



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI
ȘI PROTECȚIEI SOCIALE
AMPFONDURI



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

COPCORGU

UNIVERSITAS



GALATIENSIS

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
Școala doctorală de inginerie



**Cercetări asupra mecanismelor degradării
prin tribocoroziune a unor aliaje pe bază de
Ti și de Co utilizate în aplicații biomedicale
și tehnice.**

Teză de doctorat
REZUMAT

Nume doctorand,
Doni Zinaida

Conducător științific,
Prof. univ. dr. ing. Liviu Palaghian.

Seria I6: Inginerie mecanică Nr 6

GALAȚI

2013



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI
ȘI PROTECȚIEI SOCIALE
ANFORDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI,
CERCETĂRII,
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

CIPPOCORU



UNIVERSITAS
GALATIENSIS

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
Școala doctorală de inginerie



**Cercetări asupra mecanismelor degradării
prin tribocoroziune a unor aliaje pe bază de
Ti și de Co utilizate în aplicații biomedicale
și tehnice.**

Teză de doctorat
REZUMAT

Nume doctorand,
Doni Zinaida

Conducător științific, Prof.univ.dr.ing. **Liviu Palaghian**

Referenți științifici
Prof.univ.dr.ing. **Filipe Samuel Silva**
Prof.univ.dr.ing. **Andrei Tudor**
Prof.univ.dr.ing. **Gheorghe Mogan**
Prof.univ.dr.ing. **Iulian-Gabriel Bîrsan**

Seria I6: Inginerie mecanică Nr 6

GALAȚI

2013



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI
ȘI PROTECȚIEI SOCIALE
AMPFONDURI



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OPPODRU

UNIVERSITAS



GALATIENSIS

Seriile tezelor de doctorat sustinute public în UDJG începând cu 1 octombrie 2013 sunt:

Domeniul ȘTIINȚE INGINEREȘTI

Seria I 1: Biotehnologii

Seria I 2: Calculatoare și tehnologia informației

Seria I 3: Inginerie electrică

Seria I 4: Inginerie industrială

Seria I 5: Ingineria materialelor

Seria I 6: Inginerie mecanică

Seria I 7: Ingineria produselor alimentare

Seria I 8. Ingineria sistemelor

Domeniul ȘTIINȚE ECONOMICE

Seria E 1: Economie

Seria E 2: Management

Domeniul ȘTIINȚE UMANISTE

Seria U 1: Filologie-Engleză

Seria U 2: Filologie-Română

Seria U 3: Istorie



26346/23.10.2013

Către _____

Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați vă face cunoscut că, în data de **22.11.2013, ora 10.00, în sala D 12 a Facultății de Mecanică**, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: **„CERCETĂRI ASUPRA MECANISMELOR DEGRADĂRII PRIN TRIBOCOROZIUNE A UNOR ALIAJE PE BAZĂ DE TI ȘI DE Co UTILIZATE ÎN APLICAȚII BIOMEDICALE ȘI TEHNICE”**, elaborată de doamna/domnul **DONI ZINAIDA**, în vederea conferirii titlului științific de doctor în domeniul de doctorat **Inginerie mecanică**.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

- | | |
|----------------------------------|--|
| 1. Președinte | Prof.univ.dr.ing. Cătălin FETECĂU
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| 2. Conducător de doctorat | Prof.univ.dr.ing. Liviu PALAGHIAN
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |
| 3. Referent oficial | Prof.univ.dr.ing. Filipe Samuel SILVA
Universitatea Do Minho, Guimaraes, Portugalia |
| 4. Referent oficial | Prof.univ.dr.ing. Andrei TUDOR
Universitatea POLITEHNICA din București |
| 5. Referent oficial | Prof.univ.dr.ing. Gheorghe MOGAN
Universitatea TRANSILVANIA Brașov |
| 6. Referent oficial | Prof.univ.dr.ing. Iulian-Gabriel BÎRSAN
Rector - Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați |

Cu această ocazie vă transmitem rezumatul tezei de doctorat, și vă invităm să participați la susținerea publică. În cazul în care doriți să faceți eventuale aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris pe adresa universității, str. Domnească nr.47, 800008 Galați. Fax 0236 / 461353, e-mail rectorat@ugal.ro.

Rectator

Prof. univ. dr. ing. Iulian Gabriel BÎRSAN



Mulțumiri

Cu mult respect adresez mulțumiri profesorului îndrumător, prof. dr. ing. Liviu Palaghian pentru sprijinul și profesionalismul său, competența și îndrumarea științifică pe întreaga perioadă de desfășurare a doctoratului.

De asemenea, doresc să mulțumesc domnului prof. dr. ing. Filipe Samuel Silva și domnului prof. dr. ing. Jose Gomes de la Universitatea do Minho, atât pentru discuțiile valoroase cât și pentru sprijinul acordat în realizarea cercetării științifice.

Adresez mulțumiri doamnei conf. dr. ing. Mihaela Buciumeanu pentru sprijinul moral și științific și domnului conf. dr. ing. Sorin Ciortan pentru sfaturile utile și ajutorul acordat.

Mulțumesc tuturor colegilor din cadrul catedrei de Organe de Mașini și Grafică din cadrul Universității "Dunărea de Jos" din Galați și tuturor colegilor din cadrul Centrului de Cercetare CT2M (Centre for Mechanics and Materials Technologies), Universitatea do Minho, Guimaraes, Portugalia.

Nu în ultimul rând, mulțumesc familiei mele pentru încrederea acordată și care mi-a fost alături și m-a sprijinit pe toată perioada stagiului de doctorat.

Zinaida Doni

CUPRINS	<u>Rezumat</u>	<u>Teza</u>
Mulțumiri	-	i
Introducere	1	xv
1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND DEGRADAREA PRIN TRIBOCOROZIUNE A MATERIALELOR UTILIZATE ÎN APLICAȚII MEDICALE ȘI TEHNICE	2	1
1.1. Caracteristici mecanice și electrochimice impuse biomaterialelor	2	12
1.1.1. Caracteristici de rezistență mecanică necesare biomaterialelor.....	2	12
1.1.2. Caracteristici electrochimice. Comportarea la acțiunea corozivă a mediului.....	3	13
1.1.3. Caracteristici tribochimice. Bazele fizico – chimice ale mecanismului sinergetic de degradare prin tribocoroziune.....	4	16
1.2. Concluzii privind stadiul actual al cercetărilor privind degradarea prin tribocoroziune a materialelor utilizate în aplicații medicale și tehnice	9	22
2. MATERIALE LUATE ÎN STUDIU ȘI APARATURA UTILIZATĂ	9	24
2.1. Materiale luate în studiu	9	24
3. REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND COMPORTAREA TRIBOLOGICĂ ÎN CONDIȚII DE MEDIU USCAT ȘI COROZIV A BIOMATERIALELOR PROPUSE ANALIZEI	12	36
3.1. Rezultate privind încercările de uzare în mediu uscat	12	43
3.1.1. Evoluția coeficientului de frecare.....	12	43
3.1.2. Studiul mecanismului de uzare în mediu uscat pe baza microscopiei electronice de baleiaj (SEM) și a spectroscopiei de raze X cu dispersie de energie (EDS).....	15	46
3.1.3. Concluzii privind încercările de uzare în mediu uscat.....	23	55
3.2. Concluzii privind comportarea materialelor analizate în condițiile coroziunii statice	23	68
3.3. Studii de tribocoroziune	24	69
3.3.1. Condiții de încercare.....	24	69
3.3.2. Analiza evoluției coeficientului de frecare și a potențialului liber de electrod.....	25	70
3.3.3. Caracterizarea suprafețelor uzate prin tribocoroziune utilizând microscopia electronică de baleiaj (SEM).....	38	74
3.3.4. Concluzii privind comportarea biomaterialelor în condiții de tribocoroziune.....	33	80
3.4. Evaluarea intensității volumice de uzare în mediu uscat și în mediu coroziv	34	82

Cercetări asupra mecanismelor degradării prin tribocoroziune a unor aliaje pe bază de Ti și de Co utilizate în aplicații biomedicale și tehnice.

3.4.1. Concluzii privind evoluția intensității volumice de uzare.....	<u>41</u>	<u>91</u>
4. ANALIZA MECANISMULUI DE DEGRADARE PRIN TRIBOCOROZIUNE A ALIAJULUI DE Ti6Al4V UTILIZAT ÎN APLICAȚII INDUSTRIALE.....	<u>42</u>	<u>93</u>
4.1. Pierderea de material și evoluția coeficientului de frecare.....	<u>42</u>	<u>94</u>
4.2. Analiza mecanismelor de degradare în condiții de tribocoroziune.....	<u>43</u>	<u>104</u>
4.3. Concluzii privind mecanismul degradării aliajului de Ti6Al4V utilizat în aplicații tehnice.....	<u>47</u>	<u>108</u>
5. METODĂ SIMPLIFICATĂ DE PREDICȚIE A EVOLUȚIEI STĂRII DE UZARE PRIN TRIBOCOROZIUNE.....	<u>47</u>	<u>110</u>
5.1. Metode și modele existente de predicție a uzurii prin tribocoroziune.....	<u>47</u>	<u>110</u>
5.2. Metodă simplificată de predicție a evoluției stării de uzare prin tribocoroziune.....	<u>49</u>	<u>112</u>
5.3. Concluzii privind metoda simplificată de predicție a stării de uzare în mediul coroziv.....	<u>50</u>	<u>115</u>
6. CONCLUZII FINALE ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	<u>51</u>	<u>116</u>
6.1. Concluzii generale.....	<u>51</u>	<u>116</u>
6.2. Contribuții originale ale tezei.....	<u>52</u>	<u>118</u>
6.3. Direcții ulterioare de cercetare.....	<u>53</u>	<u>118</u>
BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ.....	<u>54</u>	<u>120</u>

Introducere

Aspecte privind utilizarea biomaterialelor în condiții de biocompatibilitate și în condiții de medii industriale.

Îmbunătățirea calității vieții precum și funcționarea sistemelor mecanice, a impus dezvoltarea unor materiale care să posede în condițiile utilizării ca biomateriale, o bună compatibilitate cu mediul biologic precum și o foarte bună rezistență mecanică la acțiune sinergică, efort fizic – fluid biologic, sau sa corespundă funcționării cu grad ridicat de fiabilitate în condiții industriale de solicitări și medii cât mai diversificate.

Domeniile în care biomaterialele au o vastă aplicabilitate sunt: ortopedia, stomatologia, chirurgia plastică și reconstructivă, oftalmologia, chirurgia cardiovasculară etc. [1]. O statistică realizată în Anglia și Germania a confirmat ca anual au loc în jur de 160000 respectiv 200000 de intervenții chirurgicale pentru înlocuirea șoldului sau a genunchiului, iar numărul lor este în creștere [2]. Din punct de vedere a materialelor utilizate în tehnica implanturilor, succesul unui implant este dat de durata de funcționare și depinde de proprietățile materialului (mecanice, tribologice și fizico – chimice) și de biocompatibilitatea cu corpul uman [1]. Pe de altă parte numeroase componente ale sistemelor și instalațiilor din industria petrochimică, navală, auto etc. sunt expuse la medii agresive de funcționare.

O categorie de materiale utilizate în condițiile unor diverse tipuri de proteze dar și în condițiile unor aplicații tehnice (elemente ale propulsoarelor în aviație, turbinelor de gaz, etc.) sunt aliajele pe bază de cobalt procesate prin diverse tipuri de tehnologii [3]. Aliaje larg utilizate în industria aeronautică, navală, petrochimică, chimică sunt aliajele de titan care datorită proprietăților mecanice de rezistență la eroziune/coroziune, proprietăți excelente de funcționare în medii agresive și la temperaturi ridicate (până la 600°C). Raportul optim dintre rezistența/densitate le propun ca materiale și acolo unde caracteristicile de gabarit și greutate sunt esențiale.

Direcții de cercetare abordate în lucrare.

Ținând cont de amploarea aplicațiilor în care aliajele amintite mai sus funcționează în condițiile unor cupluri de materiale cu mișcări relative și în medii chimic active (biologice sau medii tehnice de funcționare) în lucrarea de față s-a urmărit aprofundarea unor aspecte experimentale și teoretice privind comportarea tribologică în mediu uscat și mediu coroziv a unor aliaje pe bază de Co utilizat ca biomateriale și extinderea utilizării aliajului de Ti6Al4V de la aplicațiile biomateriale la alte aplicații tehnice.

Lucrarea de față a izvorât din necesitatea dezvoltării unor noi clase de materiale obținute pe baza biomaterialelor existente, prin aditivarea și armarea acestora cu material bioresorbabile sau bioinerte.

Necesitatea unor cercetări mai ample privind aspectele tribochimice ale utilizării hidroxiapatitei și a aluminei ca astfel de materiale de adaos, a condus la dezvoltarea cercetărilor din lucrarea de față.

Au fost urmărite următoarele aspecte:

- Evaluarea comportării tribochimice a aliajului comercial de Ti6Al4V și a aliajului CoCrMo obținut prin sinterizare și presare la cald utilizare ca biomateriale.
- Caracterizarea comportării tribochimice a unui nou grup de biomateriale compozite pe bază de CoCrMo aditivate cu pulbere de hidroxiapatită și alumină.
- Extinderea evaluării comportării aliajului de Ti6Al4V în condițiile de tribocoroziune în apă de mare sintetică (3.5% NaCl) în vederea utilizării în alte aplicații tehnice.
- Evidențierea mecanismelor de degradare prin tribocoroziune și unele propuneri privind posibilitatea de predicție ale acestora.

1. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND DEGRADAREA PRIN TRIBOCOROZIUNE A MATERIALELOR UTILIZATE ÎN APLICAȚII MEDICALE ȘI TEHNICE.

1.1. Caracteristici mecanice și electrochimice impuse biomaterialelor

1.1.1. Caracteristici de rezistență mecanică necesare biomaterialelor.

Factorii care asigură obținerea unor caracteristici impuse biomaterialelor sunt dictați de compoziția și procesul tehnologic de fabricare. Aceștia pot influența proprietățile microstructurale, fizico-chimice și mecanice. În tabelul 1.4 sunt prezentate proprietățile mecanice ale unor biomateriale folosite în tehnica implanturilor de șold sau genunchi în funcție de tehnologia de prelucrare aleasă.

Tabelul 1.4 Proprietăți mecanice ale celor mai utilizate biomateriale în funcție de procedeul tehnologic de fabricare.

Materiale	Procesul tehnologic	E [GPa]	τ_{02} [MPa]	τ_R [MPa]	τ_{-1} [MPa]
Oțeluri inoxidabile					
F745	Recoacere	190	221	483	221-280
F55,F56,F138,F139	Recoacere	190	331	586	241-276
	Prelucrare la rece(30%)	190	792	930	310-448
	Forjare la rece	190	1213	1351	820
Aliaje pe bază CoCr					
F75	Turnare/recoacere	210	480	655-889	207-310
F90	PM-HIP *	253	841	1277	725-950
F562	Recoacere	210	1606	951-1220	-
	Prelucrare la rece	232	1500	1795	689-793
Aliaje pe bază de Ti					
F67	Prelucrare la rece(30%)	110	485	760	300
F136	Forjare recoacere	116	896	965	620
	Forjare, tratament termic	116	1034	1103	620-689

PM-HIP* - metalurgia pulberilor - presare izostatică la cald

Conform datelor din tabel se remarcă faptul că procedeul de prelucrare influențează proprietățile mecanice. Literatura de specialitate precizează ca titanul

și aliajele sale au modul de elasticitate longitudinal (E) mai mic față de celelalte biomateriale, fiind totuși mult mai mare decât celui al osului cortical (18.6 - 20.7 GPa)[40].

M. Walter [41] precizează că tehnica metalurgiei pulberilor folosită în cazul aliajelor pe bază de Co-Cr conduce la creșterea rezistenței la oboseală și rupere, la creșterea dunității și la finisarea granulației structurii.

1.1.2. Caracteristici electrochimice. Comportarea la acțiunea corozivă a mediului.

Coroziunea este reacția chimică sau electrochimică care apare ca urmare a instabilității termodinamice a metalului cu mediul său și care conduce la degradarea acestuia prin pierderi de masă și modificări ale caracteristicilor mecanice [42]. Procesul de coroziune după mecanismul de distrugere, poate fi: coroziune chimică, coroziune electrochimic, coroziune biochimică. Pe lângă acesta coroziunea poate fi *continuă*, când procesul are loc pe întreaga suprafață de metal expus electrolitului sau *locală* atunci când doar porțiuni ale metalului este atacat.

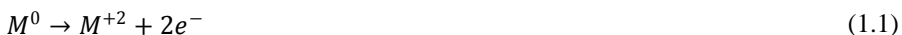
Fenomenul de coroziune chimică a metalelor sau a aliajelor se produce prin reacțiile ce au loc la suprafața lor, în contact cu gazele sau soluțiile de neelectroliți. Produsele rezultate în urma acțiunii coroziunii chimice rămân, de obicei, la locul interacțiunii metalului cu mediul coroziv, sub formă de pelicule oxidice, care în funcție de proprietățile lor fizico-chimice pot frâna procesul de coroziune al metalului într-o măsură mai mică sau mai mare. Factori precum temperatura, concentrația, natura materialului, durata de contact pot influența intensitatea procesului chimic de coroziune.

Fenomenul de coroziune electrochimică apare între un material metalic și soluțiile de electroliți. Astfel, în contactul dintre materialele metalice și fluidele corpului (lichidul sinovial, care are în compoziția sa: apă, proteine și sodiu), se produce o reacție electrochimică, în urma căreia rezultă o reacție de oxidare [43]. Odată ce atomii metalului se oxidează în prezența electrolitului și părăsesc structura metalului sub formă de ioni apare coroziunea metalică. Această reacție în care atomii metalului trec sub formă de ioni o putem numi reacție electrochimică deoarece implică generarea și transferul de electroni în soluția electrolitică. Astfel, la interfața metal-electrolit se produc următoarele reacții:

- Reacția anodică – reacția de oxidare în urma căreia suprafața metalului se oxidează având rolul de anod;
- Reacția catodică – reacția de reducere a electronilor din electrolit.

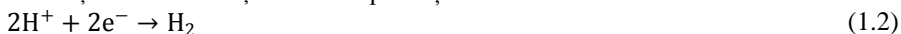
Procesul de coroziune, apare doar atunci când este inițiată o reacție de oxidare, respectiv o reacție de reducere.

Ecuția electrochimică de oxidare (anodică) se produce atunci când un atom de metal cedează electroni în soluția electrolitică:

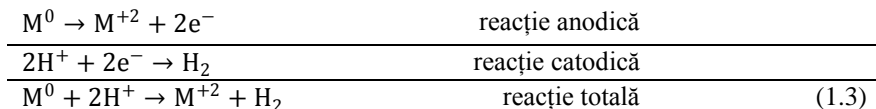


unde M^0 este atomul de metal de pe suprafața; M^{+2} – ionii metalici; $2e^-$ – cei doi electroni formați în urma reacției anodice.

Ecuția electrochimică de reducere (catodică) apare atunci când electronii liberi eliberați de metal reacționează cu produșii electrolitului :



Sumarizând aceste două reacții se poate scrie reacția totală de coroziune care apare între un metal și soluția electrolitică:



Astfel reacția (1.3) poate fi citită astfel: atomul de metal se oxidează sub formă de ioni de metal, iar electronii produși reduc ionii de hidrogen (din electrolit) la suprafața metalului formând molecule de hidrogen.

Aliajele utilizate drept biomateriale au capacitatea de a forma un strat de oxid protector, care previne distrugerea materialului, împiedicând transportul ionilor metalici la suprafața filmului de oxid. Pentru a realiza o protecție cât mai eficace, aceste pelicule de oxid trebuie să se fie compacte și să acopere toată suprafața metalului chiar și în condiții de solicitare mecanică sau abrazivă așa cum este cazul biomaterialelor folosite ca implanturi. Deseori, în condiții de solicitare mecanică aceste pelicule de oxid se rup de pe suprafața metalului, iar porțiuni de metal rămân expuse electrolitului. Aceste pelicule de oxid au tendința de a se reforma sau repasiva înregistrând intensități ridicate ale curenților de repasivare. Importanța și durata intensității reacțiilor de oxidare depinde de cinetica repasivării în formarea filmului de oxid. Prin urmare, stabilitatea mecanică a peliculelor de oxid, precum și forța electromotoare asociată cu formarea lor, sunt esențiale în asigurarea performanțelor protective ale peliculelor de oxid în aplicațiile biomedicale [44]. Pe de altă parte modificarea pH-ului electrolitului poate conduce la destabilizarea filmului de oxid. Astfel scăderea pH-ului poate provoca o concentrare a ionilor pozitivi H^+ și inițierea unor reacții anodice.

Materialele sau aliajele metalice utilizate în diferite aplicații unde este prezent un electrolit formează cu ușurință pelicule de oxizi protejând astfel suprafața acestora în contact cu electrolitul. Astfel în cazul aliajului Ti6Al4V se formează un film de oxid de titan (TiO_2) aderent la suprafață, cu o bună rezistență la coroziune [45]. Aliajul CoCrMo este binecunoscut ca fiind un aliaj rezistent la coroziune datorită prezenței elementelor de Cr și Mo în compoziția sa [46], astfel că formarea unui film de oxid (Cr_2O_3) pe suprafața aliajului în prezența electrolitului conduce la protecția materialului [47] [48].

1.1.3. Caracteristici tribochimice. Bazele fizico – chimice ale mecanismului sinergic de degradare prin tribocoroziune.

Tribocoroziunea este procesul ireversibil de degradare ca urmare a interacțiunii simultane a unor procese fizice, mecanice și chimice într-un contact tribologic . Orice sistem tribologic în care două materiale sunt supuse mișcării relative este afectat de interacțiuni tribologice complexe. Procesul tribocoroziv

poate apare în mediile industriale în condițiile funcționării instalațiilor și a sistemelor mecanice cât și în mediile biomedicale cu aplicații la proteze ortopedice, dentare etc.[49] [50].

Se cunosc mai multe moduri de contacte tribologice în care un material se degradează în urma unei interacțiuni mecanice și chimice (fig. 1.6).

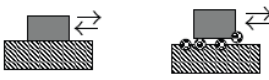
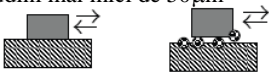


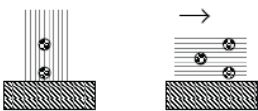
Mod de contact	Reprezentare schematică
Alunecare: - unidirecțională - alternativă	 <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> între 2 corpuri între 3 corpuri </div>
Fretting	<p align="center">Amplitudini mai mici de 50μm</p>  <div style="display: flex; justify-content: space-around;"> între 2 corpuri între 3 corpuri </div>
Rostogolire	
Micro-abraziune	<p align="center">Suspensie</p>  <p align="center">Rotirea bilei</p>
Eroziune	

Figura 1.6 Tipuri de contacte tribocorozive [51][50]

Procesul tribologic general în mediul uscat implică detașări de particule de uzare în urma alunecării, eroziunii sau micro abraziunii ceea ce duce la pierderea de material în urma expulzării acestora. Totodată, ca urmare a proceselor de frecare materialul devine mai susceptibil la procesele de coroziune care modifică condițiile de alunecare. Atunci când frecarea se manifestă în prezența electrolitului și au loc reacțiile electrochimice, pierderea de material poate fi mai mare sau uneori mai mică decât în cazul în care aceste procese au loc separat. Combinația dintre uzare și coroziune joacă un rol foarte important în determinarea mecanismelor de degradare. Totodată interacțiunea procesului de uzare și a celui coroziv conduce la intensificarea procesului de degradare urmare a interacțiunii proceselor mecanice, chimice și electro-mecanice [47] [49] [52]. Influența mediului coroziv asupra procesului mecanic cât și influența sarcinii mecanice asupra procesului de coroziune stau la baza procesului sinergetic care modifică considerabil mecanismul tribologic de uzare.

Combinația suprafață metalică – electrolit – strat de oxid – solicitare mecanică – degradare strat de oxid – refacere strat de oxid este un *proces sinergetic*. În cazul

biomaterialelor [47], dar și a unor materiale care lucrează în medii active chimic, acest caracter joacă un rol deosebit în procesul de degradare.

În procesul degradării prin tribocoroziune aspectul sinergetic este condiționat de prezența mediului coroziv. Caracterul sinergetic are ca urmare o pierdere de material contactul tribologic de obicei mult mai mare decât pierderea de material în cazul proceselor de degradare considerate individual (mecanic sau coroziv) [50]. Între două suprafețe de alunecare relativă într-un contact precum și solicitarea mecanică conduce la modificări în stratul superficial al metalului sau aliajului care pasivează sub formă de deformații plastice, schimbări în structura cristalină, ruperea continuității filmului de oxid ca urmare a inițierii și evoluției fisurilor. Procesul poate fi intensificat și de evoluția variabilă a intensității sarcinii mecanice. Totodată, procesul de coroziune acționează asupra procesului de uzare prin afectarea suprafeței ca urmare a dizolvării materialului și a refacerii continuității peliculelor oxidice (reacții electrochimice). Mai mulți autori arată că acest proces sinergetic poate influența negativ sau pozitiv procesul de degradare, în funcție de produșii de reacție rezultați care pot juca uneori rol lubrifiant, protejând suprafața materialului sau dimpotrivă poate conduce la intensificarea procesului de degradare [53] [50].

Schema procesului de tribocoroziune exprimată de S. Mischler și alții este prezentată în figura 1.7 a [54].

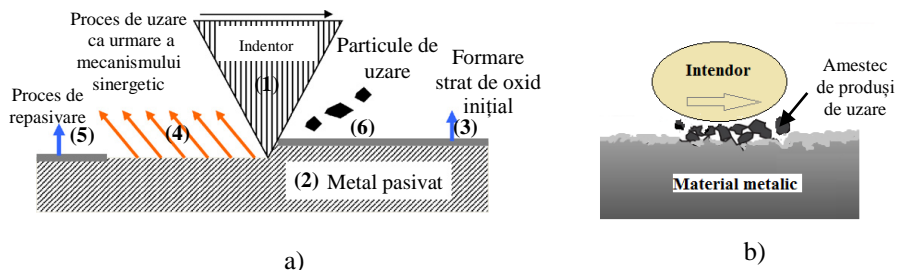


Figura 1.7 Prezentarea procesului de tribocoroziune [54]: a) schema procesului; b) formarea celui de-al treilea corp .

Astfel la trecerea indentorului (pin, bilă) (1) pe suprafața unui metal care pasivează (2), pelicula de oxid formată (3) este distrusă, iar materialul metalic rămâne expus mediului coroziv unde un proces de uzare accelerată prin coroziune se va iniția (4). Totodată are loc procesul de refacere a peliculei de oxid (5). În cazul în care produșii de uzare (6) rămân blocați între suprafețele în contact, aceștia pot forma cel de-al treilea corp care la rândul lui poate fi influențat de mediul de lucru (fig. 1.7 b). S. Michler [55] precizează că interacțiunea puternică dintre efectele uzării și a celor chimice duce la imposibilitatea determinării cu precizie a efectului pur mecanic în procesul de tribocoroziune. În vederea stabilirii și identificării proceselor combinate ce se produc în contactul dintre două suprafețe în

prezența mediului coroziv este necesară o abordare completă atât a problemei din punct de vedere mecanic, electrochimic și metalurgic.

Prima încercare de a cuantifica efectului sinergetic dintre procesul de uzare și cel de coroziune a fost făcută de *Watson și alții* [56]. Aceștia au subliniat că cantitatea totală de material pierdut în urma procesului triboelectrochimic este dată de suma dintre volumul de material pierdut în condiții mecanice pure și a volumului de material pierdut în condiții de coroziune în absența procesului mecanic, la care se adaugă și efectul sinergetic al acestora.

$$T = W + C + S \quad (1.4)$$

unde T este volumul total de material pierdut în urma procesului de tribocoroziune; W – volumul de material pierdut în urma acțiunii mecanice pure; C – volumul de material pierdut în urma procesului de coroziune în lipsa uzării; S – volumul de material pierdut în urma efectului sinergetic.

Termenul S poate fi considerat a fi o pierdere de material produsă ca urmare acțiunii a două procese combinate:

- a) uzare care contribuie la intensificarea procesului de coroziune cu pierderea de masă ΔV_c ;
- b) coroziune care conduce la intensificarea procesului de uzare cu pierderea de masă ΔV_w .

Ca urmare volumul de material pierdut în urma efectului sinergetic S:

$$S = \Delta V_c + \Delta V_w \quad (1.5)$$

Considerând după *Y. Sun și alții* [57] că termenul (C) este cantitate neglijabilă de material pierdut în urma coroziunii pure, volumul total de material pierdut T are forma:

$$T = W + \Delta V_c + \Delta V_w \quad (1.6)$$

Asfel în sistemele pasive în care nu apare coroziunea pitting, volumul de material pierdut datorită contribuției (a) poate fi determinat cu relația lui Faraday;

$$\Delta V_c = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F \cdot \rho} \quad (1.7)$$

unde: I este curentul înregistrat în timpul uzării [A]; t – durata procesului de alunecare [s]; M – masa atomică a aliajului; n – numărul de electroni schimbați în reacția de oxidare; F – constanta lui Faraday (96,500 [C mol⁻¹]); ρ – densitatea materialului [g/cm³];

Watson, însă [56] pentru determinarea volumului de material pierdut în urma procesului de coroziune (C) au folosit parametrii electrochimici pentru determinarea curentului de coroziune după relația :

$$i_{corr} = \frac{b_a \cdot b_c}{2.303(b_a + b_c) \cdot R_p} \quad (1.8)$$

unde: b_a și b_c – pantele ramurilor anodice și catodice ale curbei Tafel; R_p – rezistența de polarizare (obținută cu ecuația Butler-Volmer).

Densitatea curentului de coroziune i_{corr} se poate calcula pe baza trasării experimentale a curbelor Tafel și a rezistenței de polarizare R_p . Curbele Tafel indică două ramuri: anodică și catodică (fig.1.8). Pe ramura catodică au loc reacții

de reducere, iar pe ramura anodică reacții de oxidare. La intersecția acestor două ramuri se înregistrează potențialul de coroziune (E_{corr}) și densitatea curentului de coroziune (i_{corr}).

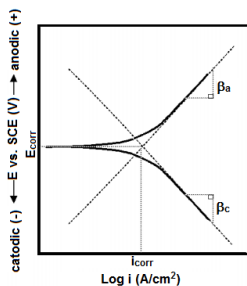


Figura 1.8 Diagrama curbei de polarizare cu prezentarea ramurii anodice și a ramurii catodice

De asemenea, Watson și alții [56] au propus definirea unor indicatori legați de intensificarea proceselor de degradare prin uzare și coroziune datorită proceselor sinergice.

$$\text{Factorul sinergiei totale } S_f = \frac{T}{T - S} \quad (1.9)$$

$$\text{Factorul de amplificarea a coroziunii } C_f = \frac{\Delta V_c}{C} \quad (1.10)$$

$$\text{Factorul de amplificarea a uzării } W_f = \frac{W + \Delta V_w}{W} \quad (1.11)$$

Literatura de specialitate confirmă că procesul sinergic al uzării asupra coroziunii este mult mai semnificativ pentru materialele capabile să formeze straturi de oxizi protectori cu influență majoră în protejarea suprafeței în medii agresive [56].

Un alt grup de cercetători [62] a constatat că efectul sinergic al coroziunii asupra procesului de uzare are valori pozitive în contactele cu deplasări foarte mici (fretting) și valori negative în contactele cu alunecare pentru biomaterialele din aliaj de Co și oțel inoxidabil 304 în soluție Hank. Aceasta denotă că procesul sinergic dintre uzare și coroziune este mai intensă în condițiile fretting decât în condițiile alunecării unde deplasarea este mai mare.

Deși, efectul sinergic al coroziunii asupra procesului de uzare și refacerea peliculei de oxid joacă un rol important în stabilirea mecanismelor de degradare prin tribocoroziune, un factor important este generarea celui de-al treilea corp între contactele de alunecare [61] [63] [64]. Procesul de uzare și coroziune în prezența celui de-al treilea corp poate deveni mai sever, din cauza modificării proprietăților acestui corp intermediar în contactul de alunecare. Totodată formarea celui de-al treilea corp depinde în mare măsură de condițiile de mediu realizate în timpul procesului de tribocoroziune [61] [63].

Așa cum procesul de tribocoroziune este un proces complex care implică o acțiune mecanică (alunecare, rostogolire, fretting, eroziune etc.) în prezența unui mediu coroziv, determinarea proceselor ce au loc între suprafețele metalelor sau

aliajelor sunt esențiale pentru o bună funcționare și prevenirea unui eventual eșec de funcționare. Pentru acest motiv este necesar un studiu experimental minuțios al proceselor individuale cât și a celor sinergetice care au loc în timpul procesului de tribocoroziune luând în considerare caracteristicile materialelor în contact și condițiile de mediu.

1.2. Concluzii privind stadiul actual al cercetărilor privind degradarea prin tribocoroziune a materialelor utilizate în aplicații medicale și tehnice.

- Dezvoltarea cercetărilor în direcția utilizării biomaterialelor a condus la apariția unor game variate de materiale care îndeplinesc mai mult sau mai puțin condițiile de biocompatibilitate.
- Cele mai utilizate aliaje metalice în calitate de biomateriale dar care pot fi folosite și în alte aplicații tehnice sunt aliajele pe bază de Ti și pe bază de CoCr.
- Proprietățile de utilizare a biomaterialelor sunt influențate direct de procesul tehnologic de elaborare a semifabricatului și de compoziția biomaterialului.
- Cele mai bune rezultate se obțin pentru aliajele pe bază Ti prelucrate prin procedee mecanice, iar pentru aliajele pe bază de CoCr se obțin prin tehnica metalurgiei pulberilor.
- În condițiile utilizării acestor aliaje în calitate de biomateriale sau în alte aplicații tehnice unde uzura este principalul factor de deteriorare însoțit de degradarea prin coroziune, caracteristica necesară este realizarea unor pelicule de oxid continui, rezistente la solicitări mecanice și stabile din punct de vedere chimic.
- Esențial este obținerea unor bariere stabile în calea transferului de ioni metalici în electrolit, bariere constituite din straturile de oxizi formate.
- Degradarea stratului superficial în procesele de tribocoroziune se produce ca urmare a celor doi factori: factorul mecanic și cel chimic-electrochimic
- Intensitatea mecanismului de degradare este reglată de factorul sinergetic care combină și leagă cele două tipuri de degradare și atribuie preponderență unuia sau altuia dintre acestea (uzare respectiv coroziune).
- Factorul sinergetic este influențat de caracteristicile fizico-mecanice și electrochimice ale materialelor aflate în contact.
- Diversele tipuri de aliaje utilizate în calitate de biomateriale au comportamente diferite în condițiile tribocoroziunii, motiv pentru care în vederea utilizării acestora trebuie realizate cercetări aprofundate pentru condițiile de mediu date și pentru calitățile de material utilizat.

2. MATERIALE LUATE ÎN STUDIU ȘI APARATURA UTILIZATĂ.

2.1. Materiale luate în studiu

În vederea realizării cercetării s-au luat în studiu următoarele tipuri de aliaje de bază folosite ca biomateriale (tab. 2.1):

Cercetări asupra mecanismelor degradării prin tribocoroziune a unor aliaje pe bază de Ti și de Co utilizate în aplicații biomedicale și tehnice.

- aliajul comercial Ti6Al4V tras în bare Ø 20 mm (Bunting Titanium, UK)
- aliajul comercial CoCrMo produs prin turnare (Nobil-Metal Alloys & Solders Company, Italia)
- aliajul HP CoCrMo produs prin presare la cald din pulberi CoCrMo (Nobil 4000, Nobilmetal, Villafranca d'Asti, Italia)
- materialul compozit obținut prin presare la cald a pulberilor de CoCrMo aditivat cu pulbere de hidroxiapatită (HAP) (nanoXIM-HAp403 Moreira da Maia, Portugalia)
 - 95% CoCrMo+5% HAP
 - 90% CoCrMo+10% HAP
- materialul compozit obținut prin presare la cald a pulberilor de CoCrMo armat cu pulbere de alumina (Al₂O₃) (Alfa Aesar GmbH & Co KG, Germany)
 - 95% CoCrMo+5% Al₂O₃
 - 90% CoCrMo+10% Al₂O₃

Tabelul 2.1 Simbolurile și concentrația materialelor utilizate.

Denumire material	Proporție	Modul de obținere
Ti6Al4V		Tras în bare Ø20
CoCrMo		Turnat
HP CoCrMo	100% CoCrMo	Presare la cald
5HAP	5% HAP + 95% CoCrMo	Presare la cald
10HAP	10% HAP + 90% CoCrMo	Presare la cald
5 Al ₂ O ₃	5 Al ₂ O ₃ + 95% CoCrMo	Presare la cald
10Al ₂ O ₃	10 Al ₂ O ₃ + 90% CoCrMo	Presare la cald

Compoziția chimică a aliajului de Ti6Al4V tras în bare, a aliajului turnat de CoCrMo, a pulberii de CoCrMo este prezentată în tabelele 2.2 și 2.3. Proprietățile mecanice ale materialelor de bază luate în studiu sunt prezentate în tabelul 2.4. În figura 2.1 a, este prezentată imaginea SEM a pulberilor de CoCrMo cu formă sferică și dimensiuni cuprinse între 20÷40 μm.

Tabelul 2.2 Compoziția chimică a aliajului de Ti6Al4V.

Material (%)	Ti	Al	V	Fe	Sn	Ni
Ti6Al4V	88.0 - 89.0	6.1	4.21	0.2	0.003	0.01

Tabelul 2.3 Compoziția chimică a aliajului turnat și a pulberii de CoCrMo.

Material (%)	Co	Cr	Mo	Si	Fe	Mn	W	Ni	C
Aliaj turnat de CoCrMo	62.0	31.0	4.0	2.2	Urme	Urme	Urme	-	-
Pudră de CoCrMo	63.5-66.0	28.0-30.0	5.0-6.0	Urme	-	Urme	-	Urme	Urme

Tabelul 2.4 Proprietățile mecanice ale aliajului turnat de CoCrMo și ale aliajului Ti6Al4V

Material	E [GPa]	τ ₀₂ [MPa]	τ _R [MPa]	Duritatea Vickers [HV]	ρ [g/cm ³]
Aliaj turnat de CoCrMo	220	510-540	590-600	290-300	8.6
Aliaj de Ti6Al4V	115	989	1055	360	4.4

Hidroxiapatita, material ceramic biocompatibil, pe bază de fosfat de calciu ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) cu bioactivitate și osteointegritate lipsită de fenomene secundare, având duritate scăzută se introduce sub formă de pulbere ca material de armare în aliajul de bază formând un compozit cu biocompatibilitate ridicată. Pulberea de hidroxiapatită nanocristalină monofazică de granulație $10\pm 2\mu\text{m}$ (fig. 2.1 b) se obține prin pulverizare uscată. Acest material ceramic poate avea și alte denumiri comerciale cum ar fi: calciu fosfotetribazic, hap, hidrofosfat de calciu.

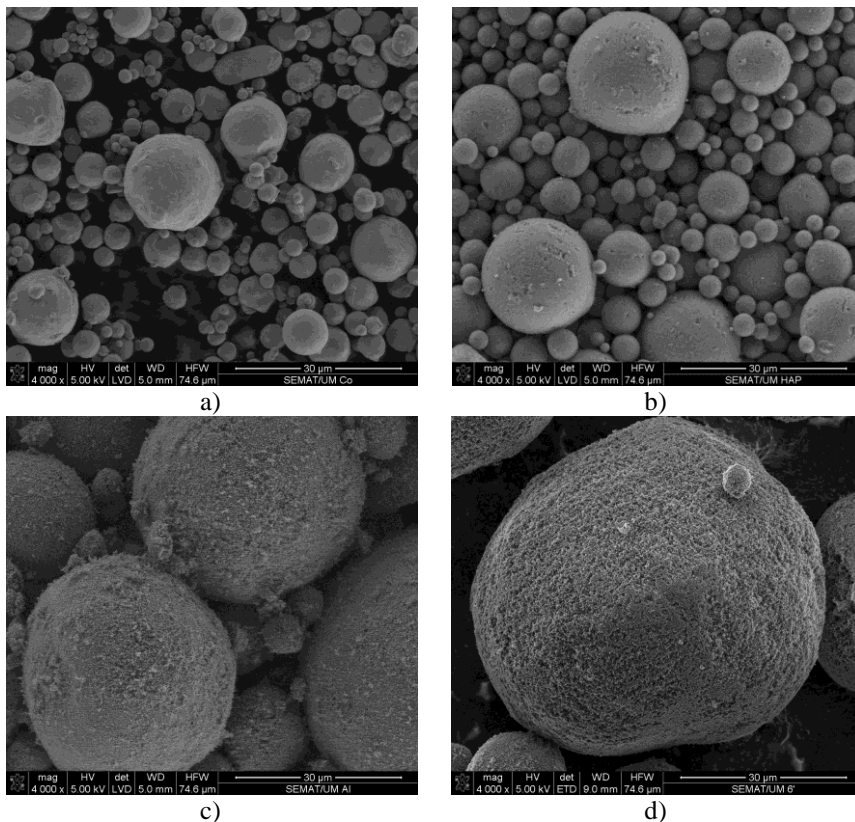


Figura 2.1 Imagini SEM ale pulberilor: a) CoCrMo; b) HAP; c) Al_2O_3 de la furnizor și d) Al_2O_3 curățată.

Pulberea ceramică de alumina cu formula chimică Al_2O_3 se prezintă sub aspect dens cu puritate de 99.9% și granulație de $20\div 50\mu\text{m}$. Analiza SEM a pulberilor obținute de la producător arată că granulele de alumina sunt acoperite cu contaminanți (fig. 2.1 c), astfel încât pentru eliminarea acestora, particulele a fost curățată cu acid fluorhidric și acid azotic în proporție de 1:1 (fig. 2.1 d), folosind un amestecător cu bile timp de o oră. Ulterior particulele curățate se utilizează ca material de armare în compoziția aliajului de CoCrMo datorită bunei

biocompatibilități, rezistenței mecanice ridicate, bune rezistențe la coroziune și uzare.

În experimentele de uzare în mediu uscat și de tribocoroziune realizate în lucrarea de față, alumina, Al_2O_3 , a fost utilizată drept contrapiesă sub forma de bilă cu diametrul de 10 mm [67].

2.2. Tehnici experimentale și aparatură de cercetare utilizată

Evaluarea caracteristicilor tribochimice ale materialelor luate în studiu, precum și analiza mecanismelor de degradare prin tribocoroziune necesită utilizarea unei game largi de tehnici experimentale fizico–chimice, metalurgice, mecanice, etc.

Ținând cont că procesul de tribocoroziune se produce prin mecanisme sinergice de natură fizico–chimică, în lucrarea de față s-a impus utilizarea următoarelor tehnici experimentale: curățarea particulelor de alumina, determinări de macro și microduritate, măsurători electrochimice în regim static și dinamic în situ, încercări de uzare în regim uscat și regim umed (regim coroziv), analize de microgeometrie și profilometrie ale suprafețelor, microscopie optică (OM) și electronică de baleiaj (SEM), *spectroscopie de raze X cu dispersie de energie (EDS)*.

3. REZULTATE EXPERIMENTALE PRIVIND COMPORTAREA TRIBOLOGICĂ ÎN CONDIȚII DE MEDIU USCAT ȘI COROZIV A BIOMATERIALELOR PROPUSE ANALIZEI.

3.1. Rezultate privind încercările de uzare în mediu uscat

3.1.1. Evoluția coeficientului de frecare.

Încercările de uzare în mediu uscat în configurația bila pe plan cu mișcare alternativă s-au realizat utilizând tribometrul tip UMT-2, CETR. Drept contramaterial au fost folosite sfere de alumina cu diametrul de 10 mm. Parametrii de încercare propuși au fost următorii: forța normală (F_n) – 1N; frecvența (f) – 1Hz; lungimea urmei (l) – 3 mm; durata încercării (t) – 1800 s; temperatura ambiantă (T) – $21 \pm 1^\circ C$; umiditate relativă (ϕ) – 65%. Presiunea hertziană de contact calculată a fost de 412.15 MPa pentru aliajul Ti6Al4V și 524 MPa pentru aliajul CoCrMo. În figura 3.8 este reprezentată schema de încercare.

Evoluția coeficienților de frecare (COF) pentru aliajele de Ti6Al4V, aliajele de CoCrMo turnat și HP CoCrMo este prezentată în figura 3.9. Pentru toate cele trei materiale s-a obținut o valoare medie a coeficientului de frecare de 0.42 pe lungimea de alunecare de 10.8 m la o viteză medie de alunecare de 6mm/s. Se constată că în etapa de inițiere a procesului (primele două minute) valorile înregistrate ale COF prezintă oscilații cu amplitudine scăzută care crește odată cu creșterea distanței de alunecare la valori de ordinul 0.32-0.55.[68]

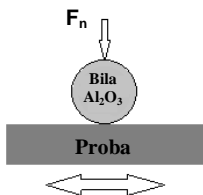


Figura 3.8 Schema încercărilor în mediul uscat.

Studiile lui *J. Qu și alții* privind comportarea aliajului Ti6Al4V în condiții de alunecare în mediu uscat în cuplu cu bile de alumina, cu toate că au folosit alți parametri de încercare indică evoluții similare ale coeficientului de frecare, cu valori cuprinse între 0.44-0.49, și cu oscilații relativ largi. Aliajul de titan aderă de obicei la contramaterialul ceramic, oscilațiile largi ale coeficientului de frecare fiind cauzate de întreruperea și refacerea periodică a joncțiunilor, materialul îndepărtat transferându-se pe suprafața materialului ceramic [78]. O comportare similară cu oscilații relativ largi a coeficientului de frecare a mai fost prezentată și de alți autori [79] [80].

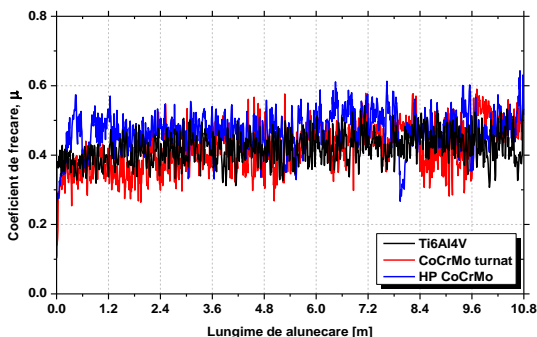


Figura 3.9 Evoluția coeficientului de frecare pentru aliajele: Ti6Al4V, CoCrMo turnat și HP CoCrMo.

Creșterea oscilațiilor coeficientului de frecare poate fi cauzată și de formarea celui de-al treilea corp între suprafețele de alunecare (zonele fragmentare de pe suprafața aliajului Ti6Al4V (fig. 3.14) și a grupurilor de particule de uzare de pe suprafața aliajului CoCrMo (fig. 3.17 a).

În cazul materialelor compozite armate cu particule de hidroxiapatită, evoluția coeficientul de frecare este reprezentat în figura 3.10. Pentru cele trei tipuri de materiale se înregistrează valori cuprinse între 0.4-0.5. Materialul compozit 5HAP și 10HAP prezintă o evoluție cu amplitudinea oscilațiilor mai mică în comparație cu aliajul HP CoCrMo. O comportare relativ similară a coeficientului de frecare cu fluctuații largi în timpul alunecării a fost evidențiată și de *Z. Lu și alții* [81]. Autorii au studiat comportarea microtribologică la viteze diferite de alunecare a

compozitelor pe bază de HAP în condiții uscate folosind drept contramaterial bila de aluminiă. Într-un alt studiu efectuat de *Younesi și alții* [82] s-au raportat fluctuații largi ale coeficientului de frecare în cazul materialelor biocompozite pe bază de HAP armat cu particule metalice de oțel inoxidabil în concentrații de 30%, 40%, 50% și 60%.

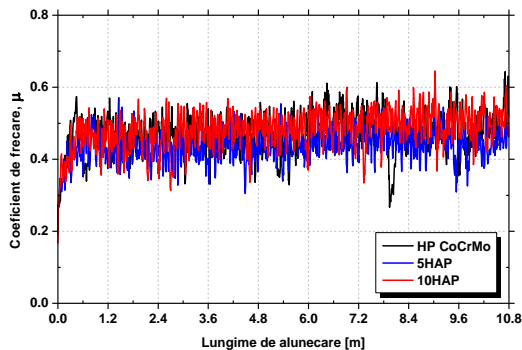


Figura 3.10 Evoluția coeficientului de frecare pentru HP CoCrMo și materialul compozit 5HAP și 10HAP

Evoluția în timp a coeficientului de frecare pentru materialele compozite armate cu 5 și 10 % Al_2O_3 , sunt prezentate în figura 3.11. Cuplul de material HP CoCrMo/ Al_2O_3 prezintă fluctuații ale coeficientului de frecare așa cum s-a menționat anterior. Coeficientul de frecare în cazul epruvetelor $5Al_2O_3$ are un comportament similar cu cel al aliajul neaditivat (HP CoCrMo), în ce privește fluctuațiile COF, dar cu valori ușor crescute până la 0.45-0.64 comparativ cu aliajul HP CoCrMo. Oscilațiile predomină pe toată perioada de alunecare, înregistrând o creștere bruscă în primele minute ale testului. Această creștere bruscă a coeficientului de frecare poate fi atribuită abraziunii inițiale la trecerea bilei de aluminiă pe suprafața materialului, când particulele ceramice sunt expulzate de pe suprafață în condițiile mișcării de alunecare alternativă a bilei de aluminiă. Pe de altă parte, amestecul format din particule de aluminiă expulzate și particulele de uzură din matricea metalică de HP CoCrMo, poate rămâne prins între suprafețele aflate în contact, și capătă o mișcare de rostogolire în timpul mișcării alternative conducând la fluctuații ale coeficientului de frecare. Cu toate acestea, coeficientul de frecare a materialului compozit $10Al_2O_3$ prezintă un comportament relativ stabil, cu o valoare medie de 0.53, ușor crescută față de probele nearmate (HP CoCrMo).

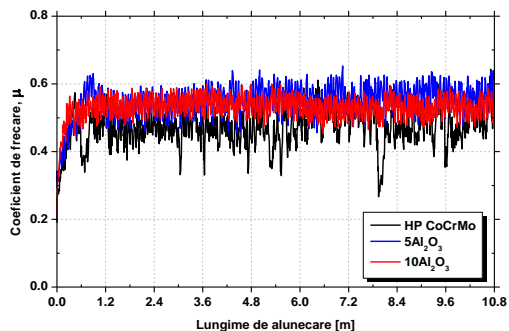


Figura 3.11 Evoluția coeficientului de frecare pentru aliajul HP CoCrMo compozitelor $5\text{Al}_2\text{O}_3$ și $10\text{Al}_2\text{O}_3$.

3.1.2. Studiul mecanismului de uzare în mediu uscat pe baza microscopiei electronice de baleiaj (SEM) și a spectroscopiei de raze X cu dispersie de energie (EDS).

În vederea obținerii unor informații privind mecanismul de uzare a cuplului de materiale studiate s-au realizat studii cu ajutorul microscopiei electronice de baleiaj. Imaginile SEM ale urmelor de uzare a cuplului de material $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Ti6Al4V}$ sunt prezentate în figura 3.12 a, b. În cazul acestui cuplu de materiale procesul de uzare se manifestă prin canale aliniate de-a lungul urmei de uzură (fig. 3.12 a). Pe lângă aceste canale paralele, pe suprafața urmei de uzare se formează aglomerări de material ca urmare transferului repetitiv de material de pe probă pe contramaterial în timpul alunecării (fig. 3.12 b). S-a realizat o analiză EDS (*spectroscopiei de raze X cu dispersie de energie*) în zonele mai deschise cât și în zonele mai închise la culoare, în vederea stabilirii compoziției chimice a suprafeței probei. Spectrogramele obținute (fig. 3.13) indică faptul că aglomerările de material remarcate de-a lungul urmei de uzare au în componența lor un conținut mai mare de oxigen și aluminiu în zonele Z1 decât în zonele Z2.

Zivic și alții [83] au analizat comportarea tribologică în condiții de uzare uscată a aliajului de Ti6Al4V în regim de alunecare alternativă în contact cu bila de alumina, într-o gamă de forțe cuprinse între 0.1 și 1N, și viteze de alunecare cuprinse între 4 și 12 mm/s. Rezultatele indică formarea unor compuși intermetalici de Ti-Al (Ti_2Al_3 , Al_3Ti) care pot contribui la intensificarea uzurii abrazive ca urmare durității ridicate a acestor compuși. De asemenea s-a constatat că mecanismul de uzare abrazivă este dominat în primii 10 m de alunecare, la o forță normală de 0.5N, corespunzătoare unei tensiunii Hertziene de contact de 1158.73 MPa [83].

Zona Z1 conține o cantitate de oxigen de aproximativ 11 ori mai mare decât zona Z2 ceea ce sugerează prezența oxidilor de titan (ex: TiO_2) pe suprafața zonei uzate.

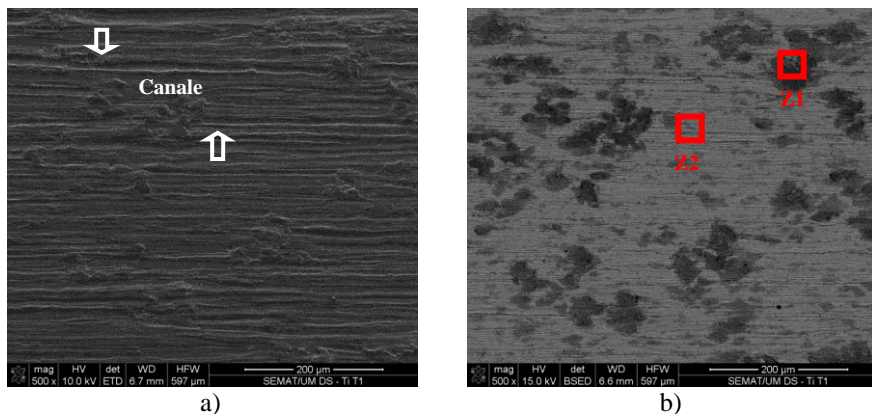


Figura 3.12 Imagini SEM ale urmelor pe suprafața aliajului Ti6Al4V: a) scanare secundară cu electroni (SE); b) scanare inversă cu electroni (BSE)

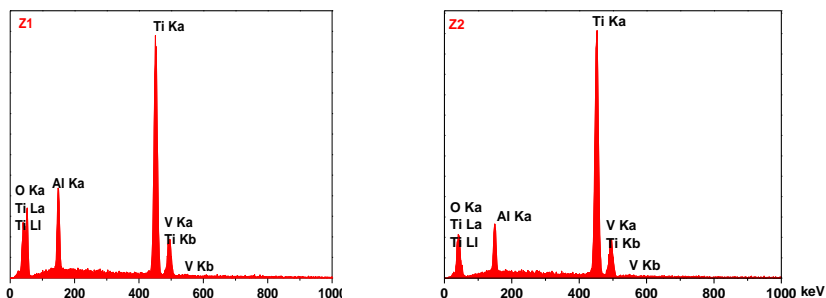


Figura 3.13 Spectrogramele analizei EDS a zonelor Z1 și Z2 din figura 3.12 b

În condițiile experimentelor efectuate în lucrarea de față la o forță normală de 1N corespunzătoare unei tensiuni inițiale de contact de 412.15 MPa, cu o viteză medie de alunecare de 6mm/s, pe o distanță de alunecare de 10.8 m, rezultatele obținute au fost în concordanță cu cele obținute de *Zivic și alții*. Pe de altă parte oxizii de titan se pot forma și pe urmele de uzare și pot contribui la descreșterea coeficientului de frecare în timpul alunecării [79] [83]. Aceste zone de material pot avea în componența lor oxizi de titan, particule de uzură și compuși intermetalici formați pe parcursul alunecării.

O examinare mai detaliată, cu o mărire de 5000x, pe suprafața urmei de uzare a aliajului Ti6Al4V, conduc la identificarea microfisurilor (fig. 3.14). Ulterior, în timpul alunecării aceste microfisuri se unesc provocând exfolieri. Exfolierea în cazul alunecării în mediul uscat, a fost raportată și de alți autori [18][20] [78] [84] [85].

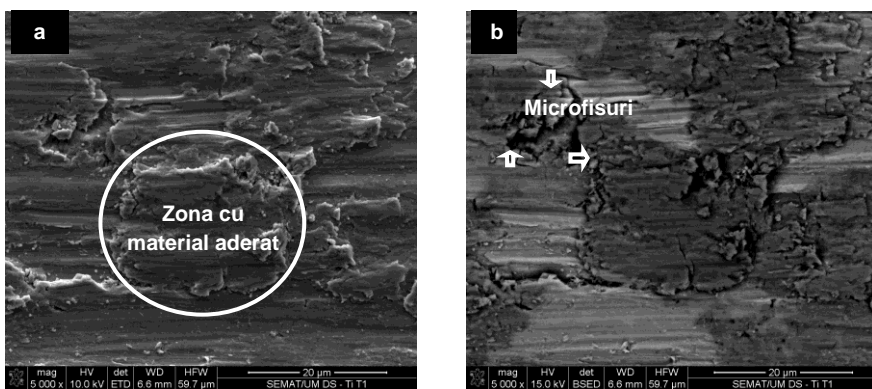


Figura 3.14 Suprafața urmei de uzare a aliajului Ti6Al4V (detaliu): a) imagine SEM; b) imagine BSE

Totuși din investigațiile și analizele EDS realizate pe suprafața uzată a aliajului Ti6Al4V nu se poate concluziona cu certitudine că uzarea prin exfoliere este prezentă, dar se poate demonstra că aceste fisuri s-au format pe straturile aderate la suprafața probei.

Un alt grup de autori, *Straffelini și Molinari* [85], studiind comportarea tribologică în condiții uscate de alunecare a aliajului Ti6Al4V având drept contrapiese bile de oțel AISI M2 și bile din aliajul studiat (Ti6Al4V), la diferite forțe de solicitare și viteze de alunecare, au arătat că toate probele, în toate condițiile de testare au prezentat pe suprafața de uzare o deformare plastică bine definită și regiuni superficiale ecruisate ca urmare a deformării plastice cu adâncimi de aproximativ 40 μm [85].

În figura 3.15 a este prezentată imagine SEM/BSE a urmei de uzură a bilei de alumina în contact cu proba Ti6Al4V. Analiza zonei Z1 (vezi spectrograma din fig. 3.15 b), indică faptul că o cantitate importantă de material a fost transferată pe suprafața bilei de alumina în timpul alunecării, ceea ce confirmă un mecanism de uzură de adeziune. Duritatea materialului transferat poate crește datorită efectului de ecruisare în urma deformării plastice continue în timpul alunecării [85]. Același efect de ecruisare a unor zone de material apare și pe suprafața urmei de uzare a aliajului, care se poate fisura ușor ca urmare a diferenței mari de duritate dintre aliajul de bază și a materialului format.

Din investigațiile realizate asupra urmei de uzare atât a probei cât și a bilei de alumina în condiții de mediu uscat se poate concluziona: mecanismul predominant de uzare a cuplului de material Al₂O₃/Ti6Al4V este combinația dintre uzarea abrazivă și uzarea de adeziune.

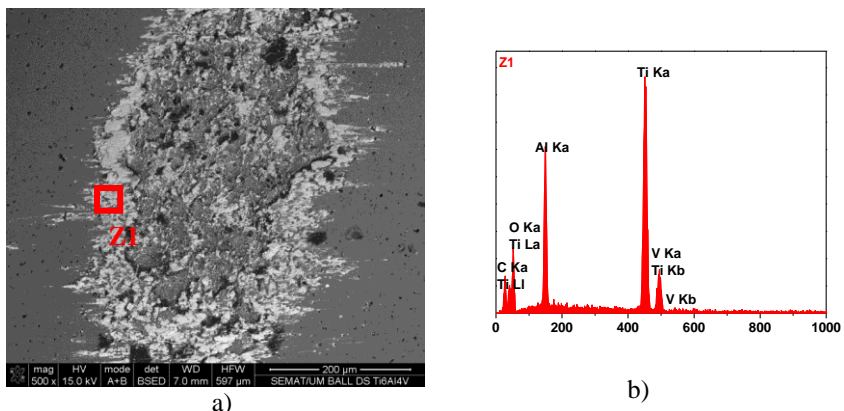


Figura 3.15 Urmă de uzare și spectrograma analizei chimice: a) urmă de uzare pe bila de alumina la cuplul de material $Al_2O_3/Ti6Al4V$ (imagine SEM/BSE); b) Spectrograma analizei chimice a zonei Z1.

Cuplurile de materiale $Al_2O_3/CoCrMo$ turnat și Al_2O_3/HP $CoCrMo$ prezintă caracteristici similare atât pe suprafața urmelor de uzare cât și pe suprafața urmei de uzare a bilei de alumina. Canale adânci, bine aliniate se pot observa de-a lungul urmei de uzare și pentru cele două aliaje de $CoCrMo$ produs prin turnare (fig. 3.16 a) și prin presare la cald (fig. 16 b). Aceste zgârieturi bine pronunțate sunt caracteristicile unei uzări abrazive între două materiale în mișcare de alunecare. *Mu și alții* [86] studiind comportarea tribologică în mediu uscat a aliajului $CoCrMo$ /oțel GGr15, au arătat că aliajul $CoCrMo$ a fost foarte ușor zgâriat în timpul alunecării, chiar dacă tensiunea de contact a fost mică (0.65MPa). Uzura abrazivă este un mecanism des întâlnit în articulațiile de șold la cuplurile metal-pe metal, mai ales în cazul aliajului $CoCrMo$, material des utilizat în aplicațiile biomedicale [87].

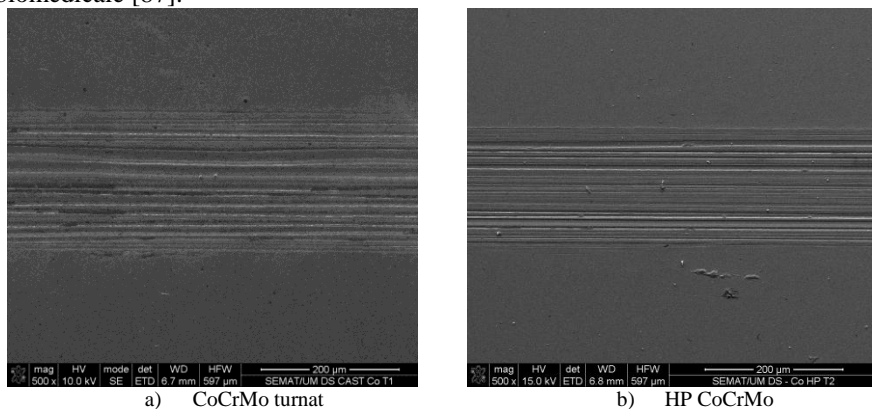


Figura 3.16 Imagini SEM/SE cu magnitudinea 500x ale urmei de uzare: a) $CoCrMo$ turnat; b) HP $CoCrMo$

Literatura de specialitate relatează că uzura abrazivă poate fi determinată de particulele de uzare compactate, de porțiunile ale deformate plastic ale metalului sau chiar de contaminanții din afara sistemului de lucru [87].

Analiza detaliată a urmelor de uzare pentru ambele materiale (fig. 3.17 a și b) a indicat prezența produșilor de uzare acumulați în canalele formate, cea mai mare parte în canalele mai late. Conform literaturii, compuși pe bază de oxid cum ar fi acei de CoO , CoCr_2O_4 , și Co_3O_4 sunt cei mai des întâlniți în contactele de alunecare ale aliajului CoCrMo [88]. O analiză EDS realizată pe porțiunile în care au fost acumulați produșii de uzură, a demonstrat că aceste zone prezintă picuri înalte de oxigen și aluminiu, sugerând că acești produși de uzare reprezintă o combinație de oxizi și fragmente de contramaterial.

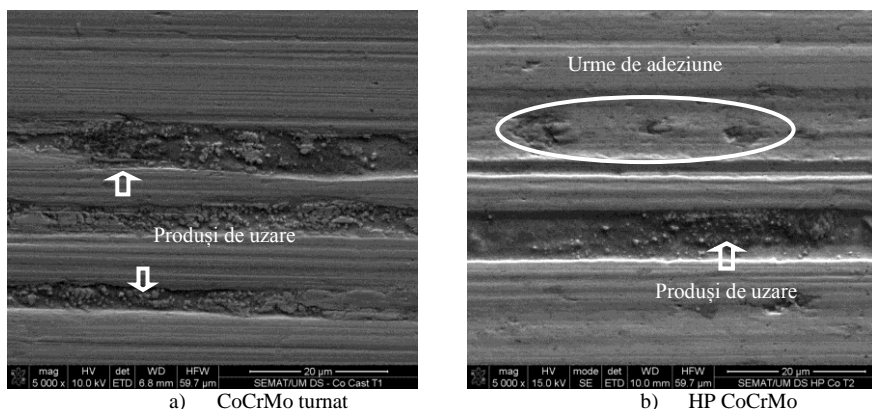


Figura 3.17 Imagini SEM/SE cu magnitudinea 5000x ale urmei de uzare: a) CoCrMo turnat; b) HP CoCrMo

Pe de altă parte, legăturile chimice dintre atomii suprafețelor celor două materiale în contact, în timpul mișcării de alunecare, pot cauza forțe de adeziune. Conform literaturii aceste legături ale atomilor materialelor în contact este controlată termochimic, iar gradul de aderență poate fi estimat prin solubilitatea lor reciprocă [89]. Din diagrama fazelor $\text{Al} - \text{Co}$, se remarcă faptul că elementul Co are o intensitate mare de dizolvare în Al [90]. Pentru acest motiv în contactul aliajului CoCrMo cu alumina în timpul mișcării de alunecare poate apare o uzare de adeziune. În figura 3.17 sunt evidențiate caracteristicile uzării adezive pe suprafața urmei de uzare atât pentru aliajul CoCrMo turnat cât și pentru aliajul HP CoCrMo (fig. 3.17 a și b). Efectul uzării adezive poate fi observat și pe suprafața contramaterialului (fig. 3.18). Din analiza EDS a zonelor marcate (fig. 3.18 a) Z1 și b) Z2), se constată că o cantitate importantă de material a fost transferată pe contramaterial pentru toate probele încercate.

După analizarea și investigarea suprafețelor urmelor de uzare și a suprafețelor contramaterialului s-a constatat că în condițiile alunecării uscate, a aliajului

CoCrMo turnat și HP CoCrMo vs. bila de aluminiă, mecanismul predominant de uzare este o combinație de uzare de abraziune și uzare de adeziune.

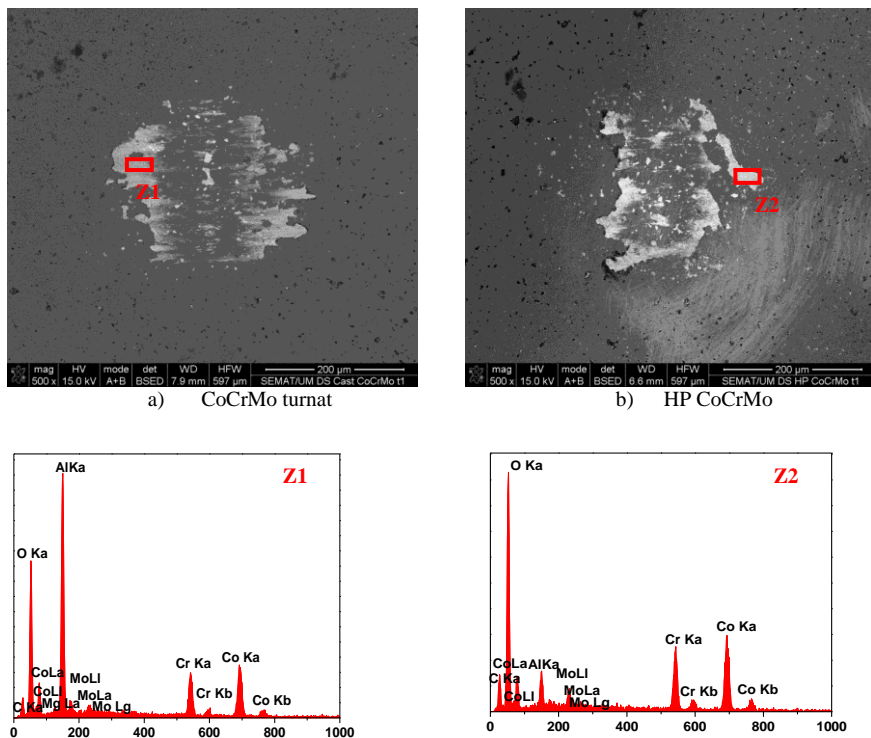
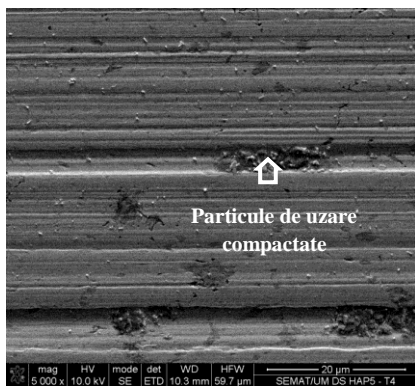


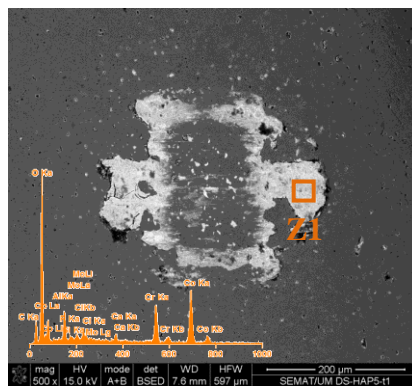
Figura 3.18 Imagini SEM și spectrogramele analizei chimice pe urmele de uzare pe bila de aluminiă: a) CoCrMo turnat; b) HP CoCrMo

Suprafețele urmelor de uzare pentru materialele compozite, 5HAP și 10 HAP prezentate în figura 3.19 a și respectiv figura 3.19 b, au trăsături similare cu cele pentru aliajul HP CoCrMo (fig. 3.17), prezentând canale paralele și bine definite de-a lungul urmelor de uzare. Ca și în cazul probelor HP CoCrMo producții de uzare sunt compactați în canalele mai largi formate ca urmare a îndepărtării materialului de către bila de aluminiă. O analiză chimică a zonei Z1 realizată pe suprafața urmei de uzură a contramaterialului (bila de aluminiă) indică urme de calciu și fosfor din componența hidroxiapatitei și elemente de cobalt, crom și molibden din componența materialului analizat (fig.3.19 b).

Urmele de uzare ale epruvetelor aditivat cu 10% hidroxiapatită nu prezintă o deosebire semnificativă față de cele ale epruvetelor aditivat cu 5%HAP.



a) Urma de uzare 5HAP 5000x

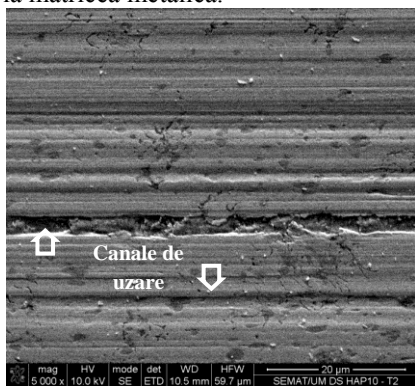


b) Urma de uzare pe bila de alumina în contact cu aliajul 5HAP 500x

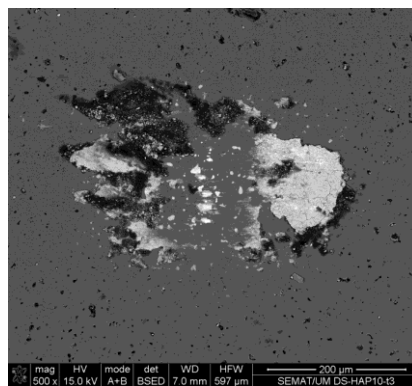
Figura 3.19 Imagini SEM ale urmelor de uzare în cazul cuplului bila $Al_2O_3/5HAP$ a) pe suprafața compozitului 5HAP; b) pe suprafața bilei de alumina.

În canalele largi ale urmei de uzare s-au compactat produși de uzare, iar urme de adeziune pot fi observate pe suprafața contramaterialului urmare a transferului de material (fig. 3.20).

Compozitele $5Al_2O_3$ și $10Al_2O_3$ prezintă o uzare abrazivă bine definită prin șanțuri paralele pe suprafețele materialelor analizate (fig.3.21 a, fig.3.22 a). Particulele de uzare formate în timpul alunecării sunt concentrate în mare parte pe vârful urmei de uzare și în canalele mai adânci ale urmei. Au fost detectați compuși ai oxizilor de crom pe suprafața urmei de uzare a materialului compozit în principal în cavitățile formate după expulzarea particulelor de alumina slab aderate la matricea metalică.



a) Urma de uzare 10HAP 5000x



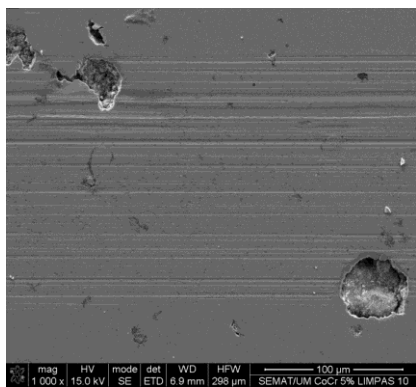
b) Urma de uzare pe bila de alumina în contact cu aliajul 10HAP 500x

Figura 3.20 Imagini SEM ale urmelor de uzare în cazul cuplului bila $Al_2O_3/10HAP$: a) pe suprafața compozitului 10HAP; b) pe suprafața bilei de alumina

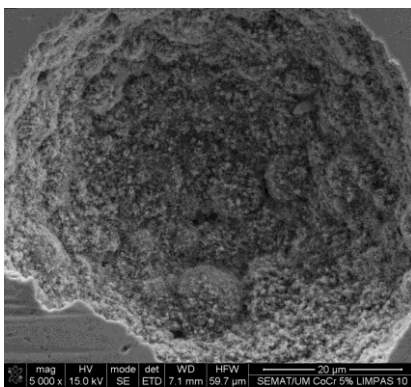
În imaginea mărită din figura 3.21 se poate remarca cavitatea formată în urma expulzării particulei de aluminiă.

În figura 3.22 a, b este prezentată particula de aluminiă fragmentată formată ca urmare a alunecării repetate a bilei de aluminiă pe suprafața materialului compozit. În urma studiului comportării tribologice a materialului compozit de aluminiu ranforsat cu aluminiă *J. Myalski și alții* [91] au arătat că particulele de aluminiă ranforsate pot fi deteriorate (strivite) în timpul procesului de uzare.

L. Wu și alții [92] au investigat comportarea aliajelor Ti_3AlC_2 și Ti_3AlC_2 ranforsate cu particule de aluminiă (Al_2O_3) în proporție de 5%, 10% și 20% efectuând încercări uzare prin alunecare alternativă folosind o bilă de oțel de rulment AISI52100 în calitate de contramaterial. Rezultatele au indicat o îmbunătățire considerabilă a rezistenței la uzare, odată cu creșterea conținutului de particule de aluminiă. Aspectul a fost atribuit influenței particulelor de aluminiă care împiedică deformarea matricei de Ti_3AlC_2 .

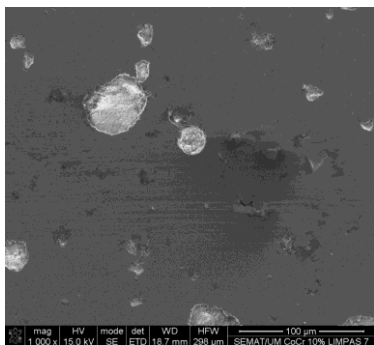


a) 1000x

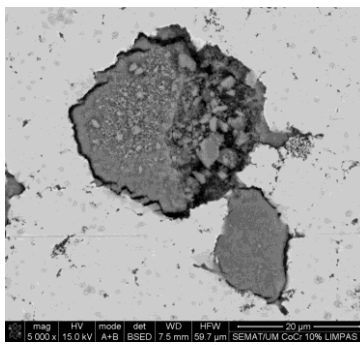


b) 5000x

Figura 3.21 Imagini SEM/SE ale urmelor de uzare pentru: a) compozit $5Al_2O_3$ (mag. 1000x); b) golul rezultat de particula expulzată (mag. 5000x).



a) Urmă de uzare $10Al_2O_3$ 1000x



b) Fragmente de produși 5000x

Figura 3.22 Imagini SEM/SE ale urmelor de uzare pentru: a) compozitul $10Al_2O_3$; b) imagine SEM/BSE a fragmentelor produșilor de uzare depozitate în cavitățile formate.

3.1.3. Concluzii privind încercările de uzare în mediu uscat

- Formarea și întreruperea reciprocă a microjoncțiunilor dintre materialul de încercat și contrapiesă sau prezența fragmentelor de material între suprafețele în contact favorizează evoluția cu oscilații în jurul unei valori medii a coeficientului de frecare.
- Materialele compozite pe bază de HP CoCrMo armate cu 5% și 10% hidroxiapatită au o evoluție mai stabilă a coeficientului de frecare comparativ cu aliajul de bază (HP CoCrMo). Concentrațiile mai mari a elementului de armare HAP conduce la oscilații cu amplitudine mai ridicată a coeficientului de frecare comparativ cu cantitățile mici de element de armare.
- Analizele SEM și EDS privind mecanismul de uzare al cuplului bila $Al_2O_3/Ti6Al4V$ indică un tip de uzare de tip abraziv cu formare de canale paralele de-a lungul direcției de alunecare. Se constată și un transfer repetitiv de material între piesă și contrapiesă. Pe urmele de uzare se formează straturi de oxizi de Ti (TiO_2). Formarea unor microfisuri pe aceste straturi de oxizi pot conduce la exfolierea acestui strat de oxid. Pe de altă parte, analizele SEM și EDS indică un mecanism repetitiv de aderare de material pe suprafața piesei și contrapiesei cu structură ecruisată și cu duritate ridicată. Aceste straturi cu durități diferite față de materialul de bază pot sta la originea apariției fisurilor.
- În condițiile cuplurilor bila $Al_2O_3/CoCrMo$ turnat și bila $Al_2O_3/HP CoCrMo$ se constată același mecanism de uzare de tip abraziv-adeziv cu detașări și aglomerări de compuși de oxizi (CoO , $CoCr_2O_4$ și Co_3O_4) în lungul canelurilor formate prin procesul de abraziune. Legăturile chimice dintre atomii celor două suprafețe în contact conduc și la procese de adeziune între suprafețe, astfel că o cantitate importantă de material se remarcă a fi transferată pe contramaterial.
- Armarea aliajului HP CoCrMo cu particule de alumină (Al_2O_3) conduce la creșterea coeficientului de frecare în cuplul format cu contrapiesa din bila de Al_2O_3 . Se manifestă același tip de oscilații ale coeficientului de frecare. Un conținut de element de armare cu 10% Al_2O_3 conduce la o evoluție mai stabilă a coeficientului de frecare și cu valori mai scăzute comparativ cu un conținut de elemente de armare de 5% Al_2O_3 .
- Studiile arată că armarea aliajului HP CoCrMo cu 5% și 10% hidroxiapatită nu conduce la modificarea semnificativă a mecanismului de uzare, pe suprafața contrapiesei apărând transfer de material cu urme de calciu și fosfor și cobalt, crom și molibden din componența compozitului studiat.

3.2. Concluzii privind comportarea materialelor analizate în condițiile coroziunii statice.

- Comportarea materialelor studiate în condițiile coroziunii statice a fost analizată pe baza evoluției OCP și a curbelor de polarizare.
- Încercările s-au realizat într-un electrolit cu 8g/l NaCl la temperatura ambiantă ($TA 24\pm 2^\circ C$) și la temperatura corpului uman ($TC 37\pm 2^\circ C$). La ambele

temperaturi de încercare aliajul Ti6Al4V comparativ cu aliajele CoCrMo turnat și HP CoCrMo prezintă un nivel al potențialului de coroziune mai electropozitiv cu un platou de pasivare mai extins.

- Creșterea densității de curent pe traseul de pasivare nu indică manifestarea unei coroziuni de tip pitting, cauza acestui proces fiind dizolvarea matricei metalice și oxidarea electrochimică. Polarizarea ciclică nu indică existența unui histerezis pe curbele de polarizare ceea ce denotă inexistența unei acțiuni corozive de tip pitting.
- Armarea aliajului HP CoCrMo cu 5% și 10 % hidroxiapatită, deși conduce la creșterea porozității provoacă o scădere a rezistenței la coroziune.
- Microscopia electronică cu baleiaj indică că sub acțiunea corozivă are loc dizolvarea fazei γ (Co) și păstrarea fazei α , bogată în Cr. Pentru ambele cazuri, aliajele armate cu hidroxiapatită și cele cu alumină, se remarcă o creștere a nivelului porozității. Aliajele aditivate cu pulbere de alumină evidențiază caracteristici similare aliajului HP CoCrMo cu faza de Cr la suprafață și cu o coroziune intergranulară la granițele particulelor de alumină. În cazul armării cu 10% alumină semnele coroziunii localizate și celei intergranulare sunt mai pronunțate atât la granulele matricei metalice cât și la granițele dintre matricea metalică cu particulele de alumină.

3.3. Studii de tribocoroziune

3.3.1. Condiții de încercare

În condițiile existenței mișcărilor relative, a mediului coroziv și a solicitărilor mecanice procesele de degradare se intensifică atât prin efectele separate produse de mediul de testare cât și prin efectul sinergic al acestora.

Ca urmare, pentru un biomaterial nu este suficientă o bună rezistență mecanică sau numai o bună rezistență mecanică la coroziune și compatibilitatea cu mediul biologic ci mai ales o bună rezistență la acțiunea combinată a acestor factori. Acest lucru necesită încercări îndelungate care să ateste capacitatea de înlocuire a materialului utilizat în corpul biologic. Printre diversele încercări care să ateste capacitatea de înlocuire a materialelor biologice sunt și încercările de tribocoroziune.

Astfel încercările de tribocoroziune în lucrarea de față s-au realizat în condiții de alunecare alternativă în mediu coroziv la temperatura ambientă (TA) și la temperatura corpului uman (TC). Parametrii de încercare setați la tribometru pentru realizarea testelor au fost aceleași ca și cele în cazul încercărilor de uzare în mediu uscat: forța normală de 1N, alunecare alternativă cu frecvența de 1Hz pe lungimea de 3mm cu timpul 1800 sec. Proba pregătită pentru încercare cu o arie de 0.38 cm² expusă electrolitului a fost montată în celula electrochimică (fig. 3.30). Electrolitul de 8 g/l NaCl a fost încălzit până la 37°C, măsurându-se potențialul de electrod înainte, în timpul și după încercarea de uzare.

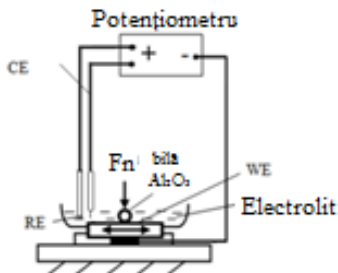


Figura 3.30 Schema încercărilor de tribocoroziune.

3.3.2. Analiza evoluției coeficientului de frecare și a potențialului liber de electrod

Evoluția valorilor coeficientului de frecare (COF) în timpul procesului de uzare și a potențialului liber de electrod (OCP) înainte, în timpul și după procesul de uzare pentru cele trei aliaje: Ti6Al4V, CoCrMo turnat și HP CoCrMo în soluție de 8g/l NaCl la temperatura ambiantă (TA) și la temperatura corpului (TC) este prezentată în figura 3.31 a, b.

Se constată că evoluția coeficientului de frecare este similară la cele două temperaturi de încercare.

Se remarcă diferențe în evoluția coeficientului de frecare între aliajele CoCrMo și aliajul Ti6Al4V. Astfel, ambele aliaje pe bază de CoCrMo au o tendință de evoluție crescătoare, în timp ce aliajul Ti6Al4V manifestă o evoluție la un nivel constant. Stabilitatea reactivității materialului la solicitarea mecanică în mediul coroziv poate fi analizată și pe baza evoluției potențialului liber de electrod (OCP) în condiții statice și în condiții dinamice.

Înainte de începerea procesului de uzare în condiții statice, valorile potențialului liber de electrod (fig. 3.31) pentru fiecare material trebuie stabilizat la cele două temperaturi. Se constată o stabilitate a valorilor OCP ca urmare apariției unui film pasiv de oxid pe suprafața aliajului în contact cu electrolitul se constată [80]. Odată ce bila de aluminiă începe mișcarea alternativă pe suprafața aliajului, potențialul liber de electrod scade brusc la o valoare mai electronegativă, ca urmare a distrugerii filmului pasiv de oxid [43]. În timpul procesului de alunecare, aliajele de CoCrMo manifestă evoluții staționare ale potențialului liber de electrod cu valori apropiate. Aliajul Ti6Al4V atinge nivele mai scăzute comparativ cu aliajele de CoCrMo, dar cu o evoluție crescătoare. După încetarea încercării, valorile potențialului liber de electrod cresc până la valorile anterioare procesului de uzare ca urmare a refacerii filmului pasiv de oxid [55].

Pe baza rezultatelor obținute se poate afirma că în condiții de tribocoroziune, probele din aliaj CoCrMo au o sensibilitate mai scăzută la coroziune comparativ cu aliajul Ti6Al4V. Totuși trebuie de menționat că evoluția potențialului liber de electrod dă indicații numai asupra tendinței termodinamice în procesul de coroziune. În vederea analizei cineticii procesului de coroziune în condiții

dinamice de alunecare alternativă sunt necesare o serie de încercări tribochimice cu control potențiostatic și potențiodinamic [55] [114].

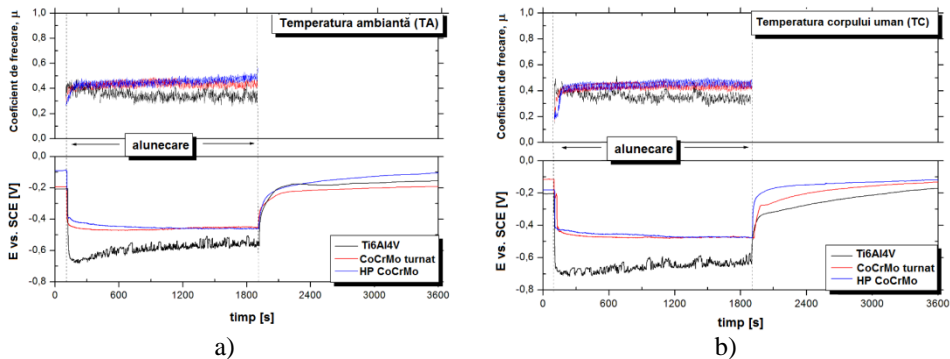


Figura 3.31 Evoluția coeficientului de frecare și a potențialului liber de electrod: a) temperatura ambientă (TA); b) temperatura corpului uman (TC).

Evoluția parametrilor tribochimici pentru materialele procesate cu ajutorul metalurgiei pulberilor prin presare la cald, armare cu 5 și 10% hidroxiapatită și cu 5 și 10% alumina sunt prezentate în figura 3.32 respectiv 3.33.

În vederea obținerii unei stabilități din punct de vedere chimic la suprafața probelor, potențialul liber de electrod a fost măsurat timp de o oră înainte de acțiunea mecanică. La aplicarea forței, potențialul de electrod descrește brusc ceea ce indică că deteriorarea mecanică a suprafeței distruge filmul de oxid format și conduce la intensificarea procesului de coroziune prin expunerea unei noi suprafețe acțiunii electrolitului [115].

În timpul procesului de uzare (fig. 3.32), materialele aditivare cu particule de hidroxiapatită manifestă o sensibilitate mai scăzută la acțiunea mediului coroziv cu nivele ale potențialului liber de electrod superioare nivelului aliajului nearmat (nivel mai electropozitiv). Din punct de vedere electrochimic, materialul compozit cu 5% hidroxiapatită are o evoluție staționară la un nivel mai electronegativ comparativ cu materialul compozit armat cu 10% hidroxiapatită. La rândul său, materialul compozit armat cu 10% hidroxiapatită înregistrează valori electrochimice mai electropozitive cu tendință crescătoare în timpul procesului de uzare.

În ce privește coeficientul de frecare se constată, pentru durata de timp aleasă ca bază a încercării, o evoluție la nivel constant pentru aliajele HP CoCrMo și 5HAP și un nivel mai scăzut al valorilor pentru compozitul 10HAP.

Nivelele de poziționare de COF se situează în ordine inversă poziționării nivelului OCP-ului. Acest lucru indică faptul că creșterea nivelului HAP conduce la scăderea sensibilității la coroziune sau la creșterea electropozitivității aliajului. Acest tip de manifestare poate fi explicat pe baza refacerii peliculei de oxid care asigură protecția suprafeței.

Valori și evoluții similare ale coeficientului de frecare au fost menționate și de Yu Ya și alții [116]. Autorii cercetării au realizat încercări de tribocoroziune pe aliajele de CoCrMo cu conținut ridicat și redus de carbon în soluție 0.36% de NaCl la temperatura corpului uman utilizând drept contrapiesă bile din nitruură de siliciu.

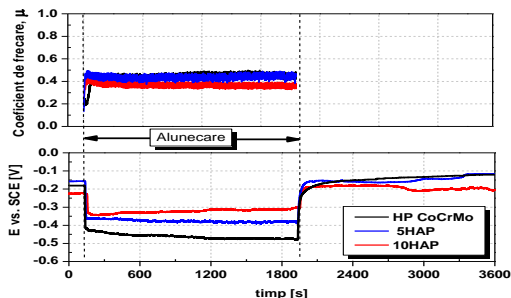


Figura 3.32 Evoluția coeficientului de frecare și a potențialului liber de electrod (OCP) la temperatura corpului uman în condiții de tribocoroziune (compozite armate cu HAP).

Comportamentul descrescător al coeficientului de frecare constat pentru materialul compozit 10HAP în comparație cu cel al celorlaltor două materiale (HP CoCrMo și 5HAP) poate fi explicat prin efectul de lubrifiere realizat de prezența fosforului, fosfolipidele fiind cunoscute ca lubrifianți ai articulațiilor protetice [117]. În studiile lor, Higaki și alții s-a arătat că valoarea coeficientului de frecare poate fi diminuat prin prezența fosfolipidelor prezente în electrolit [118].

La materialele aditivat cu alumina se constată un nivel ridicat și stabil ($E_{i=0} = -53.8$ [mV] pentru $5Al_2O_3$ și $E_{i=0} = -16.2$ [mV] pentru $10Al_2O_3$) al valorilor potențialului liber de electrod înainte de încercare (regim static). Acestea sunt mai electropozitive (fig. 4.33) decât valorile înregistrate în cazul materialelor compozite armate cu hidroxiapatită ($E_{i=0} = -156$ [mV] pentru 5HAP și $E_{i=0} = -224$ [mV] pentru 10HAP) (fig. 3.32).

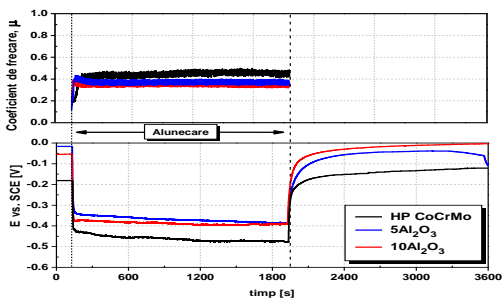


Figura 4.33 Evoluția coeficientului de frecare și a potențialului liber de electrod în condiții de tribocoroziune (compozite armate cu alumina).

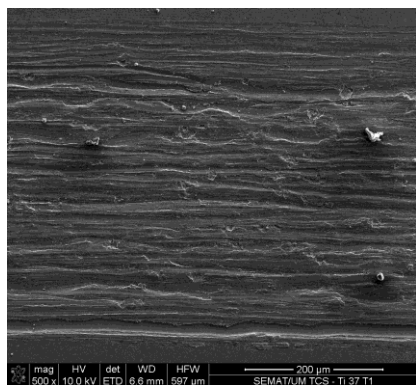
Această electropozitivitate superioară în cazul materialelor armate cu particule de alumină se datorează micșorării suprafeței matricei metalice (CoCrMo), înlocuită cu particulele de alumină. Cu toate acestea, în timpul alunecării, potențialul are o tendință de a scădea, dar cu valori mai electropozitive decât materialul nearmat.

În ceea ce privește evoluția coeficientului de frecare ambele materiale compozite armate cu alumină manifestă o evoluție stabilă la un nivel constant cu valori medii între 0.33-0.36, față de evoluția ușor crescătoare a aliajelor HP CoCrMo cu valori medii mai ridicate (0.45-0.47).

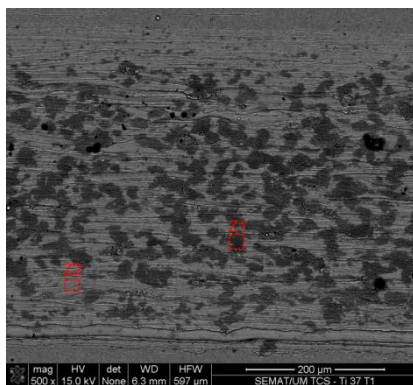
3.3.3. Caracterizarea suprafețelor uzate prin tribocoroziune utilizând microscopia electronică de baleiaj (SEM)

Analiza caracteristicilor suprafețelor de uzare ca urmare a procesului de tribocoroziune a arătat că acestea sunt similare urmelor de uzare întâlnite la încercările în mediu uscat. Pe suprafața urmelor de uzare s-au remarcat zone constituite dintr-un amestec de material format din particule de uzare și oxizi. Prezența unui conținut ridicat de oxigen în straturile de oxizi a fost confirmată de analizele EDS (fig. 3.34). Literatura de specialitate confirmă prezența oxizilor pe suprafața aliajelor de Ti6Al4V, straturi de oxizi care conduc la scăderea valorii coeficientului de frecare [79]. *Manhabosco* și alții [119] studiind comportarea cuplului Ti6Al4V/Al₂O₃ într-o soluție ce simulează lichidul fiziologic au constatat oscilații cu amplitudine ridicată ale coeficientului de frecare. Procesul inițial de uzare abrazivă formează aglomerări de material care se desprind, conducând la apariția cel de-al treilea corp, care se interpune între cele două suprafețe, modificând considerabil comportarea materialului în condiții tribocorozive [119].

Landolt și alții [64] arată că procesul de corodare poate accelera sau diminua rata pierderii de material, în funcție de caracteristicile modificate astfel ale celui de-al treilea corp.



a)



b)

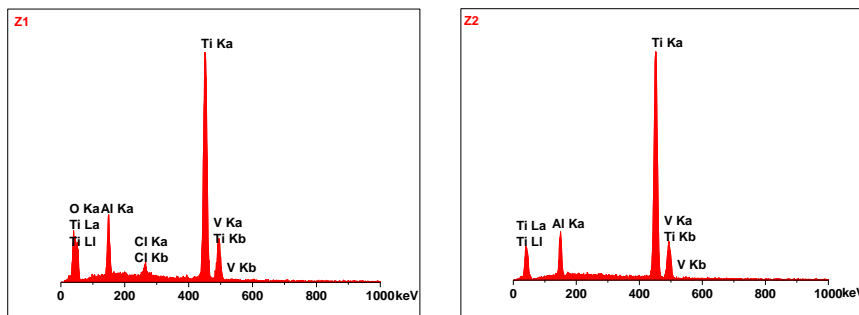


Figura 3.34 Imagini SEM a urmei de uzare pentru aliajul Ti6Al4V a) SEM/SE; b) SEM/BSE și analiza chimică a zonelor Z1 și Z2

Din punct de vedere electrochimic în timpul alunecării relative, zonele de oxizi uniform distribuite în cazul aliajului Ti6Al4V conduc la protecția electrochimică a suprafeței ceea ce explică și caracterul mai electropozitiv a traseului electrochimic (fig. 3.31).

Imaginile detaliate a urmelor de uzare (fig. 3.35 a) pentru aliajul Ti6Al4V încercat în mediul coroziv la temperatura corpului uman evidențiază și microfisuri pe straturile de oxizi ecrusate. De asemenea, pe suprafețele încercate se remarcă cratere formate ca urmare a smulgerilor de materiale sudate local cu structură mixtă (piesă-contrapiesă).

Analiza suprafeței contrapiesei (bila de alumină) (fig. 3.35 b) indică o cantitate importantă de aliaj transferat pe suprafața acesteia. Analiza stării suprafețelor pentru aliajul Ti6Al4V încercat în mediul coroziv indică faptul că mecanismul de uzare este o combinație între mecanismele de uzare de adeziune cu cele ale uzării de abraziune.

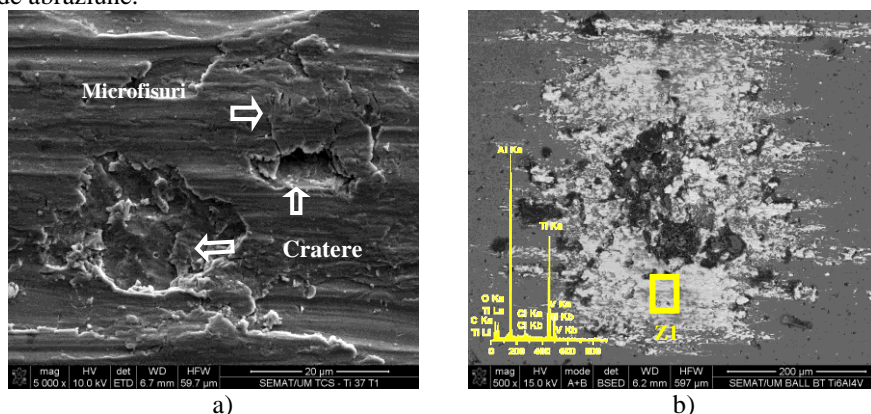


Figura 3.35 Urme de uzare la cuplul bila Al₂O₃/Ti6Al4V: a) suprafața probei de Ti6AL4V; b) suprafața bilei de alumină.

Analiza procesului de tribocoroziune pentru aliajul CoCrMo turnat (fig. 3.36) indică caracteristici similare cu suprafețele testate în condiții uscate. Apar aceleași urme de uzare cu excepția acumulărilor de particule de uzare. Acest proces se datorează electrolitului, care favorizează îndepărtarea particulelor de uzare formate în timpul încercării. Ca urmare, se remarcă micșorarea amplitudinii oscilațiilor coeficientului de frecare în timpul alunecării (fig. 3.31 a, b). Pe lângă aceasta, evoluția potențialului liber de electrod devine mai stabilă în timpul alunecării. Caracteristici similare se remarcă și pe urmele de uzare în cazul aliajului HP CoCrMo (fig. 3.37). Analiza efectuată pe urma de uzare de pe bila de aluminiă (contrapiesă) identifică elemente de cobalt, crom și molibden. Ca și în cazul aliajului Ti6Al4V mecanismul de uzare sugerează o combinație de uzare de abraziune și de adeziune.

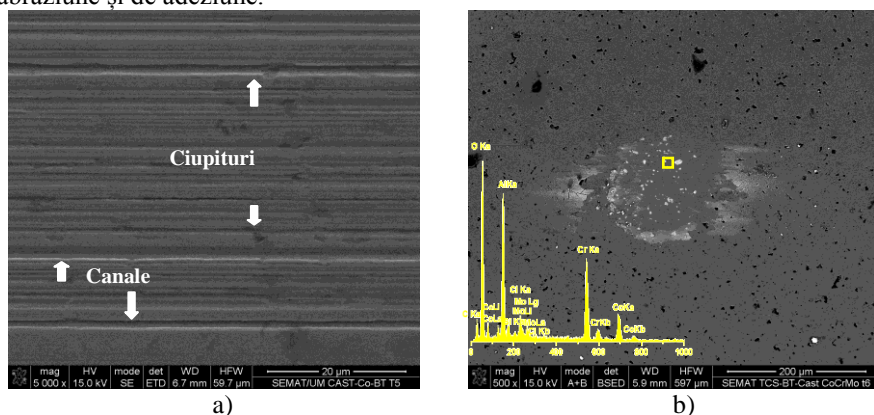


Figura 3.36 Vedere detaliată a urmelor de uzare la cuplul bilă $Al_2O_3/CoCrMo$ turnat : a) suprafață CoCrMo turnat; b) suprafață bilă de aluminiă (contrapiesă).

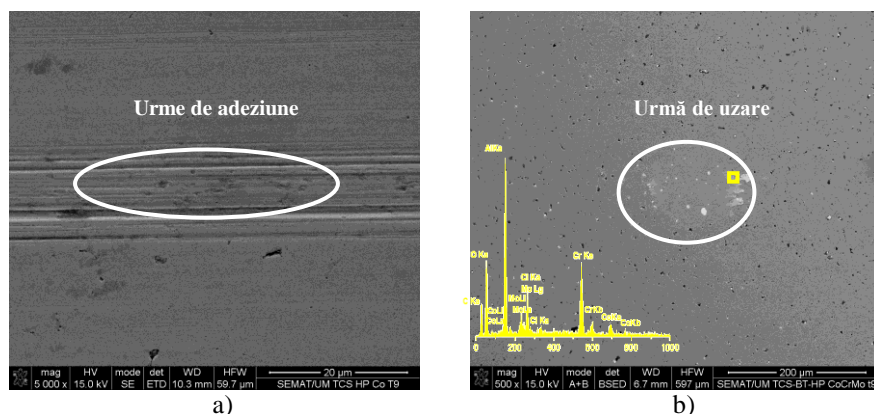


Figura 3.37 Vedere detaliată a urmelor de uzare la cuplul bilă Al_2O_3/HP CoCrMo: a) suprafață aliaj HP CoCrMo; b) suprafață bilă de aluminiă (contrapiesă).

Imaginile SEM ale urmelor de uzare ale materialului compozit armat cu 5% și 10% hidroxiapatită și contrapiesă (bila Al_2O_3) sunt prezentate în figura 3.38 a, b. Se remarcă canale adânci bine evidențiate de-a lungul urmei de uzură. În cazul materialului compozit 10HAP se evidențiază o suprafață mai netedă fără canale evidente (fig. 3.38 c). Acest tip de comportament poate fi atribuit influenței fosforului din compoziția chimică a hidroxiapatitei cu proprietăți lubrifiante și cu rol de protecție a suprafeței materialului compozit. De asemenea ca și în cazul aliajului HP CoCrMo, analiza EDS a suprafeței uzate a bilei (fig. 3.38 b și d) identifică elemente depuse atât din structura matricei metalice (Co, Cr și Mo) cât și din structura materialului de armare (Ca și P). *Gradzka-Dahlke și alții* [75] în studiile realizate asupra comportării tribologice a unui material compozit de CoCrMo sinterizat cu 10% pirofosfat de calciu ($Ca_2P_2O_7$), arată că suprafețele materialului uzat nu prezintă semne vizibile de deteriorare.

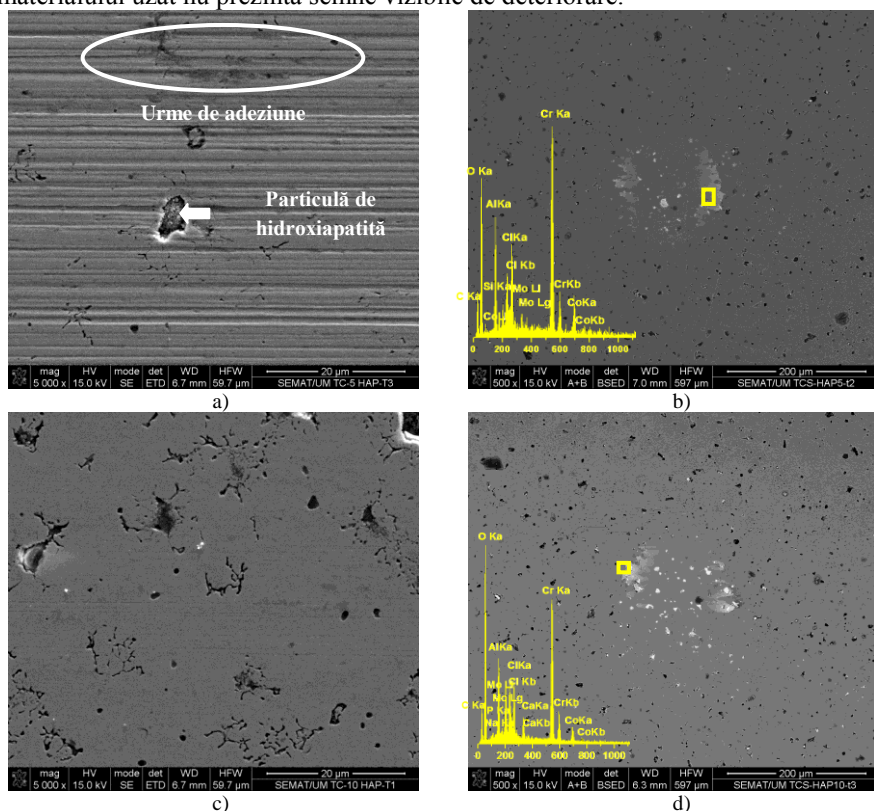


Figura 3.38 Imagini SEM ale urmelor de uzare (compozite armate cu HAP): a)5HAP; c)10HAP; b) urma de uzare pe bila de aluminiă/5HAP; d) urma de uzare pe bila de aluminiă/10HAP.

Examinarea urmelor de uzare pe suprafețele materialelor compozite pe bază de CoCrMo armate cu $5Al_2O_3$ și $10Al_2O_3$ sunt prezentate în figura 3.39. Aparent la o

magnitudine mică (500x) (fig. 3.39 a și c) nu se evidențiază urme de uzare nici în cazul probelor cu $5\text{Al}_2\text{O}_3$ și nici în cazul celor cu $10\text{Al}_2\text{O}_3$ comparativ cu probele HP CoCrMo. Realizând totuși o investigație la o magnitudine de 5000x, se evidențiază canelurile de-a lungul urmei de uzare prezente și în mediul uscat (fig. 3.39 b și d). S-a constatat că suprafața urmelor uzate în cazul materialelor compozite este mai netedă decât aceea a aliajului de bază, prezentând însă ușoare zgârieturi. În cazul probelor $10\text{Al}_2\text{O}_3$ unele particule care nu sunt bine prinse în matricea metalică sunt expulzate sub acțiunea contramaterialului în procesul alunecării. Ca și în cazul materialelor compozite aditivite cu hidroxiapatită, pe urmele de uzare de pe bila de alumină apar elemente depuse de Co, Cr și Mo.

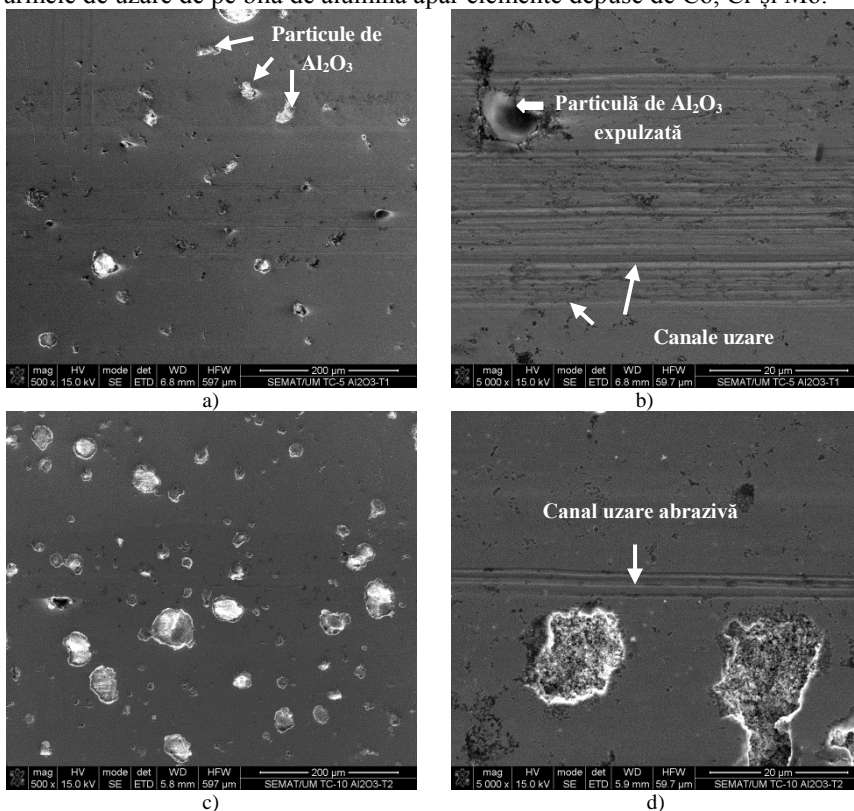


Figura 3.39 Imagini SEM ale suprafețelor de uzare (compozite armate cu Al_2O_3): a) urma de uzare $5\text{Al}_2\text{O}_3$ (500x); b) urma de uzare $5\text{Al}_2\text{O}_3$ (5000x); c) urma de uzare $10\text{Al}_2\text{O}_3$ (500x); d) urma de uzare $10\text{Al}_2\text{O}_3$ (5000x).

3.3.4. Concluzii privind comportarea biomaterialelor în condiții de tribocoroziune

- Solicitarea mecanică, în cazul de față, uzarea, conduce la modificarea reactivității materialului față de mediul coroziv, intensificând procesul de degradare.
- Determinarea tendinței de coroziiune cu o evoluție în timp a procesului de tribocoroziune poate fi analizată pe baza evoluției COF și OCP.
- Nivelul valorilor COF la aliajele CoCrMo se situează la nivele superioare aliajului de Ti6Al4V. Evoluția COF la aliajele CoCrMo este relativ staționară iar în cazul aliajului de Ti6Al4V are o tendință ușor descrescătoare.
- Armarea cu HAP conduce la scăderea sensibilității aliajului la procesul de degradare prin tribocoroziune, nivelele OCP situându-se la valori mai electropozitive comparativ cu aliajul HP CoCrMo nearmat. Scăderea sensibilității la degradarea prin tribocoroziune conduce la scăderea nivelului de evoluție a valorilor COF prin poziționarea nivelului acestora în ordine inversă poziționării OCP.
- Sensibilitatea electrochimică mai scăzută a compozitelor armate cu hidroxiapatită este condiționată de efectul lubrifiant al prezenței fosforului în compoziția compozitului, care reduce influența factorului mecanic.
- Materialele compozite armate cu 5 și 10% alumina manifestă în timpul procesului de uzare o electropozitivitate ușor crescută față de aliajele armate cu hidroxiapatită, efect datorat micșorării suprafeței matricei metalice înlocuite cu particulele de alumina.
- Comparativ, nivelele de evoluție al COF pentru compozitele armate cu HAP sunt mai ridicate decât ale celor armate cu alumina.
- Analiza mecanismului de uzare a prin tribocoroziune indică similarități cu mecanismul degradare prin uzare în mediul uscat.
- Analizele SEM, EDS indică pe suprafețele uzate particule de material uzat și de oxizi transferat urmare a combinării mecanismelor de uzare abrazivă și de adeziune.
- Urmele de uzare abrazivă la toate materialele încercate în condiții de tribocoroziune au un aspect canelar întrerupte uneori de cavități, urmare a smulgerilor de material prin uzarea de adeziune, aspect care poate fi sesizat la magnitudini ridicate de observare.
- În condițiile mediului coroziv straturile de oxizi au extindere mai mică și cu distribuție uniformă în lungul urmelor de uzare, față de încercările în mediu uscat unde straturile de oxizi formate sunt compactate pe suprafețe mai mari.
- Între straturile în mișcare relativă în condițiile mediului coroziv acumulări de particule (cel de-al treilea corp) sunt în cantități mult mai mici decât în mediu uscat. Aceste acumulări sunt fie expulzate, fie transformate în straturi de oxizi cu influență asupra stabilității procesului de frecare și a micșorării valorilor COF.

3.4. Evaluarea intensității volumice de uzare în mediu uscat și în mediu coroziv.

Determinarea intensității volumice de uzare pe baza modificării volumului în timpul procesului de uzare, permite evaluarea comparativă a comportării cuplurilor de materiale, în general a celor cu variații largi ale valorilor densității. Se consideră că volumul pierdut de material oferă o imagine mai relevantă a procesului de uzare decât greutatea de material pierdută.

Realizarea acestor comparații s-a făcut luând ca bază relația lui Archard care stabilește legătura dintre volumul de material uzat pe unitatea de lungime de uzare parcursă T , sarcina normală și duritatea suprafeței mai moi.

$$T = K \cdot \frac{F_n}{H} \cdot s \quad (3.1)$$

unde: K este coeficientul de uzare (adimensional) și întotdeauna cu valoare mai mică decât unitatea; H – duritatea Vickers a materialului [HV]; F_n – forța normală aplicată [N]; s – lungimea de alunecare [m];

Astfel, intensitatea volumică de uzare s-a apreciat cu ajutorul relației 2.4 din modelul prezentat în subcapitolul 2.2.5. ($Q = \frac{T}{s}$)

Ca urmare evaluarea intensității volumice de uzare a necesitat parcurgerea următoarelor etape:

- Realizarea încercărilor de uzare în condiții de mișcare alternativă pe distanța de 3 mm, cu frecvența de 1Hz cu distanța totală de 10.8 m;
- Scanarea profilului uzat;
- Evaluarea volumului de material uzat (model subcapitol 2.2.5)

Încercările s-au realizat în mediu uscat și umed (mediu coroziv) la temperatura ambiantă și temperatura corpului uman.

Profilele obținute pentru aliajele de Ti6Al4V, CoCrMo turnat și HP CoCrMo în cele trei condiții de încercare (alunecare uscată (US), la temperatura ambiantă (TA) și la temperatura corpului uman (TC)) sunt prezentate în figura 3.40.

Rezultatele obținute indică faptul că în cazul aliajului Ti6Al4V se obțin cele mai largi și mai adânci profile ale urmelor de uzare, comparativ cu aliajele CoCrMo turnat și HP CoCrMo.

Pentru cele trei aliaje în cele trei condiții de încercare, intensitatea volumică de uzare calculată conform relației 2.4 este prezentată grafic figura 3.41.

Aceste rezultate confirmă datele prezentate în literatura de specialitate care arată că aliajul CoCrMo are o rezistență la uzare mult mai bună comparativ cu aliajul Ti6Al4V [120] [121][122][123]. Astfel se constată că în cazul încercărilor de față, intensitatea volumică de uzare în mediul uscat pentru Ti6Al4V ($5.19 \times 10^{-7} \pm 8 \times 10^{-8} \text{ mm}^3/\text{mm}$) este de aproximativ 14 ori mai mare decât intensitatea volumică de uzare a aliajului CoCrMo turnat ($3.60 \times 10^{-8} \pm 7 \times 10^{-9} \text{ mm}^3/\text{mm}$) și mult mai mare decât cea a aliajului HP CoCrMo ($1.11 \times 10^{-8} \pm 3 \times 10^{-9} \text{ mm}^3/\text{mm}$). Comparând cele două aliaje pe bază de CoCrMo, se constată, de asemenea că pentru aliajul produs prin presare la cald HP CoCrMo se obține o intensitate volumică de uzare de 3 ori mai mică decât a aliajului produs prin turnare.

Analiza metalografică indică că microstructura aliajului CoCrMo turnat este de tip dendritic, iar aceea a aliajului HP CoCrMo este de tip granular cu grăunți relativ mărunți [72]. Se poate considera că această diferență de microstructură influențează și valorile dunității celor două aliaje, $342 \pm 13\text{HV}$ pentru CoCrMo turnat și $480 \pm 25\text{HV}$ pentru HP CoCrMo. Conform relației lui Archard, după care intensitatea volumică de uzare este dependentă invers proporțional cu dunitatea materialului supus uzurii [88] [124] și în cazul aliajelor se respectă această proporționalitate.

Rezultatele obținute în cazul încercărilor de tribocoroziune pentru cele două temperaturi de încercare, arată că intensitatea volumică de uzare este cu mult mai mică față de aceea rezultată în mediu uscat la toate materialele testate. În condiții de tribocoroziune, de obicei pierderea de material este accelerată de efectul sinergic dintre acțiunea mecanică și coroziune [125]. În condițiile alunecării în regim uscat, particulele de uzare care se formează în timpul alunecării pot fi prinse între suprafețele de alunecare conducând la modificarea comportării la uzare a materialelor încercate [64].

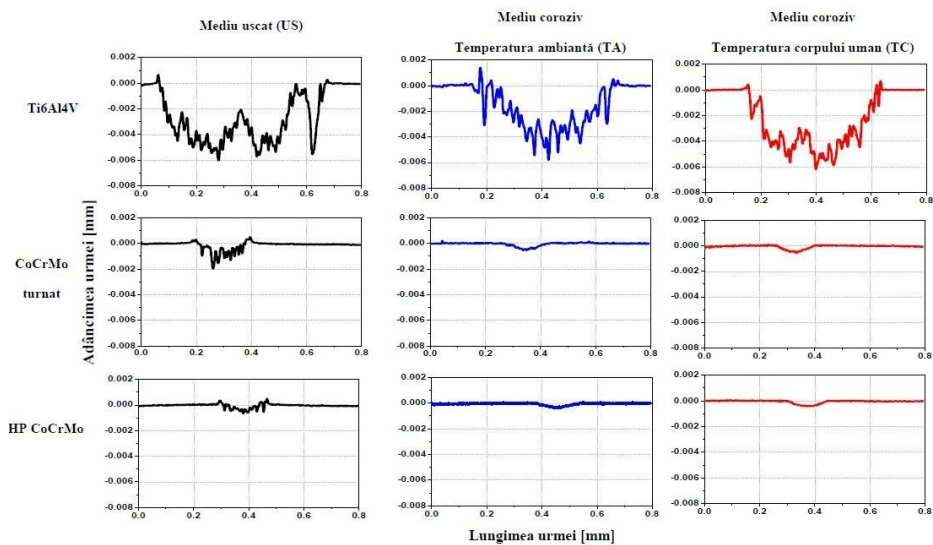


Figura 3.40 Profilele urmelor de uzare pentru Ti6Al4V, CoCrMo turnat și HP CoCrMo, mediu uscat și coroziv.

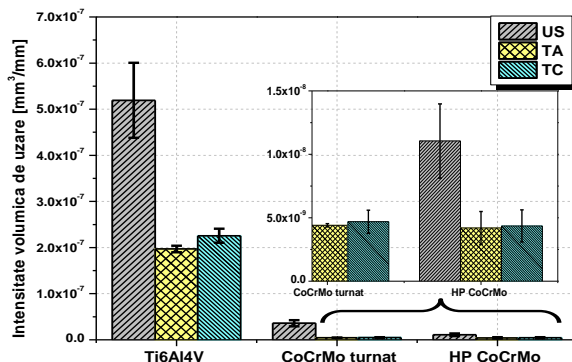


Figura 3.41 Evoluția intensității volumice de uzare pentru aliajele Ti6Al4V, CoCrMo turnat și HP CoCrMo: (US) mediu uscat; (TA) mediu coroziv la temperatura ambiantă; (TC) mediu coroziv la temperatura corpului uman.

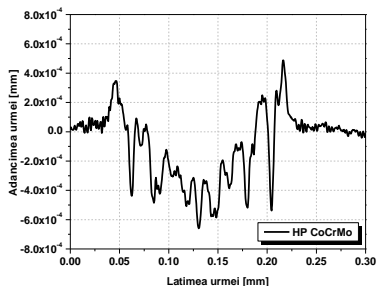
Jiang și Stack studiind fenomenul de uzură pentru cuplul de material Stellite 12 (Co-Cr) vs. oțel inoxidabil 316 în condiții de alunecare în mediu uscat și în condiții corozive (apă deionizată) au stabilit că în condiții de alunecare în mediu uscat o cantitate semnificativă de particule de uzură au fost compactate pe suprafața oțelului inoxidabil 316. Aceste acumulări de particule compactate realizau protecția suprafeței împotriva uzării prin formarea unui strat protector la suprafața aliajului. Deopotrivă, în cazul încercărilor de tribocoroziune, volumul de material uzat a crescut din cauza îndepărtării particulelor de uzare care alcătuiau stratul protector [125].

Profilele urmelor de uzare în cazul probelor HP CoCrMo și a materialului compozit de CoCrMo obținut prin armare cu pulbere de hidroxiapatită (5HAP și 10HAP) în cazul încercărilor în mediul uscat și coroziv sunt prezentate în figura 3.42.

Se remarcă un profil cu asperități evidente pentru profilele obținute în mediu uscat, comparativ cu cele din mediu coroziv. Cu toate că profilele probelor 10HAP în mediu coroziv au o lărgime mai mare (fig. 3.42 f) decât profile probelor 5HAP, intensitatea volumică de uzare calculată este mai mică de aproximativ 1.2 ori comparativ cu probele 5HAP care prezintă profile mai înguste, însă cu adâncime mai mare (fig. 3.42 e).

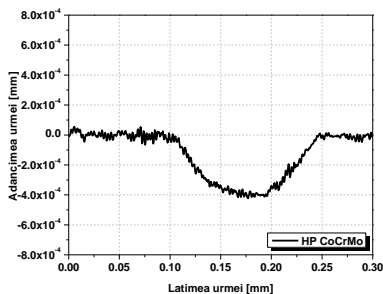
Intensitatea volumică de uzare în mediu uscat pentru materialele compozite armate cu 5 și 10 % hidroxiapatită sunt prezentate în figura 3.43. Se constată o creștere a intensității volumice de uzare cu creșterea concentrației de material de armare în cazul încercărilor în mediu uscat, în schimb în mediu coroziv cu creșterea concentrației de material armat valoarea intensității volumice de uzare descreește înregistrând $6.07 \times 10^{-9} \pm 1.99 \times 10^{-10}$ pentru 10HAP și $7.38 \times 10^{-9} \pm 9.13 \times 10^{-10}$ în cazul 5HAP. Cu toate acestea valorile sunt mai mari față de probele CoCrMo nearmate ($4.36 \times 10^{-9} \pm 1.26 \times 10^{-9}$) [126].

Încercări de uzare în mediu uscat

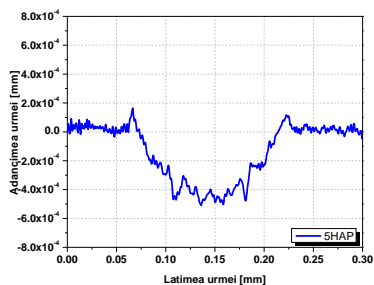


a)

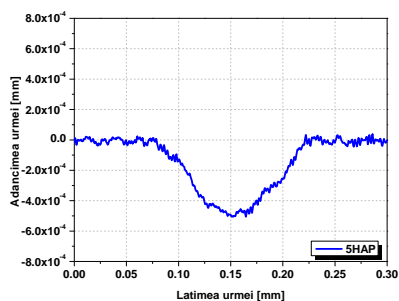
Încercări de tribocoroziune



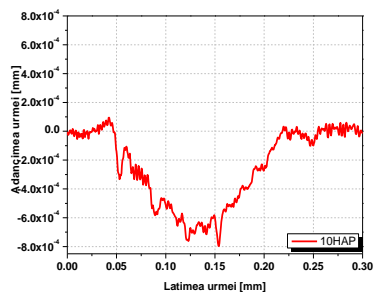
d)



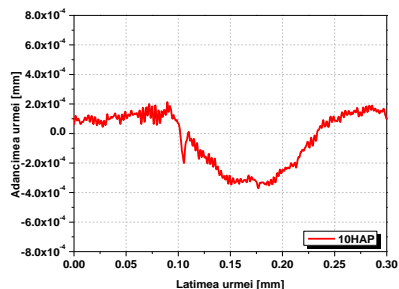
b)



e)



c)



f)

Figura 3.42 Profilele urmelor de uzare pentru HP CoCrMo, 5HAP și 10HAP: a, b, c) mediu uscat; d, e, f) mediu coroziv.

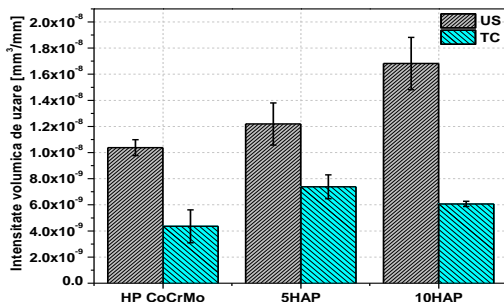


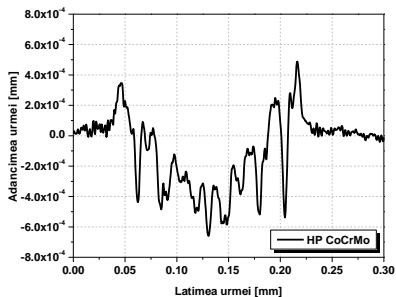
Figura 3.43 Evoluția intensității volumice de uzare pentru aliajele HP CoCrMo, 5HAP și 10HAP: (US) mediu uscat; (TC) mediu coroziv.

Profilele urmelor de uzare după încercările efectuate în mediu uscat și mediu coroziv pentru materialele compozite armate cu particule de alumină sunt prezentate în figura 3.44. Pe baza acestor profile s-a calculat volumul total de uzare și respectiv intensitatea volumică de uzare după modelul prezentat în subcapitolul 2.2.5. În figura 3.44 se remarcă faptul că în cazul profilelor obținute la încercările în mediu uscat (fig.3.44 a, b, c), suprafața acestora este mai rugoasă comparativ cu profilele obținute la încercările din mediul coroziv (fig.3.44 d, e, f). Această suprafață mai plată se datorează unui mecanism de eliminare mult mai ușoară a particulelor de uzare dintre suprafețele în contact, particule care se disipează în mediul electrolitic. Ca urmare și imaginile SEM ale urmelor de uzare atât pentru materialele compozite 5Al₂O₃ cât și cele 10Al₂O₃ sunt mai netede, neobservându-se particulele compactate sau aglomerări de particule de alumină de-a lungul urmei de uzare, precum în cazul încercărilor în mediul uscat.

Intensitatea volumică de uzare calculată pentru materialele compozite armate cu particule de alumină la cele două condiții de testare, în mediu uscat și în mediu coroziv la temperatura corpului uman (TC 37±2°C) este prezentată în figura 3.45. Urmărind acest parametru în cazul încercărilor în mediul uscat, pentru cele două concentrații de material armat, se constată inexistența unei diferențe semnificative între acestea, înregistrând totuși valori ușor crescute față de materialul nearmat [127].

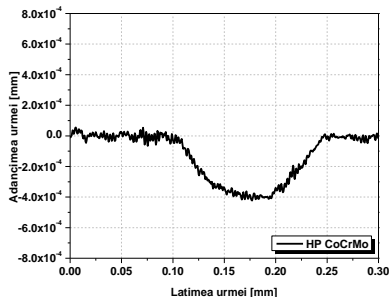
Cu toate că ambele materiale compozite au înregistrat valori ale coeficientului de frecare mai mici și o suprafață mai netedă a urmelor de uzare, intensitatea volumică de uzare crește liniar, iar materialul compozit cu concentrația de 10% Al₂O₃ prezintă cea mai scăzută rezistență la uzare. Totodată considerând deviația standard a valorilor înregistrate pentru toate cele trei materiale se evidențiază o creștere nesemnificativă pentru materialele compozite comparativ cu materialul nearmat.

Încercări de uzare în mediu uscat

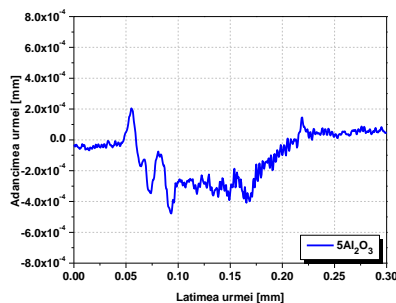


a)

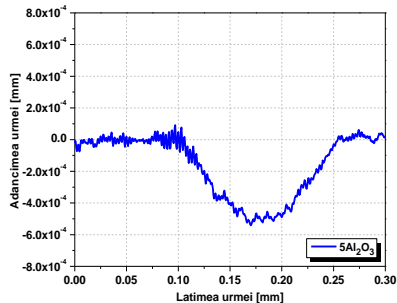
Încercări de tribocoroziune



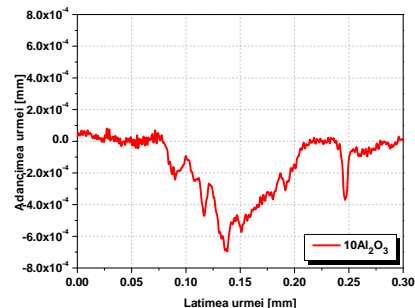
d)



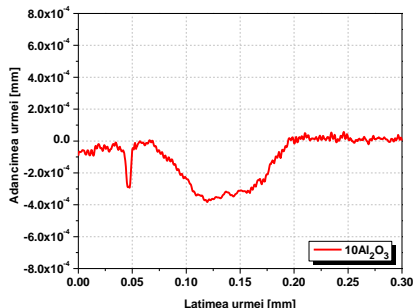
b)



e)



c)



f)

Figura 3.44 Profilele urmelor de uzare pentru HP CoCrMo, 5Al₂O₃ și 10Al₂O₃; a, b, c) mediu uscat; d, e, f) mediu coroziv

Duritatea scăzută a materialului compozit obținut poate duce la o scădere a rezistenței la uzare fiind cunoscut faptul că intensitatea volumică de uzare este invers proporțională cu duritatea materialului supus uzării [128].

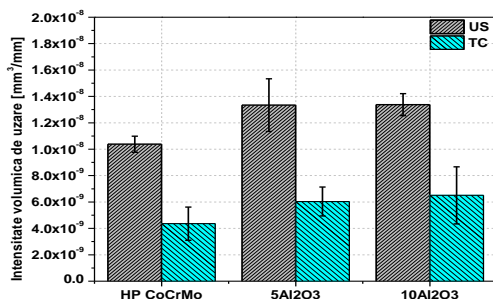


Figura 3.45 Evoluția intensității volumice de uzare pentru aliajele HP CoCrMo, 5Al₂O₃ și 10Al₂O₃: (US) mediu uscat; (TC) mediu coroziv.

Creșterea intensității volumice de uzare poate fi explicată printr-un mecanism de smulgere a particulelor de alumina în timpul alunecării din cauza lipsei legăturii fizice suficient de bună dintre granița matricei metalice și a particulelor de alumina. Caracteristicile interconexiunii dintre matricea metalică și materialul ranforsat are un efect important asupra proprietăților tribologice. În funcție de legătura formată, materialul ceramic poate proteja suprafața sau intensifica procesul de uzare în timpul alunecării [129].

De asemenea, formarea golurilor în urma desprinderii și expulzării particulelor ceramice are un efect substanțial în cazul încercărilor de tribocoroziune. Un studiu realizat de *Velinho și alții* [130] asupra unui material compozit cu gradient calibrat pe bază de aluminiu ranforsat cu particule de SiC testat în condiții de alunecare unidirecțională în cuplu cu un pin de fontă în mediu coroziv (apă), a indicat că particulele smulse în urma alunecării au un efect distructiv asupra mecanismului de degradare prin tribocoroziune. Autorii au menționat faptul că mediul apos a facilitat smulgerea particulelor de SiC din matricea metalică, conducând la o creștere semnificativă a volumului de material pierdut.

F. Toptan și alții au sesizat un comportament contrar al materialelor compozite pe bază de Al-Si-Cu-Mg ranforsate cu B₄C în condiții de tribocoroziune în 0.05M NaCl. Autorii arată că prezența elementului Ti a favorizat legătura dintre matricea metalică și particule, astfel încât contrapiesa aluneca pe particulele de B₄C protejând suprafața matricei metalului împotriva degradării prin coroziune și uzare [131].

În altă ordine de idei, unii autori afirmă faptul că rugozitatea suprafeței a particulelor sau micile imperfecțiuni ale suprafeței pot cauza locuri cu concentrare de tensiuni în vecinătatea interfeței care pot fi servi ca inițiatori de fisuri [132][133]. Ca urmare, chiar dacă creșterea concentrației de particule presupune o scădere a intensității volumice de uzare, apariția unor legături slabe dintre matricea metalică și particulele conduce la descreșterea rezistenței la uzare în urma acțiunii procesului de abraziune a particulelor smulse [134] [135].

Analiza comparativă a intensității volumice de uzare obținută pentru materialele compozite armate cu particule de hidroxiapatită și particule de alumina este prezentată în figura 3.46. Se constată faptul că atât în condiții de mediu uscat cât și în condiții de mediu coroziv materialele compozite obținute nu au un comportament îmbunătățit din punct de vedere a intensității volumice de uzare, aliajul HP CoCrMo având valori mai scăzute ale acestui parametru.

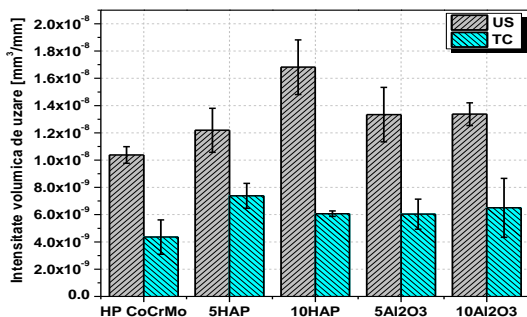


Figura 3.46 Evoluția intensității volumice de uzare pentru materialele compozite la încercările de tribocoroziune.

3.4.1. Concluzii privind evoluția intensității volumice de uzare

- Intensitatea volumică de uzare constituie un criteriu cantitativ dar și calitativ care permite evaluarea comparativă a procesului de uzare.
- Încercările realizate evidențiază faptul că în condițiile mediului uscat se realizează cel mai ridicat nivel al intensității volumice de uzare indiferent de tipul aliajului.
- Intensitatea volumică de uzare în mediu coroziv scade în mediu coroziv cu mai mult de 50% de nivelul înregistrat în mediu uscat.
- Nivelul temperaturii de încercare (ambientă sau a corpului uman) nu influențează semnificativ intensitatea uzării.
- Tehnologia prin presare la cald conduce la realizarea unor semifabricate care realizează intensități volumice de uzare mult mai mici în condiții de mediu uscat decât valorile obținute pentru materialele fabricate prin tehnologia de turnare. În condiții de mediu coroziv (soluție salină de 8g/l NaCl) nivelele intensității volumice de uzare nu prezintă modificări semnificative.
- Armarea aliajului de CoCrMo cu cantități crescătoare de hidroxiapatită conduce la creșterea nivelului intensității de uzare, atât în condițiile mediului uscat cât și în condițiile mediului coroziv.
- Încercările în mediu coroziv indică totuși că nivelul unei concentrații de 10% hidroxiapatită realizează o intensitate de uzare mai mică decât un nivel de 5% de material de armare.

- Armarea aliajului de CoCrMo obținut prin presare la cald cu diverse nivele de Al_2O_3 conduce ca și în cazul celor armate cu hidroxiapatită la creșterea intensității volumice de uzare atât în mediu uscat cât și în mediu coroziv comparativ cu materialele nearmate.
- Încercările arată că dublarea nivelului de element de armare nu influențează semnificativ nivelul intensității volumice de uzare în mediu uscat sau coroziv.

4. ANALIZA MECANISMULUI DE DEGRADARE PRIN TRIBOCOROZIUNE A ALIAJULUI DE *Ti6Al4V* UTILIZAT ÎN APLICAȚII INDUSTRIALE.

Titanul și aliajul de titan sunt pe larg folosite în aplicații din industria automobilelor, aeronautică (componente ale compresoarelor sau ale turbinelor, părți din motoare de aeronave și din structura acestora) [136] industria navală (componente ale compresoarelor, răcitoarelor, schimbătoarelor centrale la unitățile de desalinizare) [137], industria chimică (conducte, supape, pompe etc.) și nucleară (schimbătoare de căldură etc.) unde o importanță majoră o are rezistența mecanică însoțită de necesitatea unei foarte bune rezistențe la coroziiune. Pe lângă aceste caracteristici, aliajele de Ti se remarcă prin densitatea scăzută, rezistență mecanică ridicată și o rigiditate structurală comparabilă cu aceea a celor mai bune metale folosite în inginerie [18] [20]. Dezavantajul acestor aliaje este slaba rezistență la uzare [138],[139].Unul dintre cele mai des utilizate în aplicații tehnice este aliajul $Ti6Al4V$.

4.1. Pierderea de material și evoluția coeficientului de frecare

Evoluția coeficientului de frecare pentru cuplurile de material bila $Al_2O_3/Ti6Al4V$ și cuplul de material bila oțel/ $Ti6Al4V$ în mediu uscat este prezentată în figura 4.2 Se constată că pentru ambele cupluri COF are o tendință crescătoare odată cu creșterea sarcinii de solicitare, cu valori cuprinse între 0.25 – 0.30 la sarcina de 100N pentru cuplul bila $Al_2O_3/Ti6Al4V$ și 0.25 – 0.35 pentru cuplul de material bila oțel/ $Ti6Al4V$. La sarcinile de 120 și 140N, evoluția COF nu prezintă diferențe semnificative, înregistrând valori cuprinse între 0.25 – 0.45 pentru ambele cupluri de materiale.

În figura 4.3 este prezentată evoluția pierderii de material cu sarcina aplicată pentru ambele materiale în contact care formează cele două cupluri de material (bila $Al_2O_3/Ti6Al4V$ și bila oțel/ $Ti6Al4V$).

Valorile prezentate în figura 4.3 constituie media a cinci măsurători. Se poate observa că pierderea de material în cazul cuplului bila oțel/ $Ti6Al4V$ este mai mică față de cuplul bila $Al_2O_3/Ti6Al4V$ [141].

O comportare similară a fost remarcată de *Dong și Bell* [79] în studiile asupra comportării acestui cuplu de materiale în condiții de alunecare.

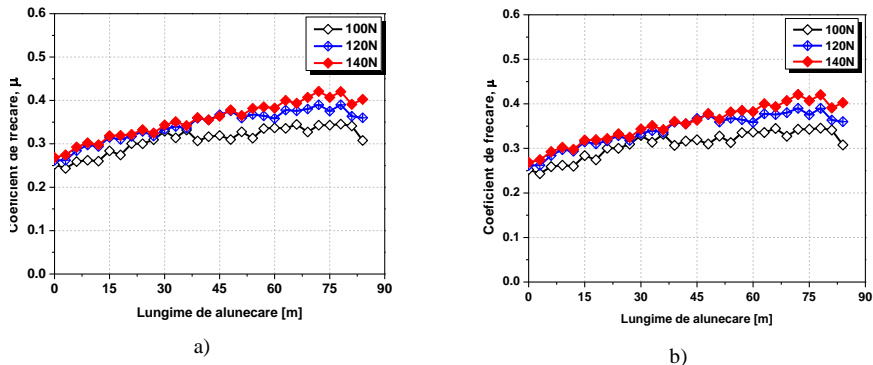


Figura 4.2 Evoluția coeficientului de frecare la diverse sarcini: a) bila $Al_2O_3/Ti6Al4V$; b) bila oțel/ $Ti6Al4V$

Aceștia au indicat că în aceleași condiții de încercare, pierderea de material în cazul cuplului de material bila $Al_2O_3/Ti6Al4V$ a fost de trei ori mai mare decât pierderea de material înregistrată pentru cuplul bila oțel/ $Ti6Al4V$.

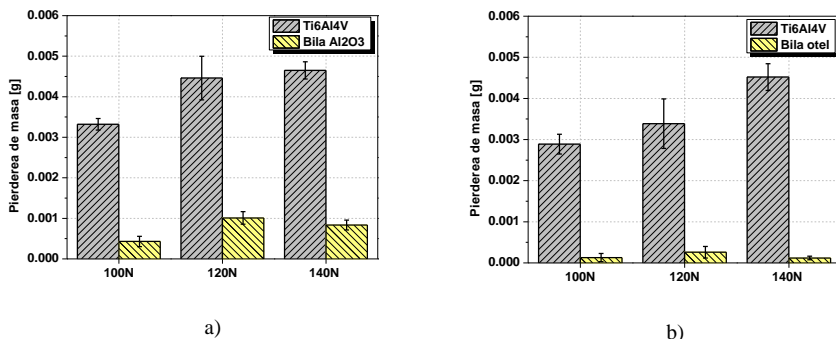


Figura 4.3 Pierderea de material funcție de sarcina aplicată: a) bila $Al_2O_3/Ti6Al4V$; b) bila oțel/ $Ti6Al4V$

4.2. Analiza mecanismelor de degradare în condiții de tribocoroziune.

Procesul mecanic de uzare și cel de coroziune determină o acțiune sinergică numită tribocoroziune. Identificarea proceselor de uzare prin acest tip de mecanism și ulterior prevenirea lor, s-a realizat prin încercările de uzare cu mișcare alternativă în mediu salin (apa mării artificială) cu ajutorul tribometrului CETR UMT echipat cu un sistem a probei imersate în electrolit (fig. 4. 13). Parametrii de încercare au fost setați la aceleași valori, cazul încercărilor în mediu uscat. Sistemul a fost cuplat la un potențiomtru Volta Lab SP 50 cu ajutorul căruia s-au fost înregistrați parametrii electrochimici. Evoluția coeficientului de frecare s-a fost înregistrat pe toată perioada testului, iar curba potențiodinamică a fost ridicată la fiecare 30 min în timpul încercărilor.

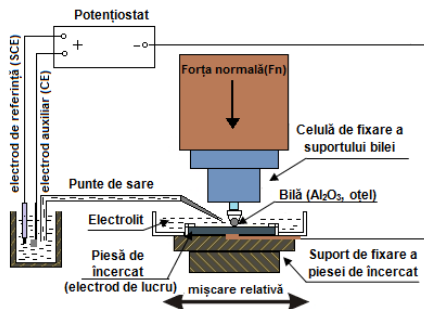
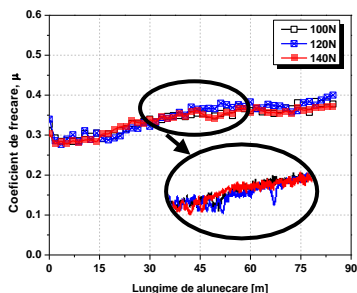


Figura 4.13 Schema de lucru utilizată pentru încercările de uzare în mediu coroziv

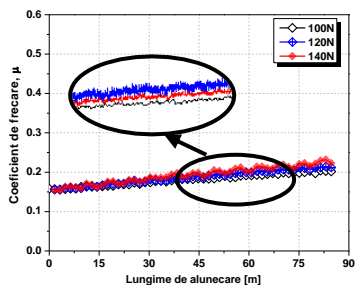
Analiza proceselor de degradare prin tribocoroziune cât și a procesului de coroziune s-a evaluat pe baza determinării evoluției următorilor parametrilor electrochimici:

- potențialul de coroziune $E_{corr}=E_{i=0}$;
- densitatea de curent i_{corr} ;
- pantele curbei Tafel: β_a și β_c .

Evoluția coeficientului de frecare pentru cele două cupluri de materiale pentru o distanță de aproximativ 90 m este prezentată în figura 4.14. Analiza procesului de degradare prin tribocoroziune s-a bazat pe analiza evoluției curbelor de polarizare. Se constată că pentru cuplul de materiale bilă Al_2O_3 /Ti6Al4V coeficientul de frecare are o tendință ușor crescătoare, cu valori cuprinse între 0.3-0.4, cu mici fluctuații (fig. 4.14 a, zona încercuită). Aceste oscilații considerăm a fi cauzate de interacțiunea particulelor de uzare rezultate cu suprafețele în contact [148]. În cazul cuplului de materiale bilă oțel/Ti6Al4V, coeficientul de frecare înregistrează valori mai scăzute, 0.15-0.25 cu tendință crescătoare. *Chen Jun și alții* [61] studiind comportarea în condiții tribocorozive a aliajului Ti6Al4V/oțel inoxidabil în soluție de apă de mare artificială, au menționat valori asemănătoare ale coeficientului de frecare, cu prezența fluctuațiilor de-a lungul alunecării, însă ceva mai mici (fig. 4.14 b, zona încercuită) subliniind efectul de antifricțiune al apei de mare.



a) bila Al_2O_3 /Ti6Al4V



b) bila oțel/Ti6Al4V

Figura 4.14 Evoluția coeficienților de frecare în condiții de tribocoroziune în soluție de 3.5%NaCl pentru cuplurile de materiale: a) bilă Al_2O_3 /Ti6Al4V; b) bilă oțel/Ti6Al4V

Analiza stării de degradare al stratului superficial este influențată de sinergia dintre schimbările micro și macroscopice care au loc în stratul superficial precum și de gradul de stabilitate a procesului coroziv. Acest proces poate fi evaluat pe baza analizei evoluției potențialului de electrod [149] [150].

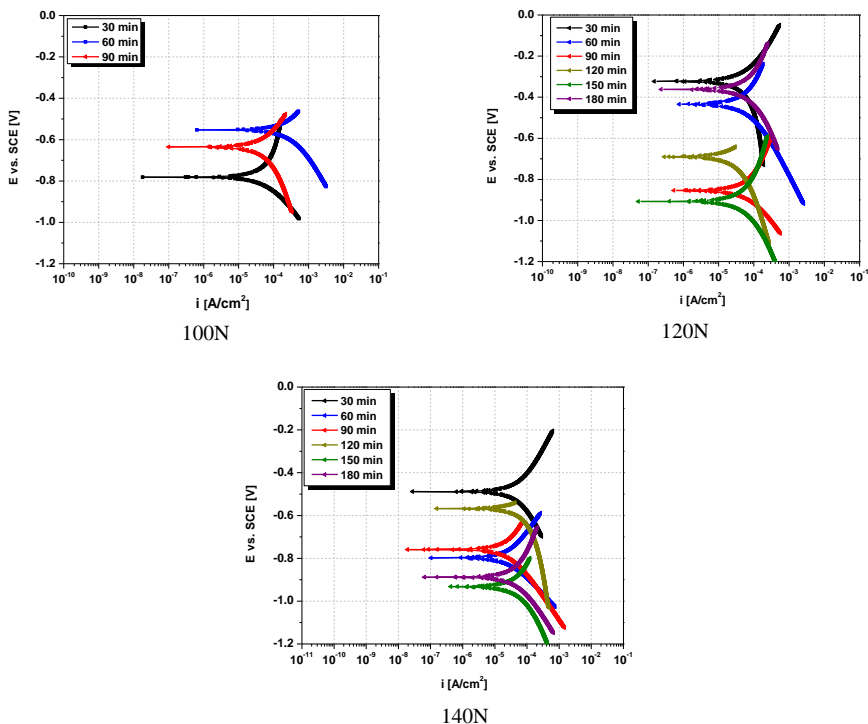


Figura 4.15 Evoluția curbelor Tafel pentru cuplul de materiale bilă Al₂O₃/Ti6Al4V funcție de sarcina de solicitare.

Determinările potențiodinamice la fiecare 30 min au permis determinarea evoluției în timp a potențialului de coroziune (E_{corr}) și a densității curentului de coroziune (i_{corr}) (fig. 4.15, 4.16). Pentru ambele cupluri de material potențialul de coroziune variază, către valori mai electronegative odată cu creșterea nivelului sarcinii de solicitare. Pe de altă parte odată cu creșterea sarcinii aplicate fluctuațiile potențialului de coroziune descresc [143][144].

Se remarcă variații mai mici ale valorilor potențialului de coroziune (E_{corr}) în cazul cuplului de material bila oțel/Ti6Al4V comparativ cu cuplul bilă Al₂O₃/Ti6Al4V, ceea ce confirmă faptul că intensitatea procesului de uzare este mai mare în cazul cuplului bilă Al₂O₃/Ti6Al4V față de cuplul bilă oțel/Ti6Al4V [151].

Aceste aspecte sunt evidențiate și în figura 4.17 a, b în care sunt prezentați parametrii E_{corr} și i_{corr} funcție de sarcina normală aplicată.

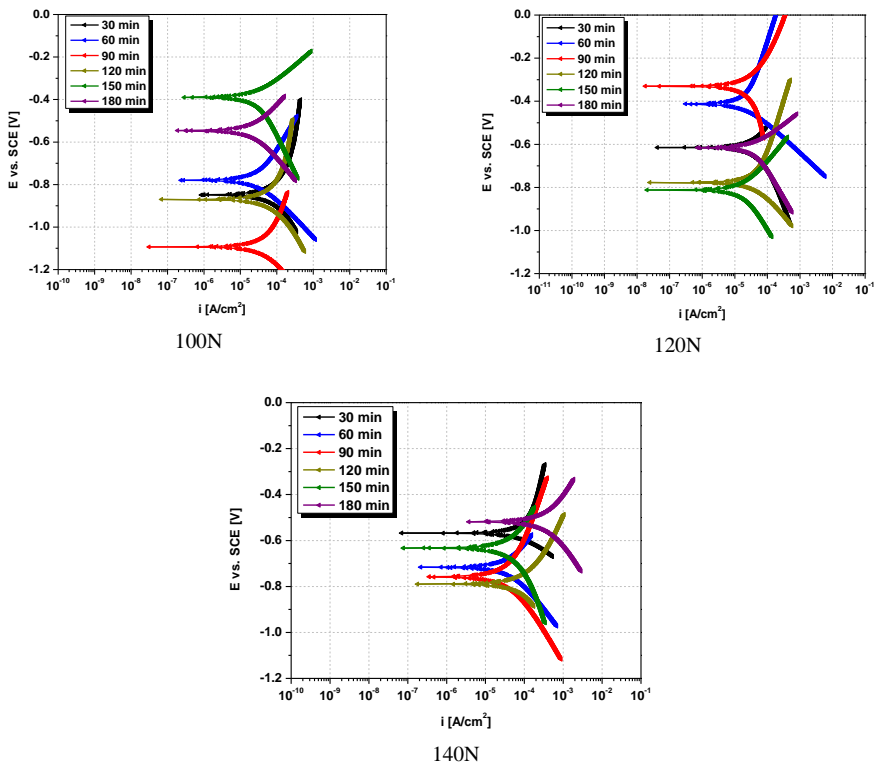


Figura 4.16 Evoluția curbelor Tafel pentru cuplul de materiale bilă oțel/Ti6Al4V funcție de sarcina de solicitare.

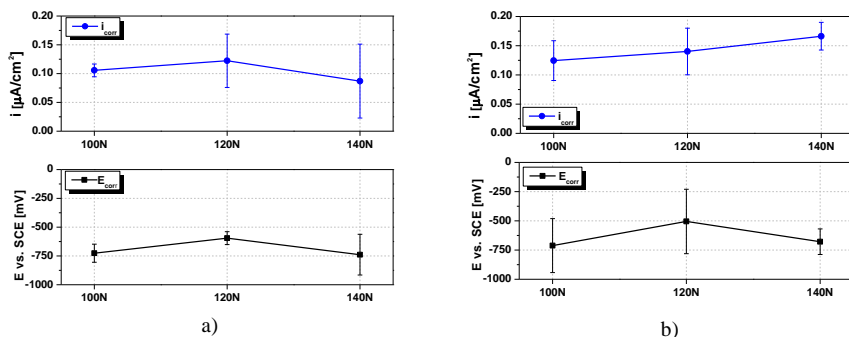


Figura 4.17 Evoluția parametrilor de coroziune i_{corr} și E_{corr} funcție de sarcina aplicată pentru cuplurile de materiale: a) bilă $Al_2O_3/Ti6Al4V$; b) bilă oțel/ $Ti6Al4V$ în condiții de tribocoroziune

4.3. Concluzii privind mecanismul degradării aliajului de Ti6Al4V utilizat în aplicații tehnice.

- În condiții uscate cel mai scăzut nivel de evoluție a coeficientului de frecare îl are cuplul bilă Al_2O_3 / Ti6Al4V.
- Din punct de vedere a pierderii de material în timpul procesului de uzare în mediu uscat cel mai scăzut nivel se înregistrează la cuplul bilă oțel/Ti6Al4V.
- Similar încercărilor în condiții uscate la forțe scăzute și în condițiile sarcinilor ridicate se constată un mecanism de uzare abraziv însă mult mai intens însoțit de deformații plastice, proces datorat nivelului ridicat al sarcinii de solicitare.
- Încercările de coroziune statică pentru aliajul Ti6Al4V indică formarea unui strat de oxid de Ti cu stabilitate ridicată în timp. Valorile E_{corr} și i_{corr} nu se modifică semnificativ în timp.
- Valorile potențialului de coroziune E_{corr} și a densității curentului de coroziune i_{corr} determinate prin metoda Tafel, obținute pe parcursul încercărilor de tribocoroziune în condiții dinamice indică un mecanism de distrugere și de refacere a stratului de oxid. Potențialul de coroziune oscilează către valori electronegative mai mari la distrugerea stratului de oxid și mai mici la refacerea stratului de oxid.
- Evoluția parametrilor electrochimici în condițiile celor două cupluri de materiale indică o reactivitate mai ridicată a cuplului bilă oțel/Ti6Al4V.
- Urmare a influenței deformărilor plastice la nivelele ridicate ale sarcinii de solicitare, plaja de oscilație a potențialului de coroziune este mai îngustă decât la nivelele mai scăzute.

5. METODĂ SIMPLIFICATĂ DE PREDICȚIE A EVOLUȚIEI STĂRII DE UZARE PRIN TRIBOCOROZIUNE

5.1. Metode și modele existente de predicție a uzurii prin tribocoroziune.

Într-o abordare generală volumul total de material pierdut (T , relația 1.4) în condiții tribocorozive se poate obține ca sumă a volumului pierdut în urma distrugerii mecanice fără influența reacțiilor electrochimice (W) și a volumului de material pierdut în prezența procesului de coroziune fără uzare (C). Cu toate acestea, valoarea determinată pentru T este mai mare față de valoarea calculată ca sumă a celor două componente menționate (W , C). Această diferență semnifică efectul sinergic (S) ce apare între aceste două procese de uzare (mecanic și coroziv). *J. Jiang și alții* [125] au propus un model matematic pentru evaluarea fenomenelor, ce apar în urma procesului de tribocoroziune care permite evaluarea efectului procesului de uzare asupra coroziunii sau a efectului coroziunii asupra procesului de uzare. Modelul matematic dă posibilitatea cuantificării intensității procesului sinergic (S).

În studiile sale *Suresh Kuiry* [152] indică parcurgerea următoarelor etape în vederea evaluării efectului sinergic (S):

1) Realizarea încercărilor de polarizare electrochimică în vederea determinării curentului de coroziune, i_{corr} , și a potențialului de coroziune, E_{corr} , pentru determinarea pierderii de material prin coroziunii, (componenta C).

2) Realizarea încercărilor de uzare în mediu coroziv pentru evaluarea pierderii totale de material total, (componenta T).

3) Realizarea încercărilor de uzare sub protecție catodică începând de la o valoare a potențialului de 1V până la valoarea E_{corr} în vederea obținerii pierderii de material prin acțiunea mecanică pură, (componenta W).

4) Realizarea încercărilor de uzare în mediu coroziv pentru determinarea volumului pierdut, (componenta V_c).

Pentru determinarea volumului de material pierdut în urma acțiunii mecanice pure (W), mai mulți autori au sugerat determinarea acestuia pe baza realizării încercărilor sub protecție catodică unde reacțiile anodice (de oxidare) sunt blocate [55] [151] [153] Totuși, această metodă este aplicată doar în anumite sisteme, deoarece posibilitatea apariției fenomenului de fragilizare prin hidrogen a suprafeței metalului poate afecta determinarea pierderii de material prin procesul de uzare în urma acțiunii mecanice [50]. Pe lângă această metodă, cu ajutorul încercărilor sub protecție catodică, alți autori au folosit ca electrolit apa pură considerând-o drept mediu necoroziv [154].

După *Suresh* componenta C (pasul 2) poate fi determinată cu relația lui Faraday. Densitatea curentului de coroziune se determină pe baza extrapolării Tafel (fig. 1.8).

$$C = \frac{i_{corr} \cdot t \cdot M}{n \cdot F \cdot \rho} \quad (5.1)$$

unde i_{corr} – densitatea curentului de coroziune calculat în urma extrapolării Tafel [mA/cm^2]; t – timpul de alunecare [s]; M – masa moleculară relativă al aliajului [g/mol]; n – valența proceselor de dizolvare și oxidare implicare în procesul de coroziune; F – constanta lui Faraday constant (96500 [C/mol]) și ρ – densitatea aliajului încercat [g/cm^3].

În condițiile electrochimice și a uzării mecanice volumul de material pierdut (V_c) va fi mai mare decât componenta C (numai în condițiile coroziunii electrochimice $V_c > C$), astfel componenta V_c poate fi calculată pe baza legii lui Faraday, folosind curentul de coroziune (I [mA]) înregistrat în urma încercărilor de uzare.

$$V_c = \frac{I \cdot t \cdot M}{n \cdot F \cdot \rho} \quad (5.2)$$

iar,

$$I = i_{corr} \cdot A \quad (5.3)$$

unde: A este aria suprafeței expuse la electrolit în timpul încercărilor.

Componentele efectului sinergetic (relația 1.5) pot fi determinate astfel:

- Componenta definită uzare care contribuie la intensificarea procesului de coroziune, ΔV_c

$$\Delta V_c = V_c - C \quad (5.4)$$

- Componenta definită coroziune care duce la intensificarea procesului de uzare ΔV_w ,

$$\Delta V_w = T - (W + V_c) \quad (5.5)$$

Astfel pe baza relațiilor de mai sus mai mulți autori [50] [152] [155] [156] au propus metode și modele practice de determinare a uzurii în mediul coroziv.

5.2. Metodă simplificată de predicție a evoluției stării de uzare prin tribocoroziune.

Conform teoriei clasice determinarea volumului de material pierdut prin uzare W , poate fi calculat pe baza relației lui Archard (relația 3.1) [157]. Este cunoscut faptul că pierderea volumică de material depinde de distanța de alunecare, în mediu uscat cât și în mediu coroziv [66] [154] iar intensitatea acestui proces poate fi stabilită pe baza pantei ce indică liniaritatea procesului.

Pe baza acestei observații în lucrarea de față se propune utilizarea relației lui Archard în mediu coroziv exprimată prin pierderea de volum ce trebuie să fie mai mică decât aceea a pierderii de volum în mediul uscat.

Completarea acesteia cu un factor de influență θ care ia în considerare procesul de uzare prin intermediul coeficientului de frecare înregistrat în mediu coroziv. Ca urmare factorul de influență $\theta = \mu_{umed}$ este valoarea determinată pe baza încercărilor la momentul analizat [158]

Astfel, relația lui Archard pentru calculul volumului de uzare pierdut în mediu coroziv va deveni:

$$W_{umed} = K \cdot \theta \cdot \frac{F_n}{H} \cdot s \quad (5.6)$$

$$W_{umed} = W_{uscat} \cdot \mu_{umed} \quad (5.7)$$

În procesul de uzare factorul de influență este considerat un parametru cantitativ care înglobează procese fizice, chimice și mecanice ce au loc în contactul celor două suprafețe de alunecare în mediu coroziv.

Astfel, metoda de calcul propusă pentru determinarea volumului de material pierdut prin tribocoroziune se bazează pe realizarea etapelor experimentale:

- Realizarea unei încercări în mediul uscat pentru determinarea volumului mecanic de uzare;
- Realizarea unei încercări în mediul corosiv pentru determinarea coeficientului de frecare.

Utilizarea relației propuse (relația 5.7) s-a aplicat asupra următoarelor materiale: Ti6Al4V, HP CoCrMo, 5Al₂O₃ și 10Al₂O₃ în condițiile de încercare la sarcina normală de 1N sunt prezentate în figurile 5.1-5.4.

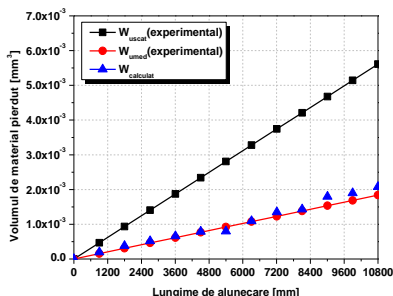


Figura 5.1 Volumul de material pierdut determinat experimental și pe bază de calcul (cuplu bilă Al₂O₃/Ti6Al4V)

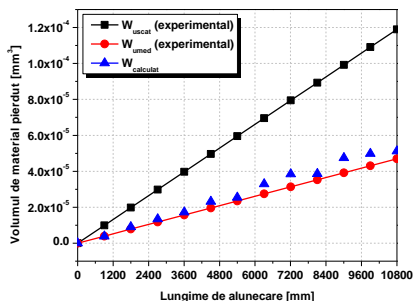


Figura 5.2 Volumul de material pierdut determinat experimental și pe bază de calcul (cuplu bilă Al₂O₃/HP CoCrMo)

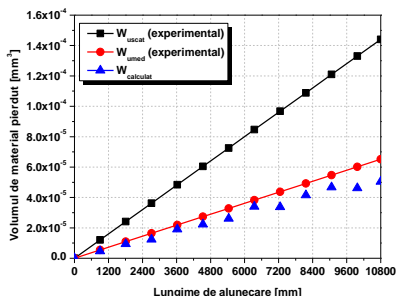


Figura 5.3 Volumul de material pierdut determinat experimental și pe bază de calcul (cuplu bilă Al₂O₃/5Al₂O₃)

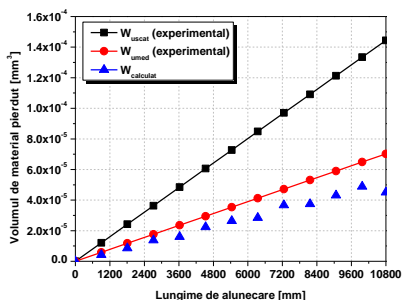


Figura 5.4 Volumul de material pierdut determinat experimental și pe bază de calcul (cuplu bilă Al₂O₃/10Al₂O₃)

Se constată că metoda de calcul propusă conduce la rezultate foarte apropiate de rezultatele experimentale.

5.3. Concluzii privind metoda simplificată de predicție a stării de uzare în mediul coroziv

- Evoluția degradării materialelor în condiții tribocorozive este guvernată de o serie de factori ce țin seamă de caracteristicile fizico-chimice, structurale și mecanice ale materialului studiat și de natura electrolitului în care funcționează.
- Având ca bază rezultatele cercetărilor realizate pe materiale, s-a propus o metodă de predicție a evoluției volumului de material pierdut în condiții de tribocoroziune prin modificarea relației lui Archard.
- Comparativ cu metodele din literatură metoda propusă necesită realizarea numai a două tipuri de determinări experimentale.

- Metoda propune introducerea unui factor de influență care este coeficientul de frecare determinat experimental și care caracterizează global procesele fizico-chimice care au loc pe suprafața expusă la tribocoroziune.

6. CONCLUZII FINALE ȘI CONTRIBUȚII ORIGINALE

6.1. Concluzii generale

Lucrarea de față a pornit din necesitatea studiului comportării unor noi clase de materiale utilizate în calitate de biomateriale. Aceste materiale, dezvoltate pe baza unor aliaje de CoCrMo existente, au fost procesate prin sinterizarea la cald a unor pulberi metalice. De asemenea pe baza acestui procedeu s-au sinterizat din același aliaj și materiale compozite prin armare cu hidroxiapatită și alumină.

În lucrare s-a urmărit aprofundarea unor aspecte privind comportarea tribologică a acestor aliaje în special în mediu coroziv (8g/l NaCl).

De asemenea teza de doctorat a realizat și un studiu asupra extinderii aliajului Ti6Al4V de la aplicații biomedicale la aplicații industriale cu solicitări și medii de lucru specifice.

Astfel cercetările realizate au permis evidențierea următoarelor concluzii generale:

- Tehnologia de obținere a biomaterialelor prin metalurgia pulberilor conduce la obținerea unor structuri granulare fine care influențează favorabil microduritatea straturilor superficiale.
- Armarea aliajelor de CoCrMo cu cantități de hidroxiapatită și alumină și trecerea în clasa materialelor compozite nu conduce la modificări semnificative în evoluția coeficientului de frecare comparativ cu materialul narmat. În condițiile încercărilor de uzare în mediu uscat analizele SEM și EDS indică mecanisme de uzare de tip abraziv – adeviziv, cu transfer de material pe suprafețe și apariția de microfisuri în straturile aderente care sunt constituite în principal în straturi de oxizi.
- Aliajele de Ti6Al4V manifestă o rezistență superioară la coroziune statică în soluție de 8g/l NaCl față de aliajul CoCrMo turnat sau HP CoCrMo cu un potențial de coroziune mai scăzut și un platou de pasivare mai extins.
- Rezistența la coroziune statică a aliajului HP CoCrMo și a acelor armate cu hidroxiapatită și alumină este superioară aliajului turnat.
- Încercările de tribocoroziune la temperatura ambiantă și a aceea a corpului uman în soluția de 8g/l NaCl indică o evoluție cu un coeficient de frecare mai scăzut pentru aliajul Ti6Al4V față de toate aliajele pe bază de CoCrMo.
- În condițiile tribocoroziunii, armarea cu hidroxiapatită și cu alumină, conduce la scăderea sensibilității electrochimice a compozitului, aspectul manifestându-se cel mai intens la armarea cu alumină.
- Analizele SEM și EDS indică mecanisme de uzare prin abraziune și adeviziune cu formarea celui de-al treilea corp în cantități mult mai mici decât în condiții uscate. Se constată formarea rapidă a unor straturi de oxizi cu acțiune de reducere a nivelului coeficientului de frecare. Urmele de uzare în condițiile mediului coroziv are aspect canelar întrerupte de cavități acolo unde s-au produs

smulgeri de material. Armarea cu HAP îmbunătățește rezistența la uzare urmare a efectului lubrifiant a acestui component.

- Intensitate volumică de uzare în condiții de mediu coroziv are valori reduse la jumătate față de mediul uscat.
- Acest parametru nu este influențat de temperatura de încercare.
- Intensitatea volumică de uzare în mediu coroziv nu este influențată de tehnologia de elaborare a semifabricatului care se manifestă pregnant în condiții uscate.
- Armarea cu hidroxiapatită și alumină conduce la creșterea nivelului intensității volumice de uzare atât în mediul uscat cât și în mediul coroziv.
- Aliajul Ti6Al4V poate fi utilizat și în aplicații industriale ca material cu comportare favorabilă în condiții de tribocoroziune și cu nivele de solicitare mecanică ridicată.
- Comparativ, cuplul de material bilă oțel/Ti6Al4V realizează un coeficient de frecare în mediu coroziv mai scăzut decât cuplul bilă Al_2O_3 /Ti6Al4V precum și o intensitatea de uzare volumică mai scăzută.
- Din punct de vedere electrochimic, reactivitatea cuplului bilă oțel/Ti6Al4V este mai ridicată.
- Studiile experimentale realizate în lucrare au permis elaborarea unei metode simplificate de predicție a pierderii volumice de material în condițiile tribocoroziunii. Metoda utilizează un număr minim de determinări experimentale comparativ cu metodele prezentate în literatura de specialitate.

6.2. Contribuții originale ale tezei

- Proiectarea și realizarea unui program complex de cercetări privind comportarea în condiții de biotribocoroziune a unor aliaje pe bază de Ti și Co.
- Realizarea unor interconexiuni de studii de natură mecanică, fizico-chimică, metalurgică (studii de profilometrie, analize micrografice de structură și microduritate, analize de polarizare electrochimică statică și dinamică, utilizarea microscopiei SEM și EDS) cu utilizare a unei aparaturi de înaltă performanță care au permis evidențierea și evaluarea mecanismelor complexe de distrugere prin tribocoroziune.
- Evaluarea influenței tehnologice de elaborare a semifabricatelor asupra rezistenței în condiții de tribocoroziune. S-a studiat aprofundat influența tehnologiei de sinterizare prin presare la cald a aliajului de CoCrMo și a compozitelor obținute prin aceeași tehnologie armate cu HAP și Al_2O_3 .
- Extinderea studiilor privind comportarea aliajului de Ti6Al4V într-o gamă largă de sarcini de solicitare și medii de lucru în vederea stabilirii comportării atât în calitate de biomateriale, cât și în calitate de aliaje industriale.
- Evidențierea influenței pozitive a armării aliajului CoCrMo cu hidroxiapatită asupra comportării componente electrochimice în procesul de tribocoroziune.

- Evidențierea efectului favorabil a particulelor de alumina asupra rezistenței la coroziune statică a compozitului pe bază de CoCrMo.
- Conceperea unei metodologii simplificate de predicție a pierderilor de material rezultate prin degradare prin tribocoroziune.⁴
- Completarea cu date experimentale noi a studiilor privind influența hidroxiapatitei ca material biocompatibil, utilizat la armarea unor biomateriale în condițiile degradării prin tribocoroziune.

6.3. Direcții ulterioare de cercetare

- Aprofundarea cercetărilor privind realizarea unor compozite prin armare cu hidroxiapatită și cu tipuri, în alte cantități, de materiale ceramice de armare cu geometrii diferite ale particulelor.
- Extinderea cercetărilor privind posibilitatea realizării unor predicții în direcția comportării materialelor în condiții de tribocoroziune.
- Studii optimizarea procesului de sinterizarea prin presare la cald a pulberilor metalice, compozite în vederea obținerii unor structuri cu capacitate ridicată de rezistență la tribocoroziune.
- Încercarea materialelor propuse și în alte medii biologice decât cele analizate.

Bibliografie selectivă

- [1] G. Manivasagam, D. Dhinasekaran, A. Rajamanickam. *Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review*. Recent Patents on Corrosion Science 2, (2010), 40-54.
- [2] M. Porter. *National Joint Registry for England and Wales | 9th Annual Report*. London, 2012.
- [3] K. Harris, S. Sikkenga. *Investment Cast Cobalt Alloys*. USA.
- [18] M. Long, H. J. Rack. *Titanium alloys in total joint replacement--a materials science perspective*. Biomaterials 19 (1998), 1621–1639.
- [20] B.K.C. Ganesh, N. Ramanaih, P.V. Chandrasekhar Rao. *Dry Sliding Wear Behavior of Ti–6Al–4V Implant Alloy Subjected to Various Surface Treatments*. Transactions of the Indian Institute of Metals 65 (2012), 425–434.
- [40] J. Young Rho, R. B. Ashman, C. H. Turner. *Young's modulus of trabecular and cortical bone material: ultrasonic and microtensile measurements*. Journal of Biomechanics 26, (1993), 111-119.
- [41] M. Walter. *Benefits of PM Processed Cobalt- based alloy for orthopedic medical implants*. PA, USA, 2006.
- [42] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. W. Shoesmith, R. G. Buchheit. *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering* (2003).
- [43] N. Diomidis, S. Mischler, NS. More, M. Roy. *Tribo-electrochemical characterization of metallic biomaterials for total joint replacement*. Acta Biomaterialia 8 (2012), 852-859.
- [44] M.J. Yaszemski, D. J. Trantolo, Kai-Uwe Lewandrowski. *Biomaterials in orthopedics*. MARCEL DEKKER INC, New York, 2004.
- [45] M. B. Nasab, M. R. Hassan. *Metallic Biomaterials of Knee and Hip - A Review*. Trends Biomaterial Artificial Organs 24 (2010), 69-82.
- [46] S.B. Jones, Taylor RL, Colligon JS, Johnson D. *Effect of element concentration on nickel release from dental alloys using a novel ion beam method*. Dental Materials 26 (2010), 249-256.
- [47] Y Yan, A Neville and D Dowson. *Biotribocorrosion—an appraisal of the time dependence of wear and corrosion interactions-II. Surface analysis*. Journal Of Physics D: Applied Physics (2006b), 3206–3212.
- [48] T. Hanawa, S. Hironoto and Asami. *Characterisation of the surface oxide film of a CoCrMo alloy after being located in quasi -biological environments using XPS*. Applied Surface Science (2001), 68-75.
- [49] S. Mischler, S. Debaud, D Landolt. *Wear-accelerated corrosion of passive metals in tribocorrosion systems*. Journal of Electrochemical Society 145(3) (1998), 750–758.
- [50] D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp. *Electrochemical methods in tribocorrosion: a critical appraisal*. Electrochimica Acta 46, (2001), 3913–3929.
- [51] M. T. Mathew, P. Srinivasa Pai, R. Pourzal, A. Fischer, M. A. Wimmer. *Significance of Tribocorrosion in Biomedical Applications: Overview and Current Status*. Advances in Tribology (2009), 1-12.

- [52] M. Stemp, S. Mischler, D. Landolt. *The effect of mechanical and electrochemical parameters on the tribocorrosion rate of stainless steel in sulphuric acid.* Wear (2003), 466–475.
- [53] P. Ponthiaux, F. Wenger, D. Drees, J.P. Celis. *Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes.* Wear 256 (2004), 459–468.
- [54] S. Mischler, A. I. Munoz. *Wear of CoCrMo alloys used in metal-on-metal hip joints: A tribocorrosion appraisal.* Wear 297 (2013), 1081–1094.
- [55] S. Mischler. *Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation.* Tribology International 41 (2008), 573-583.
- [56] S.W. Watson, F.J. Friedersdorf, B.W. Madsen, S.D. Cramer. *Methods of measuring wear-corrosion synergism.* Wear 181-183 (1995), 476-484.
- [57] Y. Sun, Vipul Rana. *Tribocorrosion behaviour of AISI 304 stainless steel in 0.5 M NaCl solution.* Materials Chemistry and Physics, 129 (2011), 138–147.
- [62] Iwabuchi, J.W. Lee, M. Uchidate. *Synergistic effect of fretting wear and sliding wear of Co-alloy and Ti-alloy in Hanks' solution.* Wear , 263 (2007), 492–500.
- [63] P. Jemmely, S. Mischler, D. Landolt. *Tribocorrosion behaviour of Fe - 17Cr stainless steel in acid and alkaline solutions.* Tribology International 32 (1999), 295 - 303.
- [64] D. Landolt, S. Mischler, M. Stemp, S. Barril. *Third body effects and material fluxes in tribocorrosion systems involving a sliding contact.* Wear 256 (2004), 517–524.
- [67] D'Antonio J, Capello W, Manley M, Naughton M, Sutton K. *Alumina ceramic bearings for total hip arthroplasty: five-year results of a prospective randomized study.* Clinical Orthopaedics and Related Research (2005), 146-171.
- [68] **Z. Doni**, A.C. Alves, F. Toptan, J.R. Gomes, A. Ramalho, M. Buciumeanu, L. Palaghian, F.S. Silva. *Dry sliding and tribocorrosion behaviour of hot pressed CoCrMo biomedical alloy as compared with the cast CoCrMo and Ti6Al4V alloys.* Materials and Design 52 (2013), 47-57.
- [72] B. Henriques, D. Soares, F.S. Silva. *Microstructure, hardness, corrosion resistance and porcelain shear bond strength comparison between cast and hot pressed CoCrMo alloy for metal-ceramic dental restorations.* Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical 12 (2012), 83-92.
- [75] M. Gradzka-Dahlke, J.R. Dabrowski , B. Dabrowski. *Modification of mechanical properties of sintered implant materials on the base of Co–Cr–Mo alloy.* Journal of materials processing technology 204 (2008), 199–205.
- [78] J. Qu, P. J. Blau, T. R. Watkins, O. B. Cavin, N. S. Kulkarni. *Friction and wear of titanium alloys sliding against metal, polymer, and ceramic counterfaces.* Wear 258 (2005), 1348–1356.
- [79] H. Dong, T. Bell. *Tribological behaviour of alumina sliding against Ti6Al4V in unlubricated contact.* Wear 225–229 (1999), 874–884.

- [80] N. Diomidis, N. Göçkan, P. Ponthiaux, F. Wenger, J.-P. Celis. *Assessment of the surface state behaviour of Al71Cu10Fe9Cr10 and Al3Mg2 complex metallic alloys in sliding contacts*. Intermetallics vol 17 (2009), 930-937.
- [81] Zhi Lu, Yong Liu, Bowei Liu, Meiling Liu. *Micro-tribological properties of hydroxyapatite-based composites in dry sliding*. Materials and Design 46 (2013 a), 794–801.
- [82] M. Younesi, M.E. Bahrololoom. *Optimizations of wear resistance and toughness of hydroxyapatite nickel free stainless steel new bio-composites for using in total joint replacement*. Materials and Design 31 (2010), 234–243.
- [83] F. Zivic, M. Babic, A. Vencl. *Continuous control as alternative route for wear monitoring by measuring penetration depth during linear reciprocating sliding of Ti6Al4V alloy*. Journal of Alloys and Compounds 509 (2011), 5748–5754.
- [84] MO. Alam, ASMA. Haseeb. *Response of Ti–6Al–4V and Ti–24Al–11Nb alloys to dry sliding wear against hardened steel*. Tribology International 35 (2002), 357–362.
- [85] G. Straffelini, A. Molinari. *Dry sliding wear of Ti–6Al–4V alloy as influenced by the counterface and sliding conditions*. Wear 236 (1999), 328–338.
- [86] Mu, B. Shen, X. Zhao. *Effects of boronizing on mechanical and dry-sliding wear properties of CoCrMo alloy*. Materials & Design 31 (2010), 3933–6.
- [87] M. Wimmer, J. Loos, R. Nassutt, M. Heitkemper, A. Fischer. *The acting wear mechanisms on metal-on-metal hip joint bearings: in vitro results*. Wear 250 (2001), 129–139.
- [88] H. R. Lashgari, S. Zangeneh, M. Ketabchi. *Isothermal aging effect on the microstructure and dry sliding wear behavior of Co–28Cr–5Mo–0.3C alloy*. Journal of Materials Science 46 (2011), 7262-7274.
- [89] B. Kehler, N. Baker, D. Lee, C. Maggiore, M. Nastasi, J. Tesmer, K. Walter, Y. Nakamura, B.M. Ullrich. *Tribological behavior of high-density polyethylene in dry sliding contact with ion-implanted CoCrMo*. Surface and Coatings Technology 114 (1999), 19-28.
- [90] AJ. McAlister. *The Al-Co (Aluminum-Cobalt) system*. Journal of Phase Equilibria 10 (1989), 646-650.
- [91] J. Myalski, J. Wieczorek, A. Dolata-Grosz. *Tribological properties of heterophase composites with an aluminium matrix*. Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering Volume 15 Issue (2006), 53-57.
- [92] L. Wu, J. Chen, Ming-yue Liu, Yi-wang Bao, Yan-chun Zhou. *Reciprocating friction and wear behavior of Ti3AlC2 and Ti3AlC2/Al2O3 composites against AISI52100 bearing steel*. Wear 266 (2009), 158-166.
- [114] W. Zhao, C. Liu, L. Dong, Y. Wang. *Effects of Arc Spray Process Parameters on Corrosion Resistance of Ti Coatings*. Journal of Thermal Spray Technology 18 (2009), 702-707.
- [115] S. Kurz, A.W.E Hodgson, S. Virtanen, V. Fervel, S. Mischler. *Corrosion characterisation of passive films on CoCrMo with electrochemical techniques in*

- saline and simulated biological solutions*. European Cells and Materials 3 (2002), 26-27.
- [116] Yu Ya, Anne Neville, Duncan Dowson. *Biotribocorrosion of CoCrMo orthopaedic implant materials-Assessing the formation and effect of the biofilm*. Tribology International 40 (2007), 1492–1499.
- [117] T. Ahlroos, V. Saikko. *Wear of prosthetic joint materials in various lubricants*. Wear 211 (1997), 113-119.
- [118] Higaki, T. Murakami, Y. Nakanishi, H. Miura, T. Mawatari, Y. Iwamoto. *The lubricating ability of biomembrane models with dipalmitoyl phosphatidylcholine and γ -globulin*. Proceedings of the Institution of Mechanical Engineers, Part H: Journal of Engineering in Medicine 212 (1998), 337-346.
- [119] TM. Manhabosco, SM. Tamborim, CB. Dos Santos, IL. Müller. *Tribological, electrochemical and tribo-electrochemical characterization of bare and nitrided Ti6Al4V in simulated body fluid solution*. Corrosion Science 53 (2011), 1786–1793.
- [120] M. Niinomi. *Recent Metallic Materials for Biomedical Applications*. Metallurgical and Materials Transactions A 33 (2002), 477–486.
- [121] Buford, T. Goswami. *Review of wear mechanisms in hip implants : Paper I – General*. Materials and Design 25 (2004), 385–393.
- [122] MA. Mcgee, DW. Howie, K. Costi, DR. Haynes, CI. Wildenauer, MJ. Pearcy, JD. Mclean. *Implant retrieval studies of the wear and loosening of prosthetic joints : a review*. Wear 241 (2000), 158–165.
- [123] FA. España, VK. Balla, S. Bose, A. Bandyopadhyay. *Design and fabrication of CoCrMo alloy based novel structures for load bearing implants using laser engineered net shaping*. Materials Science and Engineering: C 30 (2010), 50–57.
- [124] S. Zangeneh, HR. Lashgari, A. Roshani. *Microstructure and tribological characteristics of aged Co–28Cr–5Mo–0.3C alloy*. Materials & Design 37 (2012), 292-303.
- [125] J. Jiang, M.M. Stack. *Modelling sliding wear: From dry to wet environments*. Wear 261 (2006), 954–965.
- [126] **Z. Doni**, A.C. Alves, F. Toptan, L.A.Rocha, M. Buciumeanu, L. Palaghian, F.S. Silva, *Corrosion and tribocorrosion behaviour of hot-pressed CoCrMo-HAP biocomposites* (trimisă pentru conferința Tribocorrosion 2014 Londra 2014)
- [127] **Z. Doni**, A.M. Ribeiro, F. Toptan, A.C. Alves, J.R. Gomes, A. Ramalho, M. Buciumeanu, L. Palaghian, F.S. Silva “*Corrosion and tribocorrosion behavior of hot pressed CoCrMo-Al₂O₃ biocomposites*” International conference “Materials 2013”, March 25-27 2013, Coimbra, Portugal.
- [128] K. C. Ludema. *Friction, wear, lubrication : a textbook in tribology*. CRC Press, Inc., New York, 1996.
- [129] D.P. Mondal, S. Das. *High stress abrasive wear behaviour of aluminium hard particle composites: Effect of experimental parameters, particle size and volume fraction*. Tribology International 39 (2006), 470–478.

- [130] Velhinho, J.D. Botas, E. Ariza, J.R. Gomes, L.A. Rocha. *Tribocorrosion Studies in Centrifugally Cast Al-matrix SiC p-reinforced Functionally Graded Composites*. Mater. Sci. Forum. 455-456 (2004), 871–875.
- [131] F. Toptan, A.C. Alves, I. Kerti, E. Ariza, L.A. Rocha. *Corrosion and tribocorrosion behaviour of Al-Si-Cu-Mg alloy and its composites reinforced with B4C particles in 0.05M NaCl solution*. Wear. 306 (2013), 27–35.
- [132] V.A. Romanova, R.R. Balokhonov, S. Schmauder. *The influence of the reinforcing particle shape and interface strength on the fracture behavior of a metal matrix composite*. Acta Mater. 57 (2009), 97–107.
- [133] Tursun, U. Weber, E. Soppa, S. Schmauder. *The influence of transition phases on the damage behaviour of an Al/10vol.%SiC composite*. Comput. Mater. Sci. 37 (2006), 119–133.
- [134] M.A Bagheri, **Z. Doni**, F. Toptan, A.C Alves, F.S. Silva *The effect of alumina particle geometry on wear resistance of hot pressed CoCrMo-Al₂O₃ composites* International conference “Materiais 2013”, March 25-27 2013, Coimbra, Portugal.
- [135] O.P. Modi, H. Saxena, B.K. Prasad, A.H. Yegneswaran, M.L. Vaidya. *Corrosion behaviour of squeeze-cast aluminium alloy-silicon carbide composites*, Journal of Materials Science 27 (1992), 3897–3902.
- [136] L. Liu, Y. De-Zhuang, H. Shi-Yu, W. Wan-Liang. *Dry sliding wear of Ti6Al4V in air and vacuum*. Transactions of Nonferrous Metals Society, 13, 5 (2003), 1003-6326.
- [137] **Doni Zinaida**, Buciumeanu Mihaela, Palaghian Liviu, *Wear behavior of Ti6Al4V alloy under dry reciprocating*. The 22nd DAAAM International Symposium, Volume 22, No.1, p.1345-1346. 23-26 November 2011, Vienna, Austria
- [138] F. Borgiolit, E. Galvanetto, F. Iozzelli, G. Pradelli. *Improvement of wear resistance of Ti–6Al–4V alloy by means of thermal oxidation*. Materials Letters 59 (2005), 2159-2162.
- [139] H. Garbacz, M. G. Dahlke, K. J. Kurzydowski. *The tribological properties of nano-titanium obtained by hydrostatic extrusion*. Wear 263, (2007), 572–578.
- [141] **Zinaida Doni**, Mihaela Buciumeanu, Liviu Palaghian, "Tribochemical behaviour of steel and ceramic balls sliding against Al7175 alloy" The Annals of “Dunărea De Jos” University of Galați Fascicle Viii, 2012 (Xviii), Issn 1221-4590, Issue 1 Tribology, pp. 46-50 (Indexată CSA)
- [143] **Z. Doni**, M. Buciumeanu, Liviu Palaghian. *Topographic and electrochemical Ti6Al4V alloy surface characterization in dry and wet reciprocating sliding*. Tribology in Industry 35 (2013), 217-224.
- [144] **Z. Doni**, M. Buciumeanu, L. Palaghian. *Surface Integrity of Ti6Al4V Alloy under Dry Sliding Conditions*. Applied Mechanics and Materials, 371 (2013), 126-130 (SJR= 0.12).
- [148] S. Barril., N. Debaud, S. Mischler, A. Landolt. *A tribo-electrochemical apparatus for in vitro investigation of fretting-corrosion of metallic implant materials*. Wear 252 (2002), 744–754.

- [149] S. Radice, S. Mischler. *Effect of electrochemical and mechanical parameters on the lubrication behaviour of Al₂O₃ nanoparticles in aqueous suspensions*, Wear 261, (2006), 1032–1041.
- [150] Y. N. Kok, R. A Kid, P.E. Hovsepian. *Tribocorrosion testing of stainless steel (SS) and PVD coated SS using a modified scanning reference electrode technique*. Wear 259 (2005), 1472–1481.
- [151] **Z. Doni**, M. Buciumeanu, Liviu Palaghian *Tribochemical characterization of ti6al4v alloy under reciprocating sliding conditions*. Tribological Journal BULTRIB (2012), 112-119.
- [152] Kuiry, Suresh. *Evaluation of Wear-Corrosion Synergy Through Tribocorrosion Studies*. USA, 2012.
- [153] Y. Yan, A. Neville, D. Dowson, S. Williams. *Tribocorrosion in implants-assessing high carbon and low carbon Co–Cr–Mo alloys by in situ electrochemical measurements*. Tribology International 39 (2006), 1509–1517.
- [154] Y. Huang, X. Jiang, S. Li. *Pure mechanical wear loss measurement in corrosive wear*. Bulletin of Material Science 23 (2000), 539–542.
- [155] J.-P. Celis, P. Ponthiaux, F. Wenger. *Tribo-corrosion of materials: Interplay between chemical, electrochemical, and mechanical reactivity of surfaces*. Wear 261 (2006), 939–946.
- [156] N. Diomidis, J.-P. Celis, P. Ponthiaux, F. Wenger. *A methodology for the assessment of the tribocorrosion of passivating metallic materials*. Lubrication Science (2009), 53-67.
- [157] F. Archard, *Contact and Rubbing of Flat Surfaces*. Journal of Applied Physics, 24 (1953), 981-988.
- [158] **Z. Doni**, M. Buciumeanu, L. Palaghian. *A Simplified Method for Wear Loss Prediction in Corrosive Environment*. Applied Mechanics and Materials, 436 (2013), 121-126. (SJR=0.12)