

# BIOMATERIALE

## 1. SCURT ISTORIC

Nefiind scrisă o istorie completă a biomaterialelor, se poate urmări dezvoltarea multimilenară a lor prin intermediul progreselor realizate în arta și știință.

Realizările în domeniul biomaterialelor au la bază trei domenii științifice: **chimia, biologia și fizica**, apoi **aplicațiile tehnice** sau ”punerea în operă“ culminând cu **realizările clinice**.

Din totdeauna oamenii au fost preocupați de restaurarea unor părți ale corpului, deteriorate sau pierdute datorită unor accidente sau boli. Printre primele griji ale oamenilor a fost restaurarea danturii care, de regulă, se deteriora prima datorită modului de viață și de hrană. Astfel, cele mai vechi exemple de proteze dentare se pare că au fost lucrărilor din aur ale fenicienilor, etruscilor și, mai târziu, ale grecilor și romanilor.

Aurul este considerat unul din cele mai vechi materiale utilizate, fiind folosit în scopuri stomatologice de cel puțin 2500 ani . De asemenea, babilonienii, asirienii și egiptenii (4500 – 4000 îen) prelucrau și utilizau aurul, argintul, cuprul și plumbul. Fenicienii (2700 îen), unul din cel mai mare popor comercial al lumii antice, erau considerați cei mai pricepuți metalurgiști ai antichității au răspândit în bazinul mediteranian cultura prelucrării metalelor precum cea a cositorului (epoca bronzului, 1000 – 3000 îen) sau a fierului (~990 îen). Dinții folosiți de antici erau umani sau ciopliți din dinți de animal, precum cei din fildeș. Hippocrates (născut în 460 îen) utiliza firele din aur și în în imobilizarea fracturilor osoase. Tot Hippocrates a fost inventatorul unui clește de extracție dentară precum și a altor instrumente stomatologice. Se pare, totuși, că în perioada antică materialele utilizate în restaurarea dentară erau simple și în număr redus, iar lucrările erau grosolane.

Realizările în domeniul biomaterialelor în perioada de la începutul erei noastre și până în jurul anului 1500, datorită misticismului și fanatismului religios, sunt total dezamăgitoare. Totuși în anul 659 e.n. s-a turnat primul aliaj dentar utilizat de om în medicina chineză: amalgamul cu compoziția 100 părți Hg, 45 părți Ag și 900 părți Sn. Sfârșitul Evului mediu, marcat de inventarea tiparului (1436) și de descoperirea Americii (1492) constituie practic trezirea popoarelor. S-au înființat numeroase universități cu facultăți tehnice și medicale la

Bologna, Oxford, Paris sau Montpellier. Deși erau cunoscute încă din antichitate utilizarea foliilor de aur pentru obturarea cavităților a reprezentat un salt semnificativ în tehnica de restaurare. O serie de scrieri ale lui Plinius (23 -79), Theophilus (sec.XI) și Cellini (1558) descriu activități desfășurate de pictori, bijutieri, sculptori, metalurghi etc. Niciunul dintre ei nu-și arogă originalitatea practicilor lor, ceea ce demonstrează existența acestor metode. Preotul Theophilus în “Eseu asupra artelor” descrie turnarea unei cupe de argint prin metoda “cerii pierdute” sau metoda eliminării modelului de ceară. Această metodă s-a aplicat în stomatologie după multe secole. De asemenea, și Plinius și Theophilus și Cellini au descris lipirea aurului prin utilizarea acetatului de cupru, salpetrului (azotat de potasiu) și boraxului.

La sfârșitul secolului al XVI-lea, în Italia, Franța și Germania, dinții din os și fildeș se fixau de cei vecini prin sârme de aur și argint. În 1728 Pierre Fouchard menționează plumbul, cositorul și aurul ca materiale de obturație, iar utilizarea acelor dentare era o practică de rutină. Anul 1789 este anul introducerii porțelanului în uzul dentar, un eveniment deosebit pentru practica utilizării biomaterialelor în stomatologie. Începând cu secolul XVII (1746) încep să apară primele cărți despre stomatologia mecanică și deci și noi biomateriale restaurative. Studiul biomaterialelor a realizat un salt semnificativ după 1900.

Folosirea biomaterialelor nu a fost utilă până la descoperirea tehnicii chirurgicale aseptice, descoperită și studiată de Lister în anii 1860. Intervențiile chirurgicale precedente, fie că biomaterialele erau sau nu folosite, în general eșuau, din cauza infecțiilor ce apăreau. Problemele cauzate de infecții tind să se agraveze în prezența biomaterialelor, deoarece implantul poate fi incompatibil cu celulele care conferă imunitate corpului. În general, implanturile care s-au bucurat de succes, atât cele timpurii, cât și o mare parte a implanturilor moderne, au fost acelea realizate la nivelul sistemului osos. Plăcile osoase au început să fie înlocuite de pe la începutul secolului XX, pentru vindecarea *fracturilor*. La început, primele plăci se rupeau, din cauza modelului mecanic rudimentar : erau prea subțiri, iar centrul de greutate era situat pe colțuri. Totodată, s-a descoperit că materiale precum vanadiul, materiale alese tocmai pentru proprietățile lor mecanice, sufereau procesul de coroziune în interiorul corpului. Modele și materiale mult mai bune au fost ulterior descoperite. Odată cu descoperirea metalelor inoxidabile, și a aliajelor de cobalt și crom în anii 1930, procesul de fixare și de vindecare a fracturilor a cunoscut mult mai mult succes, iar prima intervenție de înlocuire a articulațiilor a reușit. Cât despre polimeri, s-a descoperit că piloții de avioane de război din timpul celui de-al II-lea Război Mondial care erau răniți cu fragmente din acoperișul din plastic al aparatului de zbor (*polimetil metacrilat – PMMA*), nu sufereau de reacții adverse cronice din cauza prezenței acelor fragmentate în corp. De atunci, PMMA a

început să fie foarte des folosit în operațiile de înlocuire a corneei sau chiar în înlocuirea unor porțiuni de os cranian afectate. Ulterior, noi descoperiri s-au făcut în ceea ce privește folosirea biomaterialelor, cum ar fi de exemplu înlocuirea vaselor de sânge, tehnică descoperită în anii 1950 ; înlocuirea valvei cardiace și a articulațiilor în anii 1960. În ultimii ani, multe alte inovații în acest domeniu au fost făcute.

Astăzi, există centre specializate de studiere a biomaterialelor, afiliate sau nu, pe lângă universități de prestigiu, colective interdisciplinare de chimiști, biologi, fizicieni, informaticieni sau ingineri metalurgi. Cercetările sunt focalizate pe materiale metalice, ceramice, polimerice sau de tip compozit.

## 2. INTRODUCERE IN BIOMATERIALE

S-a descoperit, că în tratarea bolilor și rănilor, pot fi utile o multitudine de materii nevi. Exemple comune ar fi suturile și lipirea dinților. Prin **biomaterial** se înțelege un material sintetic folosit pentru a înlocui o parte a unui sistem viu sau pentru a funcționa în strânsă legătură cu un țesut viu. După Catedra de Biomateriale a Universității Clemson, în mod formal, biomaterialul este “o substanță inertă din punct de vedere sistematic și farmacologic, creată pentru a fi implantată în sau pentru a conviețui alături de sisteme vii.” Dimpotrivă, prin *material biologic* se înțelege un material cum ar fi structura osoasă sau smalțul dinților, produs de un sistem biologic. Materiale artificiale care pur și simplu intră în contact cu pielea, cum ar fi aparatele auditive sau protezele pentru brațe, nu sunt biomateriale de vreme ce pielea joacă rol de barieră față de mediul extern. Biomaterialele sunt folosite, așa cum indică și Tabelul 1-1, pentru a înlocui o parte a corpului care și-a pierdut funcțiile din cauza unei boli, ca sprijin în procesul vindecării, pentru a ameliora funcții și pentru a corecta anomalii. Importanța biomaterialelor a crescut și datorită inovațiilor aduse în multe ramuri ale medicinei. De exemplu, o dată cu descoperirea antibioticelor, bolile infecțioase nu mai reprezintă o așa mare amenințare cum fuseseră în trecut, așa încât bolile degenerative capătă o mai mare importanță. Ba mai mult, inovațiile în tehnicile de chirurgie au făcut posibilă folosirea materialelor în domenii în care până atunci nici nu fusese posibilă utilizarea lor.

**Scopul acestui curs este familiarizarea cu tehnicile de folosire a materialelor în medicină și cu bazele aplicării acestor tehnici. Cursul de biomateriale poate fi o bază, nivel începători dar și avansați, pentru studenții la bioinginerie medicală dar și la masterate pentru fizicieni, chimiști, ingineri sau artiști.**

Acțiunea și performanța materialelor în corpul uman poate fi studiată din mai multe perspective. În primul rând, putem caracteriza biomaterialele din *punct de vedere al zonei cu probleme ce trebuie vindecată*, ca în Tabelul 2-1.

Tabelul 2-1. Folosirea biomaterialelor

Zonele afectate	Exemple
Înlocuirea unui părți bolnave sau afectate	-articulația artificială a șoldului, aparat pentru dializă renală
Îmbunătățirea funcțiilor	-suturi, proteze și șuruburi osoase dentare
Tratarea unor anomalii	-proteză Harrington pentru coloana vertebrală
Corectarea problemelor cosmetice	-mamoplastie, corectarea bărbiei
Ajutor în diagnosticare	-probe și catetere
Ajutor în tratament	-catetere, tuburi de dren

În al doilea rând, *putem lua în considerare corpul doar la nivelul țesuturilor, organelor* (Tabelul 2-2) sau *întregului sistem* (Tabelul 2-3). În al treilea rând, putem pune accent pe clasificarea materialelor în metale, polimeri, ceramice și compușii lor, după cum se prezintă în Tabelul 2-4. În acest caz, funcția principală a unor materiale precum biomaterialele vizează felul cum interacționează materialul și corpul, mai exact, influența pe care o exercită mediul din corp asupra materialului și efectul materialului asupra corpului.

Tabelul 2-2. Biomateriale în organe

Organ	Exemple
Inimă	-pacemaker cardiac, valvă cardiacă artificială
Pămâni	-oxigenator
Ochi	-lentile de contact, transplant de cristalin
Ureche	-aparate auditive, refacerea cosmetica a urechii externe
Oase	-proteze osoase
Rinichi	-aparatură pentru dializa renală
Vezica urinară	-cateter

Este evident faptul că cele mai curente aplicații ale biomaterialelor vizează chiar și acele organe și sisteme care nu sunt neapărat structurale prin însăși natura lor sau funcții chimice sau fizice. Funcțiile chimice complexe precum cele ale ficatului și funcțiile fizice sau electromagnetice ca ale creierului și organelor de simț nu pot fi îndeplinite de biomateriale. [Pentru completări, a fost introdus în curs și un capitol despre transplantul de organe și țesuturi.]

Tabelul 2-3. Biomaterialele în sistemele din corp

Sistem	Exemple
Sistemul osos	Proteză osoasă, înlocuirea totală a articulațiilor
Sistemul muscular	Suturi
Sistemul digestiv	Suturi
Sistemul circulator	Valvă cardiacă artificială, vase sangvine artificiale
Sistemul respirator	Aparat pentru respirație artificială
Sistemul tegumentar	Suturi, pansament osos, piele artificială
Sistemul urinar	Catetere, aparat pentru dializă renală
Sistemul nervos	Drenaj hidrocefalic, pacemaker cardiac
Sistemul endocrin	Grupări de celule pancreatice încapsulate
Sistemul reproductiv	Mamoplastie și alte ameliorări cosmetice

## 2.1. Clasificarea biomaterialelor

Calitatea unui material utilizat la construcția unui implant trebuie să respecte următoarele două criterii: *criteriul biochimic* și *criteriul biomecanic*. Conform criteriului biochimic, aplicabilitatea unui material este determinată de *biocompatibilitatea* sa, iar din punct de vedere biomecanic de *rezistența la oboseală*, cel mai important parametru dar nu singurul.

O clasificare uzuală a biomaterialelor, /V.Bulancea, St.Lacatusu, I.Alexandru (2006)/, este realizată pe criterii structurale, în patru clase mari de biomateriale, Tabelul 2-4, **metalice, ceramice, polimerice și compozite**.

Cele mai uzuale și cunoscute sunt *biomaterialele metalice*. Majoritatea materialelor metalice, Fe, Cr, Co, Ni, Ti, Ta, Mo și W, utilizate pentru majoritatea implantelor, sunt tolerate de țesuturile vii în cantități foarte mici, deși unele elemente metalice sunt esențiale pentru funcțiile celulare. Se menționează o categorie specială de aliaje cu « *memoria formei* », după deformare plastică ele revin, prin încălzire, la forma inițială. [Aplicații medicale: pentru aneurisme intracraniene, filtre pentru vena cavă, implanturi ortopedice etc.].

*Biomaterialele ceramice* sunt compuși policristalini, de obicei anorganici: oxizi metalici (alumina), carburi, hidride refractare, sulfide, selenide. [Principalele biomateriale ceramice sunt utilizate, în special, în *stomatologie*: coroane dentare, pentru aspectul estetic deosebit, rezistenței mari la compresiune și lipsei de reacție cu lichidele corpului uman].

*Biomaterialele compozite* se formează din două sau mai multe faze distincte cu proprietăți diferite de materialul omogen. Materialul de adaos dintr-un compozit poate avea formă de *particule, fibre sau benzi*. Materialele compozite fibroase sau sub formă de benzi laminate sunt *compozite anizotrope*, iar cele cu incluziuni sub formă de particule distribuite uniform în matrice sunt *compozite izotrope*. Compozitele anizotrope au rezistență mai mare

decât cele izotrope. Compozitele anizotrope pot fi folosite doar dacă se cunoaște direcția de aplicare a tensiunii. De asemenea, este necesar ca fiecare constituent al compozitului să fie biocompatibil ceea ce înseamnă ca interfața dintre constituenți să nu fie degradată de mediul corpului. [Aplicații medicale: compozite dentare pentru plombe, metilmetacrilatul ranforsat cu fibre de carbon sau cu particule osoase, zirconia, ciment osos].

*Biomateriale polimerice* sunt materiale realizate prin legarea unor molecule mai mici (meri) prin legături covalente primare într-un lanț principal. . [Aplicații medicale: implantate pentru înlocuirea sau refacerea țesuturilor moi umane – suturi, vase de sânge, piele artificială].

Tabelul 2-4 \_Materiale folosite în corpul uman

Materiale	Avantaje	Dezavantaje	Exemple
<b>POLIMERI</b>			
Nylon	Elastic	Nu e rezistent	Suturi, vase sangvine, articulațiile șoldului, ureche, nas, alte țesuturi moi
Silicon	Ușor de fabricat	Se deformează în timp	
Teflon	-	Se poate degrada	
Dacron	-	-	
<b>METALE</b>			
Titan	Dur, greu	Poate intra în coroziune	Înlocuirea articulațiilor, plăcilor și șuruburilor osoase, implanturi de rădăcină dentară
Oțeluri inoxidabile	Elastice	Dens	
Aliaje Co-Cr			
Aur			
<b>CERAMICE</b>			
Oxid de aluminiu	Foarte biocompatibil	Fragil, sfărâmișos	Alveole dentare ; articulația șoldului
Carbon	Inert	Greu de obținut	
Hidroxiapatită	Rezistent la compresie	Nu este elastic	
Zirconia			
Sticlele ceramice			
<b>COMPOSITE</b>			
Carbon-Carbon	Rezistent, maleabil	Greu de obținut	Implanturi de articulații ; valvule cardiace

O clasificare completă este propusă de Muster (1999) care introduce un nou criteriu privind originea biomaterialelor.

După acest criteriu clasificarea biomaterialelor poate fi:

### 1. Biomateriale care nu sunt de origine vie:

#### 1.1. Biomateriale metalice

- Metale pure
  - prețioase (Au, Ag, Pt)
  - neprețioase (Ti, Ta, W, Nb)
- Aliaje metalice
  - oțeluri inoxidabile austenitice
  - de titan (TiAl<sub>6</sub>V<sub>4</sub>, TiAl<sub>5</sub>Fe<sub>2,5</sub>)
  - tip cobalt – crom (cu sau fără W, Mo, Ni)

- Compuși intermetalici - amalgame dentare
  - compuși sau aliaje cu memoria formei

#### 1.2. Biomateriale ceramice

- Bioinerte
  - pe bază de oxizi ( $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ )
  - pe bază de carburi și nitruri (Si, Ti)
- Bioactive
  - pe bază de fosfat de calciu (hidroxiapatită – HA, fosfat tricalcic – TCP)
  - pe bază de alte săruri ale calciului (carbonați, sulfati, aluminați)

#### 1.3. Biomateriale pe bază de polimeri de sinteză

- Elastomeri: siliconi, poliuretani;
- Materiale plastice
  - termodurificabile (rășini epoxi, triazine etc.)
  - termoplastice (PMMA, PHEMA, PVA, polietilena, PTFE, polisulfon, PEEK etc.)
  - bioresorbabile: acid poliglicolic – PGA, acid polilactic – PLA)

#### 1.4. Biomateriale composite de sinteză

- De tip organo – organice
- De tip mineralo – minerale
- De tip organo – minerale

## 2. Biomateriale de origine biologică

### 3. Biomateriale composite mixte

[ Totuși din gama de biomateriale descrise puține sunt cele utilizate, și aceasta datorită biocompatibilității reduse a unei părți din ele. Ca tehnică de vârf, se fac cercetări privind elaborarea unor biomateriale spongioase dar în același timp și cu rezistență mecanică mare. Din această categorie pot face parte spumele poliuretanică sau aliajele metalice tip spumă în care pot fi cultivate celule vii pentru realizarea unor țesuturi vii deci cu biocompatibilitate foarte ridicată].

Pentru selecția biomaterialelor, în scopul realizării unui implant, este necesară luarea în considerație a unei multitudini de factori ca: economic, mecanic, electric, mediu (chimic), siguranță (biologic), termic, suprafață, estetic, performanță și cercetare, /Bunea/.

## 2.2. Proprietățile biomaterialelor

Reușita acțiunii unui biomaterial în corp depinde de anumiți factori cum ar fi proprietățile materiale, design și *biocompatibilitatea* materialului folosit, precum și alți factori care nu se află sub controlul direct al inginerului, incluzând în această categorie și tehnica folosită de chirurg, starea de sănătate a pacientului, precum și preocupările pacientului. Dacă desemnăm o valoare numerică  $f$  *probabilității de eșec* (nereușită) al unui implant, atunci *coeficientul de fiabilitate* (reabilitate)( $r$ ) poate fi exprimat astfel :

$$r = 1 - f \quad 1.1$$

Dacă, așa cum se întâmplă de cele mai multe ori, se întâmplă să existe mai multe modalități de eșec, fiabilitatea totală  $r_t$  este dat de produsul fiabilităților  $r_i = (1 - f_i)$ , etc.:

$$r_t = r_1 r_2 \dots r_n \quad 1.2$$

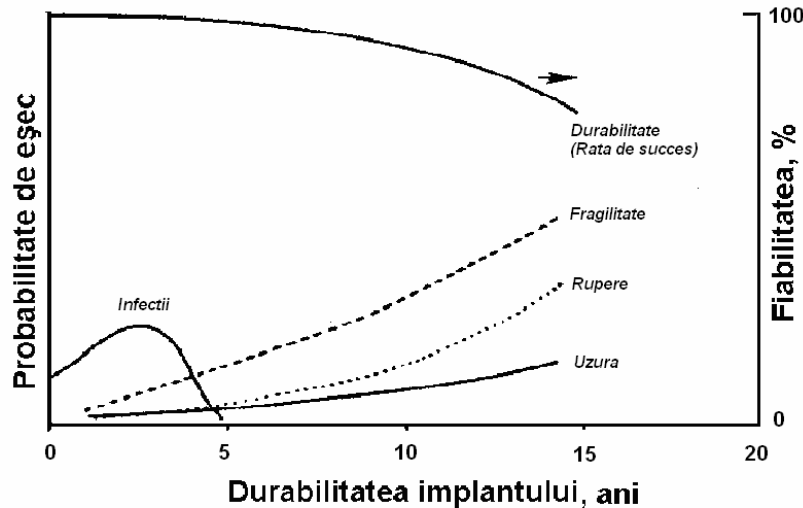
Astfel, la un implant făcut în cazul unei fracturi, chiar dacă una dintre modalitățile de eșec este ținută sub control astfel încât fiabilitatea corespunzătoare să rămână unitară, pot apărea alte posibilități de eșec, cum ar fi o infecție, limitând utilitatea implantului reprezentată de fiabilitatea totală implantului.

Alte modalități de eșec care se poate întâmpla în cazul folosirii unui biomaterial sunt cazul afectării implantului de către sistemul imunitar al corpului, acțiunea nedorită a implantului asupra corpului — ex. toxicitate, pot induce la inflamații sau chiar la cancer. Prin urmare, dintre condițiile importante necesare pentru o bună funcționare a implantului sunt, printre altele, bio-compatibilitatea, bio-funcționalitatea și bio-degradabilitatea. *Biocompatibilitatea* presupune acceptarea unui implant artificial de către țesuturile din jur și implicit de către corp în general. *Biofuncționalitatea* este capacitatea implantului de a-și realiza funcția pentru care este introdus în corp un timp cât mai mare. *Biodegradabilitatea* este o proprietate a implantului de a se degrada în aceeași durată de timp cu țesuturile vii înconjurătoare sau de a se degrada după realizarea rolului pentru care a fost introdus. Materialele biocompatibile nu produc iritații structurilor înconjurătoare, nu provoacă inflamații, nu dau naștere unor reacții alergice, și nu cauzează cancer. Alte caracteristici care ar putea fi importante în acțiunea și structura unui implant pe bază de biomateriale sunt **proprietăți mecanice** adecvate, cum ar fi *rezistența*, *duritatea* și *durata la oboseală* ; **proprietăți optice** adecvate în cazul în care materialul urmează să fie folosit în ochi, piele sau dinți ; **densitate adecvată** ; **gradul de prelucrare** ; și **designul tehnic** adecvat.

Cu cât trece mai mult timp de la realizarea implantului, cu atât și importanța și gravitatea acestor cazuri de eșec diferă din ce în ce mai mult. Să luăm ca exemplu cazul înlocuirii tuturor articulațiilor în care infecția poate să apară cel mai probabil imediat după intervenția chirurgicală, pe când gravitatea slăbirii legăturilor articulare și a fracturilor devine



din ce în ce mai mare o dată cu trecerea timpului, așa cum ne arată și **Figura 1-1**. Modalitățile de eșec depind de asemenea și de tipul implantului și de locația și funcția acestuia în corp. De exemplu, e mult mai probabil ca un vas artificial de sânge să cauzeze probleme prin formarea unui cheag sau prin ruperea pereților acestuia..



**Figura 2.1.** Diagramă schematică reprezentând rolul diferitelor posibilități de eșec, având în vedere faptul ca acestea depind de timp în ceea ce privește introducerea protezei pentru articulații. Nu sunt prezentate posibilități de eșec de mică probabilitate, cum ar fi erorile chirurgicale sau reacțiile alergice la metale.

### Exemplul 2-1

Fie probabilitatea de eșec a unui implant la genunchi în primul an de 5% caz de infecție, 3% de uzură, 2% de slăbirea articulațiilor (fragilitate), 1% apariția unor complicații chirurgicale și 4% fractură. Calculați fiabilitatea implantului în primul an. Presupunând că alte 10% din pacienți se plâng de dureri excesive, calculați din nou fiabilitatea.

Răspuns :

$$r = (1-0.05)(1-0.03)(1-0.02)(1-0.01) = \underline{0.89}$$

adică una din zece intervenții nu se va bucura de succes.

Dacă la aceasta se mai adaugă 10% cazuri în care apar dureri, atunci

$$r = 0.89(1-0.10) = \underline{0.80}$$

Se poate observa că procentajele de eșec sunt în mare parte independente. De fapt, durerile pot surveni datorită slăbirii legăturilor în interiorul implantului ce pot avea cauze necunoscute.

**Probleme :**

**2-2.** Determinați șansele de eșec în cazul unei artroplastii de șold la un an și la doi ani, având în vedere următoarele date.  $t$  reprezintă numărul de ani.

Infecție :  $f_i = 0.05 \exp(-t)$

Slăbirea articulațiilor :  $f_{lo} = 0.01 \exp(+0.2t)$

Fractură :  $f_{fr} = 0.01 \exp(+0.12t)$

Uzură:  $f_w = 0.01 \exp(+0.1t)$

Eroare chirurgicală :  $f_{su} = 0.001$

2-3. Cum ar deveni procentajele de la 1-1 dacă în efectuarea implantului de șold s-ar folosi un material cum ar fi vanadiul ?

2-4. Discutați fiabilitatea și consecințele înlocuirii întregului braț/ înlocuirii întregii danturi .

## SIMBOLURI / DEFINIȚII

### Litere latine :

$f$  = probabilitate de eșec

$r$  = fiabilitatea probabilității de realizare a implantului :  $r = 1 - f$

### Terminologie :

*biocompatibilitate* = acceptarea unui implant artificial de către țesuturile înconjurătoare și de corpul uman în totalitate;

*material biologic* = substanța produsă de un sistem biologic;

*biomaterial* = materie sintetică folosită la înlocuirea unei părți a unui sistem viu sau pentru a funcționa în contact strâns cu țesutul viu ;

## 2. STRUCTURA SOLIDELOR

Proprietățile unei substanțe sunt determinate de **structura** acesteia și de **compoziția chimică**. De vreme ce comportamentul chimic depinde esențialmente de structura dispoziției interne a atomilor, toate proprietățile substanței pot fi atribuite structurii. Există numeroase niveluri de structură. Aceste niveluri pot fi caracterizate în mod arbitrar ca fiind : *moleculare* sau *atomice* (0.1...1nm), de ordinul nanometrilor, *ultrastructurale* sau *substructurale* (1nm ...1μm), *microstructurale* (1μm ...1mm) și *macrostructurale* (>1mm). În cazul elementelor pure, aliajelor, ceramicelor și polimerilor, majoritatea caracteristicilor structurale sunt la nivel atomic/molecular. Substanțele policristaline, precum metalele maleabile, sunt alcătuite din grăunți/granule, care pot fi chiar de dimensiuni mari ; cu toate acestea, legăturile dintre granule sunt de natură atomică.

### 3.1 Legăturile atomice

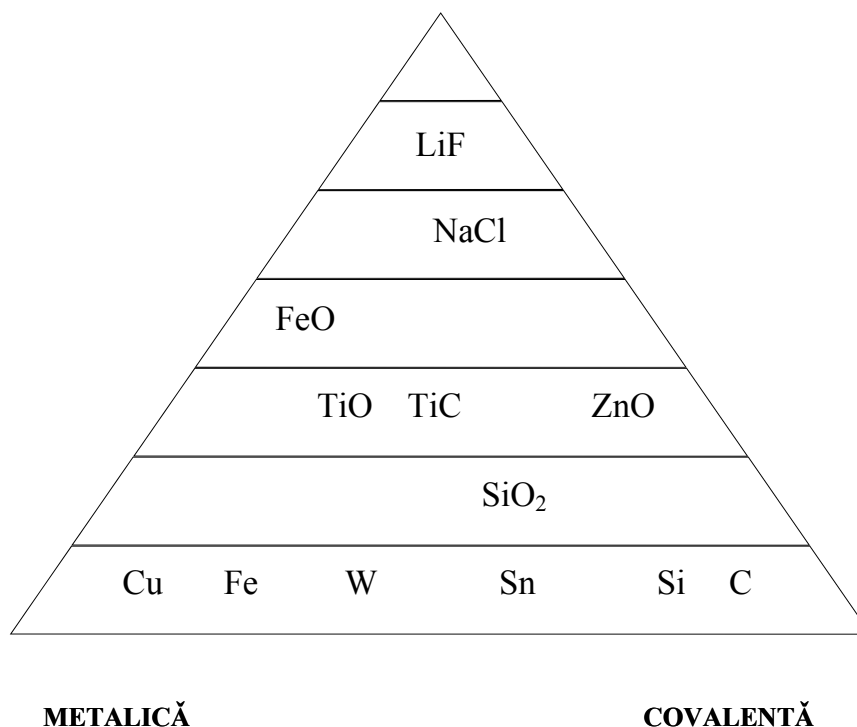
Toate substanțele solide sunt formate din atomi legați între ei datorită interacțiunii celor mai îndepărtați electroni (*de valență*). Forțele de legătură dintre atomi sunt de natură electrică. Forțele de legătură sau de interacțiune pot fi *primare* (*puternice sau principale* caracterizate prin energii mari de legătură între atomi de la 1 la 10 eV/at: **Legătura ionică** sau *heteropolară*, **Legătura covalentă** sau *homopolară*, **Legătura metalică**) și *secundare* (*slabe* caracterizate prin energii mici de legătură între atomi de la 0,01 la 0,1 eV/at: **legătura de hidrogen și legătura Van der Waals**).

Cu toate că legăturile au fost clasificate astfel, în realitate substanțele pot prezenta combinații ale caracteristicilor acestor legături. De exemplu, atomii de silicon împart electronii covalenți, dar o parte dintre acești electroni pot fi eliberați și permit o conductivitate limitată (semiconductivitate). De aceea, siliconul prezintă atât caracteristici covalente, cât și metalice, așa cum se prezintă în Figura 3-1.

Tabelul 3-1. **Rezistența unor legături chimice văzută din punct de vedere a temperaturii de vaporizare**

Tipul legăturii	Substanța	Căldura specifică, kJ/mol
Van der Waals	N <sub>2</sub>	13
Hidrogen	fenol	31
	HF	47
Metalică	Na	180
	Fe	652
Ionică	NaCl	1068
	MgO	1880
Covalentă	diamant	1180
	SiO <sub>2</sub>	2810

## IONICĂ



**Figura 3-1.** Majoritatea substanțelor prezintă o combinație de diferite legături, făcând dificil procesul de generalizare a legăturilor.

### 3.2. Structurile cristaline

#### 3.2.1. Atomi de aceeași mărime

Dispunerea atomilor poate fi reprezentată grafic ca un aranjament de sfere grele, avându-se în vedere păstrarea caracteristicii principale a acestora, și anume distanțele echilibrate (lungimea legăturilor). Măsurarea acestor distanțe se face cu ajutorul razelor X, care prezintă lungimi de undă scurte, de ordinul unui angstrom ( $\text{\AA} = 10^{-10}\text{m}$ ), apropiindu-se de raza atomului.

Aranjarea atomilor în rețeaua cristalină a unui corp solid se face după reguli stricte caracteristice pentru fiecare metal sau aliaj. Rețeaua cristalină este formată prin repetarea în spațiu a unor paralelipede elementare aflate în contact și egale între ele, Figura 3-2.a. Aceste paralelipede poartă denumirea de *celule elementare*, care sunt definite de laturile și unghiurile paralelipedului elementar, Figura 3-2.b.

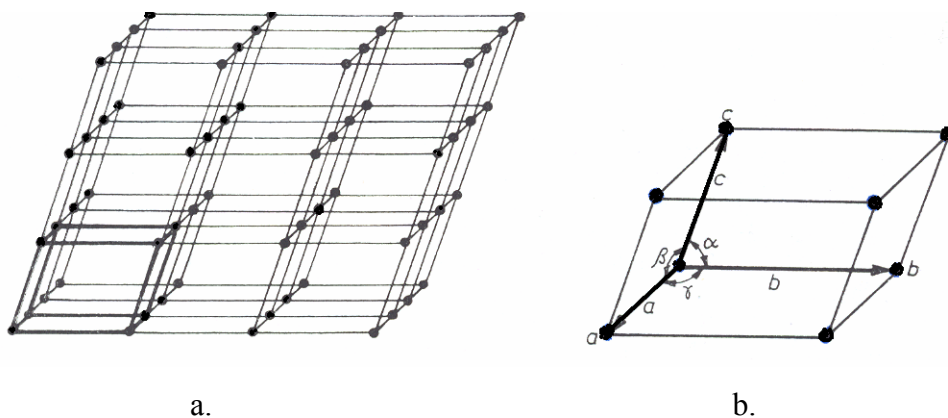


Figura 3-2. Rețeaua cristalină (a) și celula elementară (b).

Sistemul cristalin se definește prin parametrii celulei elementare. În funcție de valoarea parametrilor există șapte sisteme cristaline și 14 rețele cristaline numite și *rețele Bravais*, Tabelul 3-2.

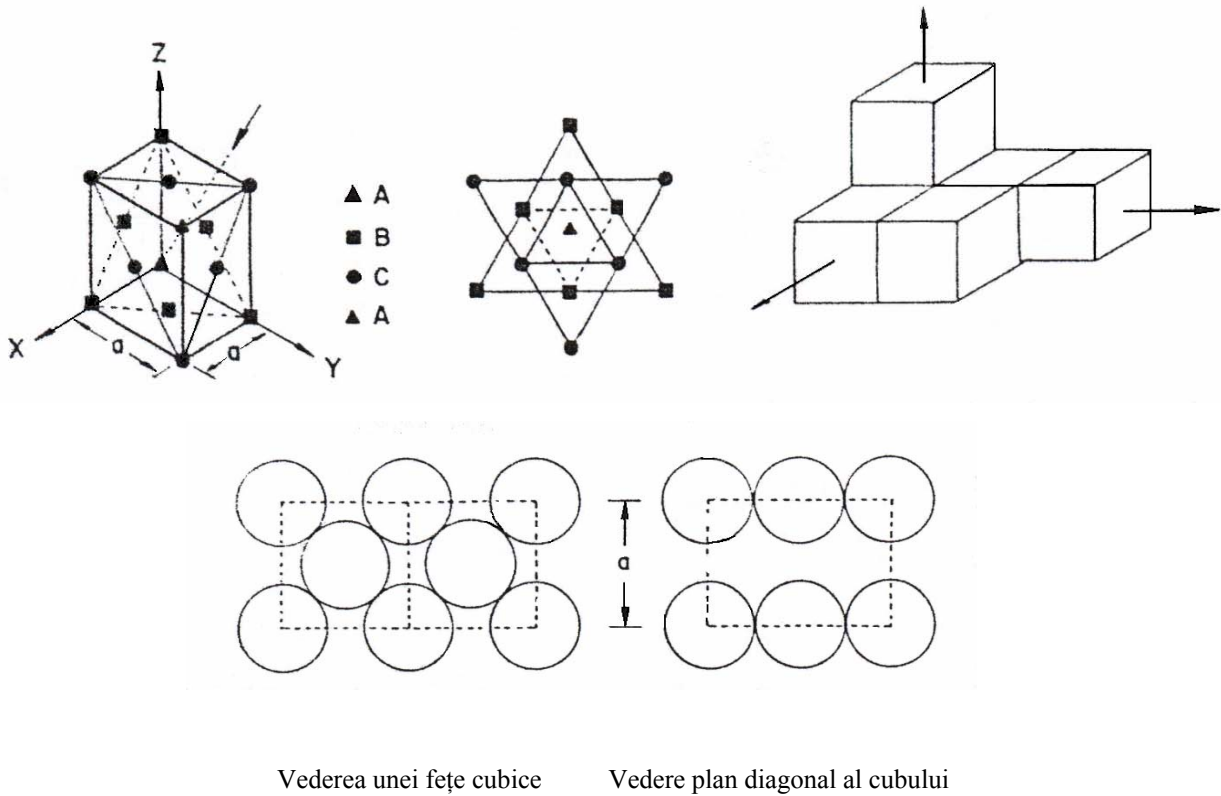
Marea majoritate a metalelor cristalizează în unul din sistemele (1) *cubic cu fețe centrate* (CFC), (2) *cubic centrat* (CC) sau cubic cu volum centrat (CVC) și (3) *hexagonal compact* (HC).

*Structura cubică* ale cărei elemente sunt concentrate pe o *latură* a cubului (cfc), Figura 3-3, se mai numește și *cu legături strânse* (de fapt ar trebui să se numească cu legăturile cele mai strânse) tridimensional.

Având în vedere că fiecare atom este în legătură cu 12 vecini (de unde și numărul de coordinație CN = 12), și nu cu 6 atomi ca în cadrul structurii simple, structura rezultată este strâns legată.

Tabelul 3.2. Sistemele și rețelele cristaline

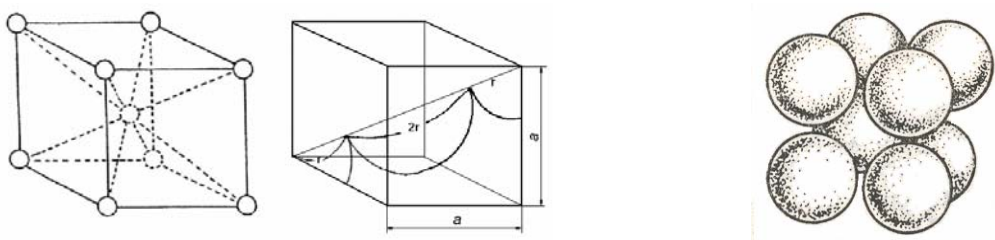
Sistem cristalin	Parametrii caracteristici	Rețeaua cristalină
Cubic	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma = 90^0$	Simplă; cu volum centrat; cu fețe centrate.
Tetragonal	$a = b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^0$	Simplă ; cu volum centrat.
Ortorombic (Rombic)	$a \neq b \neq c; \alpha = \beta = \gamma = 90^0$	Simplă; cu volum centrat; cu baze centrate; cu fețe centrate.
Romboedric (Trigonal)	$a = b = c; \alpha = \beta = \gamma \neq 90^0$	Simplă.
Hexagonal Monoclinic	$a = b \neq c; \alpha = \beta = 90^0, \gamma = 120^0$ $a \neq b \neq c; \alpha = \gamma = 90^0 \neq \beta$	Simplă. Simplă ; cu baze centrate.
Triclinic	$a \neq b \neq c; \alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^0$	Simplă.



**Figura 3-3.** Structura cubică cu fețe centrate.

Un alt tip de structură cubică este cea centrată pe întreg corpul cubului ( cvc ) în cadrul căreia un atom se află în centrul cubului, ca în Figura 3-4.

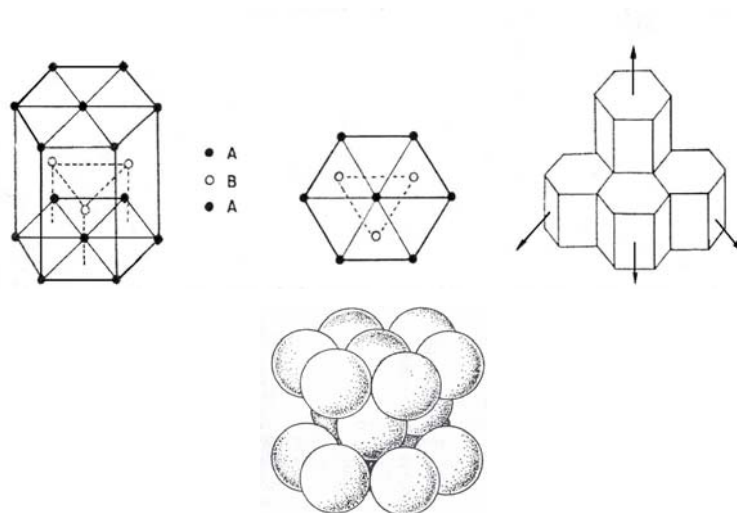
Această structură se caracterizează printr-o eficiență a sistemului de legături mult mai mică (68%) decât cea a structurii cfc.



**Figura 3-4.** Structură cubică cu volum centrat. Diagonala cubului  $4r = a/\sqrt{3}$ .

*Structura hexagonală* cu legături strânse ( hcp ) este formată din straturi repetitive din două în două sisteme de acest gen, adică atomii din al treilea strat se găsesc exact peste atomii din primul strat așa cum demonstrează Figura 3-5. Această structură ar putea fi reprezentată ca ABAB... în timp ce structura cfc se poate schematiza sub forma a trei straturi ABCABC....Atât cfc cât și hc au aceleași procentaj de eficiența (74%) din punct de vedere al

legăturilor ; ambele structuri conțin cele mai eficiente sisteme de legături atomice cu același număr de coordinație.



**Figura 3-5.** Structura hexagonală compactă, hc.

Există cazuri când unele metale cristalizează în sisteme diferite funcție de temperatură. Această temperatură poartă denumirea de *temperatură critică*, iar fenomenul poartă denumirea de *alotropie* și structurile, *structuri alotropice*.

Câteva exemple de structuri cristaline a unor substanțe reale sunt date în **Tabelul 3-3**.

**Tabelul 3-3. Exemple de structuri cristaline**

Substanța	Structura cristalină
Cr	cvc
Co - $\alpha$ - $\beta$	hc (sub 417°C) cfc (peste 417°C)
Fe Ferită ( $\alpha$ ) Austenită ( $\gamma$ ) Fier delta ( $\delta$ )	cvc (sub 912°C) cfc (912-1394°C) cvc (peste 1394°C)
Sn - $\alpha$ - $\beta$	Tip diamant (sub 18°C) Tetragonală centrată
Mo	cvc
Ni	cfc
Ti	hc (sub 900°C) cvc (peste 900°C)
Sare gemă (NaCl)	cfc
Alumina (Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> )	hc
Polietilena	ortorombic
Poliizopren	ortorombic

**Exemplul 3-1.**

Fierul (Fe) are o structură cvc la temperatura camerei cu raza atomică 1.24Å. Calculați-i densitatea (masa atomică a Fe = 55.85 g/mol).

Răspuns:

Din figura 3-4,  $a=4r / \sqrt{3}$  iar densitatea  $r$  este dată de

$$r = \frac{\text{masa / unitate celulară}}{\text{volum / unitate celulară}} = \frac{2 \text{ atomi / u.c.} \times 55,85 \text{ g / mol}}{(4 \times 1,24 / \sqrt{3} \times 10^{-24} \text{ cm})^3 / \text{u.c.} \times 6,02 \times 10^{23} \text{ atomi / mol}} = 7,87 \text{ g / cm}^3$$

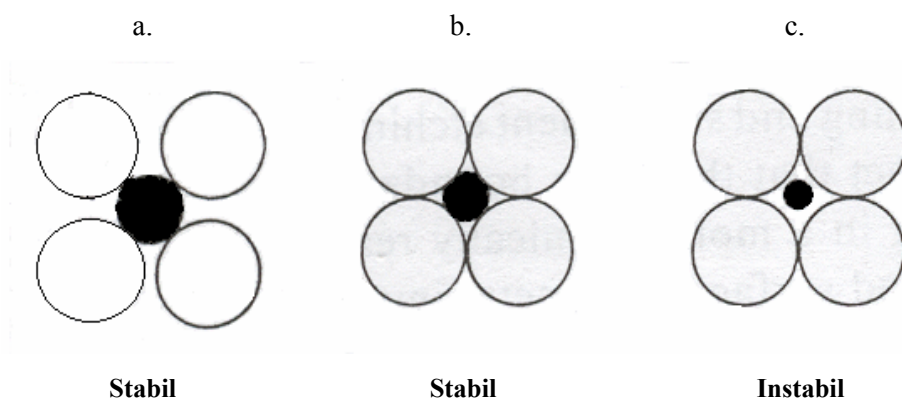
**SIMBOLURI/DEFINIȚII**

CN - număr de coordinație.

Numărul de coordinație - numărul de atomi la distanță egală și cea mai mică de un atom dat. În cazul sistemului cfc fiecare atom are 12 atomi vecini depărtați la distanța  $a\sqrt{2}/2$ .

**3.2 Atomi de mărimi diferite**

Pentru realizarea unui implant, se folosesc adesea substanțe pure. Majoritatea substanțelor folosite pentru un implant sunt formate din mai mult de două elemente. Atunci când doi sau mai mulți atomi de mărimi diferite sunt alăturați într-un solid, trebuie luați în considerare doi factori : (1) *tipul structurii* și (2) *numărul structurii ocupate*. Fie structura din Figura 3-6.a) și b) atomii interstițiali se ating de atomii mai mari și, cu toate acestea, sunt stabili, dar nu și în cazul c), unde aceștia nu mai sunt stabili. Atingând o anumită valoare critică, atomul interstițial va ocupa spațiul dintre 6 atomi ( doar 4 atomi se pot vedea în reprezentarea bidimensională), ceea ce va da naștere unor interacțiuni maxime între atomi și, deci, celei mai stabile structuri. De aceea, la o anumită valoare a razei primitivului și atomilor interstițiali, structura obținută va fi cea mai stabilă.



**Figura 3-6.** Aranjamente posibile ale atomilor interstițiali.



**Exemplul 3-2**

Calculați valoarea minimă a raportului razelor dacă  $CN = 6$ ,  $r$  – raza atomului interstițial,  $R$  – raza atomului structurii de bază.

Răspuns :

$$\cos 45^\circ = R / (R + r)$$

$$1/\sqrt{2} = R / (R+r)$$

$$\sqrt{2}R = R+r$$

$$r/R = \sqrt{2} - 1 = 0.414$$

**3.3. Imperfecțiuni în structurile cristaline**

Imperfecțiunile în solidele cu structură cristalină sunt numite uneori *defecte* și joacă un rol major în stabilirea proprietăților lor fizice.

Imperfecțiunile reprezintă abateri de la aranjamentul ordonat al atomilor în rețeaua cristalină. Ele pot fi clasificate după un criteriu geometric: *imperfecțiuni punctiforme* – vacanțe, atomi interstițiali, *imperfecțiuni liniare* - dislocații și *imperfecțiuni plane* (de suprafață sau bidimensionale) – limite de grăunte, limită de subgrăunte și defect de împachetare.

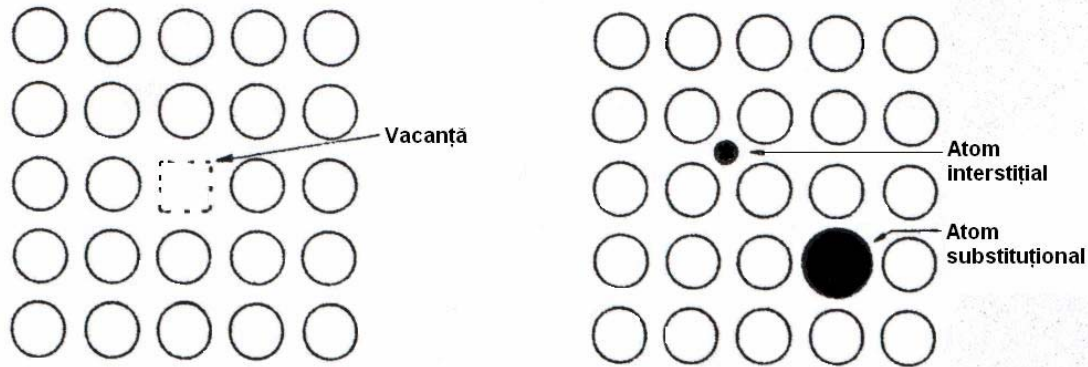
Volumul imperfecțiunilor de rețea în volumul materialului cristalin reprezintă o fracțiune foarte mică. De exemplu, chiar în materialele puternic deformate proporția imperfecțiunilor este mai mică de unu la mie. Totuși influența lor asupra proprietăților importante (ex. proprietățile de rezistență și plasticitate) este foarte ridicată.

Astfel, proprietățile metalelor și aliajelor pot fi:

- a. Proprietăți independente sau foarte puțin dependente de structură: mecanice (constante elastice, densitate), termice (temperatură de topire, căldură specifică, conductibilitate termică, dilatare), magnetice (caracteristici de diamagnetism și paramagnetism), electrice (caracteristici termoelectrice), optice (putere de reflexie) și nucleare.
- b. Proprietăți dependente de structură sau sensibile la structură dar și de istoricul lor: proprietăți mecanice de rezistență și plasticitate și unele proprietăți magnetice și electrice (caracteristici feromagnetice, rezistivitate electrică)

Imperfecțiuni *punctiforme* apar adesea în structură sub forma unor spații goale numite *vacanțe* (defect *Schottky*), unor *atomi substituționali* și *atomi interstițiali*, Figura 3-7. Uneori un atom deplasat în poziție interstițială și vacanța asociată pe care o creează formează un defect complex numit defect *Frenkel*. Atomii substituționali sau interstițiali sunt numiți uneori

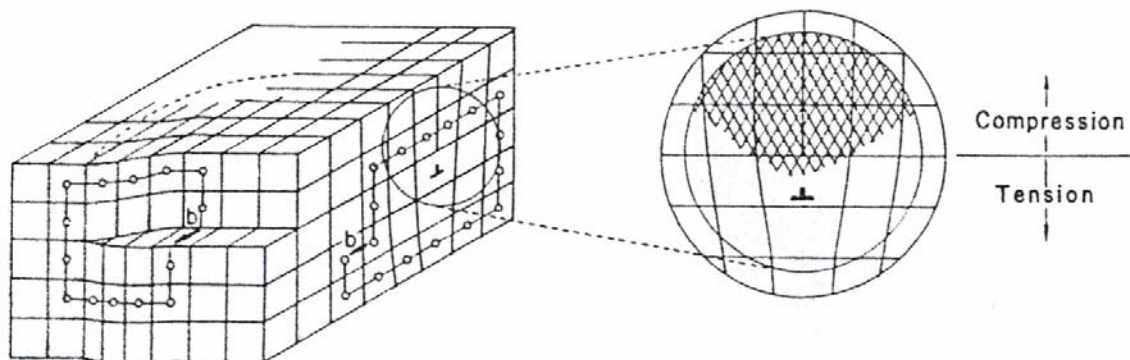
*elemente de aliere* dacă au fost introduse intenționat, sau *impurități* dacă nu au fost introduse intenționat.



**Figura 3-7.** Defecte punctiforme în cristale.

Imperfecțiuni *liniare* sunt create atunci când un plan de atomi este mutat sau dislocat din structura lui obișnuită, Figura 3-8. Defectele liniare sau dislocațiile vor slăbi foarte mult duritatea cristalului solid deoarece astfel îi trebuie mult mai puțină energie pentru a se mișca sau deforma o întreagă structură, plan cu plan și nu tot o dată. La fel și dacă prea multe dislocații sunt introduse într-o structură, atunci rezistența solidului scade considerabil.

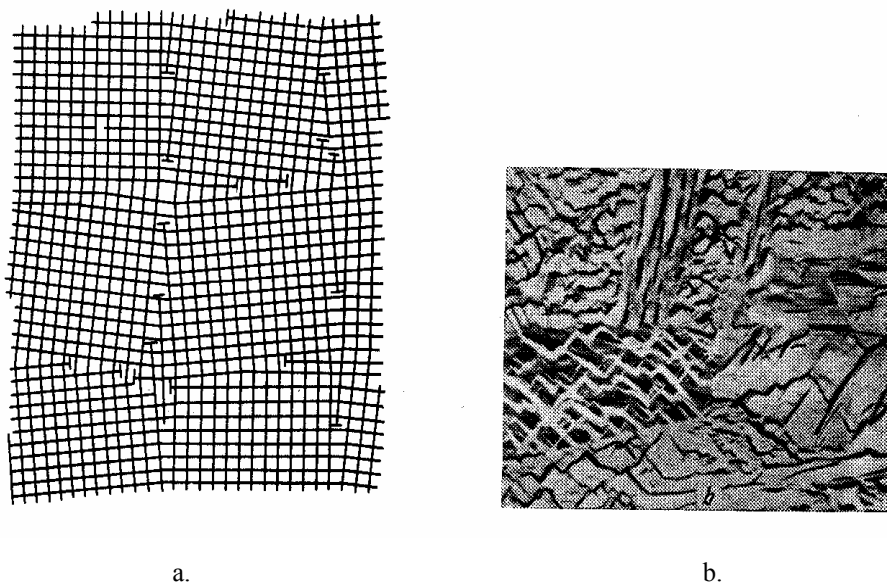
Explicația ar fi următoarea : dacă dislocațiile interacționează atunci mișcarea lor va fi împiedicată.



**Figura 3-8.** Defecte liniare (fața frontală a cristalului posedă o dislocație *elicoidală* iar fața laterală o dislocație tip *pană*),  $\vec{b}$  - vector Burgers de închidere a circuitului.

Imperfecțiunile *plane* (de suprafață) se localizează la marginile grăunților (granule). Acestea apar, de regulă, în materialele policristaline atunci când două sau mai multe cristale interacționează la margini ; acest lucru se întâmplă în timpul cristalizării. La granițele dintre

cristale, atomii formează o structură orientată specific care poartă denumirea de *limite dintre grăunți*. Limitele dintre grăunți au un aranjament de tranziție cu un grad ridicat de dezordine, fiind o rețea complexă de dislocații și vacanțe. *Limitele de subgrăunte* sunt limite între granule a căror diferență de orientare este foarte mică, de ordinul câtorva grade. *Sublimite de grăunți* sunt limite aflate în interiorul grăunților. Ele separă porțiuni mici de rețea perfectă numite *blocuri de mozaic* orientate la unghiuri relativ mici de ordinul minutelor, Figura 3-9. Blocurile în mozaic sunt separate deci de limite la unghiuri mici sau sublimite. *Defectele de împachetare* trasează planul de separare dintre două zone cristaline identice între care s-a produs o anomalie a succesiunii normale a straturilor atomice. Aceste defecte apar la cristalele compacte (CFC, HC). Astfel la rețeaua CFC cu succesiune ABCABC... se intercalează porțiuni de rețea HC cu succesiunea ABAB... : ABCABCABABC. Defectele de împachetare se produc prin cristalizare și prin deformare plastică.



**Figura 3-9.** Structura în mozaic a unui cristal :

a – schema unei structuri în blocuri ; b – structura în blocuri a unui aliaj Fe-Ni, 50 000x.

Alte defecte de suprafață pot fi limitele de macle, pereții dintre domeniile magnetice, suprafețele dintre domeniul de antifază etc.

#### SIMBOLURI/DEFINIȚII

Atomi interstițiali – Atomi suplimentari în poziție interstițială.

Atomi de substituție – sau de înlocuire, atomi de altă natură ce substituie atomii din rețea.

Vacanță (defect Schottky) – atom absent dintr-un punct al rețelei.

Defect Frenkel – Atom deplasat în poziție interstițială și vacanța asociată pe care o creează.

Dislocație pană (marginală sau de tip Taylor) – constă într-un șir de atomi ce au un atom vecin în minus (un plan cristalin incomplet sau un semiplan).

Dislocație elicoidală (de tip Burgers) – șir de atomi în jurul căruia un plan cristalin normal se desfășoară în formă de spirală .

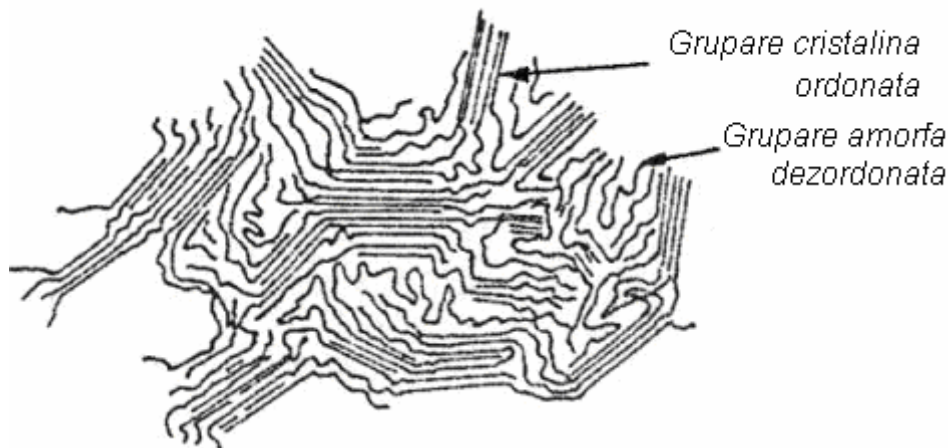
Limită de grăunte – limita între două cristale (grăunți) într-un material policristalin.

Limita de subgrăunte – limita dintre două zone adiacente perfecte în același cristal a cărei diferență de orientare este de ordinul câtorva grade.

Sublimatele de grăunți - sunt limite aflate în interiorul grăunților care separă *blocurile de mozaic* orientate la unghiuri relativ mici de ordinul minutelor.

### 3.4. Compuși moleculari cu catene lungi (polimeri)

Polimerii conțin catene lungi de molecule formate prin legături covalente de-a lungul lanțului principal. Legăturile de-a lungul catenelor lungi sunt întărite fie prin legături secundare de tipul *van der Waals* și *de hidrogen*, fie prin legături primare *covalente* prin legături încrucișate între catene. Catenele lungi sunt foarte flexibile și pot fi dezordonate cu ușurință. Structura parțial cristalizată se numește *semicristalină* , aceasta fiind structura comuna a polimerilor lineari. Structura *semicristalină* se caracterizează prin grupări noncristaline dezordonate și grupări cristaline ordonate, care pot conține catene încrucișate, Figura 3-10.



**Figura 3-10.** Modelul unui polimer liniar cu o structură semicristalină.

*Gradul de polimerizare* (DP) este unul dintre cei mai importanți parametri în determinarea proprietăților polimerilor. DP se definește ca *fiind media unităților repetitive per moleculă (mer)*, ex. catenă. De aceea, avem de a face cu gradul mediu de polimerizare sau masa moleculară medie (M). Relația dintre masa moleculară și gradul de polimerizare poate fi exprimat astfel :

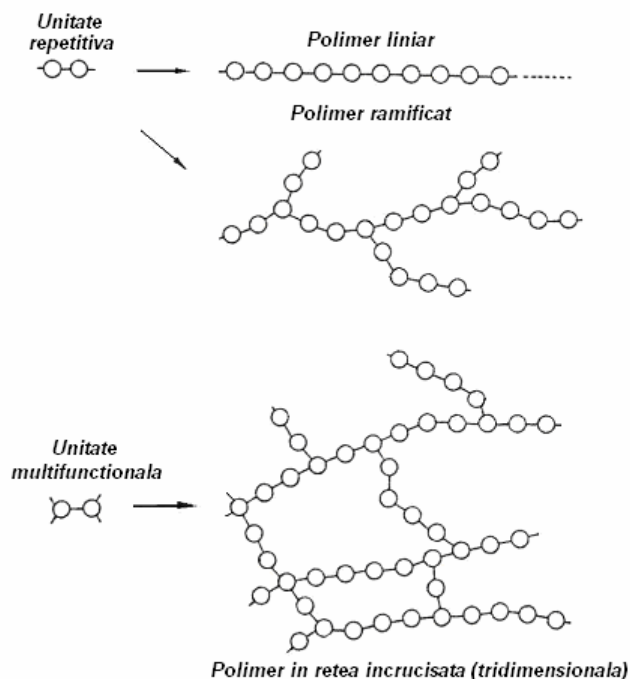
$$M = DP \times \text{masa moleculară per mer (sau unitate repetitivă)} \quad (3-1)$$

Masa moleculară medie poate fi calculată în funcție de masa fracționară ( $W_i$ ) din fiecare masă fracționară moleculară ( $MW_i$ ):

$$M = (\sum W_i \cdot MW_i) / \sum W_i = \sum W_i \cdot MW_i \quad (3-2)$$

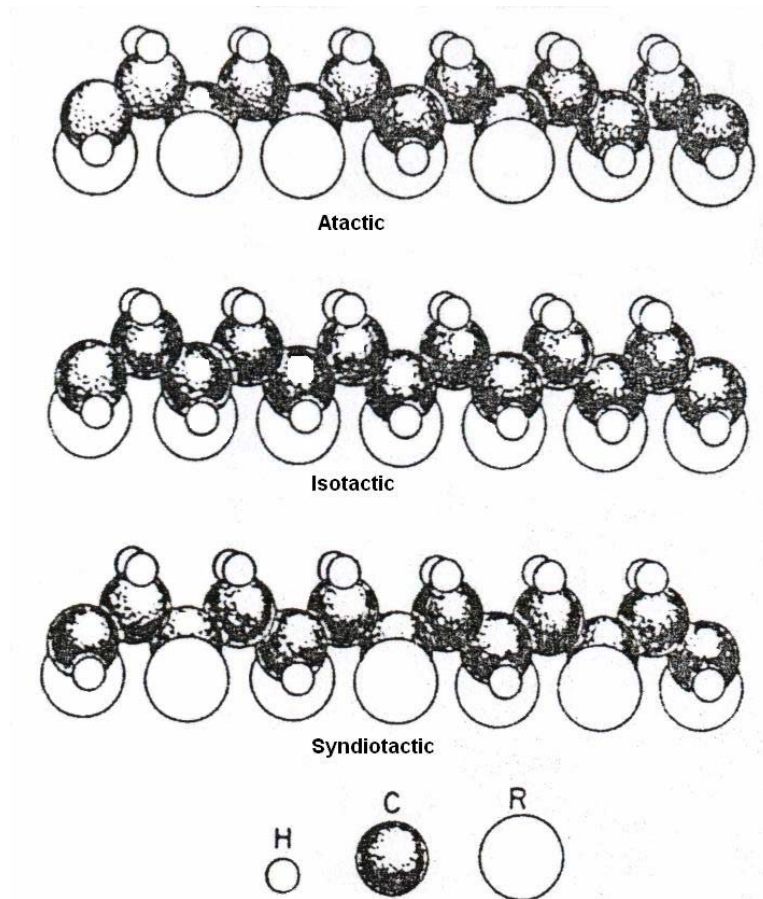
în care  $\sum W_i = 1$ .

Cu cât catenele moleculare devin mai lungi în urma continuării procesului de polimerizare, scade și mobilitatea lor relativă. Există trei moduri de aranjare a catenelor polimerice: *liniară*, *ramificată* și în *rețea încrucișată* sau *tridimensională* ca în Figura 3-11.



**Figura 3-11.** Tipuri de catene polimerice.

Polimerii lineari, precum *polivinilii*, *poliamidele* și *poliesterii*, sunt mult mai ușor de cristalizat decât polimerii ramificați sau cei încrucișați. Cu toate acestea, nici aceștia nu pot fi cristalizați 100% ca metalele, în schimb, ei devin polimeri semicristalini. Structura catenelor în grupări cristaline este o combinație de catene *încrucișate* și *extinse*. Polimerii vinili conțin o structură repetitivă  $-\text{CH}_2-\text{CHX}-$ , în care X reprezintă o grupare monovalentă oarecare. Există trei structuri posibile ale grupării X: (1) *atactică*, (2) *isotactică*, (3) *sindiotactică* ca în Figura 3-12. În structurile atactice aceste grupări se găsesc în poziții alternative sau într-una din marginile catenei principale.



**Figura 3-12.** Tacticitatea polimerilor vinil.

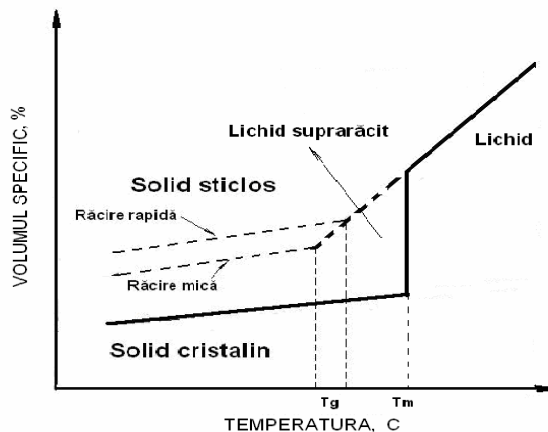
Dacă aceste grupări sunt mici ca polietilena ( $X = H$ ) și catenele sunt liniare, polimerul cristalizează cu ușurință. Cu toate acestea, dacă grupările  $X$  sunt mari, precum clorura de polivinil ( $X = Cl$ ) și polistirenul ( $X = C_6H_6$ ), și sunt distribuite haotic de-a lungul catenelor (atactică), atunci se formează o structură noncristalină. De obicei, polimerii isotactici și sindiotactici cristalizează și atunci când grupările  $X$  sunt mari.

*Copolimerizarea*, în care doi sau mai mulți homopolimeri (un fel de structură repetitivă de-a lungul structurii) formează compuși chimici, întotdeauna disturbă regularitatea catenelor polimerice, ducând astfel la formarea structurilor noncristaline.

*Elastomerii* sau cauciucurile sunt polimeri cu o elasticitate puternică la temperatura camerei și pot reveni repede la dimensiunile originale în condiții normale. Elastomerii sunt polimeri noncristalini care prezintă o structură mediană formată din catene lungi moleculare în rețele tridimensionale.

### 3.5. Structuri solide la temperaturi scăzute

Unele solide cum ar fi sticla de geam nu au o structură cristalină regulată. Solidele cu o asemenea structură atomică se numesc substanțe *amorfe* sau *noncristaline*, Figura 3-13.



**Figura 3-13.** Variația volumului cu temperatura solidului.

Temperatura de tranziție a sticlelor ( $T_g$ ) depinde de viteza de răcire și sub  $T_g$  materialul devine un solid ca sticla de cuarț (mai corect: sticlă de silice).

Structura rețelei unui solid este tridimensională și amorfă, datorită legăturilor restrictive și rigidității subunităților sale care le împiedică să cristalizeze. Substanțe cu o structură comună sunt polimerul fenolformaldehida (bachelită) și sticla de silice ( $\text{SiO}_2$ ) ca în Figura 3-14.

#### Exemplul 3-3

Calculați volumul rămas după ce 100g de iodură a fost răcită din stare lichidă, având densitatea de  $4.8 \text{ g/cm}^3$ . Presupuneți că densitatea iodurii amorfe este de  $4.3 \text{ g/cm}^3$  iar densitatea cristalină de  $4.93 \text{ g/cm}^3$ .

Răspuns :

Procentajul de iodură răcită poate fi calculat prin extrapolare. Se consideră densitatea proporțională cu cristalinitatea :

$$(4.93 - 4.8) / (4.93 - 4.3) = 0.21$$

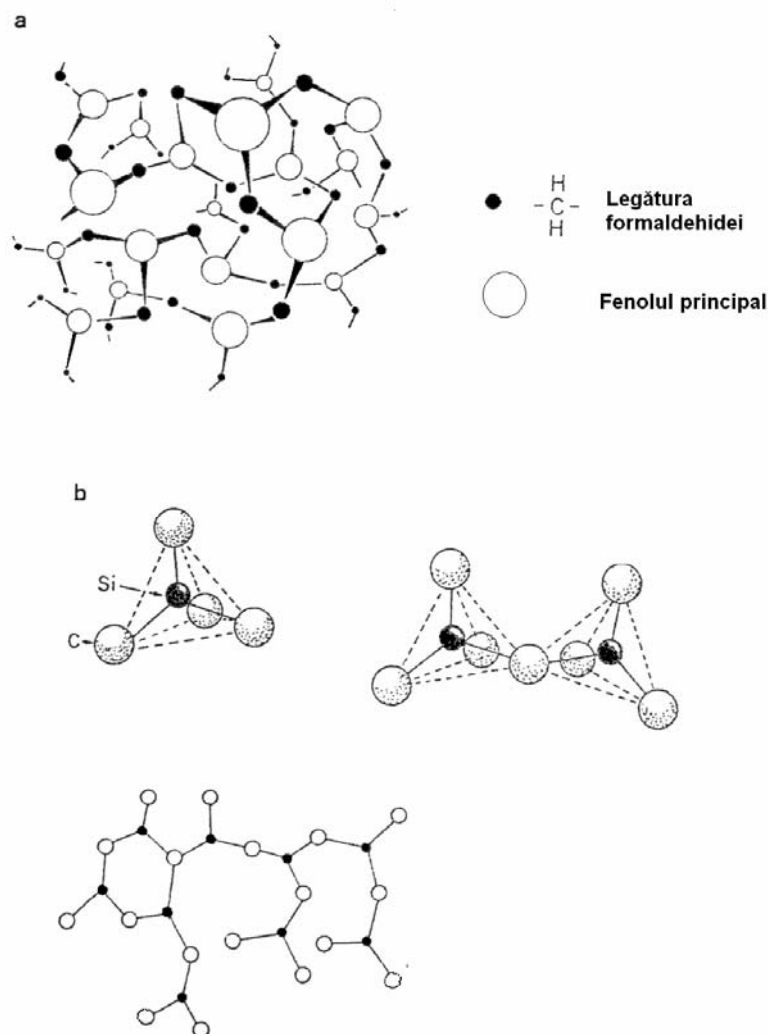
Masa lichidului răcit este  $0.21 \times 100\text{mg} = 21\text{g}$  ; de aceea, volumul total este:

$$(1/4.3 \text{ cm}^3/\text{g} - 1/4.93 \text{ cm}^3/\text{g}) \times 21\text{g} = 0.65 \text{ cm}^3$$

După cristalizarea completă, volumul de iodură va scădea la  $0.65 \text{ cm}^3$ .

### 3.6. Structura substanțelor compozite

Substanțele compuse sunt acelea care sunt formate din două sau mai multe părți distincte. Termenul *compus* desemnează de obicei acele substanțe în care proprietăți ca elasticitatea sunt puternic alterate față de cazul substanțelor omogene. Astfel, oasele și fibrele de sticlă sunt considerate substanțe compuse, pe când aliaje neferoase, precum alama, sau aliajele metalice, precum oțelul cu particule de carburi, nu sunt. Cu toate că substanțele tehnice, incluse biomaterialele, nu sunt compuși, teoretic toate substanțele naturale biologice sunt compuse.



**Figura 3-14.** Structura solidelor amorfe : (a) fenolformaldehida (bachelita) ; (b) silice. Celula elementară pentru silice este un tetragon centrat cu un atom de siliciu.

Proprietățile substanțelor compuse depind de forma eterogenă (a doua stare a substanței), de volumul pe care îl ocupă și de duritatea și integritatea spațiului dintre constituenți. Neomogenităților dintr-o substanță compusă pot avea diferite forme, pe care le putem clasifica după cum urmează. Una dintre acestea este *particula*, formată din lanțuri scurte ; *fibra*, cu un singur lanț ; *trombocitul* sau *lamela*, cu două lanțuri.

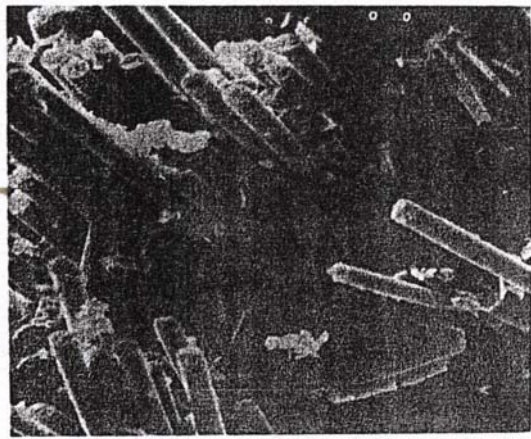
Exemple de structuri complexe sunt compozitele dentare din **Figura 3-18** care prezintă o structură aparte. Această compoziție se introduce în cavitatea dentară cât este încă moale, iar după aceea se polimerizează *in situ*. Particulele de silice sunt folosite pentru a conferi duritate și rezistență superioară compoziției. Un exemplu tipic de solid fibros este arătat în **Figura 3 - 19**. Fibrele ajută la întărirea și mărirea rezistenței structurii polimerice. În acest exemplu, extragerea fibrelor în timpul fracturii absoarbe energie mecanică, măbind rezistența



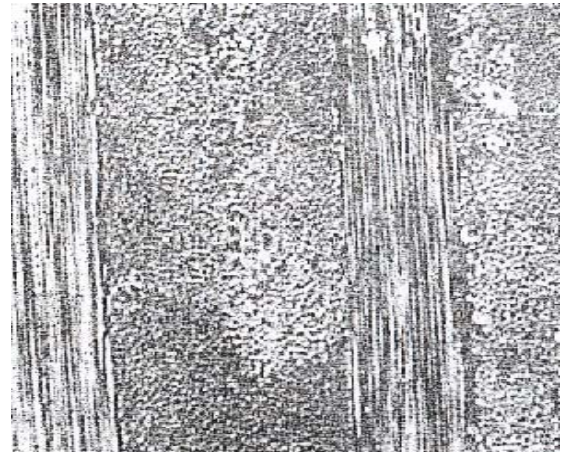


**Figura 3-18.** Aliaj dentar tip compozit, / Boyer/.  
Particulele de silice ( $\text{SiO}_2$ ) într-o matrice polimerică.

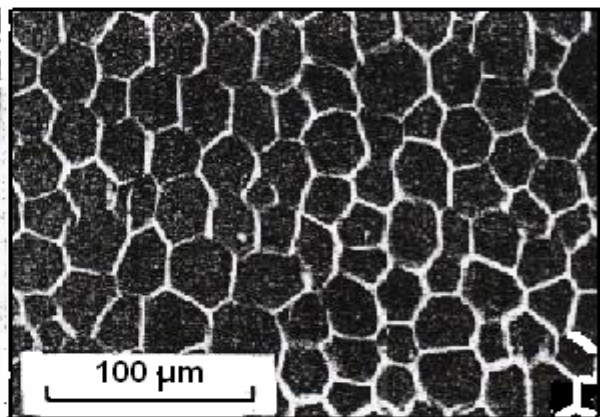
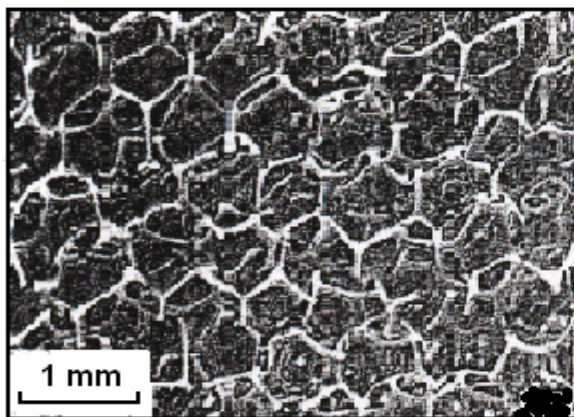
materialului. Fibrele au fost adăugate fragmentelor polimerice în cazul protezelor totale de articulații, în încercarea de a le îmbunătăți proprietățile mecanice. **Figura 3-20** arată o structură laminată fibroasă, iar **Figura 3-21** arată materiale celulare sintetice reprezentative.



**Figura 3-19.** Compozit sticlă-fibră-epoxy :  
extragerea fibrelor în timpul fracturii, /Agarwal/



**Figura 3-20.** Structură laminată fibroasă,  
/ Agarwal /.



**Figura 3-21.** Material celular sintetic (a) și natural (b), / Gibson /.

## 4. CARACTERIZAREA MATERIALELOR

Caracterizarea materialelor este un pas important înainte de utilizarea lor în orice scop. În funcție de felul cum urmează a fi folosit, materialului poate să i se facă o caracterizare amănunțită din punct de vedere *mecanic, termic, chimic, optic, electric* etc., pentru a stabili sigur condițiile în care trebuie folosite cu succes în fabricarea produsului final. În capitolul de față, se vor lua în considerare doar caracteristicile mecanice, termice și proprietățile de suprafață, precum și cele electrice, optice și de difuziune.

### 4.1.1 Rezistența la presiune și deformare

În cazul unui material supus deformării, *presiunea specifică* se definește ca forța pe unitatea de suprafață, ceea ce în mod curent se exprimă în newtoni pe metru pătrat ( pascal, **Pa**), newtoni pe mm<sup>2</sup> (Megapascal, **Mpa**) sau pound pe inch pătrat (**lbf/in<sup>2</sup>** sau **psi**).

$$\sigma = F / A, [ \text{MPa}, \text{psi} ] \quad (4-1)$$

în care:  $\sigma$  – presiunea,  $F$  – forța de acționare,  $A$  – aria secțiunii transversale.

Forța poate fi aplicată unui material sub tensiune de *alungire*, tensiune de *compresie* sau tensiune de *forfecare*, sau orice combinație dintre aceste forțe (presiuni). Deformarea unui solid în urma aplicării unei forțe se numește *deformație*.

$$\varepsilon = \frac{L - L_0}{L_0} = \frac{\Delta L}{L_0}, \left[ \frac{m}{m} \right] \text{ sau } \left[ \frac{in}{in} \right] \quad (4-2)$$

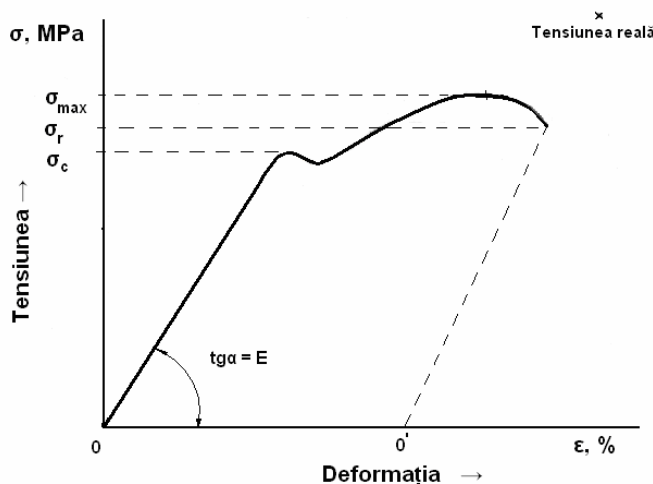
în care :  $\varepsilon$  – deformația,  $L_0$  – lungimea inițială a epruvetei,  $L$  – lungimea după deformare.

Deformația se poate calcula și prin determinarea raportului de deformare sau *alungirea*,  $\lambda = L / L_0$ . Deformările asociate cu diferite tipuri de presiune se numesc deformații de extensie (alungire), de compresie și de rupere.

Dacă ar fi să reprezentăm grafic rezistența unui material la compresie și presiune, ca în Figura 4-1, am obține o linie curbă care reprezintă răspunsul continuu al materialului față de forța aplicată. Câteodată, această curbă poate fi împărțită de către randament ( $\sigma_c$ ) în regiunea plastică și regiunea elastică. În regiunea elastică, deformarea  $\varepsilon$  crește direct proporțional cu forța aplicată  $\sigma$ . (**legea lui Hooke**) :

$$\sigma = E \cdot \varepsilon \rightarrow \text{presiunea} = (\text{panta inițială}) \cdot (\text{deformația}), [\text{MPa}] \quad (4-3)$$

în care:  $E = \tan \alpha$  este panta inițială a zonei de proporționalitate și se măsoară în Gpa (Gigapascal).



**Figura 4-1.** Curba tehnică tensiune – deformație pentru un material ideal

Panta ( $E$ ) sau constanta de proporționalitate a forței de extensie/compresie cu deformația mai este numită și *coeficientul lui Young* sau *modul de elasticitate longitudinal*. De ex. oțelul are modulul de elasticitate  $E = 21\text{GPa}$ .

Cu cât un material este mai rigid, cu atât modulul de elasticitate longitudinal este mai mare iar deformarea este mai dificilă. În cazul deformării prin forfecare coeficientul de rupere  $G$  se definește ca fiind panta inițială a curbei forței de forfecare versus deformației de rupere prin forfecare. Relația dintre coeficientul de rupere al unui material isotrop  $G$  sau *modul de elasticitate transversal* și coeficientul lui Young  $E$  este redată de relația :

$$E = 2G(1 + \nu), [\text{MPa}] \quad (4-4)$$

în care  $\nu$  este *coeficient de contracție transversală* sau *coeficientul lui Poisson*.

În regiunea plastică, deformarea nu mai este proporțională cu forța. Ulterior, când forța aplicată este îndepărtată, materialul nu va reveni la forma inițială, ci va rămâne deformat, fenomen numit deformare plastică.

#### 4.1.2 Vâscoelasticitatea

Materialele cărora proprietățile mecanice nu depind de viteza de aplicare a sollicitărilor sunt denumite *materiale elastice*. Materialele care au proprietăți mecanice ce depind de viteza de aplicare a sollicitărilor sunt denumite *materiale vâscoelastice*. Materiale vâscoelastice au caracteristici intermediare între solid cu proprietăți elastice și fluid cu proprietăți de vâscozitate (fluiditate). Materialele vâscoelastice au două componente principale ale proprietăților și anume (1) *detensionarea* și (2) *fluajul*. Detensionarea constă în reducerea tensiunilor interne în materialul sollicitat la o valoare constantă a deformației, în timp ce fluajul constă într-o creștere a deformației la o sollicitare constantă.

## 4.2. Proprietăți termice

Cele mai importante proprietăți termice sunt **topirea** (la încălzire) și **solidificarea** (la răcire). Acestea sunt transformări de fază care au loc la temperaturi specifice. Aceste temperaturi de transformare depind de energia de legătură ; ex. cu cât energia de legătură este mai mare, cu atât e mai mare și temperatura de topire. Dacă materialul are în alcătuirea lui diferite elemente sau compuși (aliaj sau substanță compusă), atunci ar putea avea diferite temperaturi de topire sau solidificare, adică, lichidul va coexista cu solidul o dată cu schimbarea temperaturilor, în mod complet diferit de un material pur.

*Energia termică consumată pentru a transforma 1 gram de substanța din stare solidă în stare lichidă se numește **căldură de fuziune (J/g)** ( $J=N.m$ ). Căldura de fuziune este în strânsă legătură cu *temperatura de topire* ( $T_m$ ) ; ex. cu cât crește  $T_m$ , cu atât crește și căldura de fuziune, cu toate că există multe excepții. (Tabelul 4 -1).*

*Energia termică consumată la schimbarea temperaturii unei substanțe cu  $1^{\circ}C$  pe unitate de masă se numește **căldură specifică (J/g)**. De obicei, apa este aleasă ca substanță standard, iar 1 calorie este energia consumată pentru a ridica temperatura a 15 grame de apă de la  $15^{\circ}C$  la  $16^{\circ}C$ ; (**1 calorie = 4187 J**).*

Tabelul 4 -1. Proprietățile termice ale substanțelor

Substanța	Temperatura de topire ( $^{\circ}C$ )	Căldura specifică (J/g)	Căldura de fuziune (J/g)	Conductivitatea termică (W/mK)	Coef. de dilatare termică liniară ( $\times 10^{-6} / ^{\circ}C$ )
Mercur	-38,37	0,138	12,7	68	60,6
Aur	1063	0,13	67	297	14,4
Argint	960,5	0,2345	108,9	421	19,2
Cupru	1083	0,385	205,2	384	16,8
Platină	1773	0,134	113	70	—
Email	—	0,75	—	0,82	11,4
Dentină	—	1,17	—	0,59	8,3
Acrilic	$70^{\circ}$	1,465	—	0,2	81,10
Apă	0	4,187	334,9(gheață)	—	—
Parafină	52	2,889	146,5	—	—
Ceară de albine	62	—	175,8	0,4	350
Alcool	-117	—	2,29	104,7	—
Glicerină	18	2,428	75,4	—	—
Amalgam	480	—	—	23	22,1-28
Porțelan	—	1,09	—	1	4,1

Variațiile în lungime  $\Delta l$  pentru o unitate de lungime  $l_0$  pe unitatea de temperatură se numește **coeficient de dilatare liniară** ( $\alpha$ ), care poate fi exprimat astfel:

$$\alpha = \Delta l / (l_0 \Delta T) \quad (4-15)$$

Creșterea temperaturii poate depinde de direcție în cadrul unui singur cristal sau compozit, și poate de asemenea să depindă de temperatură. Dacă metalul este omogen și izotrop, atunci **coeficientul de dilatare termică de volum** ( $V$ ) poate fi aproximat astfel :

$$V \approx 3\alpha \quad (4-16)$$

O altă proprietate termică importantă este **conductivitatea termică**, care se definește ca *totalitatea căldurii într-un timp dat, pe o suprafața și la o densitate a substanței dată*. Unitatea de măsură este watt/mK (W/mK), unde 1 watt = 1 joule/secundă (W=J/s). În general, conductivitatea metalelor este mult mai mare decât a ceramicii și polimerilor datorită electronilor liberi din metale, care au rol de conductori de energie.

### 4.3. Diagrame de fază

Atunci când două sau mai multe elemente metalice sunt topite sau răcite împreună, ele formează un *compus intermetalic*, o *soluție solidă*, sau, mai des chiar, un *amestec mecanic*. Asemenea combinații se numesc **aliaje**. Aliajele pot fi **mono- sau pluri-fazice**, depinzând de temperatură și compoziție. **Faza** se definește ca o parte omogenă din punct de vedere fizic a unui sistem material. De aceea, lichidele și gazele sunt fiecare mono-fazice, dar solidele sunt pluri-fazice, ca de exemplu fierul cfc sau fierul cvc care depind de tensiune și temperatură. Printre metalele pluri-fazice, oțelurile sunt aliaje pe bază de fier și faze conținând cantități variate de carburi (de obicei Fe<sub>3</sub>C).

Un sistem de aliaje realizat din doi sau mai mulți componenți adoptă în condiții de echilibru acea stare care asigură la fiecare compoziție energia liberă minimă a aliajului. Din curbele de variație ale energiei libere cu compoziția la diverse temperaturi se poate deduce starea stabilă a sistemului în funcție de compoziție și de temperatură, ceea ce poate conduce la construirea diagramei de echilibru fazic a sistemului.

Diagrama fazică se realizează mai întâi prin prepararea unor compoziții cunoscute de Cu-Ni; topirea și răcirea lor în echilibru termic. În timpul ciclului de răcire trebuie determinată temperatura la care apare prima fază solidă ( $\alpha$ ) și tot lichidul dispare. Aceste puncte vor forma linia *liquidus* și *solidus* din diagrama fazică. Din această diagramă fazică se pot determina tipurile de faze și suma tuturor elementelor prezente pentru fiecare compoziție și temperatură date. Astfel, fie o soluție lichidă care se răcește și conține 40 % Ni-60 % Cu, ca în Figura 4-6 :

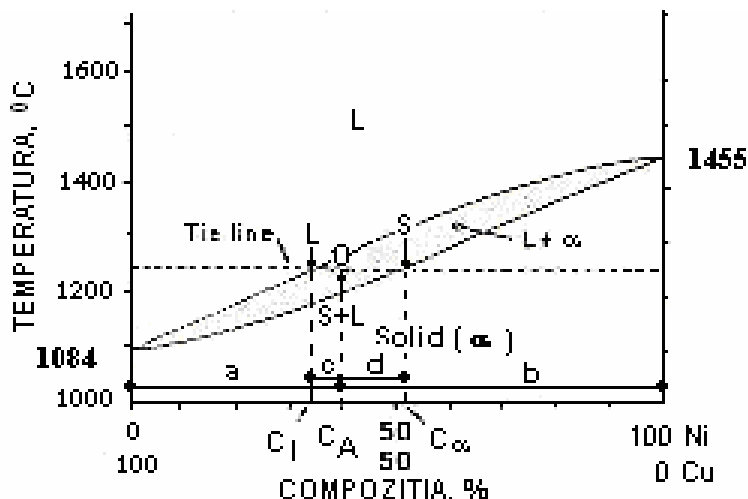


Figura 4-6. Diagrama fazică Cu-Ni, un exemplu de aliaj cu solubilitate totală în lichid și solid.

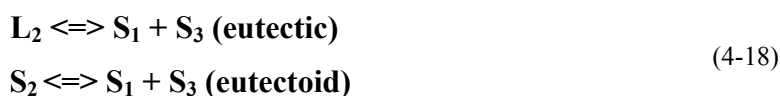
Temperatura (°C)	Faza (suma relativă)	Compoziția fiecărei faze
Peste 1270	Lichid (total)	40 Ni - 60 Cu
1250	lichid (63%) α (37%)	33 Ni - 67 Cu 52 Ni - 48 Cu
1220	lichid (5%) α (95%)	26 Ni - 74 Cu 43 Ni - 57 Cu
sub 1210	α (total)	40 Ni - 60 Cu

Totalul relativ al fiecărei faze prezente la o temperatură și compoziție date este determinat de *regula pârghiei* după ce se trasează o linie orizontală a temperaturii ce ne interesează (*tie line*). Putem considera cantitățile de faze ca niște forțe aplicate în extremitățile izotermei (*conodei*) iar brațele izotermei ca brațele unei pârghii cu punctul de sprijin în O. Pentru concentrația aliajului, cantitățile fazelor rezultă luând momentul forțelor față de punctul opus. Astfel putem avea  $L \cdot c = S \cdot d$  sau  $L \cdot (c+d) = (S+L) \cdot d$ . Apreciind cantitățile de faze și fie  $C_A$  și  $C_B$  compozițiile elementelor A (Ni) și B (Cu) într-o porțiune bifazică ce intersectează linia temperaturii ( fie 1240 °C) cu aceeași compoziție dată mai sus (40 wt% Ni =  $C_A$ ), atunci cantitatea de lichid (L) poate fi calculată astfel :

$$\frac{L}{\alpha + L} = \frac{C_l - C_A}{C_l - C_\alpha} = \frac{52 - 40}{52 - 33} = 0,63 \quad (4-17)$$

în care  $C_A$  este compoziția inițială a elementului A. Principiul acesta poate fi aplicat în sisteme mult mai complicate cum ar fi Ag-Cu (eutectic) sau Fe-C (eutectic+eutectoid) ca în Figura 4-7 și Figura 4-8.

Reacțiile eutectice și eutectoide se definesc astfel :



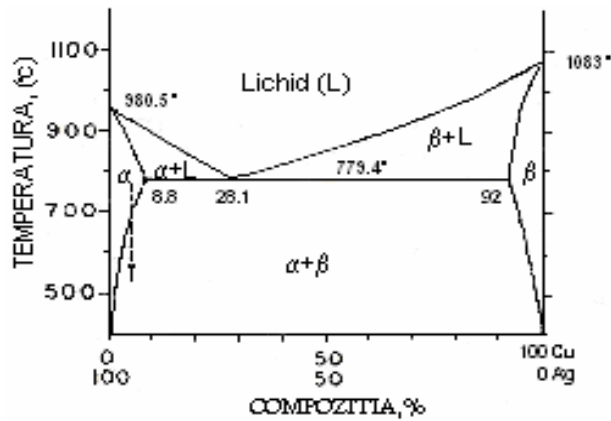


Figura 4-7. Diagrama Cu-Ag, liniile întrerupte indică durificarea prin precipitare la răcirea fazei  $\alpha$ .

unde L se referă la lichid, S se referă la solid, iar numerele indică fazele. Există o cantitate destul de mare din unul din componente. De exemplu, cantitatea de cupru crește de la 8,8% ( $S_1$  sau  $\alpha$ ), 28,1% (L) și 92% ( $S_3$  sau  $\beta$ ) pentru aliajul Cu-Ag la 779,4°C așa cum se deduce din Figura 4-7. A se observa faptul că lichidul va dispărea la temperatura și compoziția eutectică.

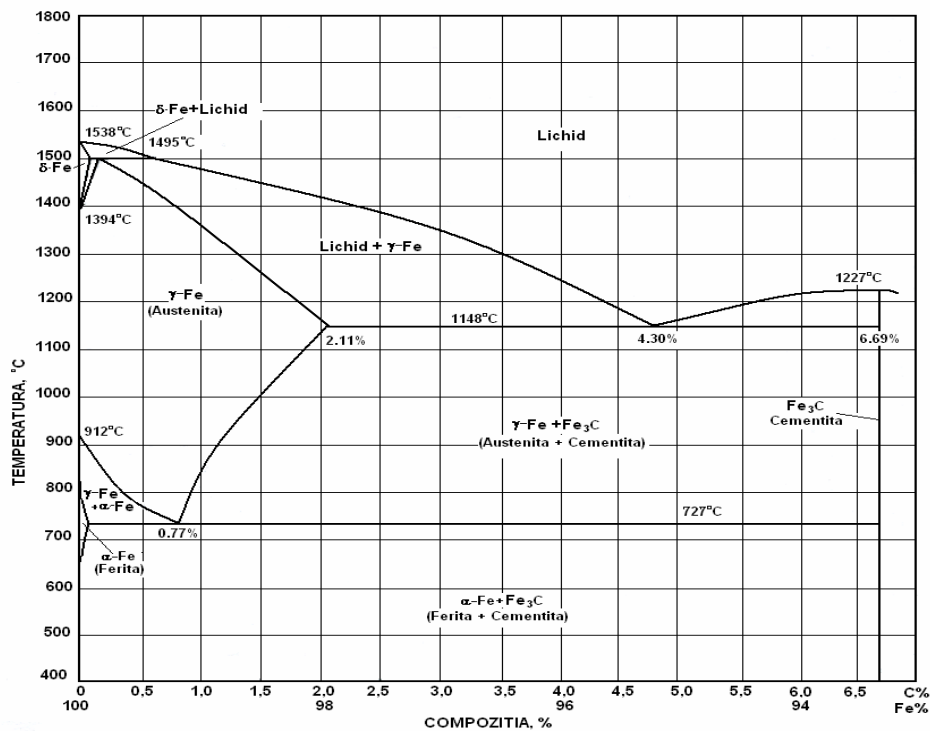


Figura 4-8. Diagrama de faze Fe – C.

#### 4.4. Proprietăți de suprafață și aderare

Proprietățile de suprafață sunt foarte importante în rezolvarea multor probleme legate de substanțe. Acestea sunt în strânsă legătură cu proprietatea de masă de vreme ce suprafața este legătura discontinuă între diferitele faze. Dacă gheața este topită, atunci avem de a face cu două suprafețe între aceste trei faze, ex. lichidă (apă), gazoasă (aer și vaporii de apă) și solidă (gheață).

Tensiunea de suprafață se dezvoltă în preajma legăturilor fazice de vreme ce echilibrul legăturilor este întrerupt ducând la un exces de energie, care va micșora suprafața.

Tabelul 4-2. Tensiunea de suprafață a materialelor

Substanța	Temperatura (°C)	Tensiunea de suprafață (N/m <sup>2</sup> )
Mercur	20	0,465
Plumb	327	0,452
Zinc	419	0,785
Cupru	1131	1,103
Aur	1120	1,128

Unitățile convenționale folosite pentru a descrie suprafețele sunt **dynes/cm<sup>2</sup>** sau **ergs/cm<sup>2</sup>** pentru energia (tensiunea) de suprafață, dar aceste unități sunt egale, de vreme ce **1 dyne = 1 erg** ( $1\text{N/m}^2 = 10^3\text{ergs/cm}^2 = 10^3\text{ dynes/cm}^2$ ), (Tabelul 4-2).

Dacă un lichid este scăpat pe o suprafață solidă, atunci picătura de lichid se va împrăștia sau se vor forma globule sferice ca în Figura 4-9.

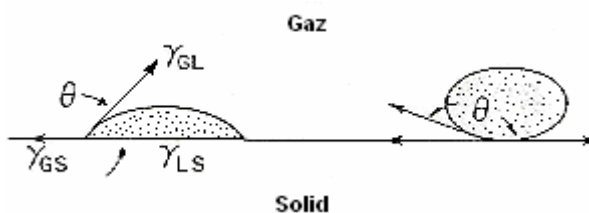


Figura 4-9. Umezirea și nonumezirea unei suprafețe plane, solide, de către un lichid.

La echilibru, suma tensiunilor de suprafață ( $\gamma_{GS}$ ,  $\gamma_{LS}$  și  $\gamma_{GL}$ ) de-a lungul a trei faze (gazoasă, lichidă și solidă) în planul solid ar trebui să fie zero, de vreme ce lichidul este liber să se miște până la stabilirea echilibrului. Astfel,

$$\begin{aligned} \gamma_{GS} - \gamma_{LS} - \gamma_{GL} \cos\theta &= 0 \\ \cos\theta &= (\gamma_{GS} - \gamma_{LS}) / \gamma_{GL} \end{aligned} \quad (4-19)$$

unde  $\theta$  se numește unghi de contact. Funcție de valoarea unghiului  $\theta$  se disting :

$$\theta = 0^{\circ}, \quad \text{umezire completă ;}$$



$$0^{\circ} < \theta < 90^{\circ}, \quad \text{umezire parțială ;}$$

$$\theta > 90^{\circ}, \quad \text{nonumezire.}$$

Câteva valori ale unghiului de contact sunt date în **Tabelul 4-3**.

**Tabelul 4-3. Valorile unghiului de contact**

Lichid	Substrat	Unghi de contact, $\theta$
Iodură de metilen (CH <sub>2</sub> I <sub>2</sub> )	Sticlă de carbonat de sodiu-oxid de calciu	29°
Apă	Cuarț topit	33°
Mercur	Ceară parafină	107°
	Sticlă de carbonat de sodiu-oxid de calciu	140°

Cea mai mică tensiune de suprafață a unui lichid ( $\gamma_{GL}$ ) în contact cu o suprafață solidă cu un unghi de contact ( $\theta$ ) mai mare ca zero se numește *tensiune critică de suprafață* ( $\gamma_c$ ). Aceasta poate fi obținută măsurând unghiurile de contact a unei serii de lichide omogene. Tensiunea critică de suprafață pentru unii polimeri este prezentată în Tabelul 4-4.

**Tabelul 4-4. Tensiunea critică de suprafață pentru polimeri**

Polimeri	$\gamma_c$ , (dynes/cm <sup>2</sup> )
Polyhexamethylene adipamide, nylon 66	46
Polyethylene terephthalate	43
Poly(6-amino caproic acid), nylon 6	42
Polyvinyl chloride	39
Polyvinyl alcohol	37
Polymethyl methacrylate	33-44
Polyethylene	31
Polystyrene	30-35
Polydimethyl siloxane	24
Polytetrafluoroethylene	18.5

Când între două suprafețe există o strânsă legătură, se numește *adeziune* dacă materialele sunt diferite și *coeziune* dacă sunt identice. Toate suprafețele cimentate cu agent cimentat sunt legate prin adeziune ; de aceea agentul cimentat se numește adeziv.

În aplicații dentare și medicale, adezivele ar trebui considerate un remediu temporar de vreme ce țesuturile sunt vii, înlocuind celulele vechi cu unele noi, deși distrug legăturile inițiale. Această problemă a dus la *dezvoltarea implanturilor poroase*, care permit țesuturilor să crească în spațiile interstițiale (pori), realizând un viabil sistem de blocaj între implanturi și țesuturi.

#### 4.4. Proprietăți electrice

Proprietățile electrice ale substanțelor sunt importante în cazuri precum *pacemakerul* sau *stimulatorul*, cât și în cazul implanturilor piezoelectrice pentru a stimula creșterea oaselor.

**Rezistența electrică  $R$**  se definește ca raportul dintre diferența de potențial (voltaj)  $V$  aplicat obiectului și curentul  $I$  care trece prin acesta :

$$R = V / I, \quad (4-20)$$

Unde  $V$  se măsoară în volți (V) și intensitatea curentului  $I$  în amperi (A), iar rezistența  $R$  în V/A, adică în Ohm ( $\Omega$ ). *Legea lui Ohm* susține că, într-un conductor, diferența de potențial este proporțională cu intensitatea curentului, astfel încât rezistența  $R$  este independentă de voltaj. Metalele se supun legii lui Ohm, dacă temperatura nu se schimbă prea mult, dar semiconductorii nu. Prin contrast, *rezistivitatea*, este caracteristica asociată cu materialul însuși. Rezistivitatea  $p_e$  se definește ca raportul dintre câmpul electric  $E$  și densitatea curentului  $J$ , care este intensitatea curentului pe o secțiune transversală :

$$p_e = E / J, \quad (4-21)$$

Unitatea de măsură a rezistivității este ohm-metru ( $\Omega \cdot m$ ).

Rezistivitatea electrică a materialelor variază. Insulatorii (materiale izolante), sau materialele cu o rezistivitate foarte ridicată, sunt folosite în izolarea echipamentelor electrice, chiar și a aparatelor implantabile precum pacemakerul sau alți stimulatori, de țesuturile corpului. Polimerii și ceramidele tind să fie buni izolatori.

*Piezoelectricitatea* este relația dintre deformarea mecanică și polarizarea materialului. *Forța mecanică* rezultă din polarizarea electrică, efectul direct al acesteia; aplicarea unui câmp electric produce deformarea, efectul invers. Doar materialele suficient asimetrice manifestă *piezoelectricitate* sau *piroelectricitate* și deci au coeficienții  $d$  (coeficient piroelectric) și  $p$  (tensor piezoelectric senzitiv) diferiți de zero. Fukada și Yasuda au demonstrat pentru prima dată că *osul uscat este piezoelectric* în sensul clasic, proprietățile piezoelectrice ale osului sunt de mare interes având în vedere rolul lor ipotetic în remodelarea oaselor. Osul compact manifestă de asemenea o polarizare electrică permanentă, cât și piroelectricitate, care reprezintă schimbarea polarizării la temperaturi mari. Proprietățile electrice ale oaselor sunt utile nu numai în procesul de remodelare a oaselor, dar și în contextul extern de stimulare electrică a oaselor ca ajutor în procesul vindecării și reparării.

#### 4.5. Proprietățile optice

Proprietățile optice ale materialelor sunt relevante în performanța lor atunci când sunt folosite la nivelul ochilor, cât și ca aspect cosmetic, ca material dentar. O rază de lumină incidentă unui material transparent va fi în parte reflectată, în parte transmisă. Raza transmisă este refractată de material. S-a observat experimental (ecuațiile lui Maxwell) că raza incidentă, normala la suprafață, și raza refractată, se găsesc amândouă în același plan, iar unghiul de incidență este egal cu unghiul de reflexie. Unghiul razei refractate depinde de o proprietate a materialului numită *indice de refracție* de obicei simbolizat prin  $n$ . Acesta se definește ca fiind raportul dintre viteza luminii în vacuum și viteza luminii în centru. Relația dintre unghiul de incidență și cel de refracție este dată de *legea lui Snell* :

$$n_1 \sin \theta_1 = n_2 \sin \theta_2, \quad (4-22)$$

în care  $\theta_1$  este unghiul razei incidente în raport normala la suprafață,  $n_1$  este indicele de refracție a mediului ce conține raza incidentă,  $\theta_2$  este unghiul razei refractate în raport cu normala la suprafața materialului, cu indice de refracție  $n_2$ . (Figura 4-10).

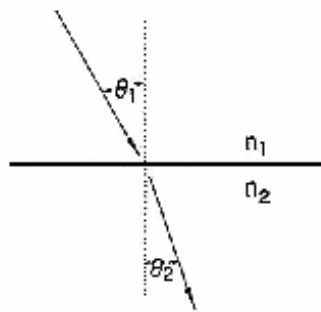


Figura 4-10. Legea lui Snell pentru lumina refractată.

Indicii de refracție ai unor materiale reprezentative sunt dați în Tabelul 4-5.

Tabelul 4-5. Indici de refracție ai unor materiale

Materiale	Indici de refracție
Vacuum (vid)	1,0
Aer	1,0003
Apa	1,33
Umoare apoasă umană	1,336
Umoare vitroasă (sticloasă) umană	1,338
Corneea umană	1,376
Lentile umane	1,42
Hydrogel HEMA, umezit	1,44
PMMA	1,49
Polyetylenă (film)	1,5
Sticlă crown	1,52
Sticlă flint	1,66

În *biomaterialele oftalmologice*, materialele transparente își găsesc mare utilizare în fabricarea lentilelor. Refracția luminii printr-o lentilă convexă este arătată în Figura 4-11.

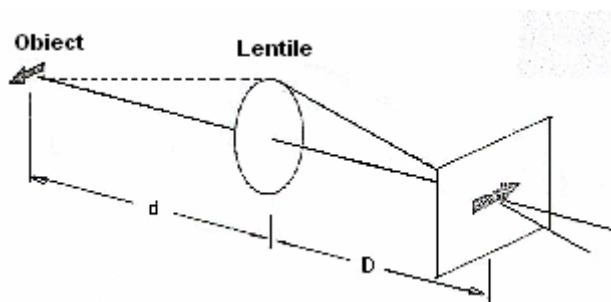


Figura 4-11. Refracția luminii de către lentile convexe.

Lungimea focală a unor asemenea lentile este definită ca fiind distanța de la lentilă la imaginea plană, atunci când raze paralele de lumină (de departe) se proiectează pe lentilă. Lungimea focarului  $f$  a unei lentile simple, subțiri (în aer sau vacuum) depinde de indicele de refracție  $n$  și de suprafața de curbură  $r_1$  și  $r_2$  astfel :

$$1 / f = (n-1) (1/r_1 - 1/r_2) \quad (4-23)$$

Biomaterialele transparente sunt folosite pentru realizarea lentilelor de contact și intraoculare. PMMA este materialul ales pentru acest tip de lentile. Dezavantajul acestui material, utilizat la lentilele de contact, este slaba permeabilitate la oxygen, încât cornea, care își primește oxygenul prin difuzia aerului, suferă de hipoxie. Proprietățile reprezentative ale unor materialelor utilizate sunt prezentate în Tabelul 4-6.

Tabelul 4-6. Proprietățile fizice ale unor materiale transparente

Material	Densitate (g/cm <sup>3</sup> )	Indice de refracție	Modulul Young, (Mpa)	Rezistența la rupere, (Mpa)
PMMA	1,19	1,49	2800	55
Cauciuc siliconic	0,99-1,5	1,43	6	2,4-6.9
Cauciuc siliconic, lentile de contact	1,09	1,43	6	1,4
Polycarbonat	1,2	1,59	2200	60

#### 4.6. Absorbția razelor X

Capacitatea materialelor de a absorbe raze X are mare importanță în vizualizarea în radiografii ale obiectului implantat. Razele X sunt unde electromagnetice asemănătoare cu lumina doar că lungimea de undă este mult mai scurtă, iar energia ei este mult mai mare. Indicele de refracție pentru razele X este aproape de unitate. Astfel, razele X nu sunt nici curbate, nici reflectate la distanțe apreciabile la contactul cu materialul. Problemele ce se ridică sunt în gradul de absorbție a acestor raze. Absorbția se calculează după legea lui Beer :

$$I = I_0 e^{-\alpha x}, \quad (4-24)$$

în care  $I$  este intensitatea la o adâncime  $x$ , iar  $\alpha$  este coeficientul de absorbție. Elementele cele mai grele absorb puternic razele X (Tabelul 4-7).

Tabelul 4-7. Coeficienți de absorbție masică pentru diferite materiale

Material	Numărul atomic	Densitatea, $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )	Coef. de absorbție specific, $\mu/\rho$ , (cm <sup>2</sup> /g)
Al	13	2,70	48,7
P	15	1,82	73
Ca	20	1,55	172
Cr	24	7,19	259
Fe	26	7,87	324
Co	27	8,9	354
Pb	82	11,34	241

Pentru razele X  $Cu K\alpha$ , lungimea de undă este  $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$  sau 0.154 nm.

Țesuturile umane moi conțin o mulțime de elemente ușoare ca hidrogen, carbon și oxigen și sunt, în consecință, relativ transparente la raze X. Scheletul uman, în virtutea conținutului de calciu și fosfor, absoarbe mult mai puternic și de aceea este puternic evidențiat în imaginile de raze X. La fel, și implanturile metalice sunt puternic vizibile în imaginile de raze X. Polimerii, din contra, sunt relativ transparentți la razele X. Sulfatul de bariu este încorporat în cimentul scheletului să-l facă vizibil în diagnoza cu raze X.

#### 4.7. Densitatea și porozitatea

Densitatea  $\rho$  a unui material se definește ca fiind raportul dintre masa și volumul unui material :

$$\rho = m / V, \quad (4-25)$$

Un biomaterial care înlocuiește un volum echivalent de țesut poate avea masă diferită, ca rezultat al diferenței de densitate. Densitățile unor materiale reprezentative sunt prezentate în Tabelul 4-8.

Tabelul 4-8. Densitatea materialelor

Material	Densitatea $\rho$ (g/cm <sup>3</sup> )
Aer	0,0013
Grăsime	0,94
Polyethilenă, UHMW	0,94
Apă	1,0
Țesut moale	1,01-1,06
Cauciuc	1,1-1,2
Cauciuc siliconic	0,99-1,50
PMMA	1,19
Os compact	1,8-2,1
Sticla	1,4-2,8
Al	2,8
Ti	4,5
Oțel inox	7,93
CoCr forjat	9,2
Au	19,3

Materialele poroase sunt folosite într-o gamă largă de aplicații biomedicale, incluse fiind implanturile și filtrele pentru aparatele extracorporale cum ar fi aparatele cardiace și cele respiratorii. În alte aplicații cum ar fi *plăcile osoase*, porozitatea poate fi o caracteristică nedorită, de vreme ce porii măresc forța și scad rezistența mecanică. Cea mai importantă caracteristică asociată cu materialele poroase este *volumul fracționar solid*  $V_s$ . Porozitatea este dată de relația :

$$\text{Porozitatea} = 1 - V_s \quad (4-26)$$

Există trei feluri de volum : *real*, *aparent* și *total* :

- Volumul real = Volumul total – Volumul total al porilor,
- Volumul aparent = Volumul total - Volumul porilor deschiși,
- Volumul total al porilor = Volumul porilor deschiși + Volumul porilor închiși,

Dimensiunile porilor sunt de asemeni importante în situații în care este încurajată creșterea tesuturilor, sau dacă permeabilitatea porilor este importantă. Materialele poroase se caracterizează printr-o singură mărime a porilor, sau aceasta poate diferi. Introducerea de mercur este o metodă bună pentru a calcula aceste dimensiuni și distribuția porilor.

#### 4.8. Proprietăți acustice și ultrasonice

Proprietățile acustice și ultrasonice ale biomaterialelor sunt importante în contextul diagnosticării imaginilor pe bază de ultrasunete. Proprietăți importante sunt viteza acustică  $v$ , atenuarea acustică  $\alpha$  și densitatea materialului  $\rho$ . Relația prin care se definește amortizarea acustică este aceeași cu cea din cazul razelor X, (ecuația 4-24).

Proprietăți acustice asemănătoare ale unor materiale relevante sunt date și în Tabelul 4-9.

Tabelul 4-9. Proprietățile acustice ale materialelor

Materialul	Viteza acustică, $v$ (m/s)	Impedanța, $Z$ (kRayl)*	Coef. de atenuare acustică, $\alpha$ (dB/cm)
Aer	330	0,04	12,000
Apă	1480	148	0,002
Grăsime	1450	138	0,630
Sânge	1570	161	0,180
Rinichi	1560	162	1,000
Țesuturi	1540	163	0,700
Ficat	1550	165	0,940
Mușchi	1580	170	1,3-3,3
Os	4080	780	15,000
PMMA	2670	320	
UHMWPE	2000	194	
Ti6Al4V	4955	2225	
Oțel inox	5800	4576	
Titanat de bariu	4460	2408	

\* kRayl =  $10^4 \text{kg/m}^2/\text{sec}$

#### 4.9. Proprietăți de difuziune

Aceste proprietăți sunt importante în aplicații ce presupun transportul unor constituenți biologici importanți (transportul de oxigen și dioxid de carbon din atmosferă în sânge într-o componentă a unui plămân artificial a implantului inimă-plămân sau transportul de oxigen spre cornee prin lentilele de contact). Ecuația de difuziune, care controlează mișcarea materialelor dizolvate sub un grad de dizolvare  $C$ , este demonstrată de relația:

$$\partial C / \partial t = D \cdot \nabla^2 C, \quad (4-29)$$

în care  $D$  este coeficientul de difuziune, iar  $\nabla^2$  este Laplacian. Forța conductoare a transportului de material poate fi gradient de presiune, și nu de concentrație. Mai mult, geometria structurii multor aplicații ale biomaterialelor poate fi aproximată vizual. În acest caz, fluxul volumetric  $F$  (în unități de volum per timp) de-a lungul unui strat de suprafață  $A$  este dat de:

$$F = K \cdot A \cdot \Delta P, \quad (4-30)$$

în care  $\Delta P$  diferența de presiune de-a lungul stratului, iar  $K$  este *coeficientul de permeabilitate*. Permeabilitățile reprezentative pentru transportul de oxigen sunt date în Tabelul 4-8. Permeabilitățile pentru alte gaze sunt în general diferite. Dioxidul de carbon, de exemplu, difuzează în aceste materiale de 2 - 5 ori mai rapid decât oxigenul.

Tabelul 4-8. Permeabilitatea unor materiale la  $O_2$

Material	Permeabilitatea la $O_2$ ( $cm^3/sec$ )	Aplicații
Cauciuc silionic	50	Lentile de contact, plămân
Polyalkylsulfonic	6	Plămân
Polyethylenecellulose-perfluorobutyrat	5	Plămân
Film teflon	1,1	Plămân
Poly-HEMA	0,69	Lentile de contact
PMMA	0,0077	Lentile de contact

Când se dorește un transport maxim de oxigen, ar trebui ales un material cu un coeficient de permeabilitate mare, dacă celelalte materiale sunt compatibile. În cazul lentilelor de contact, lentilele poli-HEMA sunt adesea folosite ca lentile moi, chiar dacă permeabilitatea este mai mică decât cea a cauciucului siliconat. permeabilitatea lui este compatibilă oxigenării corneei, fiind folosit și în alte scopuri, cum ar fi prelucrarea. Cât despre materialele membranare pentru aparatele de oxigenare în implanturile inimă-plămâni, transportul de oxigen depinde atât de grosimea membranei, cât și de permeabilitate.

## 5. Biomateriale metalice folosite în implanturi

De-a lungul vremii, metalele au fost folosite, sub diferite forme, în implanturi. Primul metal studiat specific pentru folosirea lui în implanturile în corpul uman a fost vanadiul (“*Sherman Vanadium Steel*”), care a fost folosit în fabricarea plăcilor și șuruburilor utilizate la fracturi osoase. Majoritatea metalelor precum Fe, Cr, Co, Ni, Ti, Ta, Mo și W folosite pentru realizarea implanturilor pot fi acceptate de corpul uman după numai câteva minute. Câteodată aceste elemente metalice, în formă naturală, sunt esențiale în funcțiile celulare (Fe) sau în sinteza vitaminei B<sub>12</sub> (Co), dar nu pot fi tolerate atunci când se folosesc în corp în cantități mari. *Biocompatibilitatea implanturilor metalice* este o problemă considerabilă pentru că acestea au tendința de a se coroda într-un mediu ostil. Consecința coroziunii este pierderea de material, care va slăbi rezistența implantului, și poate chiar mai important de atât, coroziunea produce deteriorări în țesuturi, acest lucru ducând la efecte nedorite. În continuare, se studiază relația dintre compoziția, structura și proprietățile metalelor și aliajelor folosite pentru fabricarea implanturilor.

### 5.1. Oțelurile inoxidabile

Primul oțel inoxidabil folosit ca material pentru realizarea unui implant a fost *18-8 (302 AISI)*, care are o rezistență mai mare decât vanadiul și mult mai rezistent la coroziune. Oțelul pe bază de vanadiu nu mai este folosit în implanturi deoarece în prezent *rezistența la coroziune este inadecvată*, așa cum este prezentat și în subcapitolul 5.6. Ulterior, a început să fie folosit *oțelul inoxidabil Mo 18-8*, care conține molibden pentru a îmbunătăți rezistența la coroziune în apă sărată. Aliajul astfel obținut a început să fie cunoscut ca *tipul 316 de oțel inoxidabil (AISI)*. În anii 1950, cantitatea de carbon din tipul 316 a fost redus de la 0,08 % la 0,03 % greutate maxim pentru o mai mare rezistență la coroziune în cloruri ; acest nou aliaj a fost cunoscut ca *tipul 316L*. [Se menționează că aceste oțeluri se pot aproxima, în standardul românesc, cu oțelurile 10TiNiCr180 și 2MoNiCr175.]

#### 5.1.1. Tipurile și compoziția oțelurilor inoxidabile

Cromul este componentul major al metalelor inoxidabile rezistente la coroziune. Valoarea minimă efectivă a concentrației de crom este de 11% greutate. Cromul este un element reactiv dar atât el cât și aliajele pe baza de crom pot fi pasivizate astfel încât să se obțină o excelentă rezistență la coroziune.



Oțelurile inoxidabile austenitice, mai ales tipurile 316 și 316L, sunt cel mai des folosite în implanturi. Acestea nu se durifică prin tratament termic, ci prin precipitare la răcire. Acest grup de oțeluri inoxidabile este nonmagnetic și prezintă o rezistență la coroziune mai mare decât alte metale sau aliaje. Incluzând molibdenul în această categorie, cresc șansele rezistenței la coroziune în apă sărată. ASTM (American Society of Testing Materials – Societatea americană de testare a materialelor) recomandă tipul 316L, și nu 316 în realizarea implanturilor.. Compozițiile tipurilor 316 și 316L (precum și a mărcilor românești) sunt prezentate în Tabelul 5-1.

Nichelul este folosit în stabilizarea fazei austenice la temperatura camerei și, mai mult decât atât, în creșterea probabilității rezistenței la coroziune. Stabilitatea fazei austenice, în cazul oțelurilor inoxidabile cu carbon 0,10 % greutate, poate fi influențată și de prezența Ni și Cr, așa cum ne arată și Figura 5-1.

Tabelul 5-1.Compoziția oțelurilor inoxidabile\*

Element	Compoziție (max), %			
	316 AISI	316L AISI	10TiMoNiCr175 STAS 3583-87	2MoNiCr175 STAS 3583-87
Carbon	≤0,08	≤0,03	≤0,08	≤0,03
Mangan	≤2,00	≤2,00	≤2,00	≤2,00
Fosfor	≤0,03	≤0,03	≤0,035	-
Sulf	≤0,03	≤0,03	≤0,03	≤0,0025
Siliciu	≤0,75	≤0,75	≤1,00	≤1,00
Crom	17,00-20,00	17,00-20,00	16,50-18,50	17,00-19,00
Nichel	12,00-14,00	12,00-14,00	10,50-13,50	12,50-15,00
Molibden	2,00- 4,00	2,00-4,00	2,00-2,50	2,50-3,00
Titan	-	-	0,40-0,80	-

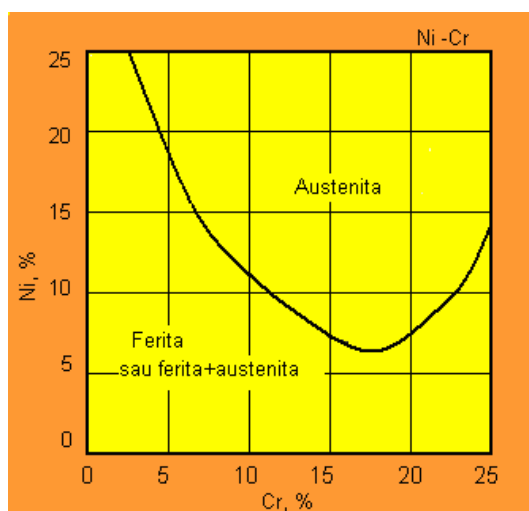


Figura 5-1. Efectul Ni% și Cr% asupra austenitei din oțelurile inoxidabile cu un conținut de 0,1%C. (Din: Concise Metals Engineering Data Book, ASM, Ed. Joseph R. Davis, 1997).

### 5.1.2. Proprietățile oțelurilor inoxidabile

Proprietățile oțelurilor inoxidabile de tipul 316 și 316L (AISI) sunt prezentate în Tabelul 5-2. Așa cum se poate observa, o mare varietate de proprietăți pot fi obținute în funcție de procesul de încălzire (pentru a obține materiale moi) sau de răcire (pentru o rezistență mai mare și duritate). Proiectantul trebuie să fie foarte atent la alegerea materialului de acest tip. Chiar și tipul 316L poate intra în coroziune în corpul uman în anumite circumstanțe precum o zonă cu presiune foarte mare și lipsită de oxigen. Cu toate acestea, este indicată folosirea lor în implanturi temporare precum tije, șuruburi, articulațiile șoldului ș.a.

Tabelul 5-2. Proprietățile mecanice ale oțelurilor inoxidabile folosite în implanturile chirurgicale

Condiții de prelucrare	Rezistența la rupere, min, psi, (MPa)	Limita de curgere (0,2% echilibru), min, psi (MPa)	Alungirea 2 in. (50,8mm), min, %	Duritatea Rockwell, max.
<i>tipul 316</i>				
Normalizat	75000 (515)	30000 (205)	40	95 HRB
Finisat la rece	90000 (620)	45000 (310)	35	—
Durificat la rece	125000 (860)	100000 (690)	12	300-350
<i>tipul 316L</i>				
Normalizat	73000 (505)	28000 (195)	40	95 HRB
Finisat la rece	88000 (605)	43000 (295)	35	—
Durificat la rece	125000 (860)	100000 (690)	12	—

### 5.1.3. Fabricarea implanturilor folosind oțelurile inoxidabile

Oțelurile inoxidabile austenitice se durifică foarte rapid în urma prelucrării mecanice (așchiere, deformare), ca în Figura 5-2, care nu pot fi prelucrate la rece decât în urma unei tratări la cald. Cu toate acestea, prelucrările la cald nu ar trebui să inducă formarea carburii de crom ( $CCr_4$ ) care ar putea cauza coroziune. Din același motiv, implanturile din oțeluri inoxidabile austenitice nu sunt bine legate.

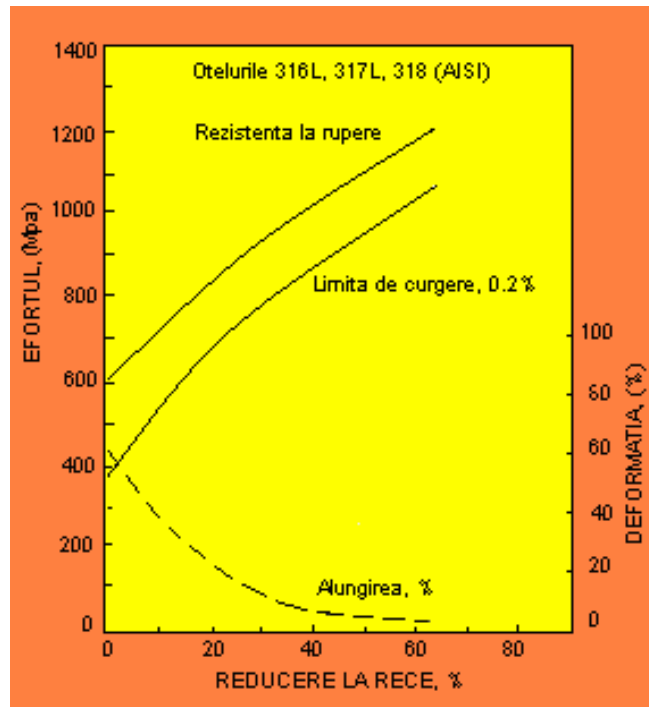


Figura 5-2. Efectul prelucrării la rece asupra limitelor la curgere și la rupere a unor oțeluri inoxidabile de tip (Cr-Ni) 18-8.

(Book on Industrial Alloy and Engineering Data, ASM, Metal Park, Ohio, 1978, p.223).

Distorsiunea componentelor în urma prelucrării la cald poate avea loc, dar această problemă poate fi rezolvată cu ușurință ținând sub control temperatura constantă. Un alt efect nedorit al prelucrării la cald este formarea la suprafață a unor straturi de oxizi, care trebuie să fie îndepărtate fie chimic (cu acizi) fie mecanic (prin sablare). După îndepărtarea straturilor, suprafața compusului este finisată până ce devine ca o oglindă sau mată. Ulterior, suprafața este curățată, degresată, și pasivizată cu acid azotic (Standard ASTM F86). Compusul este spălat și curățat din nou înaintea împachetării și sterilizării.

Pe plan mondial, utilizarea oțelurilor inoxidabile austenitice este limitată datorită eliberării produșilor de coroziune sub forma de ioni metalici  $Ni^{2+}$ ,  $Cr^{3+}$ ,  $Cr^{6+}$  care produc efecte locale în organism și care distrug implantul.

## 5.2. Aliaje pe bază de cobalt

Aceste aliaje sunt numite în general aliaje cobalt-crom. În principiu, există două tipuri de astfel de aliaje; unul este aliajul CoCrMo (F76), care este folosit în general pentru turnarea *matriței* unui produs, iar celălalt este aliajul CoNiCrMo (F562), care de obicei este prelucrat prin forjare la cald. Aliajul CoCrMo a fost folosit mult timp în stomatologie și, mai nou, în fabricarea articulațiilor artificiale. Aliajul forjat CoNiCrMo este nou, folosit astăzi în fabricarea rădăcinilor protezelor, mai ales în cazul articulațiilor asupra cărora acționează o presiune mare, precum genunchiul și șoldul.

### 5.2.1. Tipuri și compoziția aliajelor bazate pe Co

Standardul american (ASTM) descrie 4 tipuri de astfel de aliaje recomandate în implanturile chirurgicale : (1) aliaj CoCrMo turnat (F76), (2) aliaj CoCrWNi forjat (F90), (3) CoNiCrMo forjat (F562) și (4) aliaj CoNiCrMoWFe (F563). Compozițiile chimice a primelor trei tipuri sunt prezentate pe scurt în Tabelul 5-3.

Tabelul 5-3. Compoziția chimică a aliajelor pe bază de Co

Element	CoCrMo (F75)		CoCrWNi (F90)		CoNiCrMo (F562)	
	min. %	max. %	min. %	max. %	min. %	max. %
Cr	27,0	30,0	19,0	21,5	19,0	21,0
Mo	5,0	7,0	—	—	—	10,5
Ni	—	2,5	9,0	11,0	9,0	37,5
Fe	—	0,75	—	3,0	33,0	1,0
C	—	0,35	0,05	0,15	—	0,025
Si	—	1,00	—	1,00	—	0,15
Mn	—	1,00	—	2,00	—	0,15
W	—	—	14,0	16,0	—	—
P	—	—	—	—	—	0,015
S	—	—	—	—	—	0,010
Ti	—	—	—	—	—	1,0
Co	echilibru	echilibru	echilibru	echilibru	echilibru	echilibru

În prezent, doar două dintre cele patru aliaje sunt folosite foarte mult în fabricarea implanturilor, și anume aliajul CoCrMo pentru turnat și aliajul CoNiCrMo pentru forjat. Așa cum se poate vedea și în Tabelul 5-3, compoziția aliajelor diferă.

### 5.2.2. Proprietățile aliajelor pe bază de Co

Cele două elemente de bază ale aliajului pe bază de Co formează o soluție solidă conținând până la 65 % Co, iar restul Cr, așa cum arată și Figura 5-3. Molibdenul este adăugat pentru a obține granule mai fine, care duc la mărirea existenței în urma forjării sau turnării.

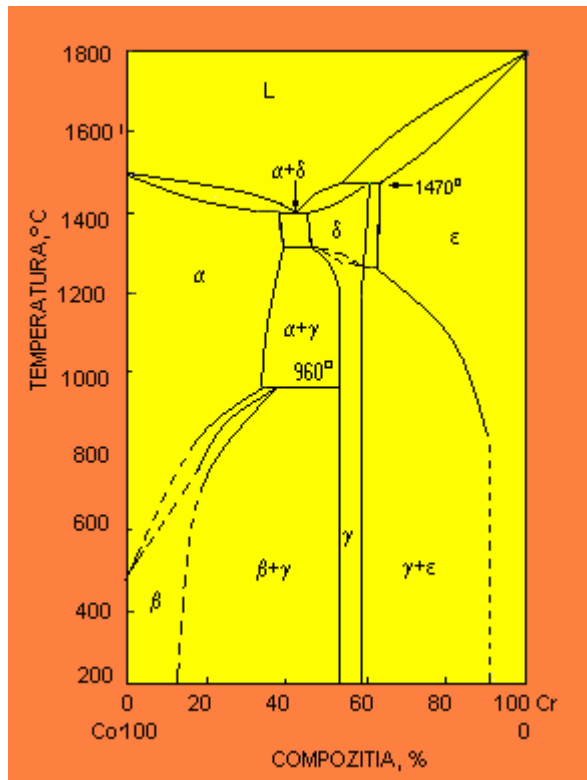


Figura 5-3. Diagrama fazelor Co-Cr.  
(Sursa: Metals Reference Book, C.J. Smithells (ed.) Butterworths, London, 1976).

Unul dintre cele mai eficiente aliaje de forjare pe bază de Co este aliajul *CoNiCrMo*, inițial numit MP35N (Co standard presat), care conține aproximativ 35% Co, respectiv Ni. Aliajul prezintă un grad avansat de rezistență la coroziune în apă de mare (conținând ioni de clorură) sub o presiune foarte mare. Prelucrarea la rece poate mări considerabil rezistența aliajului ca în Figura 5-4. Cu toate acestea, prelucrarea la rece este dificilă, mai ales în cazul fabricării unor aparate de dimensiuni mari, cum ar fi baza implantului de șold. Doar prelucrarea la cald se poate folosi în fabricarea unui implant din acest aliaj.

Proprietățile abrazive ale aliajului forjat *CoNiCrMo* sunt asemănătoare cu cele ale aliajului de turnare *CoCrMo* (aproximativ 0.14 mm/an din testele de simulare a implantului de șold); cu toate acestea, primul nu este recomandabil pentru părțile libere ale protezelor articulare din cauza gradului redus de frecare față de el însuși și față de alte materiale. Rezistența maximă la oboseală

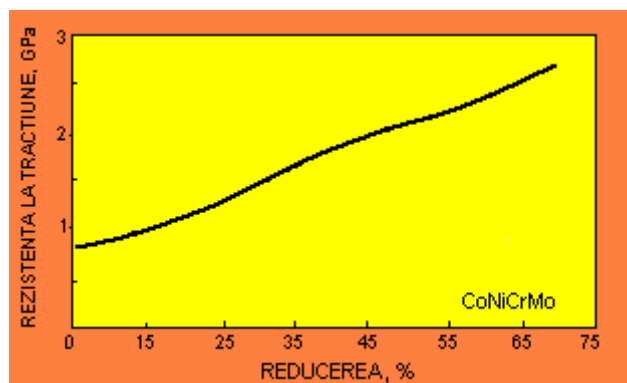


Figura 5-4. Dependența rezistenței la tracțiune de deformarea la rece a aliajului CoNiCrMo. (După T.M. Devine and J. Wulff, Cast vs. Wrought Cobalt–Chromium Surgical Implant Alloys, J. Biomed. Mater. Res., 9, 151-167,1975).

și rezistența maximă la tracțiune a aliajului forjat CoNiCrMo fac ca acesta să fie indicat în implanturile cu durabilitate ridicată, fără a induce fracturi sau tensiuni la oboseală. Este cazul protezelor articulare la șold. Avantajul este mult mai apreciat și vizibil atunci când un implant trebuie înlocuit cu un altul, deoarece este foarte dificil de înlocuit un implant eșuat, mai ales dacă acesta se află poziționat adânc în canalul medular femural. Mai mult, o artroplastie refăcută este de obicei mai puțin rezistentă decât cea inițială, din punct de vedere a funcțiilor sale, aceasta fiind mult mai slab fixată în implant decât precedenta.

Tabelul 5-4 prezintă proprietățile mecanice impuse aliajelor pe bază de Co. Ca și în cazul altor aliaje, cu cât e mai mare rezistența, cu cât e mai mică ductilitatea. Ambele tipuri de aliaje sunt *foarte rezistente la coroziune*.

Procesul pentru determinarea experimentală a cantității de Ni eliberat din aliajul CoNiCrMo și din 316L la 37°C, l-a condus pe Ringer la o soluție interesantă. Cu toate că în cazul aliajului pe bază de Co, cantitatea inițială de ioni de Ni eliberați în soluție este mai mare, procentajul era mereu aproximativ același ( $3 \times 10^{-10}$  g/cm<sup>3</sup>) pentru ambele aliaje, așa cum arată și Figura 5-5. Acest lucru este surprinzător deoarece cantitatea de Ni din aliajul CoNiCrMo este cam de 3 ori mai mare decât cea din aliajul 316 L.

*Modulul de elasticitate* pentru aliajele pe bază de Co nu se schimbă o dată cu modificarea valorii rezistenței finale. Valoarea modulului este între 220 și 234 GPa, mai mare decât în cazul altor materiale, precum oțelurile inoxidabile. Acest lucru poate influența schimbarea valorii forței de tensiune a osului, deși nu s-au stabilit încă exact care sunt efectele creșterii coeficientului.

Tabelul 5-4. Proprietățile mecanice impuse aliajelor pe bază de Co<sup>a</sup>

Proprietate	CoCrMo turnat (F76)	CoCrWNi forjat (F90)	CoCrNiMo (F562) forjat		
			Soluție recoaptă	Prelucrat la rece și îmbătrânit	Recoacere completă
Rezistența la tracțiune (MPa)	655	860	795-1000	1790	600
Limita de curgere (0.2%) (MPa)	450	310	240-655	1585	276
Alungire (%)	8	10	50,0	8,0	50
Gâtuirea (%)	8	—	65,0	35,0	65
Rezistența la oboseala (MPa) <sup>b</sup>	310	—	—	—	340

<sup>a</sup>Conform : Annual Book of Standards, Part 46, American Society for Testing and Materials, 1981.

<sup>b</sup>După M. Smelithsch, Eng. Med., 9, 201-207,1980.

### 5.2.3. Construcția implanturilor folosind aliaje pe bază de Co

Aliajul Co-Cr este susceptibil să se durifice în urma prelucrării mecanice, astfel încât procesul normal al fabricației folosit în cazul altor materiale, nu poate fi folosit. În schimb, aliajul este turnat printr-o **metodă veche de ceruire (turnare prin injecție)** care presupune următoarele etape :

1. Se fabrică o matriță/formă de turnare din ceară a piesei dorite.
2. Forma (de turnare) este acoperită cu o substanța refractară, mai întâi prin acoperirea în strat subțire cu o pastă/ceramică (suspensia siliciului în soluția de silicat de ethyl), urmată de acoperirea completă după uscare.
3. Ceara este topită într-un cuptor (100-150°C).
4. Forma este încălzită la temperatură mare, arzându-se orice urmă de ceară sau substanțe ce eliberează gaz.
5. Aliajul topit este turnat cu ajutorul forței gravitaționale sau centrifuge. Temperatura de turnare este de aproximativ 800-1000°C, iar aliajul se află la 1350-1400°C.

Controlând temperatura de turnare, aceasta va influența mărimea grăunților topitului final; grăunții mari formați la temperaturi ridicate vor micșora rezistența. Cu toate acestea, la temperaturi mari de turnare vom obține precipitate (carburice) mai mari, cu distanțele dintre ele mai mari, dând naștere unui material mai puțin sfărâmițos. Din nou, există o relație de complementaritate între rezistență și duritate.

### 5.3. Ti și aliajele pe bază de Ti

Încercări de a folosi titanul în fabricarea implanturilor datează din anii 1930. S-a descoperit că titanul era tolerat în femurul pisicii, la fel cum erau și oțelurile inoxidabile și Vitallium (aliaj CoCrMo). S-a descoperit că titanul era tolerat în femurul pisicii, la fel cum erau și oțelurile inoxidabile și Vitallium (CoCrMo). Faptul că este un material ușor (4,5

$\text{g/cm}^3$  comparat cu  $7,9 \text{ g/cm}^3$  pentru tipul 316,  $8,3 \text{ g/cm}^3$  pentru CoCrMo turnat și  $9,2 \text{ g/cm}^3$  pentru aliajul CoNiCrMo forjat) și proprietățile mecano-chimice sunt caracteristici necesare realizării implanturilor.

### 5.3.1. Compozițiile titanului și aliajelor pe bază de titan

Există patru tipuri de titan nealiat pentru aplicațiile implanturilor chirurgicale (Tabelul 5-5). Titanul conține mai multe impurități dar, oxigenul, fierul și azotul sunt controlate foarte strict. Oxigenul are o mare influență asupra ductilității și rezistenței titanului. În funcție de gradul de impurificare avem grad 1 (Ti 1), grad 2 (Ti 2) etc.

Unul dintre aliajele titanului (Ti 6Al 4V) este foarte des folosit în fabricarea implanturilor, iar compoziția chimică este prezentată în Tabelul 5-5. Principalele elemente ce intră în alcătuirea acestui aliaj sunt aluminiul (5,5-6,5 % greutate) și vanadiul (3,5-4,5 %) plus impurități.

Tabelul 5-5. Compoziția chimică a titanului și aliajelor sale (ASTM F67, F136)

Element	Ti 1	Ti 2	Ti 3	Ti 4	Ti 6Al 4V <sup>a</sup>
Azot	0,03	0,03	0,05	0,05	0,05
Carbon	0,10	0,10	0,10	0,10	0,08
Hidrogen	0,015	0,015	0,015	0,015	0,0125
Fier	0,20	0,30	0,30	0,50	0,25
Oxigen	0,18	0,25	0,35	0,40	0,13
Titan	echilibru	echilibru	echilibru	echilibru	echilibru

<sup>a</sup>Aluminiul 6,00%(5.50-6,50), Vanadiul 4,00%(3,50-4,50), alte elemente 0,1% max. sau 0,4% în total.

### 5.3.2. Structura și proprietățile Ti și ale aliajelor pe bază de Ti

Titanul este o substanță alotropică care se găsește într-o structură hexagonală foarte restrânsă (compactă) ( $\alpha$ -Ti) până la  $882^\circ\text{C}$  și într-o structură cubică centrată ( $\beta$ -Ti) peste această temperatură.

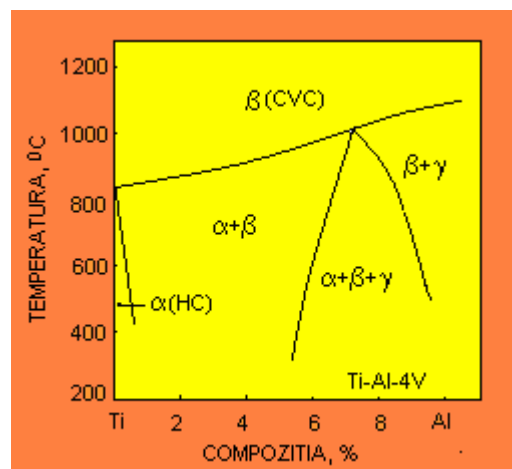


Figura 5-5. Diagramă parțială de faze Ti-Al-4V ;  
(După C.J.E. Smith & A.N.Hughes, The Corrosion Fatigue Behavior of a Ti-6%Al-4%V Alloy, Eng.Med.,7, 158-171, 1966).



Adăugarea de elemente în aceste aliaje alături de titan îl ajută pe acesta să capete o varietate de proprietăți :

1. Aluminiul tinde să stabilizeze faza  $\alpha$ , adică să mărească temperatura de transformare de la faza  $\alpha$  la  $\beta$  (Figura 5-5).

2. Vanadiul stabilizează faza  $\beta$  coborând temperatura de transformare de la  $\alpha$  la  $\beta$ .

Aliajele  $\alpha$  au o microstructură monofazică (Figura 5-6.a), având drept caracteristică pregnantă capacitatea de a fi sudate. Capacitatea de stabilizare a acestor substanțe bogate în aluminiu din acest grup de aliaje se finalizează într-o duritate excelentă și o rezistență la oxidare la temperaturi ridicate (300-600°C). Aceste aliaje nu pot fi tratate la cald în scopul durificării, deoarece sunt monofazice.

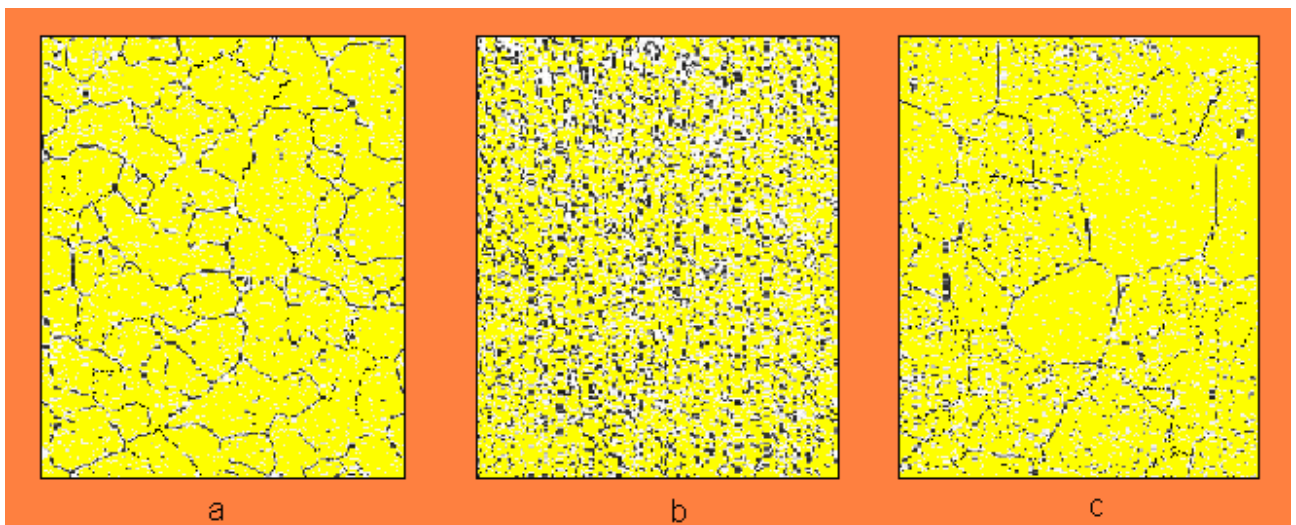


Figura 5-6. Microstructura aliajelor de Ti (500x). (a) aliaj  $\alpha$ -Ti recoapt, (b) Ti 6Al 4V, aliaj  $\alpha$ - $\beta$  recoapt, (c) aliaj  $\beta$ -Ti recoapt. (După G.H.Hille, Titanium for Surgical Implants, *J.Mater*, 1, 373-383, 1966).

Adăugarea unei cantități controlate de elemente stabilizatoare  $\beta$  face ca faza  $\beta$  superioară să reziste transformărilor de temperatură, ceea ce se realizează într-un sistem bifazic. Precipitatele fazei  $\beta$  vor apărea în urma tratării la cald la temperatura de călire a soluției solide, urmată de îmbătrânire (durificare prin precipitare) la o anumită temperatură joasă. Ciclul de îmbătrânire determină precipitarea unor particule fine  $\alpha$  din metastabilul  $\beta$  ce intersectează structura  $\alpha$ , care este mult mai rezistentă decât structura recoaptă  $\alpha$ - $\beta$ , (Figura 5-6.b). Un procentaj mai mare de elemente stabilizatoare  $\beta$  (13% greutate V în aliajul  $Ti_{13}V_{11}Cr_3Al$ ) dă naștere unei microstructuri predominant  $\beta$  care poate fi durificată prin tratament termic, (Figura 5-6.c).

Proprietățile mecanice ale titanului pur comercial și ale aliajului Ti 6Al 4V sunt date în Tabelul 5-6. Coeficientul de elasticitate al acestor materiale este de 110 GPa, ceea ce este jumătate din valoarea celui din cazul aliajelor Co-Cr. Din Tabelul 5-6 se poate observa

conținutul ridicat de impurități care induce la o rezistență ridicată și o ductilitate redusă. Rezistența materialului variază de la o valoare mult mai scăzută decât cea în cazul tipului de aliaj 316 sau al aliajelor pe bază de Co, până la o valoare aproape egală cu cea a aliajului 316 normalizat sau al aliajului turnat CoCrMo. Cu toate acestea, atunci când este comparat din punct de vedere al rezistenței specifice (rezistență/densitate), aliajul de titan excelează peste toate celelalte materiale folosite la realizarea implanturilor, ca în Figura 5-7. Astfel, titanul are o rezistență de mărginire scăzută, făcându-l indesezirabil pentru implanturile de șuruburi osoase, plăci osoase și alte aplicații similare.

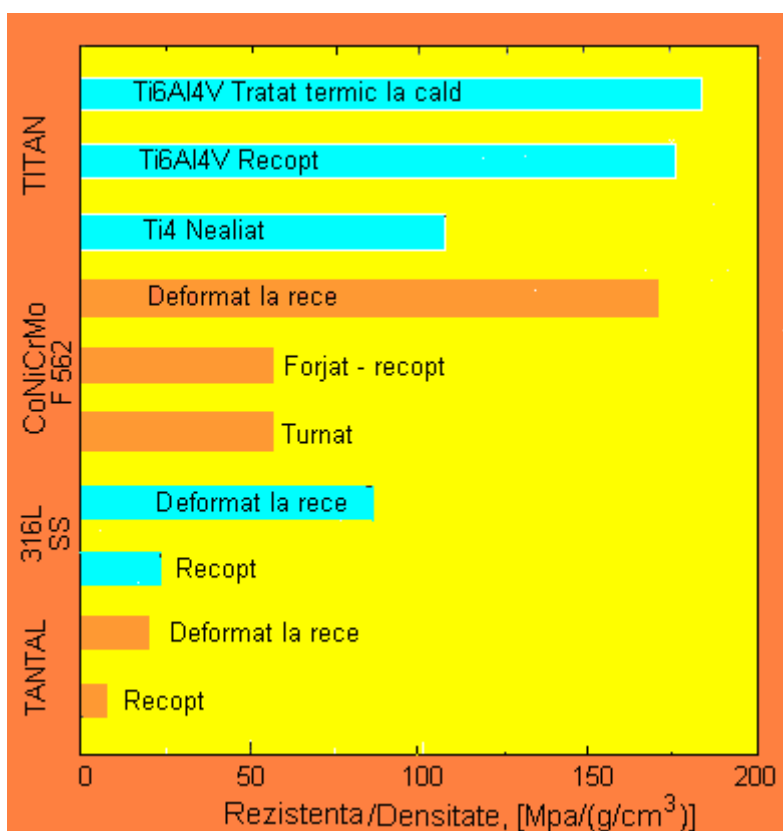


Figura 5-7. Raportul rezistență/densitate pentru materialele de implanturi. (După G.H.Hille, Titanium for Surgical Implants, *J.Mater*, 1, 373-383, 1966).

Tabelul 5-6. Proprietățile mecanice ale Ti și ale aliajelor pe bază de Ti

Proprietăți	Ti 1	Ti 2	Ti 3	Ti 4	Ti 6Al 4V
Rezistența la tracțiune (MPa)	240	345	450	550	860
Limita de curgere 0,2% (MPa)	170	275	380	485	795
Alungire (%)	24	20	18	15	10
Gâtuirea (%)	30	30	30	25	25

Titanul datorează rezistența sa la coroziune formării unui strat de oxid solid. În condiții *in vivo*, oxidul ( $TiO_2$ ) este singurul produs de reacție stabil. Stratul de oxid formează

un înveliș subțire aderent care ajută la pasivizarea materialului. Rezistența la coroziune va fi discutată în capitolul 5.6.

### 5.3.3. Fabricarea implanturilor din Ti

Titanul este puternic reactiv la temperaturi mari și arde imediat în prezența oxigenului. De aceea, este nevoie de un mediu inert pentru ca prelucrarea la temperaturi mari să aibă loc, sau poate fi prelucrat prin topirea prin absorbție. Oxigenul difuzează rapid în titan, iar oxigenul dizolvat face ca metalul să devină sfărâmicios. Prin urmare, orice proces de topire la temperaturi mari sau forjare ar trebui realizate la temperaturi mai mici de 925°C. Prelucrarea la temperatura camerei nu este întotdeauna o soluție pentru aceste probleme, deoarece materialul tinde să strice și să rupă instrumentele de tăiere. Uneltele foarte ascuțite cu viteză mică și lame mari sunt folosite pentru a micșora acest efect. Prelucrarea electrochimică este un mijloc interesant, de altfel.

## 5.4. Metale folosite în stomatologie

### 5.4.1. Amalgamul dentar

Un *amalgam* este un aliaj în care unul din componente este mercurul. Motivul folosirii amalgamului ca material pentru plombe dentare este faptul că, având în vedere că la temperatura camerei mercurul este în stare lichidă, el poate reacționa cu alte substanțe precum argintul și staniul și să formeze o masă plastică care poate fi introdusă în cavitate și care se întărește în timp. Pentru a umple o cavitate, stomatologul amestecă aliajul solid, care se găsește sub o anumită formă, cu mercur, folosind un instrument de triturare. Materialul obținut este deformabil și, astfel, este introdus în cavitatea dentară și ia forma acesteia. Aliajul solid conține cel puțin 65% greutate argint și cel mult 29% staniu, 6% cupru, 2% zinc și 3% mercur. Astfel, reacția întregului proces este



în care, faza  $\gamma$  este  $\text{Ag}_3\text{Sn}$ ,  $\gamma_1$  este  $\text{Ag}_2\text{Hg}$ ,  $\gamma_2$  este  $\text{Sn}_7\text{Hg}$  (Figura 5-8).

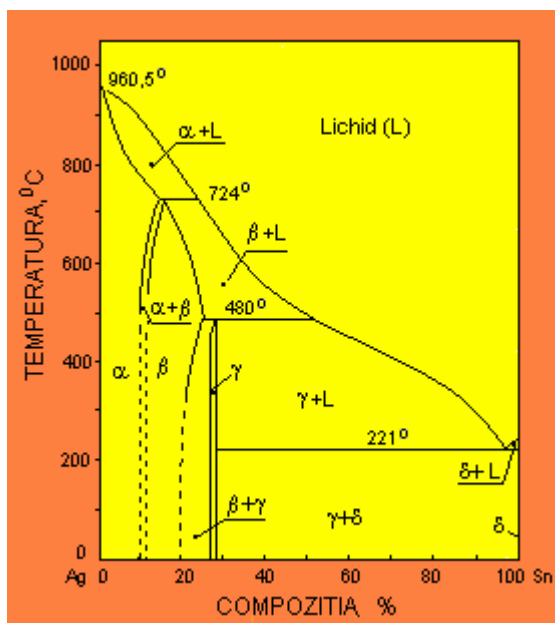


Figura 5-8. Diagrama sistemului Ag-Sn.

Diagrama pentru sistemul Ag-Sn-Hg arată că de-a lungul întregului proces compozițional, toate cele trei faze sunt prezente. Amalgamele dentare, la sfârșitul întregului proces, conțin 45% - 55% greutate mercur, 35%-45% argint și aproximativ 15% staniu. De-a lungul procesului de fixare, rezistența crește, astfel încât amalgamul într-o singură oră atinge  $\frac{1}{4}$  din rezistența finală, și atinge întreaga valoare după o zi.

#### 5.4.2. Aurul

Aurul și aliajele acestora sunt metale utile în stomatologie datorită durabilității lor, stabilității și rezistenței la coroziune. Plombele de aur pot fi aplicate prin două metode : turnare sau topire. *Turnarea* se face luând un mulaj de ceară a cavității pregătite ulterior, folosind acest mulaj, se face o o matriță dintr-un material precum silicatul de gips, rezistent la temperaturi mari, și se toarnă aurul topit în matriță. Pacientului i se aplică o plombă temporară până la fixarea celei definitive. *Aliajele* din aur sunt folosite pentru reconstituiri prin turnare, deoarece prezintă proprietăți mecanice superioare aurului pur. Rezistența la coroziune a acestor aliaje este mică, deși conțin 75 % sau chiar mai mult aur sau alte metale nobile. Cuprul în aliaj cu aurul produce mărirea semnificativă a rezistenței. De asemenea și platina, dar nu putem adăuga mai mult de 4% platină, deoarece astfel punctul de topire al aliajului ar crește considerabil. Argintul compensează culoarea cuprului. O cantitate mică de zinc ar putea fi adăugată pentru a micșora punctul de topire și pentru a elimina oxizii formați în timpul topirii. Pe piață sunt disponibile aliajele de aur cu diferiți compuși. Aliaje mai moi conținând mai mult de 83% aur sunt folosite pentru plombe, deoarece nu sunt supuse unor tensiuni prea

mari. Aliajele mai tari conținând mai puțin aur sunt preferate în realizarea coroanelor și rădăcinilor dentare, asupra cărora acționează tensiuni mult mai mari.

Reconstituirile maleabile sunt fabricate în cavitate din straturi de foițe de aur *pur*. Foițele sunt degazate înainte de folosire, iar straturile sunt sudate unul de celălalt datorită presiunii la temperatura camerei. Acest tip de sudare constă în lipirea straturilor prin difuziune termică a atomilor de pe un strat pe altul. De vreme ce contactul strâns este una dintre condițiile cerute de acest procedeu, evitarea îmbinării lor este foarte importantă. Aurul pur este relativ moale, astfel încât acest tip de reconstituire este limitat la suprafețe ce nu sunt supuse unor tensiuni mari.

#### 5.4.3. Aliajele Ni – Ti

Aceste aliaje prezintă o caracteristică neobișnuită, ex. după deformarea materialului, acesta poate reveni imediat la forma precedentă încălzirii materialului. Fenomenul este numit *efectul memoriei de formă* (SME – Shape Memory Effect). Comportamentul aliajului Ni-Ti a fost studiat pentru prima oară de către Buehler și Wiley în Laboratorul artileriei marine al Statelor Unite. Acest aliaj echiatomic (Nitinol) prezintă un SME excepțional aproape de temperatura camerei: dacă sub temperatura camerei, acesta suferă deformare plastică, el revine la forma inițială o dată cu creșterea temperaturii. În general, SME este în strânsă legătură cu faza de transformare martensitică fără difuzie care în realitate este termoelastică, termoelasticitatea fiind în legătură cu ordinea în faza inițială și cea martensitică. Această transformare prezintă următoarele caracteristici:

1. Formarea martensitei poate începe o dată cu răcirea materialului sub temperatura  $M_s$ , definită ca temperatura la care această transformare începe. Formarea martensitei poate începe și o dată cu aplicarea unei forțe mecanice la temperatură mai mare de  $M_s$ .

2. Temperaturile  $M_s$  și  $A_s$  (temperatura la care începe transformarea opusă, cea austenitică, o dată cu încălzirea) pot fi mărite aplicând forțe sub punctul de transformare ; creșterea este proporțională cu forța aplicată.

3. Materialul rezultat este mai elastic decât orice alt metal.

4. Transformarea este reversibilă.

Aceste aliaje își pot găsi utilizare în fabricarea aparatelor ortodontice, cleme pentru anevrisme intracraniane, filtru pentru vena cavă, mușchi contractili artificiali pentru o inimă artificială, implanturi ortopedice și alte instrumente medicale.

Pentru a fabrica asemenea instrumente, este necesară înțelegerea completă a comportamentului mecanic și termic din timpul fazei de transformare martensitică. Un aliaj Ni-Ti cunoscut este *Nitinol 55* (55 % greutate sau 50 % Ni atomic), care prezintă o singură

fază și “*memoria mecanică*” plus alte proprietăți, ex. amortizare acustică ridicată, conversia directă a energiei calorice în energie mecanică, rezistență ridicată la oboseală, și ductilitate la temperaturi mici. Trecerea de la Nitinol 55 (aproape de NiTi stoichiometric) la aliaj bogat în Ni dă naștere unui grup de aliaje care sunt și ele complet nemagnetice, dar diferă de Nitinol 55 prin capacitatea de a se durifica la cald. Cu cât conținutul de Ni se apropie de 60%gr, capacitatea de a reveni la forma inițială scade iar sensibilitatea la tratarea la cald crește rapid. Atât Nitinol 55 cât și Nitinol 60 au moduli de elasticitate mici și pot fi mai duri și mai elastici decât oțelurile inoxidabile, aliajele Ni-Cr sau Co-Cr.

Eficiența revenirii la forma inițială a Nitinolului 55 poate fi controlată prin schimbarea temperaturii finale de normalizare din timpul preparării aliajului. Pentru a obține cele mai bune rezultate, forma este prestabilită prin expunerea mostrei la o temperatură de 482 – 510°C. Dacă firul normalizat se deformează la o temperatură mai mică decât cea stabilită, revenirea la forma inițială va avea loc o dată cu creșterea temperaturii, chiar dacă deformarea nu a atins limitele deformării cristaline (~8% forță de deformare). Aliajele Ni-Ti prezintă de asemenea o bună biocompatibilitate și rezistență la coroziune *in vivo*.

Proprietățile mecanice ale aliajului Ni-Ti sunt mai ales sensibile la stoichiometria compoziției (Tabelul 5-7) și la precedentul calorimetric și mecanic. Cu toate că se cunosc multe despre acest procedeu și în special despre proprietățile mecanice și proprietățile legate de SME, foarte puține sunt cunoscute despre metalurgia termomecanică și fizică a aliajului.

Tabelul 5-7.Compoziția chimică a firului din aliaj Ni-Ti

Element	Compoziție, (%)
Ni	54,01
Co	0,64
Cr	0,76
Mn	0,64
Fe	0,66
Ti	echilibru

Calorimetrul diferențial (DSC – Differential Scanning Calorimeter) este un aparat capabil să măsoare rezistența la căldură a materialelor în funcție de temperatură. Figura 5-7 arată o mostră tipică pentru aliajul Ni-Ti și identifică unii parametri relevanți. Aliajele Ni-Ti prezintă în general două valori maxime pentru temperatura de transformare martensitică la răcire (temperaturile de început și de sfârșit de transformare  $M_s$  și  $M_f$ ), respectiv la cald (temperaturile de început și de sfârșit de transformare austenitică  $A_s$  și  $A_f$ ). Raportul dintre suprafața sub căldura specifică și temperatura curbei poate fi folosită pentru a calcula totalitatea energiei calorice folosită pentru transformarea de fază.

Curbele specifice momentului de încovoiere versus unghiul de încovoiere sunt reprezentate în Figura 5-8. Aliajele Ni-Ti au fost testate la 0°C și la temperatura camerei.

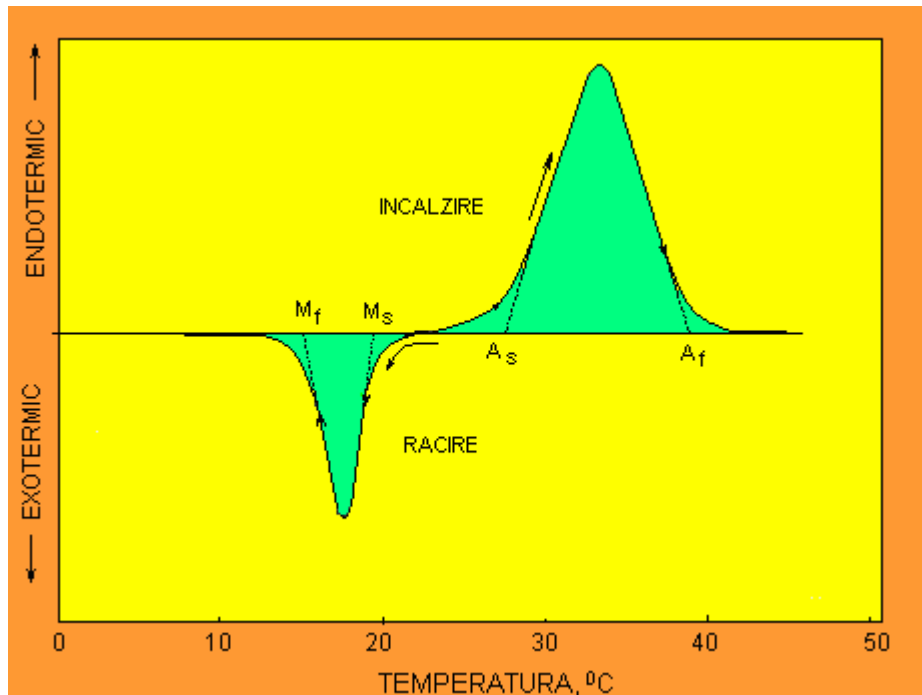


Figura 5-7. Curba DSC specifică energiei termice (căldura specifică) vs. temperatura. (După J.H.Lee, J.B.Park, S.F.Andreasen, R.S.Lakes, Thermomechanical Studies of NiTi Alloys, J.Biomed. Mater. Res. 22, 573-588, 1989).

Așa cum se poate observa din grafic, probele deformate la temperatura camerei reveneau aproape complet la forma inițială, indicând faptul că temperatura de transformare este apropiată ca valoare de temperatura camerei. Din grafic, elasticitatea aliajului este calculată în funcție de forțele aplicate și sunt date în Tabelul 5-8. Rezultatele demonstrează că coeficientul de elasticitate este mai mare la temperatură mai mare.

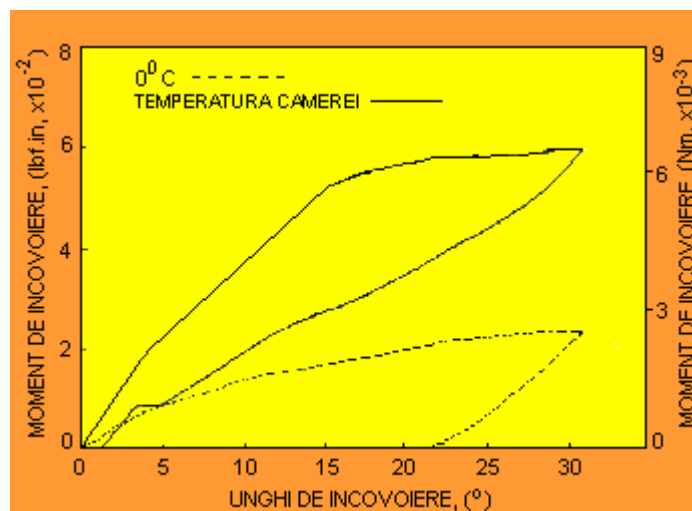


Figura 5-8. Variația momentului de încovoiere cu unghiul de încovoiere pentru aliajul NiTi la 0°C și la temperatura camerei. (După J.H.Lee, J.B.Parks, S.F.Andreasen și R.S.Lakes, J. Biomed. Mater. Res. 22, 1989).

Figura 5-9 prezintă o microstructură tipică a aliajului Ni-Ti la temperatura camerei. Imaginea microscopică optică a secțiunii transversale a firului este dată în Figura 5-9a și ilustrează incluziunile nemetalice dispersate eschidistant în structura Ni-Ti. Incluziunile sunt presupuse a fi în principiu din carbonitrați de titan, cu putini oxizi de Ni-Ti. Imaginile b și c prezintă microfotografii SEM a fragmentelor legate sau nelegate la temperatura camerei.

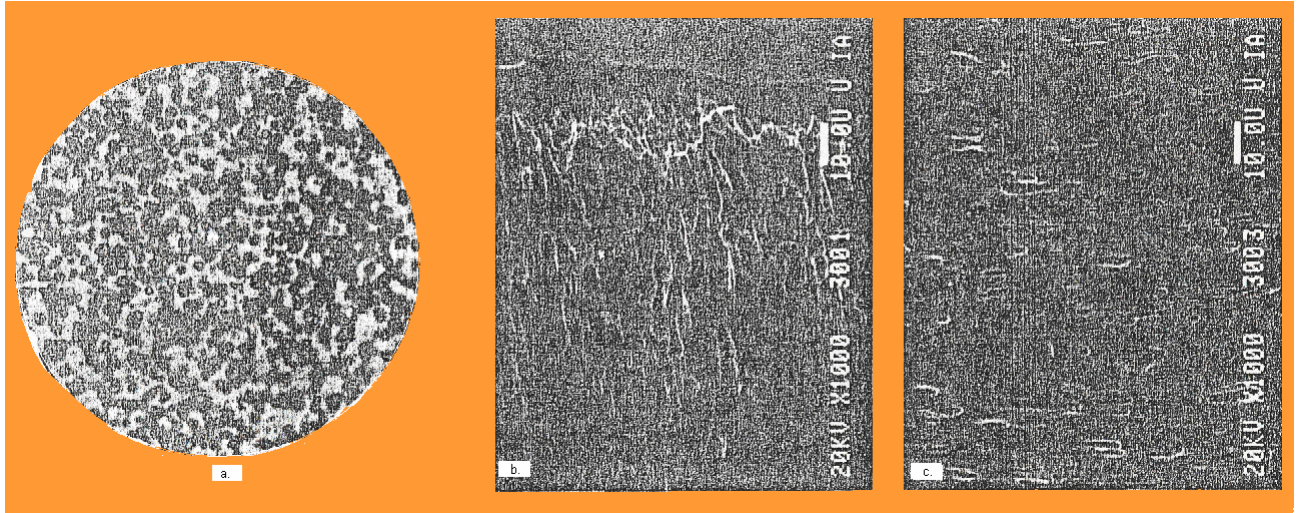


Figura 5-9. Microstructura probei din NiTi la temperatura mediului ambiant. (a) Micrografia optică (100x) a secțiunii transversale prezintă incluziuni nemetalice (particule negre) în matricea de NiTi (fondul alb). (b) Micrografie prin scanare electronică a sârmei nedeformată (neîndoită) în secțiune longitudinală (1000x) ce prezintă pori alungiți în direcția axială. (c) Micrografie prin scanare electronică a probei deformată (îndoită) în secțiune longitudinală (1000x). Se observă martensita formată la aprox.  $45^{\circ}$  în direcția trefilării sârmei (partea din dreapta a microfotografiei).

Din aceste microfotografii, se pot observa porii mari aliniați de-a lungul axei longitudinale a rețelei. Porii mari par a fi creați în urma etapelor de finisare și prelucrare chimică în prepararea probei. Cu toate acestea, Figura 5-9c arată structura martensitică transformată aproape de suprafață în contrast cu structura nedeformată din Figura 5-9b, care nu prezintă structură martensitică la temperatura camerei.

Tabelul 5-8. Proprietățile elastice ale firului din aliaj Ni-Ti

Temperatura de testare ( $^{\circ}\text{C}$ )	Elasticitatea ( $E_b$ ) <sup>a</sup>		Modulul de elasticitate Young ( $E$ ) (GPa)
	Lbf·in/grad $\times 10^{-3}$	N·m/grad $\times 10^{-4}$	
$0^{\circ}$	1,4	1,58	31
Temperatura camerei	4,3	4,86	30

<sup>a</sup>  $E_b = \Delta I_b / \Delta \omega$  (momentul de încovoiere/unghiul de încovoiere)



## 5.5. ALTE METALE

Multe alte metale au fost folosite în numeroase implanturi specializate.

**Tantalul** a fost folosit în studiul implanturilor la animale și s-au dovedit a fi biocompatibile. Din cauza proprietăților sale mecanice sărace (Tabelul 5-9) și densității sale mari ( $16,6 \text{ g/cm}^3$ ), acesta este folosit în puține implanturi precum suturile în chirurgia plastică și neurochirurgie și pentru radioisotopi în tumorile la vezica urinară.

**Platina** și alte metale nobile din clasa platinei au o mare rezistență la coroziune, dar se caracterizează prin proprietăți mecanice sărace. Sunt folosite mai ales în aliaje pentru fabricarea electrozilor din pacemaker de exemplu, datorită rezistenței mari la coroziune și a potențialului de prag scăzut.

Tabelul 5-9. Proprietățile mecanice ale Ta (ASTM F560)

Proprietăți	Recoacere completă	Prelucrat la rece
Rezistența la tracțiune, (MPa)	205	515
Limita de curgere, 0,2% (MPa)	140	345
Alungirea, (%)	20-30	2
Coefficientul lui Young, (GPa)	—	190

## 5.6. COROZIUNEA IMPLANTURILOR METALICE

Coroziunea este o reacție chimică nedorită a metalelor la contactul cu mediul înconjurător, provocând degradarea continuă a acestuia în prezența oxizilor, hidroxizilor și a altor compuși. Lichidul din țesuturile corpului omenesc conține apă, oxigen dizolvat, proteine și diferiți ioni precum clorura și hidroxidul. Prin urmare, corpul omenesc este un mediu foarte agresiv pentru metalele folosite în implanturi. Rezistența la coroziune a substanțelor metalice folosite în implanturi este un aspect important al biocompatibilității.

### 5.6.1. Aspecte electrochimice

Starea multor metale în care acționează cea mai mică energie într-un mediu oxigenat sau hidratat este cea de *oxid*. Coroziunea are loc atunci când atomii de metal ionizează și intră în soluție, sau se combină cu oxigen sau alte substanțe pentru a forma un compus care este eliminat sau se dizolvă. Mediul corpului uman este foarte agresiv când este vorba despre coroziune, deoarece nu este numai lichid, dar conține și ioni de clorură și proteine. O multitudine de reacții chimice diferite au loc atunci când un metal este introdus într-un mediu apos, ca în Figura 5-10.

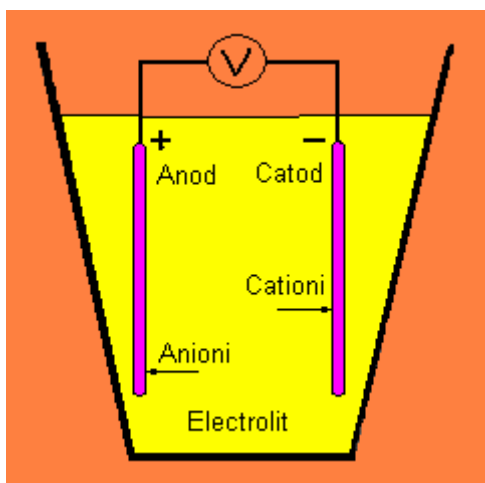
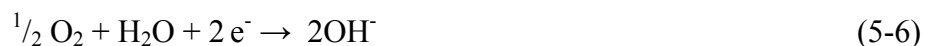
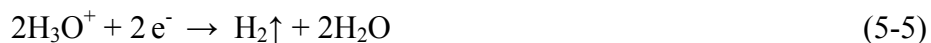
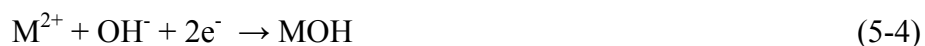


Figura 5-10. Celulă electrochimică.

Electrolitul, care conține ioni în soluție, are rolul de a completa circuitul electric. În corpul uman, ionii necesari se găsesc în număr mare în fluidele din corp. Anionii sunt ioni negativi, care migrează spre anod, iar cationii sunt ioni pozitivi care migrează spre catod. Componenta electrică V în Figura 5-10 poate fi un *voltmetru* cu care se poate măsura potențialul produs ; sau poate fi o *baterie*, iar în acest caz celula este o celulă electroplacată ; poate fi un *țesut de rezistentă* atunci când celula electrochimică este de fapt o celulă ce provoacă coroziunea nedorită de un biomaterial în corp. În corp, o sursă electrică conducătoare externă poate fi prezentă sub forma unui stimulator cardiac, sau a unui electrod cu rol în stimularea creșterii oaselor. La anod, sau electrodul pozitiv, metalul oxidează. Pot avea loc următoarele reacții ale metalului M:



La catod, sau electrod negativ, următoarele reacții de reducere sunt importante :



Fie, ca exemplu, coroziunea unui metal cum ar fi fierul. Ionul metalic se duce în soluție în formă ionizată după cum urmează :



În prezența oxigenului, se poate forma rugină în reacțiile următoare :



Dacă este puțin oxigen disponibil,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$ , magnetită, poate forma un precipitat mai mult decât un hidroxid feric.

Tendința metalelor de a intra în coroziune se exprimă cel mai simplu prin seria electrochimică standard a *potențialelor Nernst*, ca în Tabelul 5-10. Aceste potențiale sunt obținute prin măsurători electrochimice în care un electrod este un hidrogen standard format de o bulă de hidrogen de-a lungul unui strat de platină pulverizat fin. Potențialul acestui electrod de referință este considerat a fi zero. Metalele nobile sunt acelea cu potențial mai mare decât electrodului de hidrogen standard ; metalele de bază au potențial mai mic.

Dacă două metale similare sunt prezente în același mediu, cel care este cel mai negativ în seria galvanică va deveni anod, și va avea loc coroziunea bimetalică (sau galvanică). Coroziunea galvanică poate fi mult mai rapidă decât coroziunea unui singur metal. *În consecință, implanturile din metale diferite (metale mixte) trebuie evitate.* Acțiunea galvanică poate sfârși cu o coroziune cu un singur metal, dacă avem de a face cu lipsa omogenității în metal sau în mediul în care se află acesta.

Tabelul 5-10. Seria electrochimică standard

Reacție	$\Delta E^0$ (volți)
$\text{Li} \leftrightarrow \text{Li}^+$	-3,045
$\text{Na} \leftrightarrow \text{Na}^+$	-2,714
$\text{Al} \leftrightarrow \text{Al}^+$	-1,66
$\text{Ti} \leftrightarrow \text{Ti}^{2+}$	-1,63
$\text{Fe} \leftrightarrow \text{Fe}^{2+}$	-0,44
$\text{H}_2 \leftrightarrow 2\text{H}^+$	0,000
$\text{Ag} \leftrightarrow \text{Ag}^+$	+0,799
$\text{Au} \leftrightarrow \text{Au}^+$	+1,68

Diferența de potențial  $E$  observată de concentrația ionilor metalici în soluție conform ecuației Nernst,

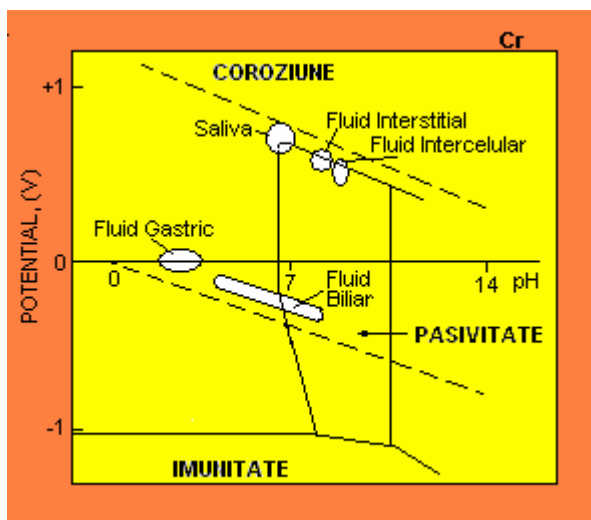
$$E = E_0 + (RT / nF) \ln [M^{n+}] \quad (5-10)$$

în care  $E_0$  este potențialul electrochimic standard,  $T$  este temperatura absolută,  $F$  este constanta lui Faraday, 96,485 coulombi / moli, iar  $n$  numărul de ioni.

Ordinea nobilității observată în practică poate diferi de cea prezisă termodinamic. Motivul este faptul că unele metale devin acoperite cu un strat pasivator de produși de reacție, care protejează metalul de un atac ulterior. Reacția de disoluție poate fi puternic ireversibilă astfel încât o barieră de potențial trebuie depășită. În acest caz, coroziunea poate fi oprită chiar dacă devine favorabilă energetic. Într-un final, reacțiile de coroziune pot continua încet : cinetica nu este determinată de termodinamică.

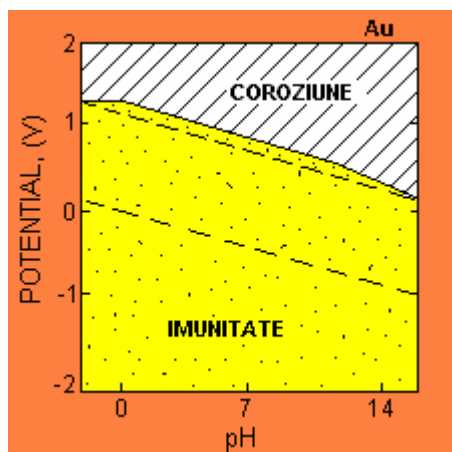
### 5.6.2. Diagramele Pourbaix ale coroziunii

Diagrama Pourbaix reprezintă regiuni de coroziune, pasivitate și imunitate, care depind de un potențial de electrod și pH. Diagramele Pourbaix derivă din ecuațiile Nernst și din solubilitatea produselor de degradare și a constantelor de echilibru ale reacției. De dragul definirii, aria de coroziune este aleasă arbitrar la o concentrație mai mare de  $10^{-6}$  g atom per litru (molar) sau mai mult metal în soluție. Aceasta este echivalentă cu 0,06 mg/litru pentru metale cum ar fi fierul sau cuprul, și 0,03 mg/litru pentru aluminiu.



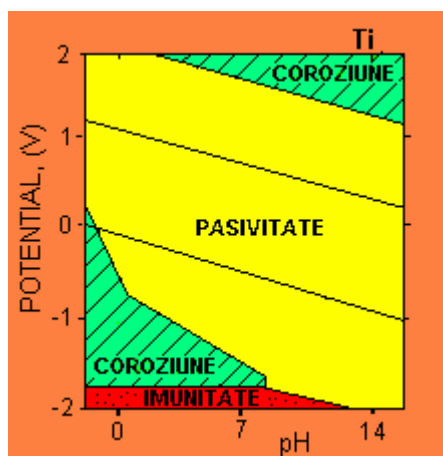
**Figura 5-11.** Diagrama Pourbaix pentru Cr prezintă regiuni asociate diferitelor fluide ale corpului. (J.H.Dumbleton și J.Black, *An Introduction to Orthopaedic Materials*, Charles C.Thomas, Springfield, 1975)

*Imunitatea* se definește ca echilibrul dintre metal și ionii săi la mai puțin de  $10^{-6}$  molar. În regiunea imună, coroziunea este imposibilă din punct de vedere energetic. Imunitatea se mai numește și *protecție catodică*. În domeniul pasivizării, constituentul solid stabil este un oxid, un hidroxid, un hidrat sau o sare a unui metal. *Pasivitatea* se definește ca echilibrul dintre un metal și produșii săi de reacție (oxizi, hidroxizi etc.) la o concentrație de  $10^{-6}$  molar sau mai puțin. Această situație este folositoare dacă produșii de reacție sunt aderenți. În domeniul biomaterialelor, pasivitatea poate fi sau nu adecvată : distrugerea unui strat pasiv poate cauza o creștere a gradului de coroziune. Starea de echilibru poate avea loc dacă produșii de reacție sunt îndepărtați de fluidul din țesut. Materialele acționează diferit în refacerea unui strat pasiv care a fost afectat. Acest strat de material poate proteja materialul de bază dacă acesta este ferm aderent sau nonporos ; în acest caz coroziunea ulterioară este împiedicată.



**Figura 5-12.** Diagrama Pourbaix pentru un metal imun : aurul. (După M.Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE, Houston/CEBELCOR, Brussels,1974)

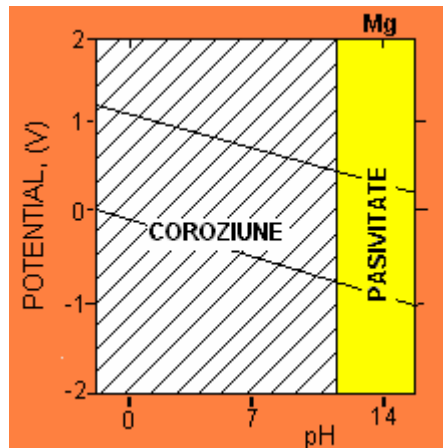
Pasivizarea poate fi cauzată și de o polarizare concentrată datorată unui “zid” de ioni lângă electrozi. Acest lucru rareori poate avea loc în corp de vreme ce ionii sunt permanent completați. Reacțiile de depolarizare catodică pot participa la pasivizarea unui metal prin intermediul unei bariere de energie care împiedică cinetica. Câteva exemple sunt ecuațiile (5-5) și (5-6).



**Figura 5-13.** Diagrama Pourbaix pentru un metal pasiv : titaniul. (După M.Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE, Houston/CEBELCOR, Brussels,1974)

În Figurile 5-11 la 5-14 există două linii diagonale. Linia de sus (oxigenul) reprezintă limita superioară a stabilității apei și este asociată cu soluțiile bogate în oxigen sau electroliți alături de materiale oxidante. În regiunea de deasupra liniei, oxigenul evoluează conform ecuației  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$ . În corpul uman, saliva, fluid intracelular, și lichidul interstițial ocupă regiuni lângă linia de oxigen, de vreme ce ele sunt saturate cu oxigen. Linia diagonală inferioară (hidrogenul) reprezintă limita inferioară a stabilității apei. Hidrogenul gazos evoluează conform ecuației (5-5). Coroziunea apoasă are loc în regiunea dintre cele două linii diagonale din diagrama Pourbaix. În corpul uman, urina, bila, tractul

gastrointestinal inferior și secrețiile glandelor netubulare ocupă regiunea de deasupra liniei de hidrogen.



**Figura 5-14.** Diagrama Pourbaix pentru Mg. Regiunea hașurată : coroziune ; regiunea nemarcată : pasivitate. (După M.Pourbaix, *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, NACE, Houston/CEBELCOR, Brussels,1974)

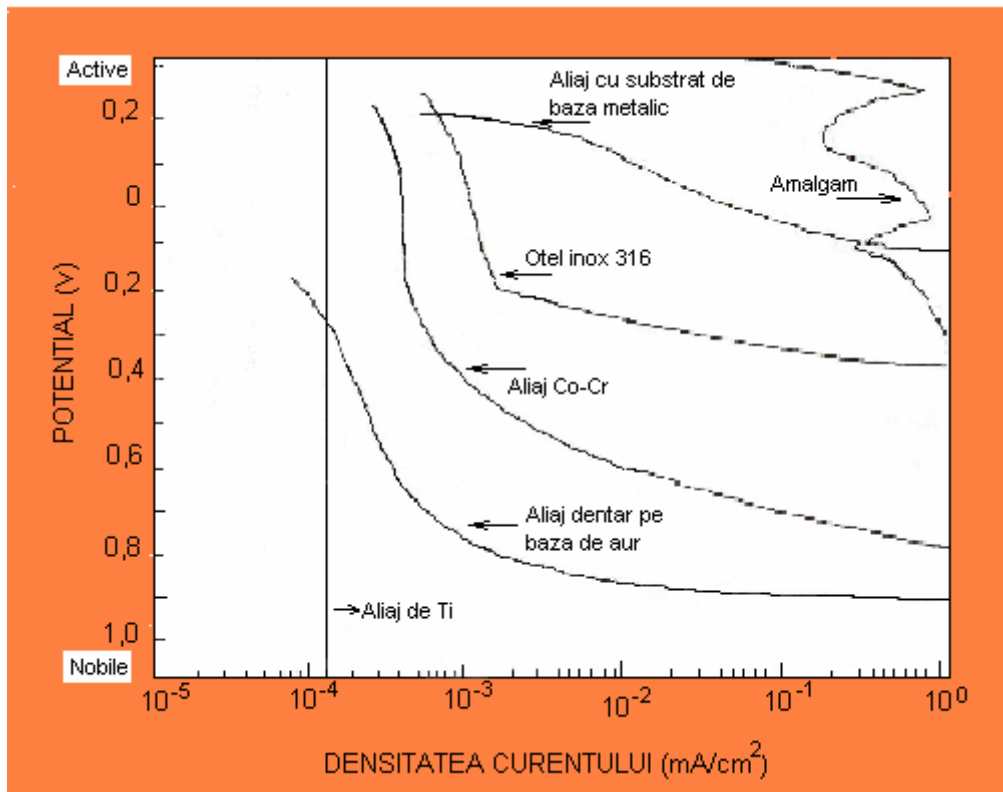
Semnificația diagramei lui Pourbaix este următoarea. Diferite părți ale corpului au pH diferit și concentrații de oxigen diferite. Astfel, un metal care se comportă bine (este imun sau pasiv) într-o parte a corpului poate suferi o coroziune accentuată în altă parte. Mai mult, pH-ul își poate schimba dramatic valoarea în țesuturi care pot fi rănite sau infectate. În particular, un lichid obișnuit din țesut are pH de aproximativ 7,4, dar într-o rană poate scădea la 3,5, iar în infecție poate crește la 9,0.

Diagramele Pourbaix sunt folositoare, dar nu spun întreaga poveste ; sunt limitate. Ele sunt realizate în funcție de echilibrul dintre metal, apă și produșii de reacție. Prezența altor ioni, ex. cloruri, pot avea comportament foarte diferit, iar moleculele mari pot și ele să schimbe situația. Prezicerea “pasivității” poate fi uneori optimistă, dacă nu este luată în considerare probabilitatea reacției.

### 5.6.3 Probabilitatea de coroziune și curbe de polarizare

Regiunile din diagrama Pourbaix specifică dacă coroziunea va avea loc, dar nu determină probabilitatea. exprimată ca o densitate a curentului electric (curent pe unitatea de arie) depinde de potențialul la electrozi așa cum este arătat și în curbele de polarizare din Figura 5-15. Din aceste curbe, se poate calcula numărul de ioni eliberați în țesut pe unitatea de timp, precum și grosimea metalului înlăturat de coroziune într-un timp dat. Un experiment alternativ este acela în care masa pierdută a unui specimen de metal din cauza coroziunii este măsurată în funcție de timp.

Probabilitatea coroziunii depinde și de factorii sinergetici, cum ar fi cei de origine mecanică. De exemplu, oboseala, deformarea repetată a unui metal într-un mediu coroziv, ce produce accentuarea coroziunii și microafecțiunilor cauzate de oboseală.



**Figura 5-15.** Curbele Potențial – Densitate de curent pentru unele biomateriale.  
(E.H.Greener, J.K. Harcourt, E.P. Lautenschlager, *Materials Science in Dentistry*, Williams and Wilkins, Baltimore, 1972)

De vreme ce mediul corpului uman presupune atât aplicarea unei forțe mecanice repetitiv cât și prezența unui mediu chimic agresiv, testarea la oboseală a materialelor folosite pentru implant ar trebui făcută întotdeauna în condițiile unui mediu fiziologic: soluția lui Ringer la temperatura camerei. În *coroziunea prin măcinare* frecarea de o parte și de alta distruge stratul de pasivizare, provocând coroziune accelerată. În îngropare, coroziunea este accelerată în local. Metalele inoxidabile sunt vulnerabile la acest proces. Coroziunea localizată are loc dacă metalul sau mediul nu sunt omogene. *Legăturile dintre grupări* într-un metal pot fi suspectate de început de coroziune din cauza nivelului ridicat de energie. *Fisurile* sunt vulnerabile la coroziune, de vreme ce mediul chimic din fisură poate fi diferit de mediul înconjurător. Suprafața de contact dintre șurub și suprafața osoasă de exemplu poate suferi coroziune în fisuri.

#### 5.6.4. Coroziunea metalelor disponibile

Alegera unui metal pentru implantare ar trebui să se facă în funcție de proprietățile corozive discutate mai sus. Metalele folosite curent precum biomaterialele includ aurul, aliajele Co-Cr, metalul inoxidabil tipul 316, titanul, aliajul Ni-Ti și amalgamul Ag-Hg.

Metalele nobile sunt imune la coroziune și ar fi materiale ideale dacă rezistența la coroziune ar fi singura condiție. Aurul este foarte des utilizat în coroanele dentare, oferind performanță superioară și longevitate. Cu toate acestea, aurul nu este folosit în aplicații ortopedice din cauza densității sale mari, rezistența insuficientă și costul mare.

Titanul este un metal de bază din seria electrochimică; cu toate acestea, formează un strat pasivant robust (Figura 5-13), rămânând pasiv în condiții fiziologice. Curenții de coroziune în condiții normale saline sunt foarte slabi :  $10^{-8}$  A/cm<sup>2</sup>. Implanturile de titan rămân în aparență neschimbate. Ti oferă o rezistență la coroziune superioară, dar nu este la fel de dur și rezistent ca oțelul.

Aliajele Co-Cr, ca și Ti, sunt pasive în corpul uman. Sunt folosite foarte des în aplicațiile ortopedice.

Metalele inoxidabile conțin îndeajuns crom pentru a avea rezistență la coroziune prin pasivizare. Stratul pasiv nu este la fel de robust ca în cazul Ti sau aliajului Co-Cr. Doar cele mai rezistente la coroziune dintre metalele inoxidabile sunt potrivite pentru implanturi. Acestea sunt tipurile austenitice 316, 316L, 317 (AISI) și 10TiMoNiCr175, 2MoNiCr175 (STAS) care conțin Mo. Chiar și acestea sunt vulnerabile la coroziunea în fisurile din jurul șuruburilor.

Amalgamul dentar este un aliaj de Hg, Ag, și Sn. Cu toate că fazele sunt pasive la pH neutru, potențialul transpasiv pentru etapa  $\gamma_2$  este un pic exagerat, din cauza cuplurilor galvanice interfazice sau potențialelor, datorate aerisirii diferite sub placa dentară. De aceea, amalgamul adesea corodează și este cel mai activ material coroziv folosit în stomatologie.

#### 5.6.5. Minimalizarea coroziunii: studii de caz

Cu toate că investigațiile de laborator sunt esențiale în alegerea metalului, evaluarea clinică continuă este de asemenea esențială. Coroziunea unui implant în mediu clinic se poate manifesta prin simptome precum dureri locale sau inflamarea porțiunii cu implant, fără dovadă de infecție ; crăparea sau ruperea implantului observate pe radiografii, o excreție excesivă de ioni metalici. Prin operație, se poate observa o decolorare gri-negru a țesutului înconjurător și fâșii de metal pot fi găsite în țesut. De asemenea coroziunea este cauza eșuării



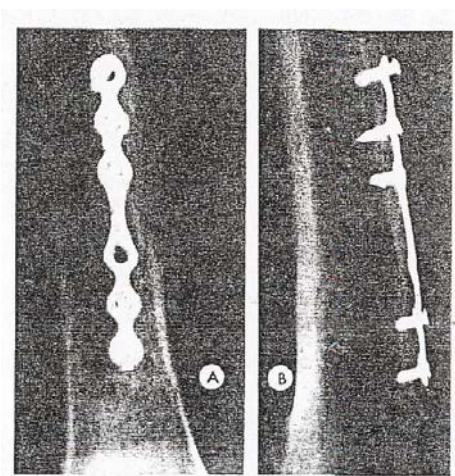
mecanice a implanturilor ortopedice, mai ales din cauza oboseii și prezenței mediului salin, care accentuează oboseala.

Câteva cazuri specifice sunt :

Cazul 1. Ruperea unui implant total de șold după 1.5 ani de utilizare.

După radiografie, s-a observat fractura la nivel de rădăcină femurală superioară. Implantul femural a fost îndepărtat prin operație și analizat. Era fabricat din metal inoxidabil turnat. Cimentarea implantului nu a fost alegerea cea mai bună, dar adecvată. Alegerea materialului a fost nefericită pentru asemenea aplicație pretențioasă, metalele inoxidabile turnate fiind mecanic inferioare celor forjate. Astfel, sunt necesare doar câteva zgârieturi făcute la implantare pentru a provoca coroziunea fisurilor.

Cazul 2. Radiografia brațului unui pacient. O placă osoasă (Figura 5-16) a fost lăsată acolo 30 de ani.

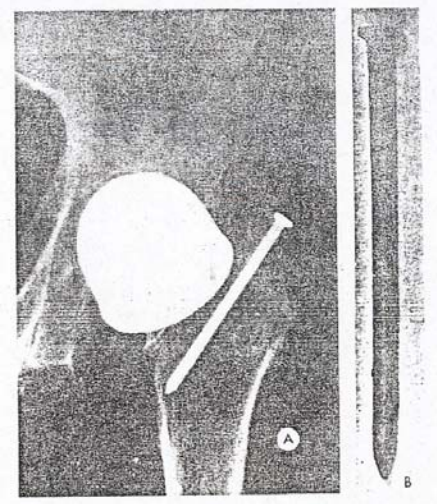


**Figura 5-16.** Curbele Potențial – Densitate de curent pentru unele biomateriale.  
(E.H.Greener, J.K. Harcourt, E.P. Lautenschlager, *Materials Science in Dentistry*, Williams and Wilkins, Baltimore, 1972)

Șuruburile își pierduseră forma din cauza coroziunii. Iar efectul iritant al coroziunii a dat naștere proliferării osoase. Placa era din vanadiu, un metal considerat indicat în 1920, dar abandonat în prezent.

Cazul 3. Radiografia unei artroplastii a arătat că implantul fusese făcut din fier normal (Figura 5-17) pentru a suda trocanterul osteotomizat.

Cartilajul fusese făcut din CoCrMo. Șurubul a fost îndepărtat și era puternic corodat. Tehnica șablonării este foarte rar folosită azi, iar chirurgii de azi nici nu s-ar gândi să folosească un cui comun.



**Figura 5-17.** Coroziune datorată folosirii improprie a metalelor. A. Radiografia unei artroplastii a unui șold turnat dintr-un aliaj CoCrMo. S-a folosit un cui din fier ordinar pentru legarea trocanterului osteomizat. B. Cuiul recuperat este puternic ruginit.

(C.O.Bechtol, A.B. Ferguson, Jr., P.G. Laing, *Metals and Engineering in Bone and Joint Surgery*, Williams and Wilkins, Baltimore, 1959)

*Cazul 4.* Un pacient s-a plâns de dureri și imposibilitatea de a-și mișca umărul. Șuruburile care fixau umărul au fost îndepărtate și examinate. Unul era de CoCrMo iar celălalte din oțel inoxidabil ceea ce a cauzat apariția coroziunii bimetalice. Asemenea cazuri pot fi evitate prin eforturi conjugate ale inginerilor și chirurgilor în a evita metalele mixte.

Experiența în implanturi ortopedice și dentare sugerează că procesul de coroziune poate fi încetinit astfel :

1. Folosirea unor metale adecvate.
2. Evitarea implantării unor metale diferite în aceeași zonă. În procesul fabricării, să se folosească aliaje formate din elemente din aceeași clasă, de același tip.
3. Implantul să fie realizat astfel încât cavitățile și fisurile să fie înlăturate.
4. În chirurgie trebuie să se evite transferul de metale de la instrumente în țesut sau implant.
5. Medicii trebuie să fie conștienți de faptul că un metal care rezistă la coroziune într-o regiune a corpului, poate intra în coroziune într-o altă zonă a corpului.

Experiența în implanturile dentare a dus la următoarele concluzii în ceea ce privește încetinirea coroziunii :

1. Evitarea folosirii de metale diferite alăturate sau, dacă se poate, în aceeași cavitate bucală.
2. Folosirea unei baze izolatoare în aplicarea de implanturi metalice pentru a micșora conducția electrică înainte de finalizarea implantului.

3. Evitarea condițiilor ce conduc la formarea plăcii, avînd în vedere că zonele acoperite cu placă vor prezenta pH redus. Aceasta poate duce la coroziune.

