



UNIUNEA EUROPEANĂ



GUVERNUL ROMÂNIEI
MINISTERUL MUNCII, FAMILIEI
ȘI PROTECȚIEI SOCIALE
AMFOSDRU



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

OIPOSDRU



UNIVERSITATEA "POLITEHNICA"
din BUCUREȘTI

FONDUL SOCIAL EUROPEAN

Investește în oameni!

Programul Operațional Sectorial pentru Dezvoltarea Resurselor Umane 2007 – 2013

Proiect POSDRU/6/1.5/S/16 – *Doctoranzi în sprijinul inovării și competitivității*



UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI

FACULTATEA ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR

CATEDRA INGINERIA ȘI MANAGEMENTUL ELABORĂRII MATERIALELOR METALICE

Rezumatul tezei de doctorat cu titlul:

**STUDII SI CERCETĂRI EXPERIMENTALE PRIVIND
COMPORTAREA MECANICĂ, REZISTENȚA LA COROZIUNE
ȘI COMPORTAREA LA SUDARE A ALIAJELOR DENTARE CU
BAZĂ DE COBALT**

**STUDIES AND EXPERIMENTAL RESEARCHES
CONCERNING MECHANICAL BEHAVIOUR, CORROSION
RESISTANCE AND WELDING BEHAVIOUR OF DENTAL
COBALT ALLOYS**

DOCTORAND:

ING. EC. ALEXANDRU GHIBAN

CONDUCĂTOR ȘTIINTIFIC:

PROF. UNIV. DR.ING. PETRU MOLDOVAN

București, septembrie 2011

CUPRINS

INTRODUCERE	4
CAPITOLUL 1.	5
STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND COBALTUL ȘI ALIAJELE PE BAZĂ DE COBALT ÎN APLICAȚIILE DENTARE	
1.1 Cobaltul elementar	5
1.2 Aliajele pe bază de cobalt	6
1.2.1. Matricea austenitică	7
1.2.2 Carburile	10
1.2.3 Fazele geometric compacte (FGC)	13
1.2.4 Microstructura aliajelor de cobalt	14
1.2.5 Tratamentul termic aplicat aliajelor pe bază de cobalt	15
1.2.6 Caracteristici mecanice și durificarea aliajelor de cobalt	20
1.3. Aliaje pe bază de cobalt pentru aplicații biomedicale	22
1.4 Comportarea la coroziune în cavitatea bucală a aliajelor de cobalt	25
1.4.1 Cavitatea bucală și efectele asupra metalelor și aliajelor	27
1.4.2 Comportarea la coroziune a aliajelor dentare pe bază de cobalt	29
1.5 Comportarea la uzură a aliajelor dentare de cobalt	32
1.5.1 Considerații privind fenomenul de uzură	32
1.5.2. Cazuri de uzură întâlnite în stomatologie	35
1.5.3 Comportarea la uzură a aliajelor de cobalt	35
1.5.4 Uzura corozivă a aliajelor dentare de cobalt	37
1.6. Utilizarea laserilor în aplicații ortodontice	41
1.6.1 Introducere	41
1.6.2. Istoricul utilizării laserilor	41
1.6.3 Generalități despre sudură	42
1.6.4. Îmbinări sudate ale componentelor metalice ale aparatelor ortodontice	43
CAPITOLUL 2. MATERIALE, METODE DE CERCETARE ȘI PROGRAMUL EXPERIMENTAL	51
2.1 Elaborarea aliajelor de cobalt experimentale	51
2.2 Metode de investigare utilizate în cadrul cercetărilor	55
2.3 Programul experimental al cercetărilor	61
CAPITOLUL 3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI INTERPRETAREA LOR	62
3.1 Caracterizarea structurală a aliajelor de cobalt experimentale (microscopie optică, difracții de raze X, microscopie electronică cu baleiaj)	62
3.2 Comportarea mecanică a unor aliaje dentare comerciale de cobalt	78
3.3 Prelucrabilitatea aliajelor experimentale dentare de cobalt	98
3.3.1. Analiza macroscopică a suprafețelor prelu-crate din aliajele dentare experimentale de cobalt – crom – molibden - titan	101
3.3.2. Analiza prin microscopie de forță atomică (AFM) a topografiei suprafețelor prelucrate din aliajele de cobalt experimentale	103
3.4 Comportarea la sudare a aliajelor dentare de cobalt experimentale	109
3.4.1. Cercetări preliminare privind comportarea la sudare a aliajelor clasice dentare de cobalt	109
3.4.2 Comportarea la sudare a aliajelor dentare de cobalt experimentale	119
3.5. Comportarea la coroziune a aliajelor experimentale tip CoCrMoTi	138
3.6 Comportarea la uzură a aliajelor experimentale de cobalt tip CoCrMoTi	166
CONCLUZII	175
C1. CONCLUZII GENERALE	175
C2. CONTRIBUȚII ORIGINALE	180
C3. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ	182
ANEXĂ- Diseminarea rezultatelor obținute în cadrul prezentei teze de doctorat	183
BIBLIOGRAFIE	185

INTRODUCERE

Medicina dentară se află în permanență schimbare datorită noilor materiale și a tehnologiilor de obținere ale acestora. Protezele dentare din aliaje metalice, partenere și rivale implanturilor dentare, sunt în continuare apreciate în protetica dentară. Ele au ca domeniu de aplicare, mai ales eșaloane de populație de vârstă a doua (deci active), dar și de vârstă a treia, cu stare materială medie. Ca atare, impactul studiului și expertizării acestora ar avea efect pe eșaloane relativ ridicate de populație.

Lucrarea are ca scop atât realizarea și caracterizarea complexă a unei noi clase de aliaje dentare de cobalt din sistemul Co-Cr-Mo-Ti, cât și completarea datelor referitoare la comportarea mecanică sau la sudare a unor aliaje dentare de utilitate comercială. Rezultatele obținute permit realizarea unor corelații între structură - proprietăți și performanță ale aliajelor dentare pe bază de cobalt considerate.

Doresc să mulțumesc pe această cale, conducătorului meu de doctorat, domnului profesor universitar **Petru Moldovan**, care prin profesionalismul, rigurozitate și harul pedagogic m-a îndrumat și mi-a dat încrederea necesară realizării acestei lucrări.

Domnilor profesori, **Victor Geantă** și **Radu Ștefănoiu**, le mulțumesc pentru posibilitatea de a elabora în condiții deosebite aliajele experimentale de cobalt.

Deosebitele mele considerații le aduc domnilor profesori **Florin Miculescu** și **Marian Miculescu** pentru răbdarea cu care m-au îndrumat, precum și pentru ajutorul în obținerea celor mai fidele rezultate privind analiza structurală a aliajelor experimentale.

Mulțumesc în mod special doamnei profesor universitar doctor în științe medicale **Cristina Maria Bortun**, de la Universitatea de Medicină și Farmacie „Victor Babeș” din Timisoara, care mi-a permis realizarea în condiții deosebite atât a epruvetelor obținute prin turnare centrifugală, cât și a tuturor îmbinările sudate aplicate aliajelor comerciale și aliajelor experimentale proprii.

Mulțumesc, de asemenea, doamnei profesor **Ionelia Voiculescu** pentru competența și profesionalismul cu care m-a ajutat în realizarea și finalizarea testelor de uzură.

Domnului profesor **Mario Rosso** de la Politecnico di Torino, din Italia, îi mulțumesc pentru posibilitatea de a efectua stagiul necesar pregătirii doctorale în cadrul laboratoarelor de Știința Materialelor din Torino și Alessandria.

Nu în ultimul rând, mulțumesc **familiei mele** pentru răbdarea și încrederea acordată pe întreaga perioadă a studiilor doctorale și redactării tezei de doctorat.

CAPITOLUL 2: MATERIALE, METODE DE CERCETARE ȘI PROGRAMUL EXPERIMENTAL

2.1 Elaborarea aliajelor de cobalt experimentale

Procedeul ales pentru elaborarea aliajelor de cobalt experimentale a fost prin retopire cu arc în vid. Pentru a obține aliajele experimentale s-au folosit pastile de câte 5 g din aliaje de cobalt de tip WIRONIT, cu următoarea compoziție chimică: C=0,35%, Si=0,98%, Mn=1,29%, Mo= 7,8%, Cr=37,56% rest Co, la care s-au adăugat cantități corespunzătoare de titan (șpan) de puritate înaltă, calculându-se șarje de circa 100g. Aliajele metalice au fost obținute în laboratorul ERAMET UPB-SIM, folosind un cuptor de retopire cu arc în vid (RAV) model MRF ABJ 900. Compoziția chimică a aliajelor dentare experimentale obținute prin metoda RAV a fost determinată prin analiză spectrală, în cadrul laboratorului LISEOFR, din Universitatea Politehnica din București, facultatea Știința și Ingineria Materialelor. Rezultatele analizei spectrale sunt indicate în **tabelul 2.1**. Din probele cilindrice astfel obținute s-au confecționat epruvete pentru diferitele încercări: pentru încercările de dilatometrie s-au confecționat direct din epruvetele de turnare probe cilindrice cu dimensiunile $\Phi 1$ mm și lungime de 5mm; pentru încercările de uzură s-au prelevat epruvete cu $\Phi 10$ mm și lungime 25mm. Pentru toate celelalte tipuri de încercări (mecanice, sudabilitate, prelucrabilitate, coroziune, caracterizări structurale) din șarjele obținute prin procedeul RAV s-au realizat prin debitare mici epruvete care s-au topit într-un cuptor NABERTHERM și apoi au fost turnate centrifugal, obținându-se, funcție de testare, diferite epruvete.

Tabelul 2.1- Compoziția chimică a aliajelor dentare experimentale de cobalt

Aliaj	Compoziția chimică, % greutate									
	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Mo	Ti	Co
CoCrMoTi_{0,1}	0,276	1,800	0,64	0,0006	0,0011	24,51	0,098	7,29	0,08	rest
CoCrMoTi₁	0,356	0,510	0,67	0,0010	0,0068	26,87	0,109	7,59	0,70	rest
CoCrMoTi₃	0,336	0,074	1,17	0,0006	0,0019	24,90	0,080	7,69	3,18	rest
CoCrMoTi_{3,5}	0,336	0,082	1,23	0,0006	0,0008	24,94	0,079	7,38	3,51	rest
CoCrMoTi₄	0,315	0,058	1,21	0,0006	0,0032	24,28	0,076	7,90	3,94	rest
CoCrMoTi_{4,5}	0,407	0,030	1,14	0,0006	0,0017	23,87	0,073	7,61	4,60	rest
CoCrMoTi₅	0,334	0,025	1,18	0,0006	0,0062	22,45	0,069	9,96	4,96	rest

Astfel, pentru încercările mecanice formele de turnare au fost cele corespunzătoare unor epruvete de tracțiune și de încovoiere, iar pentru celelalte încercări au fost realizate forme cilindrice (indicate în **figura 2.1.6**).

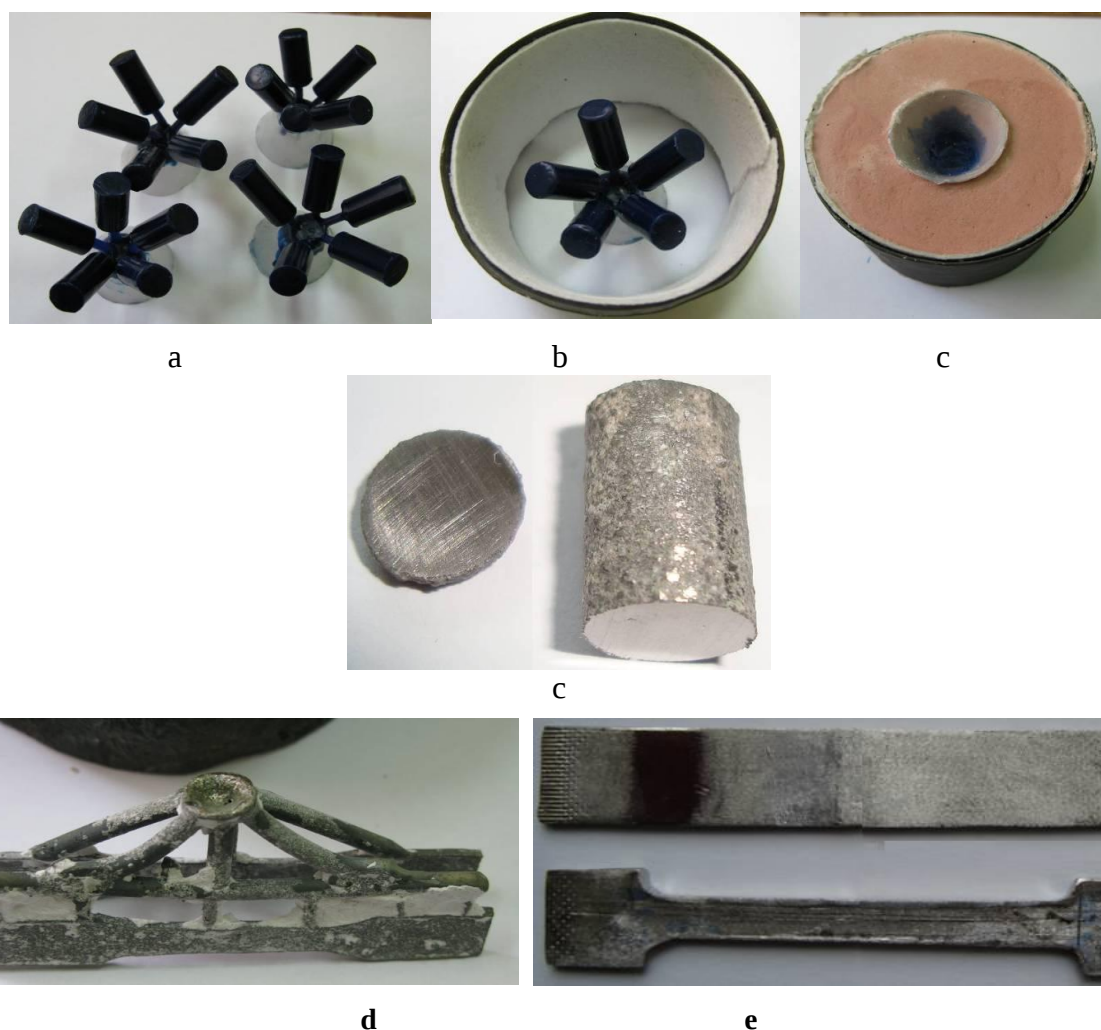


Figura 2.1.6- Aspectul masei de ambalare pentru epruvetele cilindrice (a), al epruvetei cilindrice și al unui disc (b), al epruvetelor de tracțiune (c,d) și de compresiune (d)

2.2 Metode de investigare utilizate în cadrul cercetărilor

Învestigațiile efectuate pe aliajele experimentale de cobalt din sistemul CoCrMoTi s-au bazat pe diferite metode care pot determina și caracteriza complex materialele propuse. Probele turnate au fost supuse următoarelor investigații:

- **Analiză metalografică optică**, cantitativă și calitativă la un microscop tip Reichert, echipat cu cameră video și calculator tip Pentium cu soft IMAGE- PRO.

- **Analiză la stereomicroscopul metalografic tip OLYMPUS tip SZX7**, echipat cu soft de procesare imagini Quickphoto Micro 2.2.
- **Analiză la microscopul electronic cu baleiaj**, pentru determinarea caracteristicilor structurii fine și a fractografiei suprafețelor investigate.
- **Determinarea caracteristicilor mecanice** (limită de curgere, rezistență la rupere, modul de elasticitate longitudinal, modul de elasticitate transversal, microduritate Vickers). Investigațiile au fost realizate pe o mașină de tracțiune tip Zwick/ Roell echipat cu soft specializat testXpert II.
- **Analiza la microscopul de forță atomică (AFM)**- pentru a identifica topografia suprafețelor diferit prelucrate din aliajele experimentale de cobalt.
- **Sudarea aliajelor experimentale de cobalt**. Testările s-au făcut utilizând un echipament tip Mini Laser XXS Model (Orotig Italia, aflat în dotarea catedrei de protetică dentară, din cadrul Universității de Medicină și Farmacie „Victor Babeș” din Timișoara.
- **Determinarea rezistenței la coroziune** prin construirea curbelor potențiodinamice la un potențostat- galvanostat tip AUTOLAB, PGSTAT302N, prin testare echipat în două medii simulante fiziologice, respectiv: **soluție perfuzabilă de NaCl** și **soluție tip lactat de sodium, Ringer**.
- **Determinarea caracteristicilor tribologice** utilizând un sistem de abraziune tip PLINT 66, pentru determinarea coeficientului de frecare a aliajelor experimentale.

2.3 PROGRAMUL EXPERIMENTAL AL CERCETĂRIILOR

Programul experimental urmărit și realizat în cadrul prezentei teze de doctorat este redat în imaginea din **figura 2.1.15**.

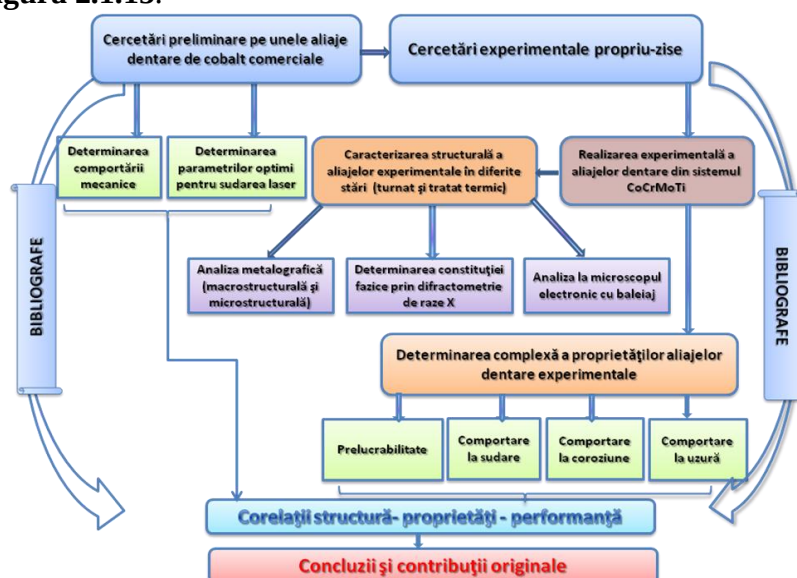


Figura 2.1.15- Programul experimental al cercetărilor efectuate în cadrul tezei de doctorat

CAPITOLUL 3. REZULTATE EXPERIMENTALE ȘI INTERPRETAREA LOR

3.1 Caracterizarea structurală a aliajelor de cobalt experimentale (microscopie optică, difracții de raze X, microscopie electronică cu baleiaj)

Aliajele experimentale de cobalt fac parte din sistemul Co-Cr-Mo la care s-a realizat introducerea titanului ca element de aliere în diferite proporții. În conformitate cu diagramele de echilibru ternare, aliajul este constituit dintr-o soluție solidă, care după turnare este neomogenă, cu prezența diferitelor carburi, precum și un eutectic format la rândul său din soluție solidă și carburi. Titanul, fiind un element carburigen, adică cu mare afinitate pentru carbon, se leagă în primul rând cu carbonul din matricea metalică de bază, în timpul elaborării, iar partea rămasă nelegată se dizolvă în soluția solidă. Analiza microstructurală efectuată pe aliajele experimentale cu diferite proporții de titan este redată în imaginile din **figurile 3.1.1÷ 3.1.3**.

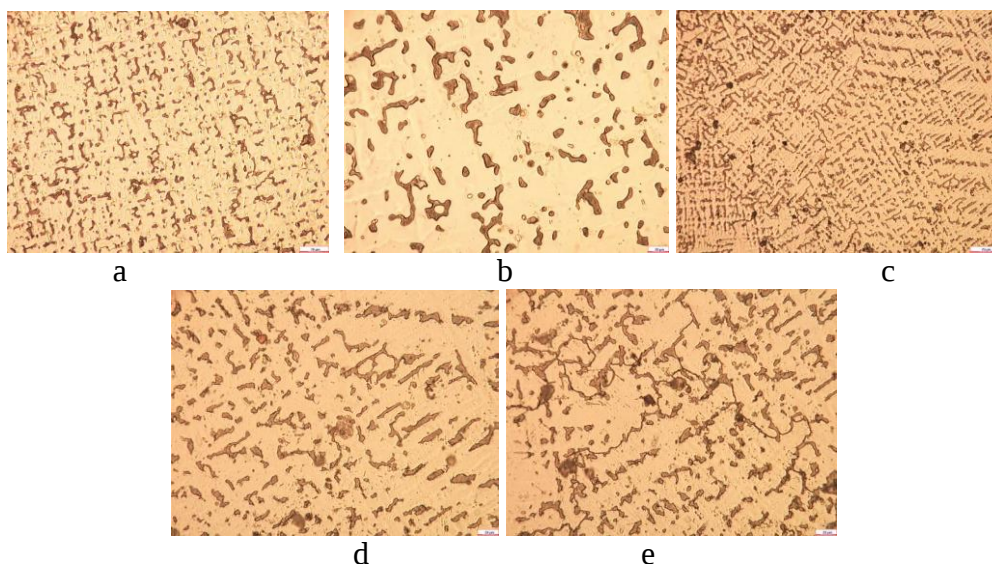


Figura 3.1.1- Aspectul microstructural al aliajelor experimentale de cobalt (atac electrolitic $\text{HCl}+\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$): a,b,- aliaj $\text{CoCrMoTi}_{0.1}$; c,d,e- aliaj CoCrMoTi_1

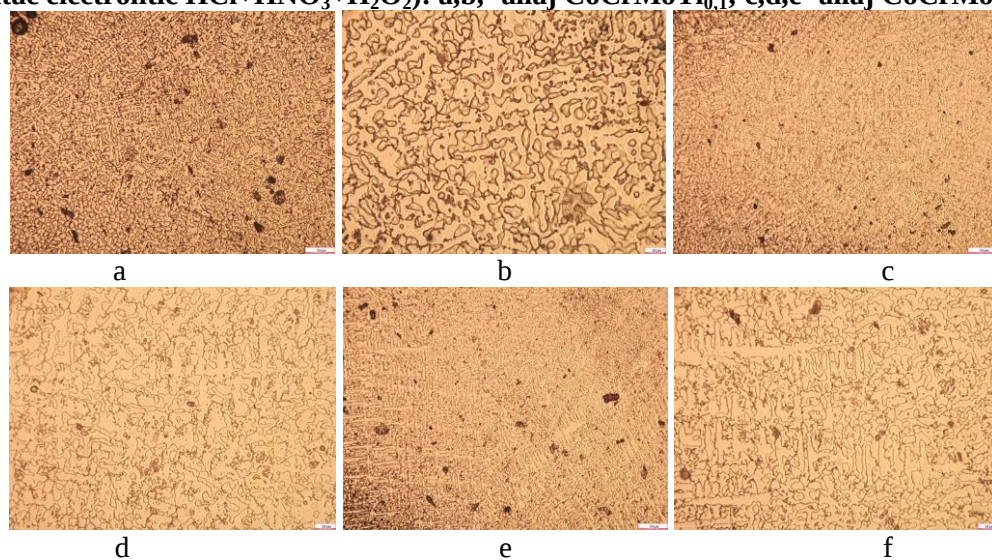


Figura 3.1.2- Aspectul microstructural al aliajelor experimentale de cobalt (atac electrolitic $\text{HCl}+\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$): a,b- aliaj CoCrMoTi_3 ; c,d,- aliaj $\text{CoCrMoTi}_{3.5}$, e,f- aliaj CoCrMoTi_4

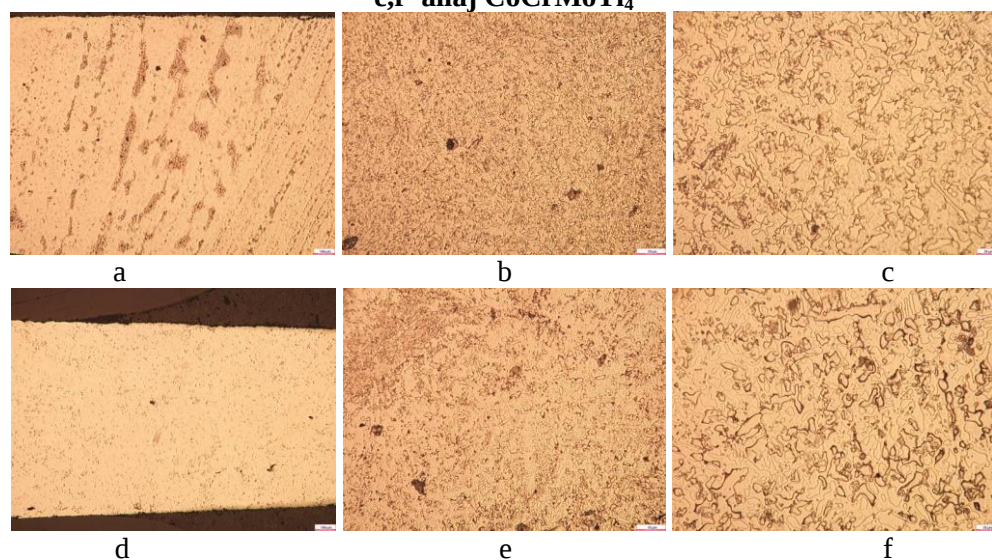


Figura 3.1.3- Aspectul microstructural al aliajelor experimentale de cobalt (atac electrolitic $\text{HCl}+\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$): a,b,c- aliaj $\text{CoCrMoTi}_{4.5}$ (a- stare neatacat); d,e,f- aliaj CoCrMoTi_5 (d- stare neatacat)

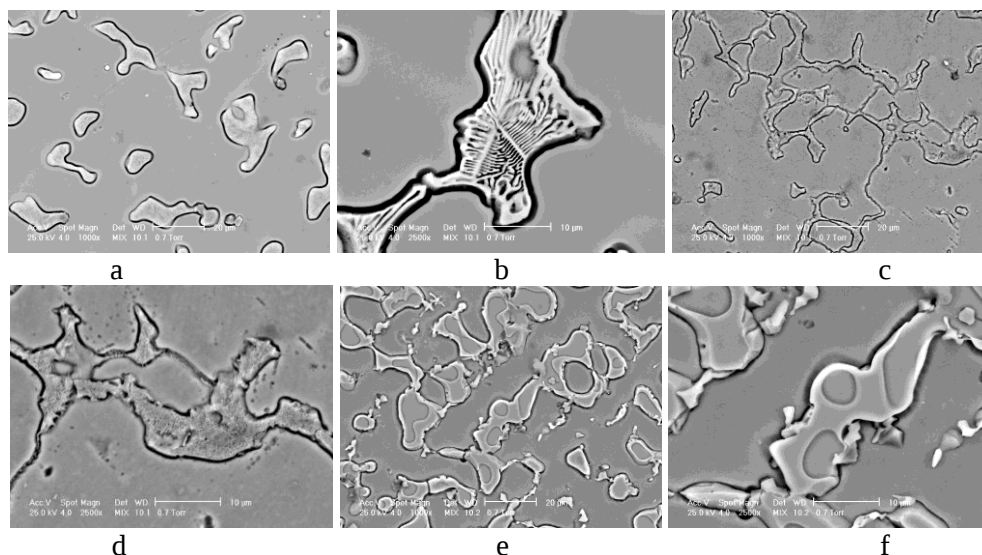


Figura 3.1.4 Imagini SEM ale aliajelor experimentale de cobalt (atac electrolic $\text{HCl}+\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$): a,b,- aliaj $\text{CoCrMoTi}_{0,1}$; c,d - aliaj CoCrMoTi_1 ; e,f- aliaj CoCrMoTi_3

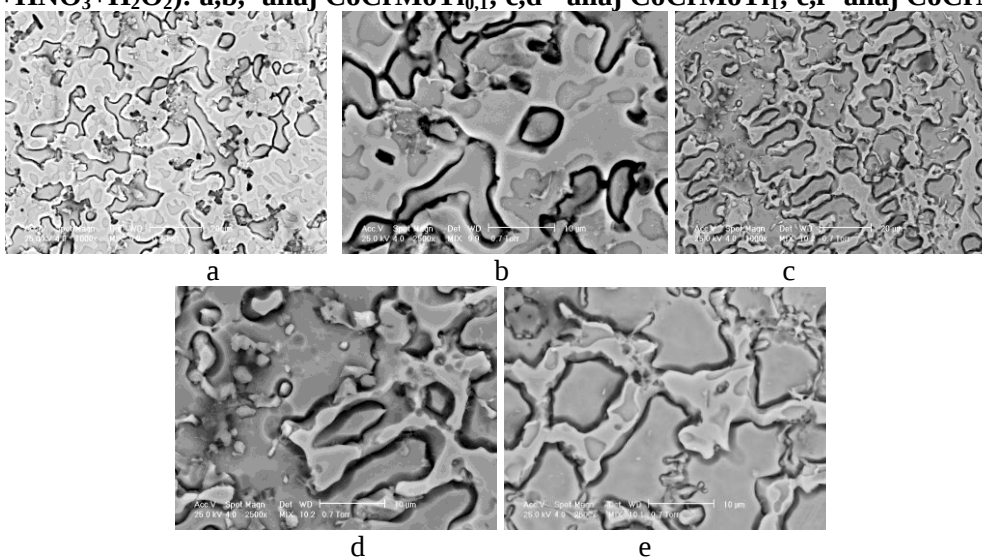


Figura 3.1.5 Imagini SEM ale aliajelor experimentale de cobalt (atac electrolic $\text{HCl}+\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$): a,b,- aliaj $\text{CoCrMoTi}_{3,5}$; c,d,e - aliaj CoCrMoTi_4

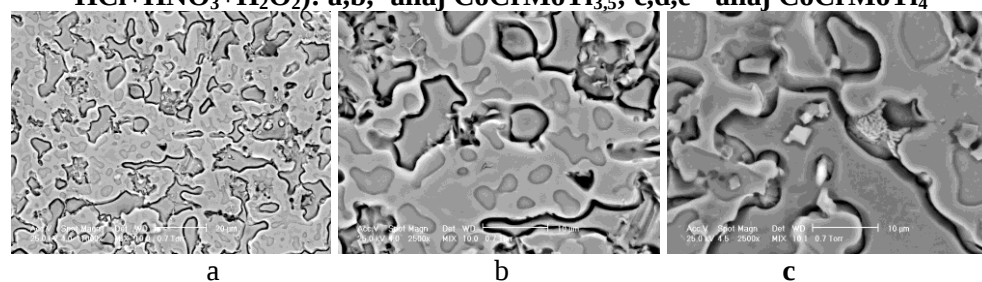


Figura 3.1.6 Imagini SEM ale aliajelor experimentale de cobalt (atac electrolic $\text{HCl}+\text{HNO}_3+\text{H}_2\text{O}_2$): a,b,- aliaj $\text{CoCrMoTi}_{4,5}$; c - aliaj CoCrMoTi_5

Analiza prin difracție de raze X a aliajelor experimentale de cobalt este redată în **figura 3.1.7**. Se remarcă faptul, ca datorită stării turnat a aliajelor, aspectul difractogramelor nu este cel clasic observat de regulă, cu puține peak-uri, ci unul cu un aspect cu multe zone tranzitorii, semn al neomogenității structurale, datorate modului de elaborare. Astfel, analiza difracțiilor de raze X arată faptul că la proporții mici de titan, respectiv aliajele $\text{CoCrMoTi}_{0,1}$ și CoCrMoTi_1 , aliajul este constituit din soluție solidă pe bază de cobalt (în care se dizolvă cromul și molibdenul) și carburi (în ambele aliaje găsiindu-se carburile de crom tip Cr_{27}C_3 și carbura de molibden tip Mo_2C). În aliajele cu proporții mai mari de titan, alături de carbura de titan, se găsesc și carburile

de molibden fie separate, cum s-a găsit la aliajul $\text{CoCrMoTi}_{3,5}$, fie sub forma carburilor complexe de titan și molibden, de tipul $(\text{Mo}_x\text{Ti}_y)\text{C}$, la aliajele CoCrMoTi_4 și CoCrMoTi_5 . Rezultatele experimentale sunt în concordanță cu lucrări similare din literatură, la care nu sunt considerate aliaje de cobalt cu aceleași proporții ale elementelor de aliere [21, 92].

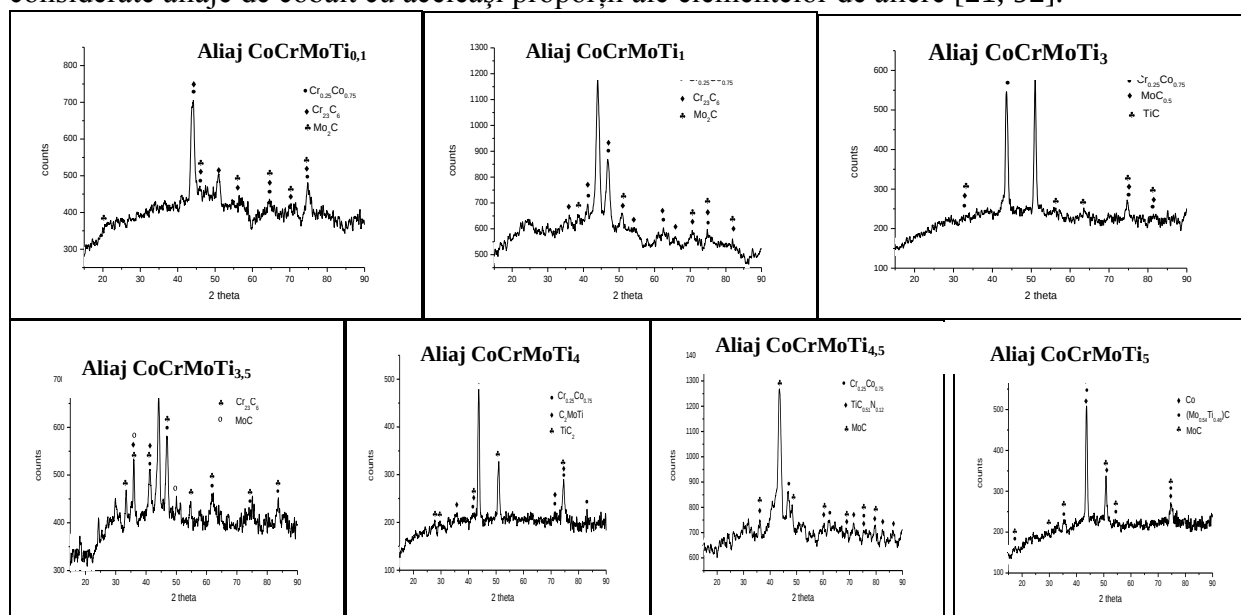


Figura 3.1.7- Difracții de raze X ale aliajelor experimentale de cobalt

3.2 Comportarea mecanică a unor aliaje dentare comerciale de cobalt

Un factor important în aprecierea durabilității protezelor scheletate parțial mobilizabile îl constituie comportarea mecanică. Caracteristicile mecanice măsurate prin diferite încercări mecanice sunt fundamentale în aprecierea materialelor din știința materialelor, fiind considerate elemente de bază în selecția acestora. Prezentul studiu a fost realizat pe patru aliaje dentare de utilitate comercială, ale căror compoziții chimice sunt redată în **tabelul 3.2.1**.

Tabelul 3.2.1- Compoziția chimică a aliajelor dentare comerciale investigate în prezentul studiu

Aliaj Co-Cr-Mo	Compoziția chimică / prescripții tehnice, %gr						
	C	Si	Mn	Mo	Cr	Mg	Co
Aliaj "C"	0,35/ 0,4	1,22/ 0,35	0,5/ 0,4	6,8/5	37,56/29	0/0	54,11/65
Heraenium	0,33/ 0,3	0,98/1,0	1,29/ 0,6	9,20/6,6	33,50/27,8	0/0	55,04/63,5
Wironit	0,37/ 0,4	1,69/1,0	1,73/ 0,4	9,39/5	34,15/28,6	0/0	53,04/64
Wironit extrahard	0,36/ 0,4	1,53/1,0	2,23/ 0,4	6,66/5	35,25/30	0,50	53,37/65

Aspectul curbelor de variație a tensiunii funcție de deformare la aliajele considerate în prezentul studiu este redată în **figura 3.2.1**, pentru încercarea la tracțiune, iar aspectul curbelor de variație a forțelor aplicate pe suprafața epruvetei la încovoiere este redat în **figura 3.2.2**. Rezultatele centralizate privind determinarea caracteristicilor mecanice la încercările de tracțiune și încovoiere sunt redată comparativ în **tabelul 3.2.2**. Analiza acestor rezultate arată faptul că aliajele CoCrMo investigate prezintă valori ridicate ale rezistenței la rupere, superioare valorilor indicate uneori în prescripțiile tehnice ale companiilor producătoare.

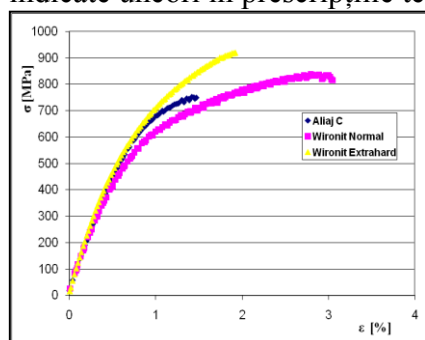
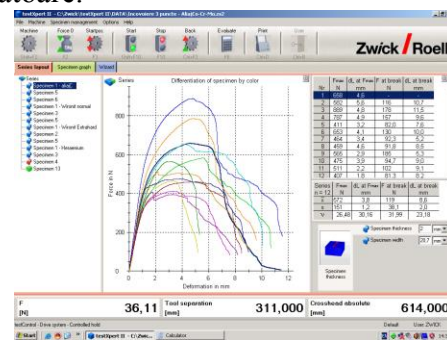


Figura 3.2.1- Variația tensiunii funcție de deformare la încercarea de tracțiune a trei aliaje dentare comerciale considerate

Figura 3.2.2- Variația forței funcție de deformare la încercarea de încovoiere a aliajelor dentare comerciale considerate



Tabelul 3.2.2- Valorile caracteristicilor mecanice ale aliajelor comerciale dentare investigate considerate

Aliaj	Modul de elasticitate longitudinal, E [MPa]		Rezistența la rupere, R _m [MPa]		Alungirea la rupere, A [%]
	Tracțiune	Încovoiere	Tracțiune	Încovoiere	Tracțiune
Aliaj "C"	236580	38746	751,41	1019	1,47
Heraenium CE	223450	63256	835,66	823,23	2,16
Wironit	202520	55466	741,66	1193	1,94
Wironit Extrahard	235870	46129	857,89	860,93	2,33

Rezultatele privind analiza fractografică a suprafețelor de rupere la tracțiune sunt redată în **figurile 3.2.4÷3.2.11**, iar pentru suprafețele de rupere la încovoiere în **figurile 3.2.12 ÷ 3.2.19**, în prezentul rezumat redându-se numai aspectele fractografice ale aliajului "C". Analiza detaliată a rezultatelor a permis formularea următoarelor considerații: toate aliajele investigate au o comportare similară, în ambele moduri de sollicitare (tracțiune sau încovoiere), în secțiunile transversale la nivel macroscopic punându-se în evidență existența a două zone: zona 1 fără defect și zona 2, cu defect. Toate aliajele prezintă același mod de segregare al elementelor de aliere, caracteristic pentru fiecare zonă delimitată macroscopic. Studiind comparativ, se observă că la ruperea la tracțiune frontul de rupere se deplasează în zig-zag, cu deviații mari de propagare, zona afectată de rupere extinzându-se până la 2000μm (**fig.3.2.4a**). La testele de încovoiere se observă același mod de deplasare în zig-zag, dar numai în prima parte a ruperii, în final fiind ca o tăietură în lamă de cuțit (**fig.3.2.12a**). La nivel microscopic, la testele de tracțiune la aliajele cu 44(Mo+Cr)% zona 1 a ruperii ductile are o întindere mai mică decât a aliajelor cu 42(Mo+Cr)%, fiind în concordanță cu valorile rezistenței la rupere (**fig.3.2.5a-d**). La testele de încovoiere se poate aprecia că modul de orientare al planelor pe care s-a produs ruperea este mai pronunțat la aliajele cu 42(Mo+Cr)%, decât la aliajele cu 44(Mo+Cr)% (**fig.3.2.12e-g**).

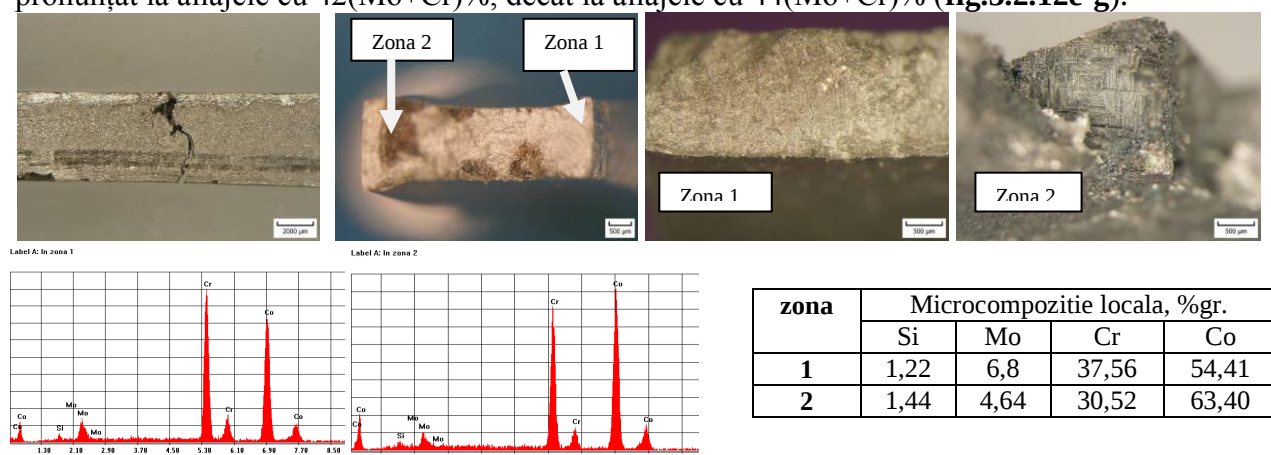


Figura 3.2.4 Aspectul fractografic macroscopic al aliajului "C" după încercarea la tracțiune, a- secțiune longitudinală, x10; b,c,d- secțiune transversală; e,f- spectre EDAX de microcompoziție locală a zonelor 1 și 2

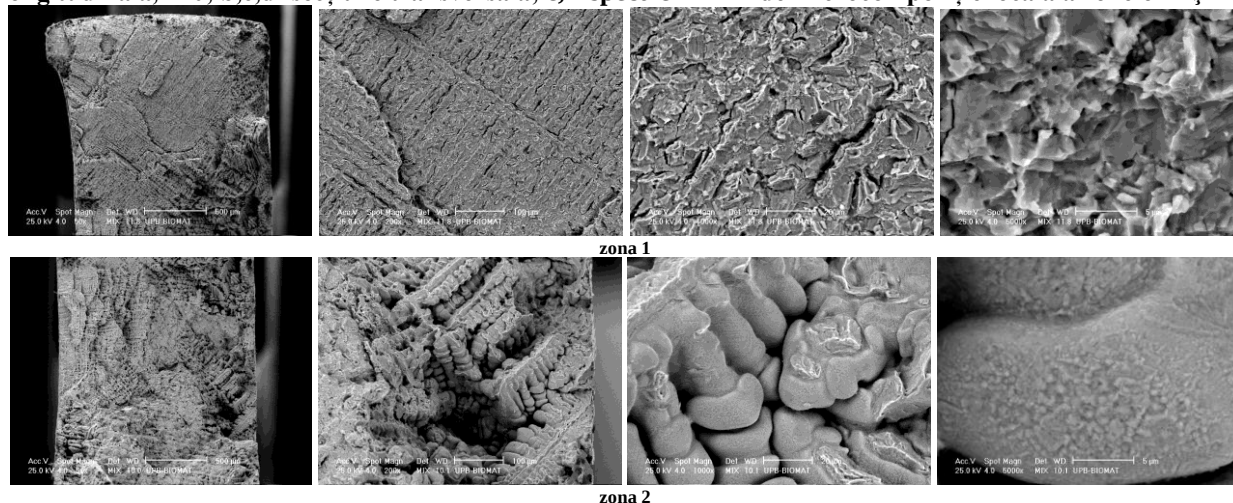


Figura 3.2.5- Imagini fractografice SEM ale suprafețelor de rupere la tracțiune ale aliajului "C"

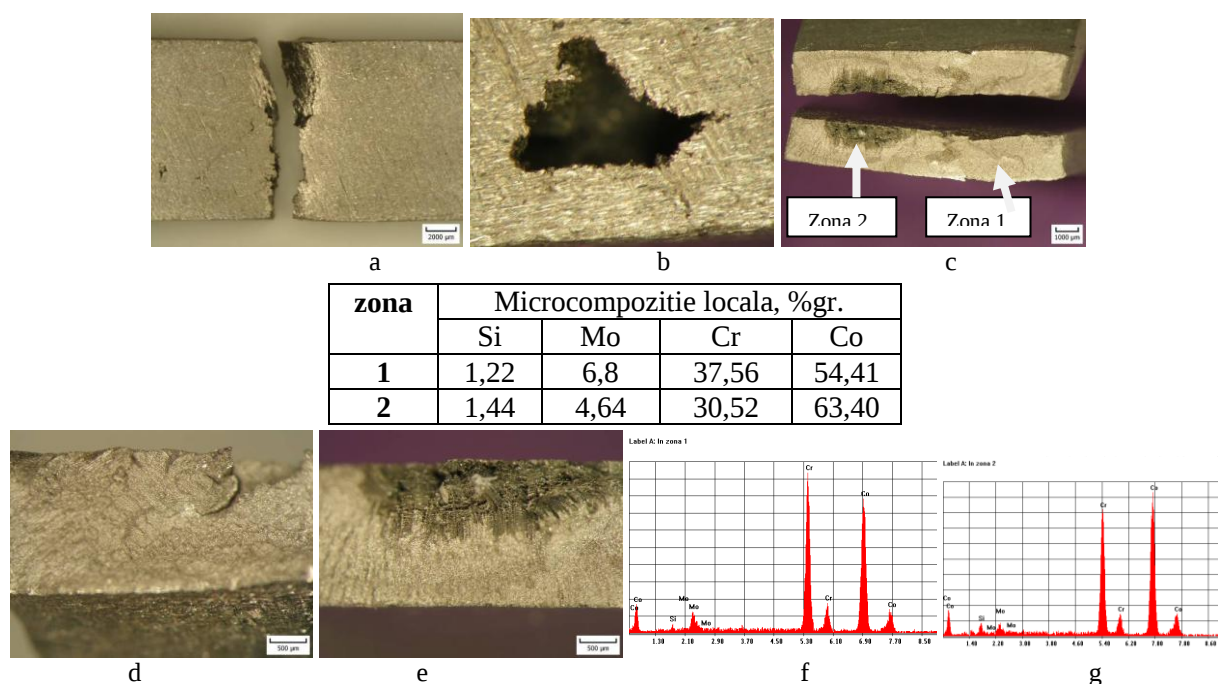


Figura 3.2.12- Aspectul fractografic macroscopic al aliajului “C” după încercarea la încovoiere, a,b- secțiune longitudinală; c,d,e- secțiune transversală; f,g- spectre EDAX de microcompoziție locală a zonelor 1 și 2

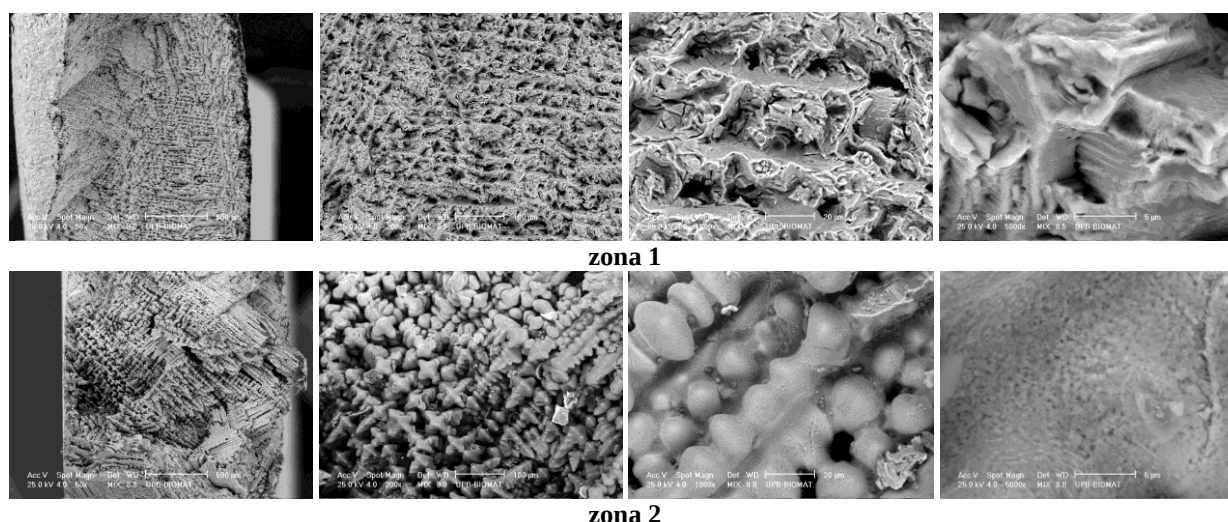


Figura 3.2.13- Imagini fractografice SEM ale suprafețelor de rupere la încovoiere ale aliajului “C”

3.3 Prelucrabilitatea aliajelor experimentale dentare de cobalt

În ingineria biomaterialelor, calitatea suprafeței are un rol decisiv[153]. Există dispozitive medicale cărora li se impune o suprafață aproape lipsită de denivelări și dispozitive pentru care suprafeței i se impune un caracter ușor rugos (spre exemplu osul uman nu este perfect plan). În cazul protezelor scheletate parțial mobilizabile, cu cât suprafața este mai puțin rugoasă, cu atât comportarea acesteia, din punct de vedere al biocompatibilității și reacțiilor posibile este mai puțin bună. Aliajele experimentale au fost prelucrate în concordanță cu modalitățile de prelucrare existente în practica curentă dentară și totodată cu procedurile existente și raportate în literatura de specialitate [72, 153-159].

3.3.1. Analiza macroscopică a suprafețelor prelucrate din aliajele dentare experimentale de cobalt-crom-molibden-titan

Rezultatele privind topografia suprafețelor din aliajele de cobalt experimentale investigate cu ajutorul stereomicroscopului sunt redată în imaginile din **figurile 3.3.4÷3.3.7**. Analiza macroscopică, efectuată la puteri de mărire de 56 ori, pune în evidență suprafețe sablate (**figura 3.3.4**), suprafețe frezate (**figura 3.3.5**), suprafețe netezite cu gume tip polipanto (**figura**

3.3.6) și suprafețe lustruite cu agenți de abraziune specifici utilizați în tehnica dentară (**figura 3.3.7**). Analiza detaliată a imaginile pune în evidență faptul că aliajele au o topografie similară, indiferent de proporția elementelor de aliere. Suprafețele sablate au aspect oxidat, grunjos, cu numeroase cavitații macroscopice, denivelări și neomogenități structurale. Suprafețele frezate prezintă denivelări macroscopice, cu orientare generată de direcția de avansare a frezei. Suprafețele netezite cu gume tip polipanto prezintă un grad mai mare de planeitate, cu rizuri fine macroscopic, de asemenea orientate în direcția de aplicare a elementelor abrazive. Suprafețe lustruite apar macroscopic ca având luciu caracteristic în care sunt identificate numeroase incluziuni nemetalice (de culoare albă). Se poate aprecia că aceste aspecte sunt în concordanță cu cele obținute în literatura de specialitate, la aliaje de cobalt dentare[154, 157, 160, 161].

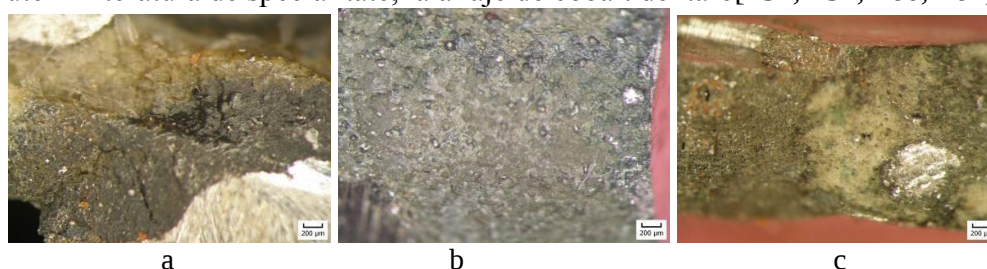


Figura 3.4.4 Aspectul stereomacroscopic al suprafețelor sablate din aliajele dentare experimentale (x56), a- aliaj CoCrMoTi_{0,1}; b- aliaj CoCrMoTi₃; c- aliaj CoCrMoTi₅

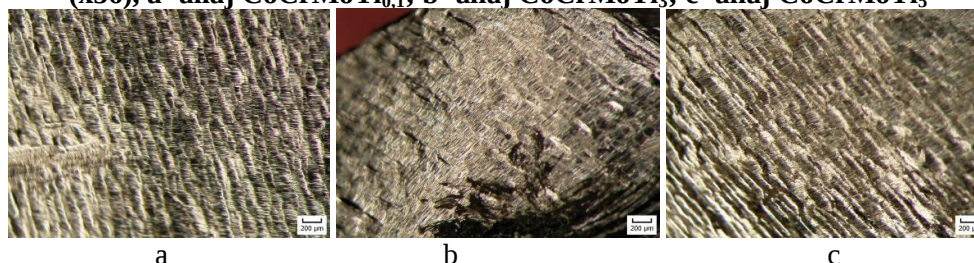


Figura 3.4.5- Aspectul stereomacroscopic al suprafețelor frezate din aliajele dentare experimentale (x56), a- aliaj CoCrMoTi_{0,1}; b- aliaj CoCrMoTi₃; c- aliaj CoCrMoTi₅

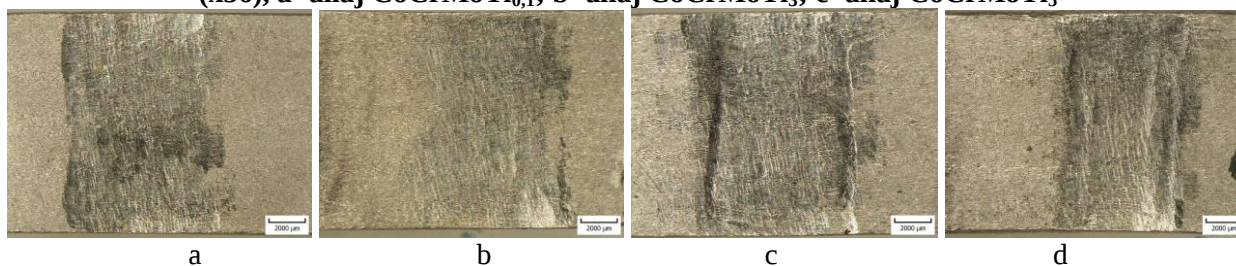


Figura 3.3.6-Aspectul stereomacroscopic al suprafețelor frezate cu gume polipanto din aliajele experimentale: a- aliaj CoCrMoTi_{0,1}; b- aliaj CoCrMoTi₁; c- aliaj CoCrMoTi₃; d- aliaj CoCrMoTi₅

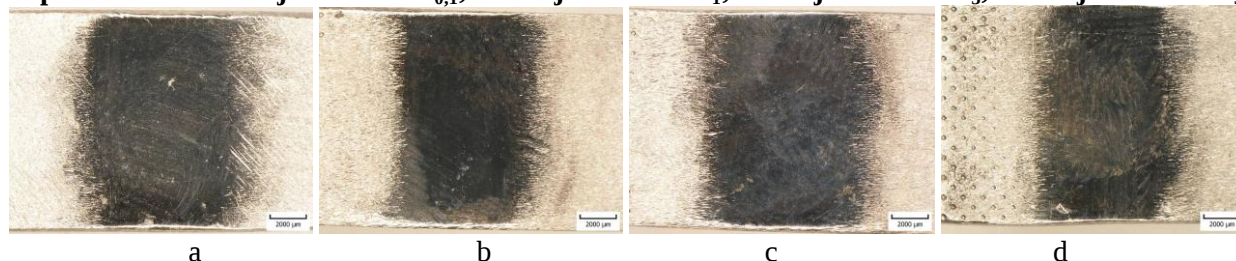


Figura 3.3.7 Aspectul stereomacroscopic al suprafețelor lustruite din aliajele experimentale a- aliaj CoCrMoTi_{0,1}; b- aliaj CoCrMoTi₁; c- aliaj CoCrMoTi₃; d- aliaj CoCrMoTi₅

3.3.2. Analiza prin microscopie de forță atomică (AFM) a topografiei suprafețelor prelucrate din aliajele de cobalt experimentale

Investigarea topografiei suprafeței prin AFM a fost realizată pe arii selectate de circa 40x40μm². Informațiile obținute pot fi grupate în două categorii: **informații calitative**, când reprezentările izometrice oferă o imagine amănunțită privind dispoziția eterogenităților de după

prelucrare, **informații cantitative**, când aceste neregularități sunt contorizate prin măsurători de rugozitate.

a) Informații calitative privind topografia suprafeței prin AFM

Reprezentările izometrice prin AFM ale topografiei suprafețelor aliajelor experimentale sunt redate în figurile 3.3.8 -3.3.11. În prezentul rezumat redându-se numai aspectul pentru aliajul **CoCrMoTi₅**, respectiv fig. 3.3.11. Astfel, analiza comparativă a observațiilor obținute la microscopul de forță atomic a aliajelor experimentale de cobalt a condus la concluzia că prin aliere cu titan aliajul își menține proprietățile de prelucrabilitate, înregistrându-se la o concentrație mai mare de titan o suprafață sensibil mai rugoasă, cu un aspect mai neuniform, fapt generat de aglomerarea mai intensă a particulelor dure de carburi de titan din aliaj. Deși se poate aprecia, că prin creșterea proporției de titan din sistemul CoCrMo crește rugozitatea suprafeței de prelucrat.

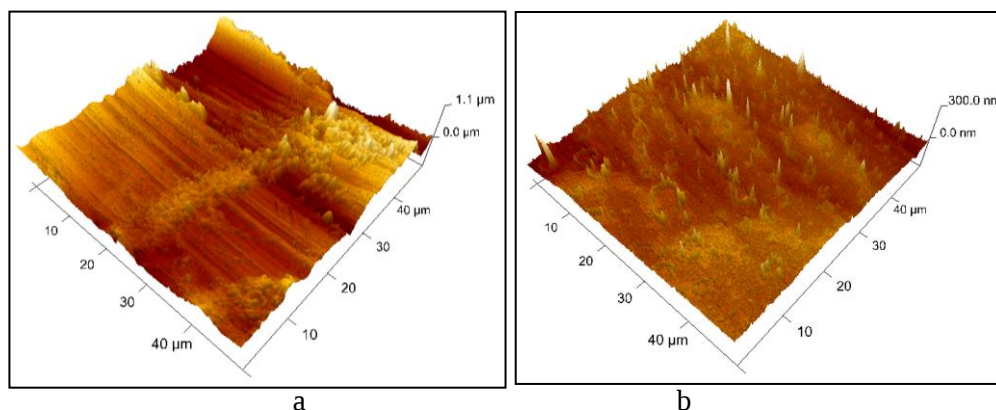


Figura 3.3.11 Reprezentare izometrică prin AFM a topografiei suprafeței pentru aliajul CoCrMoTi₅ (a) după frezare, (b) după lustruire

b) Informații cantitative prin măsurări de rugozitate

Rugozitatea este exprimată prin abaterea aritmetică medie de rugozitate R_a , care reprezintă valoarea medie a înălțimilor punctelor succesive ale profilului. Rezultatele privind măsurătorile de rugozitate sunt în **figura 3.3.12**.

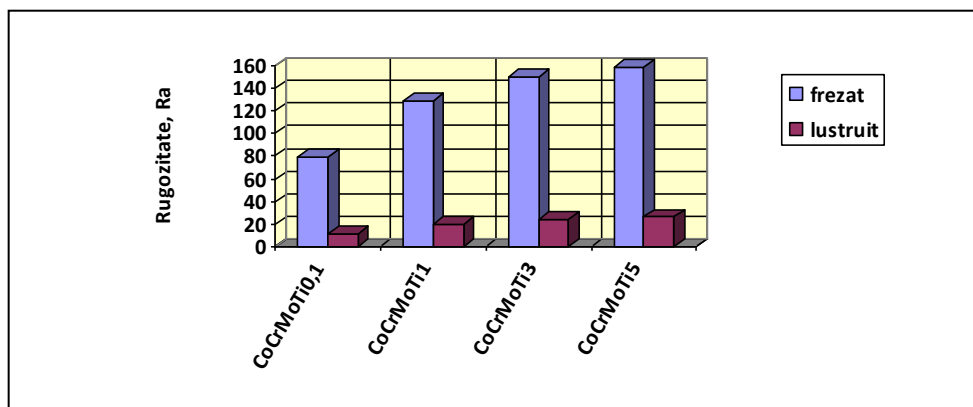


Figura 3.3.12- Abateri medii de rugozitate pentru aliajele experimentale de co-balt, după frezare, respectiv lustruire

Rezultatele obținute sunt în concordanță cu observațiile de la stereomicroscop și de la microscopul de forță atomică. Astfel, în stare frezat valorile de rugozitate sunt mult mai mari decât în stare lustruită. Totodată, se observă faptul că prin aliere cu titan rugozitatea aliajului crește, indiferent de starea în care se află suprafața investigată, respectiv frezat sau lustruit.

3.4 Comportarea la sudare a aliajelor dentare de cobalt experimentale

3.4.1. Cercetări preliminare privind comportarea la sudare a aliajelor clasice dentare de cobalt

În vederea stabilirii comportării la sudare a aliajelor experimentale au fost realizate inițial o serie de cercetări experimentale pentru stabilirea parametrilor optimi de sudare laser. Au fost selectate două aliaje comerciale utilizate în practica dentară, frecvent folosite pentru confecționarea scheletului metalic al protezelor mobilizabile sau în reabilitatea unor proteze

deteriorate, respectiv aliajul cu denumirea comercială „C” și aliaj „WIRONIT”. Cercetările preliminare au fost realizate pe epruvete sudate prin îmbinare laser, utilizând diferiți parametri ai radiației laser. Prezentul studiu oferă posibilitatea realizării unei corelații fie între parametrii de sudare și calitatea îmbinării sudate, fie între parametrii tratamentului termic și proprietățile structurale ale aliajului utilizat pentru confecționarea protezelor mobilizabile scheletate, care este redată sintetic în **tabelul 3.4.2**.

Tabel 3.4.2 Corelația între spotul de sudură și macrostructura îmbinării sudate pe aliaje dentare de cobalt

Aliaj	Putere spot (timp 1.4, frecvență 3)				
	0,8	0,9	1	1,5	2
Aliaj „C”	îmbinare nereușită, fragmentare rapidă	îmbinare nereușită, fragmentare la pregătirea metalografică	fisuri în cordonul de sudură 200μm	îmbinare reușită, fisuri 120μm	îmbinare reușită, fisuri radiale
Wironit	îmbinare nereușită, fragmentare rapidă	îmbinare nereușită, fragmentare la pregătirea metalografică	după sudare proba s-a rupt la pregătire	îmbinare reușită fisuri de până la 100 μm în cordonul de sudură	îmbinare reușită fără fisuri în cordonul de sudură

Analiza macro și microstructurală efectuată pe cele două mărci de aliaje pe bază de cobalt, respectiv tip aliaj „C” și aliaj Wironit a condus la concluzia pentru realizarea unor îmbinări prin sudare corespunzătoare, fără fisuri în cordonul de sudură, la aliajele de tip aliaj „C” și aliaje Wironit trebuie utilizată o putere a spotului inițial mic cu aplicare dreaptă, de min. 2.

3.4.2 Comportarea la sudare a aliajelor dentare de cobalt experimentale

Cercetările experimentale propriu-zise pentru determinarea comportării la sudare a aliajelor experimentale de cobalt cu diferite proporții de titan au avut ca scop: definirea și investigarea complexă a structurilor caracteristice aparținând cordonului de sudură, materialului de bază și a interfeței cordon de sudură- material de bază; determinarea modului de distribuție a elementelor de aliere după aplicarea sudurilor pe aliajele dentare experimentale; corelația structură- comportare mecanică (exprimată prin evaluarea microdureității) pentru diferite zone caracteristice sudurii aliajelor experimentale. Sudarea aliajelor experimentale a fost făcută cu parametrii spotului laser (spot inițial mic de 2÷2,5 W, frecvența 1Hz și durata menținerii spotului 2s) astfel încât să se obțină structuri bine consolidate, fără discontinuități (goluri, fisuri, întreruperi de material, adâncime insuficientă a sudurii). Analiza macrostructurală la stereomicroscop prezintă aspectul microscopic al îmbinărilor sudate din aliajele experimentale de cobalt în **figurile 3.4.11 și 3.4.12**, iar analiza microstructurale sunt redată în **figurile 3.4.13, 3.4.13 si figurile 3.4.15-3.4.20**.

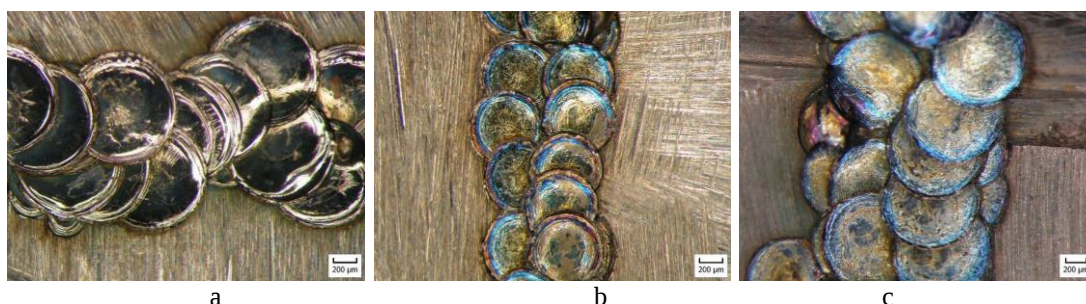


Figura 3.4.11- Aspectul stereomacrostructural în secțiune longitudinală al probelor sudate din aliajele experimentale de cobalt: a- aliaj CoCrMoTi_{0,1}; b- aliaj CoCrMoTi₁; c- aliaj CoCrMoTi₃



Figura 3.4.12- Aspectul stereomacrostructural în secțiune longitudinală a probelor sudate din aliajele experimentale de cobalt: a- aliaj CoCrMoTi_{3,5}; b- aliaj CoCrMoTi₄; c- aliaj CoCrMoTi_{4,5}

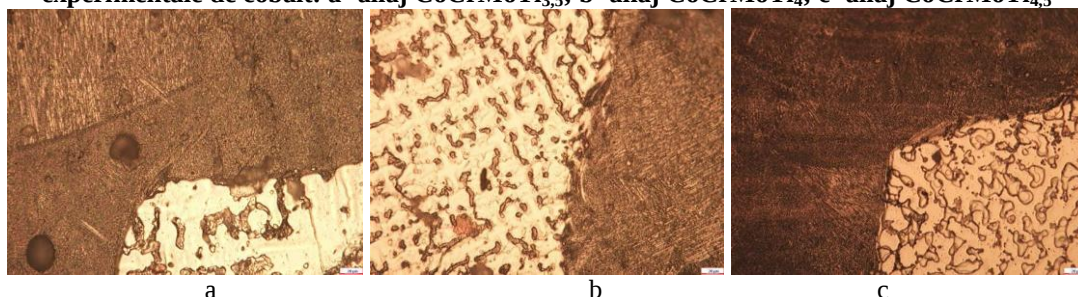


Figura 3.4.13- Aspectul microstructural în secțiune transversală a cordonului la aliajul CoCrMoTi_{0,1} (a), aliajul CoCrMoTi₁ (b) și aliajul CoCrMoTi₃ (c), (atac electrolic HCl+HNO₃+H₂O₂)

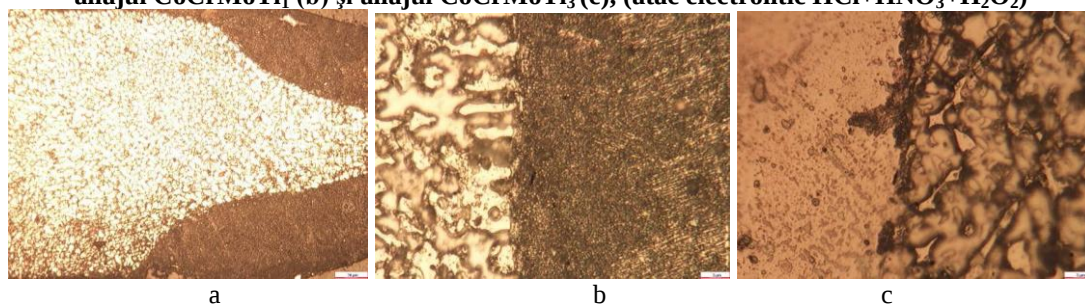
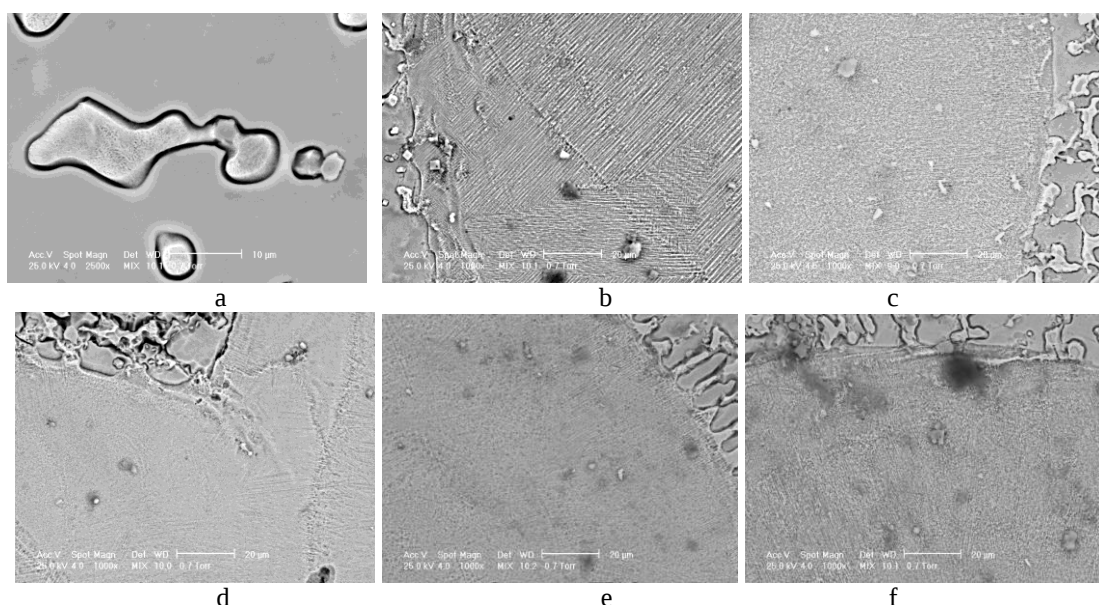


Figura 3.4.14- Aspectul microstructural în secțiune transversală a cordonului de sudură la aliajul CoCrMoTi_{3,5} (a), aliajul CoCrMoTi₄ (b) și aliajul CoCrMoTi_{4,5} (c), (atac electrolic HCl+HNO₃+H₂O₂)



Figurile 3.4.15- 3.4.20- Imagini SEM ale aliajelor experimentale de cobalt: a-CoCrMoTi_{0,1}; b- CoCrMoTi₁; c- CoCrMoTi₃; d- CoCrMoTi_{3,5}; e- CoCrMoTi₄; f – CoCrMoTi_{4,5}

Observațiile macrostructurale relevă faptul că, datorită parametrilor bine aleși, au fost obținute îmbinări prin sudură reușite, fără apariția fisurilor în cordonul de sudură. De remarcat este colorația pe care o capătă îmbinarea prin sudură în urma aplicării spotului final mare de netezire, colorație care merge de la nuanțe de albastru spre nuanțe de violet-roșu în funcție de creșterea proporției de titan.

Analiza microstructurală efectuată în secțiune transversală este redată comparativ, de asemenea la diferite puteri de mărire și diferite câmpuri ale cordonului de sudură pentru aliajele experimentale dentare de cobalt în **figurile 3.4.13 și 3.4.14**, din care se observă că la aliajele cu conținuturi de până la 3,5%Ti (respectiv aliajul CoCrMoTi_1 , CoCrMoTi_3 și $\text{CoCrMoTi}_{3,5}$), precum și aliajul nealiat cu titan, respectiv $\text{CoCrMoTi}_{0,1}$, cordonul de sudură este mult mai reactiv decât materialul de bază, chiar și la o secundă de atac electrolitic, cordonul se prezintă supraatacat. La aliajele cu conținuturi mai mari de titan și molibden, respectiv aliajele $\text{CoCrMoTi}_{4,5}$ și CoCrMoTi_5 , cordonul de sudură este foarte rezistent la atacul electrolitic, figura 3.5.14 e și f, putându-se observa numai interfața cordon de sudură - material de bază, fără ca sudura propriu-zisă să poată fi atacată electrolitic. Astfel, sudura apare la toate aliajele având o structură obținută după răcire rapidă, cu aspect orientat, fin, o structură martensitică, fie foarte rezistentă, fie foarte sensibilă la atacul electrolitic.

Analiza detaliată a cordonului de sudură, precum și a modului de distribuție a elementelor de aliere în aliajele experimentale investigate efectuată la microscopul electronic cu baleiaj este redată sugestiv în **figurile 3.4.15 ÷ 3.4.20**. Având în vedere compoziția chimică a probelor studiate, au fost utilizate în afara imaginilor de electroni secundari și imagini de electroni retroîmprăștiați, în care microariile de contrast luminos conțin elemente grele (cu număr atomic mare), iar cele de contrast întunecat sunt ocupate de elemente ușoare. În urma sudurii, în material are loc modificarea distribuției elementelor de aliere, uneori cu mai multe ordine de mărime, de la simplu la dublu sau chiar triplu, cea mai spectaculoasă segregare având-o molibdenul. Astfel, în aliajele cu conținut scăzut de titan, respectiv $\text{CoCrMoTi}_{0,1}$ și CoCrMoTi_1 , molibdenul trece de la cele mai mici valori în spațiul interdendritic (de circa 4,5%) până la valori foarte ridicate din spațiul dendritic, până la 17%, în comparație cu valoarea medie de circa 7%, determinată prin analiză spectrală. Aceeași segregare, în același sens, se observă și la crom, de la 28,22%/29,71% până la 40,22%/43,25%. Totodată, zonele îmbogățite în molibden și crom (respectiv zonele dendritice) conțin și cele mai mici concentrații de cobalt. În aceste aliaje, titanul se găsește numai sub forma carburilor de titan, a căror concentrație ajunge până la 28%. În aliajele conținând titan în proporție de peste 3%, molibdenul nu mai segregă atât de pronunțat, segregatia maximă fiind de 3% la aliajul CoCrMoTi_3 și de 4% la aliajul CoCrMoTi_4 . În aceste aliaje titanul se găsește dizolvat atât în masa de bază, cât și în cordonul de sudură, fiind de asemenea prezent și în carburile complexe. Segregația titanului este și ea însemnată în aliajele conținând titan. Astfel, titanul se găsește dizolvat în proporția cea mai ridicată în dendrite, cu până la 2% mai mult față de conținutul mediu determinat spectral, iar la cel mai mic nivel în spațiul interdendritic. În ceea ce privește siliciul, acesta manifestă același mod de segregare, indiferent de modul de aliere în toate aliajele, indiferent de prezența sau nu a titanului.

Analiza comparativă a sudurilor în aliajele experimentale în ceea ce privește variația microdurității, redată în **figura 3.4.26** a arătat că aliajele au o comportare mecanică similară a sudurii, în sensul dezvoltării unei zone de influență termică de mici întinderi cu proprietăți intermediare între cordonul de sudură și materialul de bază. Totodată, se observă o dependență a valorilor de microduritate de modul de aliere în toate zonele investigate. Astfel, pe măsura creșterii proporției de titan are loc creșterea valorilor de microduritate în toate zonele caracteristice sudurii, atât în cordonul de sudură, cât și în masa metalică de bază sau zona de influență termică. La aliajele cu o proporție mai mare de titan, respectiv CoCrMoTi_4 , $\text{CoCrMoTi}_{4,5}$ și CoCrMoTi_5 se observă că se obțin cele mai mari valori ale microdurității în masa de bază (de până la $1200\mu\text{HV}_{100}$), de asemenea în concordanță cu proporția de titan din aliaj.

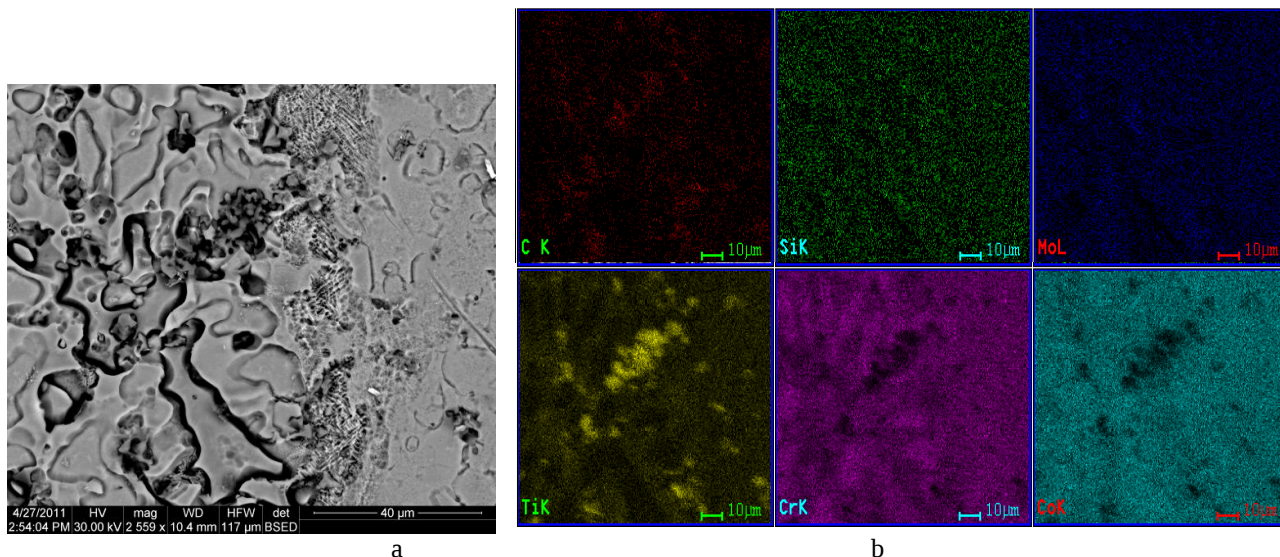


Figura 3.4.21- Imagine SEM de electroni retroîmprăștiati (a) și imagini de distribuție (b) în suprafață a intensității relative a radiației X caracteristice $CK\alpha$, $SiK\alpha$, $MoL\alpha$, $TiK\alpha$, $CrK\alpha$ și $CoK\alpha$ pe microzona (a) la interfața cordonului de sudură a aliajului $CoCrMoTi_5$

Pe de altă parte, în cadrul aceluiași aliaj, indiferent de modul de aliere (cu sau fără titan) există o diferențiere a valorilor de microduritate: astfel cele mai mici valori de microduritate sunt întâlnite în cadrul cordonului de sudură, apoi la interfață, în zona de influență termică existând alte două zone cu valori diferențiate: soluția solidă, cu valori de microduritate mici și eutecticul, cu cele mai mari valori. De asemenea, în masa de bază sunt două zone diferențiate în ceea ce privește microduritatea: soluția solidă, cu valori mai mici, decât valorile de microduritate ale eutecticului.

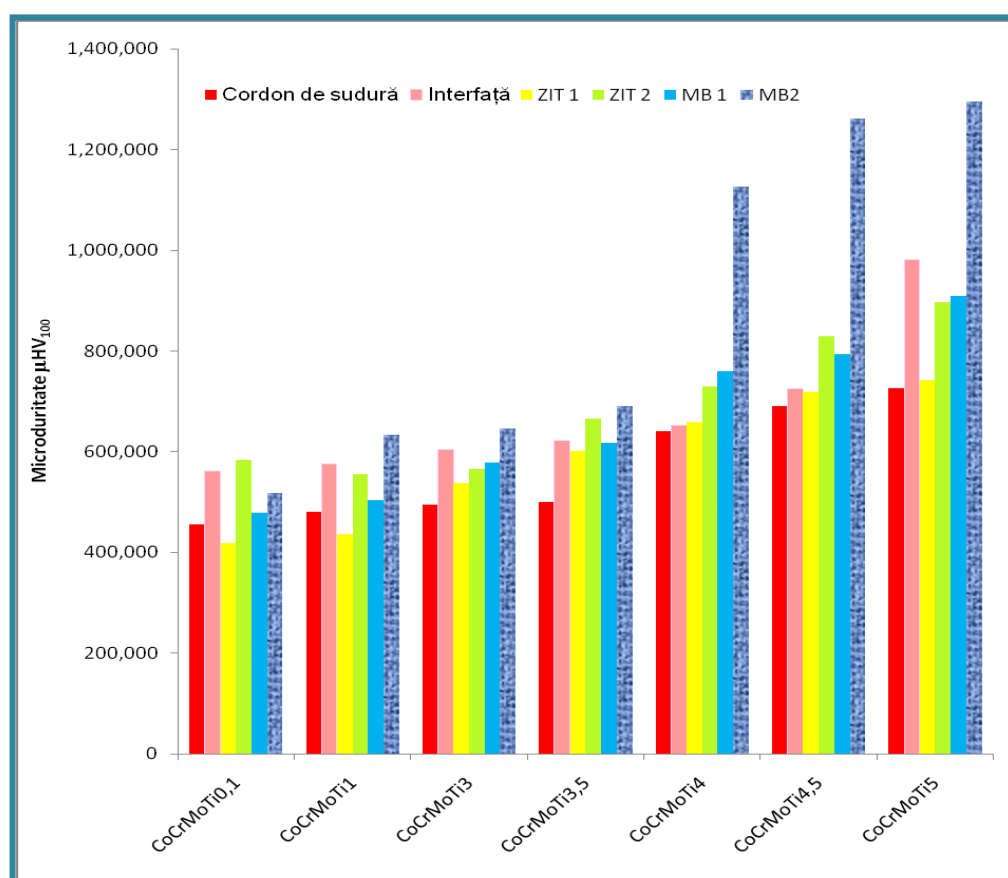


Figura 3.4.26- Histograma valorilor de microduritate la aliajele experimentale dentare tip $CoCrMoTi$ în diferite zone ale cordonului de sudură și ale materialului de bază

În concluzie, prin procedeul de îmbinare prin sudură laser a aliajelor din sistemul CoCrMo aliate cu diferite proporții de titan se poate obține în aliaj un cordon de sudură bine definit, cu o structură cu distribuție uniformă a elementelor de aliere, cu proprietăți mecanice mai mici decât ale masei metalice de bază, dar suficient de ridicate pentru a menține coerența ansamblului.

3.5. Comportarea la coroziune a aliajelor experimentale tip CoCrMoTi

Comportarea la coroziune în medii simulante fiziologice umane, respectiv în mediul de soluție perfuzabilă tip NaCl și soluție perfuzabilă lactat Ringer, a fost realizată prin testare potendiodinamică folosind un potențostat -galvanostat tip AUTOLAB. Analiza rezultatelor în cele doua medii simulante este redată comparativ în **tabelul 3.5.1** și în **figura 3.5.8**. Rezultă faptul că soluția Ringer este ușor mai puțin agresivă asupra aliajelor experimentale decât soluția perfuzabilă conținând NaCl, fapt reflectat prin valoarea potențialului de coroziune, mai electropozitiv, respectiv domeniul ($-358 \div -214$ mV) (în soluție perfuzabilă de NaCl), față de ($-298 \div -214$) (în soluție Ringer). În ceea ce privește curenții de coroziune, aceștia au valori sensibil mai mici pentru aliajele testate în soluția perfuzabilă de NaCl, decât în soluția Ringer. Analiza de corelație este redată în **figura 3.5.10**.

Tabelul 3.5.1- Parametrii de coroziune și rezultatele privind construirea pantei Tafel pentru aliajele experimentale CoCrMoTi după testare la coroziune în soluția perfuzabilă NaCl

Aliaj	Coroziune					Panta Tafel		
	E _{corr} [mV]	i _{corr} , [μA]	R _p [Ohm]	I _{corr} [μA/cm ²]	Viteza de coroziune [μm/an]	bc [V/dec]	ba [V/dec]	caracter
testare la coroziune în soluția perfuzabilă NaCl								
CoCrMoTi _{0,1}	-388	0,4522	206,9	0,5724	6,648	0,014	0,015	catodic
CoCrMoTi ₁	-358	0,02214	653,6	0,05271	0,6123	0,006	0,006	mixt
CoCrMoTi ₃	-339	0,01325	4417	0,04733	0,05494	0,017	0,008	anodic
CoCrMoTi _{3,5}	-314	0,06083	21120	0,2433	2,826	0,050	0,060	catodic
CoCrMoTi ₄	-263	0,01521	69330	0,02535	0,2944	0,045	0,054	catodic
CoCrMoTi _{4,5}	-251	0,01068	98450	0,00889	0,0103	0,048	0,050	catodic
CoCrMoTi ₅	-214	0,00299	340800	0,00569	0,0660	0,048	0,048	mixt
testare la coroziune în soluția Ringer								
CoCrMoTi _{0,1}	-308	0,09698	3880	0,12270	1,425	0,029	0,030	catodic
CoCrMoTi ₁	-298	0,00796	11280	0,00663	0,0769	0,014	0,014	mixt
CoCrMoTi ₃	-291	0,00733	24460	0,0031	0,152	0,018	0,023	catodic
CoCrMoTi _{3,5}	-281	0,00899	23330	0,02497	0,290	0,021	0,023	catodic
CoCrMoTi ₄	-266	0,01464	9656	0,05857	0,680	0,018	0,018	mixt
CoCrMoTi _{4,5}	-254	0,00095	6984	0,01056	0,1226	0,004	0,004	mixt
CoCrMoTi ₅	-217	0,00166	317400	0,00345	0,0401	0,033	0,037	catodic

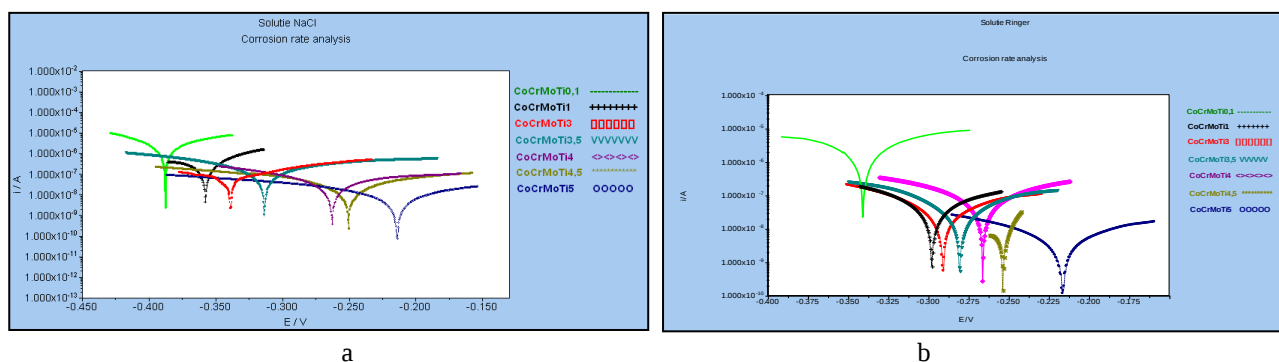


Figura 3.5.8- Curbele de polarizare potențiodinamică a aliajelor experimentale tip CoCrMoTi în soluție perfuzabilă de NaCl (a) și soluția Ringer (b)

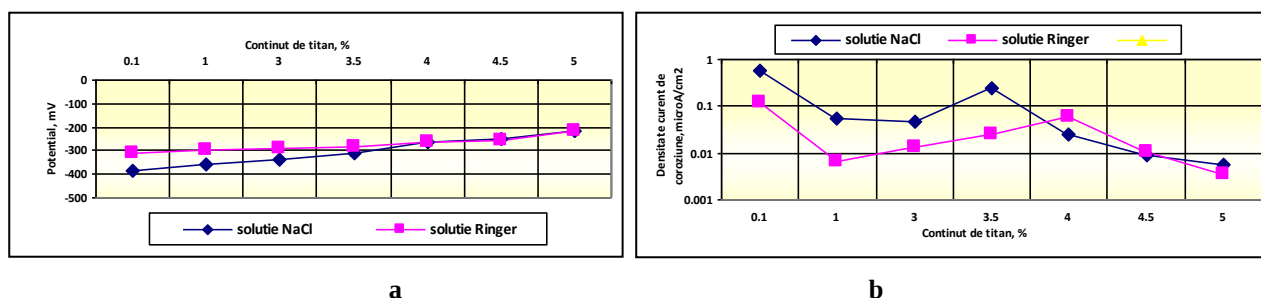


Figura 3.5.10- Influența conținutului de titan din aliajele experimentale CoCrMoTi asupra potențialului de coroziune (a) și a densității curentului de coroziune (b) în mediile simulante de testare

Aspectele morfologice ale punctelor de coroziune sunt similare pentru toate aliajele investigate. Morfologia diferitelor puncte de coroziune, cu specificarea uneia dintre valorile diametrului punctului de coroziune este redată comparativ în **figura 3.5.11**, iar în **figura 3.5.12** este redată influența alierii cu titan asupra diametrului mediu al punctelor de coroziune la aliajelor CoCrMoTi, în mediile simulante utilizate în cadrul experimentărilor. Se remarcă faptul că, și din punctul de vedere al dimensiunii punctului de coroziune, alierea cu titan este benefică în ceea ce privește comportarea la coroziune în medii simulante, diametrul mediu al punctelor de coroziune scăzând pe măsura alierii cu titan. Rezultatele obținute sunt în concordanță cu datele din literatura de specialitate, atât în ceea ce privește mecanismul și morfologia punctelor de coroziune[18],[92], [105, 162], cât și referitor la alierea cu titan în sistemul Co-Cr-Mo[18, 100, 103, 112].

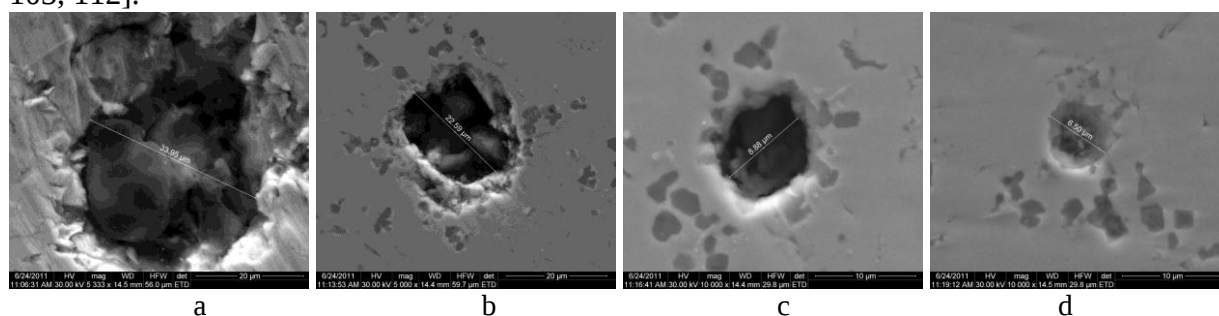


Figura 3.5.11 - Imagini SEM ale punctelor de coroziune ale aliajelor experimentale CoCrMoTi: a- cu 0,1% Ti, soluție NaCl; b- 3% Ti, soluție NaCl; c- 4% Ti, soluție Ringer; d- 5% Ti, soluție Ringer

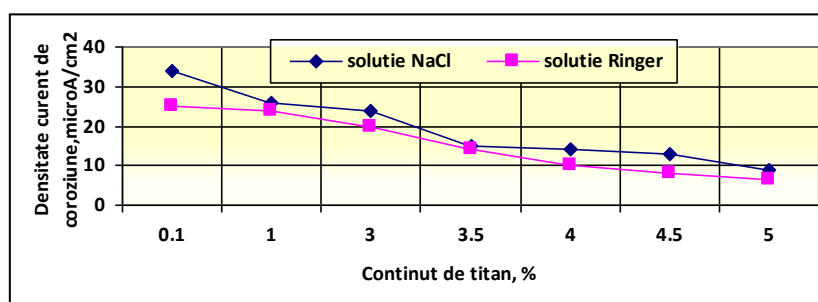


Figura 3.5.12- Influența alierii cu titan asupra diametrului mediu al punctelor de coroziune din aliajele experimentale CoCrMoTi, după testare potenciodinamică în soluție fiziologică perfuzabilă NaCl și soluție Ringer

3.6 Comportarea la uzură a aliajelor experimentale de cobalt tip CoCrMoTi

Comportarea la uzură a constat în determinarea coeficientului de uzură, prin măsurarea diametrului urmei craterului de uzură. Rezultatele privind valorile diametrelor craterelor rezultate în urma uzării sunt redată sintetic în **figura 3.6.2**. Corelațiile între conținutul de titan din aliajul sistemului CoCrMo și coeficientul de frecare, pentru fiecare lungime de frecare sunt prezentate sugestiv în graficul din **figura 3.6.3**. Astfel, pe măsura creșterii concentrației de titan din aliaj are loc scăderea coeficientului de frecare al aliajului în sistemul tribologic testat. Astfel titanul are un efect deosebit de benefic asupra

comportării tribologice a aliajelor dentare de cobalt din sistemul CoCrMo. Morfologia urmelor de uzură a fost evidențiată prin analiză structurală, atât la stereomicroscop, cât și la microscopul electronic cu baleiaj. Macroscopic, **figura 3.6.6** toate urmele de uzură, în urma contactului bilă- suprafața lustruită a epruvetei de încercare, au forma aproape a unor emisfere, cu amprenta circulară. Urmele de uzură constau în rizuri paralele, echidistante. Analiza la microscopul electronic cu baleiaj, **figura 3.6.8** (pentru aliajul CoCrMoTi₅), evidențiază modul de smulgere a materialului metalic în urma contactului de uzură.

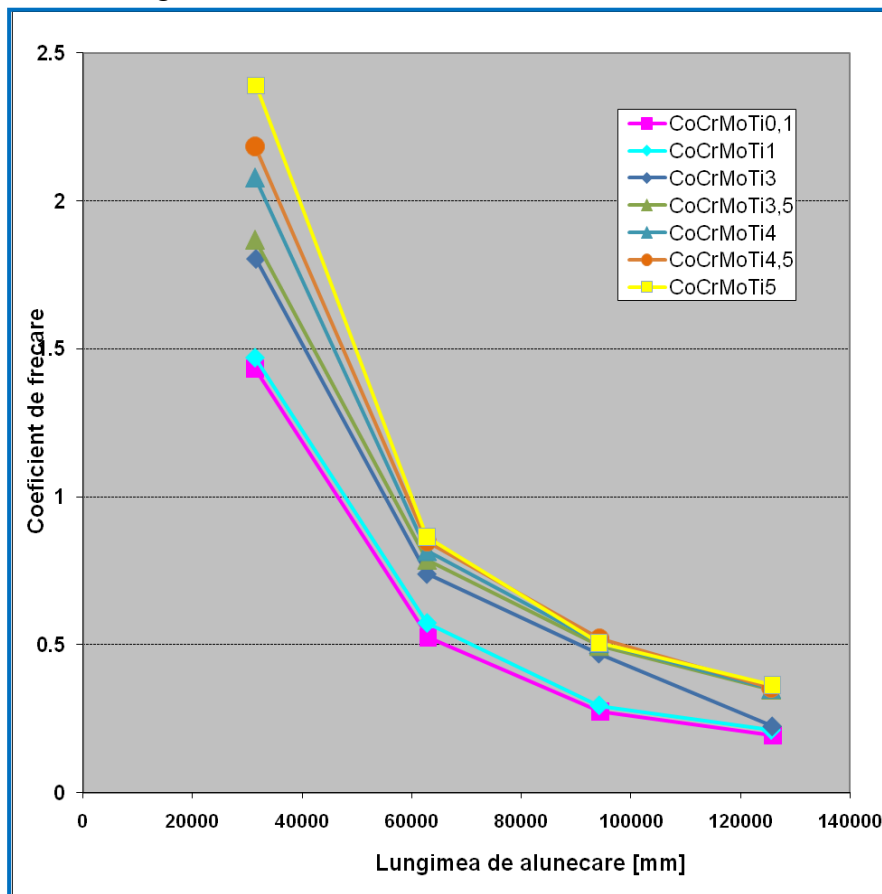


Figura 3.6.2- Variația comparativă a coeficientului de frecare a aliajelor experimentale de cobalt în funcție de lungimea de alunecare la testul de uzură pe echipamentul PLINT 66

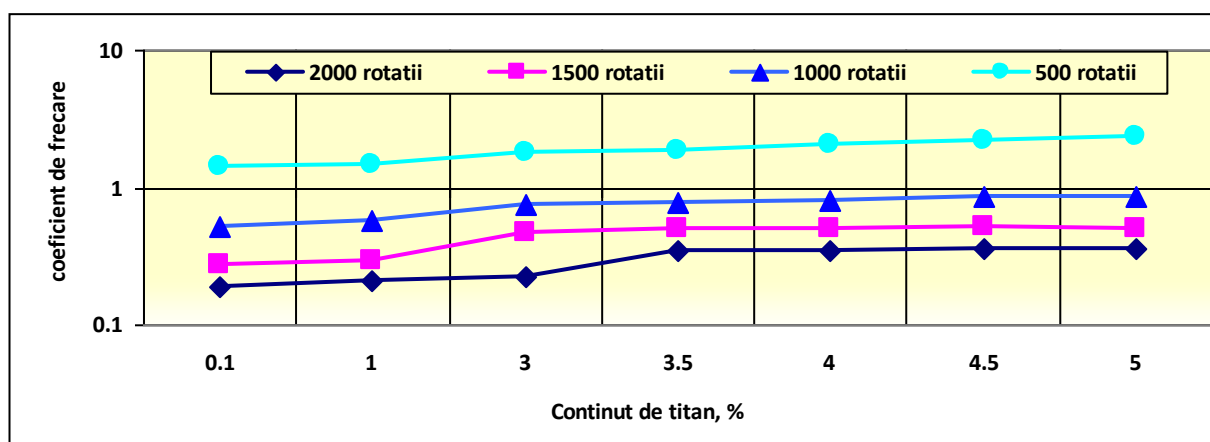


Figura 3.6.3- Influența conținutului de titan asupra coeficientului de frecare în aliajele de cobalt la testul de uzura pe echipamentul PLINT 66

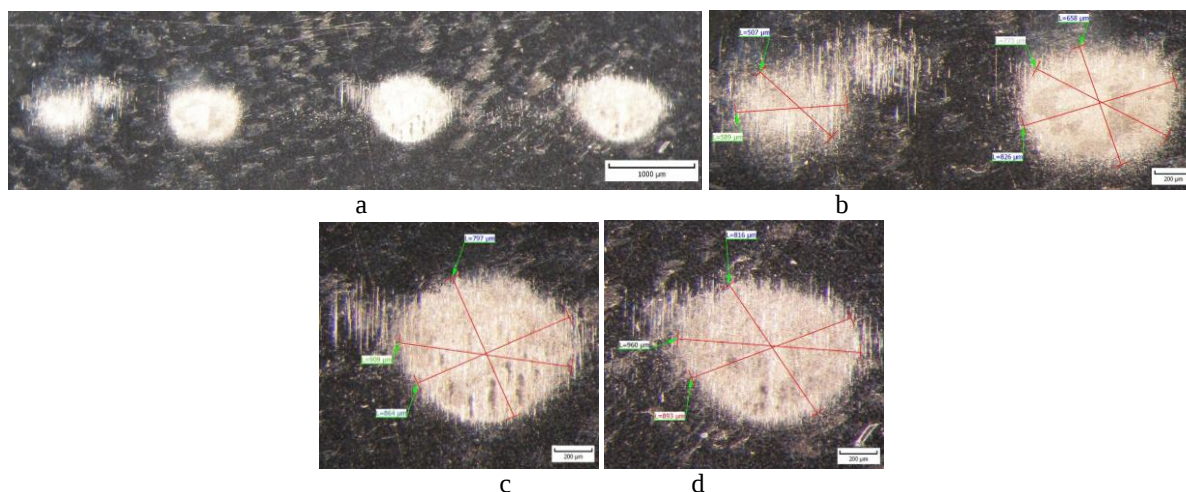


Figura 3.6.6- Imagini stereomacroscopice ale urmelor de uzură la aliajul CoCrMoTi₅: a -imagine de ansamblu a tuturor craterelor de uzură, b- după 500 și 1000 rotații; c- după 1500 rotații; d- după 2000 rotații

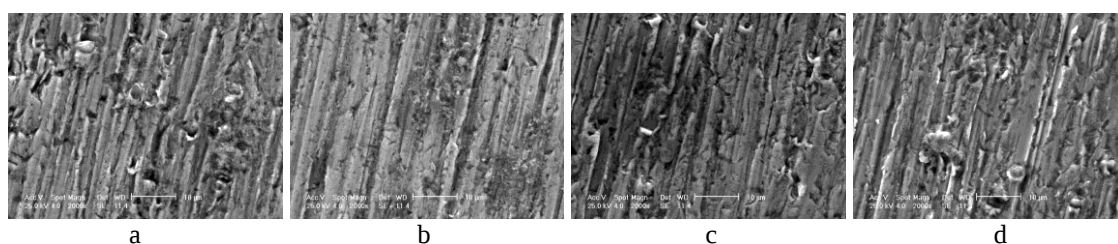


Figura 3.6.8- Imagini SEM al suprafeței supuse la uzură din aliajul CoCrMoTi₅, după diferite rotații ale arborelui: a-500; b- 1000; c- 1500; d- 2000

CONCLUZII

C1. CONCLUZII GENERALE

Cercetările documentare și cercetările experimentale proprii efectuate în cadrul prezentei teze de doctorat au permis formularea următoarelor concluzii:

A. Concluzii finale desprinse din cercetările preliminare

A1. Concluzii asupra comportării mecanice după încercare la tracțiune și după încercarea la încovoiere ale unor aliaje dentare de cobalt comerciale utilizate pentru proteze scheletate parțial mobilizabile

- Analiza comparativă a valorilor caracteristicilor mecanice în corelație cu compoziția chimică a aliajelor dentare de utilitate comercială s-a făcut pe baza următoarei clasificări: după conținutul de *molibden*- considerându-se aliajele cu **7%Mo** (respectiv aliajul “C” și aliajul Wironit Extrahard) și aliajele cu **9%Mo** (respectiv aliajelele Heraenium CE și aliajul Wironit); după conținutul de *molibden și crom*- considerându-se aliajele cu **44(Mo+Cr)%** (respectiv aliajul “C” și aliajul Wironit) și aliaje cu **42(Mo+Cr)%** (respectiv aliajul Heraenium CE și aliajul Wironit Extrahard).

- Considerând clasificarea după conținutul de molibden s-a observat că **modulul de elasticitate** după încercarea la încovoiere este mai mare decât modulul de elasticitate după încercarea la tracțiune. Pe de altă parte, după conținutul de molibden la testele de tracțiune, aliajele cu 7%Mo au modulul de elasticitate mai mare decât aliajele cu 9%Mo, situația fiind inversă pentru încercarea la încovoiere.

- În ceea ce privește **rezistența la rupere**, s-a constatat că după încercarea la tracțiune aliajele cu 44(Mo+Cr)% au rezistența la rupere mai mică decât a aliajelor cu 42(Mo+Cr)%, la încovoiere situația inversându-se. Ordinea valorilor de rezistență la rupere după încercarea la tracțiune este : WE, He, aliaj “C” și W, iar după încercarea la încovoiere este W, C, WE și He.

- Alungirea la rupere pentru aliajele dentare investigate în stare turnată a fost foarte mică, așa cum era de așteptat pentru aliaje în stare turnat, respectiv aliajele cu 44(Mo+Cr)% au o alungire de 1,7%, față de aliajele cu 42(Mo+Cr)%, respectiv 2,24%.

- Analiza fractografică a suprafețelor de rupere a evidențiat particularitățile modului de rupere la tracțiune, față de încovoiere, precum și corelația existentă între cele două zone specifice (respectiv cu și fără defecte de compactitate), extinderea lor și modul de distribuție a elementelor de aliere. Astfel s-a observat că la ruperea la tracțiune frontul de rupere se deplasează în zig-zag, cu deviații mari de propagare, zona afectată de rupere extinzându-se până la 2000μm, în timp ce la testele de încovoiere s-a observat același mod de deplasare în zig-zag, dar numai în prima parte a rupei, în final fiind ca o tăietură în lamă de cuțit.

A2. Concluzii privind stabilirea parametrilor optimi de sudare a aliajelor dentare de cobalt

- Analiza comportării la sudare a unor aliaje comerciale de cobalt a fost efectuată pe epruvete sudate prin îmbinare laser, utilizând diferiți parametri ai radiației laser. Analiza macro și microstructurală efectuată pe două mărci de aliaje pe bază de cobalt, respectiv tip aliaj „C” și aliaj Wironit a arătat că la aplicarea unei puteri a spotului mic, drept, inițial pentru sudură laser de până la 1W a rezultat obținerea unor îmbinări cu numeroase discontinuități, care au condus la fragmentarea în diferitele etape pregătitoare ale analizei structurale .

- Aplicarea unei puteri a spotului mic, drept, inițial de 1,5W și 2W, cu frecvențe de 1 și timp 1,5 – 1,9 s a condus la obținerea unor îmbinări prin sudare cu prezența unor fisuri fine cu propagare în zig-zag de până la 70-100μm. Deși îmbinarea a condus la aplicarea unor forțe medii, totuși se consideră parțial reușită.

- *Pentru realizarea unor îmbinări prin sudare corespunzătoare, fără fisuri în cordonul de sudură, la aliajele de tip aliaj „C” și aliaje Wironit trebuie utilizată o putere a spotului inițial mic cu aplicare dreaptă, de minimum 2W.*

B. Concluzii finale desprinse din cercetările experimentale proprii

- B1.● Analiza structurală** a evidențiat aspectul unei soluții solide cu segregatie dendritică specifică structurilor turnate, prezentă în toate aliajele. Creșterea proporției de titan determină modificarea aspectului eutecticului fin, dantelat la aliajul clasic (CoCrMoTi_{0,1}) cu dispunere uniformă în matrice, în eutectic cu carburi mari, dezvoltate volumic. Totodată, la același conținut de carbon, respectiv 0,3- 0,4%, prin creșterea conținutului de titan are loc pe lângă formarea carburilor cu precipitare abundentă și dizolvarea titanului, atât în matrice, cât și în eutectic.

- Analiza de difracții de raze X a evidențiat faptul că aliajele au o matrice alcătuită din soluție solidă pe bază de cobalt, cristalizată în sistemul hexagonal compact, aliată cu crom și titan și cu diferite tipuri de carburi. Dacă în aliajele cu conținuturi mici de titan, carburile sunt de tipul Cr₂₃C₇ și Mo₂C, în aliajele cu proporții mari de titan (respectiv CoCrMoTi₄, CoCrMoTi_{4,5}, CoCrMoTi₅) alături de carbura de titan se găsesc și carburile complexe de tipul (Mo_xTi_y)C. Creșterea conținutului de titan determină, datorită formării carburilor complexe, creșterea proprietăților de duritate și implicit creșterea caracteristicilor mecanice.

B2. Analiza suprafețelor topografice ale aliajelor dentare experimentale de cobalt-crom-molibden-titan a permis evidențierea prelucrabilității acestora.

- Analiza microscopică a suprafețelor a evidențiat faptul că aliajele au o topografie similară, indiferent de proporția elementelor de aliere. Suprafețele sablate au aspect oxidat, grunjos, cu numeroase cavități macroscopice, denivelări și neomogenități structurale. Suprafețele frezate au evidențiat denivelări macroscopice, cu orientare generată de direcția de avansare a frezei. Suprafețele netezite cu gume tip polipanto au avut un grad mai mare de planeitate, cu rizuri fine macroscopic, de asemenea orientate în direcția de aplicare a elementelor abrazive. Suprafețele lustruite au aspect lucios, caracteristic, în care au fost identificate numeroase incluziuni nemetalice (de culoare albă).

- Analiza prin microscopie de forță atomică (AFM) a topografiei suprafețelor prelucrate din aliajele de cobalt experimentale a fost realizată pe arii selectate de circa 40x40μm², obținându-se atât informații calitative, cât și informații cantitative. Analiza comparativă a observațiilor obținute la microscopul de forță atomică a aliajelor experimentale de cobalt a condus la concluzia că prin aliere cu titan aliajul își menține proprietățile de prelucrabilitate, înregistrându-se, la o concentrație mai mare de titan, o suprafață sensibil mai rugoasă, cu un aspect mai neuniform, fapt generat de aglomerarea mai intensă a particulelor dure de carburi de

titan din aliaj. Deci se poate aprecia, că prin creșterea proporției de titan din sistemul CoCrMo crește rugozitatea suprafeței de prelucrat. Rezultatele privind măsurătorile de rugozitate sunt în concordanță cu observațiile la stereomicroscop sau la microscopul de forță atomică, respectiv în stare frezat valorile de rugozitate sunt mult mai mari decât în stare lustruit. Totodată, se observă faptul că prin aliere cu titan rugozitatea aliajului crește atât în stare frezat, cât și în stare lustruit.

B3. Comportarea propriu-zisă la sudare a aliajelor dentare de cobalt experimentale analizată structural a arătat că la aliajele cu conținuturi de până la 3,5%Ti (respectiv aliajul CoCrMoTi₁, CoCrMoTi₃ și CoCrMoTi_{3,5}), precum și aliajul nealiat cu titan, respectiv CoCrMoTi_{0,1}, cordonul de sudură este mult mai reactiv decât materialul de bază, chiar și la o secundă de atac electrolitic, cordonul fiind supraatacat. La aliajele cu conținuturi mai mari de titan și molibden, respectiv aliajele CoCrMoTi_{4,5} și CoCrMoTi₅, cordonul de sudură a fost foarte rezistent la atacul electrolitic, putându-se observa numai interfața cordon de sudură - material de bază, fără ca sudură propriu-zisă să poată fi atacată electrolitic. Sudura a prezentat la toate aliajele o structură obținută după răcire rapidă, cu aspect orientat, fin, o structură martensitică, fie foarte rezistentă, fie foarte sensibilă la atacul electrolitic.

- Analiza la microscopul electronic cu baleiaj a permis evidențierea modului de distribuție a elementelor de aliere în aliaj după sudură. Astfel, în aliajele cu conținut scăzut de titan, respectiv CoCrMoTi_{0,1} și CoCrMoTi₁, molibdenul și cromul trec de la cele mai mici valori în spațiul interdendritic, până la valori foarte ridicate din spațiul dendritic, în comparație cu valorile medii determinate prin analiză spectrală. Totodată, zonele îmbogățite în molibden și crom (respectiv zonele dendritice) conțin și cele mai mici concentrații de cobalt. În aceste aliaje, titanul se găsește numai sub forma carburilor de titan, a căror concentrație ajunge până la 28%. În aliajele conținând titan în proporție de peste 3%, molibdenul nu mai segregă atât de pronunțat, segregarea maximă fiind de 3% la aliajul CoCrMoTi₃ și de 4% la aliajul CoCrMoTi₄. În aceste aliaje titanul se găsește dizolvat atât în masa de bază, cât și în cordonul de sudură, fiind de asemenea prezent și în carburile complexe. Segregarea titanului este și ea însemnată în aliajele conținând titan. Astfel, titanul se găsește dizolvat în proporția cea mai ridicată în dendrite, cu până la 2% mai mult față de conținutul mediu determinat spectral, iar la cel mai mic nivel în spațiul interdendritic.

- *Se poate face deci observația generală că prezența titanului, în proporție de minim 3%, face ca segregarea molibdenului să nu mai fie atât de pronunțată, ca aceea întâlnită în aliajele fără titan. Totodată elementele care manifestă același mod de segregare, în același sens, sunt molibdenul, cromul și titanul.*

- Analiza comparativă a sudurilor în aliajele experimentale în ceea ce privește variația valorilor de **microduritate** a arătat că aliajele au o comportare mecanică similară a sudurii, în sensul dezvoltării unei zone de influență termică de mici întinderi cu proprietăți intermediare între cordonul de sudură și materialul de bază. Totodată, la aliajele cu o proporție mai mare de titan, respectiv CoCrMoTi₄, CoCrMoTi_{4,5} și CoCrMoTi₅ se observă că se obțin cele mai mari valori ale microdurității în masa de bază (de până la 1200μHV₁₀₀), de asemenea în concordanță cu proporția de titan din aliaj. Pe de altă parte, în cadrul aceluiși aliaj, indiferent de compoziția chimică (cu sau fără titan) există o diferențiere a valorilor de microduritate: astfel cele mai mici valori de microduritate sunt întâlnite în cadrul cordonului de sudură, apoi la interfață, în zona de influență termică existând alte două zone cu valori diferențiate: soluția solidă, cu valori de microduritate mici și eutecticul, cu cele mai mari valori. De asemenea, în masa de bază sunt două zone diferențiate în ceea ce privește microduritatea: soluția solidă, cu valori mai mici de microduritate și eutecticul cu valori mai mari.

- Deci, prin procedeul de îmbinare prin sudură laser a aliajelor din sistemul CoCrMo aliate cu diferite proporții de titan se poate obține în aliaj un cordon de sudură bine definit, cu o structură cu distribuție uniformă a elementelor de aliere, cu proprietăți mecanice mai mici decât ale masei metalice de bază, dar suficient de ridicate pentru a menține coerența ansamblului.

B4. Comportarea la coroziune a aliajelor experimentale tip CoCrMoTi în medii simulante fiziologice umane, respectiv în mediul de soluție perfuzabilă tip NaCl și soluție

perfuzabilă lactat Ringer a fost realizată prin construirea curbelor de polarizare potențiodinamică la un potențostat-galvanostat, cât și prin aprecierea macro și microstructurală a suprafețelor de coroziune rezultate.

● **După testarea aliajelor experimentale în soluția perfuzabilă NaCl** s-a constatat că aliajele cu conținut de titan au avut o comportare similară cu aliajul clasic, nealiat cu titan. Valorile curentului de coroziune, i_{corr} au fost foarte mici, fiind situate în domeniul $2,995 \cdot 10^{-3} \div 22,14 \cdot 10^{-3} \mu\text{A}$, față de valoarea curentului de coroziune la aliajul nealiat cu titan, respectiv $0,452 \mu\text{A}$. Nu s-a observat o corelație în ceea ce privește influența alierii cu titan asupra valorii curentului de coroziune. Pe de altă parte s-a observat că toate aliajele cu conținut de titan au avut o valoare a potențialului de coroziune situat în domeniul $-358 \div -214 \text{ mV}$, față de aliajul nealiat cu titan, cu valoare a potențialului de -388 mV . În mediul de soluție perfuzabilă tip NaCl pe măsura creșterii conținutului de titan s-a observat deplasarea valorii potențialului de coroziune spre valori mai electropozitive, spre dreapta. Acest fapt demonstrează efectul benefic al alierii cu titan în sensul creșterii rezistenței la coroziune a aliajelor din sistemul Co-Cr-Mo, sistemul utilizat în mod curent în protetica dentară modernă. Totodată, s-a observat faptul că viteza de coroziune (fie sub forma densității de curent exprimată în $\mu\text{A}/\text{cm}^2$, sau pierdere de grosime mm/an) este foarte mare la aliajul nealiat cu titan, clasic, respectiv $0,5724 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ în comparație cu aliajele aliate cu titan, experimentale, a căror valoare se situează în domeniul $0,008 \div 0,243 \mu\text{A}/\text{cm}^2$.

● **După testarea în soluția Ringer aliajelor experimentale** cu titan au avut o comportare similară, având un domeniu distinct al valorilor de potențial de coroziune, respectiv $-217 \div -298 \text{ mV}$, față de valoarea potențialului aliajului nealiat cu titan, de respectiv -308 mV . Nu s-a observat o corelație în ceea ce privește influența alierii cu titan asupra valorii curentului de coroziune, dar s-a constatat aceeași deplasare a potențialului la valori mai electropozitive odată cu creșterea proporției de titan din aliaj.

● **Alierea cu titan a aliajelor din sistemul Co-Cr-Mo este benefică, în sensul creșterii rezistenței la coroziune în medii simulante, perfuzabile. Faptul că soluția Ringer este ușor mai puțin agresivă asupra aliajelor experimentale decât soluția perfuzabilă conținând NaCl este reflectată prin valoarea potențialului de coroziune, mai electropozitiv, respectiv domeniul $(-358 \div -214 \text{ mV})$ (în soluție perfuzabilă de NaCl), față de $(-298 \div -214)$ (în soluție Ringer). În ceea ce privește curenții de coroziune, aceștia au valori sensibil mai mici pentru aliajele testate în soluția perfuzabilă de NaCl, decât în soluția Ringer.**

● Aspectele morfologice ale punctelor de coroziune sunt similare pentru toate aliajele investigate. Morfologia diferitelor puncte de coroziune este aceeași, având o formă de emisferă deschisă, care poate oferi condiții geometrice pentru repasivizare, respectiv stabilizarea creșterii punctului. Dimensiunea medie a punctelor de coroziune este dependentă de modul de aliere din aliaj. În cazul aliajelor cu conținut de titan, datorită precipitării abundente de carburi de titan, punctul de coroziune este generat pe o astfel de aglomerare, iar întreaga gaură de coroziune are pereții tapetați cu acești compuși definiți. Diametrul celui mai mare punct de coroziune la aliajele cu titan poate varia între $23 \mu\text{m}$ și $6,5 \mu\text{m}$. Și din punctul de vedere al dimensiunii punctului de coroziune, alierea cu titan este benefică în ceea ce privește comportarea la coroziune în medii simulante, diametrul mediu al punctelor de coroziune scăzând pe măsura alierii cu titan.

Studiul comportării la coroziune a aliajelor experimentale în diferite stări de tratament termic a condus la următoarele observații:

- aplicarea unui tratament termic de călire de punere în soluție la $1100^\circ\text{C}/1\text{h/aer}$, care determină omogenizarea soluției solide și dispunerea mai fină a eutecticului în matricea metalică a avut un efect benefic asupra comportării aliajelor experimentale în ambele medii simulante fiziologice. Acest efect este similar pentru ambele aliaje, cu diferențele datorate modului de aliere,
- aplicarea tratamentelor termice de sensibilizare după călire de punere în soluție, respectiv mențineri de câte 4 ore în domeniul de temperaturi de $550\text{-}650^\circ\text{C}$ a determinat pentru ambele aliaje micșorarea rezistenței la coroziune, prin deplasarea valorii potențialului de

coroziune la valori mai electronegative, față de celelalte stări structurale (netratat sau tratat simplu la 1100°C), precum și prin modificarea densității curentului de coroziune.

- sensibilizarea care alterează cel mai mult starea de rezistență la coroziune a aliajelor investigate a fost cea aplicată la 650°C/4 ore/aer, pentru ambele medii de testare.
- Măsurătorile efectuate asupra punctelor de coroziune sunt în concordanță cu rezultatele centralizate din construirea curbelor de polarizare potențiodinamică, astfel prin aplicarea tratamentului de călire de punere în soluție la 1100°C, diametrul mediu al punctelor de coroziune scade la aliajul CoCrMoTi₅ până la valoarea de 17μm (în soluția Ringer) sau 33μm (în soluția NaCl), față de valorile diametrelor punctelor de coroziune după tratamentul dublu la 1100°C+650°C care ajung la 71μm (în soluția Ringer) sau 37μm (în soluția NaCl), în timp ce la aliajul CoCrMoTi_{0,1} diametrul mediu al punctelor de coroziune în stare tratat la 1100°C scade la 12μm (în soluția Ringer) și 53μm (în soluția NaCl), față de aceleași valori ale aliajului netratat (respectiv 45μm și 126μm) sau toate celelalte valori ale aliajului aflat în celelalte stări de sensibilizare.

B5. Comportarea la uzură a aliajelor experimentale de cobalt tip CoCrMoTi a evidențiat faptul că aspectul curbelor de variație ale coeficientului de frecare funcție de lungimea de alunecare este similar pentru toate aliajele experimentale, prezentând o scădere continuă a coeficientului de frecare pe măsura creșterii numărului de rotații ale arborelui.

• Aliajul nealiat cu titan, respectiv aliajul CoCrMoTi_{0,1}, a prezentat cele mai mici valori ale coeficientului de frecare, respectiv 1,433; 0,524; 0,275; 0,194.

• Celelalte aliaje, cu diferitele proporții de titan (cuprinse între 3÷4,5%) au prezentat valori intermediare ale coeficientului de frecare corespunzător fiecărei rotații, respectiv fiecărei lungimi de alunecare. Cel mai mare coeficient de frecare (cel obținut după 500 rotații) s-a situat în domeniul de valori 1,5÷2,5, pentru ca pe măsura creșterii numărului de rotații, acest domeniu îngustându-se la 0,5- 0,75 (la 1000 rotații), 0,35÷0,5 (la 1500 rotații), ajungând ca la cel mai mare număr de rotații testat (2000) domeniul valorilor coeficientului de frecare să fie foarte îngust, respectiv 0,19÷ 0,37.

• S-a constatat că aliajul cu cel mai ridicat conținut de titan, respectiv CoCrMoTi₅, are valorile coeficientului de frecare, la toate valorile de rotație ale arborelui, deci la toate lungimile de alunecare cele mai mari, respectiv 2,815; 1,300; 0,688; 0,279. S-a observat că pe măsura creșterii concentrației de titan din aliaj are loc creșterea coeficientului de frecare al aliajului în sistemul tribologic testat. Astfel, **titanul are un efect deosebit de benefic asupra comportării tribologice a aliajelor dentare de cobalt din sistemul Co-Cr-Mo.**

• Prin analiză analiză structurală, atât la stereomicroscop, cât și la microscopul electronic cu baleiaj a fost determinată morfologia urmelor de uzură. Astfel, pe măsura creșterii numărului de rotații, adică la creșterea duratei de contact de uzură bilă- material metalic investigat, s-a observat atât creșterea diametrului urmei, cât și formarea unor rizuri mai bine definite, mai adânci și mai dese. Materialul smuls a provenit din zonele cu o coerență mai scăzută, respectiv din zonele inderdendritice, observându-se zonele de discontinuitate de formă triunghiulară. Totodată, prezența masivă a carburilor complexe de titan și molibden face ca materialul să prezinte un coeficient de frecare mai ridicat, deci o comportare tribologică mai bună.

C2. CONTRIBUȚII ORIGINALE

Prezenta lucrare de doctorat a urmărit să pună bazele unei cercetări științifice complexe în domeniul aliajelor dentare de cobalt cu noi compoziții. Contribuțiile originale ale lucrării pot fi sintetizate după cum urmează:

- **Realizarea unei sinteze documentare laborioase asupra descoperirii, evoluției și dezvoltării cobaltului și aliajelor pe bază de cobalt în diferite aplicații, în general, și în aplicațiile dentare, în particular.** Documentarea s-a bazat pe consultarea intensivă a literaturii de specialitate internaționale, de pe internet, precum și din bazele de date ale unor biblioteci din universități naționale (Universitatea Politehnica București, Universitatea de medicină și farmacie “Victor Babeș”- Timișoara) și internaționale (din Politecnico di Torino- Italia).

- **Realizarea unui studiu complex de analiză a comportării mecanice a unor aliaje dentare de cobalt de utilitate comercială.** Studiul a constat în realizarea epruvetelor de tracțiune și încovoiere din diferite aliaje de cobalt (aliaj “C”, Heraenium, Wironit și Wironit Extrahard), testarea aliajelor la tracțiune și încovoiere și analiza fractografică a acestor aliaje. Studiul complex fractografic a permis evidențierea modului de rupere specific aliajelor de cobalt în stare turnat, descrierea fractografică a topografiei suprafețelor de rupere, precum și analiza modului de segregare al elementelor de aliere (siliciu, molibden) sau al cobaltului. S-a realizat o corelație între modul de segregare al elementelor de aliere, apariția unor zone cu și fără defecte de compactitate și generarea modului de rupere, respectiv ductil, fragil, sau mixt. Studiul constituie o bază de date asupra comportării mecanice la tracțiune și încovoiere a aliajelor dentare de cobalt, luând în considerare că literatura nu cuprinde date asupra comportării la încovoiere a acestor aliaje.
- **Realizarea unei cercetări originale pentru definirea parametrilor optimi de îmbinare prin sudare a aliajelor dentare de cobalt de utilitate comercială.** Selectarea parametrilor a fost realizată prin analiză stereomacrostructurală și microstructurală, atât în secțiune longitudinală, cât și în secțiune transversală, criteriul ales fiind lipsa fisurilor în cordonul de sudură și prezența unei îmbinări totale, fără defecte de compactitate. *Analiza stereomacrostructurală constituie o premieră în domeniul științei materialelor aplicate aliajelor de cobalt.* Studiul a permis alegerea puterii spotului radiației laser, de cel puțin 2 W, astfel încât îmbinarea laser rezultată să fie total reușită.
- **Realizarea în premieră națională a unor noi compoziții de aliaje de cobalt utilizate pentru obținerea protezelor scheletate parțial mobilizabile, respectiv aliaj din sistemul Co-Cr-Mo cu diferite proporții de titan.** Deși se știa în principiu despre proprietățile deosebite ale titanului, element cu densitate mică, rezistență la coroziune și biocompatibilitate deosebită, acesta nu a fost până în prezent utilizat ca element de aliere pentru aliajele dentare de cobalt. Modul de obținerea al acestor aliaje, mai întâi aliajul master prin procedeul RAV, apoi ulterior prin topire și turnare centrifugală a epruvetelor a permis obținerea unor rezultate complexe, reproductibile care demonstrează efectul benefic al alierii cu titan asupra unei matrici de CoCrMo.
- **Caracterizarea complexă, detaliată și laborioasă a noilor aliaje experimentale de cobalt din sistemul Co-Cr-Mo-Ti,** utilizând cele mai moderne tehnici și metode de analiză și investigație. Caracterizarea structurală a cuprins analiza optică metalografică (macro și microstructurală), analiza la stereomicroscop, analiza la microscopul electronic cu baleiaj, analiza la microscopul de forță atomică, analiza comportării la coroziune prin construirea curbelor potențiodinamice și analiza comportării la uzură prin determinarea coeficientului de frecare. *Analiza structurală detaliată* a evidențiat mecanismul de acționare al titanului în matricea CoCrMo, respectiv la concentrații mici ale titanului (de maxim 1%) titanul este numai un element carburigen, stabilizator, care nu se dizolvă în matricea metalică, la creșterea concentrației până la 4-5%, la același conținut de carbon (respectiv 0,3- 0,4%), titanul este atât element carburigen (formând carburi complexe de tipul $(Mo_xTi_y)C$), cât și element de aliere care se dizolvă în soluția solidă pe bază de cobalt, crom și molibden. *Analiza complexă a prelucrabilității* aliajelor CoCrMoTi a demonstrat capacitatea bună de prelucrare a acestor noi aliaje de cobalt. Analiza prin microscopie de forță atomică (AFM) a topografiei suprafețelor prelucrate din aliajele de cobalt experimentale a fost realizată pe arii selectate de circa $40 \times 40 \mu m^2$, obținându-se atât informații calitative, cât și informații cantitative. *Analiza complexă a comportării la sudare a aliajelor dentare de cobalt experimentale* a permis definirea mecanismului de acționare al titanului în procesul de sudare. Astfel, prezența unei proporții de cel puțin 3% titan face ca segregarea molibdenului să nu fie atât de pronunțată ca în aliajele fără titan. Totodată pe măsura creșterii proporției de titan are loc creșterea valorilor de microduritate în toate zonele caracteristice sudurii, atât în cordonul de sudură, cât și în masa metalică de bază sau zona de influență termică, datorită formării de carburi complexe pe bază de titan. Prin aliere cu titan se obțin aliaje cu un cordon de sudură bine definit, cu o

structură cu distribuție uniformă a elementelor de aliere, cu proprietăți mecanice mai mici decât ale masei metalice de bază, dar suficient de ridicate pentru a menține coerența ansamblului. **Analiza comportării la coroziune** a aliajelor experimentale tip CoCrMoTi în medii simulante fiziologice umane a evidențiat efectul benefic al alierii cu titan în sensul creșterii rezistenței la coroziune. Faptul că soluția Ringer este ușor mai puțin agresivă asupra aliajelor experimentale decât soluția perfuzabilă conținând NaCl este reflectată prin valoarea potențialului de coroziune, mai electropozitiv, respectiv domeniul ($-358 \div -214$ mV) (în soluție perfuzabilă de NaCl), față de ($-298 \div -214$) (în soluție Ringer). În ceea ce privește curenții de coroziune, aceștia au valori sensibil mai mici pentru aliajele testate în soluția perfuzabilă de NaCl, decât în soluția Ringer. Analiza morfologiei punctelor de coroziune a permis evidențierea mecanismului coroziunii localizate în aliajele CoCrMoTi în soluții fiziologice umane. **Analiza comportării la uzură** a aliajelor experimentale de cobalt a permis evidențierea efectului benefic al alierii cu titan asupra comportării la uzură, creșterea concentrației de titan din aliaj determinând creșterea coeficientului de frecare al aliajului în sistemul tribologic testat. Totodată a fost realizată o bază de date referitoare la valorile coeficienților de frecare ale aliajelor CoCrMoTi, determinându-se și morfologia urmelor de uzură. Materialul smuls a provenit din zonele cu o coerență mai scăzută, respectiv din zonele inderdendritice, observându-se zonele de discontinuitate de formă triunghiulară. Pe de altă parte, prezența masivă a carburilor complexe de titan și molibden face ca materialul să prezinte un coeficient de frecare mai ridicat, deci o comportare tribologică mai bună.

C3. PERSPECTIVE DE DEZVOLTARE ULTERIOARĂ

Rezultatele obținute în cadrul prezentei teze de doctorat creează noi direcții de cercetare-dezvoltare, în domenii dintre cele mai diverse, după cum urmează:

- Utilizarea bazei de date referitoare la comportarea mecanică a aliajelor comerciale de cobalt favorizează cunoașterea mecanismelor de rupere ale aliajelor de cobalt de utilitate comercială, permițând dezvoltarea fractografiei și pe alte sisteme de aliaje dentare, cum ar fi aliajele din sistemul Ni-Cr;
- Studiile referitoare la influența tratamentelor termice de sensibilizare la aliajele din sistemul Co-Cr-Mo-Ti poate fi punctul de pornire al unor cercetări similare aplicate pe clase structurale de material metalice, fie aliaje de cobalt, fie oțeluri inoxidabile austenitice;
- Ideea alierii aliajelor clasice CoCrMo cu titan se poate extinde și pe alte elemente considerate fără importanță, cum ar fi niobium, tantal, studiindu-se amănunțit mecanismele de aliere, de durificare, comportarea la uzură, coroziune și sudare;
- Domeniul de aplicabilitate al noilor aliaje propune, respectiv aliajele CoCrMoTi se poate extinde pe multe alte domenii complementare, cum ar fi aliajele de scule (cu rezistență la uzură), aliajele pentru palete de turbine (motoare de ardere internă, cu rezistență la oxidare), ș.a.m.d. Astfel, cercetările pe sistemul de aliaj propus trebuie să se dezvolte fie în direcția identificării comportării acestor aliaje la oxidare la temperaturi ridicate, sau în direcția comportării la uzură (dezvoltând noi metode de investigație a rezistenței la uzură).
- Cercetările privind comportarea la coroziune în medii simulante fiziologice pot fi extinse în direcția investigațiilor și testărilor în alte medii agresive umane, medii de cultură, medii cu bacterii, neinvestigate până în prezent pe acest tip de aliaje.
- Considerând faptul că aliajele propuse pot fi acceptate ca biomateriale, noi direcții de cercetare pot fi considerate investigațiile privind biocompatibilitatea acestora, a cărei comportare nu a fost definită până în prezent.

Anexa - Diseminarea rezultatelor obținute în cadrul prezentei teze de doctorat

ARTICOLE PUBLICATE - în reviste de specialitate de circulație internațională recunoscute cotate ISI sau indexate în baze de date internaționale specifice domeniului

1. Borțun C. M., Ghiban B., **Ghiban A.**, Cernescu A., Ghiban N., Semenescu A.,- *COMPARATIVE STUDIES OF TENSILE AND BENDING BEHAVIOR FOR SOME CoCrMo ALLOYS*, Metalurgia International, XVI, 2011, no 7, pg. 5-13
2. Ghiban B., Ghiban N., **Ghiban A.**, Bortun C.M., Faur N., Cernescu A. - *FRACTURE BEHAVIOUR OF SOME HEAT CURING DENTAL RESINS*, BIODENTAL ENGINEERING, 2010, ISBN: 978-0-415-57394-8, Pages: 35-40
3. **Ghiban A.**, Borțun C.M., Ghiban B., Ghiban N., Moldovan P.- *LASER WELDING QUALITY FOR SOME COCRMO DENTAL ALLOYS*, International Poster Journal of Dentistry and Oral Medicine, 2011, vol.13 No2, Poster 539, (15.06.2011), <http://ipj.quintessenz.de/index.php?doc=html&abstractID=21539>, ISSN 1612-7749

Articole publicate în alte reviste de specialitate de circulație internațională B+

4. Pintilie M., Șaban R., Nedelcu I., Cârceanu I., **Ghiban A.**,- *OBTAINING AND CHARACTERIZATION OF COATED AND UNCOATED SINTERED CERMET CUTTING TOOLS*, U.P.B. Sci. Bull., Series B, 72, 169-178
5. **Ghiban A.**, Moldovan P.,- *STUDY OF CORROSION BEHAVIOR UNDER SIMULATED PHYSIOLOGICAL CONDITIONS OF THE DENTAL CoCrMoTi Alloys*, U.P.B. Sci. Bull., Series B, în curs de publicare 2011

Articole publicate în volumele unor conferințe internaționale (cu ISSN sau ISBN)

6. **Ghiban A.**, Bortun C.M., Ghiban B., Ghiban N., Moldovan P.- *LASER QUALITY OF A DENTAL AUSTENITIC STAINLESS STEEL*, Annals of DAAAM for 2010@Proceedings of the 21st International DAAAM Symposium, Volume 21, No.1, ISSN 1726-9679, ISBN 978-3-901509-73-5, pages 0871-0872, indexata ISI / ISI Web of Knowledge
7. Ghiban B., Borțun C., Faur N., Ghiban N., Cernescu A., **Ghiban A.**, Serban N. - *MECHANICAL BEHAVIOUR OF COMPOSITE RESINS FOR DENTAL APPLICATIONS*, 20th International DAAAM Symposium; Intelligent Manufacturing & Automation; Focus On Theory Practice and Education, Volume 20, ISBN 978-3-901509-70-4, ISSN 1726-9679, pp.0773-0774, Editor B. Katalinic, Published by DAAAM International, Vienna, Austria, EU, 2009, indexata ISI / ISI Web of Knowledge
8. **Ghiban A.**, Borțun C., Ghiban B., Ghiban N., Moldovan P. - *METHODS FOR STUDYING STRUCTURAL FEATURES OF SOME DENTAL COBALT ALLOYS IN WELD STATE*, 20th International DAAAM Symposium,"Intelligent Manufacturing & Automation;Focus On Theory Practice and Education", Volume 20, ISBN 978-3-901509-70-4, ISSN 1726-9679, pp.0777-0779, Editor B. Katalinic, Published by DAAAM International, Vienna, Austria, EU, 2009, indexata ISI / ISI Web of Knowledge
9. **Ghiban A.**, Moldovan P.- *STRUCTURAL CHARACTERIZATION OF SOME NEW GLASS CERAMICS FROM INDUSTRIAL WASTES*, 20th International DAAAM Symposium," Intelligent Manufacturing& Automation; Focus On Theory Practice and Education", Volume 20, ISBN 978-3-901509-70-4, ISSN 1726-9679, pp.1539-1540, Editor B. Katalinic, Published by DAAAM International, Vienna, Austria, EU, 2009, indexata ISI / ISI Web of Knowledge
10. Ghiban N., Serban N., **Ghiban A.**, Ghiban B. - *AXISYMMETRIC DEVIATION INFLUENCE ON STRUCTURAL AND MECHANICAL CHARACTERISTICS OF SOME COPPER SEMIFINISHED PRODUCTS*, 20th International DAAAM Symposium, "Intelligent Manufacturing&Automation; Focus On Theory Practice and Education", Volume 20, ISBN 978-3-901509-70-4, ISSN 1726-9679, pp.0779-0780, Editor B. Katalinic, Published by DAAAM International, Vienna, Austria, EU, 2009, indexata ISI / ISI Web of Knowledge
11. Ghiban N., Serban N., Șaban R., Cojocaru V. D., Ghiban B., **Ghiban A.** - *EQUAL CHANNEL ANGULAR EXTRUSION DIE DESIGN FOR OPTIMUM EXPERIMENTAL TESTS MADE ON AN ALMGSI ALLOY*, 20th International DAAAM Symposium, "Intelligent Manufacturing&Automation; Focus On Theory Practice and Education", Volume 20, ISBN 978-3-901509-70-4, ISSN 1726-9679, pp.1547-1548, Editor B. Katalinic, Published by DAAAM International, Vienna, Austria, EU, 2009, indexata ISI / ISI Web of Knowledge
12. Ghiban B., Bordeasu I., Ghiban N., Semenescu A., Miculescu F., **Ghiban A.** - *STRUCTURAL FEATURES OF CAVITATION DAMAGES IN SOME STAINLESS STEELS*, 20th International DAAAM Symposium,"Intelligent Manufacturing & Automation; Focus On Theory Practice and Education" Volume 20, ISBN 978-3-901509-70-4, ISSN 1726-9679, pp. 1561-1562, Editor B. Katalinic, Published by DAAAM International, Vienna, Austria, EU, 2009, indexata ISI / ISI Web of Knowledge

13. **Ghiban A.**, Borțun C.M., Ghiban B., Ghiban N., Moldovan P.- *LASER QUALITY OF A DENTAL AUSTENITIC STAINLESS STEEL*, Annals of DAAAM for 2010@Proceedings of the 21st International DAAAM Symposium, Zadar, Croatia, Volume 21, No.1, ISSN 1726-9679, ISBN 978-3-901509-73-5, pages 0871-0872, indexata ISI / ISI Web of Knowledge

Articole prezentate în cadrul unui eveniment științific internațional

14. **Ghiban A.**, Bortun C.M., Moldovan P., Ghiban N., Ghiban B.,- *COMPARATIVE STUDIES CONCERNING LASER WELDING PARAMETERS FOR DENTAL METALLIC ALLOYS*, BIOMMED2010, Sinaia 2010 , ISSN 2069-0193, page 170
15. **Ghiban A.**, Bortun C.M., Moldovan P., Ghiban B., Ghiban N.,- *SPECIFIC STRUCTURES OF DENTAL COBALT ALLOYS FOR PARTIAL REMOVABLE DENTURES*, BIOMMED 2010, Sinaia 2010, ISSN 2069-0193, page 169
16. Magheru A.M., Ghiban B., Bortun C.M., Antoniac I. V., **Ghiban A.**- *INFLUENCE OF SURFACE PREPARATION OF TITANIUM ALLOYS TO BIOCOMPATIBILITY BEHAVIOR*, 23rd European Conference on Biomaterials, 11-15th September, 2010, Tampere, Finlanda, 2010 , 3916
17. **Ghiban A.**, Bortun C.M., Moldovan P., Ghiban B., Ghiban N., Magheru A.M. - *STRUCTURAL INVESTIGATION OF DENTAL STAINLESS STEELS ALLOYS AFTER LASER OPTIMIZATION*, 23rd European Conference on Biomaterials, 11-15th September, 2010, Tampere, FINLANDA, 2010 , 3918
18. **Ghiban A.**, Borțun C.M., Moldovan P., Ghiban N., Ghiban B.- *LASER WELDING QUALITY FOR SOME CoCrMo DENTAL ALOYS*, International Association for Dental Research (IADR), 88th General Session and Exhibition, Barcelona 13-15 iulie 2010,<http://iadr.confex.com.iadr/2010barce/webprogram/schedule/Paper135070.html>
19. Borțun C.M., Cernescu A., Faur N., **Ghiban A.**, Bolos O.C. – *EXTENDED FINITE ELEMENT METHOD USED FOR COMPLETE DENTURES WITH DEFECTS*, 45th Meeting of the Continental European Division of the International Association of Dental Research (CED-IADR) with the Scandinavian Division (NOF), August 31-September 3, 2011, <http://iadr.confex.com/iadr/ced11/webprogram/Paper151357.html>
20. **Ghiban A.**, Ghiban B., Borțun C.M., Ghiban N., Miculescu F.,Moldovan P.- *INTERMETALLIC PHASES IN NEW CoCrMoTi DENTAL ALLOY*, 24th European Conference on Biomaterials – September 4th – 9th, Dublin 2011 , p.366, https://docs.google.com/uc?id=0BxqLUkEGCLpvN2E3MzkwZDIY2QyMy00MGI5LWIyZjYtOWZlYzExMDExYTZk&export=download&hl=en_US
21. **Ghiban A.**, Ghiban B.,Borțun C.M., Ghiban N., Semenescu A., Miculescu F., Moldovan P.- *TENSILE AND BENDING BEHAVIOR FOR SOME COCRMO ALLOYS*, 24th European Conference on Biomaterials – September 4th – 9th, Dublin 2011 , p.739, https://docs.google.com/uc?id=0BxqLUkEGCLpvN2E3MzkwZDIY2QyMy00MGI5LWIyZjYtOWZlYzExMDExYTZk&export=download&hl=en_US

BIBLIOGRAFIE

1. Klarstrom, D., et al., *Cobalt Alloys: Alloying and Thermomechanical Processing*, in *Encyclopedia of Materials: Science and Technology*. 2001, Elsevier: Oxford. p. 1279-1281.
2. <http://www.chemicalelements.com/elements/co.html>.
3. Kashani, H., A. Amadeh, and A. Ohadizadeh, *Effect of temperature on the strain induced gamma --> epsilon phase transformation in Stellite 21 during wear test*. Materials Science and Engineering: A, 2006. **435-436**: p. 474-477.
4. Aykut, S., et al., *Experimental observation of tool wear, cutting forces and chip morphology in face milling of cobalt based super-alloy with physical vapour deposition coated and uncoated tool*. Materials & Design, 2007. **28**(6): p. 1880-1888.
5. Kashani, H., A. Amadeh, and H.M. Ghasemi, *Room and high temperature wear behaviors of nickel and cobalt base weld overlay coatings on hot forging dies*. Wear, 2007. **262**(7-8): p. 800-806.
6. Ghiban, B. and N. Ghiban, *Cobaltul și aliajele de cobalt*. Tratat de Știința și Ingineria Materialelor Metalice, Editura Agir, 2009. **3**: p. 960-970.
7. Buckley, D.H., *Cobalt*. 1968. **38**: p. 20.
8. Vander Sande, J.B., J.R. Coke, and J. Wulff, *Metall. Tran.A*, 1976. **7A**: p. 389-397.
9. Ghiban, B. and C.M. Bortun, *Aliaje dentare de cobalt. Structură, procesare, optimizare*. Printech, 2009.
10. Karaali, A., et al., *Microstructural study of tungsten influence on Co-Cr alloys*. Materials Science and Engineering A, 2005. **390**(1-2): p. 255-259.
11. Baker, H., *ASM Handbook- Alloy Phase Diagrams*, 1992. **3**.
12. Ameer, M.A., E. Khamis, and M. Al-Motlaq, *Electrochemical behaviour of recasting Ni-Cr and Co-Cr non-precious dental alloys*. Corrosion Science, 2004. **46**(11): p. 2825-2836.
13. Gupta, K.P., *The Co-Cr-Mo (Cobalt-Chromium-Molybdenum) System*. Journal of Phase Equilibria and Diffusion, 2005. **26**: p. 87-92.
14. Ghiban, B., *Metallic Biomaterials*. Printech, 1999.

15. Shi, L. and D. Northwood, J. *Mater. Sci.*, 1994. **29**: p. 1233-1238.
16. Crook, P., *Cobalt and Cobalt Alloys*. ASM Handbook, Properties and Selection Nonferrous Alloys and Special Purpose Materials, 1990. **2**: p. 1404-1424.
17. Mancha, H., et al., *M23C6 Carbide Dissolution Mechanisms during Heat Treatment of ASTM F-75 Implant Alloys*. METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A, 2001. **32A**: p. 979-984.
18. Matkovic, T., L. Slokar, and P. Matkovic, *Structure and properties of biomedical Co-Cr-Ti alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2006. **407**(1-2): p. 294-298.
19. Montero-Ocampo, C., R. Juarez, and A. Salinas Rodriguez, *Effect of Fcc-Hcp Phase Transformation Produced by Isothermal Aging on the Corrosion Resistance of a Co-27Cr-5Mo-0.05C Alloy*. METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A, 2002. **33A**: p. 2229-2235.
20. Sims, C.T., *Cobalt Based Alloys*. Superalloys, 1990: p. 146-173.
21. Montero-Ocampo, C., M. Talavera, and H. Lopez, *Effect of Alloy Preheating on the Mechanical Properties of As-Cast Co-Cr-Mo-C Alloys*. METALLURGICAL AND MATERIALS TRANSACTIONS A, 1999. **30A**: p. 611-620.
22. Cahn, J. and W. Hagel, *Decomposition of Austenite by Diffusional Processes*. Zackay, Aaronson, eds, Interscience Publisher, 1962. **134**.
23. Cohen, M. and C.M. Wayman, *Metallurgical treatises*. ed. Tieu J. K., Elliott J. F, 1981: p. 445-468.
24. Ericsson, T., *Acta Metall.*, 1966. **14**: p. 853-865.
25. Graham, A.H. and J.L. Youngblood, *Metall. Trans. A*, 1970: p. 423- 430.
26. Hirth, J.P., *Metallurgical Transaction A*. 1970. **1A**: p. 2367-2374.
27. Hirth, J.P. and J. Lothe, *Theory of dislocations*. 1983.
28. Huang, P. and H.F. Lopez, *Effect of grain size on development of athermal and strain induced ϵ martensite in Co-Cr-Mo implant alloy*. 1999. **15**: p. 157-164.
29. Guimaraes, J.R.C., *Scripta Metallurgica*. 1972. **6**: p. 795-798.
30. Lashgari, H.R., et al., *Microstructural evolution during isothermal aging and strain-induced transformation followed by isothermal aging in Co-Cr-Mo-C alloy: A comparative study*. Materials Science and Engineering: A, 2010. **527**(16-17): p. 4082-4091.
31. Lison, D., et al., *Cobalt, in Handbook on the Toxicology of Metals (Third Edition)*. 2007, Academic Press: Burlington. p. 511-528.
32. Brooks, C.R., *Heat Treating of Nonferrous Alloys*. ASM Handbook- Heat Treating, 1991. **4**: p. 1826-2124.
33. Herö, H., et al., *Ductility and structure of some cobalt-base dental casting alloys*. Biomaterials, 1984. **5**(4): p. 201-208.
34. Liu, R., et al., *Effects of Heat Treatment on Mechanical and Tribological Properties of Cobalt-Base Triballoy Alloys*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2005. **14**(5): p. 634-640.
35. Montero-Ocampo, C. and R.A. Salinas, *J. Biomed. Mater. Res.*, 1995. **29**: p. 441-454.
36. Charnley, J., *Total hip replacement by low-friction arthroplasty*. Clin Orthop, 1970. **72**.
37. Cong Dahn, N., D. Morphy, and K. Rajan, *Acta Metall.* 1984. **32**: p. 1317-1322.
38. Rajan, K., *Metall. Trans. A*, 1982. **13A**: p. 1161-1166.
39. Rajan, R., *J. Mater. Sci.* , 1982. **17**: p. 769-778.
40. Rajan, R., *Metall. Trans.*, 1984. **15A**: p. 1335-1338.
41. Dobbs, H.S. and J.L.M. Robertson, *J. Mater. Sci.* 1983. **18**: p. 391-401.
42. Saldivar, A., *Kinetics of isothermal and strain induced fcc to hcp transformations in cobalt alloys*. PhD thesis, Cinvestav Saltillo, Mexic, 1996.
43. Saldivar Garcia, A.J., PhD thesis, Cinvestav Unidad Saltillo, Mexic, 1998.
44. Saldivar Garcia, A.J., A. Mani Medrano, and A. Salinas Rodrigues, *Formation of Hcp Martensite during the Isothermal Aging of an Fcc 20Cr-27Cr-5Mo-0.05C Orthopedic Implant Alloy*. Metall. And Materials transaction, 1999. **30A**: p. 1177-1184.
45. Taylor, R.N. and R.B. Waterhouse, *J. Mater. Sci.*, 1985. **21**: p. 1990-1996.
46. Taylor, R.N.J. and R.B. Waterhouse, *J. Mater. Sci.*, 1983. **18**: p. 3265-3280.
47. Sage, M. and C. Guillaud, *Rev. Metall*, 1950. **47** (**2**): p. 139-145.
48. Olson, G.B. and M. Cohen, *Metall. Trans.A*, 1975. **6A**: p. 791-795.
49. Olson, G.B. and M. Cohen, *Metall. Trans. A*, 1976. **7A**: p. 1897-1904.
50. Olson, G.B. and M. Cohen, *Metall. Trans. A* 1976. **7A**: p. 1915-1923.
51. Carr, A.B., G. McGivney, P., , and D.T. Brown, *McCracken's removable partial Prosthodontics*. 11 edition Mosby, 2005: p. 375-390.
52. Chou, Y.L., J.W. Yeh, and H.C. Shih, *The effect of molybdenum on the corrosion behaviour of the high-entropy alloys Co1.5CrFeNi1.5Ti0.5Mox in aqueous environments*. Corrosion Science, 2010. **52**(8): p. 2571-2581.
53. XXX, *Products for the dental-technical laboratory*. BREDENT -Catalog, 2007.
54. XXX, *Partial Denture Technique*. Bego-Catalog, 2007.
55. XXX, *The new Catalog*. Bego-Catalog, 2007.
56. XXX, *Dental Alloys- Table of Technical Data*. Heraeus- Catalog, 2009.
57. XXX, *Product Catalog-Dental Alloys Consumable*. Ivoclar Vivadent, Liechtenstein, 2010.

58. XXX, *Dental Alloys*. Realloy-Catalog, 2010.
59. XXX, *The Bego USA Catalogue*. Bego-Catalog, 2011.
60. XXX, *Catalog Magnum*. Mesa, Italia, 2011.
61. XXX, *Catalog Prosthetic Cast Partial Denture*. Dentaaurum, Germany, 2011.
62. Upadhyay, D., et al., *Corrosion of alloys used in dentistry: A review*. Materials Science and Engineering: A, 2006. **432**(1-2): p. 1-11.
63. Manaranche, C. and H. Hornberger, *A proposal for the classification of dental alloys according to their resistance to corrosion*. Dental Materials, 2007. **23**(11): p. 1428-1437.
64. Kuhn, A.T., *Corrosion of Co-Cr alloys in aqueous environments*. Biomaterials, 1981. **2**(2): p. 68-77.
65. Ciszewski, A., M. Baraniak, and M. Urbanek-Brychczynska, *Corrosion by galvanic coupling between amalgam and different chromium-based alloys*. Dental Materials, 2007. **23**(10): p. 1256-1261.
66. Bratu, D., et al., *Restaurarea edentațiilor parțiale prin proteze mobilizabile*. Editura Medicală București, 2008
67. Bortun, C.M., L. Sandu, and B. Ghiban, *Changing the removable partial denture Metallic Framework Technology Using "Light Curing" Waxes"*. Fiziologia, 2006.
68. Asphahani and Aziz I., *Corrosion of Cobalt-Base Alloys*. ASM Handbook-Corrosion, 1992. **13**: p. 1664-1688.
69. Evans, E.J. and I.T. Thomas, *The in vitro toxicity of cobalt-chrome-molybdenum alloy and its constituent metals*. Biomaterials, 1986. **7**(1): p. 25-29.
70. Hanawa, T., *Metal ion release from metal implants*. Materials Science and Engineering C, 2004. **24**: p. 745-752.
71. Hildebrand, H.F., C. Veron, and P. Martin, *Nickel, chromium, cobalt dental alloys and allergic reactions: an overview*. Biomaterials, 1989. **10**(8): p. 545-548.
72. Bortun, C. and L. Sandu, *Ghid practic de tehnologie a protezelor parțial mobilizabile scheletate*. Editura Eurobit, Timișoara, 2007.
73. Jivraj, A.S. and W.W.L. Chee, *Use of a removable partial denture in the management of chronic screw loosening*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 2005. **93**: p. 13-16.
74. Susz, C., et al., *Aliaje dentare*. Editura Victor Babeș Timisoara, 2010.
75. McGivney, G.P. and A.B. Carr, *McCracken's Removable Partial Prosthodontics*. Tenth Ed., 2000.
76. Mueller, H.J., *Tarnish and Corrosion of Dental Alloys*. ASM Handbook- Corrosion 1992. **13**: p. 3339-3406.
77. Laing, P.G., A.B. Ferguson, and E.S. Hodge, *Jornal Biomed. Mater. Res.*, 1967: p. 135-149.
78. Kawahara, H., *J.Jap.Soc.Dent. Appar. Mar.*, 1962. **3**: p. 105.
79. Ishizaki, N., *J.Osaka dent. Univ.*, 1961. **3**: p. 121.
80. Holland, G.A. and K. Asgar, *J.Dent.Res.*, 1974. **53**: p. 1245-1254.
81. Sunderman, J.W., Jr., *Prev.Med.*, 1976. **5**: p. 279-294.
82. Arvidson, K. and R. Wroblewski, *Scandinavian J.Dent.Res.*, 1978. **86** (**3**): p. 200-205.
83. Sarkar, N.K., R.A. Fuy, and J.W. Stanford, *J.Prosthet. Dent*, 1978. **40**: p. 50-55.
84. Lucas, L.C., et al., *J.Prosthet. Dent*, 1988. **67**: p. 14.
85. Johansson, B.I., J.E. Lemons, and S.Q. Hao, *Dental Materials*, 1989. **5**: p. 324-328.
86. Anusavice, K.J., *Philips' Science of Dental Materials*, 10th ed. Saunders, Philadelphia, 1996: p. 34-74.
87. Lucas, L.C. and J.E. Lemons, *Adv. Dent. Res.*, 1992. **6**: p. 32-37.
88. Blackman, R., N. Barghi, and C. Tran, *J.Prosthet. Dent*, 1991. **65**(2): p. 309-315.
89. Bergman, M., *Int. Dent.J.*, 1990. **40** (**1**): p. 4-10.
90. Solomon, H.N., M.C. Reingard, and H.L. Goltz, *Dent. Items Interest*, 1938. **60**: p. 1047-1052.
91. Tuccillo, J.J. and J.P. Neilsen, *J.Prosthet. Dent*, 1971. **25** (**6**): p. 629-637.
92. Metikos-Hukovic, M. and R. Babic, *Passivation and corrosion behaviours of cobalt and cobalt-chromium-molybdenum alloy*. Corrosion Science, 2007. **49**(9): p. 3570-3579.
93. Metikos-Hukovic, M., et al., *Influence of alloying elements on the corrosion stability of CoCrMo implant alloy in Hank's solution*. Acta Biomaterialia, 2006. **2**(6): p. 693-700.
94. Mateer, R.S. and C.D. Reitz, *J.Dent.Res.*, 1970. **49**: p. 399-407.
95. Covington, J.S., et al., *J.Prosthet. Dent*, 1985. **54**: p. 127-136.
96. Skjorland, K.K., *Acta Odontol. Scand.*, 1982. **40**: p. 129-134.
97. Revie, R.W. and N.D. Greene, *J. Biomed. Mater. Res.*, 1969. **3**: p. 453-465.
98. Buchanan, R.A. and J.E. Lemons, *Trans.Soc. Biomat.*, 1982. **5**: p. 110.
99. Lucas, L.C., et al., *Trans. Soc. Biomat*, 1984. **7**: p. 182.
100. Sarantopoulos, D.M., et al., *Corrosion of CoCr and NiCr dental alloys alloyed with palladium*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 2011. **105**(1): p. 35-43.
101. Kocijan, A., et al., *Electrochemical study of Co-based alloys in simulated physiological solution*. Journal of Applied Electrochemistry, 2004. **34**: p. 517-524.
102. Malayoglu, U., A. Neville, and G. Beamson, *Characterisation of the passive film on HIPed Stellite 6 alloy using X-ray photoelectron spectroscopy*. Materials Science and Engineering A, 2005. **393**(1-2): p. 91-101.

103. Sharma, M., et al., *Electrochemical Corrosion Behavior of Dental/Implant Alloys in Artificial Saliva*. JMEPEG, 2008. **17**: p. 695–701.
104. Virtanen, S., et al., *Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions*. Acta Biomaterialia, 2008. **4**(3): p. 468-476.
105. Singh, R. and N.B. Dahotre, *Corrosion degradation and prevention by surface modification of biometallic materials*. J Mater Sci: Mater Med, 2007. **18**: p. 725-751.
106. Chou, Y.L., et al., *Pitting corrosion of the high-entropy alloy Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{0.1} in chloride-containing sulphate solutions*. Corrosion Science, 2010. **52**(10): p. 3481-3491.
107. Codaro, E.N., et al., *Corrosion behavior of a Cobalt- Chromium- Molybdenum Alloy*. Russian Journal of Electrochemistry, 2000. **36**: p. 1117-1121.
108. Hiromoto, S., et al., *Microstructure and corrosion behaviour in biological environments of the new forged low-Ni Co-Cr-Mo alloys*. Biomaterials, 2005. **26**(24): p. 4912-4923.
109. Fontana, M.G., *Corrosion Engineering*. McGraw-Hill Book Company, New York, 1987.
110. Al-Hity, R.R., et al., *Corrosion resistance measurements of dental alloys, are they correlated?* Dental Materials, 2007. **23**(6): p. 679-687.
111. Jones, D.A., *Principles and Prevention of Corrosion*. Prentice Hall, NJ, 1996.
112. Rahm, E., et al., *Corrosion-stable nickel-and cobalt-based alloys for dental applications*. Microchim Acta, 2007. **156**: p. 141-145.
113. Reclaru, L., et al., *Electrochemical corrosion and metal ion release from Co-Cr-Mo prosthesis with titanium plasma spray coating*. Biomaterials, 2005. **26**(23): p. 4747-4756.
114. Reclaru, L., et al., *Corrosion behaviour of cobalt-chromium dental alloys doped with precious metals*. Biomaterials, 2005. **26**(21): p. 4358-4365.
115. Saji, V.S. and H.C. Choe, *Electrochemical behavior of Co-Cr and Ni-Cr dental cast alloys*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2009. **19**(4): p. 785-790.
116. Giacomelli, F.C., C. Giacomelli, and A. Spinelli, *Behavior of a Co-Cr-Mo Biomaterial in Simulated Body Fluid Solutions Studies by Electrochemical and Surface Analysis Technique*. J. Braz. Chem. Soc, 2004. **15**: p. 541-547.
117. Goldberg, J.R. and J.L. Gilbert, *The electrochemical and mechanical behavior of passivated and TiN/AlN-coated CoCrMo and Ti6Al4V alloys*. Biomaterials, 2004. **25**(5): p. 851-864.
118. Hyslop, D.J.S., et al., *Electrochemical synthesis of a biomedically important Co-Cr alloy*. Acta Materialia, 2010. **58**(8): p. 3124-3130.
119. Ardelean, L., et al., *New Aspects concerning Co-Cr alloys*. METALURGIA INTERNATIONAL, 2010. **15**(9): p. 31-35.
120. Ameer, M.A., E. Khamis, and M. Al-Motlaq, *Electrochemical behavior of non-precious dental alloys in bleaching agents*. Electrochimica Acta, 2004. **50**(1): p. 141-148.
121. Nascimento, M.L., et al., *Electrochemical characterization of cobalt-based alloys using the mini-cell system*. Dental Materials, 2007. **23**(3): p. 369-373.
122. Dowson, D., *Friction and Wear of Medical Implants and Prosthetic Devices*. ASM Handbook- Friction, Lubrication and Wear, 1992. **18**: p. 1342-1360.
123. Powers, J.M. and S.C. Bayne, *Friction and Wear of Dental Materials*. ASM Handbook- Friction, Lubrication and Wear, 1992. **18**: p. 1360-1396.
124. Radu, I. and D.Y. Li, *The wear performance of yttrium-modified Stellite 712 at elevated temperatures*. Tribology International, 2007. **40**(2): p. 254-265.
125. Radu, I., D.Y. Li, and R. Llewellyn, *Tribological behavior of Stellite 21 modified with yttrium*. Wear, 2004. **257**(11): p. 1154-1166.
126. Çelik, H. and M. Kaplan, *Effects of silicon on the wear behaviour of cobalt-based alloys at elevated temperature*. Wear, 2004. **257**(5-6): p. 606-611.
127. Crook, P., *Friction and wear of Cobalt Wrought Alloys*. ASM Handbook- Friction, Lubrication and wear Technology, 1992. **18**: p. 1562-1573.
128. Contu, F., B. Elsener, and H. Böhni, *Corrosion behaviour of CoCrMo implant alloy during fretting in bovine serum*. Corrosion Science, 2005. **47**(8): p. 1863-1875.
129. Sinnet-Jones, E.L., J.A. Wharton, and J.K. Lemn, *Wear*, 2005. **259**(7-12): p. 898-909.
130. Yan, Y., A. Neville, and D. Dowson, *Tribo-corrosion properties of cobalt-based medical implant alloys in simulated biological environments*. Wear, 2007. **263**(7-12): p. 1105-1111.
131. Srimanepong, V., et al., *Comparative study on torsional strength, ductility and fracture characteristics of laser-welded [alpha] + [beta] Ti-6Al-7Nb alloy, CP Titanium and Co-Cr alloy dental castings*. Dental Materials, 2008. **24**(6): p. 839-845.
132. Ganesh, P., et al., *Fracture behavior of laser-clad joint of Stellite 21 on AISI 316L stainless steel*. Materials Science and Engineering: A, 2010. **527**(16-17): p. 3748-3756.
133. Zupancic, R., A. Legat, and N. Funduk, *Tensile strength and corrosion resistance of brazed and laser-welded cobalt-chromium alloy joints*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 2006. **96**(4): p. 273-282.
134. Bridgeman, J.T., et al., *Comparison of titanium and cobalt-chromium removable partial denture clasps*. J Prosthet. Dent., 1997 p. 187-193.

135. NaBadalung, D.P. and J.I. Nicholls, *Laser welding of a cobalt-chromium removable partial denture alloy*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 1998. **79**(3): p. 285-290.
136. Kotlow, L., et al., *Lasers in Pediatric Dentistry*, in *Principles and Practice of Laser Dentistry*. 2005, Mosby: Saint Louis. p. 202-224.
137. Aladag, A., et al., *Effects of soldering and laser welding on bond strength of ceramic to metal*. The Journal of Prosthetic Dentistry. **105**(1): p. 28-34.
138. Fouilland, L., M. El Mansori, and M. Gerland, *Role of welding process energy on the microstructural variations in a cobalt base superalloy hardfacing*. Surface and Coatings Technology, 2007. **201**(14): p. 6445-6451.
139. Domagala, D.M. and M.P. Waliszewski, *A maxillary laser-welded component removable partial denture: A clinical report*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 2009. **101**(1): p. 1-6.
140. Mazumder, J.I., *Laser-Beam Welding*. ASM Handbook- Welding, Brazing and Soldering, 1993. **6**: p. 755-776.
141. Pinhero, P.J., et al., *Welding*, in *Smithells Metals Reference Book (Eighth Edition)*. 2004, Butterworth-Heinemann: Oxford. p. 1-58.
142. Gordon, T.E. and D.L. Smith, *Laser welding of prostheses--an initial report*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 1970. **24**(4): p. 472-476.
143. Aladag, A., et al., *Effects of soldering and laser welding on bond strength of ceramic to metal*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 2005. **105**(1): p. 28-34.
144. Stern, R.H., et al., *The laser in dentistry: potential clinical applications*. Optics & Laser Technology, 1975. **7**(1): p. 22-24.
145. Dobberstein, H., H. Orlick, and R. Zuhrt, *The welding of cobalt-chromium, nickel-chromium and silver-palladium alloys using a solid state laser*. Zahn. Mun. und Kieferheilkunde Mit Zentralblatt, 1990. **78**: p. 259-261.
146. Colojoara, C., M. Miron, and M. Leretter, *Laserei in stomatologie. Actualități și perspective*. Ed. DA&F Spirit, Timisoara, 1998.
147. Bertrand, C., et al., *The laser welding technique applied to non precious dental alloys procedure and results*. British N., Tran. C, Dental Journal, 2001. **190**, **5**: p. 255-257.
148. Bortun, C.M., et al., *Optimization of Dental Alloys Type CoCrMo Laser Weldings by Heat Treatments*. Revista Metalurgia International, 2009. **4**: p. 20-26.
149. Costa, A.P., L. Quintino, and M. Greitmann, *Laser beam welding hard metals to steel*. Journal of Materials Processing Technology, 2003. **141**(2): p. 163-173.
150. Zhang, X., et al., *Relationship between weld quality and optical emissions in underwater Nd: YAG laser welding*. Optics and Lasers in Engineering, 2004. **41**(5): p. 717-730.
151. Ready, J.F., *Applications of laser welding*, in *Industrial Applications of Lasers (Second Edition)*. 1997, Academic Press: San Diego. p. 343-372.
152. <http://mse.iastate.edu/microscop/path2.html>.
153. Kyomoto, M., et al., *High lubricious surface of cobalt-chromium-molybdenum alloy prepared by grafting poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine)*. Biomaterials, 2007. **28**(20): p. 3121-3130.
154. Bezzon, O.L., et al., *Effect of casting technique on surface roughness and consequent mass loss after polishing of NiCr and CoCr base metal alloys: a comparative study with titanium*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 2004. **92**(3): p. 274-277.
155. Bortun, C., et al., *Utilizarea „Ti Light” - o nouă metodă de machetare a componentei metalice a protezelor scheletate*. Revista Română de Medicină Dentară, 2005. **VIII**: p. 95 - 99.
156. Bratu, D., *Materiale dentare*. Ed. Helicon, 1998.
157. Nergiz, I., et al., *Effect of alloy type and surface conditioning on roughness and bond strength of metal brackets*. American Journal of Orthodontics and Dentofacial Orthopedics, 2004. **125**(1): p. 42-50.
158. Kevser Aydin, A., *Evaluation of finishing and polishing techniques on surface roughness of chromium-cobalt castings*. The Journal of Prosthetic Dentistry, 1991. **65**(6): p. 763-767.
159. Kyomoto, M., et al., *Lubricity and stability of poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine) polymer layer on Co-Cr-Mo surface for hemi-arthroplasty to prevent degeneration of articular cartilage*. Biomaterials, 2010. **31**(4): p. 658-668.
160. DesJardins, J.D., B. Burnikel, and M. LaBerge, *UHMWPE wear against roughened oxidized zirconium and CoCr femoral knee components during force-controlled simulation*. Wear, 2008. **264**(3-4): p. 245-256.
161. Patrascu, I., *Tehnologia aliajelor dentare*. Edit. Libripres, 2002.
162. Manaranche, C. and H. Hornberger, *Corrosion and biocompatibility of dental alloys*. European Cells and Materials, 2005. **9**: p. 35-36.