.

ISSN: 1842-7588

ISBN: 978-973-625-761-2

Cuvinte cheie: titan, hidroxiapatită, pulverizare termică, fascicul laser, biocompozit

Rezumat

Teza de doctorat cu titlul „Metode de obținere și de prelucrare a biomaterialelor pentru proteze umane” descrie principalele metode de elaborare a titanului și a aliajelor sale precum și metode de obținere a pieselor protetice din titan și aliaje de titan. Cercetările realizate privesc obținerea straturilor biocompatibile de hidroxiapatită prin procedeul pulverizării termice în jet de plasmă și cu ajutorul fasciculului laser. Totodată, se prezintă modul de realizare al unui biocompozit titan-hidroxiapatită cu proprietăți bioactive prin tehnica metalurgiei pulberilor și studii și tehnologii de prelucrare mecanică a implantelor din materiale biocompatibile.

Cuprins

Introducere.....	7
1. METODE DE OBȚINERE A TITANULUI ȘI ALIAJELOR SALE.....	10
1.1 Elaborarea titanului și a aliajelor sale prin topire.....	12
1.1.1 Elaborarea prin topire/retopire în vid cu arc electric.....	12
1.1.2 Procedeu cu electrod consumabil.....	12
1.1.3 Procedeu cu electrod neconsumabil.....	13
1.1.4 Cuptoare cu fascicul de electroni.....	14
1.1.5 Cuptoare cu plasmă.....	17
1.1.6 Elaborarea/turnarea în cuptoare cu inducție.....	18
1.2 Tehnica realizării pieselor protetice din titan prin metalurgia pulberilor...	19
1.2.1 Producerea pulberilor.....	19
1.2.2 Producerea aliajului Ti-6%Al-7%Nb prin metalurgia pulberii.....	20
1.2.3 Producerea unui nou aliaj de titan pentru implante prin metalurgia pulberii.....	24
1.3 Tehnologii alternative în prelucrarea titanului și a aliajelor sale.....	30
1.3.1 Sistemele CAD-CAM în prelucrarea titanului.....	30
1.3.2 Prelucrarea titanului prin deformare.....	30
1.3.3 Prelucrarea titanului prin electroeroziune.....	31
1.3.4 Solidarizarea subansamblelor protetice din titan.....	32
1.3.4.1 Sudarea cu laser.....	32
1.3.4.2 Sudarea cu arc electric în plasmă	33
1.4 Orientarea cercetărilor în perspectivă.....	34
1.4.1 Acoperirea cu hidroxiapatită a straturilor de suprafață prin tehnica pulverizării în plasmă.....	34
1.4.2 Procesarea unui biocompozit din Ti și HA prin metalurgia pulberilor.....	35
1.4.3 Tehnica acoperirii cu hidroxiapatită folosind fasciculul laser.....	35
2. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND PROCESUL DE PULVERIZARE TERMICĂ.....	36
2.1 Matricea de cerințe impuse materialelor selectate pentru proteze umane.....	36
2.1.1 Oțeluri inoxidabile austenitice.....	37
2.1.2 Aliajele Co-Cr.....	37
2.1.3 Materiale polimerice.....	38
2.1.4 Titanul și aliajele sale.....	38
2.1.5 Materiale ceramice.....	38
2.2 Metode de acoperire cu hidroxiapatită a implantelor din titan	39
2.2.1 Acoperirea implantelor cu hidroxiapatită prin metoda pulverizării în plasmă.....	39
2.2.1.1 Stadiul actual al tehnologiilor de pulverizare termică a straturilor ceramice.....	40
2.2.1.2 Utilizarea materialelor ceramice în realizarea barierelor termice.....	41
2.2.1.3 Interacțiunea strat-substrat la acoperiri de suprafață cu straturi funcționale.....	45

2.2.2	Echipamentul folosit	54
2.2.3	Procedura experimentală.....	60
2.2.4	Determinarea aderenței straturilor pulverizate.....	62
2.2.5	Interpretarea rezultatelor.....	64
2.2.6	Examinări micrografice.....	65
2.2.7	Analize de difracție cu raze X.....	71
2.2.8	Fenomene de transfer termic în straturile depuse prin pulverizare termică.....	75
2.2.9	Concluzii.....	82
3.	CERCETĂRI ASUPRA FORMĂRII ȘI PROCESĂRII UNUI BIOCOMPOZIT TI-HA PRIN METALURGIA PULBERILOR.....	84
3.1	Procedura experimentală de realizare a biocompozitului din Ti și HA.....	84
3.1.1	Materiale folosite.....	84
3.1.2	Alegerea compoziției chimice.....	84
3.1.3	Examinări micrografice.....	86
3.1.4	Analize de difracție cu raze X.....	96
3.1.5	Concluzii.....	99
4.	TEHNICA DEPUNERII CU FASCICUL LASER.....	100
4.1	Generalități.....	100
4.1.1	Principii de bază și caracterizarea fascicului laser.....	100
4.1.2	Caracteristici.....	101
4.1.2.1	Monocromaticitate.....	101
4.1.2.2	Direcționalitate.....	101
4.1.3	Utilizarea laserelor	102
4.2	Tehnica depunerii straturilor de suprafață cu ajutorul laserului	102
4.2.1	Depunerea de metal cu ajutorul laserului.....	102
4.3	Depunerea de straturi de hidroxiapatită cu ajutorul laserului cu impulsuri.....	103
4.3.1	Procedura experimentală de depunere de straturi de hidroxiapatită pe aliaje de titan.....	109
4.3.1.1	Standul experimental.....	109
4.3.1.2	Procedura experimentală	110
4.3.1.3	Examinări micrografice	113
4.3.1.4	Analize de difracție cu raze X.....	118
5.	STUDII ȘI CERCETĂRI ASUPRA POSIBILITĂȚII DE PRELUCRARE MECANICĂ A IMPLANTELOR DIN MATERIALE BIOCOMPATIBILE	120
5.1	Prelucrarea filetului implantului prin strunjire.....	121
5.2	Prelucrarea filetului implantului cu disc diamantat.....	124
5.3	Prelucrarea filetului implantului prin eroziune electrică.....	125
5.4	Tehnologii posibile de aplicat la prelucrarea aliajelor de titan.....	125
5.4.1	Prelucrarea filetului prin eroziune electrică.....	125
6.	CONCLUZII FINALE ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	126
	BIBLIOGRAFIE	129

Introducere

Noile evoluții și tendințe în domeniul cercetărilor axate pe fondul unei problematice complexe și extrem de importante, se referă la producerea și utilizarea materialelor biocompatibile pentru proteze umane. Proprietățile de excepție ale acestora în mediului biologic indică utilizarea biomaterialelor metalice în sfera organismului uman, ca material de implant.

Conform unei definiții mai general și oficial aprobată (Williams, 1987), un material cu biocompatibilitate optimă este acela care nu determină nici o reacție adversă a țesutului. De asemenea, se așteaptă din partea materialului implantat să reziste oricărei tensiuni fiziologice fără să prezinte vreo schimbare dimensională substanțială, deformare a formei. Implanturile trebuie să reziste oricărui atac coroziv din partea fluidelor fiziologice.

Din aceste motive, materialele lor constituente trebuie să respecte cu strictețe o serie de cerințe: să fie destul de rezistente pentru a face față oricărei forțe ce pot fi aplicate asupra lor pe timpul duratei lor de viață proiectată, să aibă capacitatea de a fi prelucrate în orice configurație și formă necesară, trebuie să nu altereze compoziția electrochimică a plasmii sau a țesuturilor, să nu cedeze la coroziune electrochimică prin formare de celule galvanice, să nu interfereze cu mecanismul normal de apărare al corpului, să nu conducă la formarea de celule cancerigene.

Unul din criteriile pentru alegerea biomaterialelor este compatibilitatea proprietăților mecanice. Astfel, dintr-o gamă largă de biomateriale se vor alege acele materiale care au proprietăți mecanice cât mai apropiate de cele ale țesutului cu care urmează să interacționeze.

Ca biomateriale, se folosesc o gamă largă de materiale metalice (titanul și aliajele sale, oțeluri inoxidabile, aliaje Co-Cr, aliaje nobile, etc.), ceramice (hidroxiapatita, alumina, zirconia, vitroceramica, etc.), polimerice (polietilena, polipropilena, poliuretanul, etc.), compozite.

Hidroxiapatita este unul din biomaterialele foarte des folosite ca material de înlocuire a osului în restaurări dentare și implante ortopedice, datorită structurii sale chimice ce este similară cu cea a osului.

Studiile arată ca hidroxiapatita este biocompatibilă cu țesutul osos având proprietăți de osteointegrare bune. Mai mult, hidroxiapatita este considerată unul dintre cele mai bune materiale bioactive folosite în aplicații medicale, dar proprietățile mecanice scăzute în comparație cu osul uman, determină o utilizare limitată mai ales ca implant ce este supus la sarcini mari.

În diverse aplicații biomedicale, titanul și alte tipuri de aliaje pe baza de titan sunt utilizate și pentru alte caracteristici deosebite, cum sunt: proprietățile lor de memorie forme sau superelasticitate, proprietăți complet noi comparativ cu cele ale aliajelor metalice clasice.

În ultimii ani se apelează tot mai mult la aceste materiale pentru realizarea de diverse proteze (șold, genunchi, cot, etc.) pentru înlocuirea din diverse cauze (accidente, diverse boli), în realizarea de implante, diverse dispozitive. Acest lucru a justificat și interesul tot mai mare în dezvoltarea materialelor biocompatibile și în metodele de obținere a acestora.

Așadar, avantajele utilizării titanului și a aliajelor sale impun orientarea cercetărilor în direcția realizării unor biomateriale tot mai avansate și perfecționate, cu biocompatibilitate ridicată, de uz medical cât mai diversificat.

Dar în prezent, producerea materialele biocompatibile care au la baza titanul și aliajele de titan, se realizează cu costuri foarte ridicate, ceea ce necesită o altă direcție de cercetare, în vederea dezvoltării de tehnologii la costuri mai reduse.

La rândul lor, tehnicile medicale care presupun folosirea biomaterialelor, compatibile cu corpul uman, precum și metodele de intervenții și investigații clinice au devenit extrem de sofisticate. Dacă în trecut tehnicile medicale erau bazate pe principiul refacerii biologice naturale, acum sunt utilizate tehnicile medicale care presupun folosirea dispozitivelor realizate din biomateriale pentru refacerea mai rapidă a țesuturilor sau a funcțiilor umane, deoarece se reduce perioada de inactivitate a pacienților.

Obiectivele de cercetare și dezvoltare în acest domeniu trebuie să îmbine pregătirea și cunoștințele din multiple domenii de specializare iar acest caracter interdisciplinar necesită corelarea eforturilor specialiștilor din diverse domenii de activitate, deopotrivă fascinante și impresionante și impune atenție la evitarea dificultăților.

Ingineria materialelor este direct implicată în domenii de activitate a căror diversitate suportă o permanentă expansiune. Alături de domeniile tradiționale apar tot mai multe aplicații în medicină, generate atât de cerințele deosebite impuse de practică cât și de continua evoluție a medicinei ca știință. Astfel, prin apariția conceptului de biocompatibilitate este necesară folosirea unor materiale de sinteză compatibile cu corpul uman cu un spectru larg de proprietăți și transformarea lor în dispozitive medicale care să corespundă unor parametri funcționali strict impuși.

Așadar, tema lucrării „**Metode de obținere și de prelucrare a biomaterialelor pentru proteze umane**” se înscrie într-un domeniu de mare interes și actualitate, care oferă o arie extrem de largă de aplicații practice și noi perspective în ceea ce privește performanțele tehnice ale dispozitivelor obținute.

Teza începe cu o primă parte intitulată „**Introducere**” care prezintă tema propusă spre cercetare, tendințe ale cercetărilor și utilizării materialelor biocompatibile, prezentarea conținutului lucrării, structurat în șase capitole care îmbina abordările de ordin teoretic cu cele nemijlocit practic.

In capitolul I sunt prezentate principalele metode de obținere și de prelucrare a titanului și a aliajelor sale. Sunt prezentate metode de obținere prin turnare, obținerea de pulbere de titan, obținerea de aliaje prin tehnica metalurgiei pulberilor, prelucrare prin deformare, electroeroziune, și tehnici de sudare a aliajelor de titan, precum și o comparație a metodelor din punct de vedere calitativ și economic.

În capitolul II sunt redată cerințele impuse materialelor biocompatibile (oțeluri inoxidabile, aliaje Co-Cr, materiale polimerice, titanul și aliaje sale, materialele ceramice), sunt realizate încercări experimentale de depunere de straturi biocompatibile de hidroxiapatită prin pulverizare termică în jet de plasmă, sunt realizate încercări de aderență și sunt prezentate analize micrografice, analize de raze X, etc.

Capitolul III este dedicat cercetărilor de obținere a unui compozit titan-hidroxiapatită prin tehnica metalurgiei pulberilor. Sunt prezentate etapele realizării a două tipuri de compozite cu concentrații diferite după care sunt prezentate rezultatele investigațiilor micrografice, analize chimice a suprafețelor, analize cu raze X.

Capitolul IV descrie obținerea de straturi biocompatibile depuse pe substrat din aliaj cu bază de titan cu ajutorul fasciculului laser. Capitolul cuprinde o parte introductivă în care sunt prezentate principiile de bază ale procedurii după care sunt prezentate rezultatele obținute în urma experimentelor de depunere de straturi biocompatibile de hidroxiapatită cu ajutorul laserului. Este prezentată metodologia procedurii urmată de analize micrografice, chimice și analize cu raze X.

Capitolul V prezintă studii și cercetări experimentale cu privire la prelucrarea mecanică a biomaterialelor din aliaj de titan. Sunt redate principalele metode de prelucrare mecanică și încercări experimentale realizate.

Capitolul VI – ultimul, intitulat „*Concluzii*”, rezumă cele prezentate pe parcursul tezei și menționează contribuțiile autorului.

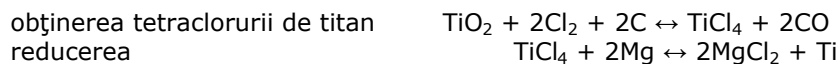
1. METODE DE OBȚINERE A TITANULUI ȘI A ALIAJELOR SALE

Chimistul suedez Jakob Berzelius a reușit să obțină în 1825 primele probe de titan metalic, prin reducerea K_2TiF_6 cu sodiu metalic. În 1925 van Arkel și Boer au obținut titan metalic prin disocierea termică a $TiCl_4$ [7].

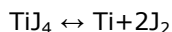
Până în anul 1940 titanului i s-a acordat mai mult un interes științific decât practic. Schimbarea radicală s-a produs prin apariția procedurii propusă de W. Kroll care constă în reducerea $TiCl_4$ cu calciu sau magneziu. Costurile însă erau prea ridicate pentru a putea permite înființarea unei linii tehnologice.

Titanul metalic de înaltă puritate a fost obținut numai prin tehnica vidului înaintat.

Producția mondială de titan depășește 100 000 t anual. Cea mai mare parte se obține prin procedeul Kroll care comportă următoarea reacție:



Tetraclorura de carbon se reduce magnezotermic într-un reactor sub atmosferă de argon. Clorura de magneziu formată și magneziul în exces se spală cu apă și acid clorhidric diluat sau se separă prin distilare, reziduul fiind format din așa-zisul "titan spongios" care se purifică prin procedeul lui Arkel și De Boer:



Prin înlocuirea magneziului cu sodiul (metoda Degussa), procedeul de sinteză a titanului suferă modificări. Avantajul acestui procedeu constă în faptul că titanul spongios este mai pur.

Titanul spongios este apoi topit în instalații speciale de elaborare/turnare, cum sunt cele cu arc electric sub vacuum (figura 1.1). În aceste cuptoare, arcul electric ia naștere între catodul consumabil (din titan) și creuzetul din cupru, la o intensitate a curentului de 15-40 kA și un nivel de vacuum de 10^{-2} mbar.

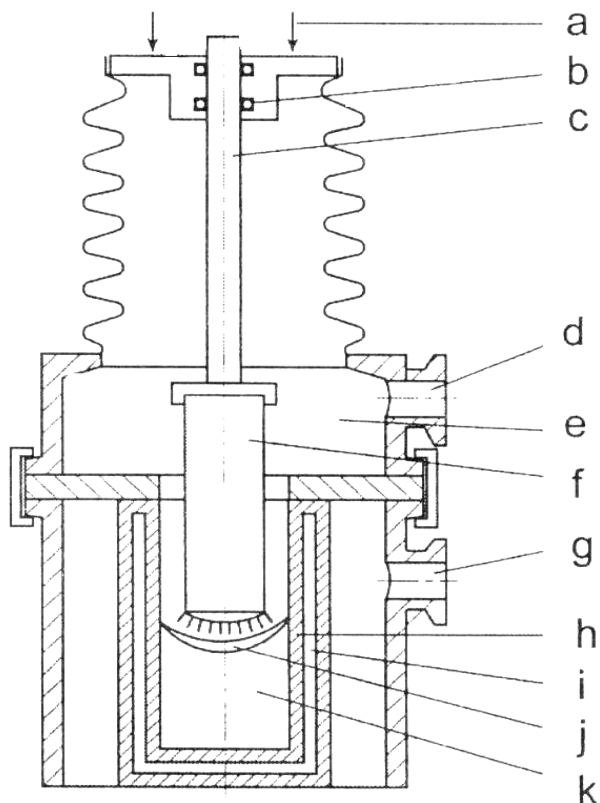


Figura 1.1 Instalație de elaborare a titanului nealiat cu încălzire prin arc electric: a) dispozitiv de comandă a electrodului; b) garnitură de etanșare; c) tijă de ghidaj; d) racord vacuum/gaz inert; e) incintă de topire; f) electrod consumabil; g) racord vacuum; h) creuzet din cupru; i) incintă de răcire cu apă; j) titan topit; k) lingou de titan solidificat [7].

Alte metode de purificare folosesc cuptoare cu jet de electroni (figura 1.2) sau cu plasmă. În toate cazurile, pentru obținerea unor grade mulțumitoare de puritate, sunt necesare mai multe retopiri succesive.

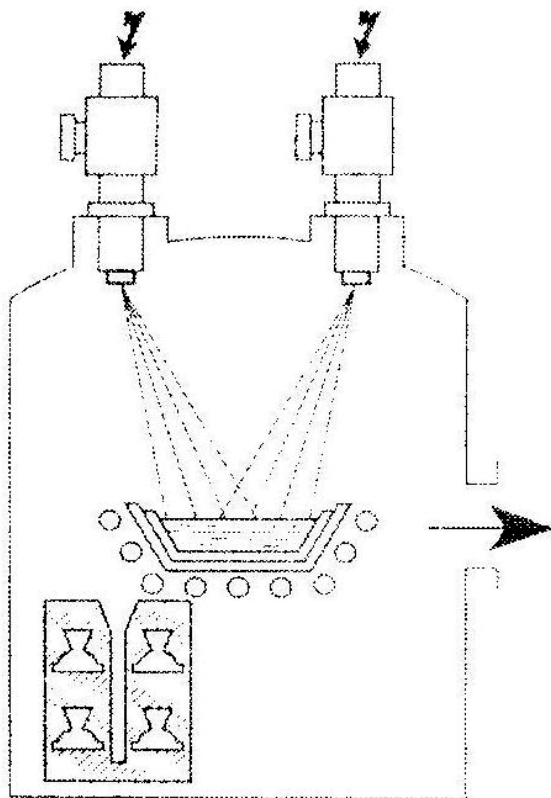


Figura 1.2 Instalație de elaborare/turnare a titanului nealiat cu încălzire prin jet de electroni [7]

1.1 Elaborarea titanului și a aliajelor sale prin topire

1.1.1 Elaborarea prin topire/retopire în vid cu arc electric

Procedeu de elaborare prin topire/retopire în vid cu arc electric (Vacuum Arc Remelting – VAR) este primul procedeu folosit pentru elaborarea titanului și aliajelor sale de înaltă puritate, atât din punct de vedere cronologic, cât și ca utilizare. Acest procedeu comportă două variante: topirea cu electrod consumabil, respectiv topirea cu electrod neconsumabil.

1.1.2. Procedeu cu electrod consumabil

Principiul procedeuului cu electrod consumabil (Consumable Electrode Melting – CEM) se bazează pe topirea împreună a componentilor aliajelor, amestecați mecanic în prealabil, pentru a forma electrodul, și trecerea lor în baia topită prin

intermediul arcului electric. Procesul tehnologic decurge în două etape, indiferent de capacitatea instalației:

- 1) Elaborarea în cristalizor (polul pozitiv) prin topirea electrodului (polul negativ). La terminarea acestei etape, se modifică parametrii curentului pentru a se realiza o supraîncălzire necesară turnării. Indiferent de parametrii topirii, după turnare mai rămâne o cantitate importantă de material pe pereții cristalizorului.
- 2) Turnarea materialului topit în forma de turnare, fie direct, fie prin intermediul unui jgheab, care are rolul de a îndepărta prin decantare o parte din incluziunile solide.

Procedeul CEM este economic pentru obținerea de piese de dimensiuni mari sau în serie mare, fără pretenții deosebite în ceea ce privește puritatea și omogenitatea. Pe de altă parte, nu se pot elabora sau turna aliaje ale titanului având ca elemente principale de aliere metale cu punct de topire ridicat, cum sunt Mo, Nb etc.

În interiorul pieselor turnate prin procedeul CEM apar indiferent de precauțiile tehnologice adoptate, două categorii de defecte:

- incluziuni, ce pot fi clasificate în incluziuni cu densitate ridicată, respectiv incluziuni cu densitate joasă;
- segregajii.

Incluziunile cu densitate ridicată pot fi eliminate din piesele CEM prin retopiri multiple urmate de rafinare, ceea ce ridică însă mult prețul de cost al produselor finite.

Incluziuni cu densitate joasă sunt particule ce conțin oxigen și/sau azot. Datorită faptului că baia metalică prezintă doar o zonă redusă în care temperatura depășește 1700 °C, se dizolvă foarte încet. Acest efect este foarte pregnant la baza lingoului. S-a demonstrat că nici o tehnologie CEM nu poate înlătura complet incluziunile cu densitate joasă [35].

Segregațiile ce apar în piesele sau lingourile din titan turnate prin procedeul CEM sunt rezultatul a trei cauze principale [11]:

- a) volumul băii metalice este redus, iar metalul care pătrunde este neomogen;
- b) elementele de aliere volatile se evaporă la suprafața băii metalice și se condensează pe pereții reci ai cristalizorului; rezultă o zonă marginală cu conținut ridicat în elemente volatile.
- c) Procesele din timpul topirii și solidificării conduc la formarea de segregajii macroscopice și microscopice.

1.1.3 Procedeul cu electrod neconsumabil

Procedeul cu electrod neconsumabil se bazează pe producerea unui arc electric între electrod (realizat din W, Mo, Ta sau grafit) și încărcătura cuptorului, generându-se astfel căldura necesară elaborării.

Față de procedeul cu electrod consumabil, cel cu electrod neconsumabil prezintă câteva avantaje:

1. costurile sunt mai reduse în comparație cu situația utilizării electrozilor consumabili (aceștia sunt specifici fiecărui aliaj în parte și se obțin prin procedee complexe); electrozii neconsumabili sunt universali;
2. creșterea temperaturii băii metalice, prin mărirea timpului de topire, nerealizabilă în cazul metodei cu electrod consumabil. În acest mod puritatea poate fi crescută prin dizolvarea incluziunilor cu densitate scăzută;

14 Metode de obținere a titanului și a aliajelor sale – 1

- este mai ușor de utilizat, în cazul metodei cu electrod consumabil, viteza de coborâre a electrodului trebuie corelată cu viteza de topire, complicând manipularea instalației. Arcul produs de electrodul neconsumabil poate fi ajustat mai bine, câmpul termic în baia metalică fiind mai omogen;
- calculul masei încărcăturii de material metalic, al timpului de topire și al intensității curentului electric este mai simplu;
- stropirea la suprafața băii metalice este mai puțin intensă;
- se pot elabora aliaje cu compoziții foarte diferite.

Existența după turnare a microsegregațiilor influențează negativ rezistența la coroziune și biocompatibilitatea pieselor finite prin cel puțin două efecte:

- formarea de micropile electrice de compoziție între regiunile cu compoziție chimică diferită;
- aparitia de zone bogate în elemente de aliere, care reduc biocompatibilitatea locală.

În vederea obținerii unei structuri cât mai omogene la elaborarea cu electrod neconsumabil, se recomandă efectuarea a cel puțin două retopiri, respectându-se următoarele condiții:

- temperatura de topire a elementelor de aliere sau a prealiajelor introduse nu trebuie să depășească cu mai mult 400 – 500°C temperatura de topire a aliajului, pentru a evita formarea incluziunilor cu densitate ridicată;
- la introducerea elementelor de aliere cu punct de fuziune ridicat parametrii de topire și mărimea granulelor trebuie alese corect, pentru a se realiza dizolvarea la prima topire;
- pentru evitarea distribuirii neomogene a elementelor volatile (Al, Cr, Mn, etc) este necesară o presiune optimă a gazelor reziduale neutre;
- eliminarea neomogenităților prin topire zonală se realizează prin alegerea corespunzătoare a intensității curentului electric și prin realizarea celei de-a doua retopiri.

Electrodul neconsumabil trebuie să îndeplinească o serie de cerințe ca: punct de topire ridicat, emisie electronică foarte bună, conductibilitate termică și electrică foarte bună, rezistență mecanică bună. În cazul elaborării de materiale cu destinație medicală, materialul din care se realizează electrodul neconsumabil nu trebuie să fie nociv pentru organism. Cei mai folosiți sunt electrozii din W, Mo, Ta sau grafit.

Procedul de topire cu ajutorul arcului electric și electrod neconsumabil din W se pretează elaborării/turnării titanului pentru aplicații medicale. Construcția unei astfel de instalații este un sistem unicameral, topirea și turnarea realizându-se într-o singură incintă. Alimentarea tiparului cu material topit se realizează prin bascularea creuzetului, fiind o curgere gravitațională; din acest motiv, instalația nu se poate utiliza decât la realizarea prin turnare a unor piese de dimensiuni reduse și forme relativ simple. Circuitele de gaz protector și vid sunt simple, însă partea mecanică de basculare a cristalizatorului este mai complexă.

1.1.4 Cuptoare cu fascicul de electroni

Principiul de funcționare a cuptoarelor de elaborare cu fascicul de electroni și vatră rece este prezentat în figura 1.3 care ilustrează schema de principiu a unei instalații pentru turnare continuă.

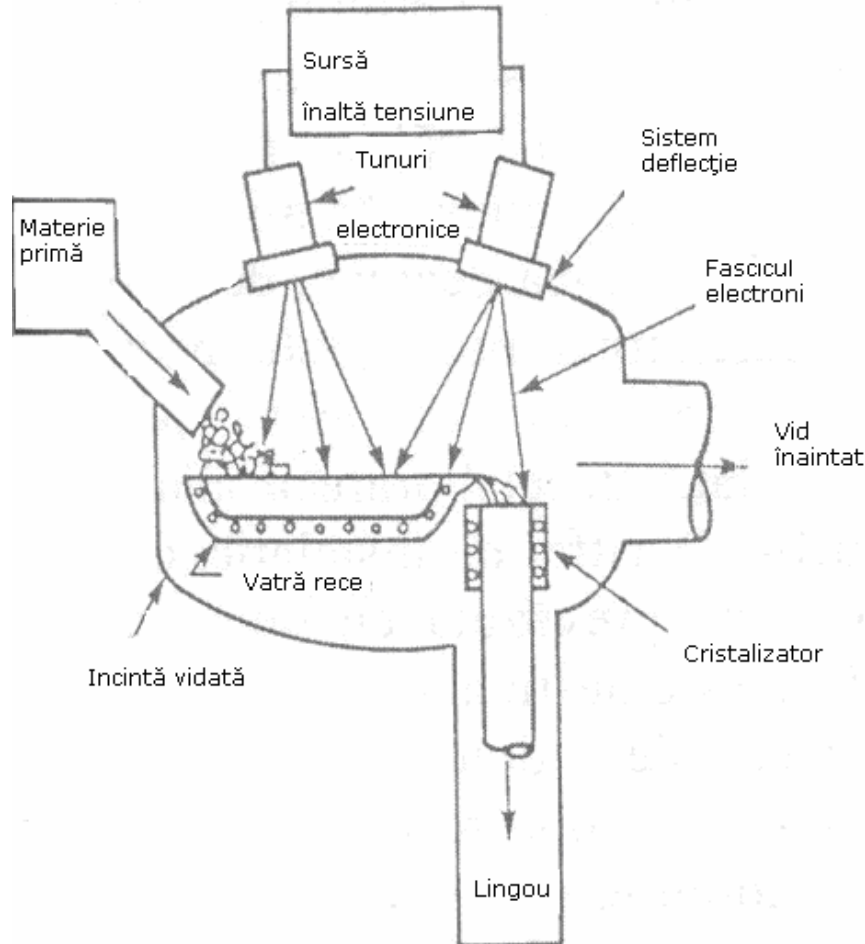


Figura 1.3 Instalația EBCHM Johnson Metals de elaborare și turnare continuă a aliajelor de titan [15]

Instalația este prevăzută cu două tunuri electronice cu sistem de deflecție a electronilor. Materia primă este introdusă continuu în vatra răcită cu apă, topită de primul tun electronic și supraîncălzită în cel de-al doilea, în vederea rafinării și turnării prin cristalizor.

Până în 1983, procedeele cu fascicul de electroni au fost utilizate doar ca și metodă economică de reciclare a titanului pentru retopire.

După 1983, acest procedeu a început să fie folosit pentru elaborarea de aliaje complexe de înaltă puritate, prin separarea gravimetrică a incluziunilor cu densitate crescută. La ora actuală se consideră că prin încălzirea cu fascicul de electroni se pot practic elimina și incluziunile cu densitate scăzută. Au fost construite instalații de elaborare/turnare cu fascicul de electroni a aliajelor speciale de titan. În figura 1.4 este prezentată o instalație (Uzinele de Microfuziune – Gennevilliers, Franța). Particularitatea acesteia constă în alimentarea vetrei cu materie primă direct topită, de la un electrod consumabil.

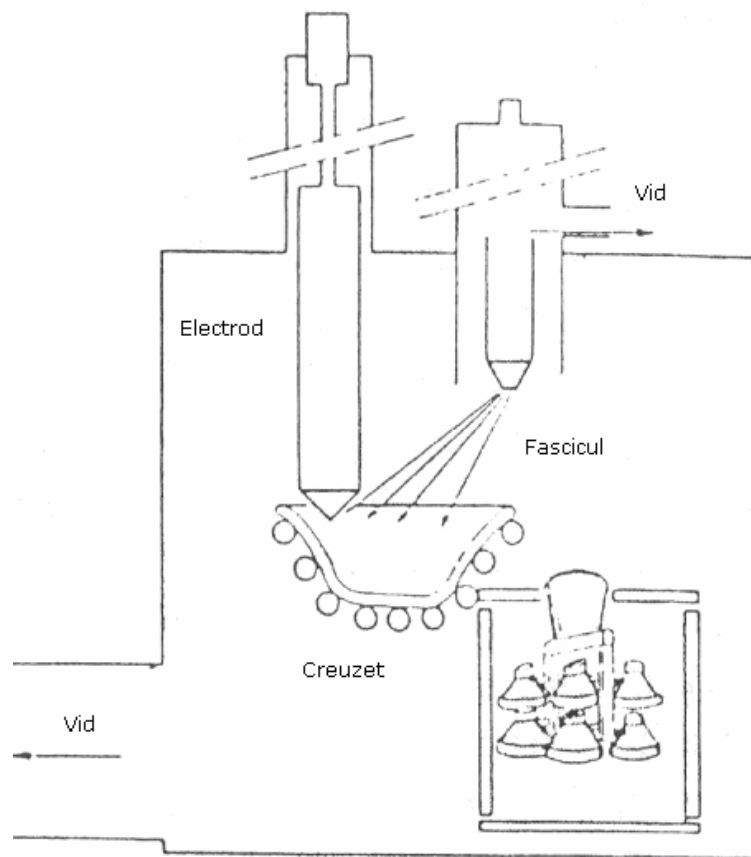


Figura 1.4 Instalația EBCHM Microfusion [7]

Instalația este destinată turnărilor de precizie ale unor piese din titan de dimensiuni reduse și cuprinde:

- o incintă care poate fi vidată la $10^{-4} - 10^{-5}$ Torr;
- un creuzet din cupru răcit cu apă, care poate pivota în jurul axei sale;
- un tun electronic cu putere maximă de 150 kW;
- un electrod consumabil care se deplasează cu un servomecanism pneumatic;
- un cuptor cu încălzire rezistivă, în care se introduce tiparul, ce poate fi încălzit la 1000°C.

Instalația permite elaborarea/turnarea unor șarje de maximum 6-8 kg de aliaj de titan, în 15-20 minute. Tiparele sunt realizate din grafit.

Principalul dezavantaj al procedeelor cu fascicul de electroni este reprezentat de evaporarea elementelor volatile, în special Al și Cr datorită vidului înaintat necesar.

1.1.5 Cuptoare cu plasmă

Procedeul de elaborare cu plasmă prezintă față de cel cu fascicul de electroni avantajul presiunii din incinta cuptorului, care poate fi apropiată de cea atmosferică. În aceste condiții pericolul pătrunderii aerului la nivelul eventualelor zone neetanșe este scăzut și se evită pierderea elementelor volatile. De asemenea, prin încălzire cu plasmă se pot atinge temperaturi foarte ridicate, cu dizolvarea completă a incluziunilor de densitate joasă. Pe de altă parte energia termică degajată de plasmă nu poate fi controlată precis, motiv pentru care structura lingoului nu poate fi controlată corespunzător.

Schema de principiu a unei instalații de elaborare a aliajelor de titan cu plasmă este prezentată în figura 1.5. O astfel de instalație este prevăzută cu două surse de plasmă montate în articulații sferice. Una este destinată topirii încărcăturii în vatra din cupru răcită cu apă, iar cea de-a doua, supraîncălzirii la suprafața cristalizorului. Cele două surse se pot roti în articulații cu unghiuri de până la 15°, fiind acționate hidraulic și comandate manual sau automat. Gazele utilizate pentru realizarea atmosferei inerte sunt Ar, He sau amestecuri ale celor două.

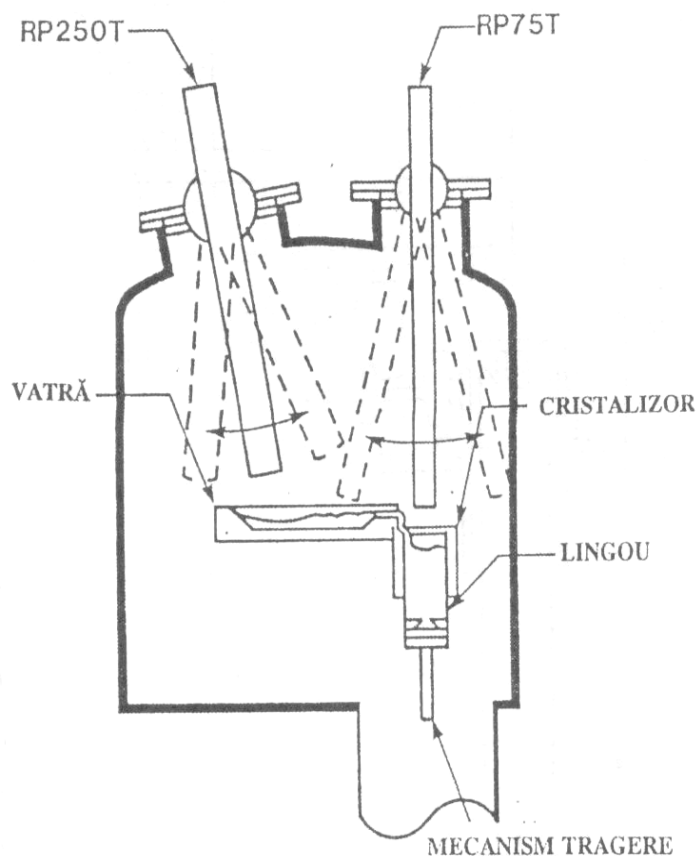


Figura 1.5 Schema cuptorului cu plasmă cu turnare continuă [53]

Principalele elemente care formează incluziunile de densitate joasă sunt azotul și oxigenul. Ambele ridică temperatura de fuziune a titanului (temperatura de topire a TiN, de exemplu este de 2950°C). În cazul procedeelor VAR, aceste incluziuni nu se dizolvă. În cazul sistemelor de elaborare cu plasmă, se poate obține practic dizolvarea completă a acestor incluziuni prin armonizarea corectă a parametrilor de lucru.

1.1.6 Elaborarea/turnarea în cuptoare cu inducție

Topirea prin inducție este un principiu dificil de aplicat metalelor reactive, cu punct înalt de fuziune cum este titanul. În cazul aliajelor de înaltă puritate ale acestuia care trebuie să onoreze cerințele aplicațiilor medicale, reacția dintre topitură și creuzet poate conduce la o impurificare a acesteia. În aceste condiții impurificarea depinde fundamental de compoziția suprafeței de contact a creuzetelor și de timpul contactului dintre topitură și aceste materiale. Turnarea continuă în creuzetul rece împiedică în mare măsură impurificarea topiturii. O astfel de instalație este prezentată schematic în figura 1.6 și prezintă următoarele componente principale:

- incintă din oțel inoxidabil cu pereți dubli;
- cristalizator segmentat, răcit cu apă;
- inductor răcit cu apă;
- sistem vibrator de încărcare;
- sistem de extracție a lingoului;

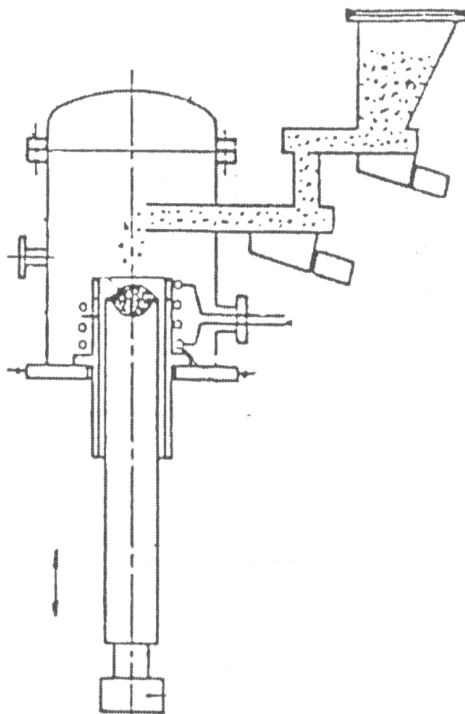


Figura 1.6 Elaborarea și turnarea prin inducție a aliajelor de titan, (principiul turnării continue în creuzetul rece) [51]

Inductorul este alimentat de un generator de medie frecvență. Incinta se poate vida și alimenta cu gaz inert. În cazul topirii în argon, conținutul de azot și oxigen nu crește, iar procentajul de elemente volatile nu se modifică. Agitarea topiturii este foarte puternică.

Structura lingourilor din aliaje pe bază de titan obținute prin acest procedeu este omogenă, cu grăunți echiaxiali fini.

1.2 Tehnica realizării pieselor protetice din titan prin metalurgia pulberilor

Elaborarea biomaterialelor pe bază de titan prin procedeele metalurgiei pulberilor prezintă o serie de avantaje față de elaborarea clasică, prin topire [56]:

- controlarea cu precizie a compoziției aliajelor;
- împiedicarea formării incluziunilor, atât a celor cu densitate ridicată, cât și a celor cu densitate scăzută;
- obținerea unor structuri omogene;
- nu mai apare atât de pregnant pericolul impurificării aliajelor în contact cu materialul creuzetului sau cu gazele reziduale, datorită temperaturilor de sinterizare mai joase decât cele de elaborare prin topire;
- prețuri de cost mai scăzute.

Obținerea pulberilor din titan prezintă dificultăți tehnologice deosebite, datorate plasticității și reactivității chimice la cald a materialului.

Procedeele de măcinare nu pot fi aplicate decât buretelui de titan, obținut direct din tetraclorură. Datorită impurităților pe care le conține, acesta este mai fragil, putând fi măcinat mecanic. După rafinare, titanul mai pur este mai plastic, nemaipretându-se măcinării. Pulberile obținute prin procedee pur mecanice sunt impure (provenite din burete), deci nu pot fi utilizate în aplicații medicale.

1.2.1 Producerea pulberilor

La ora actuală se utilizează două variante de obținere a pulberilor de titan sau aliaje de titan de înaltă puritate:

1. **Producerea pulberilor prin pulverizare din fază lichidă** necesită, în cazul titanului, instalații foarte complexe. Atât sistemul de topire, pâlnia de turnare, cât și zona de pulverizare sunt închise într-o incintă vidată. Ca agent de pulverizare se utilizează argonul de înaltă puritate.
2. **Producerea pulberilor prin hidrurare-măcinare-dehidrurare** este un procedeu care asigură un raport foarte bun calitate – preț.

Procedeu constă în hidrurarea titanului conform reacției:



Urmează măcinarea hidrurii de titan, urmată de eliberarea hidrogenului din pulberea TiH_2 în vid, la cald. Hidrura de titan este foarte friabilă, putând fi măcinată cu ușurință la nivel de micropulberi. Prin încălzire în vid se poate elimina practic întreaga cantitate de hidrogen din titan. La o încălzire peste 640°C , începe procesul de descompunere a TiH_2 în aer la presiunea atmosferică. În vid, acest proces începe la temperaturi mai joase. Cu creșterea temperaturii, întreaga cantitate de TiH_2 se

descompune iar datorită scăderii importante a solubilității hidrogenului în faza β , acesta difuzează spre exterior, eliminându-se prin sistemul de vidare. După dehidurare, între granulele pulberii apar slabe punți de sudură, care cedează la o măcinare ușoară.

La I.M.N.R – SA. București a fost realizată o instalație pentru obținerea pulberilor de titan prin acest procedeu [4]. Instalația este compusă din două cuptoare (unul pentru hidurare ce poate fi alimentat cu hidrogen, iar cel de-al doilea, pentru dehidurare) conectate la un sistem de vidare. Cele două cuptoare sunt construite pe principiul încălzirii rezistive, realizând temperaturi de 900 – 950°C în condițiile unui vid de 10^{-6} torr. După introducerea materiei prime, cuptorul de hidurare se videază la 10^{-3} – 10^{-4} torr, după care se încălzește la 700 – 750°C, aceste condiții fiind menținute timp de două ore. Urmează răcirea la 500 – 550°C și introducerea hidrogenului la 75 – 150 torr. Cuptorul pentru dehidurare se încarcă cu pulbere de TiH_2 așezată în straturi subțiri, pe talere, se videază la rece la 10^{-3} – 10^{-4} torr și se încălzește la 800 – 900°C. Instalația mai dispune de un sistem de recuperare a hidrogenului extras din pulbere. Pulberea de titan obținută are o formă neregulată, costurile fiind mai reduse decât în cazul pulverizării.

1.2.2 Producerea aliajului Ti-6%Al-7%Nb prin metalurgia pulberilor

Aliajul Ti-6%Al-7%Nb cu microstructură $\alpha+\beta$ a fost realizat pentru că biocompatibilitatea acestuia este superioară aliajului Ti-6%Al-4V folosit în medicină, pentru realizarea de implantate. Realizarea aliajelor folosind metalurgia pulberii permite construcția de piese cu geometrie complexă la un preț mai mic. Presarea se realizează în jurul valorii de 1000-1500 °C cu o presiune de 10-25 MPa. Aliajul obținut are compoziție chimică omogenă, rezistență la rupere mare și microstructură Widmanstätten. Parametrii procesului au fost aleși cu scopul de a reduce conținutul de oxigen, azot, carbon și să evite creșterea grăunților în timpul presării la cald.

Producerea aliajului Ti-6Al-7Nb prin metalurgia pulberii oferă un preț mai mic și se pot realiza piese cu geometrie complexă aproape de forma finală.

Producerea pulberii de titan

Costul preparării aliajelor de titan depinde foarte mult de costul pulberii de titan. Titanul este obținut prin metoda Kroll ce presupune reducerea clorurii de titan ($TiCl_4$) cu magneziu rezultând în final titan poros. Titanul prezintă reactivitate mare față de oxigen, hidrogen, carbon și hidrogen. Prezența acestor elemente cresc duritatea. Prin măcinarea titanului poros se poate obține pulbere de titan cu morfologie neregulată și cu un conținut scăzut de clor și oxigen ($\sim 2\%$). Această pulbere permite realizarea pieselor la un cost mai mic. Pulbere de titan de calitate mai bună se poate obține prin metoda electrodului rotativ, în acest proces se folosesc bare de titan de înaltă puritate obținute cu ajutorul unui fascicul de electroni sau prin retopire cu arc în vid. Pulberea obținută are puritate mare și o formă sferică ce asigură piesei densitate mare și proprietăți mecanice foarte bune. Procesul are dezavantajul că este scump, este folosit în aplicații medicale unde este necesară o siguranță mai mare [1].

La realizarea aliajului Ti-6Al-7Nb ca metodă de obținere a pulberii s-a folosit procedeul hidurare-dehidurare (HDH). Această metodă se folosește deoarece are un cost mai scăzut și conținutul în oxigen este mai mic. Procedeul este folosit la metale ca: titan zirconiu, niobiu deoarece aceste metale absorb cantități mari de hidrogen la temperaturi mari. La temperatura camerei solubilitatea

hidrogenului în aceste metale este scăzută. În timpul răcirii se formează hidruri fragile ce pot fi ușor măcinate. Încălzirea pulberii obținute în vid înaintat duce la eliberarea hidrogenului din pulbere [41].

Producerea aliajului

Producerea pieselor din aliaj de titan prin metalurgia pulberii comportă 2 etape: producerea pulberii apoi compactarea și sinterizarea pentru a obține o piesă solidă. O presiune exterioară este aplicată pulberii pentru a crește densitatea, se aplică de obicei o presiune uniaxială. Presiunea se poate aplica la temperatura camerei sau la temperaturi mai mari. Un punct important trebuie avut în vedere în cazul producerii pieselor din titan și aliaje de titan prin metalurgia pulberii. Pe suprafața titanului se formează oxizi ce îngreunează procesul. De aceea producerea pulberii de titan este limitată, singurele metode folosite pentru producerea pulberii sunt acelea care oferă o oxidare cât mai mică a pulberii [12]. O metodă de realizare a implantelor din aliaje de titan prin metalurgia pulberii este amestecarea componentelor. Această metodă se utilizează pentru că:

- prezintă costuri mai mici
- permite folosirea pulberii obținute prin procedee mai ieftine ca de exemplu: hidrurare-dehidrurare sau prin măcinarea titanului poros obținut prin metoda Kroll.
- compactarea pulberii amestecate poate fi realizată la temperaturi scăzute datorită rezistenței la rupere scăzute a pulberii de titan pur.

Pulberea de titan a fost obținută prin metoda hidrurare-dehidrurare. Hidrurarea s-a realizat la temperatura de 500° C într-un cuptor vertical timp de 3 ore la o presiune de 10^{-5} Pa. După răcire până la temperatura camerei, hidrurile fragile au fost măcinate într-un container de niobiu fără atmosferă controlată. Dehidrurarea s-a realizat la temperatura de 500 °C în vid. Pulberea de niobiu se obține în mod similar numai că temperatura de dehidrurare este mai mare de 800° C. În tabelul 1.1 sunt prezentate principalele caracteristici ale pulberilor.

Tabelul 1.1 Caracteristicile pulberilor folosite la realizarea aliajului Ti-6%Al-7%Nb

Caracteristici	Ti	Nb	Al
Dimensiunea medie a particulelor (μm)	4	9	33
Morfologie	Unghiulară	Unghiulară	Sferică
Punct de topire ($^{\circ}\text{C}$)	1670	2468	660

După amestecare, pulberea a fost presată uniaxial la rece cu o presiune de 40 MPa în matrițe cilindrice de 20 mm. După aceasta, probele au fost capsulate în vid într-o matriță de cauciuc și presate izostatic la rece (CIP) la o presiune de 300 MPa timp de 30 s.

Presarea la cald uniaxială s-a realizat în vid la o presiune de 10^{-2} torr cu o presiune de compactare ce variază între 10-25 MPa. Temperatura de presare a fost între 1000-1500 °C. Încălzirea s-a făcut cu 10...30°C/min. După atingerea temperaturii de lucru probele au fost menținute timp de o oră după care răcirea s-a făcut în cuptor până la temperatura camerei.

Rezultate

Probele din aliajul Ti-6%Al-7%Nb obținute prin presare uniaxială la cald prezintă structură Widmanstätten, 2 faze de soluții solide α și β având porozitate scăzută și densitate ce variază între 93,5 și 99,8%. Cantitatea microstructurii Widmanstätten crește cu creșterea temperaturii și presiunii.

22 Metode de obținere a titanului și a aliajelor sale – 1

Valorile durității depind de temperatura de sinterizare variind între 370 și 400 HV pentru epruvetele realizate la 1500 °C. Aplicând o temperatură mai scăzută de sinterizare se obține o structură neomogenă, duritatea este mai mare.

Tabelul 1.2 arată scăderea durității funcție de creșterea temperaturii a pieselor presate la presiunea de 20 MPA încălzite cu 20°C/min și răcite în cuptor.

Tabelul 1.2 Duritatea funcție de temperatura de sinterizare

Temperatura (°C)	1100	1200	1300	1400	1500
Duritate (HV-0.2)	680-720	590-670	530-580	450-520	370-400

Se observă că microstructura Widmanstätten este distribuită uniform în probă Figura 1.7, zona albă este faza α , faza β are culoare mai închisă.



Figura 1.7 Microstructura probei presată la 1500° C cu o presiune de 20MPa și o viteză de încălzire de 20°C/min. Mărire 50x [77]

Probele presate la temperaturi mai mici, până la 1300° C nu prezintă microstructură Widmannstätten. În figura 1.8 se observă 2 faze ($\alpha+\beta$), zonele sunt împărțite omogen sub formă de insule (pete) încastate într-o matrice de titan îmbogățit. În această matrice de titan îmbogățit sunt dizolvate cantități scăzute de aluminiu și niobiu. Acest lucru indică faptul că nu a fost timp suficient pentru difuzie și formarea celor două faze în întreaga piesă.



Figura. 1.8 Microstructura probei presate la 1100° C cu o presiune de 20MPa și viteză de încălzire de 20° C/min. Mărire 250 x [77]

În timpul încălzirii aluminul se topește și pătrunde în pori. Aluminul topit este condus de forțele de capilaritate și tinde să umple spațiul dintre particule obținut în urma compactării (piesa crudă).

Una dintre problemele principale ce apar la realizarea aliajelor de titan prin metalurgia pulberii este controlul suprafețelor interstițiale. Oxidarea suprafeței împiedică sinterizarea aliajului datorită metalelor reactive: titan și aluminu. Oxigenul, azotul, hidrogenul și carbonul pot duce la apariția soluțiilor solide dure chiar și în cantități mici, scăzând astfel rezistența la oboseală și rezistența la rupere.

Analizele chimice făcute pe pulberea de titan folosită pentru obținerea probelor tabelul 1.3 arată un conținut scăzut de oxigen, carbon azot, având compoziția chimică apropiate de gradul I.

Tabelul 1.3 Analiza cantitativă a elementelor însoțitoare

Probă	O	C	N	H
Pulbere titan (HDH)	0,0034	0,07	0,002	0,00204
Ti-6%Al-7%Nb	0,046	0,09	0,005	0,00102

Concluzii

1 Presarea la cald uniaxială a aliajului Ti-6%Al-7%Nb conduce la obținerea de probe ce au porozitate scăzută și microstructură $\alpha+\beta$.

2. Producerea pulberii de titan prin procedeul hidrurare-dehidrurare este eficientă, oferă cost mai scăzut productivitate mare, proprietăți mecanice bune.

3. Microstructura Widmanstätten este obținută în toată piesa, cantitatea acesteia crește cu temperatura de încălzire pentru presare și scade cu timpul de încălzire.

4. Probele presate la 1500° C cu o presiune de 20 MPa și timp de încălzire de 20°C/min prezintă cele mai bune rezultate. Creșterea temperaturii sau a timpului de menținere conduce la creșterea grăunților [77].

1.2.3 Producerea unui nou aliaj de titan pentru implante prin metalurgia pulberilor

Aliajele de titan β sunt cele mai bune aliaje pentru aplicații medicale. Aceste aliaje au proprietăți mecanice bune, rezistență la oboseală și rezistență la coroziune foarte bune. Aliajele de titan β au cel mai scăzut modul de elasticitate, caracteristică ce este corespunzătoare implantelor ortopedice. Un aliaj de titan β dezvoltat recent pentru aceste aplicații este Ti-35Nb-7Zr-5Ta. Metoda de realizare a acestui aliaj este metalurgia pulberii aceasta fiind singura metodă prin care se pot obține piese cu structură poroasă (până la 50% porozitate), această caracteristică este foarte importantă deoarece îmbunătățește procesul de osteointegrare. Probele din Ti-35Nb-7Zr-5Ta au fost realizate prin metalurgia pulberii prin amestecarea pulberii componentelor urmată de presare izostatică la rece și sinterizare la temperaturi între 900 și 1700 °C în vid.

Aliajele pe bază de titan s-au dovedit potrivite ca materiale pentru implante ortopedice. Osul reprezintă principalul element de susținere în corpul uman. Defectele osului sau loviturile sunt refăcute prin formarea unui nou țesut osos ce are o structură similară cu cea a osului vechi [69].

Implantele metalice lucrează sub acțiunea unor sarcini complexe, într-un mediu salin, de aceea este necesar ca acestea să aibă o bună rezistență la coroziune. Coroziunea implantului poate duce la eliberarea de particule sau de ioni în corpul uman și se ajunge la reacții adverse.

Aliajul de titan pentru aplicații ortopedice trebuie să posede câteva proprietăți: rezistență la coroziune, rezistență mecanică, biocompatibilitate, modul de elasticitate scăzut, bună osteointegrare.

Aliajul Ti-35Nb-7Zr-5Ta are modulul de elasticitate asemănător cu cel al osului uman (55 GPa), acest aliaj nu conține elemente care ar putea produce efecte adverse pe termen scurt sau lung, fiind considerat unul dintre cele mai bune aliaje de titan pentru implante medicale [31,47].

Aliajul Ti-35Nb-7Zr-5Ta a fost realizat prin metalurgia pulberilor, o metodă favorabilă pentru producerea titanului poros, pentru acoperiri ce au proprietăți mecanice bune și o adeziune puternică cu substratul [49].

Producerea aliajului Ti-35Nb-7Zr-5Ta

Probele din acest aliaj au fost produse prin amestecarea pulberilor metalice urmat de o presare izostatică la rece și o sinterizare obținându-se un produs dens. Toate pulberile au fost obținute prin metoda hidrurării. În cazul titanului pulberea a fost produsă prin hidrurare în jurul temperaturii de 500 °C într-un cuptor cu vid. După atingerea temperaturii titanul a fost menținut 3 ore într-o atmosferă de hidrogen. După răcirea până la temperatura camerei s-au obținut hidruri fragile care au fost măcinate într-un cuptor fără atmosferă controlată. Niobiu, zirconiu, și tantalul au fost obținute asemănător doar ca temperatura de încălzire este de 800 °C În tabelul 1.4 sunt prezentate caracteristicile pulberilor.

Tabelul 1.4 Caracteristicile pulberilor folosite la realizarea aliajului

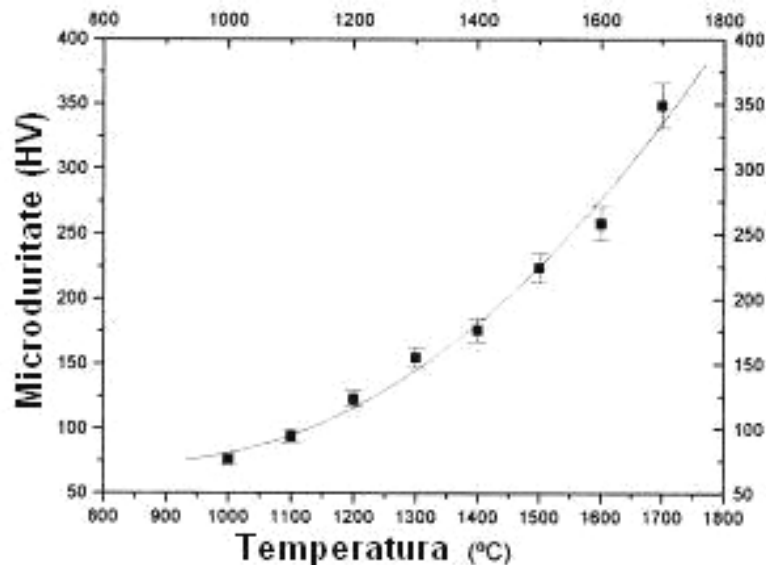
Caracteristica	Ti	Nb	Zr	Ta
Dimensiunea particulei (μm)	31,33	13,80	2,57	100,57
Formă	Unghiulară	Unghiulară	Unghiulară	Unghiulară
Punct de topire ($^{\circ}\text{C}$)	1670	2468	1850	2995

Pulberea aliajului a fost amestecată timp de 15 minute într-un amestecător conic. După amestecare, pulberea a fost presată la rece uniaxial la o presiune de 60 MPa. După aceea probele au fost capsulate într-o matriță flexibilă în vid și s-a aplicat o presare izostatică la rece la o presiune de 300 MPa timp de 30 s.

Sinterizarea s-a realizat într-un creuzet de niobiu în vid înaintat (10^{-7} torr). Temperatura de sinterizare este $900-1700^{\circ}\text{C}$ și viteza de încălzire este de $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Timpul de menținere este o oră, răcirea făcându-se odată cu cuptorul.

Densitatea probelor variază între 91 și 94% obținându-se structură omogenă. Densitatea teoretică a aliajului Ti-35Nb-7Zr-5Ta este $5,72/\text{cm}^3$. Valorile durtății variază în funcție de temperatura de sinterizare având valori între 70...350 HV.

În figura 1.9 se prezintă valorile microdurtăților funcție de temperatura de sinterizare.

**Figura 1.9** Valorile microdurtății în funcție de temperatura de sinterizare [72]

În figura 1.10 este prezentată densitatea funcție de temperatura de sinterizare.

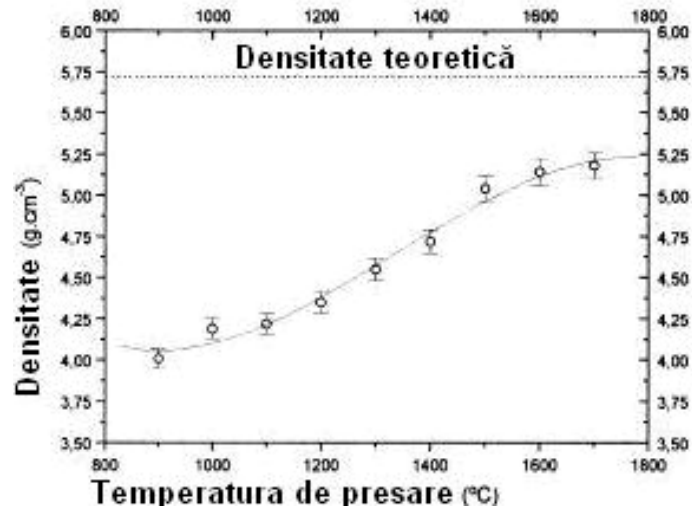


Figura 1.10 Densitatea funcție de temperatura de sinterizare a aliajului Ti-35Nb-7Zr-5Ta [72]

La 900° C Figura 1.11 începe formarea structurii bifazice Widmanstätten, în principal datorită particulelor de niobiu care se comportă ca un agent de germinare a fazei β .

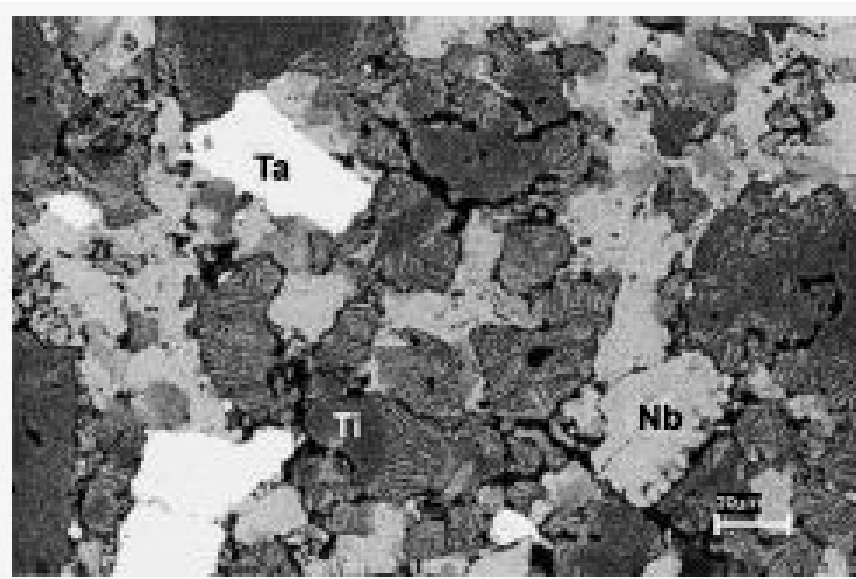


Figura 1.11 Aliajul Ti-35Nb-7Zr-5Ta sinterizat la 900 °C [72]

Între 1000 și 1100° C (Figura 1.12 și Figura 1.13) se observă formarea structurii $\alpha+\beta$ și începe să apară zone cu fază β omogene. Zonele au dizolvat o cantitate mare de niobiu.

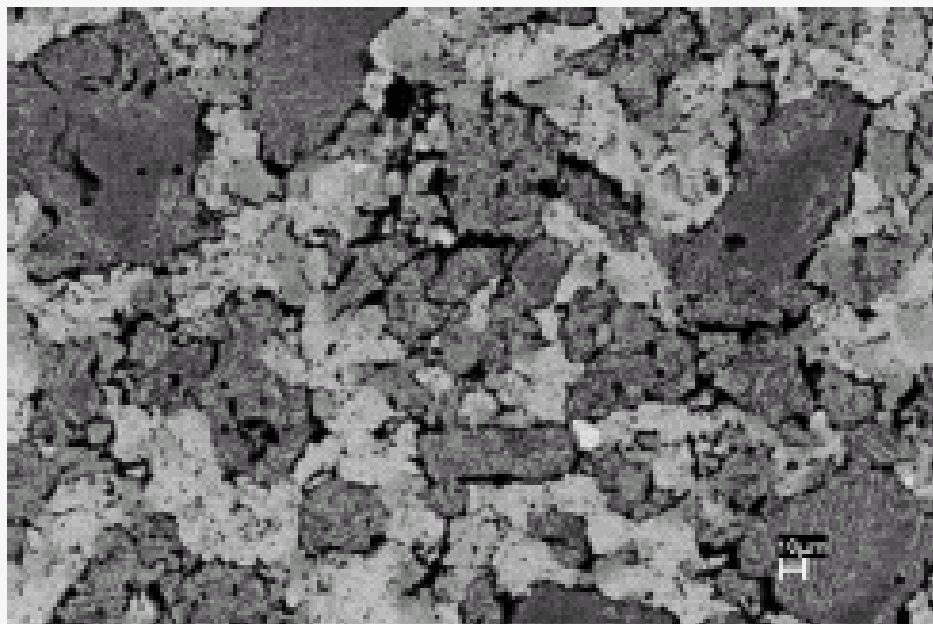


Figura 1.12 Aliajul Ti-35Nb-7Zr-5Ta sinterizat la 1000 °C [72]

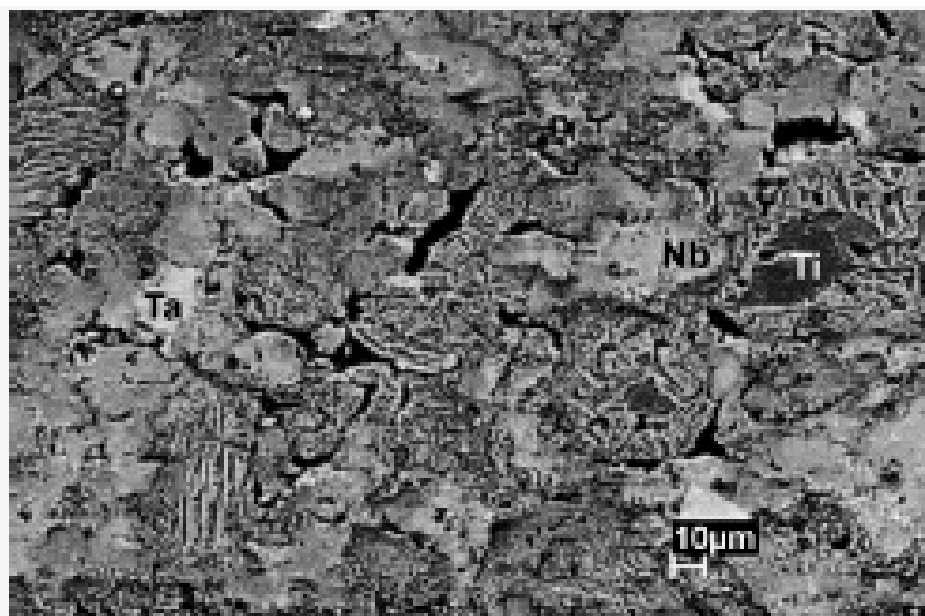


Figura 1.13 Aliajul Ti-35Nb-7Zr-5Ta sinterizat la 1100 °C [72]

La 1300° C (Figura 1.14) are loc începerea descompunerii particulelor de tantal. Forma unghiulară a particulelor de tantal devine rotundă și dimensiunea acestora scade pe parcursul apariției de zone β granița particulelor de titan și tantal

devine difuză la această temperatură. În zonele unde are loc descompunerea elementelor stabilizante β (Nb și Ta) apare o structură Widmanstätten.

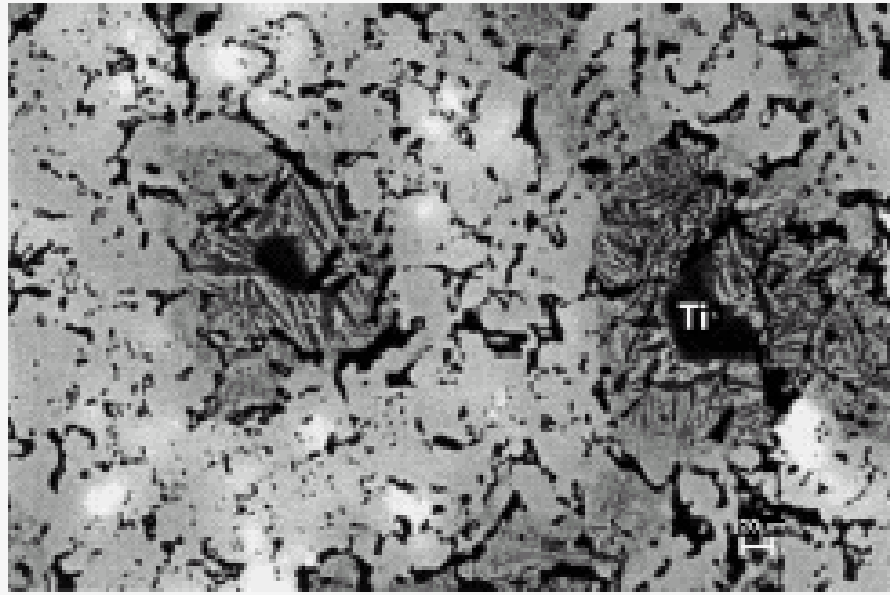


Figura 1.14 Aliajul Ti-35Nb-7Zr-5Ta sinterizat la 1300 °C [72]

În Figura 1.15 se observă sfârșitul descompunerii niobiului și tantalului, apar zone bogate în titan omogene.

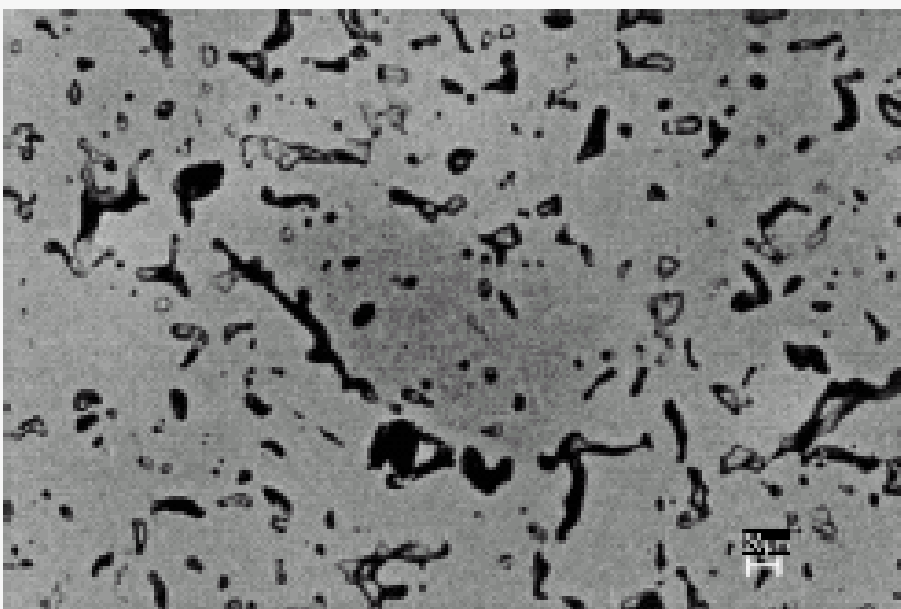


Figura. 1.15 Aliajul Ti-35Nb-7Zr-5Ta sinterizat la 1500 °C [72]

Figura 1.16 prezintă rezultatele obținute care sunt mai bune decât structurile probelor comerciale.

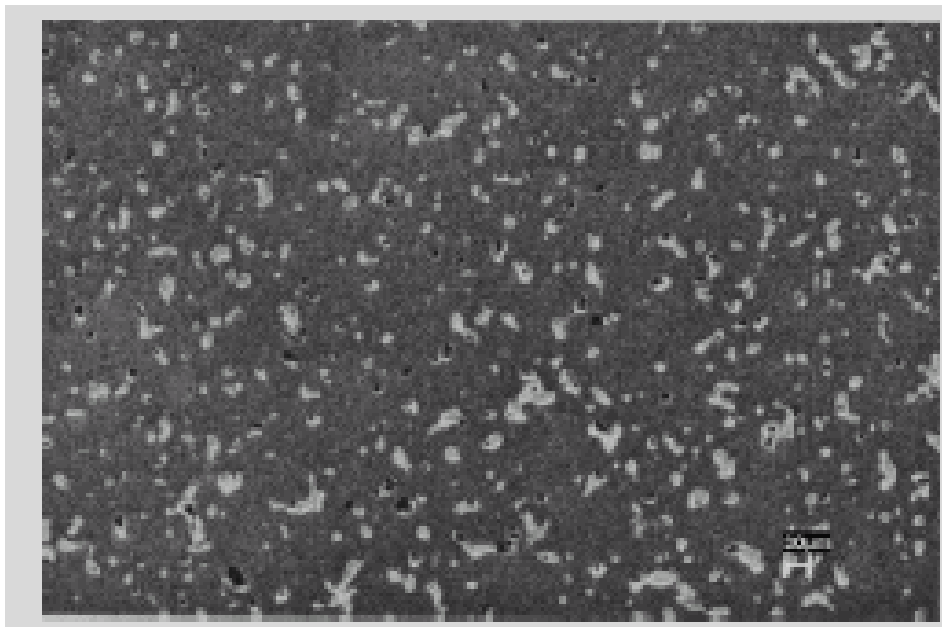


Figura 1.16 Aliajul Ti-35Nb-7Zr-5Ta sinterizat la 1700 °C [72]

Concluzii

1. Procedul de amestec al pulberilor s-a demonstrat a fi eficient pentru producerea aliajului. Aliajul are o densificare bună și o structură corespunzătoare.
2. Rezultatele arată că microstructura omogenă de soluție solidă β este obținută în întreaga piesă crescând cu creșterea temperaturii de sinterizare. Odată cu începerea dizolvării elementelor stabilizante ale fazei β la temperaturi mici de sinterizare are loc formarea unei soluții solide α și β cu structură Widmannstätten. Cu creșterea dizolvării niobiului și tantalului în matricea de titan la temperaturi înalte apare faza β .
3. Datorită dizolvării complete a elementelor în matricea de titan (în jurul temperaturii de 1500° C) se obține o microstructură corespunzătoare și bune proprietăți mecanice.
4. Valorile durtății obținute pe probele realizate au aceleași valori ca cele obținute prin tehnici convenționale (350 HV).
5. Zonele cu un conținut mare de titan (acumulare de particule de titan) rezultă datorită unui proces de transport de masă ce apare în timpul sinterizării și aceste zone sunt responsabile de porozitatea finală. Porozitatea este dorită deoarece se asigură o mai bună osteointegrare [8].

1.3 Tehnologii alternative în prelucrarea titanului și a aliajelor sale

Unele firme au încercat să evite problemele tehnice ale topirii/turnării titanului prin punerea la punct a unor tehnologii de prelucrare prin electroeroziune, iar altele prin abordarea unor sisteme computerizate de prelucrare tridimensională (tehnicele CAD/CAM). Costurile unor astfel de instalații s-au dovedit însă foarte ridicate, iar tehnologiile relativ complicate și nu întotdeauna suficient de fidele morfologic, nu au favorizat răspândirea acestora [27].

1.3.1 Sistemele CAD-CAM în prelucrarea titanului

Tehnicele CAD/CAM s-au limitat inițial la piese de dimensiuni reduse [27,1] mai nou însă se realizează subansamble care se solidarizează prin diferite tehnici (sudură, lipire).

Procedeele de prelucrare mecanică asistată de calculator prezintă un mare interes în tehnologia titanului datorită menținerii omogenității structurale și calităților mecanice inițiale ale materiei prime.

Aceste metode recunosc mai multe etape tehnologice, după cum urmează:

- achiziția datelor, de la nivelul modelului sau direct din cavitatea bucală a pacientului, prin tehnici mecanice sau optice;
- prelucrarea datelor;
- realizarea piesei de morfologie dorită, prin frezare sau prin electroeroziune;

În cazul titanului a treia etapă se poate realiza atât prin frezare, cât și prin electroeroziune [26, 65].

Unul dintre aceste sisteme este și Alldent, care funcționează după următorul principiu – relieful câmpului protetic este codificat cu ajutorul unui dispozitiv de palpare mecanică. Ulterior, cu ajutorul unui program de calculator se realizează designul piesei protetice, care este transmis dispozitivului de prelucrare mecanică asistată de calculator (cu comandă numerică), care utilizează în acest sens blocuri prefabricate de dimensiuni corespunzătoare. Totul durează maxim 2 ore.

1.3.2 Prelucrarea titanului prin deformare

Prelucrarea titanului prin deformare speculează o altă proprietate avantajoasă a materialului, și anume plasticitatea deosebită. Grație structurii sale cu cristalite fine, titanul pur și unele aliaje cum ar fi $TiAl_6V_4$ se pot prelucra prin deformare la temperaturi care depășesc jumătatea valorii temperaturii de fuziune.

Sistemul Sankin (Japonia) utilizează deja acest procedeu la realizarea bazelor protezelor totale superioare. Tehnologia presupune folosirea unei plăci de $TiAl_6V_4$ cu grosimea de 0,55 – 0,57 mm care este așezată pe un model din materiale speciale, în vederea creșterii rezistenței mecanice. Ansamblul este plasat într-o incintă care se videază inițial iar ulterior se umple cu Ar. Temperatura este ridicată progresiv la 950°C, iar presiunea la 8kg/cm². Viteza de deformare inițială este de 5x10⁻³ mm/s. În decurs de o oră, placa atinge un nivel de plasticitate, care permite adaptarea la suprafața modelului, rezultatele obținute prezentând o acuratețe superioară celei obținute cu aliajele Co-Cr turnate. Grosimea plăcii este suficientă

pentru a evita distorsiunile eventuale în condițiile polimerizării rășinii acrilice care va suporta dinții artificiali.

O metodă originală de prelucrare prin deformare electromagnetică la rece, utilizată mai ales în tehnologia aerospațială, a fost testată de curând și în stomatologie, în vederea realizării plăcilor palatinale ale protezelor totale. Procedul constă în poziționarea unei plăci din titan nealiat cu grosime de 0,3 mm pe un model duplicat din rășini epoxidice. Acest ansamblu este inserat într-o incintă închisă, în dreptul unei bobine. Trecerea pentru scurt timp prin bobină a unui curent electric cu o frecvență de 50 kHz, furnizat de un generator cu o putere de minim 10 kJ, determină apariția unei presiuni magnetice care apasă și adaptează placa din titan la nivelul duplicat.

O tehnologie asemănătoare a fost dezvoltată în Japonia, prin înlocuirea bobinei cu electrozi, între care se produc descărcări electrice. Electrozii și piesa supusă deformării sunt cufundați într-un fluid cu proprietăți conductoare, iar la momentul descărcărilor electrice, eliberarea crescută de energie într-un timp foarte scurt (100 – 300 μ s), determină apariția unei presiuni considerabile (100 – 1000 MPa) în plasma de descărcare. O mare parte a acestei energii eliberate este transmisă sub formă mecanică (presiune hidraulică impulsivă) la nivelul plăcii din titan, care este adaptată la suprafața modelului [7].

1.3.3 Prelucrarea titanului prin electroeroziune

Principiul de funcționare al acestui procedeu constă în crearea, într-un mediu lichid favorabil, a unei serii continue de descărcări electrice prin scânteii între un electrod de o formă specifică și blocul care urmează a fi prelucrat [64]. Prefabricatele utilizate reprezintă blocuri din titan forjate (cu structură și proprietăți mecanice superioare). Practic, forma electrodului de atac determină forma finală a obiectului. Electrozii de formă particulară sunt obținuți fie prin prelucrare mecanică, fie prin galvanoplastie [34]. Această metodă recunoaște două variante principale prelucrarea prin penetrare (în cadrul căreia se folosesc electrozi de atac de forme specifice (Figura 1.17) și prelucrarea prin decupare cu ajutorul unui fir prin deplasarea firului-electrod. Procedul electroeroziunii prin penetrare a fost comercializat de Krupp încă din 1989, fără însă a cunoaște un real succes, mai ales datorită greutății echipamentelor necesare. În paralel, s-au dezvoltat două procedee de prelucrare prin electroeroziune a intradosului coroanelor cu ajutorul electrozilor din grafit obținuți prin prelucrări mecanice, în Scandinavia (sistemul Procera – Nobelpharma) și în Japonia. Cele două metode presupun măsurarea formei ce trebuie obținută la nivelul modelului prin palpate mecanică (metoda scandinavă) sau prin laser (metoda japoneză). Această formă este reprodusă negativ la nivelul electrozilor de lucru din grafit prin prelucrarea mecanică cu comandă numerică (CAD-CAM), fie de asemenea prin electroeroziune.

Sistemul de decupare cu fir prin electroeroziune a fost preconizat mai ales pentru prelucrarea atașelor ortodontice și a unor sisteme speciale, permițând obținerea de piese de mare complexitate. Combinarea celor două variante ale tehnicii electroeroziunii permite obținerea de configurații ce pot satisface cele mai pretențioase cerințe clinice, la o calitate deosebită a materialului [7].

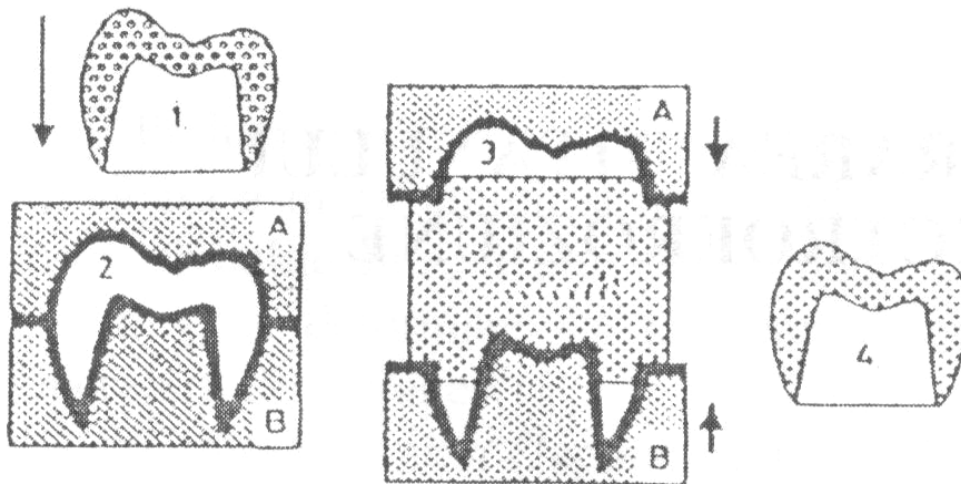


Figura 1.17 Procedul de prelucrare a materialelor prin electroeroziune–metoda penetrării [7]

1.3.4. Solidarizarea subansamblelor protetice din titan

Sudura de subansamble protetice intră în discuție mai ales în cazul obținerii acestora prin tehnologii combinate de electroeroziune, respectiv CAD/CAM [20,46] dar și în cazul unor componente turnate.

Solidarizarea pieselor protetice din titan prin sudură este o alternativă avantajoasă, datorită conductivității termice reduse a titanului (de cca 13 ori mai redusă decât a aurului), care asigură păstrarea eficientă a energiei termice în locul destinat sudurii. În aceste condiții, deși căldura specifică a titanului (0,523 J/K) este de circa patru ori mai ridicată decât a aurului, de aproape două ori mai mare decât a paladiului și cu aproximativ 25% mai sporită decât a cobaltului, solidarizarea prin sudură a pieselor din titan este de circa zece ori mai avantajoasă decât în cazul piese corespunzătoare din aur, respectiv de trei ori mai profitabilă decât în cazul folosirii aliajelor Co-Cr.

Tehnicile convenționale de sudură utilizate în specialitate nu se pot aplica și în cazul titanului, datorită stratului de oxid de titan care acoperă suprafața acestui material și a reactivității chimice crescute [29, 58, 75]. În aceste condiții sudura titanului se poate realiza prin intermediul laserului sau cu ajutorul plasmă [61]. În ambele cazuri, mediile de lucru vor fi protejate.

1.3.4.1. Sudarea cu laser

Dintre cele două metode, sudarea cu laser pare a fi cea mai potrivită deoarece se caracterizează prin mai multă acuratețe și o afinitate mai redusă a joncțiunii, comparativ cu metoda sudării cu plasmă.

Culoarea gri a titanului favorizează absorbția de energie luminoasă, care în opoziție cu culorile mai deschise ale altor aliaje dentare, le conferă acestora un comportament mai reflectorizant [80]. Datorită conductivității termice foarte reduse

a titanului este posibilă solidarizarea prin sudură cu laser a două elemente metalo-ceramice adiacente, fără afectarea placajului ceramic.

Nu se cunosc cu exactitate factorii care influențează proprietățile mecanice ale joncțiunilor sudate din titan, unii autori atribuind o atenție primordială porozității care apare la acest nivel [6]; alții considerând de o importanță majoră modificările structurale și de compoziție [19], întrucât proprietățile mecanice ale titanului sunt influențate major de impurificarea cu elemente ca O, N, C [50].

Puterea utilizată în sudura titanului cu laser poate fi controlată și determinată prin intermediul a doi parametri: tensiune și durata impulsurilor. Tensiunea controlează energia de sudare, o ridicare a voltajului determinând creșterea pătrunderii sudurii. Durata impulsurilor determină diametrul fascicului incident, în raport direct proporțional.

Sudurile experimentale au arătat că în influențarea rezistenței la tracțiune rolul principal revine valorilor tensiunii (voltajului), în timp ce durata impulsurilor nu reprezintă un factor semnificativ în această privință. Trebuie reamintit că în condițiile utilizării parametrilor optimi de lucru, proprietățile mecanice ale îmbinărilor sudate cu laser sunt comparabile cu proprietățile originale ale materialului.

Sudarea cu laser presupune utilizarea unor instalații special destinate acestui scop, cu puteri de 20 – 50 W, prevăzute cu incinte de lucru izolate corespunzător, operațiunile executându-se în medii protejate de Ar și sub control vizual de mare precizie, grație stereomicroscopelor cu care aceste aparate sunt dotate.

Sudarea cu laser poate fi utilizată și la solidarizarea titanului la aliaje de Au. În aceste condiții, în momentul sudurii, topirea locală antrenează amestecarea celor două materiale la acest nivel. O astfel de îmbinare între două materiale diferite pune însă probleme fizico-mecanice și metalurgice în a căror minimizare designul joncțiunilor joacă un rol important. Aceste aspecte sunt încă insuficient documentate, necesitând cercetări ulterioare.

Practica de solidarizare provizorie cu cianoacrilati a subansamblelor ce urmează a fi sudate sau lipite cu loturi este contraindicată în cazul titanului, întrucât în ciuda asigurării unui flux corespunzător de gaz protector în timpul lucrului, joncțiunea va fi contaminată cu C și O.

Instalațiile destinate sudării cu laser mai pot fi utilizate cu succes și la executarea de reparații la nivelul infrastructurilor din titan turnate ca și la echilibrarea tensiunilor din interiorul pieselor turnate dintr-o bucată.

Deși fascinante, tehnologiile de sudare cu laser aplicate în domeniul stomatologic, prezintă încă unele neajunsuri, legate de posibilitatea apariției de deformări, distorsiuni, microfisuri, posibil datorate relativei violențe a procedurii și a dificultății în stabilirea parametrilor optimi de lucru. Nu în ultimul rând, prețul de cost al instalațiilor limitează de multe ori extinderea pe scară largă a acestor tehnologii.

1.3.4.2. Sudarea cu arc electric în plasmă

Sudarea cu plasmă prin tehnologia WIG presupune introducerea între electrodul refractar de wolfram și piesele destinate solidarizării a unui arc electric. Mediul de lucru va fi protejat, cel mai frecvent cu argon în cazul sistemelor deschise și heliu în cazul incintelor închise [10].

Deși literatura furnizează date importante în ceea ce privește dimensiunea optimă a spațiului preexistent între subansamble înainte de sudură pentru o mare

parte dintre aliajele nobile [78] și nenobile [3] o serie de studii referitoare la sudura titanului și a aliajelor sale [13, 43] nu au cuantificat această valoare, deși importanța ei a fost sugerată.

Incorporarea de oxigen constatată în sudură este consecința captării acestuia de către sârma de sudură din piesele supuse sudării și din conținutul de oxigen rezidual din atmosfera de argon. Așa cum s-a mai arătat, incorporarea de oxigen determină alterarea proprietăților titanului în sensul creșterii rezistenței la tracțiune și reducerii alungirii la rupere [5, 54].

De-a lungul încălzirii titanului apar modificări în compoziția și dimensiunile cristalelor. Modificările structurale la nivelul zonei sudate, cu creșterea dimensiunii cristalitelor, contraindică utilizarea acestei tehnologii la sudarea pieselor din titan de dimensiuni reduse.

În legătură cu dimensiunea spațiului inițial dintre subansamblele destinate sudării, s-a constatat că în cazul sudării aliajelor nobile în aplicații protetice, lărgirea acestui spațiu a determinat creșterea rezistenței piesei finite, acest rezultat fiind atribuit unei curgeri mai bune a aliajelor la nivelul spațiului de sudură. Cercetările similare asupra aliajelor de $TiAl_6V_4$ nu au putut stabili corelații relevante în acest sens. Totuși, nu trebuie omis că lărgirea spațiului de sudură poate determina distorsiuni mai importante ca urmare a contracției la răcire a sudurii. Oricum din rațiuni de prudență, porțiunile subansamblelor protetice care necesită o adaptare imediată și precisă nu vor fi plasate în vecinătatea viitoarelor arii de sudură.

Sudarea cu arc electric a titanului și aliajelor sale în atmosferă controlată de argon reprezintă o tehnologie eficientă în construcția pieselor protetice. Sunt însă necesare cercetări suplimentare în ceea ce privește rezistența la oboseală, tratamentele termice, acuratețea adaptării, caracteristicile metalurgice ale joncțiunilor sudate, în vederea stabilirii parametrilor de lucru optimi, care să asigure rezultate constante și reproductibile [73].

1.4 Orientarea cercetărilor în perspectivă

1.4.1 Acoperirea cu hidroxiapatită a straturilor de suprafață prin tehnica pulverizării în plasmă

În ultimii ani s-a acordat o atenție crescândă acoperii implantelor cu hidroxiapatită, considerându-se că osteointegrarea s-ar produce mai rapid, realizându-se o legătură directă os-implant.

Acoperirea implantelor din titan cu hidroxiapatită are rolul de a asocia proprietățile biomecanice optime ale titanului cu biocompatibilitatea hidroxiapatitei, în vederea inducerii unei osteogeneze de contact la nivelul zonei de interfață

Exista două tehnologii complet diferite de acoperire a implantelor din titan cu hidroxiapatita și anume: acoperirea prin pulverizare de particule ceramice pe suprafața titanului și sinterizarea directă a ceramicii pe suprafața de titan. În cursul procedurilor de acoperire, datorită temperaturii crescute, apar și produși de degradare a ceramicii, astfel că la suprafață vom avea, pe lângă particule de hidroxiapatită, fosfat de tricalciu, fosfat tetracalcic, precum și oxid de calciu. Până la ora actuală, nu există o tehnologie de acoperire care să permită obținerea unui strat pur de ceramică. Se presupune că efectul unei suprafețe rugoase se manifestă prin aceea că fibrele înconjoară picurile și adânciturile suprafeței rugoase creându-se o legătură mai puternică.

Stratul superficial de ceramică induce în faza vindecării oaselor o legătură mecanică între patul osos și implant, superioară față de stratul superficial de pulbere de titan. Astfel, contactul osos direct este superior în cazul hidroxiapatitei față de cazul implantelor cu strat superficial din pulbere de titan. De asemenea, osteogeneza la interfață este superioară în cazul implantelor cu strat superficial din hidroxiapatită față de implantele din titan cu suprafața sablată.

Cercetările efectuate vor viza aplicarea hidroxiapatitei pe suprafața implantelor prin intermediul pulverizării cu plasmă și definirea proprietăților stratului depus pe suprafață.

1.4.2 Procesarea unui biocompozit din Ti și HA prin metalurgia pulberilor

Hidroxiapatita este considerată unul dintre cele mai bune materiale bioactive folosite în aplicații medicale, dar are proprietăți mecanice scăzute în comparație cu osul uman, de aceea utilizarea este limitată mai ales ca implant ce este supus la sarcini mari.

Proprietățile mecanice ale materialelor metalice folosite la implante în special titanul și aliajele sale pot să suporte sarcini mari dar biocompatibilitatea este mai scăzută decât biocompatibilitatea ceramicilor din fosfat de calciu. Pe lângă aceasta, implantele pot să se separe de țesutul înconjurător datorită legăturii slabe create între implantul mecanic și țesut. O bună combinație între bioactivitatea hidroxiapatitei și proprietățile mecanice a metalelor se apropie de realizarea biomaterialului perfect pentru aplicații ce sunt supuse la sarcini.

1.4.3 Tehnica acoperirii cu hidroxiapatită folosind fasciculul laser

Un alt procedeu modern de acoperire a substratului din Ti și aliaje cu bază de Ti are la bază energia fasciculului laser.

Lucrarea de doctorat își propune să determine pe cale experimentală parametrii optimi ai unui asemenea proces de depunere a straturilor de hidroxiapatită și să caracterizeze morfologia stratului, transformările apărute în substrat și reacțiile de interfață care se inițiază între cele două componente ale sistemului.

2. CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND PROCESUL DE PULVERIZARE TERMICĂ

2.1. Matricea de cerințe impuse materialelor selectate pentru proteze umane

O multitudine de cerințe sunt impuse materialelor biocompatibile folosite la fabricarea implanturilor, utilizate la rândul lor pentru a ajuta sau înlocui funcțiile țesuturilor sau a organelor umane.

Aceste cerințe depind de: scopul implantului, compoziția și proprietățile acestuia, aspecte economice.

Proprietățile de suprafață ale materialului joacă un rol deosebit de important: reacțiile biologice ale organismului cu materialele străine au loc la suprafață cel puțin în perioada imediat următoare implantării și sunt responsabilii principali în decizia organismului de a accepta sau respinge implantul. Implanturile pot fi confecționate dintr-un singur material dar foarte adesea dispozitivele sunt combinații cu aceste materiale.

Materialele biocompatibile trebuie să îndeplinească o serie de cerințe:

- să nu transmită toxine, cum ar fi Co-Cr, care pot duce la apariția cancerului;
- riscul posibilității asocierii cu coroziunea a aliajelor de implant în interiorul organismului să fie redus;
- duritate bună, rezistență la coroziune (materiale pentru bisturie, articulații sferice și valve);
- stabilitate termică, rezistență la temperaturi ridicate, performanțe bune, comportare bună la sudare, prelucrare ușoară;
- conținut scăzut de impurități, rezistență la oboseală;
- proprietăți mecanice bune, superioare, ușor de modelat;
- gust neutru pentru aliajele folosite în domeniul ingineriei dentare;
- rezistență la rupere;
- caracter nealergic și netoxic;
- greutate redusă;
- să formeze un strat aderent și pasiv la suprafață, care se caracterizează prin proprietăți bune la coroziune;
- rezistență la rupere și la tracțiune când necesită durată lungă de viață;
- inerte în fluidele din organism (ex. ceramica);
- rezistență mare la compresiune;
- stabilitate a dimensiunilor;
- să corespundă estetic pentru o serie de aplicații (ex. ceramica în materiale dentare);
- ușor de fabricat atât la dimensiuni reduse cât și la dimensiuni mari;
- coeficient de frecare redus;
- biocompatibilitate ridicată – formează legături directe cu țesutul, acționează ca un ghid al scheletului în creșterea oaselor (hidroxiapatita);

2.1.1 Oțeluri inoxidabile austenitice

Oțelurile inoxidabile austenitice se caracterizează prin conținut scăzut în carbon ($C < 0,1\%$) și un conținut de 12...25% Cr și 8...30% Ni, având o stabilitate a austenitei până la temperaturi foarte scăzute.

Oțelurile inoxidabile austenitice reprezintă o poziție de vârf a gamei de oțeluri inoxidabile atât din punct de vedere al performanțelor cât și a prețului de cost ridicat. Sunt materiale care prezintă caracteristici mecanice deosebite: rezistență bună la coroziune, se prelucrează ușor prin deformare plastică și au o bună comportare la sudare. Oțelurile inoxidabile austenitice rezistă bine la diverși agenți corozivi. Utilizarea lor este adeseori limitată de slaba rezistență la coroziune sub tensiune, mai ales în medii formate din soluții de cloruri și la temperaturi ridicate.

În domeniul oțelurilor inoxidabile austenitice s-au întreprins numeroase cercetări și se cunoaște cu destulă exactitate influența compoziției chimice asupra caracteristicilor mecanice, asupra rezistenței la coroziune și asupra reducerii prețului de cost.

Oțelurile inoxidabile austenitice în special 316 și 316L sunt de obicei cele mai folosite pentru fabricarea implanturilor. Oțelul inoxidabil cu conținut scăzut de impurități este potrivit pentru fabricarea implanturilor.

Singura diferență între compoziția oțelurilor inoxidabile 316 și 316L este conținutul de carbon. O mare parte a proprietăților se obțin prin tratament termic sau în urma prelucrării prin deformare la rece (pentru o rezistență și duritate mare). Chiar și oțelul inoxidabil 316L poate coroda în interiorul corpului uman în anumite condiții de tensiuni mari și regim cu conținut de oxigen scăzut. De aceea oțelul inoxidabil se folosește doar pentru implanturi temporare ca plăci, șuruburi.

2.1.2 Aliajele Co-Cr

Se utilizează în stare turnată sau deformată plastic. Existența unui strat stabil de pasivizare de Cr_2O_3 le conferă o rezistență deosebită la coroziune, și au o rezistență la uzură foarte ridicată.

Cromul și molibdenul sunt cele mai importante elemente pentru rezistența la coroziune. Pentru ca un aliaj Co-Cr să aibă o rezistență la coroziune ridicată și să fie biocompatibil conținutul cromului trebuie să fie mai mare de 20%. Un conținut de carbon mai mic de 0,02% asigură că nu se formează precipitări de carburi ce pot conduce la fragilizare, crescând riscul ruperii.

Vitallium este un aliaj Co-Cr ce nu conține nichel și beriliu, are o structură fină și uniformă oferind aliajului rezistență și o bună ductilitate. Vitallium este folosit la implanturi ortopedice unde durabilitatea și biocompatibilitatea sunt foarte importante. Datorită proprietăților sale excelente se pot realiza implanturi dentare de dimensiuni mici fără să se piardă rigiditatea.

Aliajul este rezistent la fluidele corpului cu care intră în contact păstrându-și luciul, nu determină apariția gustului metalic ce apare la alte aliaje metalice, dantura având un aspect corespunzător.

Vitallium este folosit la realizarea și a altor implanturi umane: la articulații de șold, a cotului, genunchilor.

2.1.3 Materiale polimerice

Polimerii pot fi:

1. Organici sunt pe bază de carbon. Ei pot fi:
 - biologici: proteine, polizaharide, poliaminoacizi;
 - sintetici: polietilena, policarbonatul, polistirenul.
2. Anorganici – sunt pe bază de alte elemente anorganice cum sunt: fosforul sau siliconul.

Proprietățile polimerilor anorganici sunt:

- nu sunt inflamabili;
- au stabilitate termică;
- sunt rezistenți la solvenți;
- au stabilitate la radiațiile gama;

Proprietățile mecanice ale polimerilor sunt sensibile la schimbarea temperaturii mediului.

Polimerii posedă o bandă largă de comportamente mecanice și pot fi: fragili, ductili sau combinații ale acestora. Spectrul folosirii materialelor plastice este vast și merge de la endoproteze (polietilenă) sau un component al feței (silicon) până la umplerea golurilor (poliamidă, poliuretan). Aceste implanturi sunt aproape întotdeauna în contact cu sângele și trebuie să îndeplinească câteva condiții:

- stabilitate mecanică și termică;
- absența monomerilor liberi toxici;
- absența impurităților

2.1.4 Titanul și aliajele sale

Datorită excelenței sale biocompatibilități și a altor proprietăți favorabile, titanul nu mai poate lipsi din medicină dentară modernă. Utilizările lui în acest domeniu sunt într-o continuă dezvoltare. Titanul se utilizează în cantități impresionante sub formă de elemente prefabricate cum sunt implantele endosoase și șuruburi parapulpare. Se pot realiza elemente de formă particulare: coroane, punți, proteze, realizarea de proteze totale pentru maxilarul superior, la articulații, diverse elemente de fixare, etc.

Utilizarea titanului ca biomaterial:

- titanul are o excelență rezistență la coroziune, superioară oricăror altor aliaje;
- are o biocompatibilitate absolută;
- caracter absolut nealergic și netoxic;
- greutate redusă;
- conductibilitate termică similară smalțului natural de 13 ori mai mică decât a aurului și de 3 ori mai mică decât a Co – Cr;
- gust neutru (nu determină "gust metalic");
- neutralitate galvanică în cavitatea bucală;
- transparentă la radiațiile X.

2.1.5 Materiale ceramice

Ceramica este un compus anorganic care conține elemente metalice și nemetalice legate prin legături ionice sau covalente.

Avantajele folosirii materialelor ceramice:

- sunt inerte în fluidele din organism;
- au rezistență mare la compresiune;
- densitate mai redusă decât cea a majorității metalelor;
- se pot folosi la temperaturi ridicate;
- stabilitate a dimensiunilor;
- au duritate extrem de ridicată și rezistență la uzură;
- au conductivitate termică redusă;
- pot fi transparente sau translucide și corespund din acest punct de vedere estetic pentru o serie de aplicații (materiale dentare);
- în general nu sunt toxice;
- sunt ușor de fabricat atât la dimensiuni reduse cât și la dimensiuni mari;

Dezavantajele materialelor ceramice:

- nu pot fi prelucrate prin deformare plastică la rece;
- au rezistență la tracțiune slabă chiar dacă nu au defecte (fisuri, crăpături);
- sunt fragile mai ales la solicitări de întindere și forfecare ;
- au rezistență redusă la oboseală;
- prelucrarea prin așchiere necesită scule speciale;
- conductivitatea termică redusă le face sensibile la șocuri termice;

Hidroxiapatita este cel mai important constituent al oaselor și dinților. Hidroxiapatita sintetică cristalină cu cristale nanometrice a fost recunoscută ca unul dintre cele mai importante materiale de înlocuire a oaselor în ortopedie și stomatologie. Aceste utilizări se datorează proprietăților chimice și biologice foarte bune care o biocompatibilitate ridicată – formează legături directe cu țesuturi, acționează ca un ghid și schelet în creșterea oaselor [7].

În ultimii 15 ani s-a acordat o atenție crescândă acoperii implantelor cu hidroxiapatită, deoarece osteointegrarea se produce mai rapid, realizându-se o legătură directă os-implant.

Acoperirea implantelor din titan cu hidroxiapatită are rolul de a asocia proprietățile biomecanice optime ale titanului cu biocompatibilitatea hidroxiapatitei, în vederea inducerii unei osteogeneze de contact la nivelul zonei de interfață.

Stratul superficial de ceramică induce în faza vindecării oaselor o legătură mecanică între patul osos și implant, superioară față de stratul superficial de pulbere de titan. Astfel, contactul osos direct este superior în cazul hidroxiapatitei (76% din suprafața implantului), față de 60% în cazul implantelor cu strat superficial din pulbere de titan. De asemenea, osteogeneza la interfață este superioară în cazul implantelor cu strat superficial din hidroxiapatită față de implantele din titan cu suprafață sablată [7].

2.2 Metode de acoperire cu hidroxiapatită a implantelor din titan

2.2.1 Acoperirea implantelor cu hidroxiapatită prin metoda pulverizării în plasmă

2.2.1.1 Stadiul actual al tehnologiilor de pulverizare termică a straturilor ceramice

Tehnologiile de acoperire termică prin pulverizare a straturilor ceramice sau metalo-ceramice sunt relativ noi. Aceasta, în primul rând datorită incompatibilității dintre acestea și materialul de bază ceea ce a făcut până nu demult imposibilă utilizarea acestora ca straturi de protecție.

Cercetări în domeniul științei materialelor au relevat faptul că există materiale (Mo, aliaje NiAl, NiCrAlY) compatibile atât cu materialele ceramice cât și cu cele metalice realizând cu acestea legături de tip Van der Waals, de tip chimic, microsuduri, etc. Aceste materiale sunt utilizate ca strat intermediar între materialul de bază (metalic) și cel de adaos (ceramic) crescând astfel aderența, porozitatea și rezistența stratului ceramic.

Materializarea proprietăților speciale a noilor materiale în diverse aplicații a devenit posibilă și prin dezvoltarea și perfecționarea unor procedee noi de acoperire ca: pulverizarea termică în jet de plasmă (plasmă de mare energie), pulverizarea cu flacără de mare viteză, pulverizarea prin explozie, capabile să confere straturilor depuse proprietăți superioare din punct de vedere al rezistenței la șoc termic, al aderenței stratului cât și din cel al porozității acestuia.

Prin noile tehnologii de acoperire este posibilă prelucrarea unor materiale (refractare, ceramice) greu sau chiar imposibil de prelucrat prin metode clasice.

Există două direcții majore de cercetare și inovare în ceea ce privește acoperirile termice: obținerea de noi materiale cu caracteristici din ce în ce mai performante și utilizarea unor tehnologii de acoperire tot mai sofisticate în vederea îmbunătățirii caracteristicilor stratului depus. În paralel sunt depuse eforturi pentru creșterea productivității, scăderea costurilor, obținerea unor tehnologii mai robuste și ecologizarea procedurii.

Pulverizarea în jet de plasmă a făcut ca metalele refractare (W, Mo, Ta, etc.) și aliajele acestora să fie utilizate în mod curent la acest procedeu. Datorită temperaturilor de topire ridicate a ceramicelor, procedeele de pulverizare în jet de plasmă și pulverizarea cu flacără de mare viteză (HVOF) au cunoscut o dezvoltare tot mai mare.

În general, ceramicele nu pot fi trase în sârme sau bare, folosirea acestora sub formă pulverulentă nu constituie un dezavantaj în pulverizarea termică, întrucât pulberile sunt principalul material de adaos utilizat la acest procedeu. Pe de altă parte, folosind materiale ceramice sub această formă, paleta compoziției chimice a acestora poate fi mult diversificată, ceea ce a și dus la apariția unor noi materiale înglobând proprietățile speciale superioare materialelor utilizate până în prezent.

S-au obținut rezultate remarcabile în domeniul straturilor supuse la șocuri termice prin folosirea materialelor ceramice. Datorită durtății mari, a proprietăților dielectrice, rezistenței la temperaturi înalte materialele ceramice își găsesc multiple

aplicații în domenii ca: industria constructoare de mașini, industria aeronautică, industria chimică, etc.

La ora actuală s-au dezvoltat tehnologii care fac posibilă utilizarea materialelor ceramice (oxizi ceramici) și a cermeților (ceramică + metal) în tehnica pulverizării termice ceea ce a dus la o lărgire masivă a gamei de domenii în care aceasta este utilizată uzual.

În momentul actual, există ramuri industriale în care utilizarea tehnologiilor de acoperire termică este indispensabilă pentru obținerea caracteristicilor cerute de către beneficiari. Printre domeniile cele mai avansate în cazul utilizării straturilor acoperite se amintesc în special industria aero-spațială și industria de autovehicule.

2.2.1.2 Utilizarea materialelor ceramice în realizarea barierelor termice

Avantaje certe au adus utilizarea materialelor ceramice și în realizarea straturilor bariere termice. Datorită stabilității la temperaturi înalte, conductibilității termice scăzute și rezistenței la șocuri termice dintre materialele ceramice utilizate ca izolatoare termice se remarcă oxidul de zirconiu. Deoarece suferă transformări alotropice cu variație de volum, la temperaturi ridicate (peste 1100 °C) oxidul de zirconiu (ZrO_2) trebuie stabilizat. Principalele elemente de stabilizare a oxidului de zirconiu folosit în domeniul barierelor termice sunt: MgO, Y_2O_3 , CaO; în ultimul timp se fac cercetări intense în legătură cu stabilizarea ZrO_2 cu CeO, datorită proprietăților acestuia.

Câteva dintre domeniile în care se utilizează cu succes bariere termice de tipul oxidului de zirconiu sunt: industria automobilelor, industria aeronautică și spațială, industria energetică, industria metalurgică.

Principalele aplicații ale pulverizării în jet de plasmă a barierelor termice sunt: cap de piston, camera de ardere, supape de evacuare, etc. din cadrul motoarelor diesel, turbine de gaz, etc.

Procedeele de metalizare prin pulverizare prezintă față de încărcarea prin sudare următoarele avantaje:

- temperatura piesei în timpul procesului de acoperire rămâne de 150 – 200 °C fapt care nu conduce la modificări structurale sau deformații ale piesei de acoperit;
- cantitatea de metal depus este mai redusă și ușor de controlat în timpul depunerii;
- se pot realiza straturi oricât de groase luându-se doar măsuri pentru răcirea piesei după depuneri prelungite;
- stratul este poros, permițând înmagazinarea lubrifiantului, micșorând în acest fel pericolul de gripare a piesei în mișcare;
- se pot obține pseudoaliaje din materiale care nu se pot alia în stare topită, cum ar fi plumbul cu aluminiul sau aluminiul cu oțelul;
- acoperirile se pot efectua pe orice materiale de bază urmărindu-se asigurarea rugozității.

Dintre dezavantajele procedeelor de acoperire termică prin pulverizare se menționează:

- stratul are o rezistență redusă la încovoiere și tracțiune;
- în straturile metalizate nu se pot executa filete, canale;
- piesele metalizate prin pulverizare nu pot fi solicitate punctiform sau liniar, pe depunere fiind posibile fisuri sau exfolieri;

42 Cercetări experimentale privind procesul de pulverizare termică - 2.

- procedeul tehnologic de pulverizare nu este eficient pentru piese mici, deoarece se pierde mult material;
- este necesară o puternică ventilație, pentru înlăturarea noxelor.

În tabelul 2.1 sunt prezentate câteva caracteristici ale proceselor de acoperire termică prin pulverizare.

Tabelul 2.1 Date privind procedeele de acoperire termică prin pulverizare termică

	Flacără	Detonație	Jet de plasmă	Cu arc electric
Sursa termică	O ₂ + Acetilenă O ₂ + Propan	O ₂ + C ₂ H ₂	Curent electric + gaz inert	Curent electric
Materialul de adaos (MA)	Material ceramic Material compozite	Oxizi Carburi Ceramice	Metale Ceramice Compozite	Metale
Forma MA	Pulbere, sârmă	Pulberi	Pulberi	Sârme
Temperatura de lucru °C	2600 – 3100	3100	20 000	4000 – 6000
Metoda de atomizare	Aer comprimat	Preatomizare	Preatomizare	Aer comprimat
Viteza particulei m/s	90 – 100	760	600	150 – 300
Rata depunerii kg/h	1 – 10	1 – 3	0,5 – 10	1 – 50

În tabelul 2.2 sunt prezentate proprietățile metalului depus prin acoperire termică prin pulverizare.

Tabelul 2.2 Proprietățile MD prin acoperire termică prin pulverizare

	Flacără	Detonație	Jet de plasmă	Cu arc electric
Grad de oxidare	Ridicat	Detonație	Mediu către scăzut	Mediu către scăzut
Porozitate, %	5 – 15	0,25 – 5	0,5 – 10	3 – 10
Grosime, mm	0,1 – 15	0,05 – 0,3	0,05 – 1	0,1 – 50
Diluție, %	0,1 – 2	0	0 – 0,2	0
Forța de aderență, N/mm ²	20	170	35 – 70	28

Principiul pulverizării în jet de plasmă

Principiul (figura 2.1) constă în trecerea unui material, de regulă sub formă de pulbere prin jetul de plasmă – generat cu ajutorul unui arc electric amorsat între electrodul de wolfram și ajutorul de cupru al generatorului de plasmă. Datorită temperaturii înalte, materialul se topește și este antrenat de jetul de gaz spre piesa de prelucrat. Particulele ajunse pe suprafața piesei, în stare plastică, aderă pe aceasta în baza unor mecanisme specifice.

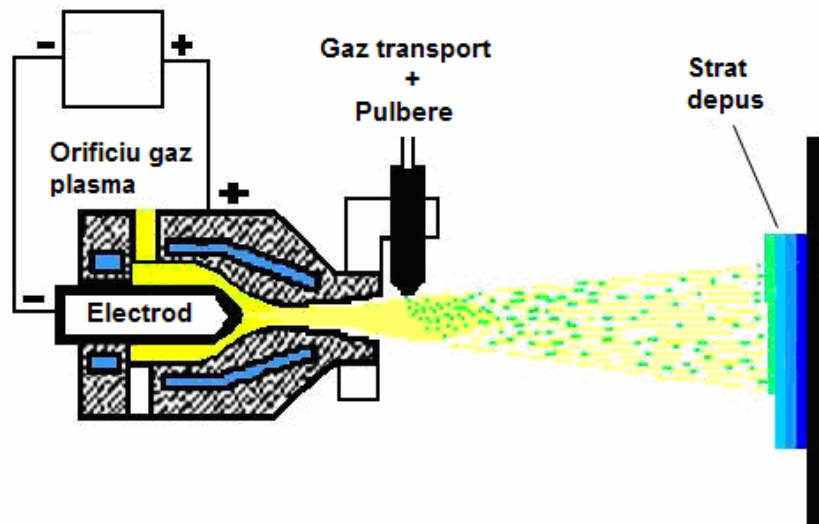


Figura 2.1 Schema principiului pulverizării termice în jet de plasmă

Pulberea este introdusă în jetul de plasmă în direcție radială prin unul sau mai multe orificii practicate în ajutoraj, ori în exteriorul acestuia.

Datorită efectului puternic de comprimare a jetului de plasmă în interiorul ajutorajului, prin efecte termodinamice de răcire și de strangulare magnetică, se obțin temperaturi ridicate și viteze mari ale jetului de gaz ionizat. Temperatura și viteza jetului de plasmă depind de natura și de debitul de gaz plasmagen, precum și de geometria și parametrii tehnici ai generatorului de plasmă.

Gazele plasmagene utilizate la pulverizare în jet de plasmă sunt: argonul, azotul, amestecuri de gaze $Ar + H_2$, $Ar + He$, $N_2 + H_2$, $N_2 + He$.

Alegerea gazului plasmagen se face în funcție de natura pulberii utilizate (temperatura de topire) și de comportarea acesteia din punct de vedere chimic la temperatura jetului de plasmă în prezența gazului ales.

Caracteristicile stratului depus prin pulverizare termică

Un strat depus prin pulverizare termică în jet de plasmă se caracterizează prin: aderență, structură și densitate sau porozitate.

Aderența este una din caracteristicile de bază ale stratului depus care condiționează rezistența și durabilitatea lui, precum și gradul de protecție al piesei pe care este aplicat. Ea se definește ca un complex de factori care concură la realizarea legăturilor între stratul depus și metalul de bază. Ca măsură a aderenței se poate defini forța necesară desprinderii stratului depus.

În afară de parametrii regimului de pulverizare în jet de plasmă un factor principal care influențează aderența este rugozitatea suprafeței pe care se execută pulverizarea. În general, un strat depus prin pulverizare nu aderă pe o suprafață netedă. În majoritatea cazurilor pregătirea suprafețelor în vederea depunerii unui strat prin pulverizare se face prin sablare.

Mecanismul aderenței între particulele de pulbere și metalul de bază, precum și între particule este un fenomen complex și constă din:

- ancorarea mecanică a particulelor pe suprafața piesei;
- existența unor forțe de atracție moleculară;
- existența condițiilor de apariție a unor microsuduri;

44 Cercetări experimentale privind procesul de pulverizare termică - 2.

- apariția fenomenului de difuziune între metalul de bază și materialul depus.

Cea mai mare parte a forțelor de aderență se datorează ancorării mecanice, dar sunt cauzate și de situații când la realizarea forței de aderență poate fi predominantă una din cauzele enumerate sau poate fi rezultatul acțiunii combinate a mai multor cauze.

La realizarea straturilor metalice depuse pe un alt metal, pe lângă forța de ancorare mecanică a particulelor s-au putut observa fenomene de difuzie locală combinate cu forțe Van der Waals și apariția de microsuduri la vârful asperităților.

La realizarea straturilor ceramice depuse pe suport ceramic s-au observat fenomene de difuzie la suprafața de separație strat depus-material suport care duc la mărirea aderenței.

Aderența depinde de mulți factori dintre care cei mai importanți sunt:

- forma piesei;
- modul de pregătire a suprafeței;
- natura pulberii utilizate;
- distanța generator-piesă.

Forma piesei influențează aderența stratului depus prin unghiul de incidență al particulei de pulbere cu suprafața prelucrată. În acest sens aderența este maximă dacă impactul particulei cu suprafața prelucrată se face sub un unghi de 90° (perpendicular pe suprafața piesei).

Cu cât impactul particulei se face mai oblic față de suprafața piesei cu atât aderența stratului scade.

Natura pulberii utilizate influențează aderența stratului depus prin coeficienți de dilatare/contractie. Cu cât acești coeficienți sunt mai diferiți între metalul de bază și materialul depus cu atât aderența este mai slabă.

Grosimea stratului depus influențează aderența prin caracterul, în general mai casant al acestuia. De aceea, cu cât stratul depus este mai subțire cu atât aderența este mai bună. Din acest motiv un strat depus prin pulverizare nu va depăși în general 0,5 mm.

Distanța de pulverizare este un factor esențial în determinarea unei anumite valori a aderenței. Reducerea distanței de pulverizare influențează favorabil aderența dar aceasta atrage după sine o încălzire excesivă a piesei. Se recomandă ca primul strat să se depună la o distanță de 80 – 90 mm, iar straturile ulterioare la o distanță mai mare.

Structura

Datorită tensiunii superficiale, particulele de pulbere topite în jetul de plasmă sunt sferice. La impactul cu materialul de bază aceste particule devin filiforme sau lamelare. Straturile depuse prin pulverizare sunt alcătuite din fâșii alăturate și suprapuse. Fiecare din acestea sunt constituite dintr-o aglomerare de picături aplatizate sub formă de lamele care aderă între ele.

În cazul pulverizării în jet de plasmă oxidarea particulelor poate fi redusă, în special în cazul utilizării argonului ca și gaz plasmagen. Temperatura jetului de plasmă fiind mai ridicată decât cea a flăcării oxigaz, particulele se topesc mai bine și, având și o viteză mai mare, straturile depuse sunt mai dense și mai omogene.

2.2.1.3 Interacțiunea strat-substrat la acoperiri de suprafață cu straturi funcționale

a) Cerințe de bază ale materialelor pentru sistemul strat-substrat

În societatea modernă, interdisciplinaritatea proceselor tehnologice promovează în mare măsură dezvoltarea și creșterea potențialului de utilizare a acestora. Un exemplu concludent îl oferă tehnicile de acoperire a suprafețelor cu straturi funcționale, al căror spectru de aplicații se întinde de la construcția de mașini și scule la optică și electronică, tehnica transporturilor, până la straturi decorative din industria bunurilor de consum.

Disponibilitatea și stăpânirea acestor procese alături de acuratețea tehnicilor de investigație a compoziției chimice și structurii straturilor depuse, joacă un rol central în înfăptuirea conceptelor inovative atât în ramurile industriale tradiționale, cât și în cele nou apărute.

În multe cazuri, procesele de acoperire a suprafețelor conduc la dezvoltarea unor noi materiale cu proprietăți îmbunătățite.

În deosebi în țările dezvoltate industrial ca SUA, Japonia, Germania, Franța, Anglia se efectuează cercetări fundamentale și aplicative în tehnica straturilor acoperire, vizând soluționarea următoarelor probleme:

- Fizica suprafețelor acoperite;
- Chimia interfeței strat-substrat;
- Optimizarea parametrilor de proces.

Alături de o varietate mare de metode tehnologice, apare o diversitate largă de materiale (figura 2.2) care pot fi combinate în sistemul strat-substrat pentru obținerea unor proprietăți funcționale bine definite.

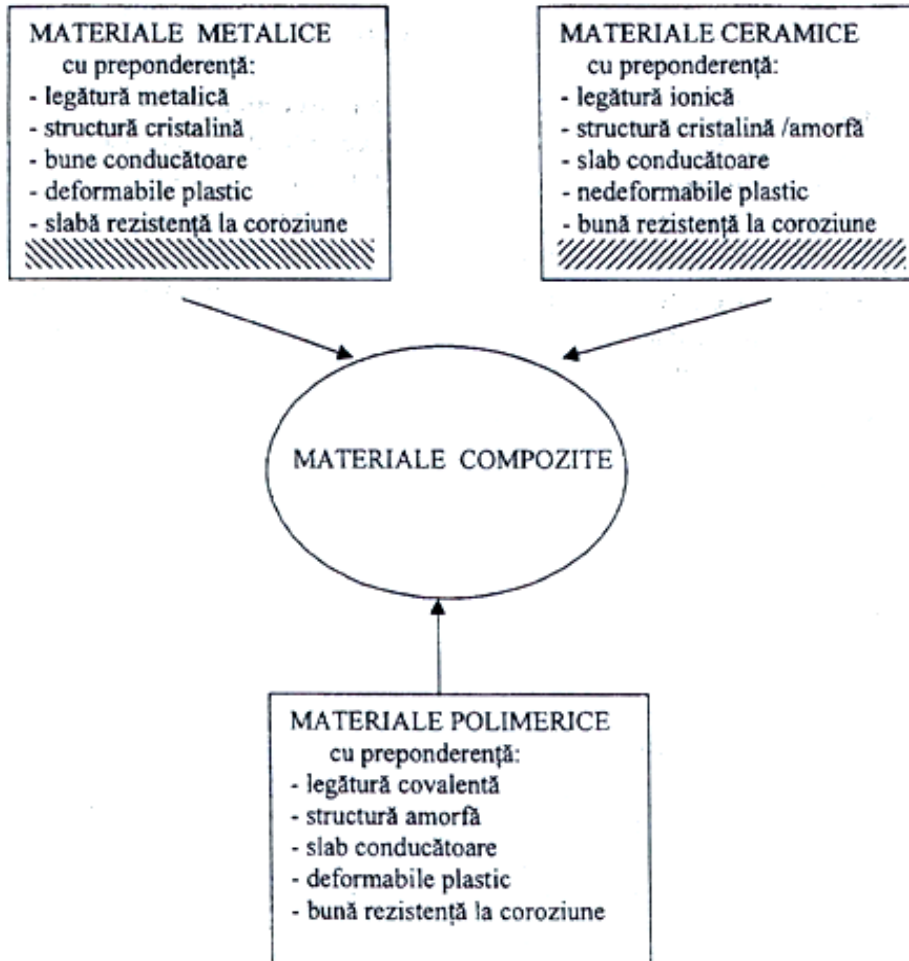


Figura 2.2 Clase de materiale pentru sistemul strat-substrat

Actualmente, se utilizează peste 40 000 materiale metalice și probabil aproape același număr de materiale nemetalice ca polimeri, ceramice, compozite, prin combinarea cărora putându-se obține materiale compuse sau chiar materiale compozite (figura 2.3).

Forma sub care se livrează materialele de depunere (particule, fibre, sârme, benzi, etc) alături de natura lor și a matricei, determină izotropia sau anizotropia proprietăților mecanice, termice și electrice ale materialului compus.

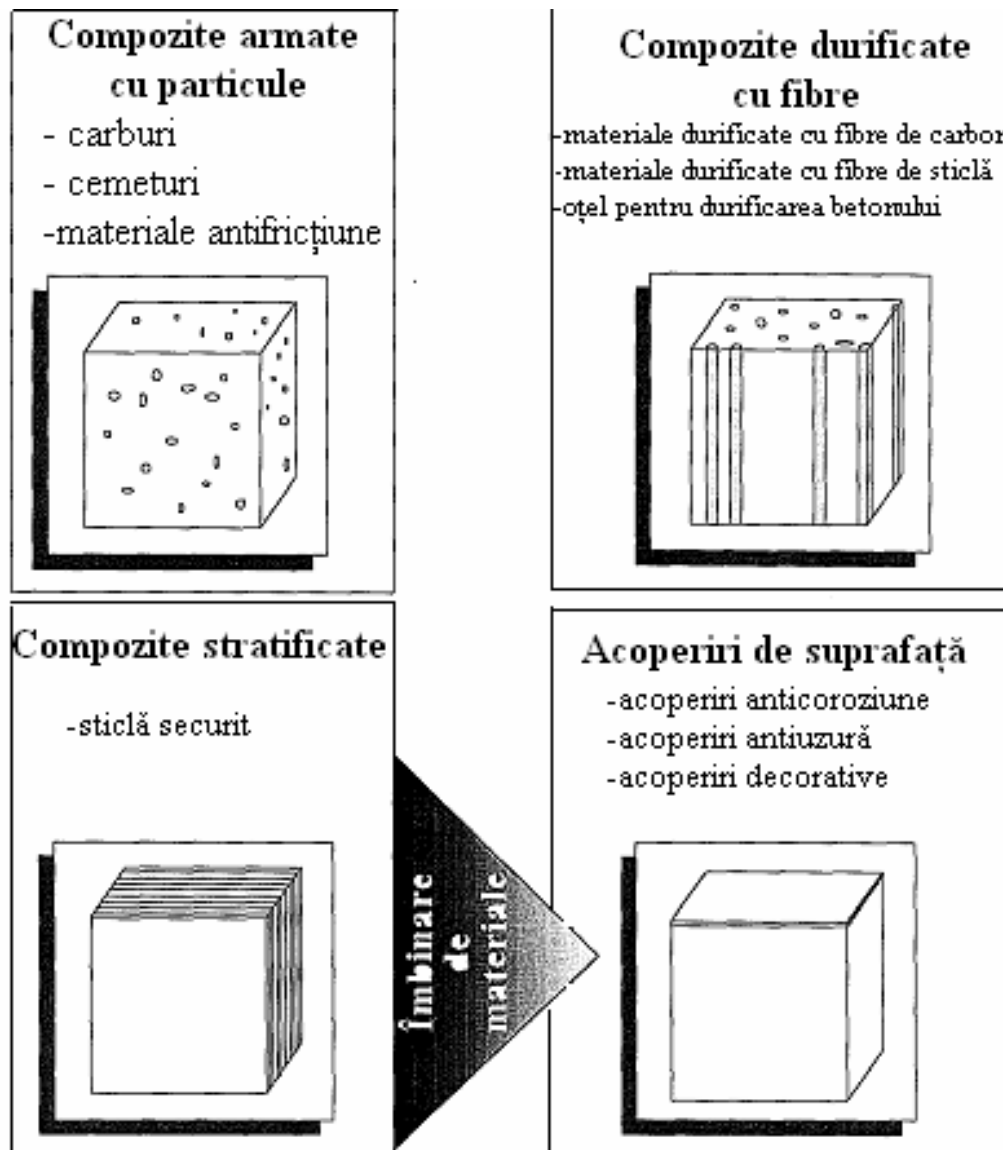


Figura 2.3 Structura materialelor compuse

Cu toate că există multe feluri de materiale compuse de tipul compozitelor, ele se bazează pe un număr redus de soluții de principiu.

Alături de aspectul structural (macroscopic) în conceperea, dezvoltarea și exploatarea unui material compozit sau compus, trebuie luați în considerare și alți factori, de natură chimică și metalurgică.

Ca principiu, apariția unor reacții chimice cu formarea de compuși fragili între materialul matricei și cel al elementelor durificatoare este de nedorit.

Din familia materialelor compozite, cele realizate prin tehnica depunerii de straturi constituie un caz aparte. O caracteristică importantă a acestora este aceea că proprietățile materialului de bază (substratul) cum sunt rezistența mecanică sau

conductivitatea, sunt total independente de cele pe care trebuie să le posede stratul funcțional, ca de exemplu stabilitatea chimică, reflexivitatea, proprietățile biologice, rezistența la uzare, etc, dar nu sunt definitorii pentru selecția procedurii de acoperire a suprafeței.

b) Structura sistemului strat-substrat-procedeu de acoperire

Multitudinea de fenomene care definesc interacțiunea strat-substrat alături de complexitatea reacțiilor de răspuns la solicitările din funcționare, impun abordarea acestora de o manieră sistematică. Interdependențele dintre cele trei elemente ale sistemului și influența lor asupra proprietăților stratului funcțional sunt redată sintetic în figura 2.4.

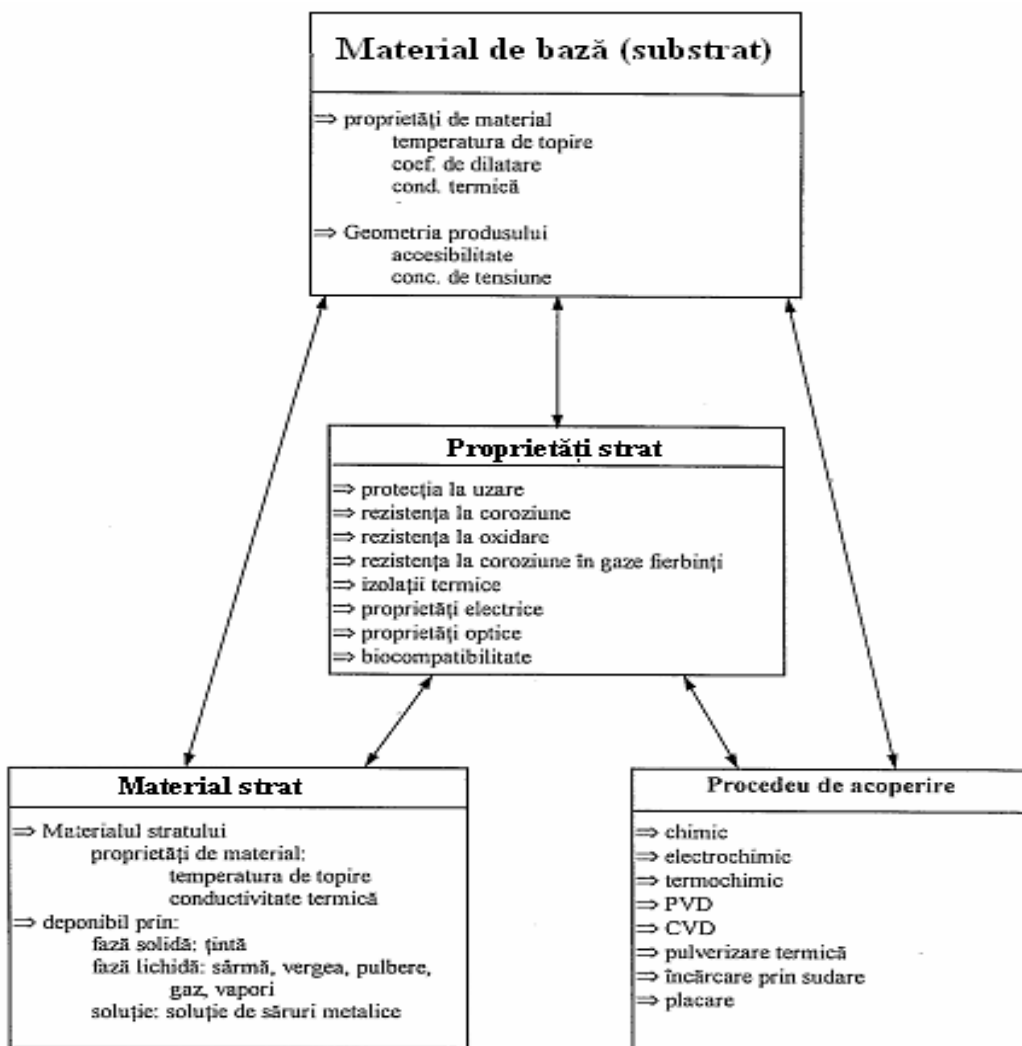


Figura 2.4 Elementele definitorii ale sistemului

Materialul de bază (substratul) acționează în principal prin proprietățile termofizice și prin geometria produsului cărui îi este destinat stratul funcțional. De fiecare dată *temperatura de topire* a substratului se asociază cu *conductivitatea termică*; ambii parametri împreună cu procedeul de acoperire folosit, determină gradul de topire și nivelul diluției, respectiv operează asupra proprietăților stratului. Totodată, acești parametri autorizează sau limitează utilizarea unui procedeu de acoperire.

Proprietățile mecanice ale substratului sunt definatorii pentru alegerea/respingerea unui procedeu de acoperire în sensul că acesta nu trebuie să conducă la o reducere semnificativă, îndeosebi a limitei de curgere și a tenacității.

Din acest punct de vedere, depunerea unor materiale cu temperatură foarte ridicată (carburi, oxizi, etc) pe un substrat cu temperatură de topire moderată în condițiile unei incompatibilități metalurgice avansate, creează probleme deosebite la procesele de sudare prin topire.

Soluția ideală pentru astfel de aplicații o constituie procedeele care evită topirea substratului cum sunt: pulverizarea termică, depunerile galvanice, tehnicile CVD și PVD. Trebuie avut în vedere faptul că depunerile galvanice pot conduce la fenomene de fragilizare a substraturilor din oțeluri.

Proprietățile termofizice ale substratului (coeficientul de dilatație, conductivitatea termică) limitează utilizarea unor materiale și procedee de acoperire.

Coeficientul de dilatație, atât al materialului de bază cât și al celui funcțional, împreună cu temperatura procesului de acoperire, definesc starea de tensiuni remanente. Mărima tensiunilor termice variază direct proporțional atât cu intervalul de temperatură pe care stratul și substratul îl parcurg la răcire, cât și cu diferența dintre coeficienții de dilatație ai celor două materiale.

Pentru diminuarea acestor tensiuni se recurge la:

- Preîncălzirea substratului, în cazul în care aceasta nu este determinantă pentru capacitatea de formare a stratului (procedeu de acoperire);
- Modificarea unor parametri de regim tehnologic.

Conductivitatea termică a substratului constituie o mărime de control a vitezei de răcire a stratului. Modificarea condițiilor în care se face răcirea stratului se manifestă prin schimbări microstructurale și implicit ale proprietăților de întrebuințare.

Geometria componentei de acoperit completează în sens pozitiv sau negativ efectul coeficienților de dilatație și ai conductivității termice a sistemului strat-substrat.

c) Materiale pentru formarea stratului

Rolul acestora constă în obținerea unui strat funcțional cu grosime cât mai mică și cu proprietăți de întrebuințare cât mai favorabile.

În figura 2.5 se prezintă principalele familii de materiale utilizate la realizarea straturilor funcționale.

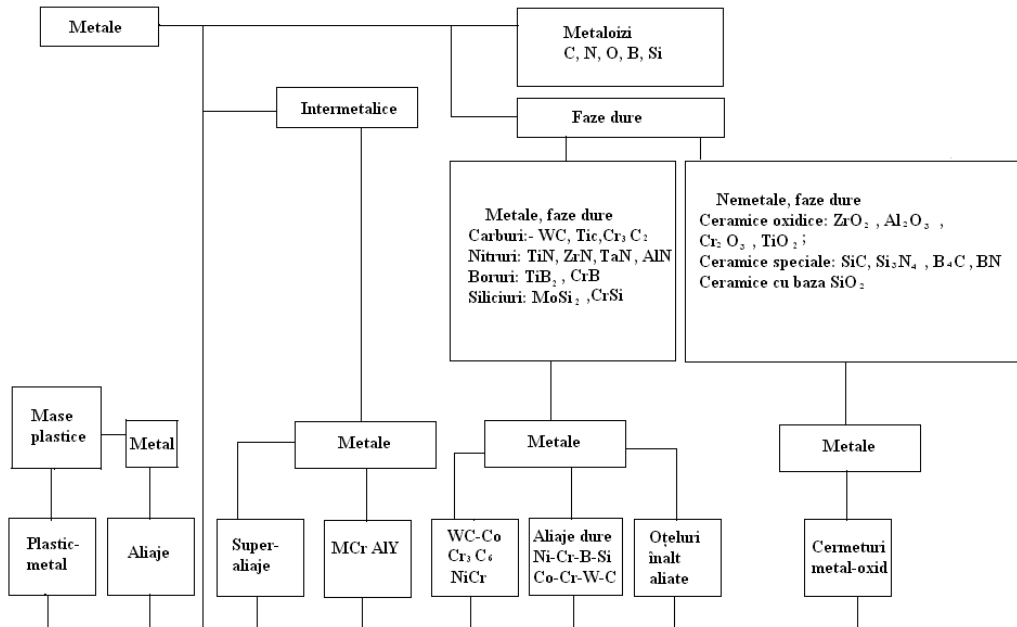


Figura 2.5 Materiale pentru formarea straturilor

Se pot defini următoarele 3 criterii de selecție a acestor materiale pentru o anumită aplicație:

- *Criteriul economic* – materialul trebuie să aibă un preț de cost rezonabil, în condițiile satisfacerii minimale a tuturor cerințelor funcționale;
- *Criteriul tehnic* – firma care execută stratul funcțional trebuie să dispună de toate oportunitățile necesare (dotare cu echipament, personal operator calificat);
- *Compatibilitatea strat-substrat* – interacțiunea celor două materiale să preîntâmpine declanșarea unor reacții chimice și metalurgice care să afecteze proprietățile stratului.

Principalele familii de materiale pentru strat sunt:

Polimerii pe bază de hidrocarburi și produse derivate ale acestora; se caracterizează printr-o vâscozitate foarte ridicată și se folosesc pentru acoperirea componentelor reflectorizante pentru radiații și sunt exploatate la temperatura camerei. Urmare a stabilității lor termice reduse, este limitat numărul de procedee de acoperire la cele chimice (precipitare) sau termice (pulverizare, implantare ionică). Cu toate că cel mai ridicat număr de aplicații se regăsește în domeniul designului industrial, al asigurării unor proprietăți optice, numărul acestora este în continuă creștere datorită avantajelor pe care le prezintă polimerii și compozitele cu matrice de polimeri și anume: masă specifică redusă, proprietăți mecanice ușor de controlat prin procesul tehnologic de fabricație, rezistență ridicată la agenții corozivi, bune caracteristici de tenacitate la temperaturi ușor negative;

Materiale ceramice, utilizate în principal pentru straturi funcționale cu o rezistență deosebită la uzare și coroziune, inclusiv la temperaturi ridicate de exploatare. Principalul lor dezavantaj, este legat de sensibilitatea ridicată la rupere fragilă;

2.2 - Metode de acoperire cu hidroxiapatită a implantelor din titan 51

Materiale metalice, cu bază de Fe, Ni, Co, Cu, oferind cele mai largi oportunități de aplicare datorită modelării proprietăților straturilor funcționale pe întreaga gamă a temperaturilor de exploatare a produselor, respectiv între 900 și -269 °C.

d) Procedee de acoperire

Soluțiile tehnologice de combinare a două materiale depind de aplicația ce urmează a fi dezvoltată și de predicția interacțiunii dintre strat și substrat.

Având în vedere principiul fizic al metodei de acoperire (depunere) se disting:

- Depunerea din fază gazoasă (carburare, reacție);
- Depunerea din fază fluidă (imersare, pulverizare, depunere electrolitică, sudare);
- Depunerea din fază solidă (placare prin laminare, prin explozie).

Avantajele și dezavantajele principalelor procedee industriale de acoperire a suprafețelor sunt redată sintetic în figura 2.6.

Procedeu	Avantaje	Dezantaje
Depunere electrolitică	+ tehnologii puse la punct + spectru larg de metale și aliaje + nu se solicită termic substratul + procedeu economic	- grosime de strat neuniformă - la aliaje: compoziție variabilă - deșeuri (ape poluate) - grosimi reduse de strat
Depunere chimică	+ posibilă acoperirea materialelor izolatoare + independent de geometrie + grosime uniformă + nu se solicită termic substratul	- spectru redus de materiale - durată de viață limitată - deșeuri (ape poluate) - procedeu scump
Tehnici CVD	+ îmbinări rezistente + durități extrem de ridicate + rezistență ridicată la uzare + stabilitate chimică	- spectru redus de materiale - costuri ridicate de echipament - solicitare termică ridicată: 750÷1050 °C
Tehnici PVD	+ spectru larg de materiale și combinații + acoperirea materialelor izolatoare electric	- costuri ridicate de echipament (vid) - solicitare termică: 80÷400 °C - aderență redusă pe mase plastice - grosimi reduse de strat
Pulverizare termică	+ straturi groase + rezistență ridicată la uzare + spectru larg de materiale și combinații + straturi cu compoziție variabilă + creștere rapidă a grosimii stratului	- porozitate - solicitare termică: 80÷400 °C - strat rugos - prelucrabilitate ulterioară
Formare prin pulverizare (Spray Forming)	+ straturi groase + materiale compozite + corpuri geometrie simplă/complexitate medie + gradient de concentrație și proprietăți + prelucrabilitate mecanică	- aderență redusă - solicitare termică a substratului - costuri ridicate de echipament - porozitate, incluziuni
Procedee de încărcare prin sudare	+ straturi groase + rezistență ridicată la uzare și/sau coroziune + straturi cu compoziție variabilă + creștere rapidă a grosimii stratului	- materiale conducătoare electric - solicitare termică: 100÷600 °C - diluție redusă/medie

Figura 2.6 Posibilitățile și limite ale procedeeleor de acoperire

52 Cercetări experimentale privind procesul de pulverizare termică - 2.

Unul din cele mai importante criterii de clasificare a acestora ia în considerare topirea/netopirea substratului. Întrebările care se pun la selecția procedului optim sunt:

- Care este faza fizică a materialului ce se depune: solidă, lichidă, gazoasă?
- Materialul stratului poate fi dizolvat (pus în soluție)?
- Poate fi depus electrolytic?
- Poate fi prelucrat sub formă de sârme, vergele sau pulberi?
- Este necesară obținerea unei structuri de material compozit?
- Care este aderența minimă a stratului impusă de condițiile de exploatare?

Pe lângă capacitatea unui material funcțional de a fi depus printr-o varietate mai mare sau mai mică de procedee, mai există alte două elemente care trebuie avute în vedere: grosimea maximă a stratului obținută printr-un anumit procedeu și economicitatea procesului de acoperire.

Procedeele galvanice, cele de depunere din fază gazoasă (PVD, CVD), implantarea ionică, precum și procedeele chimice și termice depun straturi cu grosime redusă (figura 2.7).

Pulverizarea termică, pulverizarea din topituri, precum și acoperirile prin imersare în lichide, emailarea, realizează straturi cu grosime medie, iar procedeele de placare și sudare depun straturi cu grosime mare (figura 6).

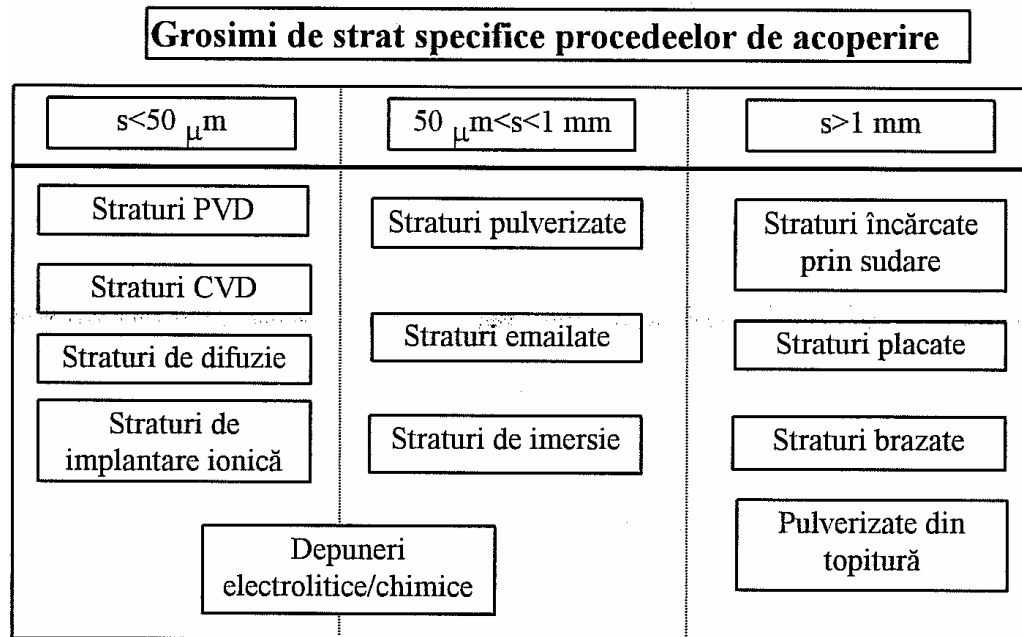


Figura 2.7 Grosimi ale straturilor de acoperire

Un caz aparte îl reprezintă pulverizarea termică: deși uzual nu este destinată realizării straturilor cu grosime de peste 1 mm, anumite aplicații apelează la resursele procedului realizând grosimi de strat de până la 5mm; totodată, procedeul permite depunerea unor straturi cu grosime mai mică de 50 μm , la realizarea straturilor funcționale biocompatibile de tipul hidroxiapatitei sau a straturilor supraconductoare.

Depunerea prin pulverizare din topitură este o variantă aparte a pulverizării, permițând realizarea de straturi cu grosime ridicată (peste 5 mm) din materiale ceramice sau din compozite (durificate cu particule sau cu fibre whiskers).

Procedeele de depunere din fază gazoasă, depunerea electrolică și prin imersare, realizează grosimi relativ mici des strat, sub 1 mm, care limitează mult aplicațiile lor industriale în domeniul protecției antiuzare. În schimb, procedeele de depunere a straturilor cu grosime ridicată, cum sunt sudarea, brazare și placarea au o răspândire largă tocmai datorită simplității lor și a eficienței economice.

În figura 2.8 se exemplifică principalele domenii de utilizare a tehnicilor de acoperire, pornind de la caracteristicile funcționale ale straturilor de suprafață.

Funcțiile suprafeței	Exemple de produse	Domenii de utilizare
Satabilitatea la coroziune Proprietăți tribologice Diminuarea reflexiei	Caroserii lăcuite Scule și piese acoperite Oglinzi retrovizoare cu reflexie reglabilă continuu	Industria de automobile și Construcția de mașini
Transparentă pentru lumină și radiația caldorii	Acoperirea sticlei arhitecturale pentru protecție termică și solară	Construcția de edificii
Proprietăți catalitice Reglarea difuziei Stabilitatea la coroziune	Suprafețe catalizatoare Membrane Acoperiri instalații și aparatură din industria chimică	Industria chimică
Straturi, conductoare, semiconductoare și izolatoare Proprietăți fotovoltaice și fotoconductoare	Elemente de construcție Detectori	Industria electrolitică
Proprietăți magnetice, optice și megneto-optice Conductibilitate electrică și transparentă	Support de date în tehnica straturilor subțiri Monitoare plate	Tehnica informațiilor
Bioconductibilitate și bioactivitate	Împletituri acoperite Instrumente chirurgicale acoperite	Medicină
Diminuarea reflexiei Reflexie maximă Scopuri decorative și rezistență la uzare	Lentile îmbunătățite și Prisme Oglinzi laser Carcase acoperite ale ceasurilor și brățare	Optică/mecanică fină și industria de orologerie.

Figura 2.8 Aplicațiile industriale ale tehnologiilor de acoperire

Concluzii:

Interacțiunea dintre materialul stratului și al substratului este dependentă de proprietățile acestora și de mărimea energiei dezvoltate de procesul de acoperire.

Prezența fenomenelor de difuzie pe interfața strat-substrat condiționează asigurarea unei legături metalurgice între cele două materiale ale sistemului.

Diferențele existente între coeficienții de dilatație ai celor două materiale generează tensiuni remanente care sunt responsabile de apariția fisurilor și crăpăturilor.

Conductivitatea termică a materialului substratului este un parametru de control al vitezei de răcire a stratului depus.

2.2.2 Echipamentul folosit

Instalația de pulverizare termică în plasmă folosită la realizarea depunerilor de straturi de hidroxiapatită este formată din: sursa de curent, modulul de comandă, dozator de pulbere, instalația de răcire, pistol de pulverizare, exhaurator.

1. Sursa de curent
 - tensiunea de mers în gol 130 V
 - domeniul de reglare al curentului 150-800 A
2. Modulul de comandă (figura 2.9) asigură interoperabilitatea secvențelor procedurii de pulverizare în timpul procesului și controlul parametrilor regimului de pulverizare.
 - Parametrii controlați sunt:
 - curentul arcului
 - tensiunea arcului
 - presiunea a gazului plasmagen
 - debitul gazului plasmagen



Figura 2.9 Modulul de comandă

3. Instalația de răcire CLIMET-HE™

Instalația de răcire răcește apa folosită la răcirea pistolului de pulverizare. Datele tehnice sunt prezentate în tabelul 2.3

Tabelul 2.3 Caracteristicile instalației de răcire CLIMET-HE

Dimensiune	862mm x 864mm x 857mm
Capacitate de stocare	19 l
Capacitate termică	44 kW (150 kBTU/h)
Debitul de apă	60 l/min
Presiune debitului de apă	2.1 bari
Presiunea maximă de alimentare a pistolului de pulverizare	17 bari
Puterea pompei	3.8 kW

Instalația de răcire este formată din: schimbătorul de căldură, vasul de stocare, rezervor (înlătură impuritățile din apa răcită), pompa și valva de ajustare (asigură pomparea apei în circuitul secundar de răcire, valva asigură presiunea apei la o temperatură constantă), panoul electric.

4. Pistolul de pulverizare 3MBM

Parametrii de răcire ai pistolului de pulverizare termică 3MBM sunt prezentați în tabelul 2.4

Tabelul 2.4 Parametrii de răcire ai pistolului de pulverizare termică 3MB

Pistol de pulverizare 3MBM	Minim	Tipic	Maxim
Debitul apei de răcire (l/min)	15	16	23
Presiunea apei de răcire (bari)	9		



Figura 2.10 Pistolul de pulverizare 3MBM

Pistolul de pulverizare 3MBM este format din: *Injectorul de pulbere* ce injectează pulberea în arcul de plasmă. Caracteristicile injectorului de pulbere sunt prezentate în tabelul 2.5.

Tabelul 2.5 Caracteristicile injectorului de pulbere

Injectorul de pulbere	Unghi Grade	Diametru Mm	Diametru Inch
	90	1.85	0.073

Caracteristicile *ajutajului* (anodul) pistolului de pulverizare, sunt prezentate în tabelul 2.6

Tabelul 2.6 Caracteristicile ajutaj pistolului de pulverizare

Descriere	Gaz primar	Diametru mm	Diametru [inch]	Diametru de ieșire [mm]	Diametru de ieșire [inch]
G	N ₂	6.35	0.250	7.87	0.310

Corpul pistolului de pulverizare susține ajutajul și face legătura cu cablurile pozitive. *Izolatorul* izolează partea pozitivă a pistolului de cea negativă. *Inelul de distribuție* asigură o bună distribuție a gazului plasmagen. *Electrodul* este catodul

pistolului de pulverizare. Carcasa izolează pistolul de pulverizare în timpul operației și protejează operatorul.

5. Dozatorul de pulbere (figura 2.11) conține pulberea ce urmează a fi depusă prin pulverizare termică.



Figura 2.11 Dozatorul de pulbere

Caracteristicile dozatorului de pulbere sunt prezentate în tabelul 2.7

Tabelul 2.7 Caracteristicile dozatorului de pulbere

Înălțime	457 mm
Lățime	508 mm
Adâncime	305 mm
Greutate	30 kg
Temperatura de lucru	+ 10 – 40 °C
Umiditate relativă	< 75%
Debitul de pulbere	5 – 300 g/min
Dimensiunea particulelor	2 – 200 μm
Presiunea gazului de transport	Ar-4 bari, N ₂ 2.7 bari

Dozatorul de pulbere este format din:

- Pâlnia cu material – conține materialul de pulverizat și îl menține fluid pentru alimentarea pistolului de pulverizare;
- Vibratorul cu aer – menține pulberea fluidă;
- Filtre ce previn contaminarea cu impurități a pulberii.

58 Cercetări experimentale privind procesul de pulverizare termică - 2.

Imaginea instalației de pulverizare termică în plasmă este prezentată în figura 2.12. Substratul sablat este fixat pentru începerea procedurii de pulverizare termică cu jet de plasmă.



Figura 2.12 Instalația de pulverizare termică în jet de plasmă

Modul de desfășurare a procesului de depunere în faza inițială, faza mediană și faza finală se prezintă în imaginile din figurile 2.13, 2.14, 2.15.

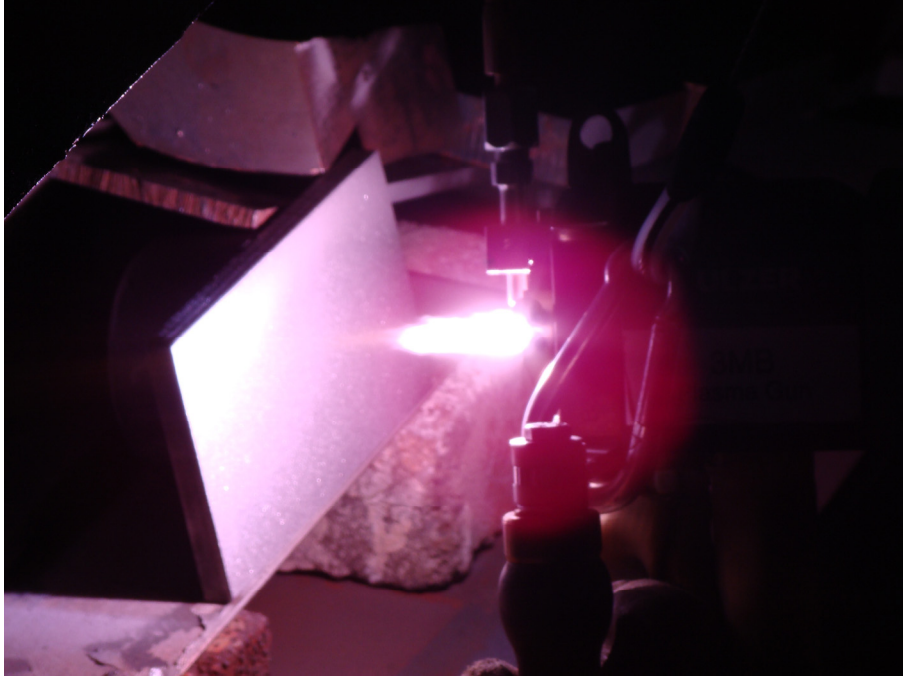


Figura 2.13 Imagine din faza inițială a procesului de depunere de pulbere de hidroxiapatita prin pulverizare termică în jet de plasmă pe substrat de aliaj de titan

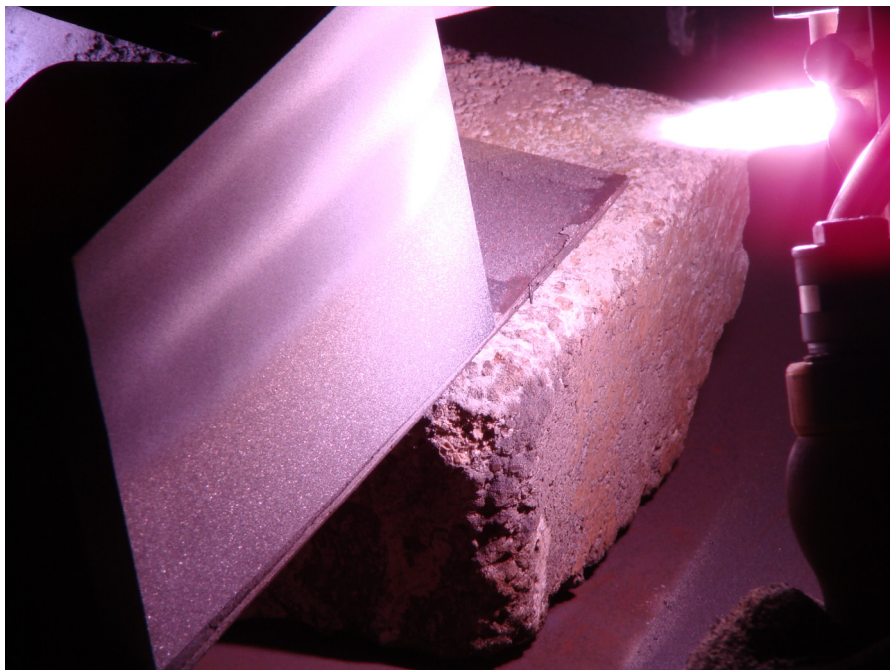


Figura 2.14 Imagine din faza mediană a procesului de depunere de pulbere de hidroxiapatita prin pulverizare termică în jet de plasmă pe substrat de aliaj de titan

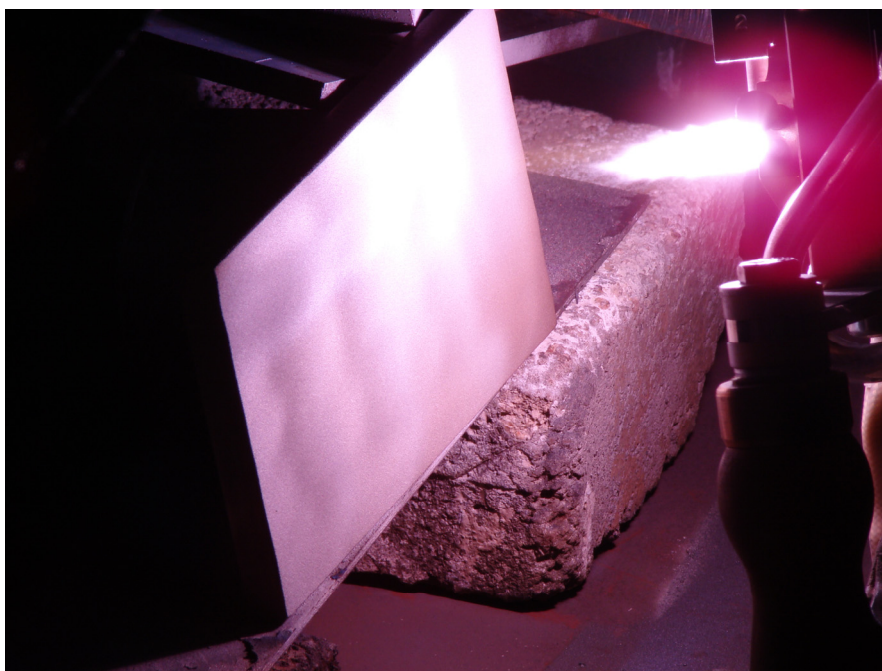


Figura 2.15 Imagine din faza finală a procesului de depunere de pulbere de hidroxiapatita prin pulverizare termică în jet de plasmă pe substrat de aliaj de titan

2.2.3 Procedura experimentală

Materiale utilizate

Materialele utilizate pentru realizarea depunerilor în cadrul programului experimental sunt constituite din două sorturi de hidroxiapatită provenind de la Institutul de Chimie "Raluca Lipan" Cluj-Napoca și Facultatea de Chimie a Universității "Politehnica" Timișoara și o bio-vitrocereamică (BIOVERIT 1) provenind de la firma Janaer Glasswerke, Germania.

Pulberile de hidroxiapatită au fost evaluate în ceea ce privește puritatea prin difracție cu raze X, pulbera BIOVERIT a avut un certificat de calitate indicând compoziția chimică simplă și elementară (tabelul 2.8).

Tabelul 2.8 Compoziția pulberii BIOVERIT 1

	F	Mg	Al	Si	P	K	Ca	Na	O
Proporția atomică	16.02	6.18	5.01	6.81	2.57	1.35	2.55	2.55	56.9
Proporția de masă	15.33	7.57	6.81	9.63	4	2.66	5.14	2.95	45.9

Pentru realizarea programului experimental de încercări s-au pregătit probe pentru încercarea de aderență la tracțiune, conform STAS 11684 – 83, având forma geometrică cerută de acest normativ (\varnothing 40x55mm). Probele au fost executate din oțel OL 37 și din aliaj de Ti-Mo-Al având compoziția chimică redată în tabelul 2.9.

Tabelul 2.9 Compoziția chimică a aliajului Ti-Mo-Al utilizat ca substrat

Nr. Șarjă	Compoziția chimică %					
	Ti	Mo	Al	Mn	V	Fe
1	97,70	1,641	0,3245	0,1048	0,0921	< 0,032
2	97,75	1,626	0,2989	0,1060	0,0847	< 0,034
3	97,72	1,631	0,3171	0,1036	0,0875	< 0,042
4	97,80	1,550	0,3181	0,1017	0,0899	< 0,039

Pregătirea probelor

Anterior pulverizării, probele au fost sablate cu electrocorindon granulație 0,8 – 2 mm la o presiune de antrenare a aerului de 5 bar. Distanța de sablare a fost de 50±5 mm.

Deoarece pulberile prezentau o tendință accentuată de aglomerare a fost necesară deshidratarea lor (încălzire la 60 °C timp de 12 h).

Operația de pulverizare s-a realizat la parametrii indicați în tabelul 2.10.

Tabelul 2.10 Regimul de pulverizare

I _p A	U _a V	Q _p l/min	Q _{tr} l/min	m _p g/min	d _p mm	N _n	Răcire
500	60	40	6	15	100	3	aer

În vederea obținerii unei valori mai ridicate ale aderenței depunerilor, s-a procedat la o ușoară preîncălzire a probelor de aderență, folosind jetul de plasmă. Temperatura de preîncălzire a fost de aproximativ 80 °C.

Răcirea probelor în timpul pulverizării a fost executată folosind setul de duze special construite în acest scop pe pistolul de pulverizare mecanizată.

Rezultate experimentale

a. Examinarea vizuală a probelor

Probele au suprafața omogen acoperită. Caracterul stratului este în toate cazurile ușor rugos, determinat de tendința de aglomerare a pulberilor în timpul pulverizării pe tubul flexibil de alimentare a pistolului.

Depunerile realizate folosind hidroxiapatita de ambele proveniențe nu prezintă fisuri în strat (depunere). Depunerile realizate folosind pulberea BIOVERIT 1 au la o examinare macroscopică fisuri de tip stelat, cu o extindere mai mică de 1 mm. Grosimea stratului depus este în toate cazurile de ordinul 0,2 mm. Rugozitatea medie a straturilor depuse măsurată cu aparatul SJ-201P este 8,50 μm.

b. Examinarea vizuală a suprafeței de rupere

O primă observație este aceea că toate încercările au dus la o exfoliere cvasicompletă a depunerilor de pe substrat, ruperea având loc într-o proporție foarte ridicată pe interfața strat-substrat. Nu s-a semnalat ruperea pe interfața strat – adeziv sau coezivă, prin depunere. Pentru determinarea coeziunii depunerilor (care are valori mai ridicate decât aderența depunerii) este necesară utilizarea unui strat de aderență, care să forțeze, prin valoarea ridicată a aderenței, ruperea coezivă în depunere.

c. Valori ale aderenței depunerilor

Valorile aderenței determinate pe tipuri de pulberi sunt prezentate în tabelele 2.11, 2.12, 2.13.

62 Cercetări experimentale privind procesul de pulverizare termică - 2.

Tabelul 2.11 prezintă valorile aderenței măsurate pentru pulberea BIOVERIT 1, iar tabelele 2.12 și 2.13 valorile măsurate pentru depunerile realizate cu pulberile tip hidroxiapatita furnizate de Institutul de Chimie Cluj Napoca, respectiv Universitatea "Politehnica" Timișoara.

Tabelul 2.11 Valori ale aderenței depunerii realizate cu pulberea BIOVERIT 1

Cod Probă	Aria secțiunii mm ²	Forța măsurată N	Valoarea aderenței N/mm ²	Valoarea aderenței (media) N/mm ²	Obs.
1.1	1256	4,609	3.67	3.45	Rupere adezivă
1.2		4,36	3.5		Rupere adezivă
1.3		3,994	3.18		Rupere adezivă

Tabelul 2.12 Valori ale aderenței depunerii realizate cu hidroxiapatită (sursă: Institutul de Chimie Cluj Napoca)

Cod Probă	Aria secțiunii mm ²	Forța măsurată N	Valoarea aderenței N/mm ²	Valoarea aderenței (media) N/mm ²	Obs.
2.1	1256	10,676	8.5	7.63	Rupere adezivă
2.2		8,603	6.85		Rupere adezivă
2.3		9,470	7.54		Rupere adezivă

Tabelul 2.13 Valori ale aderenței măsurate pentru depunerile realizate cu hidroxiapatită (sursă: Universitatea "Politehnica" Timișoara)

Cod Probă	Aria secțiunii mm ²	Forța măsurată N	Valoarea aderenței N/mm ²	Valoarea aderenței (media) N/mm ²	Obs.
3.1	1256	7,347	5.85	6.87	Rupere adezivă
3.2		8,101	6.45		Rupere adezivă
3.3		10,437	8.31		Rupere adezivă

2.2.4 Determinarea aderenței straturilor pulverizate

Există mai multe metode de determinare a aderenței depunerilor, bazate pe tipuri diferite de solicitări în strat.

Principala solicitare mecanică utilizată la determinarea aderenței straturilor este tracțiunea. Solicitarea generată în strat corespunde unei exfolieri complete a depunerii determinată de solicitări perpendiculare pe interfața strat-substrat.

Principalele standarde ce descriu această încercare sunt: EN 582 (adoptată sub forma SR-EN 582), DIN 50161, ASTM AF1147, ASTM C633.

Forma epruvetelor este în toate cazurile de tip cilindric iar depunerea se realizează pe una din fețele acestora. Există în principiu două variante ale încercării. Varianta "a" (fig.2.16) depunerea se realizează direct pe proba de tracțiune, varianta "b" (fig.2.17) depunerea se realizează pe suporturi cilindrice de diametru redus, care se fixează între probele de tracțiune prin lipire cu adezivi.

Adezivul va trebui să aibă limita la rupere mai ridicată decât aderența propusă a depunerii.

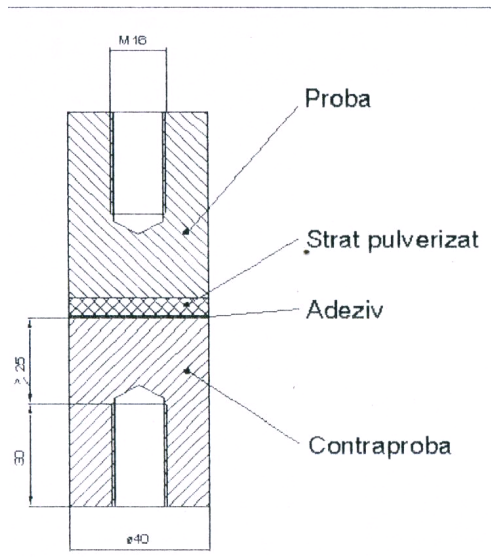


Fig. 2.16 Proba de tracțiune-varianta (a)

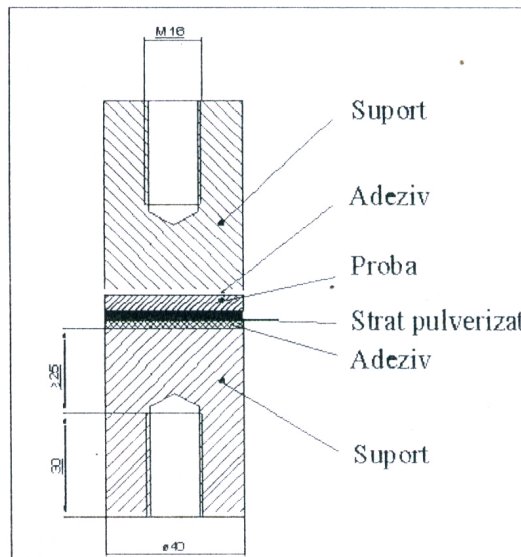


Fig.2.17 Proba de tracțiune-varianta (b)

Trebuie de asemenea luate măsuri de limitare inferioară a grosimii depunerii pentru a evita o eventuală penetrare a stratului prin porozitatea deschisă de către adeziv și alterarea pe această cale a mecanismului de exfoliere. De asemenea, trebuie evitată pulverizarea pe suprafețele laterale ale epruvetelor.

Încercarea de aderență prin forfecare este destinată în primul rând depunerilor realizate prin pulverizare termică folosind materiale metalice. Aderența este evaluată prin măsurarea tensiunii de forfecare a depunerii sau a interfeței strat-substrat. Datorită dificultății conducerii experimentului în sensul asigurării unei rupei paralele cu generatoarea cilindrului pe care se face depunerea și a interpretării rezultatelor, tendința generală este renunțarea la acest tip de încercare. În acest sens, încercarea de aderență prin forfecare (tip STAS 11684/2-83) nu a mai fost standardizată la nivel European.

Un set aparte de încercări este familia de încercări prin îndoire respectiv oboseală. Metoda de îndoire rotativă descrisă de DIN 50113 a fost des utilizată pentru evitarea comportării la oboseală la forfecarea interfeței depunerilor pulverizate de hidroxiapatită figurile 2.18, 2.19.

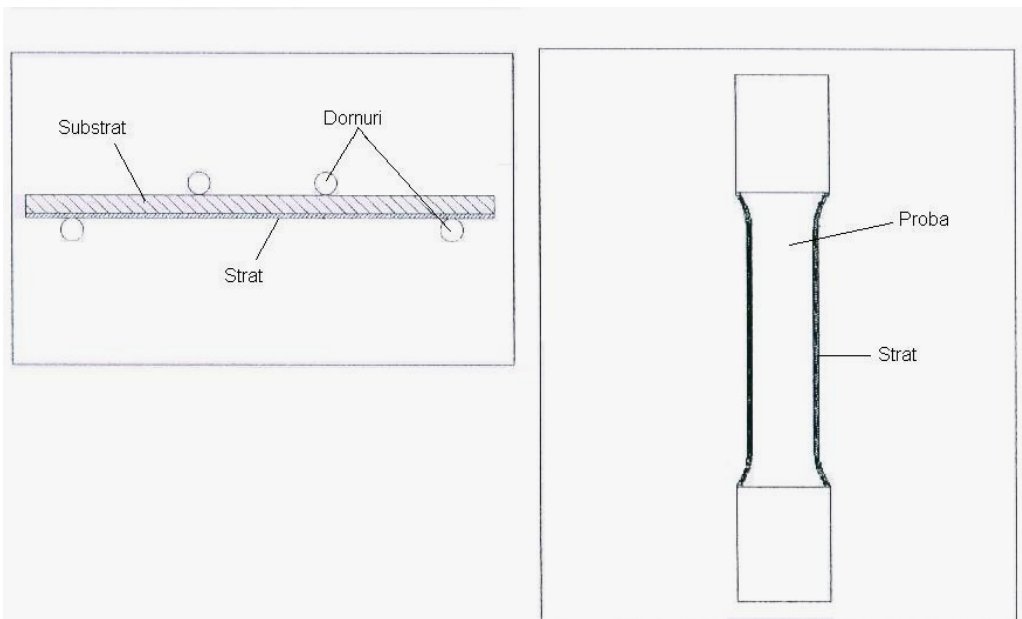


Figura 2.18 Încercarea de aderență prin forfecare

Figura 2.19 Încercarea de aderență prin oboseală

2.2.5. Interpretarea rezultatelor

O primă observație cu caracter general este valoarea redusă a aderenței depunerilor. Motivația valorii reduse a aderenței probelor în comparație cu valorile uzuale determinate de autori în cadrul altor lucrări este aceea a renunțării la utilizarea unor straturi tampon. Motivația acestui fapt stă în aceea că nichelul, element component de bază al straturilor de aderență (95,5% Ni, 4,5% Al) are efect cancerigen și nu se utilizează în implantologie. Renunțarea la stratul tampon duce la o adeziune strat-substrat pur mecanică, prin agățare mecanică, fără puncte de microsudură (legături Van de Waals).

După cum se constată (figura 2.20) aderența depunerilor realizate cu pulberea BIOVERIT I este mult mai redusă decât a celor realizate folosind hidroxiapatită datorită faptului că curgerea s-a realizat cu intermitențe a pulberii, fapt ce a făcut ca stratul să aibă un grad ridicat de neomogenitate. Curgerea cu intermitențe este determinată de granulația redusă a pulberii (media granulației $10 \mu\text{m} \pm 2\mu\text{m}$). Soluționarea problemei granulației reduse va duce cu siguranță la o curgere uniformă și deci la o aderență mai ridicată a depunerilor. Valorile aderenței măsurate pentru depunerile realizate folosind hidroxiapatita sunt apropiate (abatere de $\pm 10\%$). Micile diferențe ce apar pot fi puse pe seama purității pulberii.

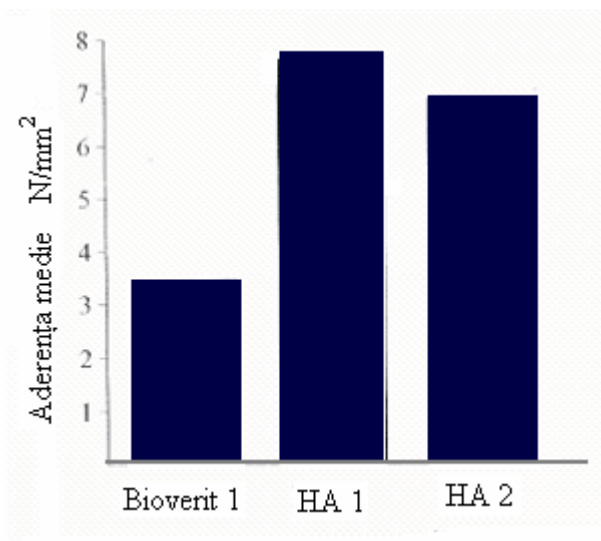


Figura 2.20 Aderența pulberilor folosite

Dispersia destul de mare a valorilor aderenței straturilor poate fi explicată prin necoaxialitatea sau, prin neparalelismul axelor celor două probe lipite, ceea ce duce la o nedistribuire uniformă a forței de rupere, apărând un moment încovoietor. Aceasta poate fi rezultatul unei lipiri necorespunzătoare a probelor sau a unei variații a grosimii stratului depus pe suprafața probei. Acest ultim argument poate fi posibil ținându-se cont de faptul că pulverizarea s-a făcut manual, procesul nefiind încă automatizat.

2.2.6. Examinări micrografice

În figura 2.21 este prezentată structura bifazică (soluție solidă α + compuși chimici) a aliajului cu bază de titan folosit ca substrat pentru depunerea de straturi de hidroxiapatită prin procedeul pulverizării termice în plasmă.

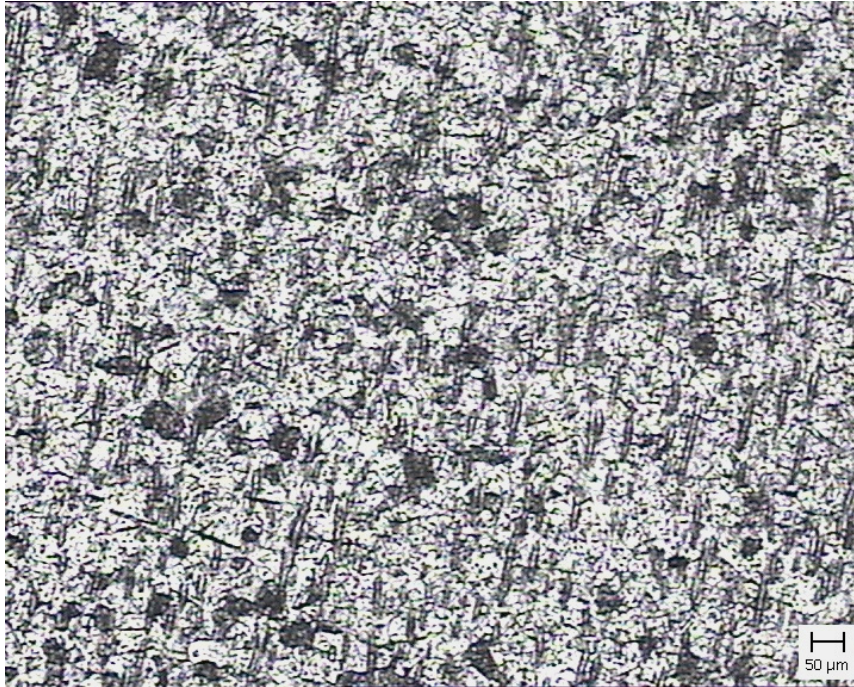


Figura 2.21 Substratul de titan mărire 50 x



Figura 2.22 Substratul de titan mărire 100 x

În figura 2.23 este prezentată micrografia stratului de hidroxiapatită depus prin procedeul de pulverizare termică în jet de plasmă.

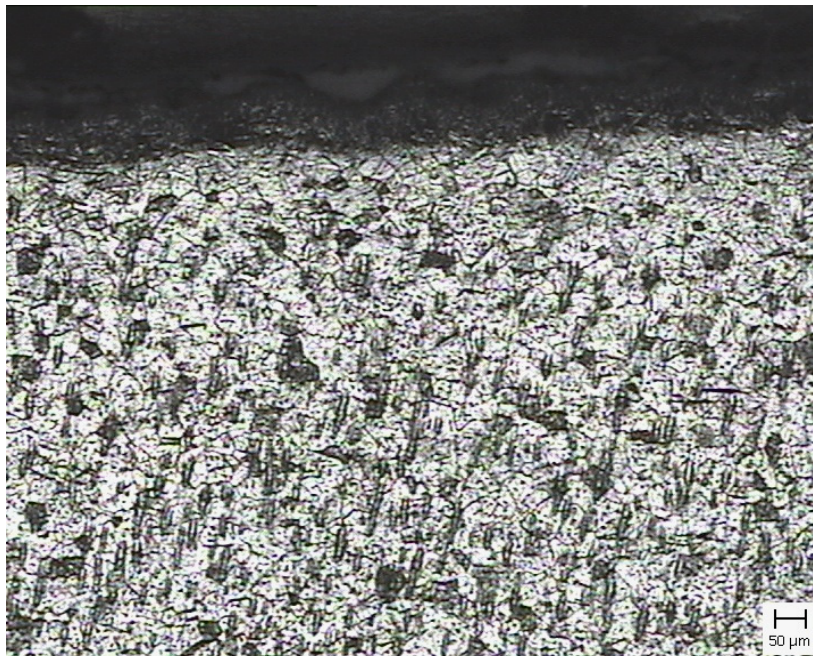


Figura 2.23 Microstructura stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică în jet de plasmă. Mărire 50 x

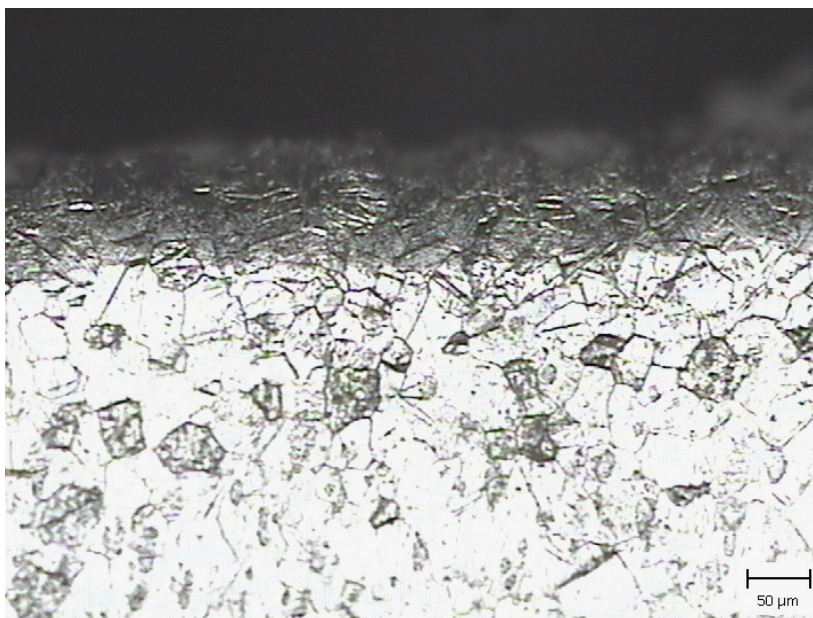
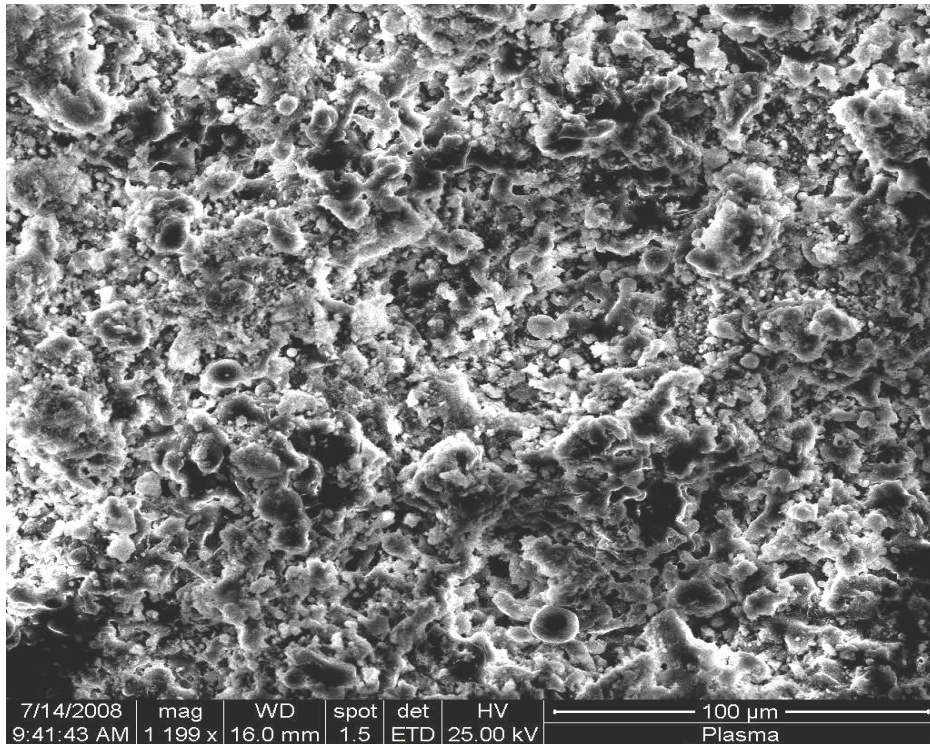


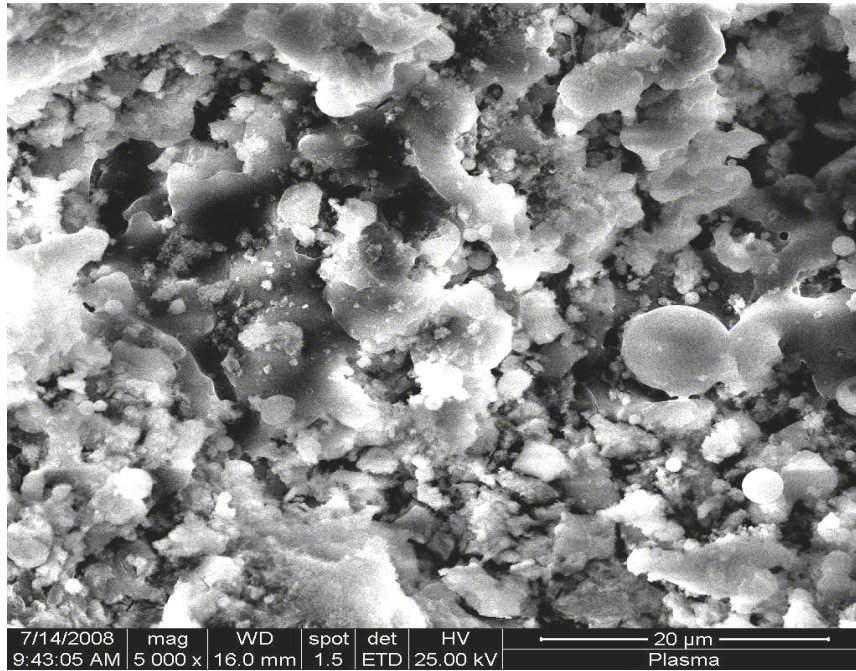
Figura 2.24 Micrografia stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică în jet de plasmă. Mărire 100 x

68 Cercetări experimentale privind procesul de pulverizare termică - 2.

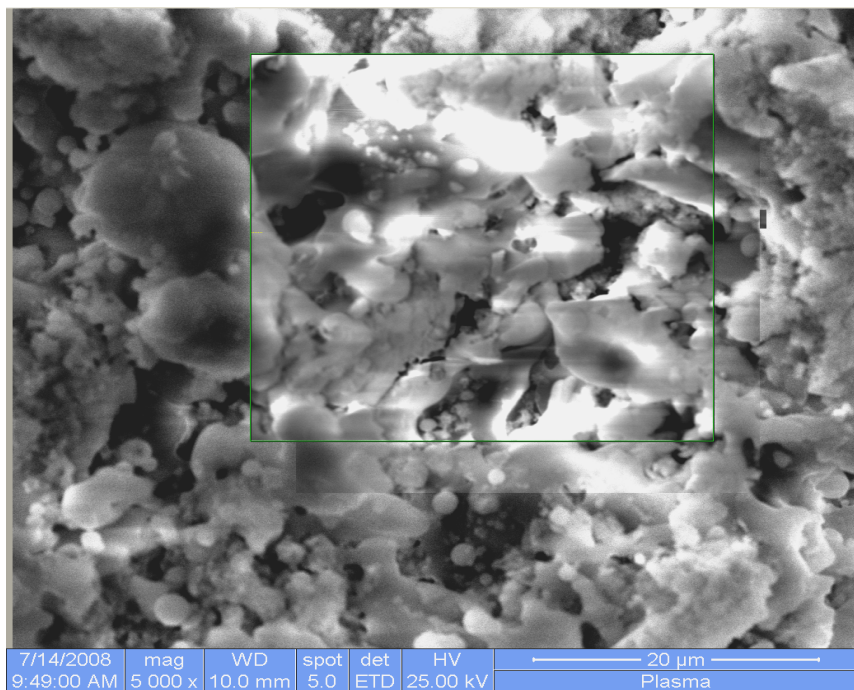
Figurile 2.25, a, b, c exemplifică imaginile suprafeței stratului depus prin pulverizare termică în plasmă (microscopie electronică cu baleiaj), iar figura 2.26 reprezintă imaginea EDAX ZAF de analiză chimică a unei microporțiuni din suprafața acestui strat. Analiza acesteia evidențiază o morfologie tipică de strat pulverizat în plasmă cu particule extrem de fine și particule cu dimensiuni mai mari dispuse uniform pe suprafață precum și o compoziție chimică specifică hidroxiapatitei adică compusă în principal din Ca (cca 37%), P (cca 18%) O (cca 35...42%). În plus pe anumite porțiuni apare carbon ca element de aliere în concentrație de cca 9%.



a)



b)



c)

Figura 2.25 a,b,c. Analiza cu microscopul electronic cu baleiaj a stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică în jet de plasmă

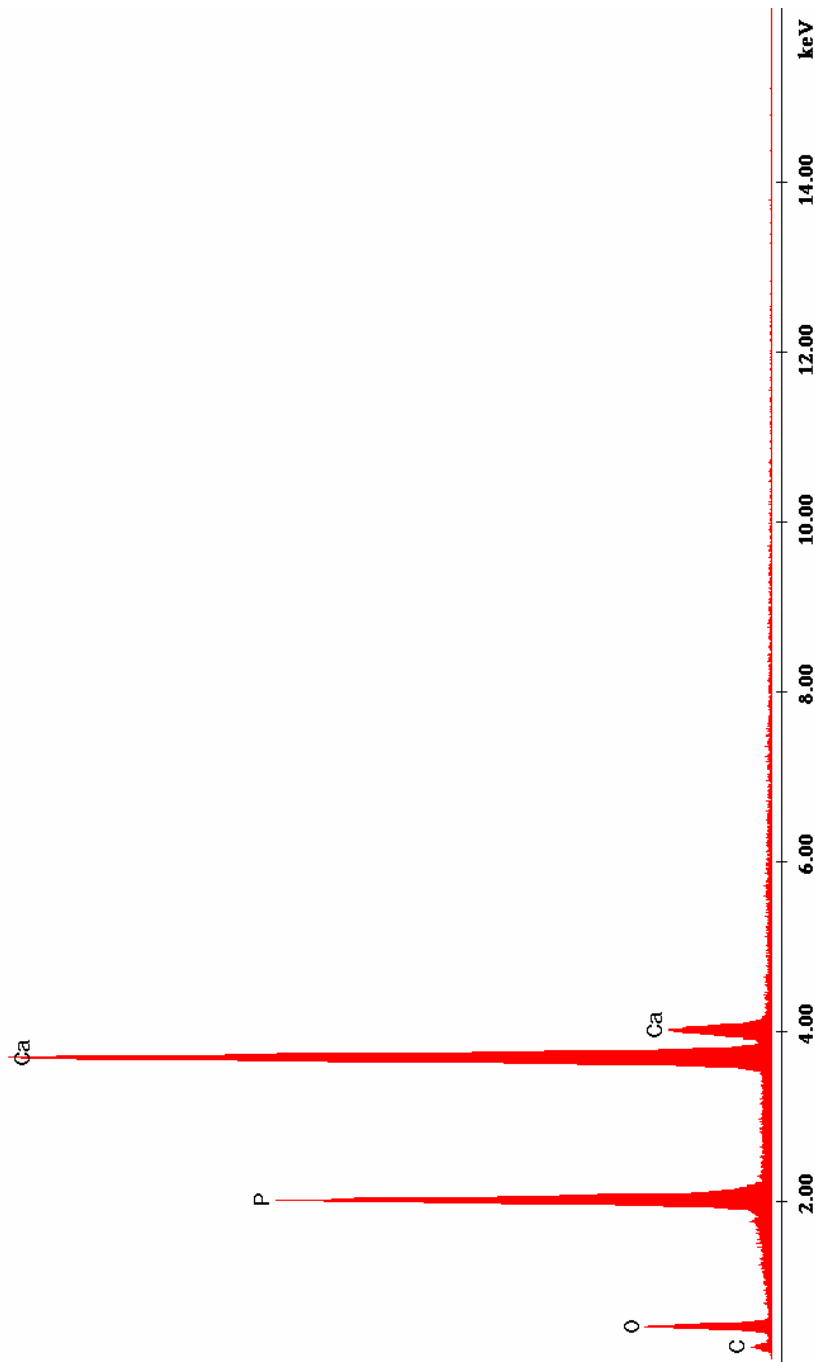


Figura 2.26 Imaginea EDAX ZAF de analiză chimică a unei microporțiuni din suprafața stratului de hidroxiapatită depus

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	9.08	16.81	0.0179	1.0487	0.1878	1.0007
O K	35.81	49.74	0.0440	1.0326	0.1189	1.0002
P K	17.72	12.72	0.1365	0.9608	0.7928	1.0113
CaK	37.39	20.73	0.3414	0.9666	0.9447	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

Element	Net Inte.	Backgrd	Inte.	Error	P/B
C K	27.96	3.96	4.89	7.07	
O K	207.73	7.44	1.64	27.90	
P K	1002.76	29.47	0.74	34.03	
CaK	1903.84	19.16	0.53	99.37	

c:\edax32\genesis\genspc.spc

Label :Plasma

Acquisition Time : 09:44:15 Date : 14-Jul-2008

kV: 24.99 Tilt: 0.00 Take-off: 34.99 AmpT: 25.6

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 135.72 Lsec: 19

2.2.7 Analize de difracție cu raze X

Experimentele au fost conduse cu ajutorul difractometrului de raze X Bruker D8 Advance (figura 2.27) Parametrii de lucru ai instalației folosite au fost:

- tensiunea de accelerare a electronilor în tub 50 kV
- curentul prin tub 30 mA;
- radiația MoK_α, filtru din Zn;

Au fost testate atât probe din substratul neafectat de regimul termic de pulverizare cât și probe acoperite cu pulbere de hidroxiapatită la regimul optim de depunere. Totodată s-a înregistrat spectrul de difracție al pulberii inițiale provenită de la furnizor. Pentru investigarea fazelor prezente în strat și substrat precum și în materialul de acoperire investigația a fost condusă în domeniul unghiular $2\theta = 5 - 70^\circ$.

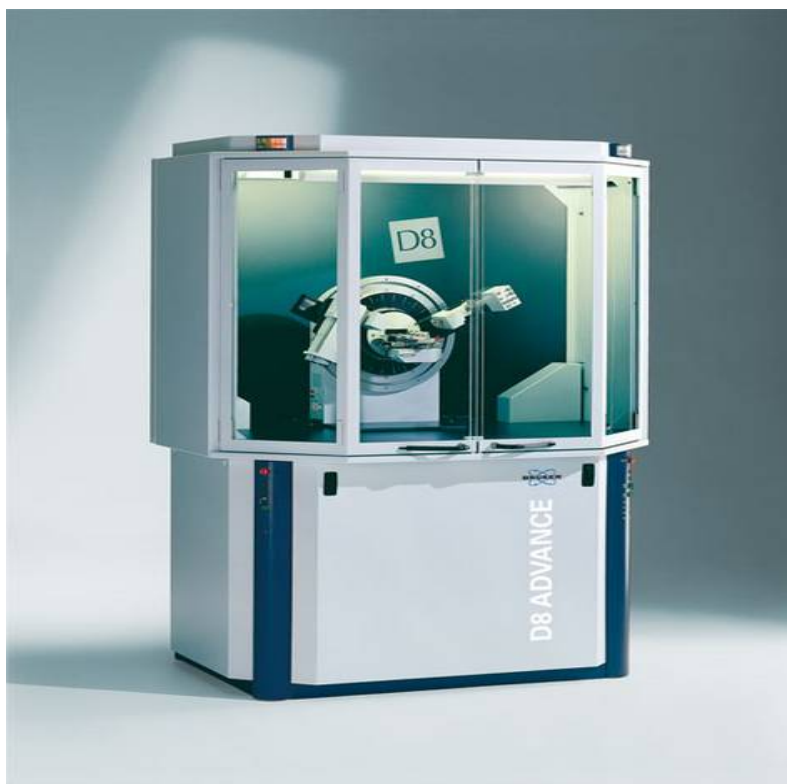


Figura 2.27 Difractometrul de raze X Bruker D8 Advance

Pentru cele 3 tipuri de probe examinate, din analiza acestora se desprind următoarele observații:

- pulberea din materialul de adaos are în compoziție hidroxiapatită și monetită, prezentând o structură cristalină;
- substratul folosit este un aliaj cu bază de titan având ca faze constitutive o soluție solidă α și compuși intermetalici ai titanului cu elementele de aliere Mo, Al, Mn.
- în stratul depus apar ca faze constitutive combinații chimice de Ca și P caracteristice materialului de adaos folosit, care demonstrează că regimul termic de pulverizare a fost bine stabilit și corect condus.

În figura 2.28 este prezentată analiza cu raze X a pulberii de hidroxiapatita folosită la depunerea de straturi prin procedeul pulverizării termice în jet de plasmă. Se observă că pulberea folosită conține pe lângă hidroxiapatită ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) și monetită, $\text{CaPO}_3(\text{OH})$.

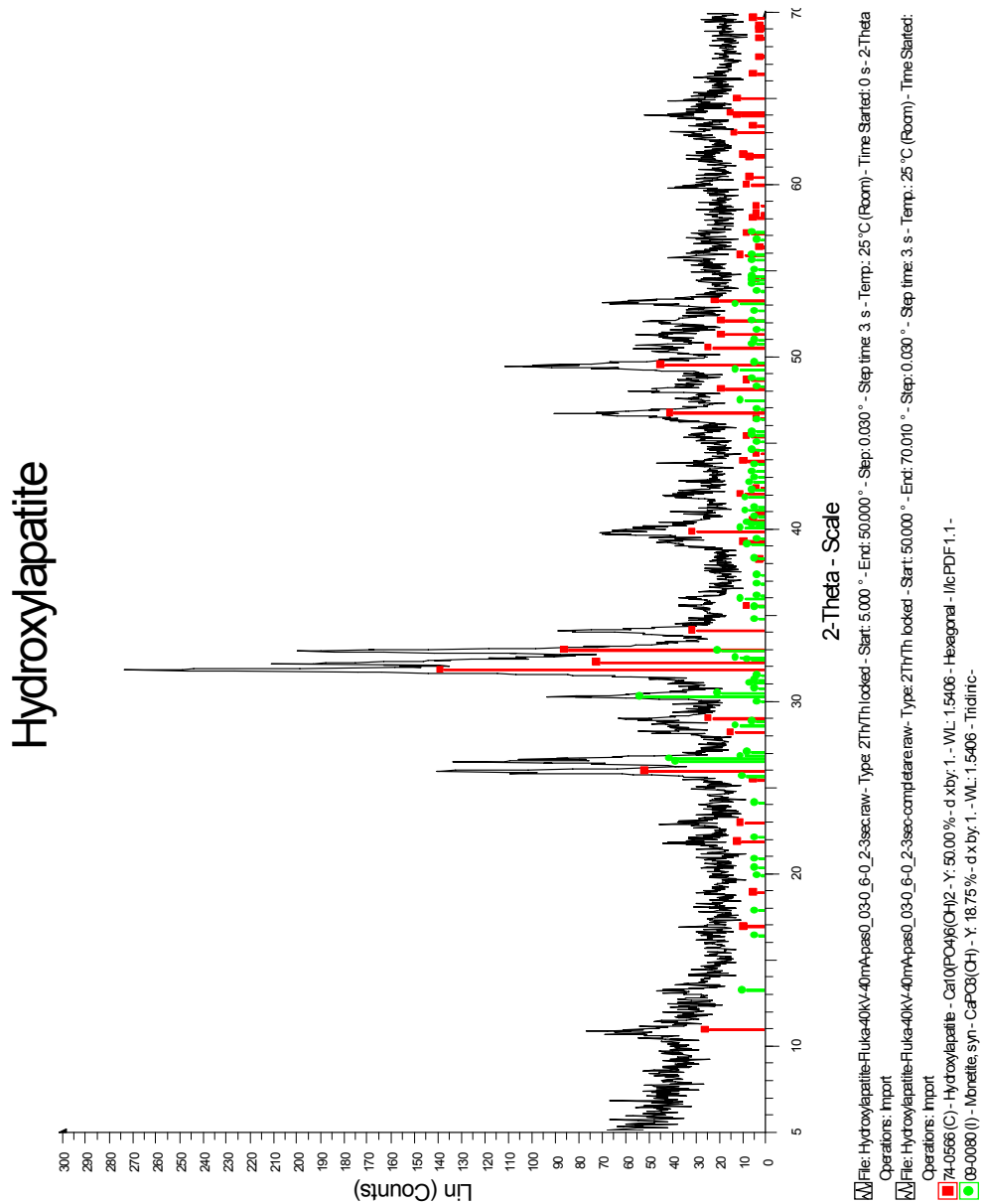


Figura 2.28 Analiza cu raze X a pulberii de hidroxiapatită folosită realizarea de straturi prin pulverizare termică în jet de plasmă

După depunerea pulberii de hidroxiapatită prin pulverizare în jet de plasmă, în urma analizelor de difracție de raze X se observă că pe lângă hidroxiapatită stratul conține și fosfat de calciu figura 2.29.

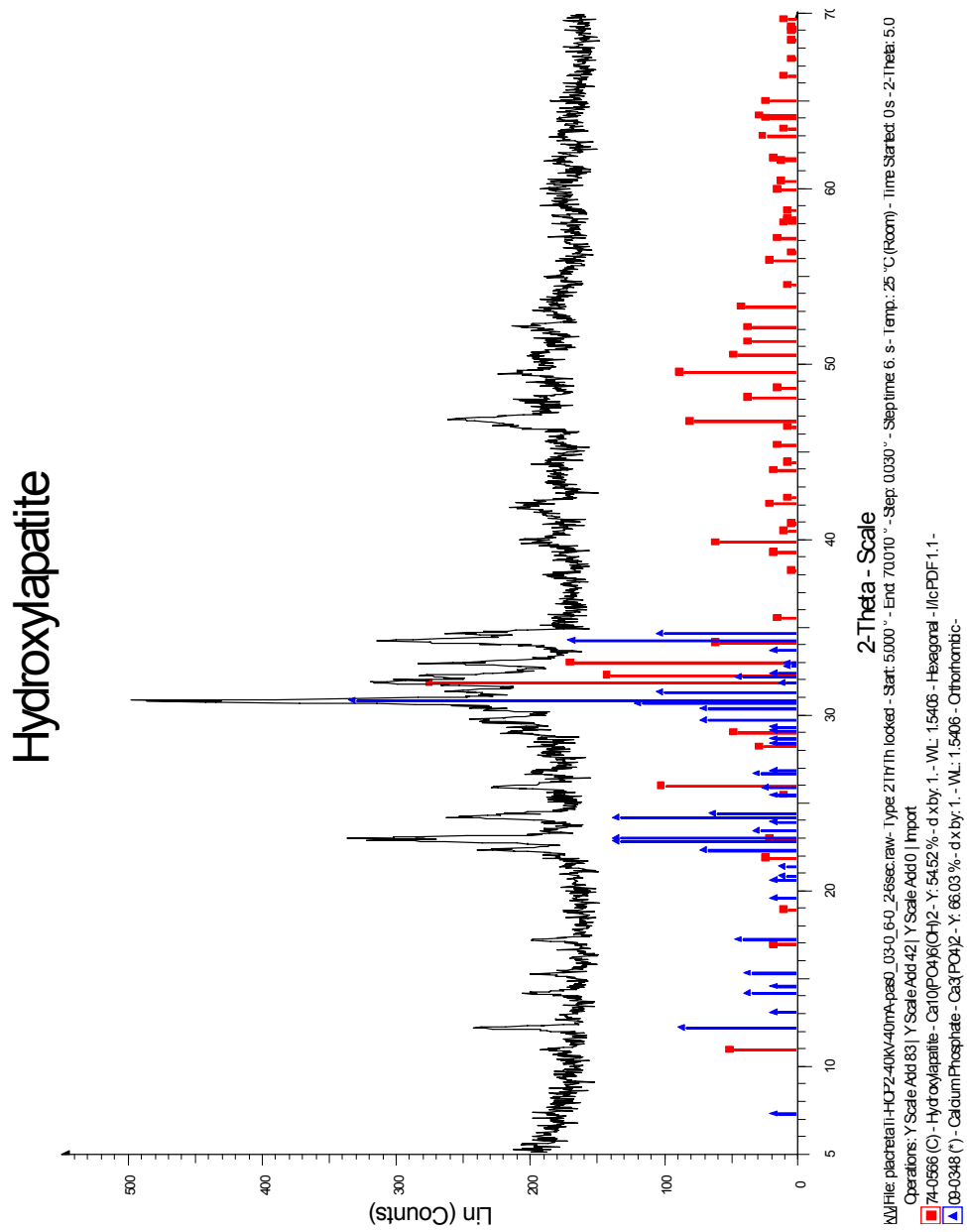


Figura 2.29 Analiza cu raze X a stratului de hidroxiapatită depus prin pulverizare termică în jet de plasmă

2.2.8 Fenomene de transfer termic în straturile depuse prin pulverizare termică

a) Analiza problemelor de transfer termic în regim staționar

Ecuția de echilibru în cazul transferului termic este:

$$[K]\{u\} + [\mathfrak{R}]\{u + T_{\text{abs}}\}^4 = \{P\} + \{N\} \quad (2.1)$$

unde: $[K]$ matricea de transfer termic prin conducție
 $[\mathfrak{R}]$ matricea de evacuare a căldurii prin radiație
 $\{P\}$ vector cu încărcările termice
 $\{N\}$ vector cu transfer neliniar de căldură, dependent de temperatură
 $\{u\}$ vector cu valorile temperaturii
 T_{abs} temperatura absolută

Componentele vectorului cu încărcări termice $\{P\}$ sunt asociate fie cu transferul de suprafață, fie cu căldura generată în interiorul volumului. Vectorul cu transferurile de căldura neliniare $\{N\}$ rezultă din radiația de la suprafață, convecție și încărcările termice dependente de temperatură.

Ecuția de echilibru poate fi rezolvată prin metoda Newton iterativă, în care matricea de rigiditate tangențială este aproximată prin:

$$[K_T]^i \approx [K]^i + 4[\mathfrak{R}]^i \{u^i + T_{\text{abs}}\}^3 - \left\{ \frac{\partial N}{\partial u} \right\}^i \quad (2.2)$$

iar vectorul rezidual este:

$$\{R\}^i = \{P\} + \{N\}^i - [K]^i \{u\}^i - [\mathfrak{R}]^i \{u^i + T_{\text{abs}}\}^4 \quad (2.3)$$

Convergența unui proces, cum este cel de rezolvare iterativă este caracterizată de o funcție de eroare adimensională și de o toleranță de convergență. Pentru a se asigura acuratețe și eficiență, criteriile de convergență sunt multicriteriale și țin cont de temperatură și de încărcarea termică.

a) Funcția de eroare a temperaturii

Deoarece eroarea de calcul a temperaturii este necunoscută, pentru formularea funcției de eroare a temperaturii se introduce un factor de contracție q , definit ca:

$$q = \frac{\|u^{i+1} - u^i\|}{\|u^i - u^{i-1}\|} = \frac{\|\Delta u^i\|}{\|\Delta u^{i-1}\|} \quad (2.4)$$

Valoarea factorului de contracție se calculează printr-o metodă iterativă, astfel:

$$q^i = \frac{2\|\Delta u^i\|}{3\|\Delta u^{i-1}\|} + \frac{1}{3}q^{i-1} \quad (2.5)$$

cu o valoare a aproximației inițiale de $q^0 = 0.99$. Dacă se presupune o valoare constantă pentru q , dar subunitară, se poate estima eroarea absolută a temperaturii prin:

$$\begin{aligned} \|u - u^{i+1}\| &\leq \|u - u^{i+n}\| + \|u^{i+n} - u^{i+n-1}\| + \dots + \|u^{i+2} - u^{i+1}\| = \|\Delta u^i\| (q^n + q^{n-1} + \dots + q) \\ &= \|\Delta u^i\| \frac{q}{1-q} \end{aligned} \quad (2.6)$$

b) Funcția de eroare a încărcării

Această funcție este definită astfel:

$$E_p = \frac{\|R \cdot u\|}{\|P' \cdot u\|} = \frac{\sum_j |R_j u_j|}{\sum_j |P'_j u_j|} \quad (2.7)$$

unde:

$$\{P\} = \{P_{ld}\} + \{\Delta P_{ld}\} \quad (2.8)$$

c) Funcția de eroare a energiei

Funcția de eroare a energiei este definită de:

$$E_w = \frac{\|R \cdot \Delta u\|}{\|P' \cdot u\|} = \frac{\sum_j |R_j \Delta u_j|}{\sum_j |P'_j u_j|} \quad (2.9)$$

Utilizatorul sistemelor de analiză prin metoda elementelor finite poate defini funcțiile de apreciere a convergenței și poate defini nivelele de toleranță, în cazul în care valorile definite implicit nu sunt satisfăcătoare.

Este posibilă și limitarea numărului de iterații ca și criteriu de încetare a procesului de calcul iterativ. Oprirea prin acest criteriu este însoțită de generarea unui mesaj de eroare.

b) Analiza problemelor de transfer termic în regim tranzitoriu

Ecuția generală care trebuie rezolvată în cazul analizei transferului termic în regim tranzitoriu are forma:

$$[B]\{\dot{u}\} + [K]\{u\} + [\mathfrak{R}]\{u + T_{abs}\}^4 = \{P\} + \{N\} \quad (2.10)$$

Dacă se ține cont de transformările de fază, ecuația transferului termic devine:

$$\{\dot{H}\} + [K]\{u\} + [\mathfrak{R}]\{u + T_{abs}\}^4 = \{P\} + \{N\} \quad (2.11)$$

unde: [B] matricea capacității termice

[K] matricea de transfer termic prin conducție

[\mathfrak{R}] matricea de evacuare a căldurii prin radiație

\{P\} vector cu încărcările termice

\{N\} vector cu transfer nelinier de căldură dependent de temperatură

\{H\} vectorul entalpiilor

\{\dot{H}\} = \{dH/dt\}

\{u\} vector cu valorile temperaturii

T_{abs} temperatura absolută

Ecuația de echilibru se poate rezolva prin metoda Newtmark de incrementare adaptivă. Pe baza acestei metode de integrare, derivata temperaturilor nodale la iterația (i + 1) este:

$$\{\dot{u}_{n+1}\}^{i+1} = \frac{1}{\theta \Delta t} \{u_{n+1}^{i+1} - u_n\} + \left(1 - \frac{1}{\theta}\right) \{\dot{u}_n\} \quad (2.12)$$

în care: \{u_{n+1}\}^{i+1} = \{u_{n+1}\}^i + \{\Delta u_{n+1}\}^i și: $\frac{1}{\theta} = 2 - 2\eta$

În cazul metodei Newton-Raphson, ecuația iterației este:

$$\left[\frac{1}{\theta \Delta t} [B_{n+1}]^i + [K_{T_{n+1}}]^i \right] \{\Delta u_{n+1}\}^i = \{R_{n+1}\}^i \quad (2.13)$$

Partea stângă a ecuației poate fi aproximată cu:

$$\frac{1}{\theta \Delta t} [B_{n+1}]^i + [K_{T_{n+1}}]^i \approx \frac{1}{\theta \Delta t} [B_n] + [K_{T_n}] \quad (2.14)$$

în care [K_{T_n}] este matricea rigidităților tangențiale evaluată în pasul de timp anterior, adică:

$$[K_{T_n}] \approx [K_n] + 4[\mathfrak{R}_n]\{u_n + T_{abs}\}^3 - \left\{ \frac{\partial N_n}{\partial u_n} \right\} \quad (2.15)$$

Vectorul rezidual devine:

$$\{R_{n+1}\}^i = \{P_{n+1}\} + \{N_{n+1}\}^i - [K_{n+1}]^i \{u_{n+1}\}^i - [\mathfrak{X}_{n+1}]^i \{u_{n+1}^i + T_{abs}\}^4 + \\ + \left(\frac{1}{\theta} - 1\right) \left[\{P_n\} + \{N_n\} - [K_n] \{u_n\} - [\mathfrak{X}_n] \{u_n + T_{abs}\}^4 \right] - \frac{1}{\theta \Delta t} \left(\{H_{n+1}\}^i - \{H_n\} \right) \quad (2.16)$$

La prima iterație, condițiile inițiale sunt:

- $\{u_{n+1}\}^0 = \{u_n\}$
- $[K_{n+1}]^0 = [K_n]$
- $[\mathfrak{X}_{n+1}]^0 = [\mathfrak{X}_n]$
- $\{H_{n+1}\}^0 = \{H_n\}$

Așadar, vectorul rezidual inițial poate fi exprimat astfel:

$$\{R_{n+1}\}^0 = \{P_{n+1}\} + \{N_{n+1}\}^0 + \left(\frac{1}{\theta} - 1\right) \left(\{P_n\} + \{N_n\} \right) - \\ - \frac{1}{\theta} \left[[K_n] \{u_n\} + [\mathfrak{X}_n] \{u_n + T_{abs}\}^4 \right] \quad (2.17)$$

Pasul de timp este critic în ceea ce privește precizia rezultatelor și resurselor de calcul, în special timpul de lucru. De asemenea, alegerea incorectă a pasului de timp poate să conducă la instabilitate numerică și chiar lipsă de convergență, fenomene relativ dificil de controlat.

Se recomandă alegerea pasului de timp, în corelație cu dimensiunea spațială a rețelei de discretizare, astfel:

$$\Delta t = \frac{1}{n} \Delta x^2 \rho \frac{c_p}{k} \quad (2.18)$$

unde: Δt – pasul de timp
 n – numărul pasului de timp
 Δx – dimensiunea rețelei de discretizare
 ρ – greutatea specifică
 c_p – capacitatea calorică specifică
 k – conductivitatea termică

În cazul problemelor cu neliniaritate ridicată se recomandă alegerea unui pas de timp mai redus, pentru evitarea instabilităților numerice care sunt mai probabile în acest caz.

Concluzii

Rezolvarea iterativă a fenomenelor de transfer termic în regim staționar presupune definirea funcțiilor de eroare a temperaturii, eroare a încărcării și de eroare a energiei.

Precizia rezultatelor obținute la analiza transferului termic în regim tranzitoriu prin metoda incrementării adaptive este determinată în principal de valoarea pasului de timp.

În continuare se prezintă o aplicație la pulverizarea termică cu jet de plasmă a pulberii ceramice (Al_2O_3) pe substratul de titan nealiat marca Ti 2. Principalele caracteristici ale procesului și materialele folosite sunt prezentate în continuare și anume:

Dimensiunile probei: $\varnothing 30 \times 15$ mm

Grosime strat: 60 – 70 μ m

Numărul de straturi: n= 1...4

Distanța de pulverizare: $\Delta x = 50, 64, 76, 90$

$$\Delta t = \frac{1}{n} \Delta x^2 \rho \frac{c_p}{k}$$

$$\rho = 4,51 \text{ g/cm}^3 = 4,51 \cdot 10^{-3} \text{ kg/10}^{-6} \text{ m}^3$$

$$c_p = 522 \text{ J/kg K}$$

$$k = 16 \text{ W/m K}$$

Înlocuind datele în relația de mai sus obținem pentru Δt valorile:

- pentru n = 1 $\Delta x = 50$

$$\Delta t = (50 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2 \cdot 4.51 \cdot \frac{10^{-3} \text{ kg}}{10^{-6} \text{ m}^3} \cdot 522 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot \frac{1}{16} \cdot \frac{\text{m} \cdot \text{K}}{\text{W}} = 367 \text{ s} \approx 6 \text{ min}$$

- pentru n = 1 $\Delta x = 64$

$$\Delta t = (60 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2 \cdot 4.51 \cdot \frac{10^{-3} \text{ kg}}{10^{-6} \text{ m}^3} \cdot 522 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot \frac{1}{16} \cdot \frac{\text{m} \cdot \text{K}}{\text{W}} = 603 \text{ s} \approx 10 \text{ min}$$

- pentru n = 1 $\Delta x = 76$

$$\Delta t = (76 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2 \cdot 4.51 \cdot \frac{10^{-3} \text{ kg}}{10^{-6} \text{ m}^3} \cdot 522 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot \frac{1}{16} \cdot \frac{\text{m} \cdot \text{K}}{\text{W}} = 849 \text{ s} \approx 14 \text{ min}$$

- pentru n = 1 $\Delta x = 90$

$$\Delta t = (90 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2 \cdot 4.51 \cdot \frac{10^{-3} \text{ kg}}{10^{-6} \text{ m}^3} \cdot 522 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot \frac{1}{16} \cdot \frac{\text{m} \cdot \text{K}}{\text{W}} = 1191 \text{ s} \approx 20 \text{ min}$$

- pentru n = 2 $\Delta x = 50$

$$\Delta t = 0.5 (50 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2 \cdot 4.51 \cdot \frac{10^{-3} \text{ kg}}{10^{-6} \text{ m}^3} \cdot 522 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot \frac{1}{16} \cdot \frac{\text{m} \cdot \text{K}}{\text{W}} = 183 \text{ s} \approx 3 \text{ min}$$

- pentru n = 2 $\Delta x = 64$

$$\Delta t = 0.5 (64 \cdot 10^{-3} \text{ m})^2 \cdot 4.51 \cdot \frac{10^{-3} \text{ kg}}{10^{-6} \text{ m}^3} \cdot 522 \frac{\text{J}}{\text{kg} \cdot \text{K}} \cdot \frac{1}{16} \cdot \frac{\text{m} \cdot \text{K}}{\text{W}} = 264 \text{ s} \approx 5 \text{ min}$$

80 Cercetări experimentale privind procesul de pulverizare termică - 2.

- pentru $n = 2$ $\Delta x = 76$

$$\Delta x = 0.5 (76 \cdot 10^{-3} m)^2 \cdot 4.51 \cdot \frac{10^{-3} kg}{10^{-6} m^3} \cdot 522 \frac{J}{kg \cdot k} \cdot \frac{1}{16} \cdot \frac{m \cdot K}{W} = 424 s \approx 7 \text{ min}$$

- pentru $n = 2$ $\Delta x = 90$

$$\Delta x = 0.5 (90 \cdot 10^{-3} m)^2 \cdot 4.51 \cdot \frac{10^{-3} kg}{10^{-6} m^3} \cdot 522 \frac{J}{kg \cdot k} \cdot \frac{1}{16} \cdot \frac{m \cdot K}{W} = 595 s \approx 10 \text{ min}$$

- pentru $n = 3$ $\Delta x = 50$

$$\Delta x = 0.33 (50 \cdot 10^{-3} m)^2 \cdot 4.51 \cdot \frac{10^{-3} kg}{10^{-6} m^3} \cdot 522 \frac{J}{kg \cdot k} \cdot \frac{1}{16} \cdot \frac{m \cdot K}{W} = 122 s \approx 2 \text{ min}$$

- pentru $n = 3$ $\Delta x = 64$

$$\Delta x = 0.33 (64 \cdot 10^{-3} m)^2 \cdot 4.51 \cdot \frac{10^{-3} kg}{10^{-6} m^3} \cdot 522 \frac{J}{kg \cdot k} \cdot \frac{1}{16} \cdot \frac{m \cdot K}{W} = 176 s \approx 3 \text{ min}$$

- pentru $n = 3$ $\Delta x = 76$

$$\Delta x = 0.33 (76 \cdot 10^{-3} m)^2 \cdot 4.51 \cdot \frac{10^{-3} kg}{10^{-6} m^3} \cdot 522 \frac{J}{kg \cdot k} \cdot \frac{1}{16} \cdot \frac{m \cdot K}{W} = 283 s \approx 5 \text{ min}$$

- pentru $n = 3$ $\Delta x = 90$

$$\Delta x = 0.33 (90 \cdot 10^{-3} m)^2 \cdot 4.51 \cdot \frac{10^{-3} kg}{10^{-6} m^3} \cdot 522 \frac{J}{kg \cdot k} \cdot \frac{1}{16} \cdot \frac{m \cdot K}{W} = 397 s \approx 7 \text{ min}$$

- pentru $n = 4$ $\Delta x = 50$

$$\Delta x = 0.25 (50 \cdot 10^{-3} m)^2 \cdot 4.51 \cdot \frac{10^{-3} kg}{10^{-6} m^3} \cdot 522 \frac{J}{kg \cdot k} \cdot \frac{1}{16} \cdot \frac{m \cdot K}{W} = 91 s \approx 1,5 \text{ min}$$

- pentru $n = 4$ $\Delta x = 64$

$$\Delta x = 0.25 (64 \cdot 10^{-3} m)^2 \cdot 4.51 \cdot \frac{10^{-3} kg}{10^{-6} m^3} \cdot 522 \frac{J}{kg \cdot k} \cdot \frac{1}{16} \cdot \frac{m \cdot K}{W} = 132 s \approx 2,5 \text{ min}$$

- pentru $n = 4$ $\Delta x = 76$

$$\Delta x = 0.25 (76 \cdot 10^{-3} m)^2 \cdot 4.51 \cdot \frac{10^{-3} kg}{10^{-6} m^3} \cdot 522 \frac{J}{kg \cdot k} \cdot \frac{1}{16} \cdot \frac{m \cdot K}{W} = 212 s \approx 3,5 \text{ min}$$

- pentru $n = 4$ $\Delta x = 90$

$$\Delta x = 0.25 (90 \cdot 10^{-3} m)^2 \cdot 4.51 \cdot \frac{10^{-3} kg}{10^{-6} m^3} \cdot 522 \frac{J}{kg \cdot k} \cdot \frac{1}{16} \cdot \frac{m \cdot K}{W} = 297 s = 5 \text{ min}$$

În tabelul 2.14 s-au sintetizat valorile determinate pentru variabile specifice procesului de pulverizare termică cu jet de plasmă, iar în figurile 2.30 și 2.31 sunt reprezentate variațiile funcțiilor determinate prin calcul.

Tabelul 2.14

Δx [mm]	n			
	1	2	3	4
	Δt [s]			
50	6	3	2	1.5
64	10	5	3	2.5
76	14	7	5	3.5
90	20	10	7	5

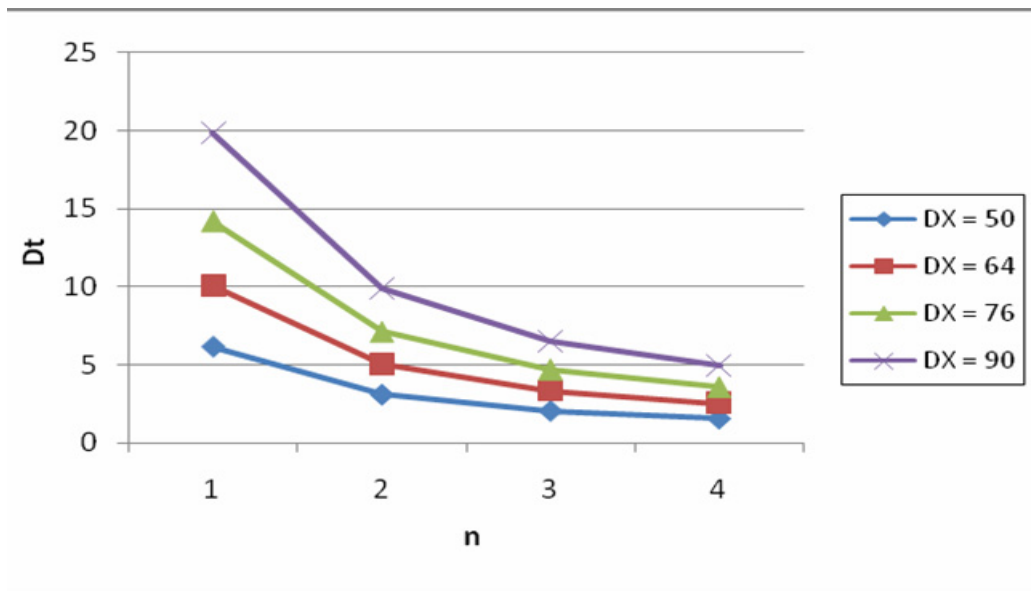


Figura 2.30 Variația $\Delta t = f(n)$

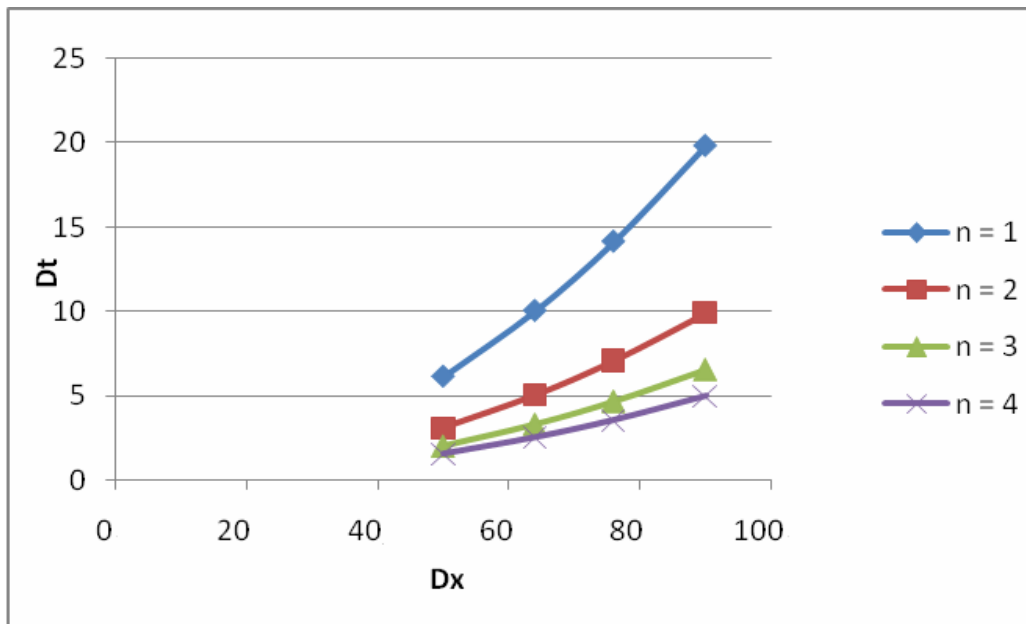


Figura 2.31 Variația $\Delta t = f(\Delta X)$

Analizând variația timpului de transfer termic în funcție de numărul de straturi depuse se observă că pe măsura creșterii numărului de depuneri se reduce substanțial timpul de transfer termic, cu maxime la stratul 1 și minime la stratul 4.

În cazul variației timpului de transfer termic pe măsura creșterii distanței de pulverizare crește timpul necesar transferului termic de la jetul de pulverizare la substratul de titan, valorile minime ale lui Δt se întâlnesc la microstraturile formate din patru depuneri iar cele maxime la cele formate dintr-o singură depunere.

2.2.9 Concluzii

a. Aderența pulberilor biocompatibile determinată conform SR EN 582 are următoarele valori:

- BIOVERIT 1: 3,45 N/mm²
- Hidroxiapatită (Cluj Napoca): 7,63 N/mm²
- Hidroxiapatită (Timișoara): 6,86 N/mm²

b. Aderența este influențată de granulația și morfologia pulberilor; pentru obținerea unor depuneri omogene este necesară utilizarea unor pulberi cu o sfericitate avansată, cu particule compacte.

c. Aderența depunerilor nu poate fi mărită prin utilizarea unor straturi tampon NiAl datorită efectului citotoxic al Ni. Creșterea aderenței se face exclusiv prin optimizarea regimului tehnologic de pulverizare și a pregătirii suprafețelor.

Factorii de influență ai aderenței în cazurile în care utilizarea unui strat de aderență nu este posibilă sunt:

- regimul de pulverizare:
 - o curentul în jetul de plasmă;
 - o debitul de gaz plasmagen;
 - o debit de pulbere și gaz de transport;

- distanța de pulverizare;
 - temperatura de preîncălzire a substratului;
 - granulația pulberii: intervalul de distribuție trebuie să fie cât mai redus;
 - morfologia pulberii: pulberile vor trebui să aibă particulele compacte, fără goluri și pori;
 - modul de pregătire a suprafeței.
- d. Investigațiile efectuate la microscopul electronic cu baleiaj și pe instalația de difracție cu raze X au demonstrat că stratul depus prin pulverizare în plasmă este constituit din particule extrem de fine și particule cu dimensiuni mai mari dispuse uniform pe întreaga suprafață și are o compoziție chimică specifică hidroxiapatitei, respectiv este compusă în principal din Ca (cca 37%), P (cca 18%) O (cca 35...42%). În plus pe anumite porțiuni apare carbon ca element de aliere în concentrație de cca 9%.

3. CERCETĂRI ASUPRA FORMĂRII ȘI PROCESĂRII UNUI BIOCOMPOZIT TI-HA PRIN METALURGIA PULBERILOR

Hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, HA) este foarte des folosită ca material de înlocuire a osului în restaurări dentare, implante ortopedice, datorită structurii sale chimice ce este similară cu cea a osului.

Studiile arată ca hidroxiapatita este biocompatibilă cu țesutul osos având proprietăți de osteointegrare bune. Mai mult, hidroxiapatita este considerată unul dintre cele mai bune materiale bioactive folosite în aplicații medicale, dar are proprietăți mecanice scăzute în comparație cu osul uman, de aceea utilizarea este limitată mai ales ca implant ce este supus la sarcini mari.

Proprietățile mecanice ale materialelor metalice folosite la implante în special titanul și aliajele sale pot să suporte sarcini mari dar biocompatibilitatea este mai scăzută decât biocompatibilitatea ceramicilor din fosfat de calciu. Pe lângă aceasta, implantele pot să se separe de țesutul înconjurător datorită legăturii slabe create între implantul mecanic și țesut. O bună combinație între bioactivitatea hidroxiapatitei și proprietățile mecanice a metalelor se apropie de realizarea biomaterialului perfect pentru aplicații ce sunt supuse la sarcini.

Biocompozitul se poate realiza prin două metode:

Prima metodă constă în realizarea materialului macrocompozit folosind hidroxiapatită ca material de acoperire pe suprafața biomaterialelor. Titanul și aliajele sale sunt acoperite cu hidroxiapatită folosind un procedeu (pulverizare cu plasmă).

A doua variantă este realizarea unui microcompozit folosind fibre de metal sau particule ranforsate în hidroxiapatită. Asemănător cu osul natural și cu dinții ce sunt compozite de hidroxiapatită și colagen, această variantă pare să fie cea mai bună.

3.1 Procedura experimentală de realizare a biocompozitului din Ti și HA

3.1.1 Materiale folosite

Pentru realizarea compozitului s-a folosit pulbere de titan comercial pur cu dimensiunea medie a particulelor de 20-60 μm și pulbere de hidroxiapatită cu dimensiunea medie a particulelor de 10-30 μm .

3.1.2 Alegerea compoziției chimice

S-au realizat două tipuri de compozite cu următoarele concentrații masice:

1. 50% Ti și 50% HA
2. 75% Ti și 25% HA

3.1 - Procedura experimentală de realizare a biocompozitului din Ti și HA 85

Pulberile cântărite au fost amestecate timp de 30 minute pentru fiecare compoziție.

S-au realizat 3 probe din fiecare tip de concentrație, probele au fost presate la diferite presiuni, figura 3.1. În tabelul 3.1 sunt prezentate valorile presiunii pentru compozitul cu concentrația 1 și în tabelul 3.2 sunt prezentate valorile presiunii pentru compozitul cu concentrația 2.

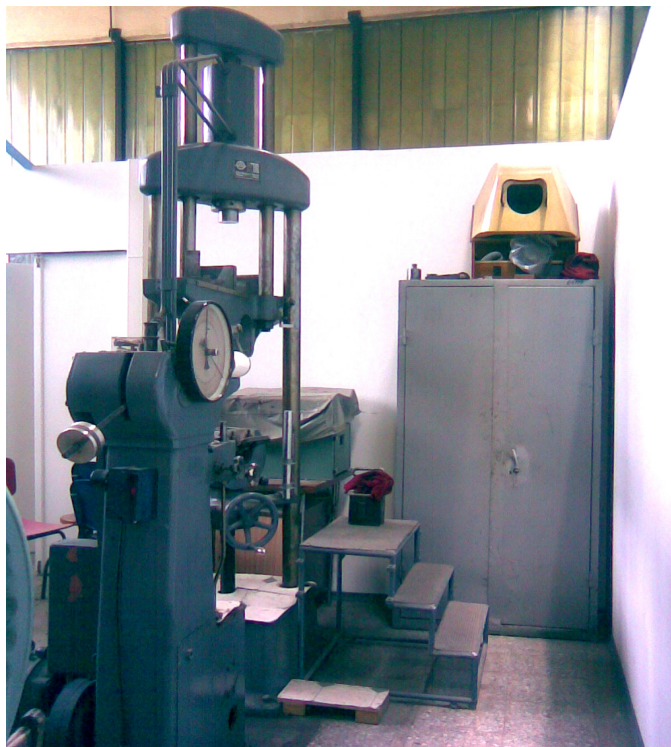


Figura 3.1 Presa folosită la realizarea biocompozitului

Tabelul 3.1 Valorile presiunii pentru compozitul cu concentrația 50%Ti 50%HA

Proba	Greutate [g]	Presiune aplicată [tf]	Diametru proba [mm]	Înălțime probă [mm]
1	1,61	3	11.3	7,2
2		4		6,9
3		5		6,2

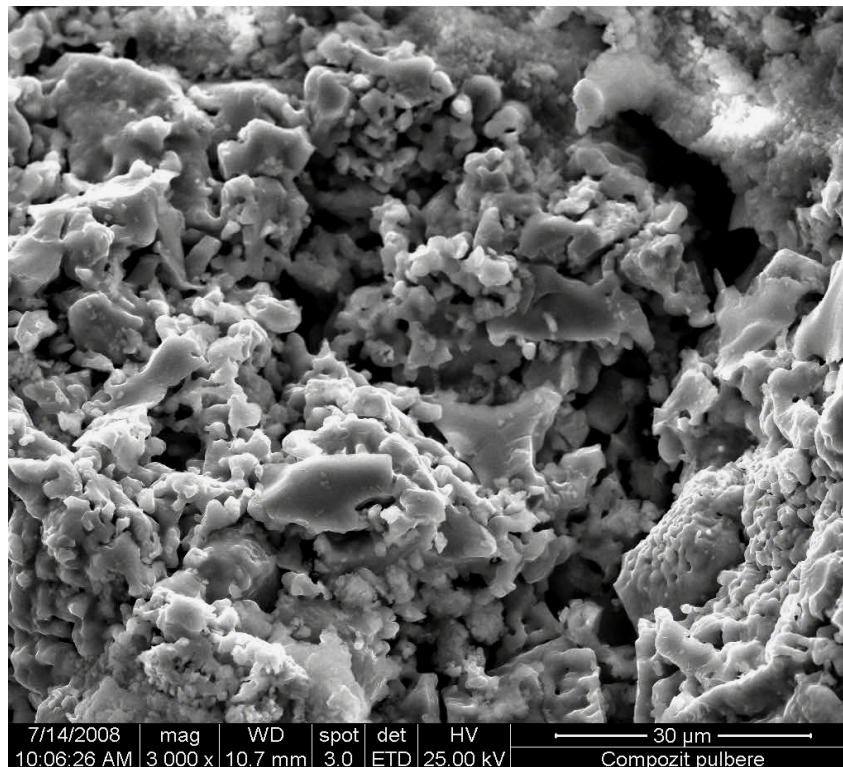
Tabelul 3.2 Valorile presiunii pentru compozitul cu concentrația 75%Ti 25%HA

Proba	Greutate [g]	Presiune aplicată [tf]	Diametru proba [mm]	Înălțime probă [mm]
4	1,61	3	11.3	6
5		4		6.4
6		5		6,5

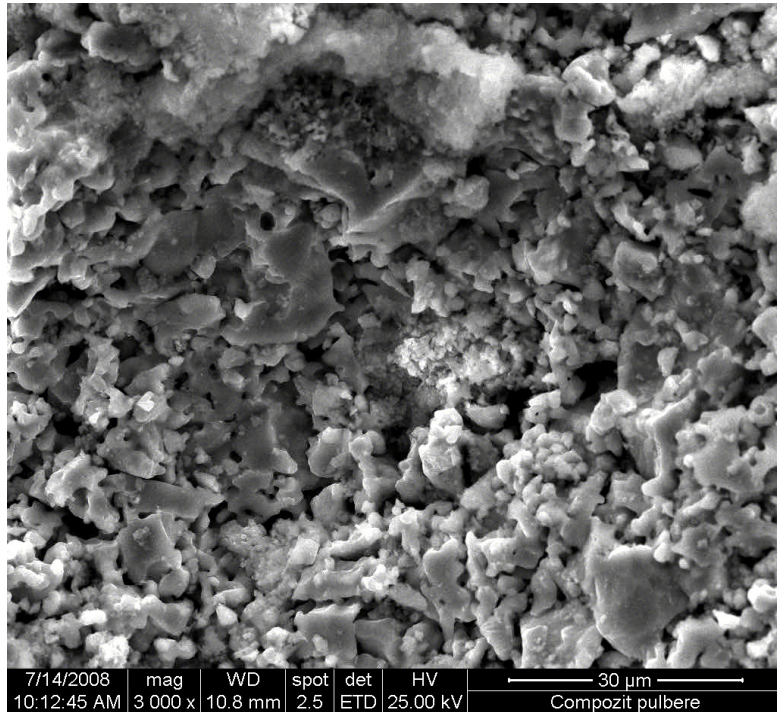
După presare probele au fost sinterizate în cuptor cu vid la temperatura de 1200 °C timp de 60 minute.

3.1.3 Examinări micrografice

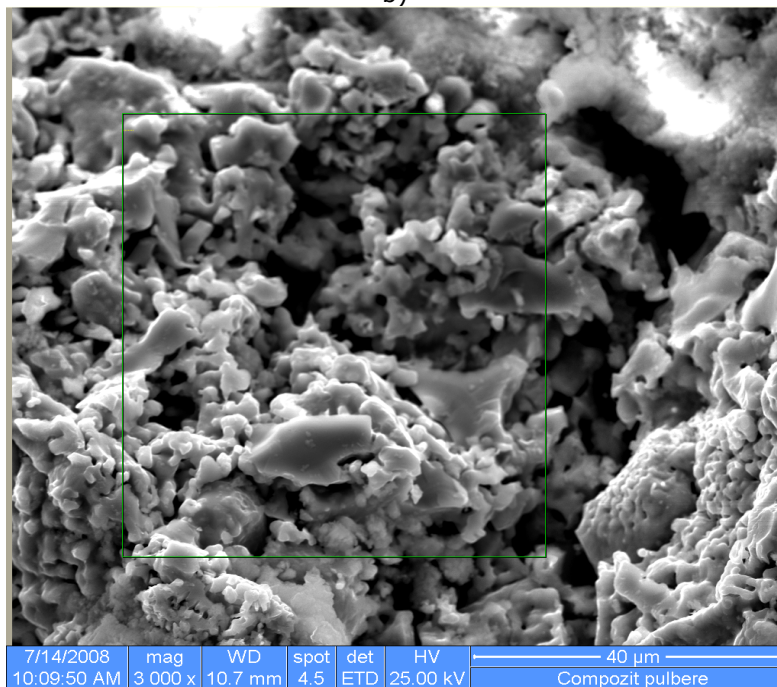
În imaginile prezentate în figurile 3.2 a, b, c se exemplifică morfologia compozitului (75%Ti 25%HA) examinat la microscopul electronic cu baleiaj, iar în figura 3.3 se arată rezultatele investigațiilor EDAX ZAF privind compoziția chimică a unor microvolume din acest material. Se remarcă faptul că dimensiunea particulelor sunt relativ uniforme iar în compoziția chimică apare titanul ca element de aliere de bază iar calciul fosforul și oxigenul sunt componenți de aliere.



a)



b)



c)

Figura 3.2 a, b, c Analiza MEB a compozitului 75%Ti 25%HA

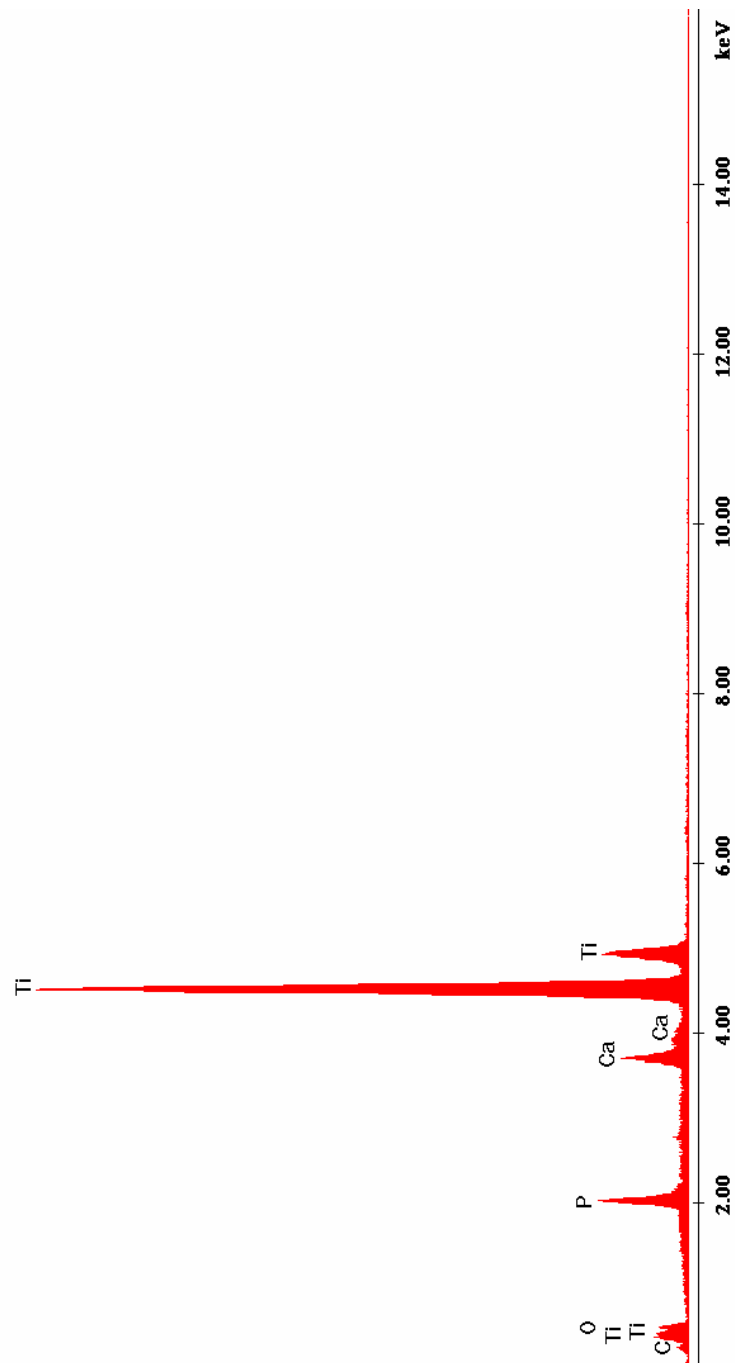


Figura 3.3 Rezultatele investigațiilor EDAX ZAF privind compoziția chimică a compozitului 75%Ti 25%HA

EDAX ZAF Quantification (Standardless)
 Element Normalized
 SEC Table : Default

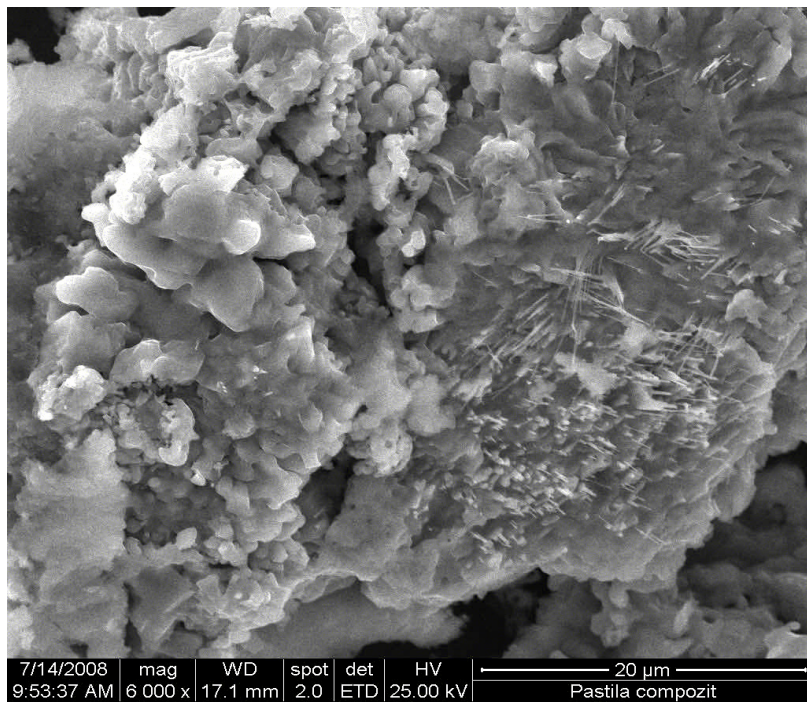
Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	5.47	14.17	0.0147	1.1246	0.2391	1.0009
O K	16.90	32.88	0.0145	1.1073	0.0776	1.0001
P K	5.73	5.75	0.0404	1.0296	0.6777	1.0112
CaK	3.73	2.90	0.0424	1.0407	0.9610	1.1372
TiK	68.18	44.30	0.6357	0.9524	0.9791	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Backgrd	Inte. Error	P/B
C K	11.05	1.98	5.63	5.57
O K	32.84	2.27	2.99	14.49
P K	140.68	14.24	1.48	9.88
CaK	111.94	17.15	1.73	6.53
TiK	1397.17	15.07	0.43	92.73

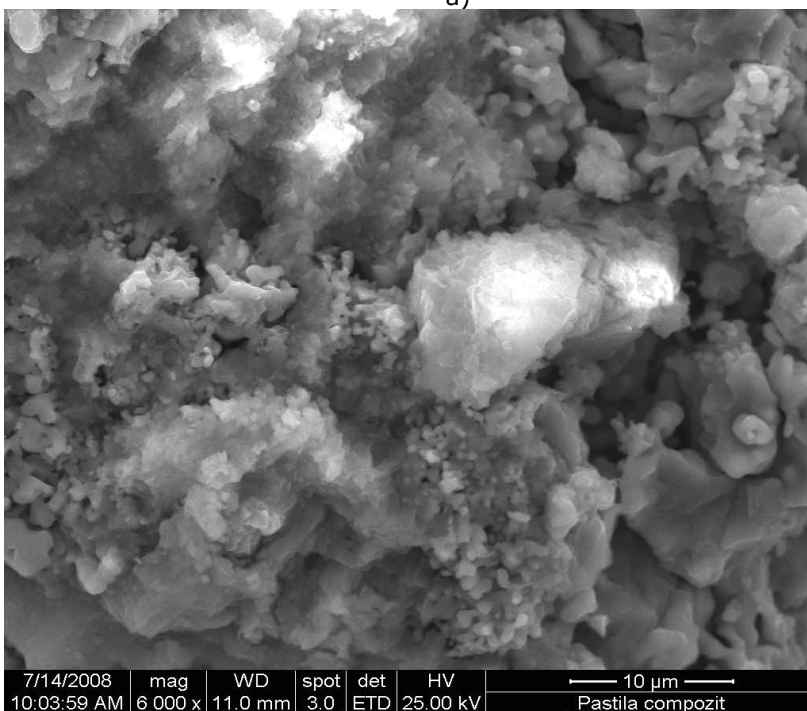
Label :Compozit pulbere
 Acquisition Time : 10:04:41 Date : 14-Jul-2008

kV: 24.99 Tilt: 0.00 Take-off: 35.68 AmpT: 51.2
 Det Type:SUTW, Sapphire Res: 134.00 Lsec: 38

În imaginile prezentate în figurile 3.4 a, b și figura 3.5 se exemplifică morfologia compozitului (50%Ti 50%HA) examinat la microscopul electronic cu baleiaj iar în figura 3.6 se arată rezultatele investigațiilor EDAX ZAF privind compoziția chimică a unor microvolume din acest material. În urma investigațiilor efectuate s-a observat prezența a două zone distincte, una cu caracter acicular iar cealaltă cu caracter grăunțos. Întrucât cantitatea de hidroxiapatită a fost mai mare, în compoziția chimică a suprafeței apar concentrații mai mari de elemente de aliere (P, Ca) și o concentrație mai mică în oxigen și respectiv titan.



a)



b)

Figura 3.4 a, b Analiza MEB a compozitului 50%Ti 50%HA

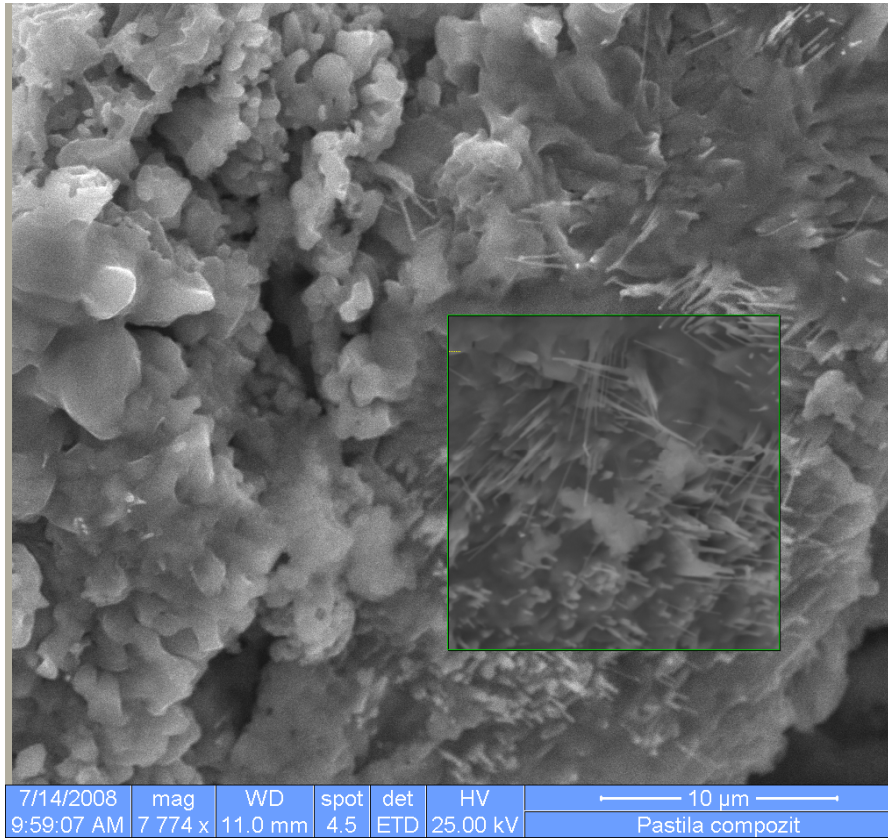


Figura 3.5 Analiza MEB a compozitului 50%Ti 50%HA – zona aciculară

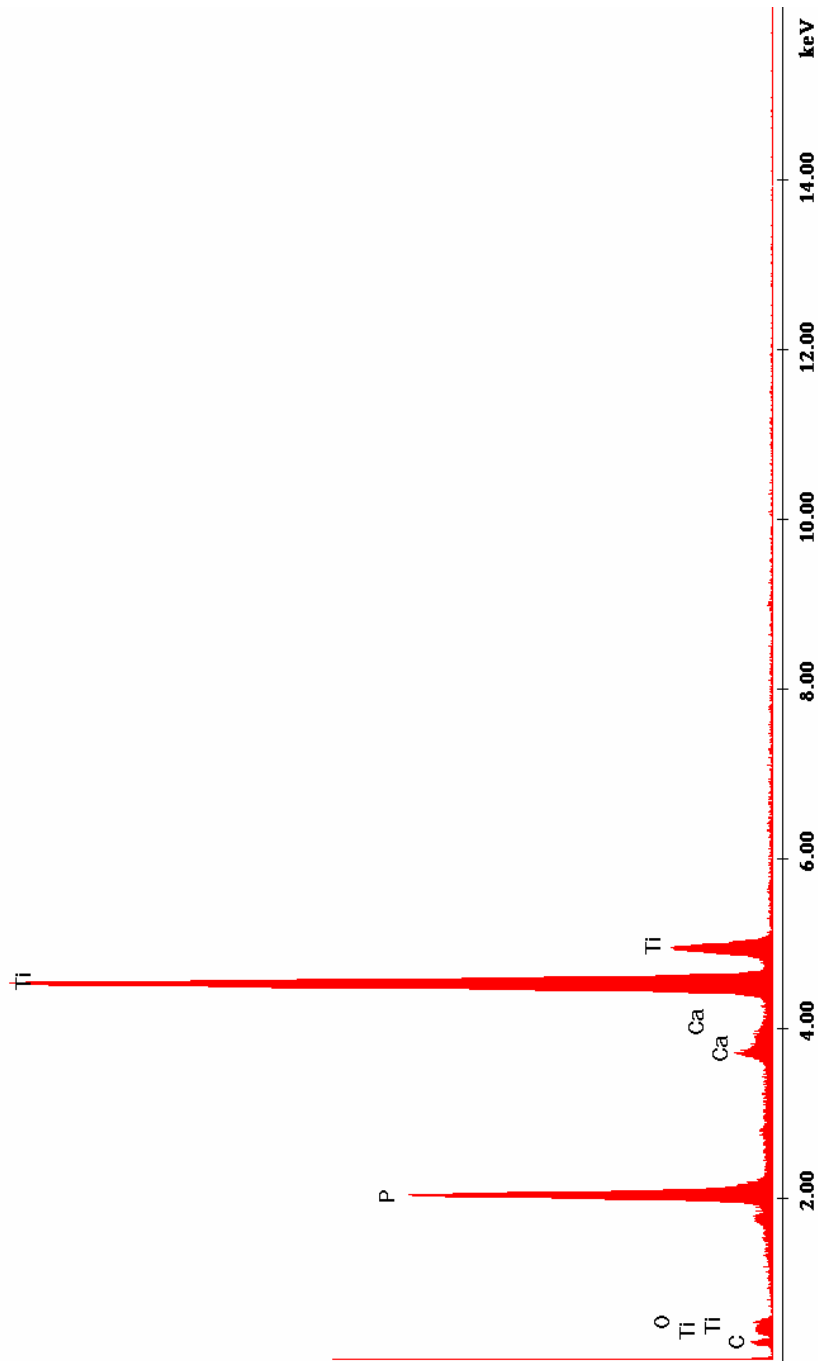


Figura 3.6 Rezultatele investigațiilor EDAX ZAF privind compoziția chimică a compozitului 50%Ti 50%HA – zona aciculară

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	12.15	30.00	0.0236	1.1200	0.1731	1.0006
O K	7.82	14.50	0.0068	1.1028	0.0788	1.0001
P K	17.08	16.36	0.1275	1.0255	0.7210	1.0096
CaK	1.45	1.07	0.0154	1.0360	0.9251	1.1096
TiK	61.49	38.07	0.5649	0.9483	0.9688	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

Element	Net Inte.	Backgrd	Inte.	Error	P/B
C K	16.16	1.10	4.69	14.74	
O K	14.00	1.25	5.14	11.18	
P K	403.11	10.43	0.90	38.65	
CaK	36.99	14.03	3.86	2.64	
TiK	1126.22	10.99	0.53	102.45	

Label :Pastila compozit

Acquisition Time : 09:53:47 Date : 14-Jul-2008

kV: 24.99 Tilt: 0.00 Take-off: 35.97 AmpT: 51.2

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 134.00 Lsec: 31

În figura 3.7 este prezentată analiza cu microscopul electronic cu baleiaj a compozitului 50%Ti 50%HA, zona aglomerată, iar în figura 3.8 se arată rezultatele investigațiilor EDAX ZAF privind compoziția chimică.

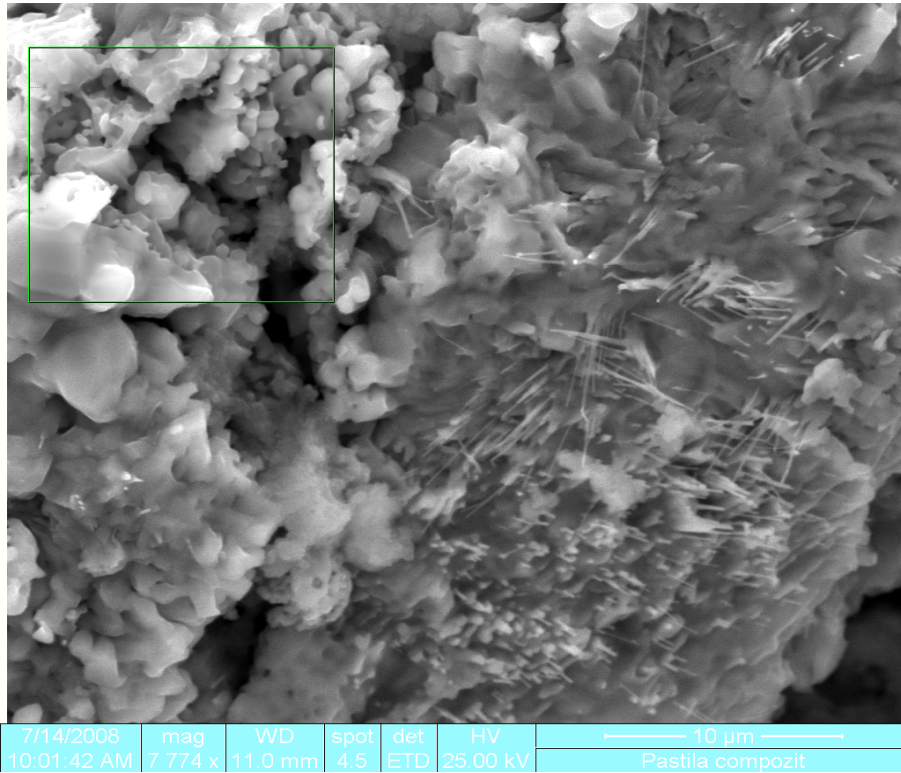


Figura 3.7 Analiza cu microscopul electronic cu baleiaj a compozitului 50%Ti 50%HA - zona aglomerată

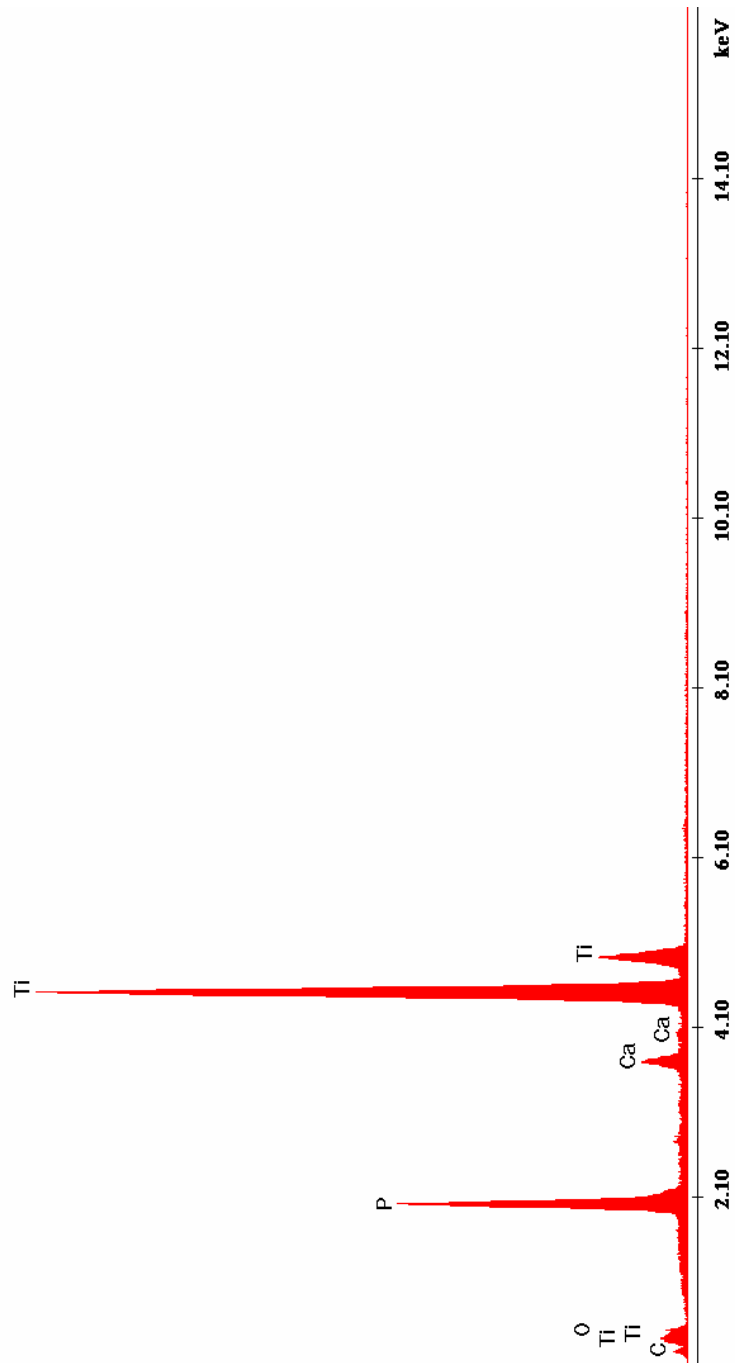


Figura 3.8 Rezultatele investigațiilor EDAX ZAF privind compoziția chimică a compozitului 50%Ti 50%HA – zona aglomerată

EDAX ZAF Quantification (Standardless)
Element Normalized
SEC Table : Default

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	10.66	26.67	0.0211	1.1203	0.1767	1.0006
O K	9.14	17.16	0.0080	1.1031	0.0789	1.0001
P K	16.18	15.70	0.1201	1.0257	0.7163	1.0097
CaK	2.60	1.95	0.0277	1.0364	0.9276	1.1078
TiK	61.42	38.52	0.5620	0.9486	0.9646	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element	Net Inte.	Backgrd	Inte. Error	P/B
C K	18.75	2.15	4.28	8.71
O K	21.21	4.05	4.27	5.23
P K	491.60	12.96	0.77	37.92
CaK	85.86	13.52	2.07	6.35
TiK	1450.89	11.06	0.44	131.13

Label :Pastila compozit
Acquisition Time : 09:56:49 Date : 14-Jul-2008

kV: 24.99 Tilt: 0.00 Take-off: 35.97 AmpT: 25.6
Det Type:SUTW, Sapphire Res: 135.72 Lsec: 35

3.1.4 Analize de difracție cu raze X

În figura 3.9 este prezentată analiza cu raze X a pulberii de hidroxiapatita. În urma analizei cu raze X a pulberii de titan (figura 3.10) se observă că acesta conține și hidrogen, element provenit din procedeul de obținere a pulberii (hidrurare-dehidrurare).

Hydroxylapatite

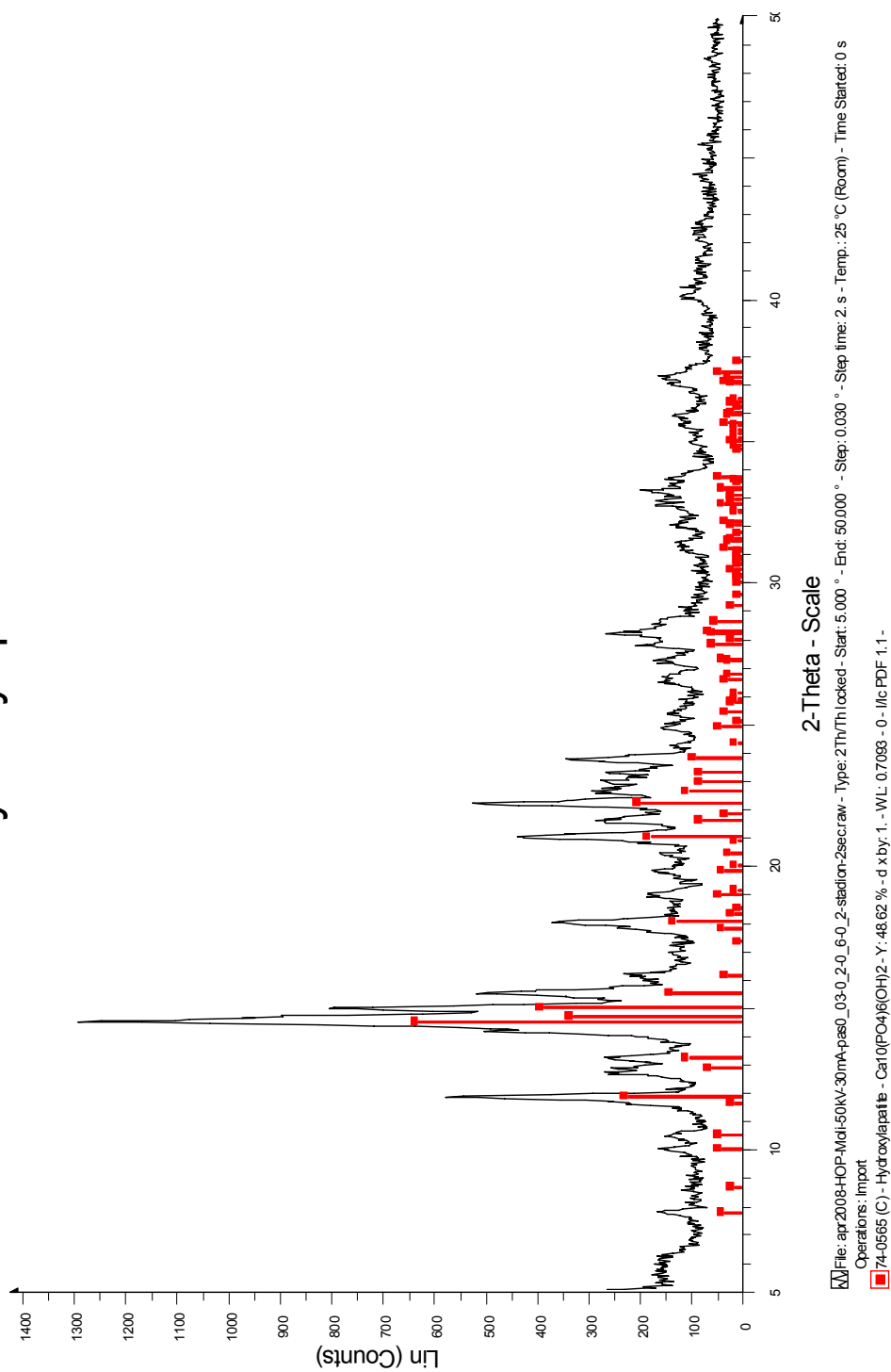


Figura 3.9 Analiza cu raze X a pulberii de hidroxiapatită

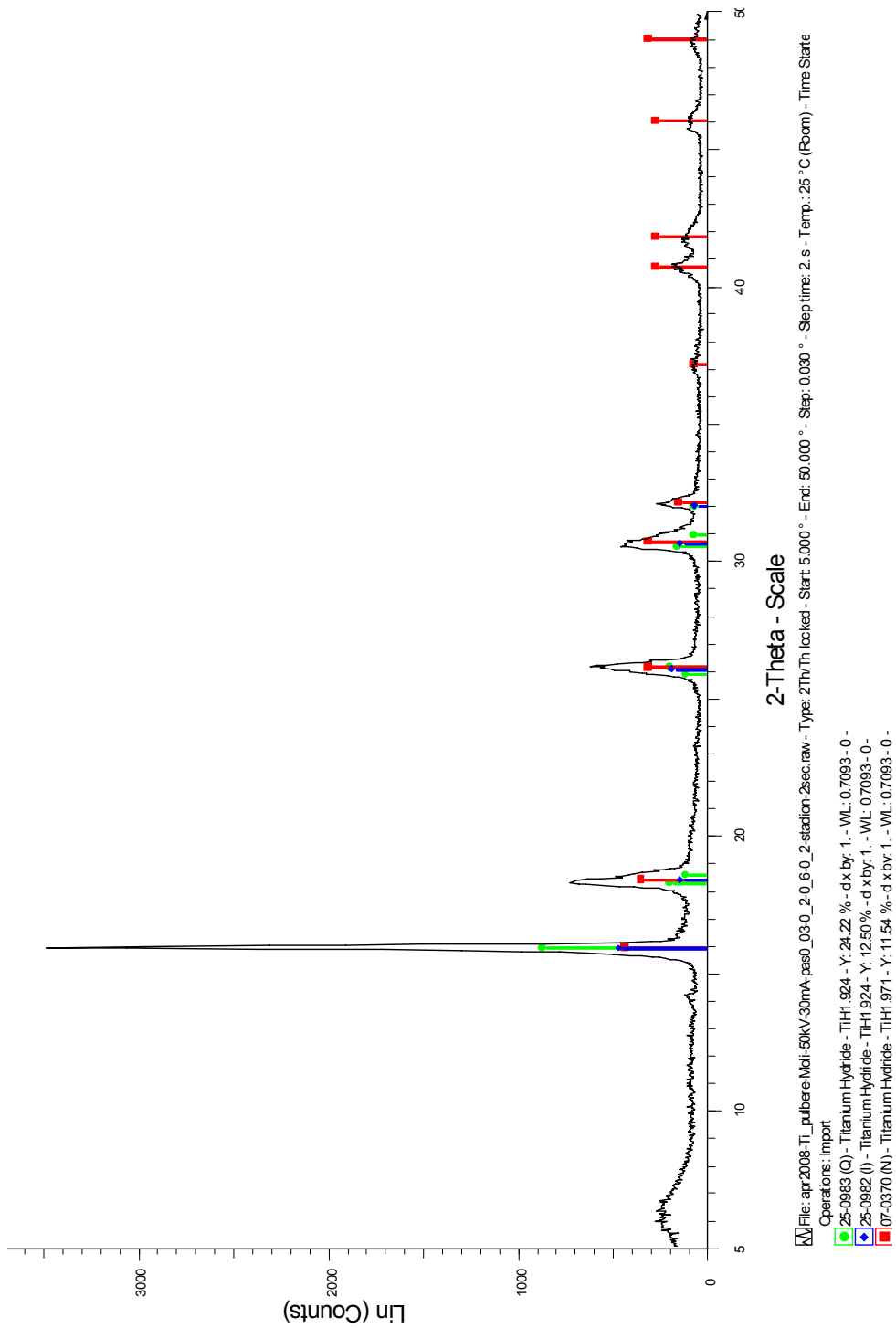


Figura 3.10 Analiza cu raze X a pulberii titan

3.1.5 Concluzii

În cazul compozitului 75%Ti 25%HA se remarcă faptul că dimensiunea particulelor sunt relativ uniforme iar în compoziția chimică apare titanul ca element de aliere de bază iar calciul fosforul și oxigenul sunt componenți de aliere.

În urma investigațiilor efectuate asupra compozitelor realizate din Ti și HA, în cazul concentrației 50%Ti 50%HA s-a observat prezența a două zone distincte, una cu caracter acicular, iar cealaltă cu caracter grăunțos. Întrucât cantitatea de hidroxiapatită a fost mai mare, în compoziția chimică a suprafeței apar concentrații mai mari de elemente de aliere (P, Ca) și o concentrație mai mică în oxigen și respectiv titan.

4. TEHNICA DEPUNERII CU FASCICUL LASER

4.1 Generalități

Principiile de funcționare ale laserului au fost enunțate în 1916 de Albert Einstein, printr-o evaluare a consecințelor legii radiației a lui Max Planck și introducerea conceptelor de emisie spontană și emisie stimulată. Aceste rezultate teoretice au fost uitate însă până după cel de-al doilea război mondial.

În 1953 fizicianul american Charles Townes și, independent, Nikolai Basov și Aleksandr Prohorov din Uniunea Sovietică au reușit să producă primul maser, un dispozitiv asemănător cu laserul, dar care emite microunde în loc de radiație laser, rezultat pentru care cei trei au fost răsplătiți cu Premiul Nobel pentru Fizică în 1964. Primul laser funcțional a fost construit de Theodore Maiman în 1960 și avea ca mediu activ un cristal sintetic de rubin pompat cu pulsuri de flash.

Primul laser cu gaz a fost construit de fizicianul iranian Ali Javan în 1960 folosind un amestec de heliu și neon, care producea un fascicul cu lungimea de undă de 1,15 μm (infraroșul apropiat), spre deosebire de laserii actuali cu He-Ne care emit în general în domeniul vizibil, la 633 nm [84].

4.1.1 Principii de bază și caracterizarea fasciculului laser

Laserul este un dispozitiv complex ce utilizează un mediu activ laser, ce poate fi solid, lichid sau gazos, și o cavitate optică rezonantă. Mediul activ, cu o compoziție și parametri determinați, primește energie din exterior prin ceea ce se numește *pompare*. Pomparea se poate realiza electric sau optic, folosind o sursă de lumină (flash, alt laser etc.) și duce la excitarea atomilor din mediul activ, adică aducerea unora din electronii din atomii mediului pe niveluri de energie superioare. Față de un mediu aflat în echilibru termic, acest mediu pompat ajunge să aibă mai mulți electroni pe stările de energie superioare, fenomen numit *inversie de populație*. Un fascicul de lumină care trece prin acest mediu activat va fi amplificat prin dezexcitarea stimulată a atomilor, proces în care un foton care interacționează cu un atom excitat determină emisia unui nou foton, de aceeași direcție, lungime de undă, fază și stare de polarizare. Astfel este posibil ca pornind de la un singur foton, generat prin emisie spontană, să se obțină un fascicul cu un număr imens de fotoni, toți având aceleași caracteristici cu fotonul inițial. Acest fapt determină caracteristica de coerență a fasciculelor laser. Rolul cavității optice rezonante, formată de obicei din două oglinzi concave aflate la capetele mediului activ, este acela de a selecta fotonii generați pe o anumită direcție (axa optică a cavității) și de a îi recircula numai pe aceștia de cât mai multe ori prin mediul activ. Trecerea fotonilor prin mediul activ are ca efect dezexcitarea atomilor și deci micșorarea factorului de amplificare optică a mediului. Se ajunge astfel la un echilibru activ, în care numărul atomilor excitați prin pompare este egal cu numărul atomilor dezexcitați prin emisie stimulată, punct în care laserul ajunge la o intensitate constantă. Având în vedere că în mediul activ și în cavitatea optică există pierderi prin absorbție, reflexie

parțială, împrăștiere, difracție, există un nivel minim, de prag, al energiei care trebuie furnizată mediului activ pentru a se obține efectul laser. În funcție de tipul mediului activ și de modul în care se realizează pomparea acestuia, laserul poate funcționa în undă continuă sau în impulsuri, primul laser funcționa în regim de impulsuri [84].

4.1.2 Caracteristici

În funcție de tipul de laser și de aplicația pentru care a fost construit, puterea transportată de fascicul poate fi foarte diferită. Astfel, dacă diodele laser folosite pentru citirea discurilor compacte este de ordinul a numai 5 mW, laserii cu CO₂ folosiți în aplicații industriale de tăiere a metalelor pot avea în mod curent între 100 W și 3000 W. În mod experimental sau pentru aplicații speciale unii laseri ajung la puteri mult mai mari; cea mai mare putere raportată a fost în 1996 de 1,25 PW (petawatt, 10¹⁵ W).

Pentru protecția muncii, cei care folosesc laseri trebuie să știe întotdeauna cu ce tip de laser au de a face. Din punctul de vedere al pericolului pe care îl reprezintă fasciculul laser asupra omului (în principal retina și pielea), laserii sunt clasificați în mai multe grupe. În prezent clasificarea laserilor nu se face la fel în toate țările, dar se fac pregătiri pentru ca aceste clase să fie definite la fel la nivel internațional. Lucrul cu laseri periculoși impune folosirea de ochelari de protecție, care absorb radiația luminoasă la lungimea de undă a laserului folosit și permit vederea în celelalte regiuni ale spectrului.

4.1.2.1 Monocromaticitate

Majoritatea laserilor au un spectru de emisie foarte îngust, ca urmare a modului lor de funcționare, în care numărul mic de fotoni inițiali este multiplicat prin „copiere” exactă, producând un număr mare de fotoni identici. În anumite cazuri spectrul este atât de îngust (lungimea de undă este atât de bine determinată) încât fasciculul își păstrează relația de fază pe distanțe imense. Aceasta permite folosirea laserelor în metrologie pentru măsurarea distanțelor cu o precizie extrem de bună, prin interferometrie. Aceeași calitate permite folosirea acestor lasere în holografie.

4.1.2.2 Direcționalitate

În timp ce lumina unei surse obișnuite (bec cu incandescență, tub fluorescent, lumina de la Soare) cu greu poate fi transformată într-un fascicul paralel cu ajutorul unor sisteme optice de colimare, lumina laser este în general emisă de la bun început sub forma unui fascicul paralel. Aceasta se explică prin acțiunea cavității optice rezonante de a selecta fotonii care se propagă paralel cu axa cavității. Astfel, în timp ce un reflector obișnuit de lumină, orientat de pe Pământ spre Lună, luminează pe suprafața Lunii o suprafață de aproximativ 27.000 km în diametru, fasciculul unui laser nepretențios cu heliu-neon luminează pe Lună o suprafață cu diametrul mai mic de 2 km [84].

4.1.3 Utilizarea laserilor

- Holografie
- Geologie, seismologie și fizica atmosferei
- Spectroscopie
- Fotochimie
- Fuziune nucleară
- Microscopie
- Aplicații militare
- Medicină: bisturiu cu laser, înlăturarea tatuajelor, stomatologie, oftalmologie, acupunctură
- Industrie și comerț: prelucrări de metale, cititoare de coduri de bare, imprimare
- Comunicații prin fibră optică

4.2 Tehnica depunerii straturilor de suprafață cu ajutorul laserului

4.2.1 Depunerea de metal cu ajutorul laserului (*Laser Metal Deposition*)

Depunerea de metal cu ajutorul laserului este un procedeu ce topește materialul (sub formă de pulbere sau sârmă) pe un substrat figura 4.1.

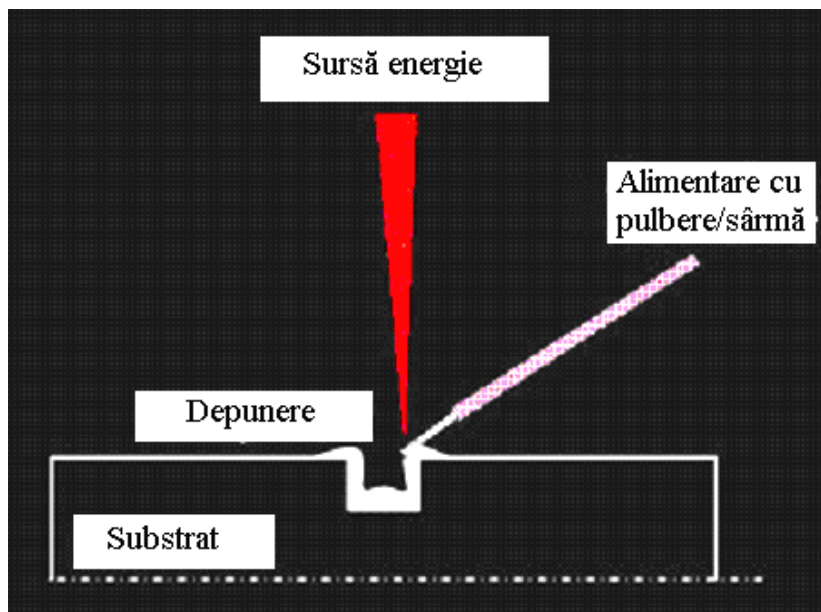


Figura 4.1 Principiul metodei LMD [84]

Aplicații ale metodei de depunere de metal cu laser:

- Repararea suprafețelor;
- Repararea sau fabricarea componentelor;
- Acoperirea suprafețelor;
- Fabricarea de materiale din materiale disimilare;
- Componente de turbine;
- Componente de motor;
- Matrițe;
- Implante medicale;
- Componente metalice cu formă complexă;
- Microcomponente.

O altă variantă de depunere directă cu laser este metoda de depunere directă de metal (DMD). Această metodă este un procedeu de realizare rapidă de scule, sau componente, prin topirea materialului sub formă de pulbere sau sârmă pe substrat [84].

4.3 Depunerea de straturi de hidroxiapatită cu ajutorul laserului cu impulsuri

Hidroxiapatita este o ceramică bioactivă ce are compoziția asemănătoare cu cea a osului uman.

În Statele Unite în fiecare an au loc peste 120 000 de operații de înlocuire a articulației șoldului. Introducerea protezei de șold se face când acetabulul sau capul femural sunt distruse în urma unor boli ca: osteoartrită, artrită reumatică, dureri persistente.

Implantele pot fi realizate din aliaj cobalt-crom-molibden, cobalt-nichel-crom-molibden, sau aliaj de titan-aluminiu-vanadiu, suprafața articulației este realizată din polietilenă cu greutate moleculară ultra-înaltă (figura 4.2). Componentele sunt fixate folosind polimetilmetacrilat.

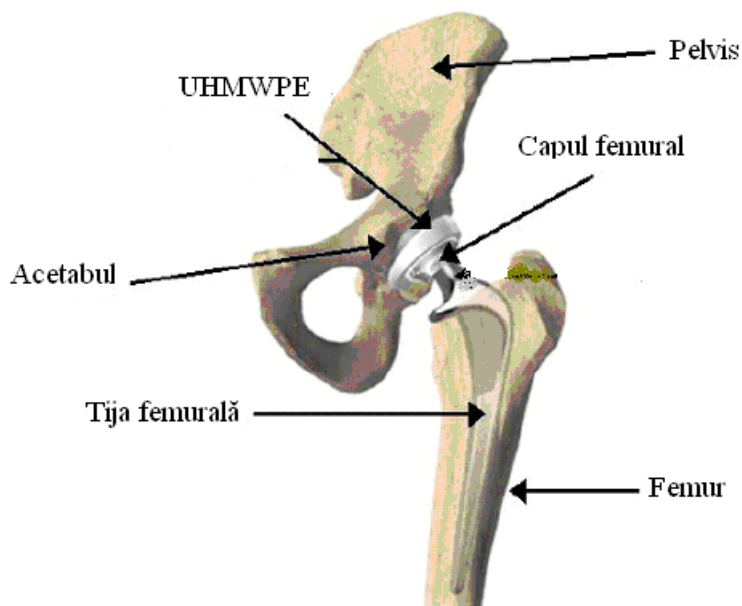


Figura 4.2 Proteza de șold [67]

Implantele folosite au durată de viață scurtă, 10-20% din implante trebuie înlocuite după 10 ani iar altele trebuie înlocuite în mai puțin de 10 ani. La scăderea duratei de viață contribuie coroziunea, uzarea, distribuția incorectă a tensiunilor, inflamarea țesutului.

Cimentul folosit la fixarea protezei (polimetilmetacrilat) are o importanță foarte mare. Pe de o parte cimentul ajută la distribuția tensiunilor dintre os și metal. Pe de altă parte, mișcarea implant-os conduce la eliberarea de cantități mari de particule de ciment. Concentrația de tensiuni la interfața implant/polimetilmetacrilat poate să conducă la microfisuri în cimentul folosit la fixarea implantului. Metalul, polimerul și cimentul folosit pot să elibereze particule ce pot să conducă la inflamații în jurul țesutului, ruperea osului (osteoliză) și la eșecul implantului.

Uzarea implantelor metalice este o problemă importantă. Implantele din aliaj de cobalt-crom-molibden/polietilenă generează un număr mare de particule de polietilenă. Uzarea polietilenei este estimată la 0,10 – 0,20 mm/an. De asemenea în momentul utilizării implantului apare și uzarea componentei din metal. De exemplu, aliajul cobalt-crom-molibden se degradează cu 0,02 – 0,06 mm în 10 ani. Aliajul de titan-aluminiu-vanadiu prezintă rezistență la uzare mai bună în special titan-aluminiu-vanadiu/polietilenă. Particulele de cobalt-crom-molibden eliberate în organism prezintă toxicitate mult mai mare decât particulele de polietilenă sau de aliaj titan-aluminiu-vanadiu.

Distribuția tensiunilor este de asemenea un fenomen ce influențează proteza, o distribuție neegală a tensiunilor la interfața os-proteză poate să conducă

4.3 - Depunerea de straturi de hidroxiapatită cu ajutorul laserului cu impulsuri 105

la eșecul protezei. Această problemă afectează componenta metalică a implantului (tabelul 4.1). De exemplu, aliajul cobalt-crom-molibden are modulul de elasticitate de 220 GPa. Această valoare este de zece ori mai mare decât modulul de elasticitate al osului (17 GPa).

Tabelul 4.1 Caracteristicile principalelor materiale folosite la realizarea implantelor

Material	Modul de elasticitate (GPa)	Rezistența la tracțiune	Avantaje	Dezavantaje
Ti-6Al-4V	124	940	Biocompatibilitate, rezistență la coroziune, rezistență la oboseală	Rezistență mică la uzare
CoCr	214	480	Uzare, rezistență la uzare, rezistență la oboseală	Modul de elasticitate ridicat, biocompatibilitate (ioni metalici)
UHMWPE	0,4	3	Coeficient de frecare scăzut	Rezistență la uzare
PMMA	3	35-50	Fixare rapidă, fixare puternică pe termen scurt	Rezistență mică la uzare
Os	10-30	70-150	-----	-----

Cele mai bune materiale folosite la realizarea protezelor sunt acelea care sunt asemănătoare cu compoziția osului uman. Cel mai bun mecanism de reparare al osului este regenerarea naturală a acestuia.

Pentru a asigura o adeziune corespunzătoare la interfața metal-os și țesutul înconjurător se necesită folosirea materialelor bioactive. Materialele bioactive au proprietăți asemănătoare cu cele ale osului uman.

Hidroxiapatita este cel mai cunoscut material ceramic bioactiv folosit în medicină. Constituentul anorganic al osului este format din apatiă biologică ce îi conferă duritate și se comportă ca rezervor de calciu, fosfor, sodiu și magneziu. Aceste apatite biologice sunt similare ca structură cu apatitele minerale (hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) și brushit (B, $\text{CaHPO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$). La temperatura corpului uman în fluidele din organism sunt două forme stabile de fosfat de calciu. La $\text{pH} < 4,2$ faza de fosfat de calciu stabilă este brushit. La $\text{pH} > 4,2$ faza stabilă este hidroxiapatita.

Aceste apatite alături de fluorapatita (FAP, $\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3\text{F}$), monetita (M, CaHPO_4), tricalciu fosfat (TCP, $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$), tetracalcium fosfat (TTCP, $\text{Ca}_4(\text{PO}_4)_2$) și octacalcium fosfat (OCP, $\text{Ca}_8\text{H}_2(\text{PO}_4)_6,5\text{H}_2\text{O}$) aparțin unei familii de minerale cunoscute ca apatite. Aceste minerale au structuri similare (sistem hexagonal) și posedă formula structurală $\text{X}_3\text{Z}_2(\text{TO}_4)_2$. În natură compoziția apatitei include X și Y = Ca, Sr, Ba, Re, Pb, U, sau Mn (mai rar Na, K, Y, Cu); T = P, As, V, Si, S sau C (CaCO_3); și Z = F, Cl, OH sau O. În medicină apatitele posedă X=Y=Ca, T=P și Z = F sau OH. De exemplu apatita se numește hidroxiapatita când T=P și Z=OH.

Hidroxiapatita formează cristale ce pot fi descrise de o prismă rombică hexagonală. Parametrii rețelei pentru hidroxiapatită sunt $a = 9,432 \text{ \AA}$ și $c = 6,881 \text{ \AA}$ (figura 4.3). Ionii de hidroxid (OH^-) apar la colțurile planului de bază. Acești ioni sunt poziționați la fiecare $3,44 \text{ \AA}$ paralel cu axa c și perpendicular cu planul de bază.

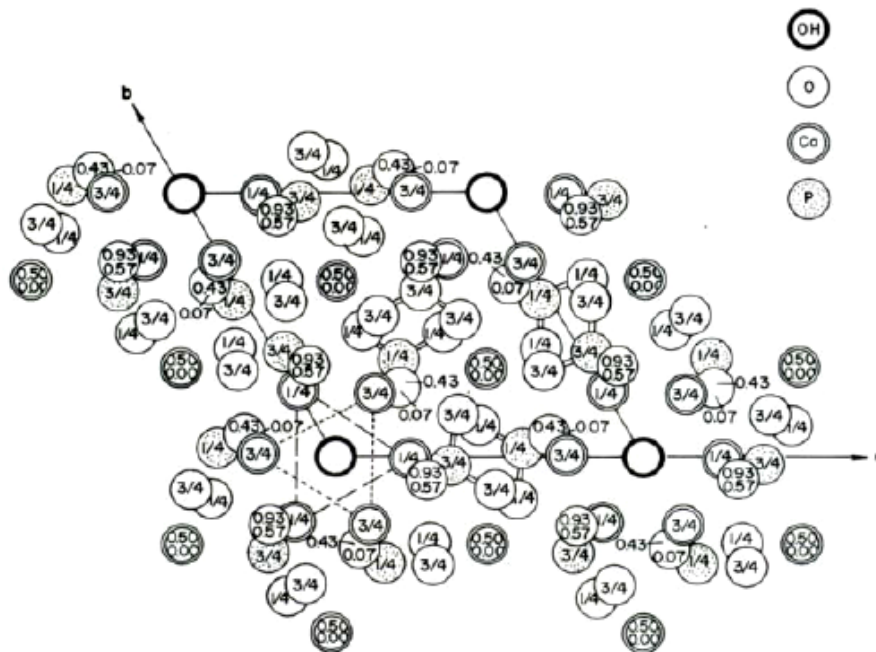


Figura 4.3 Structura hidroxiapatitei proiectată pe axa c în planul de bază [67]

Asemănător cu osul natural, hidroxiapatita minerală este un material osteoconductiv. Natura osteoconductivă a acoperirilor cu hidroxiapatită conduce la formarea de legături puternice cu osul. Contactul direct dintre os și implant se numește osteointegrare. Brånemark a descris acest fenomen în 1977 iar mai târziu Albrektsson l-a definit în literatură. Albrektsson a prezentat șase factori care sunt cruciali pentru o osteointegrare reușită. Osteointegrarea unui biomaterial depinde nu numai de proprietățile materialului implantului dar și de condițiile suprafeței, starea osului, tehnica chirurgicală și de condițiile de solicitare ale implantului. Osteointegrarea reduce tensiunile mecanice și micro-mișcările de la interfața os-implant.

De-a lungul anilor majoritatea clinicilor s-au concentrat pe depunerea hidroxiapatitei prin procedeul pulverizării în plasmă pentru protezele de șold. Fixarea implantului este evaluată de radiografii și de rate de eșec. Câteva clinici au studiat fixarea femurului pe termen lung (2-10 ani). Unele studii au arătat că acoperirea cu hidroxiapatită conduce la o durată de viață mai mare și resorbția mai mică.

Evaluarea clinică a acoperirii acetabulului cu hidroxiapatită au arătat rezultate bune pe termen scurt (2-3 ani). Radiografiile arată o resorbție mică a osului.

Mecanismele de eșec ale straturilor de hidroxiapatită depuse sunt descompunerea și uzarea. Descompunerea hidroxiapatitei depuse depinde nu numai de pH-ul mediului înconjurător ci și de compoziția și cristalinitatea fazei de fosfat de calciu. Rata de descompunere scade dacă:

HA amorfă >> TTCP >> α -TCP >> OHA >> β -TCP >> HA cristalină. Hidroxiapatita cristalină este dizolvată mult mai încet decât hidroxiapatita amorfă. Hidroxiapatită dizolvată este resorbită de celulele osteoclaste apoi este integrată în os, remodelând procesul și înlocuind cu un os nou prin celulele osteoblaste. Rata de dizolvare a

4.3 - Depunerea de straturi de hidroxiapatită cu ajutorul laserului cu impulsuri 107

stratului de hidroxiapatită este importantă pentru că o dizolvare rapidă poate să conducă la pierderea fixării și la eșecul implantului. Pentru obținerea de acoperiri de hidroxiapatită corespunzătoare trebuie controlată puritatea și cristalinitatea pulberii de hidroxiapatită. Acoperirea cu hidroxiapatită pură și cristalină asigură o fixare mai bună și reduce timpul de vindecare.

Al doilea mecanism de eșec al acoperirilor cu hidroxiapatită este uzura ce rezultă în osteoliză. Osteoliza este degradarea osului cauzat de celulele osteoclaste și de celulele de resorbție ale osului. Tensiunile din implantul șoldului sunt o altă cauză de uzură a implantului. În urma studiilor câteva clinici au arătat uzura excesivă a suprafeței polietilenei datorită acumulării de fosfat de calciu și particule de metal. Performanța scăzută a straturilor de hidroxiapatită este datorată de proprietățile mecanice scăzute ce rezultă la grosimi mai mari de 100 μm . Grosimea optimă a stratului de hidroxiapatită trebuie să fie de 50-75 μm .

Există mai multe tehnici de depunere de straturi de hidroxiapatită pe implantate metalice: depunerea electroforetică, presarea izostatică la cald, depunerea cu laser, sol-gel. (tabelul 4.2)

Tabelul 4.2 Metode de depunere de straturi de hidroxiapatită pe implantate metalice

Acoperire prin imersare	0,05 – 0,5 mm	Se pot acoperi substraturi complexe Necesită temperaturi ridicate de sinterizare
Depunere electroforetică	0,1 – 2 mm	Se pot acoperi substraturi complexe Depuneri fără fisuri se realizează dificil Necesită temperaturi ridicate de sinterizare
Presare izostatică la cald	0,2 – 2 mm	Nu se pot acoperi suprafețe complexe Temperaturile mari necesare conduc la coeficienți de dilatare diferiți Se realizează acoperiri dense
Sol-Gel	<1 μm	Se pot acoperi forme complexe la temperaturi mici
Acoperire prin stropire	0,02 - 1 μm	Se depun straturi amorfe Necesită echipament complex Se realizează acoperiri uniforme
Pulverizare termică	30 – 200 μm	Temperaturile ridicate ale procesului și răcirea rapidă conduc la straturi amorfe Necesită echipament complex

Depunerea cu laser pulsatoriu (PLD) este un procedeu PVD ce utilizează laserul pulsatoriu pentru ablația materialului țintă, formând un fascicul ce depune materialul pe substrat. Descoperirea laserului cu rubin a condus la evoluția investigațiilor teoretice la interacțiunea laser-țintă. Avantajul principal al laserului este versatilitatea. Folosind lasere de putere mare, aproape orice material poate fi vaporizat și depus pe orice substrat. Un alt avantaj important al laserului cu impulsuri este simplitatea tehnicii. Laserul este separat complet de camera de depunere în momentul experimentului, fasciculul laser fiind direcționat spre țintă.

Tehnica de depunere cu laser cu impulsuri cuprinde trei etape: ablația materialului țintă, formarea unei plame de energie mare, creșterea stratului pe substrat. Când radiația laser este absorbită de o suprafață solidă, energia electromagnetică este transformată în excitație electronică precum și chimică,

mecanică și energie termică pentru formarea plasmei. Ablația țintei formează o plasmă de atomi electroni, ioni și molecule. Schema procedurii PLD este prezentată în figura 4.4.

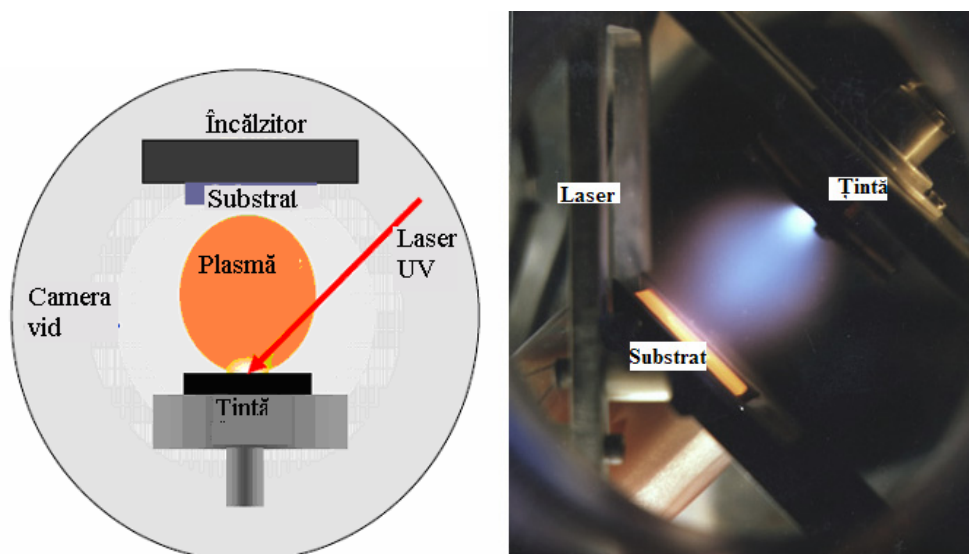


Figura 4.4 a) Schema procedurii PLD b) Imagine din timpul depunerii [67]

Pulverizarea termică este cea mai folosită tehnică de depunere de straturi de hidroxiapatită. Există câteva probleme la acest procedeu, de exemplu hidroxiapatita nu poate fi folosită la implante solicitate la uzare datorită faptului că există riscul desprinderii stratului depus.

Deteriorarea stratului depus de hidroxiapatită poate să apară în 3 locații: (1) la interfața HA/os; (2) între straturile depuse; (3) la interfața HA/aliaj metalic. Straturile de hidroxiapatită depuse prin pulverizare termică în plasmă conțin un număr mare de defecte ca porozitate, fisuri. Eliberarea particulelor de hidroxiapatită poate să distrugă suprafața implantului prin uzare.

Tehnica de depunere cu laser pulsator PLD prezintă câteva avantaje: timpi de depuneri mici, flexibilitate, calitate, simplitate la realizarea de structuri multistrat.

- Transferul materialului este datorat vitezei mari de încălzire și ablațiunii non-termice a țintei prin plasma generată de laser.
- Puritya fazei. Temperatura de depunere și gazul folosit pot fi corelate cu compoziția chimică (raportul Ca/P), cristalinitate, microstructură, fază și morfologia suprafeței stratului depus.
- Depunerea de la fasciculul de plasmă. Energia mare de ablație ajută la formarea stratului și creșterea aderenței.
- Capacitatea de depunere în mediul ambiant. Depunerea în atmosferă de O₂, O₃, NO₂, N₂O sau vapori de apă conduc la obținerea de straturi de materiale ceramice biocompatibile de calitate mare.
- Procedul PLD permite realizarea de straturi epitaxiale, se poate folosi o țintă separată pentru fiecare strat. Dacă se depun straturi subțiri la o viteză de depunere mică (0,1 Å/puls) atunci este posibil să se controleze creșterea stratului la regim atomic [67].

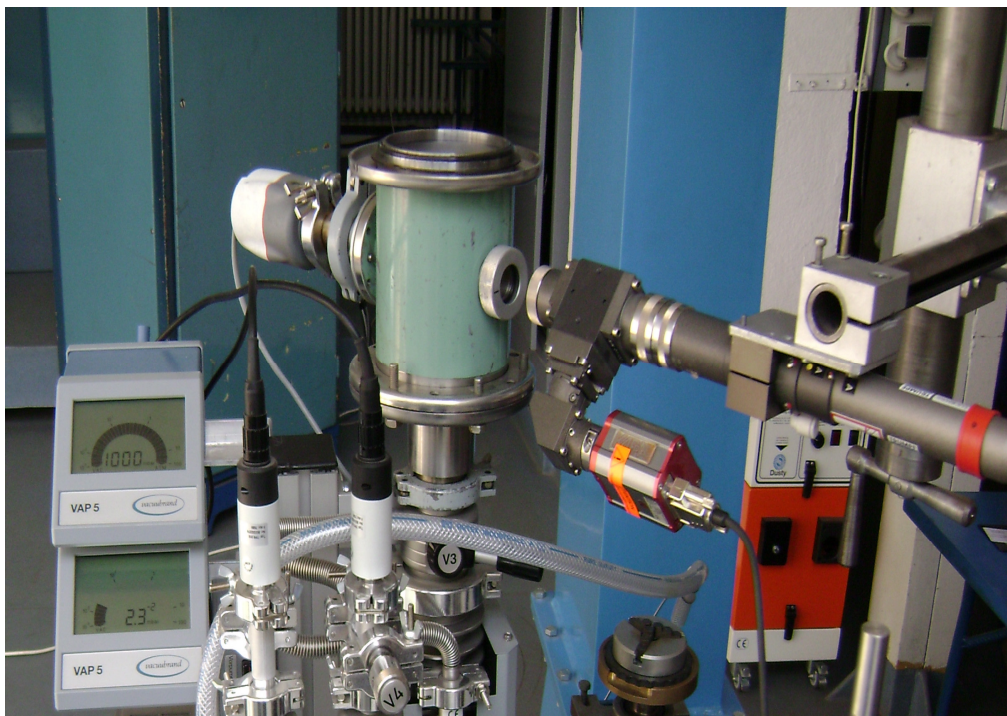
4.3.1 Procedura experimentală de depunere de straturi de hidroxiapatită pe aliaje de titan

4.3.1.1 Standul experimental

Pentru depunerea de straturi biocompatibile de hidroxiapatită s-a folosit laserul HL 124P LCU (figura 4.5) din dotarea ISIM Timișoara.



a)



b)

Figura 4.5 a,b Laserul HL 124P LCU

Caracteristicile laserului HL 124P LCU:

- laser cu corp solid YAG:Nd cu funcționare în regim pulsat; forma puls, durata puls și frecvența de repetiție variabile - dotat cu 2 capete optice, de sudare și respectiv tăiere;
- putere minimă puls: 300 W;
- putere maximă puls: 5000 W;
- putere medie maximă: 120 W;
- durata puls: 0,2 - 20 ms (0.2-10 pt. putere mare în puls și respectiv 0,2-20 pentru putere redusă în puls);
- forma normală a pulsului: dreptunghiulară – editabilă;
- energia maximă a pulsului: 45 J;
- frecvența de repetiție maximă: 600

4.3.1.2 Procedura experimentală

Ca substrat s-a folosit aliaj cu bază de titan Ti-Mo-Al de dimensiuni 20 x 10 x 5 mm, cu suprafața lustruită (figura 4.6).

4.3 - Depunerea de straturi de hidroxiapatită cu ajutorul laserului cu impulsuri 111

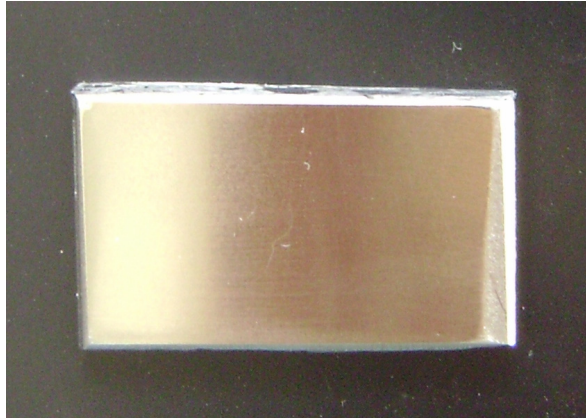


Figura 4.6 Substratul de titan cu suprafața lustruită

Ca probă țintă s-a folosit hidroxiapatită sub formă de pastilă ce a fost obținută prin presarea pulberii într-o matriță la o forță de 350 bari figura 4.7.

Dimensiunile probei de hidroxiapatită:

- Diametru: 12 mm;
- Înălțime: 4 mm.



Figura 4.7 Proba de hidroxiapatită

Substratul de titan și ținta au fost introduse în incinta vidată. Distanța substrat (titan) și țintă (hidroxiapatită) este de 16 mm (figura 4.8).

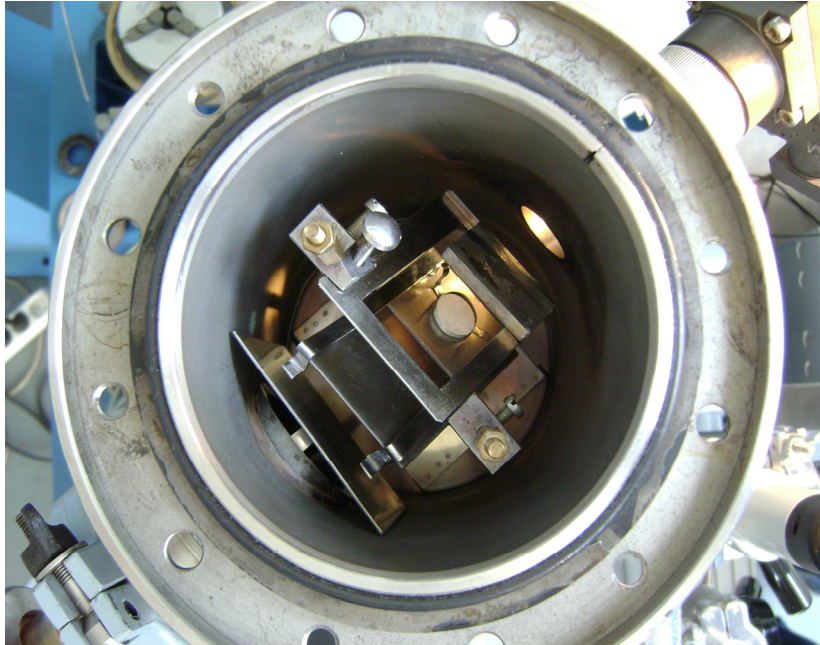


Figura 4.8 Camera de vid cu ansamblu strat-țintă

Parametrii folosiți la depunerea laser:

- Energia impulsurilor 0,6 J;
- Impulsuri: minim 800, serii de 50 – 100 impulsuri;
- Vid 5×10^{-5} mmHg;
- Dimensiunea spotului 300 μm ;
- Unghiul de incidență al fasciculului 45°;
- Distanța substrat-țintă 16 mm.

După depunere s-a obținut un strat uniform pe suprafața aliajului de titan. Datorită energiilor mari ale impulsurilor, pe probă se pot observa particule de dimensiuni mari de hidroxiapatită (figura 4.9).



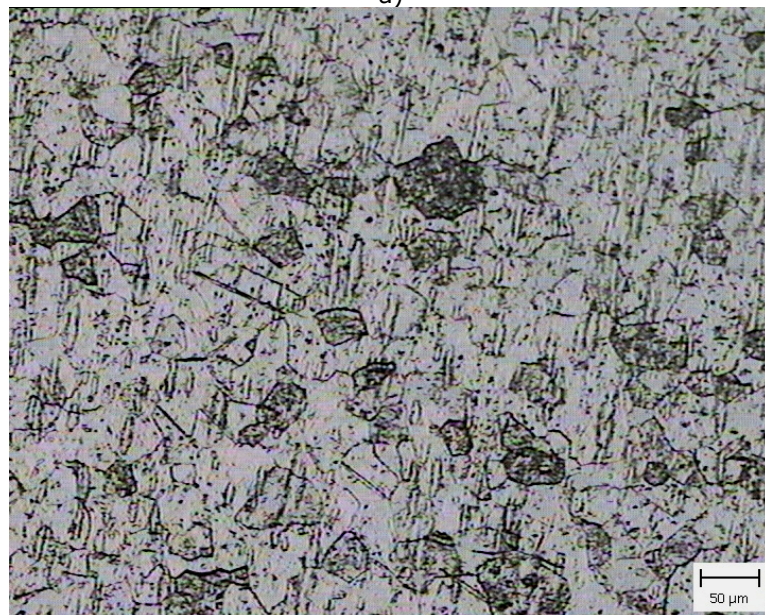
Figura 4.9 Imaginea stratului de hidroxiapatită depus pe substratul din aliaj de titan

4.3.1.3 Examinări micrografice

În figura 4.10 a, b este prezentată structura substratului din aliaj cu bază de titan la mărirea de 50 x și 100 x.



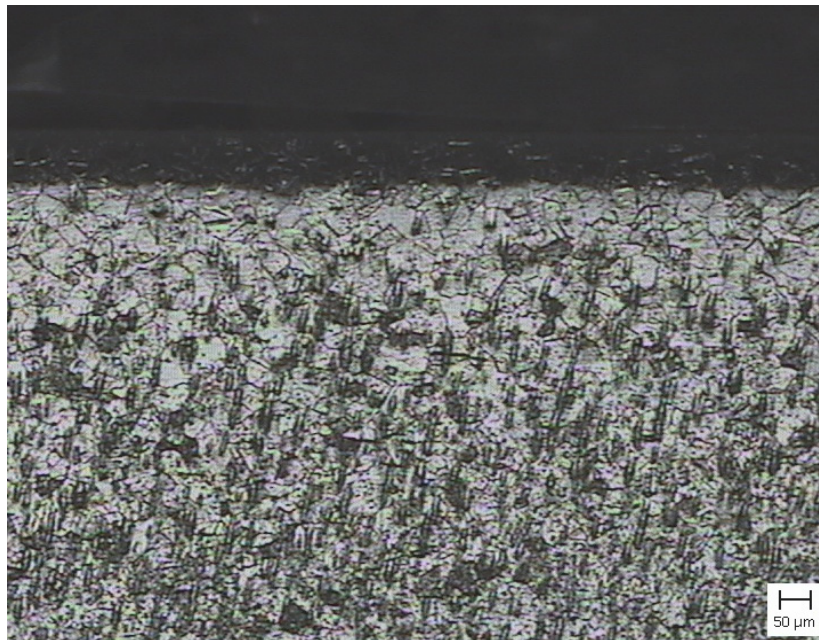
a)



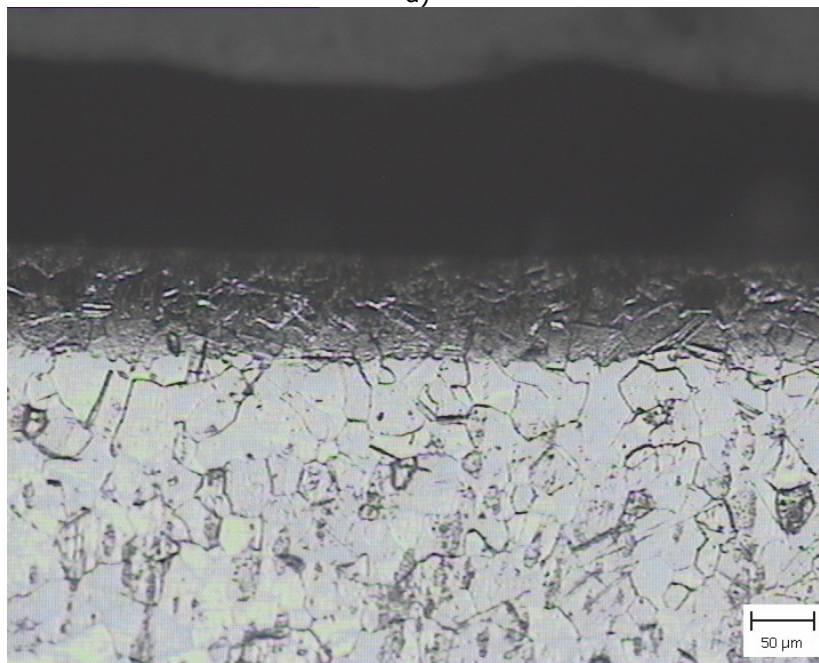
b)

Figura 4.10 a,b Structura substratului aliajului cu bază de titan la mărirea de a) 50 x și b) 100x

În figura 4.11 este prezentată imaginea stratului de hidroxiapatită depus cu ajutorul fasciculului laser: a) mărire de 50 x, b) mărire de 100 x



a)

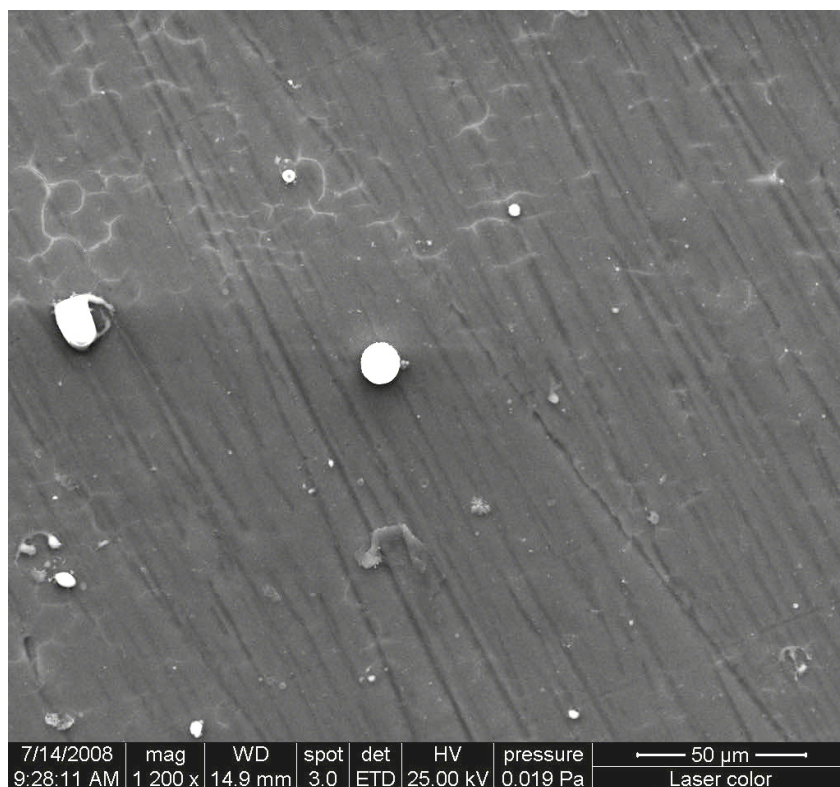


b)

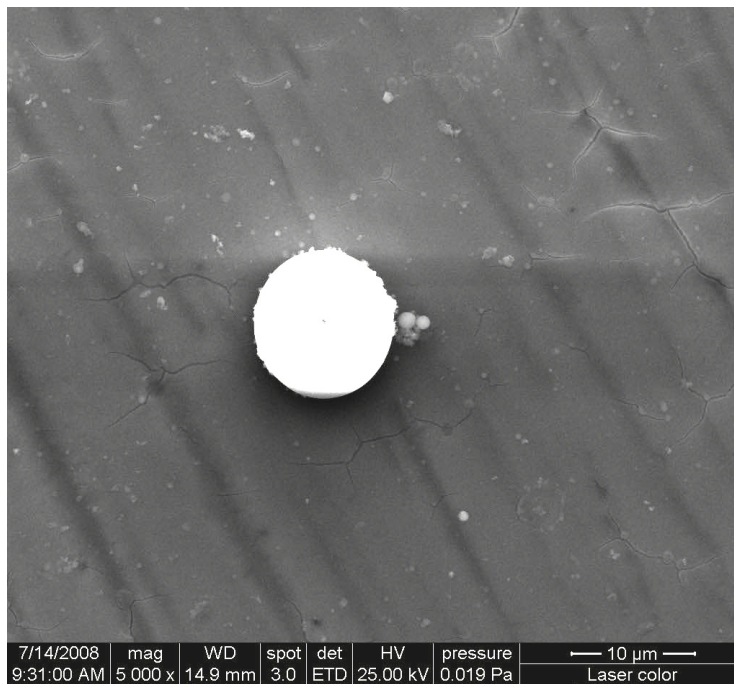
Figura 4.11 Micrografia stratului de hidroxiapatită depus cu ajutorul fasciculului laser: a) mărire 50 x, b) mărire 100x

4.3 - Depunerea de straturi de hidroxiapatită cu ajutorul laserului cu impulsuri 115

În figurile 4.12 a, b, c se exemplifică câteva imagini efectuate la microscopul electronic cu baleiaj pe suprafața stratului depus cu fasciculul laser iar în figura 4.13 este redată imaginea EDAX care evidențiază compoziția chimică a suprafeței stratului depus. Se remarcă faptul că titanul este componentul de bază în concentrație de 73% iar oxigenul, calciul și fosforul participă în concentrații mai mici ca elemente de aliere (Ca = 1...1,95%, P = 0,79...1,55%, O = 20,44...23,40%). Totodată în anumite porțiuni ale suprafeței stratului depus este prezent carbonul în concentrație de cca 4,6%.



a)



b)



Figura 4.12 a, b, c Imagini efectuate la microscopul electronic cu baleiaj pe suprafața stratului de hidroxiapatită depus cu fascicul laser

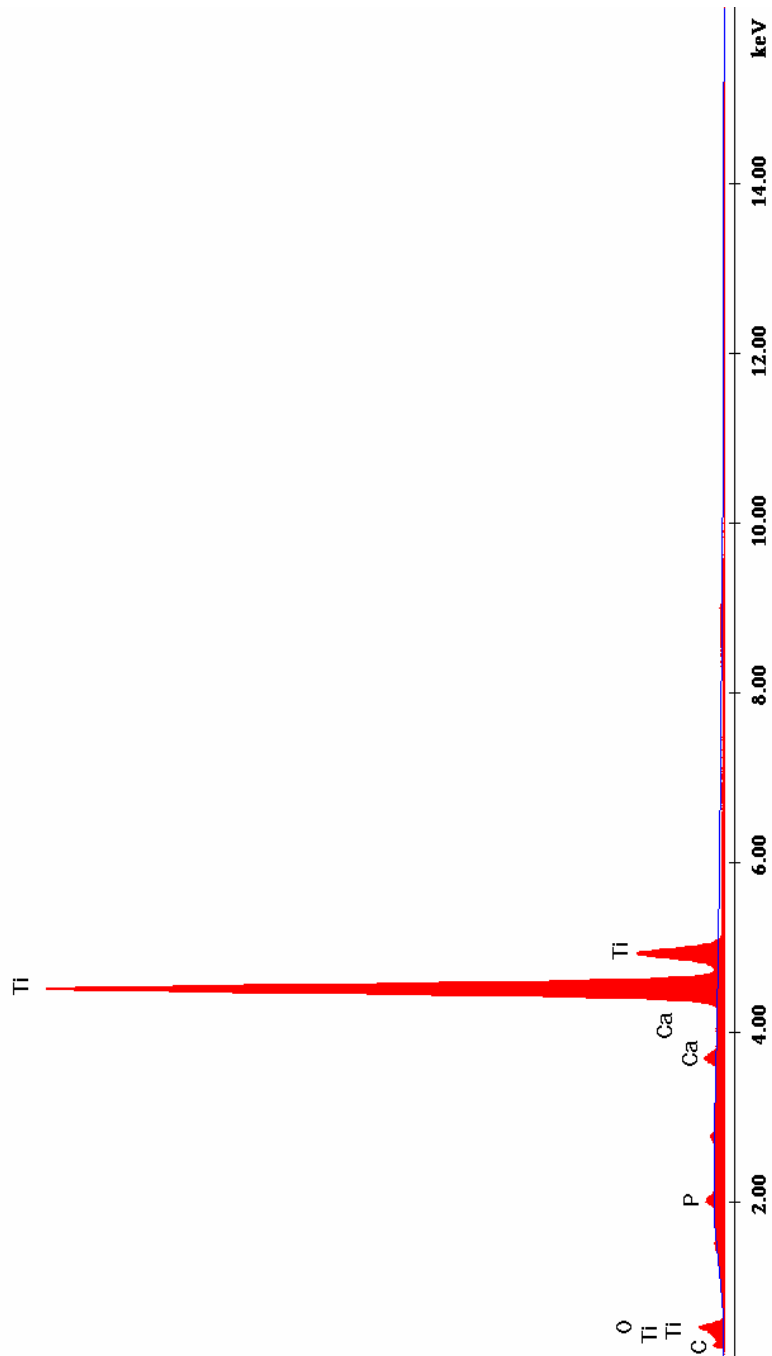


Figura 4.13 Imaginea EDAX ZAF a suprafeței stratului depus cu ajutorul fascicului laser

118 Tehnica depunerii cu fascicul laser - 4.

EDAX ZAF Quantification (Standardless)

Element Normalized

SEC Table : Default

Elem	Wt %	At %	K-Ratio	Z	A	F
C K	4.63	11.90	0.0151	1.1267	0.2880	1.0011
O K	20.44	39.42	0.0176	1.1094	0.0778	1.0001
P K	0.79	0.78	0.0055	1.0316	0.6637	1.0122
CaK	1.00	0.77	0.0120	1.0428	0.9782	1.1770
TiK	73.15	47.12	0.7003	0.9542	1.0033	1.0000
Total	100.00	100.00				

Element Net Inte. Backgrd Inte. Error P/B

Element	Net Inte.	Backgrd	Inte.	Error	P/B
C K	99.10	14.11	1.27	7.02	
O K	348.85	28.04	0.65	12.44	
P K	165.64	211.44	1.64	0.78	
CaK	276.00	174.94	1.01	1.58	
TiK	13419.37	125.41	0.10	107.00	

Label :Laser color

Acquisition Time : 09:29:24 Date : 14-Jul-2008

kV: 24.99 Tilt: 0.00 Take-off: 35.93 AmpT: 6.4

Det Type:SUTW, Sapphire Res: 155.61 Lsec: 79

4.3.1.4 Analize de difracție cu raze X

În figura 4.14 este prezentată analiza cu raze X a stratului de hidroxiapatită depus cu ajutorul fasciculului laser.

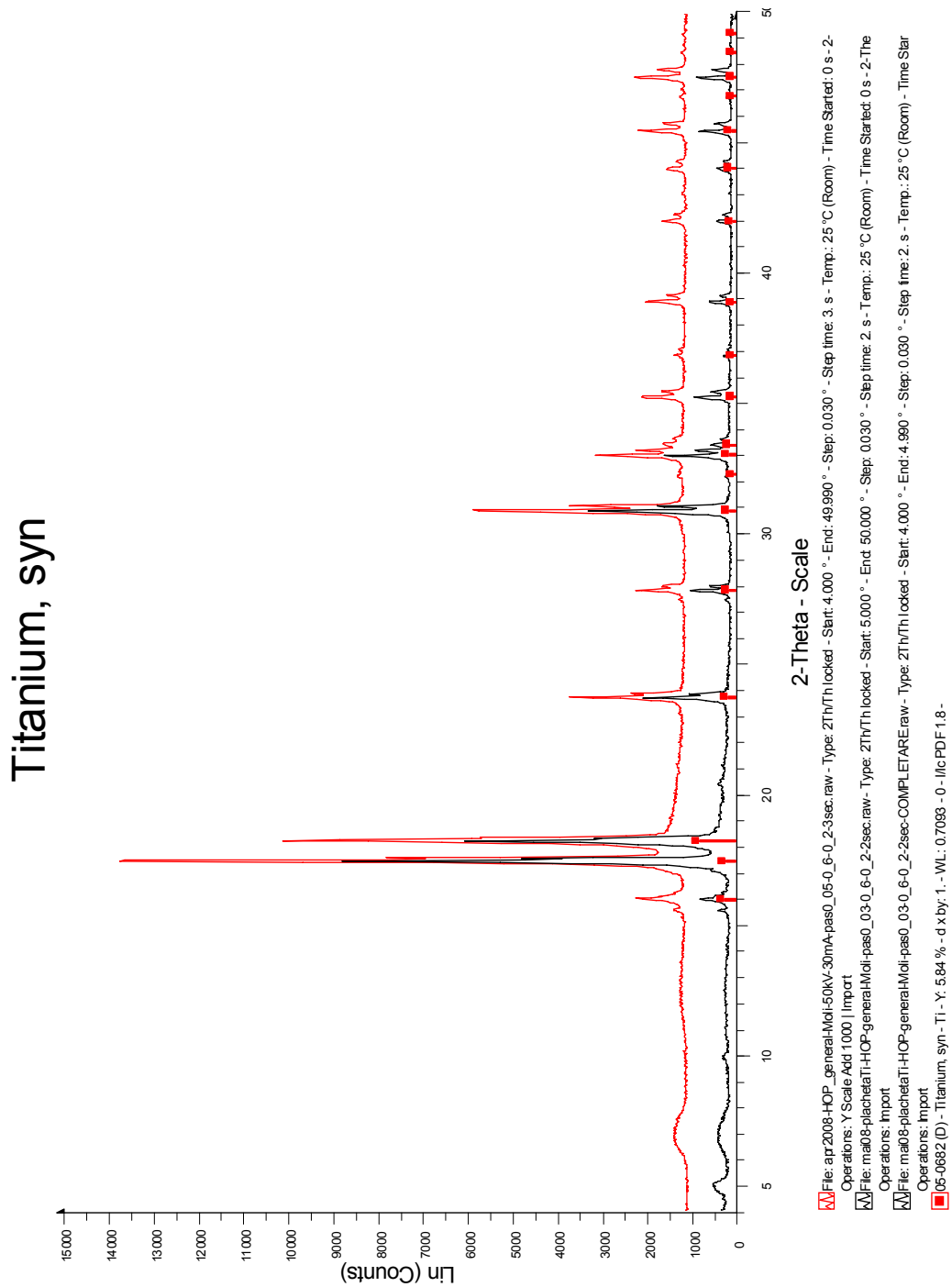


Figura 4.14 Analiza cu raze X a stratului de hidroxiapatită depus cu ajutorul fascicului laser

5. STUDII ȘI CERCETĂRI ASUPRA POSIBILITĂȚII DE PRELUCRARE MECANICĂ A IMPLANTELOR DIN MATERIALE BIOCOMPATIBILE

Generalități despre prelucrarea mecanică a titanului și a aliajelor sale

Ca urmare a lansării unor metode și procedee noi terapeutice din stomatologia tradițională s-au separat noi ramuri. Una dintre acestea este implantologia orală sau mai corect "reabilitări protetice pe implantate" care a deschis o nouă eră în stomatologie.

La ora actuală în practica implantologică se utilizează mai multe tipuri de implantate realizate din materiale biocompatibile. Dintre aceste materiale titanul și aliajele sale au cea mai extinsă utilizare.

Titanul face parte din grupa IV b în sistemul periodic și are numărul atomic 22; masa atomică 47,7; densitatea 4,503 g/cm³; temperatura de topire 1668°C; temperatura de fierbere 3260°C; raza atomică 1,47 Å.

Titanul se extrage din rutil și are culoarea alb-argintie la temperatura normală; duritate mică; este greu fuzibil; rezistență mecanică bună; rezistență la coroziune bună.

Prelucrarea mecanică este relativ dificilă. Presupunând că semifabricatul este cilindric, se va studia obținerea piesei dorite prin operațiile de strunjire și rectificare (cazuri des întâlnite).

Strunjirea se poate face cu: material compozit sau cu diamant.

Uzura admisibilă în cazul utilizării plăcuțelor din material compozit este de 0,1 mm la finisare și 0,3 mm la degroșare. Durabilitatea optimă este de 150...250 min.

Regimul de așchiere optim este:

- adâncimea de așchiere $t = 0,1 - 0,4$ mm;
- avansul $s = 0,1 - 0,5$ mm/rot;
- viteza $v = f(t,s) = 100$ m/min

În cazul strunjirii cu diamant plăcuța din diamant recomandată este A01 cu geometria $\alpha=10 - 12^\circ$; $\gamma = -(-8)^\circ$; $r = 0,2 - 0,5$ mm.

Regimul de așchiere recomandat este:

- adâncimea de așchiere $t = 0,01 - 0,2$ mm;
- avansul $s = 0,02 - 0,08$ mm/rot
- viteza $v = 100 - 180$ m/min.

Rectificarea se recomandă să se efectueze cu discuri diamantate sau cu carbură de siliciu și liant ceramic.

Caracteristicile discurilor abrazive se recomandă să se limiteze la: granulația 10 - 12; durități: K, L, N; durabilitatea 15 - 20 min.

Regimul de așchiere recomandat este:

- $v_I = 20 - 60$ m/s - viteza periferică a discului abraziv;
- $v_{II} = 10 - 20$ m/min - viteza de rotație a semifabricatului;
- $t = 0,01 - 0,05$ mm avansul transversal al discului abraziv.

Etapetele preliminarii legate de procedeele de prelevare a aliajelor de titan. Rezultate experimentale.

Încercări s-au efectuat pe semifabricate laminate din $TiAl_6V_4$ destinat prelucrării implantelor endosoase pentru reabilitări protetice orale de tip șurub autofiletant (de compresiune). Caracteristicile aliajului $TiAl_6V_4$ sunt prezentate în tabelul 5.1 și 5.2.

Tabelul 5.1 Compoziția chimică

Compoziția chimică (ppm)							
Al%	V%	Fe	O	C	N	H	Ti%
5,84	4,0	1800	1100	80	90	44	Rest

Tabelul 5.2 Proprietățile mecanice

Proprietăți mecanice				
Rezistența punctiformă la strivire $R_{p0,2}$ MPA	Rezistența la tracțiune R_m MPA	Alungirea la rupere, A %	Procentul de contracție la compresiune RA %	Duritatea HV
905-911	1015-1022	21-22	51-52	300

Modelele de implante avute la dispoziție au fost cele de tip Bauer (produse de firma Die KSI-Bauer-Schraube din Nauheim) și bicortical (produse de firma ORALTRONICS din Bremmen).

Caracteristicile dimensionale ale acestor implante sunt prezentate centralizat în tabelul 5.3.

Tabelul 5.3 Caracteristicile dimensionale ale implantelor

Implante BAUER			Implante bicorticale		
Nr	Diametrul maxim filetat $\varnothing d$, [mm]	Lungimea filetului I [mm]	Nr	Diametrul maxim filetat $\varnothing d$, [mm]	Lungimea filetului I [mm]
0	2,9	15	1	4,5	26; 30
I	3,65	15	2	3,5	26; 30
II	3,1	15	3	2,5	17; 21; 26; 30
III	3	18,5	Observație Unghiul conului filetat "a" este cuprins între 4 – 10° în funcție de destinația implantului		
IV	3,4	20			
V _a	4,15	10			
V _b	4,15	15			

Având în vedere faptul că înălțimea filetului este de 0,45 – 0,7 mm rezultă că miezul (tija) pe care trebuie realizat filetul este de dimensiuni mici și din motive de lipsă de rigiditate apar probleme deosebite la prelucrarea mecanică.

5.1 Prelucrarea filetului implantului prin strunjire

În conformitate cu notațiile din tabelul 5.3, în figura 5.1 se prezintă forma teoretică a porțiunii filetate a implantului.

În figura 5.2 se prezintă în detaliu forma profilului filetului (figura 5.2.a pentru implant bicortical și figura 5.2.b pentru implant Bauer). Prelucrările s-au efectuat pe un strung normal prevăzut cu riglă de copiere pentru a putea regla unghiul generatoarei conului filetului în funcție de varianta.

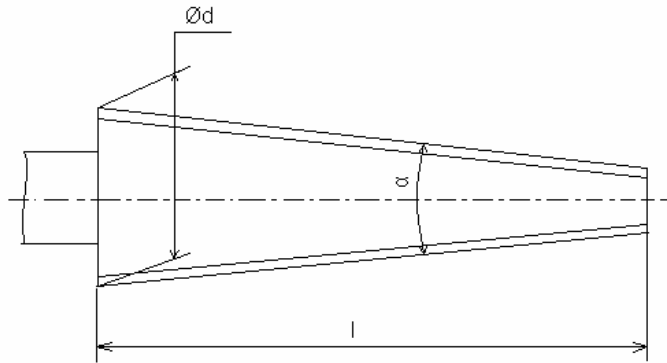
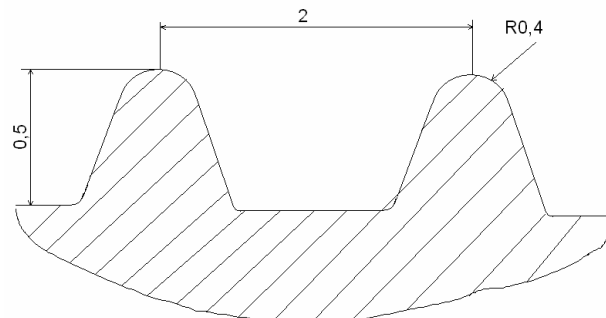
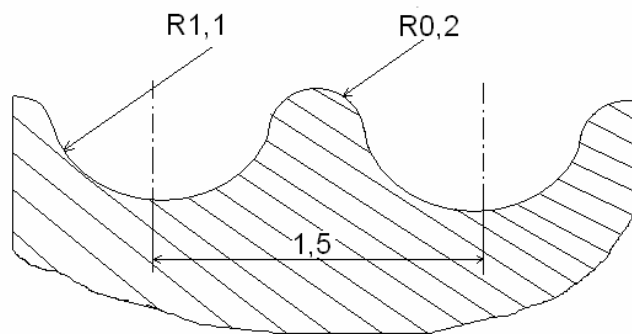


Figura 5.1 Forma teoretică a porțiunii filetate



a)



b)

Figura 5.2 Forma profilului filetului (a) pentru implant bicortical, (b) pentru implant Bauer

Pregătirea semifabricatului în vederea filetării prin strunjire se realizează conform schemei din figura 3.

Semifabricatul este fixat în universal iar sania portcuțit se înclină la $\alpha/2$ după ce a fost prelucrat cepul de ghidare $\varnothing 1,7$. Se prelucrează degajarea $\varnothing 2$ și conul invers cu scopul de a permite retragerea cuțitului în timpul filetării.

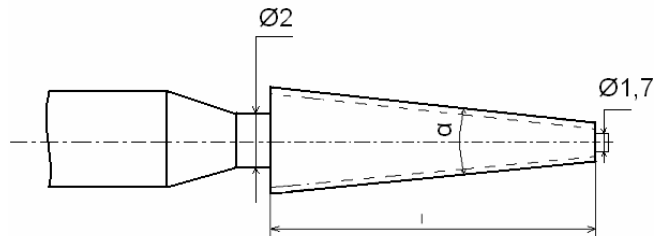


Figura 5.3 Schema de pregătire a semifabricatului în vederea filetării prin strunjire

În vederea filetării se ascute cuțitele cu partea activă corelată cu profilul golului dintre spirele filetului.

Cuțitele sunt prevăzute cu plăcuțe din carburi metalice P20, ascuțite cu unghiuri corespunzătoare geometriei optime recomandate pentru prelucrarea aliajelor de titan. Mărimea unghiului la vârf este corelată cu unghiul de flanc al filetului iar raza la vârf r_e corespunde profilului golului dintre spirele filetului.

Schema de principiu a filetării cu cuțit este prezentată în figura 5.4. Semifabricatul SF este antrenat în mișcarea de așchiere I iar cuțitul împreună cu portcuțitul PC se deplasează în direcția rezultantă de avans II impusă de poziția riglei de copiat RC, reglată la semiunghiul conului filetului. Se lucrează cu lichid de răcire-ungere.

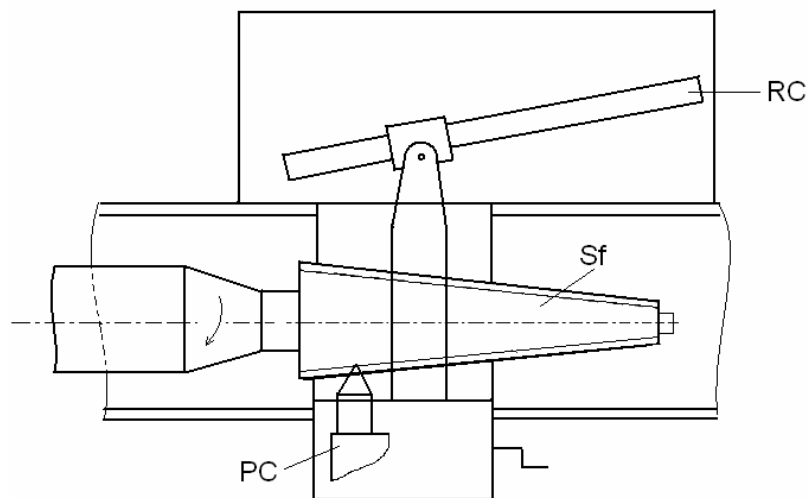


Figura 5.4 Schema de principiu a filetării cu cuțit

În timpul filetării, cuțitul trebuie să fie reascuțit datorită uzurii care se manifestă după un număr de 3-4 treceri. Cum înălțimea filetului este mare în comparație cu diametrul filetului, reascuțirea cuțitului se face de 2-3 ori pentru o lungime filetată $l < 10$ mm.

124 Studii și cercetări asupra posibilității de prelucrare mecanică a implantelor - 5.

Recentrarea cuțitului după reascuțire se face cu șablon prin vizualizare optică pentru a menține simetria profilului față de normala la generatoarea conului exterior al filetului.

Pe măsură ce profilul filetului se apropie de înălțimea maximă în timpul prelucrării, rigiditatea semifabricatului devine tot mai scăzută și tinde să se încovoie peste limita de rupere.

Deoarece lungimea filetului la implantele osteointegrate din aliajele de titan este între 10 – 20 mm, prelucrarea prin strunjire a acestor filete nu se recomandă decât în cazul în care se recurge la măsuri suplimentare de rigidizare cum ar fi:

- sprijinirea suplimentară a semifabricatului în vârful rotativ al strungului folosind o gaură de centrare pe o porțiune suplimentară ce urmează a fi detașată după terminarea filetării. Dezavantajul soluției este acela că se pierde cca 7 –10 mm lungime din material;
- utilizarea unui regim de așchiere care să reducă forțele la minimum posibil. Dezavantajul metodei constă în scăderea productivității ca urmare a creșterii exagerate a numărului de treceri;
- adaptarea pe strung a unui dispozitiv prevăzut cu disc diamantat cu care să se facă tăierea directă a filetului la o singură trecere. În acest caz este nevoie de limitare la minimum a jocurilor din sistemul tehnologic elastic, pentru a evita funcționarea în regim vibrator a discului diamantat;
- prelucrarea propriu-zisă să se efectueze pe un strung de mecanică fină, la care semifabricatul să fie fixat în bușa elastică. Motivarea soluției este determinată de faptul că la prelucrarea pe strungul normal, bacurile se uzează neuniform, adaosul de prelucrare devine variabil și ca urmare rezultă forțe variabile, abateri de formă și dimensionale, deci scade precizia de prelucrare. În cazul fixării în bușa elastică semifabricatul fiind sub formă de bară calibrată se autocentrează și în acest fel prelucrarea se realizează corect din punct de vedere tehnologic.

Pe un astfel de strung se pot adapta oricare dintre măsurile suplimentare de rigidizare precizate mai sus, în condiții de precizie sporită.

Pornind de la faptul că la strunjire apar o serie de inconveniente (productivitate scăzută datorită numărului mare de treceri, limite dimensionale reduse la max. 10 mm lungime filetată datorită rigidității scăzute, uzură mare a cuțitului, dificultăți de păstrare a profilului filetului în urma reascuțirii cuțitului, etc) s-a procedat la încercările de înlocuire a strunjirii filetului cu alte procedee de prelucrare, cum ar fi: realizarea filetului cu disc diamantat respectiv prelucrarea prin eroziune electrică a filetului.

5.2 Prelucrarea filetului implantului cu disc diamantat

În urma încercărilor efectuate s-a constatat că la utilizarea discurilor diamantate productivitatea prelucrării crește foarte mult datorită faptului că filetul se obține la o singură trecere. De asemenea durabilitatea discului diamantat fiind mai mare se reduc foarte mult timpii auxiliari legați de demontare, ascuțire, montare, etc.

5.3 Prelucrarea filetului implantului prin eroziune electrică

Încercările legate de prelucrarea prin eroziune electrică a filetelor implantelor dentare au condus la concluzia că productivitatea este de cca trei ori mai mică decât la prelucrarea cu discuri diamantate, însă calitatea obținută este cea mai adecvată pentru etapa de depunere a substanțelor de activare care au menirea de scurtare a duratei de osteointegrare. Principala particularitate a suprafeței obținute este aceea că datorită fenomenelor de descărcări electrice se produc efecte de microcavitație care penetrează în profunzime materialul prelucrat. În aceste microfisuri se ancorează substanțele de activare ca urmare a asocierii efectului termic și mecanic în timpul depunerii.

5.4 Tehnologii posibile de aplicat la prelucrarea aliajelor de titan

La implantele de tip șurub, pentru realizarea filetului (de tip conic și cu diametrul maxim al filetului egal cu de două ori diametrul tijei pe care se află filetul), sunt posibile de aplicat următoarele variante tehnologice: prelucrarea prin eroziune electrică; prelucrarea cu disc diamantat; prelucrarea prin strunjire; agregarea de pulberi, topirea pulberii din aliajul de titan în forme profilate adecvat; rularea prin deformare plastică a semifabricatului prins între bacuri profilate în stare încălzită cu C.I.F.

5.5 Prelucrarea filetului prin eroziune electrică

Au fost încercate diverse regimuri de lucru și tipuri de electrozi (profilati în direcție liniară după profilul golului dintre spirele filetului, cu deplasare în avans vertical după tangenta la elicea filetului; profilați și orientați în plan orizontal după tangenta la elicea filetului; circulari cu periferia profilată și orientați cu planul median după tangenta la elicea filetului). Rezultatele cele mai bune s-au obținut la utilizarea electrozilor circulari și a unui regim ușor din punct de vedere a parametrilor electrici de reglare.

6. CONCLUZII FINALE ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE

Pe baza cercetărilor efectuate se deprind următoarele concluzii:

1. Formarea Ti și aliajelor sale prin procedeul cu electrod neconsumabil prezintă următoarele avantaje:

- costurile sunt mai reduse în comparație cu situația utilizării electrozilor consumabili (aceștia sunt specifici fiecărui aliaj în parte și se obțin prin procedee complexe), electrozii neconsumabili fiind universali;
- creșterea temperaturii băii metalice, prin mărirea timpului de topire, nerealizabilă în cazul metodei cu electrod consumabil; în acest mod puritatea poate fi crescută prin dizolvarea incluziunilor cu densitate scăzută;
- este mai ușor de utilizat; în cazul metodei cu electrod consumabil, viteza de coborâre a electrodului trebuie corelată cu viteza de topire, complicând manipularea instalației; arcul produs de electrodul neconsumabil poate fi ajustat mai bine, câmpul termic în baia metalică fiind mai omogen;
- calculul masei încărcăturii de material metalic, al timpului de topire și al intensității curentului electric este mai simplu;
- stropirea la suprafața băii metalice este mai puțin intensă;
- se pot elabora aliaje cu compoziții foarte diferite.

2. Procedeul de elaborare în plasmă prezintă față de cel care utilizează fasciculul de electroni avantajul presiunii din incinta cuptorului, care poate fi apropiată de cea atmosferică; în aceste condiții pericolul pătrunderii aerului la nivelul eventualelor zone neetanșe este scăzut și se evită pierderea elementelor volatile. De asemenea, prin încălzire în plasmă se pot atinge temperaturi foarte ridicate, cu dizolvarea completă a incluziunilor de densitate joasă. Pe de altă parte, energia termică degajată de plasmă nu poate fi controlată precis, motiv pentru care structura lingoului nu poate fi controlată corespunzător.

3. Elaborarea biomaterialelor pe bază de titan prin procedeele metalurgiei pulberilor prezintă o serie de avantaje față de elaborarea clasică, prin topire:

- controlul precis al compoziției aliajelor;
- împiedicarea formării incluziunilor, atât a celor cu densitate ridicată, cât și a celor cu densitate scăzută;
- obținerea unor structuri omogene;
- nu mai apare atât de pregnant pericolul impurificării aliajelor în contact cu materialul creuzetului sau cu gazele reziduale, datorită temperaturilor de sinterizare mai joase decât cele de elaborare prin topire;
- prețuri de cost mai scăzute;
- producerea pulberii de titan prin procedeul hidurare-dehidurare este eficientă, oferă cost mai scăzut, productivitate mare, proprietăți mecanice bune.

4. Presarea la cald uniaxială a aliajului Ti-6%Al-7%Nb conduce la obținerea de probe ce au porozitate scăzută și microstructură $\alpha+\beta$. Microstructura Widmanstätten este obținută în toată piesa, cantitatea acesteia crește cu temperatura de încălzire pentru presare și scade cu timpul de încălzire. Probele presate la 1500° C cu o presiune de 20 MPa și timp de încălzire de 20°C/min prezintă cele mai bune rezultate. Creșterea temperaturii sau a timpului de menținere conduce la creșterea grăunților

5. Procedul de amestec al pulberilor s-a demonstrat a fi eficient pentru producerea aliajului Ti-35Nb-7Zr-5Ta, aliajul prezintă o structură corespunzătoare. Rezultatele arată că microstructura omogenă β este obținută în întreaga piesă, crescând cu creșterea temperaturii de sinterizare. Odată cu începerea dizolvării elementelor stabilizante ale fazei β la temperaturi mici de sinterizare are loc formarea unei soluții solide α și β cu structură Widmannstätten. Cu creșterea cantității de niobiu și tantal dizolvat în matricea de titan la temperaturi înalte apare faza β . Datorită dizolvării complete a elementelor în matricea de titan (în jurul temperaturii de 1500° C) se obține o microstructură corespunzătoare și bune proprietăți mecanice. Valorile durtității obținute pe probele realizate sunt similare celor obținute prin tehnici convenționale (350 HV). Zonele cu un conținut mare de titan (acumulare de particule de titan) rezultă datorită unui proces de transport de masă ce apare în timpul sinterizării și aceste zone sunt responsabile de porozitatea finală. O anumită porozitate este dorită deoarece se asigură o mai bună osteointegrare.

6. Solidarizarea subansamblelor protetice din titan prin sudare cu fascicul laser pare a fi cea mai potrivită soluție deoarece oferă multă acuratețe și o afinitate mai redusă a joncțiunii, comparativ cu metoda sudării în plasmă.

7. Parametrii optimi folosiți la depunerea de straturi de hidroxiapatită prin pulverizare termică în jet de plasmă pe substratul din aliaj de titan sunt: $I_p= 500$ A, $U_a= 60$ V, $Q_p= 60$ l/min, $Q_{tr}= 6$ l/min, $m_p= 15$ g/min, $d_p= 100$ mm, $N_n= 3$.

8. Investigațiile efectuate la microscopul electronic cu baleiaj și pe instalația de difracție cu raze X au demonstrat că stratul depus prin pulverizare în plasmă este constituit din particule extrem de fine și particule cu dimensiuni mai mari dispuse uniform pe întreaga suprafață și are o compoziție chimică specifică hidroxiapatitei, respectiv este compusă în principal din Ca (cca 37%), P (cca 18%), O (cca 35...42%). În plus pe anumite porțiuni apare carbon ca element de aliere în concentrație de cca 9%.

9. Aderența stratului de hidroxiapatită depus prin procedeul pulverizării termice în jet de plasmă este influențată de granulația și morfologia pulberilor; pentru obținerea unor depuneri omogene este necesară utilizarea unor pulberi cu o sfericitate avansată, cu particule compacte.

10. Aderența depunerilor nu poate fi mărită prin utilizarea unor straturi tampon NiAl datorită efectului citotoxic al Ni. Creșterea aderenței se face exclusiv prin optimizarea regimului tehnologic de pulverizare și a pregătirii suprafețelor.

11. Factorii de influență ai aderenței în cazurile în care utilizarea unui strat de aderență nu este posibilă sunt:

- regimul de pulverizare:

- distanța de pulverizare;
- curentul în jetul de plasmă;
- debitul de gaz plasmagen;
- debit de pulbere și gaz de transport;
- temperatura de preîncălzire a substratului;
- granulația pulberii: intervalul de distribuție trebuie să fie cât mai redus;
- morfologia pulberii: pulberile vor trebui să aibă particulele compacte, fără goluri și pori;
- modul de pregătire a suprafeței.

12. În urma investigațiilor efectuate asupra compozitelor realizate din Ti și HA, în cazul concentrației 50%Ti 50%HA s-a observat prezența a două zone distincte, una cu caracter acicular, iar cealaltă cu caracter grăunțos. Întrucât cantitatea de hidroxiapatită a fost mai mare, în compoziția chimică a suprafeței apar concentrații mai mari de elemente de aliere (P, Ca) și o concentrație mai mică în oxigen și respectiv titan.

13. Parametrii optimi folosiți la depunerea de straturi de hidroxiapatită pe substratul din aliaj de titan sunt: energia impulsurilor 0,6 J, impulsuri minim 800, vid 5×10^{-5} mmHg, dimensiunea spotului 300 μm , unghiul de incidență al fasciculului 45° , distanța substrat-țintă 16 mm.

14. Investigațiile efectuate la microscopul electronic cu baleiaj și pe instalația de difracție cu raze X pe stratul de hidroxiapatită depus cu ajutorul fasciculului laser au demonstrat că titanul este componentul de bază în concentrație de 73% iar oxigenul, calciul și fosforul participă în concentrații mai mici ca elemente de aliere (Ca = 1...1,95%, P = 0,79...1,55%, O = 20,44...23,40%).

15. Stratul de hidroxiapatită depus cu ajutorul fasciculului laser este uniform. În urma analizei în secțiunea probelor s-a observat o densitate mare a stratului depus la interfața cu substratul. Morfologia picăturilor sugerează că diametrul picăturii este mult mai mic decât particulele de pulbere folosite la realizarea țintei de hidroxiapatită.

Bibliografie

- 1 Andersen P.J., Alber N.E., Thellmann E. L, P/M titanium reduces aerospace components costs. *Precis. Met.* 104 34 / 41 1980 S.U.A.
- 2 Anderson M., Bergman B., Bessing C., Ericson G., Lundquist P., Nilson H.: Clinical results with titanium crowns fabricated with machine duplication and spark erosion. *Acta Odontol. Scand.*, 47, p. 279-286, 1989.
- 3 Anusavice K.J., Okabe T., Galloway S.E., Hoyt D. J., Morse P.K.: Flexure test evaluation of presoldered base metal alloys. *J. Prosthet. Dent.*, 54, 507-517, 1985.
- 4 Askeland D.: *The science and engineering of materials*, Chapman&Hall, 1990, Londra.
- 5 Baeslak W.A. III: Selection and weldability of conventional titanium alloys. In: *ASTM Handbook-Welding, Braying and Soldering*, Vol 6, Cleveland, American Society for Materials, p. 500-523, 1998.
- 6 Berg E., Wagner W.C., Davik G., Dootz E.R.: Mechanical properties of laser-welded cast and wrought titanium. *J. Prosthet. Dent.*, 74, 250-257, 1995.
- 7 Bratu D., Ciosescu Diana, Romănu M., Colojoară Carmen, Ardelean-Leretter M., Uram-Țuculescu S: *Titanul în stomatologie*, Stomatologia, vol. XL, 1, 10-24, București, 1992.
- 8 Deac V., Stanciu Rodica, Dumitru Mariana, Bibu M.: Cercetări privind realizarea unor instalații pentru turnarea titanului și a aliajelor de titan în laboratoarele de tehnică dentară. Universitatea din Sibiu, Facultatea de inginerie, 1994, România.
- 9 C. Demian, **R. Roșu**, M. Liță, A. Răduță, C. Locovei – Determinarea experimentală a stării de tensiune la deformarea plastică la rece a titanului. Conferința internațională "Integritatea structurală a construcțiilor sudate" 2006 Timișoara, România.
- 10 Donachie M.J.: *Titanium a technical guide*. Metal Park: ASM International, 276-284, 1984.
- 11 Dobatkin V.I., Anoshkin N.F.: Choice of vacuum – arc melting parameters to ensure ingot chemical homogeneity. *Titanium and its alloys*, J.C Williams Ed., 57 – 65, 1988, New York, S.U.A.
- 12 Donachie M.J, *Titanium: A technical Guide*, ASM, Metals Park, OH, New York 1988.
- 13 Geis-Gerstorfer J., Weber H., Simonis A., Eckhardt M., Haselberger D.: Ultimate tensile strength of plasma and laser welded cast titanium. *Dtsch. Zahnarztl.Z.*, 45, 545-547, 1990.
- 14 Gross K. A., Berndt C. C.: Optimisation of Spraying Parameters for Hydroxyapatite, 2nd Plasma Technik Symposium, Lucerna, 1991.
- 15 Harker H.R. Entekin C.H: Electron beam hearth melting for continuous titanium ingot casting A. Jonson Metals Corporation 1986 International Conference, 10-14, S.U.A.
- 16 Hayashi K., Mashima T., Uenoyama K.: The effect of hydroxyapatite coating on bony ingrowth into grooved titanium implants, *Biomaterials* 20 (1999) 111- 119.
- 17 Hornbogen E: Description of materials with isotropic and anisotropic microstructures. *Proc.Int.Conference on Wear of Materials*, Vancouver, ASME New York, 1985.
- 18 Hontsu S, Matsumoto T, Ishii J, Nakamori M, Tabata H, Kawai T. Electrical properties of hydroxyapatite thin films grown by pulsed laser deposition.

- Thin Solid Films 295: 214-217, 1997.
- 19 Humphries R.M., Yaman P., Bloem T.J.: The accuracy of implant master casts constructed from transfer impressions. *Int. J. Oral Maxillofac. Implants*, 5, p 331-336, 1990.
 - 20 Jemt T., Linden B.: Fixed implant-supported prostheses with welded titanium frameworks. *Int. J. Perodont. Restorative Dent.*, 12, 177-184, 1992
 - 21 Jonasova Lenka, Muller Frank A., Helebrant Ales, Strnad Jakub, Greil Peter: Biomimetic apatite formation on chemically treated titanium *Biomaterials* 25, 1187-1194, 2004.
 - 22 Khor K.A., Yip C.S., Cheang P.: Post-spray hot isostatic pressing of plasma sprayed Ti-6Al-4V/hydroxyapatite composite coatings, *Journal of Materials Processing Technology* 71 280-287, 1997.
 - 23 Kim H-M, Miyaji F, Kokubo T, Nakamura T. Preparation of bioactive Ti and its alloys via simple chemical surface treatment. *J Biomed Mater Res* 32 409-417, 1996.
 - 24 Kirner K.P.: Technologie zur Herstellung von abrasivfesten Randschichten auf Manganhartstahlbasis durch Lasertrahllegieren und - dispergieren. Dissertation R.W.T.H. Aachen, 1995;
 - 25 Klein CP, Driessen AA, de Groot K, van den Hooff A.. Biodegradation behavior of various calcium phosphate materials in bone tissue. *Journal of Biomedical Materials Research* 17: 769-84, 1983.
 - 26 Körber E., Lindemann W.: Neue Technologien zur Herstellung von festsitzendem Zahnersatz. *Zahnärztl. Mitt.*, 77, 2406, 1987.
 - 27 Kuo M.C., Yen S.K: The process of electrochemical deposited hydroxyapatite coatings on biomedical titanium at room temperature *Materials Science and Engineering C* 20, 153-160, 2002.
 - 28 Kroon P. O., Freeman MAR. Hydroxyapatite coatings on hip prostheses: effect on migration into the femur. *J Bone Joint Surg*;74-B:518-522 1992.
 - 29 Lancaster J.F.: *Metallurgy of welding*, 3rd ed. London, George Allen and Unwin Press. 216-229, 1985..
 - 30 Linghong Guo, Hui Li: Fabrication and characterization of thin nano-hydroxyapatite coatings on titanium, *Surface & Coatings Technology* 185 268- 274, 2004.
 - 31 Long M., Rack H.J., Titanium alloys in total joint replacement – a materials science perspective, *Biomaterials* 19 1621 – 1639 1998.
 - 32 Lugdcheider E., Knepper M., Nyland A.: Characterisation of Thermal Sprayed Bioactive Coatings; *Colloids and Surfaces, B: Biointerfaces* 6(1996).
 - 33 Matsuura T., Hosokawa R., Okamoto K., Kimoto T., Akagawa Y.: Diverse mechanisms of osteoblast spreading on hydroxyapatite and titanium, *Biomaterials* 21, 1121-1127, 2000.
 - 34 Miyazaki T., Inamochi T., Kitamura M.: Development of the new Prosthetic Work for the next generation: Application of the Ultrafine Technique (Electric Discharge Machining). *Quintessence*, 8, 127, 1989.
 - 35 Mitchell A., Tripp D.W.: The melting of titanium and its alloys. Sixth Word Conference on Titanium, 603-608, 1988 Franța.
 - 36 Mitelea I. Tillman W. Știința materialelor II. Editura Politehnica Timișoara, 2007.
 - 37 I. Mitelea, I. Georgevici, **R.Roșu** – Studies and investigations on reliability and durability of Pelton rotors part II - Life duration predilection, Timișoara Academic Days, Xth edition Timișoara p 108-114, 2007, România.

- 38 I. Mitelea, Gh. Găvănescu, D. Savu, **R. Roșu** – Studies on electromagnetic interactions to submerged welding with two wires: (Part II: Modification of the effective welding current), Scientific Bulletin of The “Politehnica” University of Timisoara, Fasc. 1 p 81-90, 2008, Romania.
- 39 I. Mitelea, D. Leuștean, C. Dorohoi **R. Roșu**, - The characteristics of the manganese austenitic steel layers deposited through self – shielded flux – cored arc welding, Scientific Bulletin of The “Politehnica” University of Timisoara, Fasc. 1 p 73-80, 2008, Romania.
- 40 I. Mitelea, D. Leuștean, **R. Roșu**, C. Dorohoi – Layer-substratum interaction on surface coatings with functional layers, Scientific Bulletin of The “Politehnica” University of Timisoara, , Fasc. 1 p 69-72, 2008, Romania.
- 41 Mitkov M. Bozic D.: Hidride-dehidride conversation of solid Ti6Al4V to power form, Mater. Characterization 37 53-60 1996 S.U.A.
- 42 Nakashima Y, Hayashi K, Inadome T, Uenoyama K, Hara T, Kanemaru T, Sugioka Y, Noda I.: Hydroxyapatite-coating on titanium arc sprayed titanium implant. J Biomed Mater Res 287-298 1997.
- 43 Neo T.K., Chai J., Gilbert J.J., Wozniak W.T., Engelman M.J.: Mechanical properties of titanium connectors. Int J. Prosthodont., 9, 379-393, 1996
- 44 J.R. Nicholls, D.S Rickerby, Materials and Processes for High Temperature Surface Engineering, Proc. Materials Congress 1998, Materials Congress 1998, Materials for High Temperature Power Generation and Process Plant Application, Ed. A. Strang, IOM Communication Ltd. 2002.
- 45 M. Nicoară, A. Răduță, C. Locovei, C. Demian, **R. Roșu** Finite element analysis of the joint area of brazed aluminum tubes, Timisoara Academic Days, Xth edition Timișoara p. 79-82, România, 2007.
- 46 Nilson H., Bregman B., Bressing C., Lundquist P., Andersson M.: Titanium copings veneered with Procera ceramics: a longitudinal clinical study. Int J. Prosthodont., 7, p 115-119, 1994.
- 47 Ninomi M., Mechanical properties of biomedical titanium alloys, Materials Science and Engineering, A 243 (1998) 231-236.
- 48 Olivier Blind, Lorena H. Klein, Bruno Dailey, Laurence Jordan: Characterization of hydroxyapatite films obtained by pulsed-laser deposition on Ti and Ti-6AL-4V Substrates, Dental Materials 21, 1017-1024, 2005.
- 49 Oliveira M.V., Perei L.C., Cairo C.A.A.: Porous structure characterization in titanium coating for surgical implants, Materials Research 269- 273 2002.
- 50 Pabler K., Mann E.: Dental cast titanium – basic principles technology and plastic evaluation. Quintess. Zahntech., 17, 717-726, 1991.
- 51 Paillère: Cold crucible induction melting of titanium - 6th Word Conference on Titanium 583 – 586, France, 1988.
- 52 Padilla S., Vallet-Regi M., Ginebra M. P., Gil F. J.: Processing and mechanical properties of hydroxyapatite pieces obtained by the gel casting method, Journal of the European Ceramic Society 25 375-383, 2005.
- 53 Pannen H: High power plasma melting of titanium – 6th Word Conference on Titanium, 597 – 602, France, 1988.
- 54 Park J.B., Lakes R.S.: Biomaterials: an introduction N Y, Plenum, 88-93, 1992.
- 55 Peter Filip, Albert C. Kneissl, Karel Mazanec: Physics of hydroxyapatite plasma coatings on TiNi shape memory materials, Materials Science and Engineering A234-236, 422-425, 1997.

- 56 Popa C.O.: Cercetări asupra biomaterialelor cu bază de titan. Teză de doctorat. Universitatea tehnică din Cluj-Napoca, Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor, România, 1996.
- 57 Radin SR, Duchyne P. Plasma spraying-induced changes of calcium phosphate ceramic characteristics and the effect on in vitro stability. *J Mater Sci: Mater in Med* 433-442, 1992.
- 58 Ramussen E.J., Goodkind R. J., Gerberich W. W.: An investigation of tensile strength of dental solder joints. *J. Prosthet Dent.*, 41, 418-423, 1979.
- 59 Robert B. Heimann, Richard Wirth – Formation and transformation of amorphous calcium phosphates on titanium alloy surfaces during atmospheric plasma spraying and their subsequent in vitro performance, *Biomaterials* 27 823-831, USA, 2006.
- 60 Rodriguez-Lorenzo, Vallet-Regi M., Ferreira J.M.F. - Colloidal processing of hydroxyapatite *Biomaterials* 22, 1847-1852, 2001.
- 61 Roggensack M., Walter M.H., Boning K.W.: Studies of laser and plasma welded titanium. *Dent. Mater.*, 9, 104-107, 1993.
- 62 **R. Roșu**, I. Mitelea, I. Carțiș - Experimental investigations regarding the adherence of the layers sprayed with biocompatible materials - IXth International Symposium Young People and Multidisciplinary Research, p. 31-36, Scientific Bulletin of the „Politehnica” University of Timișoara, Timișoara, România, 2007.
- 63 **R. Roșu**, I. Carțiș, I. Mitelea - Phenomena of thermal transfer in the layers deposited by thermal spraying - IXth International Symposium Young People and Multidisciplinary Research, p. 37-42 2007, Scientific Bulletin of the „Politehnica” University of Timișoara, Timișoara, România, 2007.
- 64 Rubeling S., Kreylos H.: Spark erosion in dental technology: Possibilities and limitation. *Quintessence Dent. Tech.*, 8, 649-657, 1984.
- 65 Schlegel K.A, Tavor A., Zaborsky J. – Das DCS Titan-System – Ein neuer Weg in die Kronentechnik. *Quintess. Zahnärztl. Lit.*, 42, p 461, 1991.
- 66 Schneider K.E., Belaschenko V., Dratwinski M., Siegmann S., Zagorski A., *Thermal Spraying for Power Generation Components*, ISBN 31337-0 Wiley – VCH Gmb&Co, KgaA Weinhrim, 2006.
- 67 Shevon Johnson: Pulsed laser deposition of hydroxyapatite thin films, Georgia Institute of Technology, 2005.
- 68 Silva C.C., Thomazini D., Pinheiro A.G., Lanciotti F., Sasaki J.M., Goes J.C, Sombra A.S.B.: Optical properties of hydroxyapatite obtained by mechanical alloying, *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 63 1745-1757, 2002.
- 69 Stevens A, Lowe J.S.: *Histologia*, San Paolo pp 233-237, Brazil, 1995.
- 70 Stokes Joseph, *The Theory and Application of the HVOF (High Velocity Oxy-Fuel) Thermal Spray Process*, Dublin City University, Ireland, 2003.
- 71 Suchanec W, Yoshimura M. Processing and properties of hydroxyapatite-based biomaterials for use as hard tissue replacement implants. *J Mater Res*;13: 94–117, 1998.
- 72 Taddei E.B., Henriques V.A.R., Silva C.R.M, Cairo C.C.A: Production of new titanium alloy for orthopedic implants, *Materials Science and Engineering* 683-687, 2004.
- 73 Taylor J.C., Hondrum S.O., Prasad A., Brodersen C.A.: Effect of joint configuration for the arc welding of cast Ti-6Al-4V alloys rods in argon. *J. Prosthet. Dent.*, 3, p. 291-297, 1998.

-
- 74 Teraoka K., Nonami T., Doi Y., Taoda H., Naganuma K., Yokogawa Y., Kameyama T.: Hydroxyapatite implantation on the surface of pure titanium for orthopedic implants, *Materials Science and Engineering C* 13 105–107, 2000.
- 75 Tsong C., Chia K.C.: Mechanical properties of laser-weld cast titanium joints under different conditions. *J Prosth. Dent.*, April, 477-483, 1998.
- 76 Y.C. Tsui, C. Doyle, T.W. Clyne - Plasma sprayed hydroxyapatite coatings on titanium substrates, Part 1: Mechanical properties and residual stress levels, *Biomaterials* 19, 2015-2029, 1998.
- 77 Vinicius A.R., César E. B., Cosme R.M.: Production of Ti-6%Al-7%Nb alloy by powder metallurgy, *Journal of Materials Processing Technology*, 212-215, 2001.
- 78 Willis L.M., Nichols J.L.: Distorsion in dental soldering as affected by gap distance. *J. Prosthet.Dent.*, 43, 272-278, 1990.
- 79 WILDEN J., BERGMANN J., LUHN P.: Aspect of Thermal Spray Molding of Micro-Components. Proceedings of the 2006 International Thermal Spray Conference Seattle, USA.
- 80 Wirz J., Bischoff H.: Titan in der Zahnmedizin. Quintessenz Verlag GmbH, Berlin, Chicago, London, Tokio, Paris, Barcelona, Sao Paolo, Moskau, Prag 1997.
- 81 Yang YC, Chang E, Lee SY.. Mechanical properties and Young's modulus of plasma sprayed hydroxyapatite coating on Ti substrate in simulated body fluid. *Journal of Biomedical Materials Research Part 67A*: 886-899, 2003.
- 82 Zheng Xuebin, Huang Minhui, Ding Chuanxian: Bond strength of plasma-sprayed hydroxyapatite/Ti composite coatings, *Biomaterials* 21 841-849, 2000.
- 83 *** SR En 582 – Pulverizare termică. Determinarea rezistenței la aderență prin încercarea de tracțiune.
- 84 <http://www.wikipedia.com>

**Titluri recent publicate în colecția „TEZE DE DOCTORAT”
seria 11: Știința și Ingineria materialelor**

1. **Bartis Tihamér** – *Noi pigmenți termorezistenți și comportarea lor în glazuri și coloranți ceramici*, ISBN 978-973-625-424-6, 2007;
2. **Radu-Ioan Lazău** – *Studii asupra parametrilor care influențează culoarea glazurilor ceramice cu ioni tranziționali*, ISBN 978-973-625-520-5, 2007;
3. **Ioan Pernevan** – *cercetări teoretice și experimentale privind deformarea plastică hidraulică a pieselor cu pereți subțiri*, ISBN 978-973-625-430-7, 2007;
4. **Robert Gabriel Ianoș** – *Sinteza unor oxizi, compuși oxidici și soluții solide oxidice prin metoda combustiei*, ISBN 978-973-625-693-6, 2008;
5. **Daniela Cătălina Stoia** – *Contribuții privind matrițarea semisolidă a oțelurilor de construcții*, ISBN 978-973-625-702-5, 2008;
6. **Mihaela Corina Floarea** – *Studii și cercetări privind comportamentul oțelurilor de îmbunătățire tratate termochimic prin nitrurare*, ISBN 978-973-625-703-2, 2008;
7. **Zoltán Ecsedi** – *Utilizarea metodelor neconvenționale în sinteza unor materiale cu proprietăți dirijate*, ISBN 978-973-625-704-9, (2008);
8. **Adrian-Iulian Moșilă** – *Aptitudinea la sudare prin frecare a oțelurilor tratate termic și termochimic*, ISBN 978-973-625-722-3, (2008);
9. **Gheorghe Găvănescu** – *Studii și cercetări asupra procesului de sudare sub strat de flux, de mare productivitate*, ISBN 978-973-625-723-0, (2008);
10. **Dragoș Viorel Ștefan** – *Cercetări asupra procesului de realizare a îmbinărilor sudate “alb-negru”*, ISBN 978-973-625-757-5, (2008).



EDITURA POLITEHNICA

