



IOSUD

UNIVERSITATEA "DUNĂREA DE JOS" DIN GALAȚI
ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚE FUNDAMENTALE ȘI INGINEREȘTI

TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

**EFECTUL MODIFICĂRII SUPRAFETEI
ALIAJULUI Ti6Al4V ASUPRA
COMPORTĂRII ÎN MEDIUL BIOLOGIC
DE IMPLANT ÎN CONDIȚII
INFLAMATORII**

**Doctorand,
Farm. Anca RĂVOIU (LUPU)**

**Conducător științific,
Prof. univ. dr. chim. Lidia BENEĂ**

Seria I5: Ingineria materialelor Nr. 19
GALAȚI
2023

 <p>UNIVERSITAS GALATIENSIS</p>	<p>Universitatea Dunărea de Jos din Galați www.ugal.ro</p>
 <p>ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚE FUNDAMENTALE ȘI INGINEREȘTI</p> <p>PhD</p>	<p>Școala Doctorală de Științe Fundamentale și Inginerești http://www.ugal.ro/studii/doctorat/scoli-doctorale/scoala-doctorala-de-stiinte-fundamentale-si-ingineresti</p>
 <p>CC-ITES</p>	<p>Centrul de Competențe Interfețe - Tribocoroziune și Sisteme Electrochimice (CC-ITES) www.cc-ites.ugal.ro</p>

TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

EFFECTUL MODIFICĂRII SUPRAFEȚEI ALIAJULUI Ti6Al4V ASUPRA COMPORTĂRII ÎN MEDIUL BIOLOGIC DE IMPLANT ÎN CONDIȚII INFLAMATORII

**Doctorand,
Farm. Anca RĂVOIU (LUPU)**

**Conducător științific,
Prof. univ. dr. chim. Lidia BENEĂ**

**Seria I 5: Ingineria Materialelor Nr. 19
GALAȚI
2023**

Efectul modificării suprafeței aliajului Ti6Al4V asupra comportării în mediul biologic de implant în condiții inflamatorii
Domeniul: INGINERIA MATERIALELOR

TEZĂ DE DOCTORAT

REZUMAT

EFFECTUL MODIFICĂRII SUPRAFETEI ALIAJULUI Ti6Al4V ASUPRA COMPORTĂRII ÎN MEDIUL BIOLOGIC DE IMPLANT ÎN CONDIȚII INFLAMATORII

Doctorand,
Farm. Anca RĂVOIU (LUPU)

Conducător științific,
Prof. univ. dr. chim. Lidia BENEĂ

Președinte

Prof. dr. ing. **Daniela - Laura BURUIANĂ**
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați.

Conducător științific,

Prof. dr. chim. **Lidia BENEĂ**
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați.

Referenți științifici

Prof. dr. ing. **Cristian PREDESCU**
Universitatea Politehnica București.

Prof. dr. ing. **Petrică VIZUREANU**
Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" Iași.

Prof. dr. ing. **Maria VLAD**
Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați.

Seria I 5: Ingineria Materialelor Nr. 19

GALAȚI

2023

Seriile tezelor de doctorat sustinute public în UDJG începând cu 1 octombrie 2013 sunt:**Domeniul fundamental ȘTIINȚE INGINEREȘTI**

- Seria I 1: **Biotehnologii**
Seria I 2: **Calculatoare și tehnologia informației**
Seria I 3: **Inginerie electrică**
Seria I 4: **Inginerie industrială**
Seria I 5: **Ingineria materialelor**
Seria I 6: **Inginerie mecanică**
Seria I 7: **Ingineria produselor alimentare**
Seria I 8: **Ingineria sistemelor**
Seria I 9: **Inginerie și management în agricultură și dezvoltare rurală**

Domeniul fundamental ȘTIINȚE SOCIALE

- Seria E 1: **Economie**
Seria E 2: **Management**
Seria SSEF: **Știința sportului și educației fizice**

Domeniul fundamental ȘTIINȚE UMANISTE ȘI ARTE

- Seria U 1: **Filologie- Engleză**
Seria U 2: **Filologie- Română**
Seria U 3: **Istorie**
Seria U 4: **Filologie - Franceză**

Domeniul fundamental MATEMATICĂ ȘI ȘTIINȚE ALE NATURII

- Seria C: **Chimie**

Domeniul fundamental ȘTIINȚE BIOLOGICE ȘI BIOMEDICALE

- Seria M: **: Medicină**

“Everything is theoretically impossible, until
it is done.”

Robert A. Heinlein.

***Nicio parte a acestei lucrări nu poate fi reprodusă sau copiată fără acordul scris al autorului și al conducătorului de doctorat.**

Efectul modificării suprafeței aliajului Ti6Al4V asupra comportării în mediul biologic de implant în condiții inflamatorii
Domeniul: INGINERIA MATERIALELOR

CUPRINS

TITLU CAPITOL	Pag. Rezumat / /Teză
Titlul tezei	i/i
Comisia	iii/iii
Motto.....	v/v
Cuprins	1/1
INTRODUCERE	7/21
CAPITOLUL I	
ANALIZA SINTETICĂ A REALIZĂRILOR ÎN DOMENIUL TEMEI	11/25
1.1. Aspecte generale privind aliajele de titan ca biomateriale.....	11/25
1.2. Medii corozive care afectează materialele de implant.....	11/31
1.3. Fluidele biologice și condițiile inflamatorii.....	12/34
1.4. Metode și tehnici diferite de îmbunătățire a suprafeței aliajelor de titan pentru aplicații biomedicale.....	12/38
1.5. Factorii care influențează obținerea unor straturi funcționale pe biomateriale pentru îmbunătățirea rezistenței lor la coroziunea în mediile biologice de implant	13/42
1.6. Caracterizarea specifică a straturilor funcționale pe biomateriale în sisteme biologice corozive	13/44
1.7. Aplicații biomedicale de utilizare ale straturilor funcționale.....	13/46
1.8. Concluzii parțiale.....	14/48
Bibliografie selectivă capitolul I.....	15/49
CAPITOLUL II	
DIRECȚII DE CERCETARE. PRINCIPALELE OBIECTIVE PROPUSE	19/61
CAPITOLUL III	
MATERIALE, ECHIPAMENTE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE	21/63
3.1. Materiale	21/63



3.1.1. Aliaj Ti6Al4V.....	21/63
3.1.2. Electroliți pentru modificarea suprafeței aliajului de titan prin oxidare anodică	22/66
3.1.3. Soluții și electroliți utilizați pentru caracterizarea comparativă a suprafețelor.	22/67
3.1.3.1. Soluții biologice	22/67
3.1.3.2. Compuși proteici și compuși cu efect inflamator	23/68
3.2. Metode și tehnici electrochimice de modificare a suprafeței aliajului de titan	24/72
3.2.1. Stație de lucru electrochimică. Celulă electrochimică. Electrozi.....	24/72
3.2.2. Protocoale experimentale de oxidare a aliajului Ti6Al4V.....	24/73
3.3. Tehnici și metode de caracterizare a biomaterialelor și filmelor de oxizi ex-situ	24/75
3.3.1. Caracterizarea morfologică și compozițională a suprafețelor biomaterialelor și filmelor de oxizi prin microscopie electronică de baleiaj (SEM-EDX)	24/75
3.3.2. Analiza microtopografică a suprafețelor biomaterialelor și filmelor de oxizi cu profilometrul	25/77
3.3.3. Analiza comparativă a microdurității aliajului Ti6Al4V și a filmelor de oxid.	25/78
3.3.4. Analiza structurală cu difractometrul de raze X.....	26/79
3.3.5. Analiza comparativă a hidrofobității aliajului Ti6Al4V și a filmelor de oxid (măsurarea unghiului de contact).....	26/81
3.4. Tehnici și metode de caracterizare a biomaterialelor și filmelor de oxizi in-situ	26/85
3.4.1. Stație de lucru electrochimică. Electrozi	26/85
3.4.2. Evaluarea rezistenței la coroziune în soluții biologice specifice prin metode electrochimice în curent continuu (DC)	27/86
3.4.3. Protocoale experimentale pentru caracterizarea electrochimică	27/90
3.5. Concluzii parțiale	28/92
Bibliografie selectivă capitolul III	28/93

CAPITOLUL IV**INFLUENȚA PARAMETRIILOR ELECTROCHIMICI DE FORMARE A FILMELOR SUBȚIRI DE OXIZI ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ACESTORA**

33/103	
4.1. Variația densității de curent de anodizare la potențial impus constant.....	33/103
4.2. Analiza comparativă a rugozității suprafeței aliajului Ti6Al4V-grad 5 și a filmelor de oxid de titan formate electrochimic	33/107
4.2.1. Rugozitatea suprafeței aliajului Ti6Al4V-grad 5 netratat	33/107
4.2.2. Rugozitatea suprafeței filmelor de TiO ₂ formate electrochimic pe aliajul Ti6Al4V-grad 5.....	34/108
4.2.3. Comparații.....	34/109
4.3. Analiza comparativă a microdurității suprafeței aliajului Ti6Al4V-grad 5 netratat și a filmelor de oxid de titan formate electrochimic.....	35/110
4.3.1. Microduritatea suprafeței aliajului Ti6Al4V-grad 5 netratat	35/110



4.3.2. Microdunitatea suprafeței filmelor de TiO ₂ formate electrochimic pe aliajul Ti6Al4V-grad 5 oxidat	35/111
4.3.3. Comparații	36/111
4.4. Concluzii parțiale	36/112
Bibliografie selectivă capitolul IV	36/112

CAPITOLUL V

CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ, STRUCTURALĂ, ȘI A HIDROFOBICITĂȚII	39/115
5.1. Analiza morfologică a suprafețelor aliajului de titan netratat și a filmelor de oxizi obținute electrochimic prin microscopie optică	39/115
5.2. Analiza morfologică și compozițională a suprafețelor aliajului de titan netratat și a filmelor de oxizi formate electrochimic prin microscopie electronică (SEM-EDX)	39/116
5.2.1 Aliaj Ti6Al4V-grad 5 netratat	39/116
5.2.2. Filme de oxid de titan formate electrochimic pe suprafața aliajului Ti6Al4V..	40/117
5.2.3. Comparații	41/126
5.3. Caracterizarea structurală prin difracția de raze X (XRD)	41/126
5.3.1. Caracterizarea structurală a suprafeței aliajului Ti6Al4V-grad 5 netratat.....	41/127
5.3.2. Caracterizarea structurală a filmelor de TiO ₂ formate electrochimic pe suprafața aliajului Ti6Al4V-grad 5.....	42/128
5.3.3. Comparații	42/129
5.4. Hidrofobicitatea suprafeței aliajului de titan netratat comparativ cu filmele de oxid	43/131
5.4.1. Analiza hidrofobității suprafeței aliajului Ti6Al4V-grad 5 netratat.....	43/132
5.4.2. Analiza hidrofobității suprafeței filmelor de TiO ₂ formate electrochimic pe aliajul Ti6Al4V-grad 5	43/133
5.4.3. Comparații.....	43/134
5.5. Comparație rugozitate – unghi de contact	44/134
5.6. Concluzii parțiale	44/135
Bibliografie selectivă capitolul V	45/136

CAPITOLUL VI

CARACTERIZAREA ELECTROCHIMICĂ A ALIAJULUI DE TITAN ȘI A FILMELOR DE OXIZI ÎN FLUIDE BIOLOGICE	47/139
6.1. Evoluția în timp a potențialului liber (OCP) în soluția biologică Hank a aliajului netratat și a filmului de oxid format electrochimic	47/139
6.2. Evoluția în timp a rezistenței de polarizare (R_p) în soluția biologică Hank a aliajului netratat și a filmului de oxid format electrochimic	47/140
6.3. Evoluția în timp a vitezei de coroziune (V_{cor}) în soluția biologică Hank a aliajului netratat și a filmului de oxid format electrochimic.....	48/143
6.4. Concluzii parțiale.....	48/145
Bibliografie selectivă capitolul VI.....	49/146



CAPITOLUL VII**CARACTERIZAREA ELECTROCHIMICĂ A ALIAJULUI DE TITAN ȘI A FILMELOR DE OXIZI ÎN FLUIDE BIOLOGICE ÎN CONDIȚII INFLAMATORII**

51/149

7.1. Influența dopării soluției biologice cu albumină asupra comportării aliajului aliajului Ti6Al4V-gr 5 netratat

51/149

7.1.1 Evoluția în timp a potențialului liber (OCP) în soluția biologică Hank cu adaos de diferite concentrații de albumină asupra aliajului netratat Ti6Al4V gr 5...

51/149

7.1.2 Evoluția rezistenței de polarizare (R_p) la diferite intervale de timp în soluția biologică Hank cu adaos de albumină asupra aliajului netratat Ti6Al4V gr 5.....

52/151

7.1.3 Evoluția vitezei de coroziune (V_{cor}) la diferite intervale de timp în soluția biologică Hank cu adaos de albumină asupra aliajului netratat Ti6Al4V gr 5.....

52/154

7.2. Influența dopării soluției biologice cu hidrogen peroxid asupra comportării aliajului aliajului Ti6Al4V-gr 5 netratat

53/156

7.2.1. Evoluția în timp a potențialului liber (OCP) în soluția biologică Hank cu adaos de diferite concentrații de peroxid de hidrogen asupra aliajului netratat Ti6Al4V gr 5.....

53/156

7.2.2. Evoluția rezistenței de polarizare (R_p) la diferite intervale de timp în soluția biologică Hank cu adaos de apă oxigenată asupra aliajului netratat Ti6Al4V gr 5...

54/158

7.2.3 Evoluția vitezei de coroziune a aliajului Ti6Al4V-gr 5 netratat în prezența compusului inflamator.....

54/161

7.3. Efectul sinergic al proteinei și al compusului inflamator.....

55/163

7.3.1. Evoluția potențialului liber (OCP) a aliajului Ti6Al4V-gr 5 netratat în prezența proteinei și compusului inflamator.....

55/163

7.3.2. Evoluția rezistenței de polarizare a aliajului Ti6Al4V-gr 5 netratat în prezența proteinei și compusului inflamator

55/165

7.3.3 Evoluția vitezei de coroziune a aliajului Ti6Al4V-gr 5 netratat în prezența în prezența proteinei și compusului inflamator.....

56/168

7.4. Creșterea rezistenței implantului de Ti6Al4V-gr 5 la procesul inflamator în prezența proteinei prin formarea controlată electrochimic a filmelor de oxid de titan

56/171

7.4.1. Evoluția în timp a potențialului liber (OCP), rezistenței de polarizare (R_p) și a vitezei de coroziune (V_{cor}) în soluția biologică Hank dopată cu albumină a aliajului netratat și a filmului de oxid format electrochimic.....

56/171

7.4.2. Evoluția în timp a potențialului liber (OCP), rezistenței de polarizare (R_p) și a vitezei de coroziune (V_{cor}) în soluția biologică Hank dopată cu peroxid de hidrogen a aliajului netratat și a filmului de oxid format electrochimic.....

57/177

7.4.3. Evoluția în timp a potențialului liber (OCP), rezistenței de polarizare (R_p) și a vitezei de coroziune (V_{cor}) în soluția biologică Hank dopată cu albumina și peroxid de hidrogen a aliajului netratat și a filmului de oxid format electrochimic...

58/182

7.5. Caracterizarea morfologică și compozițională (SEM-EDX) înainte și după coroziune

60/188



7.6. Concluzii parțiale	61/192
Bibliografie selectivă capitolul VII	62/194

CAPITOLUL VIII

CONCLUZII GENERALE, PERSPECTIVE, VALORIFICARE ȘI IMPACTUL REZULTATELOR CERCETĂRII	65/197
8.1. Concluzii generale.....	65/197
8.2. Perspective de viitor.....	66/200
8.3. Contribuții personale.....	67/200
8.4. Realizări științifice în domeniul temei de cercetare	68/201
8.4.1. Articole publicate în jurnale cotate ISI (Clarivate Analytics) cu Factor Impact	68/201
8.4.2. Publicații în jurnale indexate în baze de date internaționale (BDI)	68/201
8.4.3. Conferințe și lucrări științifice prezentate la congrese internaționale	69/202
8.4.4. Conferințe și lucrări științifice prezentate la congrese naționale	70/203

Cuvinte cheie:

Coroziune, efect inflamator, Ti6Al4V, peroxid de hidrogen, albumină, oxidare electrochimică.

--/--





INTRODUCERE

Această lucrare este rezultatul studiilor de cercetare efectuate în cadrul Centrului de Competențe Interfețe - Tribocoroziune și Sisteme Electrochimice (CC-ITES), Facultatea de Inginerie, Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați al cărui director este Prof. Dr. Chim. Lidia Benea.

Obiectivul general al cercetării prezentate în lucrare este de a îmbunătăți suprafața aliajului de titan Ti6Al4V prin formarea de filme subțiri de oxizi cu ajutorul metodei electrochimice de oxidare anodică, utilizând ca electrolit de anodizare acidul sulfuric de concentrație 1M. S-a urmărit efectul sinergic al apei oxigenate și al albuminei asupra rezistenței la coroziune a aliajului Ti6Al4V tratat și netratat. Pentru efectuarea testelor de coroziune s-a utilizat soluția biologică Hank dopată cu diferite concentrații de albumină și de apă oxigenată. În acest studiu s-a urmărit în mod special ca suprafețele aliajului de titan Ti6Al4V pe care s-au format filme subțiri de oxizi în urma procesului de oxidare anodică să aibă aplicații biomedicale prin creșterea rezistenței la coroziune în soluție de fluid biologic (SBF).

Obiectivele specifice au constat în:

Studierea efectului parametrilor electrochimici care au fost impuși în cadrul procesului de oxidare anodică asupra rezistenței la coroziune a filmelor subțiri formate pe suprafața aliajului de titan Ti6Al4V.

Studiul mecanismului coroziunii filmelor subțiri formate pe suprafața aliajului de titan Ti6Al4V. Ca electrolit s-a folosit soluția Hank dopată cu diferite concentrații de albumină și apă oxigenată.

Studiul morfologiei (SEM), compoziției (EDX), rugozității, microdunității, hidrofobicității prin măsurarea gradului de umectare a suprafeței filmelor formate în urma oxidării anodice și a grosimilor de strat a filmelor subțiri formate pe aliajul de titan Ti6Al4V.

Studiul structurii prin difracție de raze X (XRD) a aliajul de titan Ti6Al4V și a filmelor subțiri de oxid formate pe suprafața aliajului.

Teza de doctorat se extinde pe un număr de 204 pagini și este structurată în două părți: o parte teoretică care reprezintă aproximativ 18 % din lucrare și o parte experimentală reprezentând contribuțiile personale în domeniul abordat. Lucrarea conține un studiu bibliografic cu un total de 365 referințe. Dintre cele 365 referințe bibliografice care sunt prezentate în teză, 5 sunt lucrări proprii, una dintre acestea fiind cotată ISI (clarivate Analytics). Lucrarea de cercetare de doctorat este ilustrată cu 87 figuri și 16 tabele.

Partea teoretică a lucrării (Capitolul I), ANALIZA SINTETICĂ A REALIZĂRILOR ÎN DOMENIUL TEMEI, prezintă o sinteză a lucrărilor de cercetare



prezentate în literatura de specialitate în ultima perioadă de timp, atât la nivel național cât și la nivel internațional în ceea ce privește domeniul biomaterialelor și aplicațiile acestora, materialele folosite în implanturi, împărțite în categorii, aplicațiile lor primare ca implanturi, mediile corozive care afectează materialele de implant, fluidele biologice și condițiile inflamatorii, metode și tehnici diferite de îmbunătățire a suprafeței aliajelor de titan pentru aplicații biomedicale, factorii care influențează obținerea unor straturi funcționale pe biomateriale pentru îmbunătățirea rezistenței lor la coroziune în mediile biologice de implant, caracterizarea specifică a straturilor funcționale pe biomateriale în sisteme biologice corozive și aplicațiile biomedicale de utilizare ale straturilor funcționale.

În **capitolul II** intitulat **DIRECȚII DE CERCETARE. PRINCIPALELE OBIECTIVE PROPUSE**, au fost prezentate perspectivele și trasarea de noi direcții de cercetare în ceea ce privește tema de cercetare abordată.

Partea a II-a a lucrării prezintă suma rezultatelor experimentale proprii care sunt dezvoltate pe 5 capitole.

În **capitolul III** intitulat **MATERIALE, METODE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE**, se prezintă materialele, metodele și tehnicile experimentale, structurate pe cele două mari direcții de cercetare ale tezei: studiul modificării suprafeței biomaterialelor pe bază de titan prin oxidare electrochimică controlată și studiul comparativ al filmelor nanoporoase de oxid de titan (TiO_2) și a aliajului de titan netratat în soluții biologice în absența și în prezența proteinelor și compușilor prezenți în condiții inflamatorii.

Atât obținerea filmelor de oxid de titan (TiO_2) pe aliajul de implant Ti6Al4V-gr 5 cât și caracterizarea aliajului netratat și a filmelor de oxid de titan a necesitat o fundamentare riguroasă a metodelor de caracterizare electrochimice in-situ cât și a metodelor ex-situ morfologice, structurale și mecanice care sunt aplicate în domeniul științei și ingineriei materialelor.

Studiile de evaluare a rezistenței la coroziune în soluție biologică și / sau în prezența proteinei și a compușilor inflamatori au fost completate cu metode ex-situ pentru evaluarea rugozității, microdurității, hidrofobității, morfologiei, compoziției și structurii filmelor nanoporoase de oxid de titan.

În **capitolul IV** intitulat **INFLUENȚA PARAMETRILOR ELECTROCHIMICI DE FORMARE A FILMELOR SUBȚIRI DE OXIZI ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ACESTORA** este prezentată influența parametrilor (potențial și durată) utilizați în procesul de oxidare anodică, analiza comparativă a rugozității și a microdurității filmelor de oxid de titan și a aliajului netratat. Capitolul se finalizează cu concluziile parțiale ale studiului.

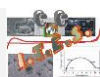
În cadrul **capitolului V** intitulat **CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ, STRUCTURALĂ, TOPOGRAFICĂ ȘI A HIDROFOBICITĂȚII**, sunt prezentate studii comparative în ceea ce privește analiza morfologică și compozițională a suprafețelor aliajului de titan și a filmelor de oxizi prin microscopie electronică (SEM-EDX) și compoziția suprafețelor aliajului de Ti6Al4V tratat și netratat prin procesul de oxidare anodică, caracterizarea structurală prin difracția de raze X (XRD) și hidrofobicitatea suprafeței aliajului de titan netratat comparativ cu filmele de oxid. Capitolul se încheie cu concluziile parțiale.

Capitolul VI intitulat **CARACTERIZAREA ELECTROCHIMICĂ A ALIAJULUI DE TITAN ȘI A FILMELOR DE OXIZI ÎN FLUIDE BIOLOGICE**, cuprinde un studiu comparativ de evaluare în ceea ce privește rezistența la coroziune a filmelor subțiri de oxid obținute prin oxidare anodică cu ajutorul metodelor electrochimice precum Evoluția potentialului liber (OCP), Rezistența de polarizare (R_p) și Viteza de coroziune (V_{cor}). La finalul capitolului sunt prezentate concluziile parțiale ce rezultă din acest studiu.

În **capitolul VII** intitulat **CARACTERIZAREA ELECTROCHIMICĂ A ALIAJULUI DE TITAN ȘI A FILMELOR DE OXIZI ÎN FLUIDE BIOLOGICE ÎN CONDIȚII INFLAMATORII**, s-a realizat o analiză comparativă în ceea ce privește rezistența la coroziune a aliajului de titan Ti6Al4V netratat și oxidat anodic. Ca electrolit pentru testarea rezistenței la coroziune a probelor analizate s-a utilizat soluția Hank dopată cu diferite concentrații de albumină și apă oxigenată. S-a urmărit Evoluția potentialului liber (OCP), Rezistența de polarizare (R_p) și Viteza de coroziune (V_{cor}). În finalul capitolului sunt prezentate concluzii parțiale asupra rezultatelor rezistenței la coroziune.

În **capitolul VIII** intitulat **CONCLUZII GENERALE, PERSPECTIVE, VALORIFICARE ȘI IMPACTUL REZULTATELOR CERCETĂRII** se sumarizează concluziile asupra rezultatelor experimentale ale tezei de doctorat, în domeniul caracterizării rezistenței la coroziune a filmelor subțiri ale aliajului de titan Ti6Al4V în fluide biologice. De asemenea, sunt prezentate perspective și noi direcții de cercetare asupra temei de cercetare abordate. Sunt prezentate realizările științifice prin publicații în jurnale cotate ISI (Clarivate Analytics) și volume ale unor conferințe, publicații în jurnale din baze de date internaționale și prin participarea la manifestările științifice internaționale și naționale.

-- // --





CAPITOLUL I

ANALIZA SINTETICĂ A REALIZĂRILOR ÎN DOMENIUL TEMEI

1.1. Aspecte generale privind aliajele de titan ca biomaterialele

Utilizarea materialelor metalice pentru implanturi medicale datează încă din secolul al XIX-lea [1.2-1.3] și continuă să fie întrebuințate pe scară largă pentru fabricarea de sisteme sau implanturi, în scopul înlocuirii structurii biologice pierdute sau bolnave și respectiv pentru a restabili forma și funcționarea acestora [1.4].

Succesul biomaterialelor depinde în principal de reacția corpului uman la implant, determinându-se astfel biocompatibilitatea unui material [1.4]. Deoarece un biomaterial este conceput pentru a fi utilizat în contact direct cu țesutul viu, este esențial ca materialul implantat să fie nu toxic și astfel să nu provoace efecte nocive precum reacții inflamatorii sau alergice [1.2, 1.4]. Problemele generate de biocompatibilitate sunt: tromboza, care implică coagularea sângelui și aderența cheagurilor de sânge la suprafața biomaterialului și încapsularea țesutului fibros care limitează implantul și îl împiedică să interacționeze cu țesutul din jur [1.9]. Respingerea unui implant ortopedic din cauza eliberării toxice a ionilor metalici va duce în final la eșec [1.2].

1.2. Medii corozive care afectează materialele de implant

Corpul uman nu este un mediu ospitalier pentru niciun aliaj metalic implantat întrucât este un electrolit salin foarte oxigenat, care are un pH de aproximativ 7,4 și o temperatură de 37°C [1.34]. Deși este bine cunoscut faptul că soluțiile cu conținut de clor sunt printre cele mai agresive și corozive pentru metale, compoziția ionică și concentrația de proteine din fluidele corporale complică și mai mult înțelegerea fenomenului de coroziune a biomaterialelor [1.35].

Pentru a înțelege degradarea biologică a materialelor de implant, trebuie luate în considerare acțiunile sinergice care au loc [1.74-1.76]. De exemplu, fisurile asociate cu crăparea prin stres deschid o suprafață nouă la reacția electrochimică în cazul biomaterialelor metalice [1.77]. Umflarea și absorbția de apă pot crește în mod similar numărul de locuri pentru același tip de reacții. Producții de degradare pot modifica pH-ul local, stimulând reacțiile ulterioare [1.78, 1.79]. Fisurile pot servi, de asemenea, ca locuri pentru inițierea calcificării [1.73].

Datorită severității mediului biologic, în timp, implantul se poate solubiliza, sfărâma,

deveni cauciuc sau rigid [1.73].

Fluidele biologice ale corpului uman sunt soluții cu compoziție chimică complexă, care conțin diferite cantități de săruri anorganice, aminoacizi, zaharuri, proteine și alte componente, iar conținutul lor depinde de mulți factori [1.80].

1.3. Fluidele biologice și condițiile inflamatorii

Din punct de vedere clinic, inflamația se caracterizează prin roșeață, senzația de căldură, umflături, sensibilitate și pierderea funcției organului afectat [1.81]. La nivel celular se caracterizează prin deteriorarea tisulară asociată cu o acumulare locală de leucocite inflamatorii, inclusiv neutrofile, eozinofile, macrofage, limfocite și trombocite [1.82]. Un răspuns inflamator, de fapt reprezintă un mecanism de apărare esențial împotriva invaziei organismului cu microorganisme și elemente pe care le consideră străine [1.83]. Exemple de astfel de reacții inflamatorii sunt: astmul la plămâni, urticaria la nivelul pielii și artrita la nivelul articulațiilor [1.84, 1.85]. În mod clar, răspunsurile inflamatorii pot diferi în natura lor în mare măsură în funcție de stimulul care a condus la inițierea lor [1.86].

Inflamația, cauzată de modificarea acidității țesuturilor, afectează procesul de pasivizare a suprafeței unui implant metalic în timpul frecării [1.87]. Unul dintre cei mai importanți și în același timp factori primari este schimbarea acidității [1.89]. Inflamația la nivelul țesuturilor musculare și osoase este cauzată de acidul care atacă bacteriile invadatoare și corpurile străine [1.90]. Efectul său este o creștere semnificativă a acidității datorită lizatelor și lactaților plasmatici.

1.4. Metode și tehnici diferite de îmbunătățire a suprafeței aliajelor de titan pentru aplicații biomedicale

Titanul (Ti) și aliajele sale continuă să fie prima alegere destinată aplicațiilor biomedicale în special pentru sistemele de ancorare osoasă, cum ar fi implanturi dentare, ortopedice și aplicații de osteosinteză [1.112]. Stabilitatea titanului pentru timpi de implantare lungi se datorează rezistenței mari la coroziune grație formării unui strat de oxid care are un rol major în inducerea diferențierii celulelor osoase și respectiv adsorbția proteinelor [1.113].

Suprafața titanului și a aliajelor sale trebuie modificată pentru a îndeplini toate aspectele critice necesare cerințelor de implantare.

Primul și obiectivul major al oricărui tratament de suprafață în ceea ce privește modificarea proprietăților precum: structuri mecanice specifice, topografii, duritatea suprafeței, diferite modificări electronice și funcționalități chimice, este îmbunătățirea biocompatibilității dispozitivului medical [1.114].

De asemenea, prin modificări de suprafață ale titanului și aliajelor sale, se pot dobândi proprietăți indispensabile și îmbunătățite pentru un implant, precum atașare mecanică bună între os și implant, inductivitate și conductivitate osoasă, rezistență excelentă la coroziune și uzură, bioactivitate și biocompatibilitate și timp de vindecare mai scurt [1.115].



1.5. Factorii care influențează obținerea unor straturi funcționale pe biomateriale pentru îmbunătățirea rezistenței lor la coroziunea în mediile biologice de implant

Performanța dispozitivelor medicale implantabile este dictată de suprafața implantului [1.129]. Prin urmare, suprafața implantului trebuie modificată pentru a evita orice răspuns inflamator în timpul implantării. Cercetări recente în modificarea suprafeței au oferit diverse strategii pentru a asigura relația armonioasă dintre implant și mediul acestuia de funcționare.

Capacitatea unui implant de a se lega (conecta, suda) de osul gazdă din jur este o altă cerință fundamentală pentru implanturile dentare și ortopedice permanente [1.130]. Osteointegrarea este definită ca legătura directă structurală și funcțională dintre osul viu și suprafața unui implant portant [1.131]. Osteointegrarea mai poate fi definită ca etapa finală în reconstrucția funcțională a unui implant. Proprietatea de osteointegrare insuficientă poate duce la formarea de țesuturi fibroase, care ulterior conduc la slăbirea protezelor. Prin urmare, o suprafață care se integrează bine cu osul adiacent este vitală pentru prevenirea osteolizei. Factori precum designul, compoziția chimică, rugozitatea suprafeței precum și condițiile de stres/încărcare sunt foarte importanți pentru o bună osteointegrare a implanturilor [1.132].

1.6. Caracterizarea specifică a straturilor funcționale pe biomateriale în sisteme biologice corozive

Când un dispozitiv metalic este implantat în corpul uman, acesta este expus continuu la fluidul extracelular. Prin expunere, suprafața metalică a implantului suferă o dizolvare electrochimică la o viteză finită, datorită interacțiunilor cu mediul înconjurător din organismul gazdă. În cazul corpului uman, acest mediu poate conține apă, compuși organici complecși, oxigen dizolvat, sodiu, clorură, bicarbonat, potasiu, calciu, magneziu, fosfat, aminoacizi, proteine, plasmă, limfa, salivă etc. În momentul implantării, mediul tisular este destabilizat, perturbând alimentarea cu sânge la țesutul înconjurător și echilibrul ionic. Inițierea coroziunii poate fi rezultatul diferitelor condiții existente de-a lungul suprafeței implantului, fie că este vorba de formarea de celule electrochimice localizate care au ca rezultat coroziunea în puncte sau coroziune localizată la interfața dintre o placă și un șurub de blocare sau oricare dintre celelalte forme de coroziune care pot apărea [1.35]. Pe măsură ce fluidele din organism intră în contact cu suprafața implantului metalic, coroziunea se manifestă printr-o reacție redox electrochimică, în care oxidarea (pierderea de electroni a metalului) este cuplată cu reducerea (câștigarea de electroni a componentelor electroliților) [1.145]. Componentele metalice ale aliajului sunt oxidate la formele lor ionice, iar oxigenul dizolvat este redus la ioni de hidroxil. Tipurile de coroziune care sunt relevante pentru aliajele utilizate în prezent în implantologie sunt: coroziunea în puncte, în crevasă, galvanică, intergranulară, fisurare sub tensiune, și coroziune prin frecare [1.146].

1.7. Aplicații biomedicale de utilizare ale straturilor funcționale

În ultimele decenii, tehnologia acoperirilor de suprafață a fost transformată într-un



domeniu extins de cercetare a materialelor. Industria de astăzi solicită funcționalități suplimentare de la acoperiri, pe lângă valorile lor de bază precum protecție și aspectul decorativ. Această funcționalitate suplimentară poate fi diversă și depinde de aplicarea efectivă a unei acoperiri pe un substrat. Autocurățarea, antimurdăria, curățarea ușoară, senzația de moale, sunt exemple tipice de acoperiri cu proprietăți funcționale.

Acoperiri micro/nano structurate s-au dovedit a fi remarcabile ca suprafețe cu funcții anti-bacteriene, suprafețe anti-aburire, anti-reflexie, suprafețe cu frecare redusă, având aplicații largi în dispozitive medicale și optice. Există o mare nevoie de suprafețe înalt funcționalizate și materiale cu diferite funcții în medicină și biotehnologie, precum ar fi suprafețe/materiale funcționale pentru îmbunătățirea interacțiunilor celulă-implant sau noi acoperiri pentru bioreactoarele mini-enzimatice cu suprafețe mici. Aceste aplicații necesită atât materiale și procese noi, cât și noi tehnici analitice pentru a evalua calitatea și funcționalitatea materialelor.

1.8. Concluzii parțiale

Biomaterialele metalice au fost și sunt utilizate în principal pentru fabricarea dispozitivelor medicale destinate înlocuirii țesuturilor dure precum ar fi articulațiile artificiale de șold, plăcile osoase și implanturile dentare, deoarece sunt foarte fiabile din punct de vedere al performanțelor mecanice. Titanul și aliajele sale sunt de mare interes ca materiale implantabile datorită rezistenței lor superioare la coroziune, proprietăților mecanice mai bune, cum ar fi rezistența specifică remarcabil de mare, modulul de elasticitate scăzut și biocompatibilitatea excelentă în comparație cu alte biomateriale concurente.

Rezistență ridicată la coroziune a titanului și aliajelor sale se datorează formării unei peliculei pasive de oxid, stabile, protectoare și aderente, pe suprafața lor. Acest film se formează instantaneu atunci când o suprafață din titan este expusă la aer sau umiditate. De asemenea, acest film care constă în mare parte din TiO_2 , protejează materialul și oferă inerție chimică în diferite medii. Cu toate acestea, starea pasivă a titanului nu este complet stabilă și, în anumite condiții (solicitări sub condiții de uzură prin frecare sau alunecare), s-a constatat, la scară microscopică, că are loc o rupere localizată a filmului pasiv de oxid. În consecință, poate avea loc un atac distructiv puternic la suprafața materialului datorită reacției sale cu mediul ostil de funcționare. Orice deficiență în performanța peliculei de TiO_2 de pe suprafața titanului este foarte dăunătoare comportamentului la coroziune, precum și asupra altor caracteristici necesare implantării și biocompatibilității.

Astfel, inginerii și oamenii de știință au căutat diverse tehnici pentru a crește biocompatibilitatea și comportamentul la coroziune aferent implanturilor metalice, cu scopul de a le face să se adapteze mai bine în mediul de implantare. Așadar, modificarea suprafeței a devenit una dintre cele mai atractive ramuri din domeniul cercetării biomaterialelor. Tehnicile de modificare a suprafeței sunt cele mai viabile alternative pentru creșterea rezistenței la coroziune și a proprietăților asociate suprafețelor biomaterialelor. Comportamentul superior la coroziune, rezistența la uzură îmbunătățită, osteointegrare mai bună, biocompatibilitatea ridicată și estetica perfectă sunt cele mai importante caracteristici care pot fi obținute prin

modificarea suprafeței.

Oxidarea anodică a titanului este considerată o tehnologie eficientă de acoperire a suprafeței bioplanturilor. Crearea de filme biofuncționale, de oxid de titan prin descompunerea dielectrică oferă o aderență îmbunătățită a filmului la substrat și ajută la obținerea unor filme cu structuri poroase sau nantubulare, de înaltă calitate prin varierea electroliților, a temperaturii, elementelor de aliere, tensiunii, densității de curent și timpului.

De asemenea, procesul de oxidare anodică poate crește grosimea stratului nativ de oxid de pe suprafețele materialelor din titan, pentru a dezvolta rezistență la coroziune și pentru a scădea eliberarea ionilor metalici cu proprietăți toxice.

Bibliografie selectivă capitolul I

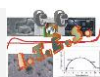
- [1.2] Qizhi Chen, George A. Thouas, Metallic implant biomaterials, *Materials Science and Engineering R* 87 (2015) 1–57, <http://dx.doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001>
- [1.3] Manmeet Kaur, K. Singh, Review on titanium and titanium based alloys as biomaterials for orthopaedic applications, *Materials Science & Engineering C* 102 (2019) 844–862, <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.04.064>
- [1.4] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review, *Progress in Materials Science* 54 (2009) 397–425, [doi:10.1016/j.pmatsci.2008.06.004](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2008.06.004)
- [1.9] Onuki, Y., Bhardwaj, U., Papadimitrakopoulos, F., & Burgess, D. J. (2008). A Review of the Biocompatibility of Implantable Devices: Current Challenges to Overcome Foreign Body Response. *Journal of Diabetes Science and Technology*, 2(6), 1003–1015. [doi:10.1177/193229680800200610](https://doi.org/10.1177/193229680800200610)
- [1.34] Herranz, G., Berges, C., Naranjo, J. A., García, C., & Garrido, I. (2020). Mechanical performance, corrosion and tribological evaluation of a Co–Cr–Mo alloy processed by MIM for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 105, 103706. [doi:10.1016/j.jmbbm.2020.103706](https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2020.103706)
- [1.35] Douglas C. Hansen, Metal Corrosion in the Human Body: The Ultimate Bio-Corrosion Scenario, *The Electrochemical Society Interface* (2008) 31-34.
- [1.36] Lidia Benea, Nicoleta Simionescu, Impact of Hydrogen Peroxide and Albumin on the Corrosion Behavior of Titanium Alloy (Ti6Al4V) in Saline Solution, *Int. J. Electrochem. Sci.*, Vol. 16 (februarie 2021) 210244, [doi: 10.20964/2021.02.39](https://doi.org/10.20964/2021.02.39).
- [1.73] Arthur J. Coury, Robert J. Levy, Carl R. MCMillin, Yashwant Pathak, Buddy D. Ratner, Frederick J. Schoen, David F. Williams, Rachel L. Williams, Book: *Biomaterials Science - An Introduction to Materials in Medicine*, Chapter 6 - Degradation of Materials in the Biological Environment, (1996) Ed. Academic Press, ISBN 0-12-582460-2.
- [1.74] Prakasam, M., Locs, J., Salma-Ancane, K., Loca, D., Largeateau, A., & Berzina-Cimdina, L. (2017). Biodegradable Materials and Metallic Implants—A Review. *Journal of Functional Biomaterials*, 8(4), 44. [doi:10.3390/jfb8040044](https://doi.org/10.3390/jfb8040044)
- [1.75] Song, R., Murphy, M., Li, C., Ting, K., Soo, C., & Zheng, Z. (2018). Current



- development of biodegradable polymeric materials for biomedical applications. *Drug Design, Development and Therapy*, Volume 12, 3117–3145. doi:10.2147/dddt.s165440
- [1.76] Rahim, M., Ullah, S., & Mueller, P. (2018). Advances and Challenges of Biodegradable Implant Materials with a Focus on Magnesium-Alloys and Bacterial Infections. *Metals*, 8(7), 532. doi:10.3390/met8070532
- [1.77] Wu, Li, B., & Guo, J. (2021). Fatigue Crack Growth and Fracture of Internal Fixation Materials in In Vivo Environments—A Review. *Materials*, 14(1), 176. <https://doi.org/10.3390/ma1401017>
- [1.78] Li, M., & Li, J. (2014). Biodegradation behavior of silk biomaterials. *Silk Biomaterials for Tissue Engineering and Regenerative Medicine*, 330–348. doi:10.1533/9780857097064.2.330
- [1.79] Ruan, C., Hu, N., Ma, Y., Li, Y., Liu, J., Zhang, X., & Pan, H. (2017). The interfacial pH of acidic degradable polymeric biomaterials and its effects on osteoblast behavior. *Scientific Reports*, 7(1). doi:10.1038/s41598-017-06354-1
- [1.80] Robinson, P. K. (2015). Enzymes: principles and biotechnological applications. *Essays In Biochemistry*, 59(0), 1–41. doi:10.1042/bse0590001
- [1.81] Chen, L., Deng, H., Cui, H., Fang, J., Zuo, Z., Deng, J., ... Zhao, L. (2017). Inflammatory responses and inflammation-associated diseases in organs. *Oncotarget*, 9(6). doi:10.18632/oncotarget.23208
- [1.82] Kita, H. (2011). Eosinophils: multifaceted biological properties and roles in health and disease. *Immunological Reviews*, 242(1), 161–177. doi:10.1111/j.1600-065x.2011.01026.x
- [1.83] Ward, P. A. (1999). The Acute Inflammatory Response and Its Regulation. *Archives of Surgery*, 134(6), 666. doi:10.1001/archsurg.134.6.666
- [1.84] Keegan, G. M., Learmonth, I. D., & Case, C. P. (2007). Orthopaedic metals and their potential toxicity in the arthroplasty patient. *The Journal of Bone and Joint Surgery. British Volume*, 89-B(5), 567–573. doi:10.1302/0301-620x.89b5.18903
- [1.85] Kim, K. T., Eo, M. Y., Nguyen, T. T. H., & Kim, S. M. (2019). General review of titanium toxicity. *International Journal of Implant Dentistry*, 5(1). doi:10.1186/s40729-019-0162-x
- [1.86] Martin Church, Clive Robinson, *Eicosanoids in Inflammatory Conditions of the Lung, Skin and Joints*, (1988) Ed. MTP Press Limited, ISBN -13: 978-94-010-7070-6.
- [1.87] Liu, Y., & Gilbert, J. L. (2017). The effect of simulated inflammatory conditions and pH on fretting corrosion of CoCrMo alloy surfaces. *Wear*, 390-391, 302–311. doi:10.1016/j.wear.2017.08.011
- [1.89] Mark, P. B., Stevens, K. K., & Jardine, A. G. (2013). Electrolytes: Acid–Base Balance. *Encyclopedia of Human Nutrition*, 139–145. doi:10.1016/b978-0-12-375083-9.00087-8
- [1.90] Tapash R. Rautray, R. Narayanan, Tae-Yub Kwon, Kyo-Han Kim, *Surface Modification of Titanium and Titanium Alloys by Ion Implantation*, *Journal of Biomedical Materials Research B: Applied Biomaterials* (2010) 581-591, <https://doi.org/10.1002/jbm.b.31596>
- [1.112] Benea, L., & Celis, J. P. (2018). Reactivity of porous titanium oxide film and chitosan layer electrochemically formed on Ti-6Al-4V alloy in biological solution. *Surface and Coatings Technology*, 354, 145–152. doi:10.1016/j.surfcoat.2018.09.01
- [1.113] Lidia Benea, *Coroziune și protecții anticoroziive - de la teorie la practică*, Editor: Lidia

- Benea. ISBN 978-973-8937-99-4. <https://www.ugal.ro/anunturi/prezentare-carte/4374-coroziune-si-protectii-anticorozive-de-la-teorie-la-practica>
- [1.114] Rautray, T. R., Narayanan, R., Kwon, T.-Y., & Kim, K.-H. (2010). Surface modification of titanium and titanium alloys by ion implantation. *Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials*, 93B(2), 581–591. doi:10.1002/jbm.b.31596
- [1.115] Pralhad Pesode, Shivprakash Barve, Surface modification of titanium and titanium alloy by plasmaelectrolytic oxidation process for biomedical applications: A review, *Materials Today: Proceedings* 46 (2021) 594–602, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.11.294>
- [1.129] Joung, Y.-H. (2013). Development of Implantable Medical Devices: From an Engineering Perspective. *International Neurology Journal*, 17(3), 98. doi:10.5213/inj.2013.17.3.98\
- [1.130] Overmann, A., Aparicio, C., Richards, J., Mutreja, I., Fischer, N., Wade, S., Dey, D. (2019). Orthopaedic Osseointegration: Implantology and Future Directions. *Journal of Orthopaedic Research*. doi:10.1002/jor.24576
- [1.131] Parithimarkalaignan, S., & Padmanabhan, T. V. (2013). Osseointegration: An Update. *The Journal of Indian Prosthodontic Society*, 13(1), 2–6. doi:10.1007/s13191-013-0252-z
- [1.132] Editor in chief Roger Narayan, Section Editors: Christian Hellmich, Diego Mantovani, Alexander Wong, William Z Rymer, Levi Hargrove, *Encyclopedia of biomedical engineering*, Vol. 2, (2019) Elsevier, ISBN 978-0-12-804829-0.
- [1.135] Amitava Mukherjee, Book: Biomimetics Learning from Nature, Alireza Nouri, Peter D. Hodgson, Cui'e Wen, Cap. Biomimetic Porous Titanium Scaffolds for Orthopedic and Dental Applications, (2010) Ed. In-Teh, ISBN: 9789533070254, 9533070250.
- [1.145] Dieter Cadosch, Erwin Chan, Oliver P. Gautschi, Luis Filgueira, Metal is not inert: Role of metal ions released by biocorrosion in aseptic loosening—Current concepts, *Journal of Biomedical Materials Research Part A* (2009) 1252-1262, DOI: 10.1002/jbm.a.32625
- [1.146] Ige, O.O., Umoru, L.E., Adeoye, M.O., Adetunji, A.R., Olorunniwo, O.E., Akomolafe, I.I., Monitoring, Control and Prevention Practices of Biomaterials Corrosion – An Overview, *Trends Biomater. Artif. Organs*, 23(2) 93-104.

-- // --





CAPITOLUL II

DIRECȚII DE CERCETARE. PRINCIPALELE OBIECTIVE PROPUSE

Obiectivul principal al acestei lucrări este de a modifica suprafața aliajului de implant pe bază de titan, Ti6Al4V - grad 5, prin oxidare electrochimică controlată în vederea obținerii unor filme (straturi subțiri) de oxid de titan (TiO_2) nanoporoase pentru îmbunătățirea proprietăților și creșterea rezistenței la degradarea prin coroziune în mediile specifice biologice.

Pentru motivația lucrării de cercetare se studiază comportarea aliajului de implant Ti6Al4V - grad 5 în soluția biologică Hank și în diferite soluții pe bază de soluție Hank în prezența proteinelor și a compușilor inflamatorii pentru a se observa efectul acestora asupra degradării în timp a implantului.

Pentru această lucrare care s-a desfășurat în cadrul laboratoarelor Centrului de Competențe Interfețe-Tribocoroziune și Sisteme Electrochimice (CC-ITES) din Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați s-a realizat un studiu bibliografic al celor mai recente cercetări pe plan internațional și național cu privire la domeniul suprafețelor funcționale și modificării suprafețelor biomaterialelor prin diferite metode și în special prin metode electrochimice.

S-au obținut straturile de TiO_2 pe aliajul de Ti6Al4V-grad 5 la tensiune constantă și timpi diferiți.

Caracterizarea straturilor sau filmelor de oxid de titan obținute pe aliajul Ti6Al4V-grad 5 ca și aliajul netratat s-a realizat prin microscopie electronică de baleiaj prevăzută cu analiză spectroscopică a razelor X dispersate (SEM-EDX), difracție de raze X (XRD), microscopie optică (MO), rugozitate, microduritate și hidrofobicitate (prin măsurarea unghiului de contact).

Rezultatele obținute în această lucrare sunt interpretate cu diferite programe de simulare a datelor experimentale urmate de corelarea lor.

-- // --





CAPITOLUL III

MATERIALE, ECHIPAMENTE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE

Acest capitol oferă o descriere a configurației experimentale și a condițiilor utilizate în vederea realizării acestei lucrări. Se prezintă metodele de preparare a electroliților utilizați, metodele de pregătire a probelor și condițiile de lucru. De asemenea, sunt descrise tehnicile experimentale utilizate pentru analiza probelor din punct de vedere electrochimic, structural, morfologic și topografic.

3.1. Materiale

3.1.1. Aliaj Ti6Al4V

Metalul elementar de titan a fost descoperit pentru prima dată în anul 1790 în Anglia, de către William Gregor, iar în anul 1795 Klaproth i-a dat numele de titan [3.1]. Proprietățile precum densitate scăzută, biocompatibilitate bună, rezistență la coroziune și proprietăți mecanice bune determină aplicarea titanului și a aliajelor sale în industrii precum aviația, industria auto, industria energetică, construcțiile navale, arhitectură, medicină, echipamente sportive.

Titanul și aliajele sale rămân neschimbate atunci când sunt implantate în corp. Acest lucru este rezultatul rezistenței lor excelente la coroziune și, din acest motiv, sunt denumite bio-stabile sau biologic inerte [3.2]. Aplicarea pe scară largă și de succes a titanului și a aliajelor de titan în dispozitivele biomedicale (implanturi) se datorează în mod clar combinației dintre rezistența sa ridicată la coroziune și performanțele mecanice adecvate care, la rândul său, îl fac biocompatibil.

Se raportează că peste 1000 de tone de Ti și aliaje de titan sunt utilizate ca dispozitive biomedicale în fiecare an, iar în stomatologia modernă utilizarea implanturilor din aliaje de titan a revoluționat îngrijirea pacienților, rezultând o valoare de piață globală pentru aceste intervenții de peste 4,5 miliarde de dolari [3.13].

Dioxidul de Titan (TiO_2)

Dioxidul de titan (TiO_2) reprezintă unul dintre cei mai importanți compuși ai titanului și oxigenului și este un material extrem de versatil, potrivit pentru o varietate de aplicații tehnologice [3.19]. TiO_2 se găsește sub trei structuri de cristalinitate distincte, respectiv rutil,



anatase și brookit. Rutilul este cea mai comună formă naturală de titan [3.20], cea mai studiată și bine cunoscută dintre cele trei structuri polimorfe de cristalinitate.

Forma cristalografică anatase, care este mai rară în comparație cu rutilul, este, de asemenea, de mare interes, în special pentru rolul său cheie în injectarea și transportul electronilor în dispozitivele fotovoltaice [3.21]. Brookitul este cea mai rară formă a mineralului și nu este ușor de obținut sintetic [3.22].

3.1.2. Electroliți pentru modificarea suprafeței aliajului de titan prin oxidare anodică

Din literatura de specialitate reiese că cel mai bun electrolit pentru oxidarea titanului și a Ti6Al4V este acidul sulfuric [3.29-3.31]. Când titanul este imersat într-o soluție de electrolit ca anod și este absorbit curent, oxigenul generat pe suprafața anodică se combină cu titanul reactiv pentru a forma oxidul de titan. Grosimea straturilor de oxid este o funcție dependentă de potențialul aplicat [3.32], timpul de anodizare [3.33] temperatura electrolitului [3.33] și concentrația electrolitului [3.33].

Pe lângă acizi, mai pot fi utilizați electroliți cum ar fi: fosfat de sodiu și fosfat izopropil în etilenglicol [3.36], pentaborat de amoniu [3.37], acetat de calciu și glicerofosfat de calciu [3.38-3.39], pentru producerea de oxizi anodici pe aliaje de titan.

Pentru un electrolit eficient de oxidare anodică de înaltă tensiune folosind electroliți care conțin calciu și fosfor (0,1 M acetat de calciu, H_3PO_4 , $Ca(NO_3)_2$) cerințele sărurilor de calciu sunt:

- a) solubilitate bună,
- b) pasivare suficientă a suprafeței de titan la potențiale pozitive ridicate.

Aceste cerințe sunt îndeplinite doar de câteva săruri de calciu.

Având în vedere argumentele găsite în literatura de specialitate, pentru oxidarea anodică a suprafețelor studiate în această lucrare s-a utilizat electrolitul 1M H_2SO_4 .

3.1.3. Soluții și electroliți utilizați pentru caracterizarea comparativă a suprafețelor

3.1.3.1. Soluții biologice

Mediul biologic este surprinzător de dur și poate duce la degradarea rapidă sau treptată a biomaterialelor. Atunci când un implant este introdus în corpul uman, acesta va fi în consecință în contact cu fluidele biologice. Dacă ne referim la implanturile dentare, saliva este lichidul cel mai important prezent în cavitatea bucală, constituit din compuși biochimici, cu multe variații individuale [3.40].

Un alt fluid biologic care joacă rolul cel mai important în ceea ce privește osteointegrarea implantului este sângele. Natura vasculară a osului, ca și în cazul multor alte țesuturi, garantează că primul țesut care vine în contact cu un implant endosos este sângele.

Din considerentele mai sus prezentate pentru testele de coroziune din această lucrare s-a folosit soluția biologică Hank (soluția care simulează cel mai bine sângele uman) [3.18]. Substanțele utilizate pentru prepararea soluției au fost de puritate analitică achiziționate de la

firma Lachner.

Soluția s-a preparat și s-a păstrat în flacoane închise ermetic care au o capacitate de 5 L, tocmai pentru a păstra toți parametrii soluției constanți pe toată perioada determinărilor.

Parametrii soluției biologice Hank au fost determinați cu ajutorul multiparametrului Consort C533, iar rezultatele sunt sumarizate în tabelul 3.1.

Tabelul 3.1. Caracteristicile fizico-chimice ale soluției biologice Hank

Electrolit	pH	Conductivitate [mS/cm]	Salinitate [ppt]
Hank	7,41	14,6	8,4

3.1.3.2. Compuși proteici și compuși cu efect inflamator

Albumina serică umană (HSA), cu formula moleculară $C_{123}H_{193}N_{35}O_{37}$ este cea mai abundentă proteină circulantă în plasma indivizilor sănătoși (3,5-5 g/dL), și reprezintă aproximativ 60% din conținutul total de proteine. Este o proteină globulară mică (greutate moleculară: 66,5 kDa), formată dintr-un singur lanț de 585 de aminoacizi organizați în trei domenii omoloage structural (situsurile I, II și III).

Principala funcție a HSA este de a regla presiunea osmotică coloidală (sau presiunea oncotică).

De asemenea, este o importantă proteină de transport pentru acizii grași neesterificați, dar este și capabilă să lege o gamă extraordinar de diversă de metaboliți, medicamente și compuși organici.[3.51]

Albumina asigură mai mult de 50% din procesele antioxidante ale plasmelor normale.

Albumina interferează, de asemenea, cu aderența neutrofilelor la endoteliul capilar [3.55] și prin urmare, reduce efectul inflamației endoteliului și îi menține integritatea.

Proteina este un compus organic complex foarte important în fluidele umane și este considerată prima componentă care interacționează cu aliajele biomedicale după operațiile de implantare, deoarece aceasta se adsorbe pe suprafața implanturilor și afectează caracteristicile de coroziune ale aliajelor.

Compus inflamator, peroxidul de hidrogen (H_2O_2)

Implanturile de Ti și din aliaje de Ti sunt expuse la medii fiziologice complexe care conțin săruri, lipide, proteine, precum și celule vii și/sau bacterii care pot genera o varietate de biomolecule ca răspuns la stimularea externă [3.75-3.76]. Inflamația locală poate apărea în jurul implanturilor ca rezultat al infecției sau chiar ca rezultat al prezenței de resturi derivate din implantul însuși [3.77-3.78].

În timpul inflamației, nivelurile de H_2O_2 pot deveni crescute fiind produse direct de bacterii (la niveluri care pot depăși 5 mM) sau de celulele imune care au migrat la locul inflammat [3.80-3.81].

S-a demonstrat că H_2O_2 scade rezistența la coroziune a implanturilor de Ti [3.82-3.86],

conducând la suprafețe mai rugoase [3.86-3.87].

Peroxidul de hidrogen, cunoscut sub denumirea comună de apă oxigenată este un lichid incolor, cu punctul de fierbere 150,2 °C și cu punctul de topire/înghețare -0,432 °C. Formula sa chimică este H₂O₂. Se amestecă cu apă în orice proporție, este solubil în eter și alcool.

3.2. Metode și tehnici electrochimice de modificare a suprafeței aliajului de titan

3.2.1. Stație de lucru electrochimică. Celulă electrochimică. Electrozi.

Anodizarea electrochimică este una dintre cele mai simple tehnici utilizate pentru a forma pelicule aspre, poroase și uniforme (în general combinație oxid / hidroxid) pe care ionii de oxigen pot difuza și oxida substratul, crescând grosimea filmului.

Oxidarea anodică este un proces electrochimic care după aplicarea tensiunilor de curent continuu la electrozii imersați în electrolit duce la oxidarea anodului metalic ce formează un strat solid de oxid la suprafață [3.99].

Pentru formarea straturilor de oxid de TiO₂ din această lucrare s-a utilizat o sursă de tensiune în curent continuu TDK LAMBDA GEN 300–8 aparat disponibil în infrastructura centrului de cercetare CC-ITES.

Toate experimentele au fost efectuate într-o celulă electrochimică special proiectată, conectată la o sursă de curent continuu.

3.2.2. Protocoale experimentale de oxidare a aliajului Ti6Al4V

Celula electrochimică:

Anodului, (electrodul de lucru Ti6Al4V) pentru a avea contact electric pe probe, i s-a atașat un fir de cupru după care a fost izolat cu rășină epoxidică având o suprafață activă de ~10 cm². Înainte de fiecare experiment anodul a fost curățat cu alcool timp de 5 minute la baie cu ultrasunete, după care clătit cu apă distilată.

Catodul (electrodul auxiliar) utilizat a fost tot o plăcuță de Ti6Al4V care a fost supusă aceluiași protocol ca și anodul însă suprafața activă a probei a avut 54 cm².

Volumul de electrolit de H₂SO₄ 1M a fost de 150 mL cu un pH al soluției de 0,41.

Toate testele au fost făcute la temperatura camerei 22 °C ± 1 °C și repetate de 6 ori pentru a se verifica reproductibilitatea datelor.

3.3. Tehnici și metode de caracterizare a biomaterialelor și filmelor de oxizi ex-situ

3.3.1. Caracterizarea morfologică și compozițională a suprafețelor biomaterialelor și filmelor de oxizi prin microscopie electronică de baleiaj (SEM-EDX)

Microscoapele electronice de baleiaj (SEM) au devenit instrumente puternice și versatile pentru caracterizarea materialelor, în special în ultimii ani, pe măsură ce



dimensiunea materialelor utilizate în diferite aplicații continuă să se micșoreze [3.109-3.110].

În comparație cu microscopul optic convențional, un microscop electronic oferă numeroase avantaje, inclusiv mărime mare, adâncime mare de focalizare, rezoluție mare și ușurință în pregătirea și observarea probei [3.109-3.110].

Spectroscopia cu raze X cu dispersie energetică (EDX) în SEM este o tehnică microanalitică cu raze X calitativă și cantitativă care oferă informații despre compoziția chimică a unei probe pentru elementele cu număr atomic (Z) >3 [3.109-3.112]. Pentru a determina variațiile morfologice și compoziționale pe probele efectuate pentru acest studiu s-a utilizat un microscop electronic de baleiaj denumit FEI QUANTA 200 (aparatură din dotarea Universității “Dunărea de Jos” din Galați, Facultatea de Științe și Mediu). Pentru analiza variațiilor compoziționale prin EDX s-a utilizat softul EDAX GENESIS. Au fost analizate la SEM-EDX pentru realizarea acestei lucrări cate un număr de cinci probe din fiecare studiu.

3.3.2. Analiza microtopografică a suprafețelor biomaterialelor și filmelor de oxizi cu profilometrul

Rugozitatea suprafeței biomaterialului este un factor important și se știe că influențează selectiv aderența celulară și, în unele cazuri, promovează diferențierea celulară [3.118-3.120].

Topografia suprafeței este o proprietate a unui implant care va determina calitatea suprafeței acestuia. Calitatea suprafeței implantului va depinde de proprietățile chimice, fizice, mecanice și topografice ale suprafeței și este un factor important pentru integrarea cu succes a implantului în osul uman. Topografia suprafeței se referă la gradul de rugozitate al suprafeței și orientarea neregularităților de pe suprafața unei probe.

Pentru determinarea rugozităților suprafețelor probelor realizate pentru această lucrare s-a folosit metoda cu contact. Topografia 2D a suprafețelor a fost realizată pe un echipament portabil SurfTest SJ-210 (Mitutoyo).

3.3.3. Analiza comparativă a microdurității aliajului Ti6Al4V și a filmelor de oxid

Proprietățile mecanice ale biomaterialelor sunt de mare importanță la proiectarea implanturilor ortopedice și dentare.

Procedura Vickers poate fi folosită pentru a testa duritatea metalelor și a altor materiale la fel de dure. Ca și în cazul oricărui alt test de duritate, procedura Vickers folosește propria unitate de duritate. Acesta se numește Numărul piramidei Vickers (HV) sau Duritatea piramidei diamantate (DPH).

Pentru testele din această lucrare s-a folosit un microdurimetru Leitz (Germania, GMBH Wetzal) dotat cu un indenter de diamant, acesta fiind dotat cu un penetrator standard de diamant de tip Vickers, forța aplicată pe suprafața probelor testate este de $0,1 \text{ kgf} / \text{mm}^2$ timp de 15 secunde. Au fost analizate un număr de 5 probe, pentru a se face media valorilor s-au efectuat 3 măsurători în diferite zone pe fiecare suprafață studiată. Valorile medii obținute se regăsesc în capitolul IV.

3.3.4. Analiza structurală cu difractometrul de raze X

Difracția cu raze X (XRD) este un instrument puternic utilizat pe scară largă în cercetare, industrie și este o tehnică nedistructivă de o importanță semnificativă pentru caracterizarea materialelor cristaline.

XRD este o tehnică ce permite verificarea cristalinității și structurii unei probe, dar nu oferă informații de natură chimică [3.115].

Analiza XRD pentru probele obținute în această lucrare s-a realizat pe un echipament Dron 3 cu o sursă de raze X de radiație Co K α ($\lambda_{K\alpha} = 1,790300 \text{ \AA}$). Acesta va analiza și identifica compușii cristalini prin metoda Brag Brentano. Diferenții parametri, cum ar fi dimensiunea pasului de scanare, timpul de colectare, intervalul, tensiunea tubului cu raze X și curentul trebuie fixați pe baza analizei cerințelor probei analizate. Pentru interpretarea spectrelor s-a utilizat softul Match!3 corelat cu baza de date standard Crystallography Open Database (COD), fazele cristaline fiind identificate cu un cod compus din 9 cifre.

Fiecare probă analizată a fost expusă la analiza XRD pentru 3 secunde, pe un domeniu de $15^\circ - 90^\circ$, la o tensiune de 35 kV cu o intensitate de 20 mA, pasul de măsurare fiind de $0,02^\circ/\text{s}$.

3.3.5. Analiza comparativă a hidrofobicității aliajului Ti6Al4V și a filmelor de oxid (măsurarea unghiului de contact)

Biomaterialele vin în contact cu un țesut viu iar succesul lor necesită proprietăți adecvate de suprafață pentru a evita răspunsurile nedorite ale gazdei, cum ar fi tromboza, reacțiile inflamatorii și infecțiile [3.125-3.127]. Soarta biomaterialelor metalice în condiții biologice depinde de mai mulți factori printre care umectarea - proprietate esențială pentru asigurarea răspunsului biologic dorit. Unghiul de contact (θ) al suprafeței biomaterialelor este unghiul format de intersecția interfeței solid-lichid și lichid-vapori și se obține prin trasarea unei tangente de-a lungul interfeței lichid – vapori.

Moleculele de apă vor întâlni suprafața care este urmată de adsorbția proteinelor. Acest lucru va permite atașarea și recunoașterea ulterioară a celulelor gazdă [adaptată după 3.118]

Pentru determinarea unghiului de contact pentru probele realizate în această lucrare s-a folosit metoda analizei formei picăturii (sessile drop) realizată cu instrumentul OCA 15 EC, Dataphysics (prezentat schematic în figura 3.14), Germania, softul de analiză SCA 20.

Pentru obținerea valorilor medii ale unghiului de contact au fost efectuate 5 măsurători pentru fiecare probă. În seringă de testare a fost pusă soluția biologică Hank, testele au fost efectuate la temperatura corpului uman de 37°C iar volumul de soluție dozat pentru fiecare picătură a fost de $15 \mu\text{L}$.

3.4. Tehnici și metode de caracterizare a biomaterialelor și filmelor de oxizi in-situ

3.4.1. Stație de lucru electrochimică. Electrozi.



Cel mai frecvent utilizat sistem de electrochimie (celula electrochimică) este sistemul cu trei electrozi, care constă dintr-un WE (materialul ce se dorește a fi studiat), un electrod de referință (RE) și un electrod auxiliar (AE).

Electrodul de lucru face contact cu electrolitul deoarece suprafața sa este locul unde are loc reacția. În celula electrochimică, vârful electrodului de referință trebuie plasat cât mai aproape posibil de electrodul de lucru.

Electrodul de referință are un potențial de reducere cunoscut, dar nu trece curent prin aceasta, ci acționează doar ca referință atunci când se măsoară potențialul WE.

Pentru studierea comportamentului la coroziune a aliajului Ti6Al4V în această lucrare s-a utilizat o stație electrochimică PGZ 100 (aparatură disponibilă în dotarea centrului CC-ITES).

Setupul experimental a constat dintr-o celulă electrochimică cu trei electrozi (WE (Ti6Al4V), RE (Ag/AgCl cu soluție saturată de KCl, cu un potențial de + 199 mV vs. SHE) și un electrod auxiliar confecționat dintr-o rețea de Pt-Rh.

3.4.2. Evaluarea rezistenței la coroziune în soluții biologice specifice prin metode electrochimice în curent continuu (DC)

Evaluarea rezistenței la coroziune a materialelor în mediile specifice de utilizare este cel mai bun exemplu de electrochimie aplicată. Oamenii de știință au dezvoltat o serie de metode electrochimice pentru a studia fenomenul de degradare a materialelor prin coroziune.

Marile avantaje ale metodelor electrochimice sunt timpul relativ scurt de măsurare, o precizie ridicată și posibilitatea de monitorizare continuă a procesului de coroziune.

Metoda potențialului în circuit deschis (OCP) sau evoluția potențialului liber vs. timp este punctul de plecare pentru aproape toate tipurile de experimente electrochimice în vederea studierii fenomenului de coroziune [3.134].

O altă metodă în curent continuu este evaluarea rezistenței de polarizare (R_p) și a vitezei de coroziune (V_{cor}) din curbele de polarizare liniară (PL). Polarizarea liniară poate fi utilizată pentru a caracteriza perechea electrolit – material prin scanarea domeniului potențial – curent (i -E) într-un domeniu îngust de potențial (liniar), unde se pot trasa pantele Tafel.

3.4.3. Protocoale experimentale pentru caracterizarea electrochimică

Pentru studierea comportamentului la coroziune a straturilor de oxid obținute s-a folosit o stație electrochimică PGZ 100 conectată la un PC care are în dotare software-ul VoltaMaster4.

Protocol electrochimic:

Din momentul imersării probei în soluția biologică sau soluția biologică dopată cu compuși inflamatori și proteine s-au efectuat secvențe de măsurători electrochimice de potențial liber (OCP) și rezistență de polarizare (R_p) - viteză de coroziune (V_{cor}).

Electrodul de lucru a fost conectat la un fir de cupru pentru a avea contact electric după



care proba a fost izolată cu rășină epoxidică pentru a delimita o suprafață activă măsurabilă și bine delimitată.

Înainte de fiecare experiment atât proba analizată cât și contra-electrodul au fost spălați cu apă distilată, iar volumul de electrolit (soluția biologică) utilizat pentru fiecare experiment a fost păstrat constant. Testele au fost repetate de trei ori pentru a se verifica reproductibilitatea datelor experimentale.

3.5. Concluzii parțiale

Acest capitol descrie principalele materiale utilizate pentru realizarea acestei lucrări de cercetare.

Sunt prezentate informații generale despre soluțiile și electroliții utilizați în partea experimentală în ceea ce privește modificarea suprafeței aliajului de titan prin metoda electrochimică de oxidare anodică. Din cercetările efectuate reiese faptul că cel mai bun electrolit utilizat pentru creșterea controlată a straturilor de oxid pe aliajele de titan este acidul sulfuric de concentrație 1M.

Sunt descrise soluțiile biologice și sunt motivate alegerile în ceea ce privește utilizarea albuminei și a apei oxigenate ca dopanți în soluția biologică Hank pentru caracterizarea electrochimică a aliajului de titan netratat și a filmelor de oxid de titan obținute pe acesta.

Sunt prezentate și descrise principalele tehnici și metode de caracterizare a biomaterialelor și filmelor de oxizi ex-situ (SEM-EDX, XRD, rugozitate, microduritate, unghi de contact).

De asemenea, sunt prezentate tehnicile și metodele de caracterizare a biomaterialelor și filmelor de oxizi in-situ, aici fiind descrise metodele electrochimice în curent continuu pentru evaluarea comportamentului la coroziune a aliajului și a filmelor de oxizi obținute în această lucrare.

În final sunt descrise protocoalele experimentale utilizate pentru obținerea straturilor de oxizi pe aliajul de Ti6Al4V, și cele de caracterizare din punct de vedere electrochimic ale straturilor de oxizi obținute.

Bibliografie selectivă capitolul III

[3.1] De Viteri, V. S., Fuentes, E. (2013). Titanium and Titanium Alloys as Biomaterials. Tribology - Fundamentals and Advancements. [doi: 10.5772/55860](https://doi.org/10.5772/55860), <https://www.intechopen.com/chapters/44858>.

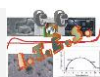
[3.2] Williams D. Titanium in Medicine: Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications (eds. Brunette D M, Tengvall P, Textor M, Thompson P, Springer-Verlag, Berlin and Heidelberg 2001;13–24. [DOI: 10.1007/978-3-642-56486-4](https://doi.org/10.1007/978-3-642-56486-4)

[3.13] Brunette, M.D., P. Tengvall, M. Textor, and P. Thomsen, Titanium in medicine:



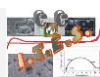
- material science, surface science, engineering, biological responses, and medical applications. 2001, New York: Springer-Verlag Berlin Heidelberg.
- [3.18] RavoIU, A., Simionescu, N., Benea, L. (2019). Influence of different concentration of hydrogen peroxide on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy immersed in physiological solution. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 572, 012006. [doi:10.1088/1757-899x/572/1/012006](https://doi.org/10.1088/1757-899x/572/1/012006)
- [3.19] Diebold, U. (2003). The surface science of titanium dioxide. Surface Science Reports, 48(5-8), 53–229. [doi:10.1016/s0167-5729\(02\)00100-0](https://doi.org/10.1016/s0167-5729(02)00100-0)
- [3.20] Mo, S.-D., Ching, W. Y. (1995). Electronic and optical properties of three phases of titanium dioxide: Rutile, anatase, and brookite. Physical Review B, 51(19), 13023–13032. [doi:10.1103/physrevb.51.13023](https://doi.org/10.1103/physrevb.51.13023)
- [3.21] Dou, M., Persson, C. (2013). Comparative study of rutile and anatase SnO₂ and TiO₂: Band-edge structures, dielectric functions, and polaron effects. Journal of Applied Physics, 113(8), 083703. [doi:10.1063/1.4793273](https://doi.org/10.1063/1.4793273)
- [3.22] Haider, A. J., Jameel, Z. N., Al-Hussaini, I. H. M. (2019). Review on: Titanium Dioxide Applications. Energy Procedia, 157, 17–29. [doi:10.1016/j.egypro.2018.11.159](https://doi.org/10.1016/j.egypro.2018.11.159)
- [3.29] Xu Tian, Xiuxiu Cui, Tingrun Lai, Jie Ren, Zhichao Yang, Mingjing Xiao, Bingsen Wang, Xuechun Xiao, Yude Wang (2021). Gas sensors based on TiO₂ nanostructured materials for the detection of hazardous gases: A review. Nano Materials Science. [doi:10.1016/j.nanoms.2021.05.011](https://doi.org/10.1016/j.nanoms.2021.05.011)
- [3.30] Kyo-Han Kim, Narayanan Ramaswamy (2009), Electrochemical surface modification of titanium in dentistry, Dent Mater J 2009; 28(1): 20–36. [DOI: 10.4012/dmj.28.20](https://doi.org/10.4012/dmj.28.20)
- [3.31] Uttiya S, Contarino D, Prandi S, Carnasciali MM, Gemme G, et al. (2014) Anodic Oxidation of Titanium in Sulphuric Acid and Phosphoric Acid Electrolytes. J Mater Sci Nanotechnol 1(1): S106. [doi: 10.15744/2348-9812.1.S106](https://doi.org/10.15744/2348-9812.1.S106)
- [3.32] Sharma AK. Anodizing titanium for space applications. Thin Solid Films 1992; 208: 48-54. [https://doi.org/10.1016/0040-6090\(92\)90946-9](https://doi.org/10.1016/0040-6090(92)90946-9)
- [3.33] Dunn D, Raghavan S. Formation and characterization of anodized layers on CP Ti and Ti-6Al-4V biomaterials. Surf Coat Tech 1992; 50: 223-232. [doi.org/10.1016/0257-8972\(92\)90005-U](https://doi.org/10.1016/0257-8972(92)90005-U)
- [3.36] Climent F, Capellades R. Anodic oxidation of titanium up to 100 V. Electrochim Acta 1988; 33: 433-434. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(88\)85041-2](https://doi.org/10.1016/0013-4686(88)85041-2)
- [3.37] Habazaki H, Uozumi M, Konno H, Shimizu K, Skeldon P, Thompson GE. Crystallization of anodic titania on titanium and its alloys. Corr Sci 2003; 45: 2063-2073. [DOI:10.1016/S0010-938X\(03\)00040-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(03)00040-4)
- [3.38] Zhu X, Kim KH, Jeong Y. Anodic oxide films containing Ca and P of titanium biomaterial. Biomat 2001; 22: 2199-2206. [DOI: 10.1016/s0142-9612\(00\)00394-x](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(00)00394-x)
- [3.39] Son WW, Zhu X, Shin HI, Ong JL, Kim KH. In Vivo Histological Response to Anodized and Anodized/ Hydrothermally Treated Titanium Implants. J Biomed Mat Res 2003; 66B: 520-525. PMID: 12861602 [DOI: 10.1002/jbm.b.10042](https://doi.org/10.1002/jbm.b.10042)
- [3.40] <https://repositorium.sdum.uminho.pt/bitstream/1822/8210/2/Disserta%25C3%25A7%25C3%25A3o%20Ana%20Ribeiro.pdf>
- [3.51] Curry, S., Mandelkow, H., Brick, P., Franks, N. (1998). Crystal structure of human serum albumin complexed with fatty acid reveals an asymmetric distribution of binding sites.

- Nature Structural Biology, 5(9), 827–835. [doi:10.1038/1869](https://doi.org/10.1038/1869)
- [3.55] Lang, J. D., Figueroa, M., Chumley, P., Aslan, M., Hurt, J., Tarpey, M. M., Freeman, B. A. (2004). Albumin and Hydroxyethyl Starch Modulate Oxidative Inflammatory Injury to Vascular Endothelium. *Anesthesiology*, 100(1), 51–58. [doi:10.1097/00000542-200401000-00012](https://doi.org/10.1097/00000542-200401000-00012).
- [3.75] G. Mabilieu, S. Bourdon, M.L. Joly-Guillou, R. Filmon, M.F. Basle, D. Chappard, Influence of fluoride, hydrogen peroxide and lactic acid on the corrosion resistance of commercially pure titanium, *Acta Biomater.*, 2 (2006), pp. 121-129. [DOI: 10.1016/j.actbio.2005.09.004](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2005.09.004)
- [3.76] T. Hanawa, Metal ion release from metal implants, *Mater. Sci. Eng., C*, 24 (2004), pp. 745-752. [DOI:10.1016/j.msec.2004.08.018](https://doi.org/10.1016/j.msec.2004.08.018)
- [3.77] P. Hallam, F. Haddad, J. Cobb, Pain in the well-fixed, aseptic titanium hip replacement – the role of corrosion, *J. Bone Joint Surg. Br.*, 86B (2004), pp. 27-30. [DOI:10.1302/0301-620X.87B5.16342](https://doi.org/10.1302/0301-620X.87B5.16342)
- [3.78] S.R. Thomas, D. Shukla, P.D. Latham, Corrosion of cemented titanium femoral stems, *J. Bone Joint Surg. Br.*, 86B (2004), pp. 974-978. <https://doi.org/10.1302/0301-620X.86B7.14812>
- [3.80] S.T. Test, S.J. Weiss, Quantitative and temporal characterization of the extracellular H₂O₂ pool generated by human neutrophils, *J. Biol. Chem.*, 259 (1984), pp. 399-405. [https://doi.org/10.1016/S0021-9258\(17\)43674-X](https://doi.org/10.1016/S0021-9258(17)43674-X)
- [3.81] J.M. Robinson, Reactive oxygen species in phagocytic leukocytes, *Histochem. Cell Biol.*, 130 (2008), pp. 281-297. [doi: 10.1007/s00418-008-0461-4](https://doi.org/10.1007/s00418-008-0461-4)
- [3.82] G. Mabilieu, S. Bourdon, M.L. Joly-Guillou, R. Filmon, M.F. Basle, D. Chappard, Influence of fluoride, hydrogen peroxide and lactic acid on the corrosion resistance of commercially pure titanium, *Acta Biomater.*, 2 (2006), pp. 121-129. [DOI: 10.1016/j.actbio.2005.09.004](https://doi.org/10.1016/j.actbio.2005.09.004)
- [3.83] J. Pan, D. Thierry, C. Leygraf, Hydrogen peroxide toward enhanced oxide growth on titanium in PBS solution: blue coloration and clinical relevance, *J. Biomed. Mater. Res.*, 30 (1996), pp. 393-402. [DOI: 10.1002/\(SICI\)1097-4636\(199603\)30:3<393::AID-JBM14>3.0.CO;2-L](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-4636(199603)30:3<393::AID-JBM14>3.0.CO;2-L)
- [3.84] J. Pan, D. Thierry, C. Leygraf, Electrochemical impedance spectroscopy study of the passive oxide film on titanium for implant application, *Electrochim. Acta*, 41 (1996), pp. 1143-1153. [https://doi.org/10.1016/0013-4686\(95\)00465-3](https://doi.org/10.1016/0013-4686(95)00465-3)
- [3.85] N.A. Al-Mobarak, A.M. Al-Mayouf, A.A. Al-Swayih, The effect of hydrogen peroxide on the electrochemical behavior of Ti and some of its alloys for dental applications, *Mater. Chem. Phys.*, 99 (2006), pp. 333-340. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2005.10.032>
- [3.86] C. Fonseca, M.A. Barbosa, Corrosion behaviour of titanium in biofluids containing H₂O₂ studied by electrochemical impedance spectroscopy, *Corros. Sci.*, 43 (2001), pp. 547-559. [DOI:10.1016/S0010-938X\(00\)00107-4](https://doi.org/10.1016/S0010-938X(00)00107-4)
- [3.87] S.A. Fadel-Allah, R.M. El-Sherief, W.A. Badawy, Electrochemical formation and characterization of porous titania TiO₂ films on Ti, *J. Appl. Electrochem.*, 38 (2008), pp. 1459-1466. [DOI: 10.1007/s10800-008-9590-7](https://doi.org/10.1007/s10800-008-9590-7)
- [3.99] Variola, F., Nanci, A., & Rosei, F. (2009). Assessment of the Titanium Dioxide Absorption Coefficient by Grazing-Angle Fourier Transform Infrared and Ellipsometric



- Measurements. Applied Spectroscopy, 63(10), 1187–1190. [doi: 10.1366/000370209789553129](https://doi.org/10.1366/000370209789553129)
- [3.109] Salman Ali, A. (2020). Application of Nanomaterials in Environmental Improvement. Nanotechnology and the Environment. [doi:10.5772/intechopen.91438](https://doi.org/10.5772/intechopen.91438)
- [3.110] Egerton, R. F. (2016). Physical Principles of Electron Microscopy. [doi:10.1007/978-3-319-39877-8](https://doi.org/10.1007/978-3-319-39877-8)
- [3.111] <https://ywc matsci.yale.edu/facilities/sem/sem-principle>
- [3.112] Hilal, A. A. (2016). Microstructure of Concrete. High Performance Concrete Technology and Applications. [doi:10.5772/64574](https://doi.org/10.5772/64574)
- [3.115] Phd. Thesis. Hughes, Thomas John, Plug Formation and Dissociation of Mixed Gas Hydrates and Methane Semi-Clathrate Hydrate Stability, University of Canterbury. Chemical and Process Engineering, 2008. <http://dx.doi.org/10.26021/3369>.
- [3.118] Kalaskar, D. M., Alshomer, F. (2016). Micro- and Nanotopographical Cues Guiding Biomaterial Host Response. In Situ Tissue Regeneration, 137–163. [doi:10.1016/b978-0-12-802225-2.00008-8](https://doi.org/10.1016/b978-0-12-802225-2.00008-8)
- [3.119] Wood A. Contact guidance on microfabricated substrata: the response of teleost fin mesenchyme cells to repeating topographical patterns. J Cell Sci 1988;90(4):667–81. [DOI: 10.1242/jcs.90.4.667](https://doi.org/10.1242/jcs.90.4.667)
- [3.120] Wójciak-Stothard B, Madeja Z, Korohoda W, Curtis A, Wilkinson C. Activation of macrophage-like cells by multiple grooved substrata. Topographical control of cell behaviour. Cell Biol Int 1995;19(6):485–90 [DOI: 10.1006/cbir.1995.1092](https://doi.org/10.1006/cbir.1995.1092)
- [3.125] Agrawal, G., Negi, Y. S., Pradhan, S., Dash, M., Samal, S. K. (2017). Wettability and contact angle of polymeric biomaterials. Characterization of Polymeric Biomaterials, 57–81. [doi:10.1016/b978-0-08-100737-2.00003-0](https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100737-2.00003-0)
- [3.126] Kalaskar, D. M., Alshomer, F. (2016). Micro- and Nanotopographical Cues Guiding Biomaterial Host Response. In Situ Tissue Regeneration, 137–163. [doi:10.1016/b978-0-12-802225-2.00008-8](https://doi.org/10.1016/b978-0-12-802225-2.00008-8)
- [3.127] Abrams GA, Goodman SL, Nealey PF, Franco M, Murphy CJ. Nanoscale topography of the basement membrane underlying the corneal epithelium of the rhesus macaque. Cell Tissue Res 2000;299(1):39–46. [DOI: 10.1007/s004419900074](https://doi.org/10.1007/s004419900074)
- [3.134] Lidia Benea, Metode avansate de investigare a materialelor, 2017, Editura Academica, pp 1-312. ISBN 978-606-606-003-5.

-- // --





CAPITOLUL IV

INFLUENȚA PARAMETRILOR ELECTROCHIMICI DE FORMARE A FILMELOR SUBȚIRI DE OXIZI ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ACESTORA

În acest capitol s-a urmărit influența parametrilor electrochimici impuși la oxidarea anodică a aliajului Ti6Al4V grad 5 pentru obținerea unor filme de oxid de titan (TiO_2) cu proprietăți îmbunătățite și caracterizarea comparativă a proprietăților de rugozitate și microduritate.

4.1. Variația densității de curent de anodizare la potențial impus constant

În urma testelor experimentale potențialul cel mai eficient pentru obținerea filmelor de oxid de titan (TiO_2) pe aliajul Ti6Al4V grad 5 a fost de 200 V.

S-a observat o scădere a densității de curent în perioada de secvențiere pentru toți timpii utilizați la oxidarea electrochimică a aliajului Ti6Al4V-grad 5

4.2. Analiza comparativă a rugozității suprafeței aliajului Ti6Al4V-grad 5 și a filmelor de oxid de titan formate electrochimic

Implanturile de titan sunt în prezent tratamentul standard în implantologia dentară. Acestea sunt împărțite aproximativ în trei tipuri diferite în funcție de rugozitatea suprafeței (S_a): prelucrată/minima rugoasă ($\pm 0,5 \mu\text{m}$), moderat rugoasă ($1,0\text{--}2,0 \mu\text{m}$) și rugoasă ($> 2,0 \mu\text{m}$). În general, suprafețele mai aspre ale implantului au un contact mai mare între os și implant [4.1].

Este foarte bine cunoscut faptul că rugozitatea este un factor important care determină osteointegrarea implantului dentar. În plus, suprafețele rugoase măresc contactul osului cu implantul. În ultimii ani au fost efectuate diverse studii cu scopul de a găsi o rugozitate a suprafeței care maximizează răspunsul celulelor osoase în timpul vindecării țesutului din jurul implantului dentar. Rezultatele arată o relație între rugozitatea suprafeței și comportamentul celulei [4.2, 4.3].

4.2.1. Rugozitatea suprafeței aliajului Ti6Al4V-grad 5 netratat

În figura 4.1 este prezentată valoarea medie a rugozității 2D a aliajului Ti6Al4V-grad 5 netratat, valori rezultate în urma a cinci măsurători pe fiecare probă.

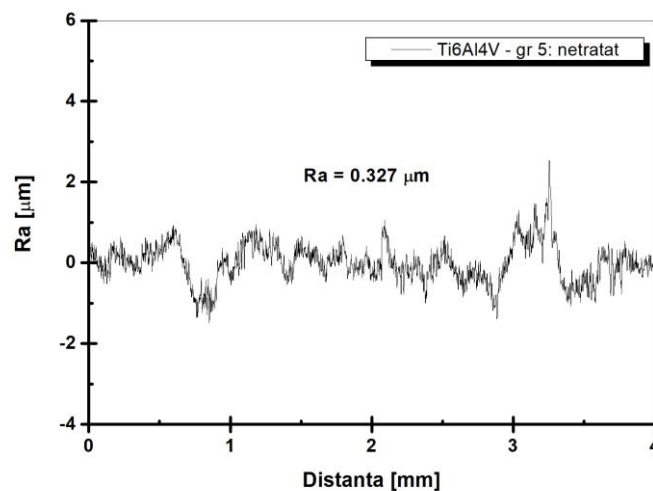


Figura 4.1. Rugozitatea suprafețelor probelor de Ti6Al4V-grad 5 netratat

În urma măsurătorilor, (5 măsurători pe fiecare probă) media rugozității suprafeței probelor de Ti6Al4V-grad 5 netratat a fost de 0,327μm.

4.2.2. Rugozitatea suprafeței filmelor de TiO₂ formate electrochimic pe aliajul Ti6Al4V-grad 5.

A fost analizată rugozitatea 2D a aliajului Ti6Al4V-grad 5 oxidat electrochimic la tensiunea de 200V, timp de 1 minut, 2 minute, 3 minute și s-a observat o creștere a rugozității odată cu creșterea timpului impus procesului de oxidare anodică comparativ cu aliajul de titan netratat.

Această creștere a valorilor de rugozitate odată cu creșterea timpului impus procesului de oxidare anodică a fost raportat și în literatura de specialitate și de alți autori care au studiat influența parametrilor de oxidare asupra topografiei straturilor obținute [4.10].

4.2.3. Comparații

A fost analizată valoarea medie comparativă a rugozităților 2D a aliajului Ti6Al4V-grad 5 netratat și oxidat anodic la tensiunea de 200V, timp de 1 minut, 2 minute și 3 minute și s-a observat că suprafața

Creșterea valorilor de rugozitate corelată cu rezultatele de la hidrofobicitate (vezi capitolul 5) sunt explicate în literatura de specialitate de ecuația Wenzel (ecuația 4.1). De fapt,

această ecuație arată că rugozitatea crescută reduce valoarea unghiului de contact, înseamnând că suprafața este mai hidrofilă.

$$\cos \theta_w = r \cos \theta_y \quad (4.1)$$

Unde:

θ_w este valoarea unghiului de contact măsurată,

r , este rugozitatea medie,

θ_y , este valoarea unghiului de contact Young pentru o suprafață netedă ideală [4.11-4.14].

Creșterea valorilor de rugozitate odată cu creșterea timpului impus procesului de oxidare anodică duce la o scădere a valorilor unghiului de contact. Rezultate similare sunt observate și în această lucrare.

4.3. Analiza comparativă a microdurității suprafeței aliajului Ti6Al4V-grad 5 netratat și a filmelor de oxid de titan formate electrochimic

Proprietățile mecanice de suprafață ale implanturilor sunt foarte importante în determinarea răspunsurilor celulare, iar comportamentul implantului este dependent de aceste proprietăți. De exemplu, topografia suprafeței și proprietățile mecanice ale suprafeței unui implant poate fi esențială pentru succesul acestuia în corpul uman, deoarece a fost demonstrat că de acești factori depinde aderența și răspândirea celulelor [4.15].

O tehnică simplă, cum este microduritatea poate oferi o posibilă modalitate de a măsura duritatea reală a stratului de suprafață, care este greu de măsurat prin tehnici tradiționale, cum ar fi încercările de tracțiune sau de încovoiere.

4.3.1. Microduritatea suprafeței aliajului Ti6Al4V-grad 5 netratat

În urma măsurătorilor de microduritate (3 măsurători pe fiecare probă, pe 5 probe diferite) care au fost efectuate cu aparatul și metoda descrisă la cap III, microduritatea suprafeței probei de Ti6Al4V-grad 5 netratată a fost de 347,9 kgf/mm².

4.3.2. Microduritatea suprafeței filmelor de TiO₂ formate electrochimic pe aliajul Ti6Al4V-grad 5 oxidat

Pentru îmbunătățirea suprafeței aliajului Ti6Al4V-grad 5 acesta a fost supus unui proces de oxidare electrochimică la tensiunea de 200V, timp de 1 minut, 2 minute și 3 minute.

Din rezultatele obținute se poate observa că valoarea microdurității crește odată cu creșterea timpului de oxidare.



4.3.3. Comparații

Pentru o mai bună evidențiere a rezultatelor de microduritate a aliajului Ti6Al4V-grad 5 netratat comparativ cu aliajul Ti6Al4V-grad 5 oxidat electrochimic la 200 V, 1 minut, 2 minute și 3 minute s-a efectuat o analiză comparativă. În urma acesteia se observă o creștere a microdurității odată cu creșterea timpului impus procesului de oxidare anodică comparativ cu aliajul de titan netratat.

Această creștere a valorilor microdurității odată cu creșterea timpului impus procesului de oxidare anodică a fost raportat în literatura de specialitate și de alți autori care au studiat influența parametrilor de oxidare asupra topografiei straturilor obținute [4.16].

4.4. Concluzii parțiale

Din analiza rugozității straturilor obținute comparativ cu aliajul netratat se observă o creștere a rugozității straturilor odată cu creșterea timpului impus procesului de oxidare anodică.

Din analiza microdurității straturilor se observă de asemenea o creștere a valorilor microdurității odată cu timpul impus procesului de oxidare anodică comparativ cu aliajul netratat.

Bibliografie selectivă capitolul IV

- [4.1] Dank A, Aartman IHA, Wismeijer D, Tahmaseb A. Effect of dental implant surface roughness in patients with a history of periodontal disease: a systematic review and meta-analysis. *Int J Implant Dent*. 2019 Feb 13;5(1):12. <https://doi.org/10.1186/s40729-019-0156-8>.
- [4.2] Elias CN, Meirelles LA. Improving osseointegration of dental implants. *Expert Rev Med Devices*. 2010; 7:241–256. <https://doi.org/10.1586/erd.09.74>
- [4.3] Wennerberg, A., Albrektsson, T. (2009). Effects of titanium surface topography on bone integration: a systematic review. *Clinical Oral Implants Research*, 20, 172–184. <https://doi.org/10.1111/j.1600-0501.2009.01775.x>
- [4.10] Lee JH, Khang G, Lee JW, Lee HB. Interaction of different types of cells on polymer surfaces with wettability gradient. *J Colloid Interface Sci* 1998; 205: 323–330.
- [4.11]. Paterlini, T. T., Nogueira, L. F. B., Tovani, C. B., Cruz, M. A. E., Derradi, R., & Ramos, A. P. (2017). The role played by modified bioinspired surfaces in interfacial properties of biomaterials. *Biophysical Reviews*, 9(5), 683–698. <https://doi.org/10.1007/s12551-017-0306-2>.
- [4.12] Wenzel, R. N. (1936). Resistance of solid surfaces to wetting by water. *Industrial & Engineering Chemistry*, 28(8), 988–994. <https://doi.org/10.1021/ie50320a024>.
- [4.13] Wolansky, G., Marmur, A. (1999). Apparent contact angles on rough surfaces: the



Wenzel equation revisited. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 156(1-3), 381–388. [https://doi.org/10.1016/s0927-7757\(99\)00098-9](https://doi.org/10.1016/s0927-7757(99)00098-9).

[4.14] Simionescu N. Teza de doctorat. Obținerea și caracterizarea în sistem tribocoroziv a straturilor nanostructurate în matrice de cobalt cu fază dispersă de particule bioceramice de CeO₂. Universitatea Dunărea de Jos, 2020, Galați, România.

[4.15] Alves, N. M., Saiz-Arroyo, C., Rodriguez-Perez, M. A., Reis, R. L., & Mano, J. F. (2007). Microhardness of starch based biomaterials in simulated physiological conditions. *Acta Biomaterialia*, 3(1), 69–76. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2006.07.004>.

[4.16] Li Bae, Li Jun, Liang Chunyong, Li Haipeng, Guo Litong, Liu Shimin, Wang Hongshui, Surface Roughness and Hydrophilicity of Titanium after Anodic Oxidation, *Rare Metal Materials and Engineering*, 2016, 45(4): 0858-0862.

-- // --





CAPITOLUL V

CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ, STRUCTURALĂ, ȘI A HIDROFOBICITĂȚII

Acest capitol prezintă analiza straturilor obținute prin oxidare anodică a aliajului Ti6Al4V – grad 5 la diferiți parametri din punct de vedere structural, morfologic și al hidrofobicității. De asemenea, s-a urmărit și efectul timpului asupra proprietăților de umectare a straturilor poroase de TiO₂ obținute.

5.1. Analiza morfologică a suprafețelor aliajului de titan netratat și a filmelor de oxizi obținute electrochimic prin microscopie optică.

Caracterizarea morfologică a suprafețelor probelor de Ti6Al4V-grad 5 s-a realizat cu ajutorul microscopului optic (OPTIKA XDS 3 MET din cadrul Centrului de Competențe, Interfețe, Tribocoroziune și Sisteme Electrochimice utilizând programul de pilotare Vision Pro Plus 5.0.) atât înainte cât și după procesul de oxidare anodică. Probele de Ti6Al4V au fost oxidate anodic în regim static la potențialul de 200V variind timpul de la 1 min la 3 min. Au fost încercate mai multe potențiale de la 100-300 V însă calitatea straturilor a fost cea mai bună la parametrii prezentați.

Cu ajutorul microscopiei optice s-a urmărit influența timpului asupra calității straturilor obținute.

În urma rezultatelor s-a observat că odată cu creșterea timpului impus procesului de oxidare anodică stratul de oxid de titan este mult mai compact și mai uniform distribuit pe suprafața probelor.

5.2. Analiza morfologică și compozițională a suprafețelor aliajului de titan netratat și a filmelor de oxizi formate electrochimic prin microscopie electronică (SEM-EDX)

5.2.1 Aliaj Ti6Al4V-grad 5 netratat

Analiza morfologică și compozițională (SEM-EDX) s-a realizat cu ajutorul echipamentului descris în cap III al prezentei lucrări.

Analiza EDX a aliajului de implant Ti6Al4V netratat indică prezența principalelor elemente din aliajul studiat, respectiv: Ti, Al și V. Oxigenul este și el prezent, într-un procent



foarte mic deoarece pe suprafața aliajului netratat se formează nativ un strat subțire de oxid de titan.

Din morfologia suprafeței aliajului Ti6Al4V-grad 5 netratat se observă că suprafața este relativ netedă și nu prezintă defecte de suprafață.

5.2.2. Fime de oxid de titan formate electrochimic pe suprafața aliajului Ti6Al4V

Din analiza morfologiilor de suprafață a aliajului Ti6Al4V-grad 5 oxidat electrochimic la 200V timp de 1 minut, 2 minute și 3 minute, obținute la o magnitudine de 2000x, se observă că suprafața aliajului de titan grad 5 oxidat electrochimic la diferite intervale de timp prezintă un strat de TiO₂ compact, dens, pe alocuri aglomerări de oxid format însă fără întreruperi și defecte de suprafață confirmându-se astfel că voltajul și timpii impuși procesului de oxidare anodică au fost optimi.

Pentru a pune în evidență creșterea nanoporilor pe suprafața aliajului de titan, au fost analizate morfologiile de suprafață a aliajului Ti6Al4V-grad 5 oxidat electrochimic la 200V timp de 1 minut, 2 minute și 3 minute obținute la o magnitudine de **20.000 x**. S-a observat că odată cu creșterea duratei procesului de oxidare anodică suprafața devine mai densă, iar dimensiunea nanoporilor tinde să scadă.

Pentru a susține această afirmație, au fost analizate morfologiile de suprafață ale probelor de Ti6Al4V-grad 5 oxidat electrochimic la 200 V 1 min, 2 min, și 3 min la magnitudinea de **50.000x**, cu măsurarea diametrului porilor direct la SEM

Pentru a pune în evidență creșterea stratului de TiO₂ analiza morfologică a aliajului Ti6Al4V-grad 5 oxidat electrochimic a fost completată de analiza compozițională.

De menționat este faptul că pentru o mai bună conductivitate electrică a probelor, acestea au fost aurite cu un strat subțire de aur de 5 nm iar pe spectrul EDX la 2.10 keV este prezent picul de aur. Deși el a fost identificat și pe spectru se poate observa, din analiza compozițională el a fost scos tocmai pentru a nu influența procentul masic al elementelor identificate. Analizele EDX au fost făcute pe morfologiile obținute la magnitudinea de 50.000x.

În urma analizei EDX se observă prezența principalelor elemente din biomaterialul studiat, respectiv: Ti, Al și V. Totodată, se observă că la timpul de 1 minut are loc o creștere a procentului de oxigen comparativ cu aliajul Ti6Al4V-grad 5 netratat ceea ce confirmă **creșterea stratului de TiO₂** pe suprafața probei. Creșterea duratei procesului de oxidare anodică la timpul de 3 minute, determină cel mai mare procent de oxigen prezent pe suprafața probei, și cel mai gros strat de **TiO₂**. Așadar, putem afirma că odată cu creșterea duratei procesului de oxidare anodică are loc o creștere a conținutului procentual masic al elementului oxigen confirmându-se astfel eficacitatea procesului de oxidare anodică.

Un alt pas după analiza spectrală elementară a fost efectuarea distribuției elementelor (harta elementelor Ti, Al, V, O) identificate pe micrografiile SEM obținute la magnitudinea 50.000x.

Din analiza figurilor, cea mai densă distribuție a elementului oxigen se observă pe suprafața aliajului Ti6Al4V - grad 5 oxidat electrochimic la 200V timp de 3 minute, comparativ cu aliajul Ti6Al4V-grad 5 oxidat electrochimic la 200V timpii de 1 minut și 2



minute.

5.2.3. Comparații

Din analiza rezultatelor obținute se observă că morfologia suprafeței aliajului Ti6Al4V-grad 5 oxidat electrochimic la 200V, timpi cuprinși între 1 și 3 minute se schimbă comparativ cu suprafața aliajului Ti6Al4V-grad 5 netratat. Dacă înainte de procesul de oxidare anodică suprafața aliajului Ti6Al4V-grad 5 netratat prezintă un strat de oxid nativ subțire care se formează pe suprafața aliajului netratat instantaneu în aer, la probele oxidate electrochimic la 200V se observă creșterea nanoporilor pe suprafața aliajului Ti6Al4V – grad 5 oxidat electrochimic. Totodată, se observă o scădere în dimensiune a nanoporilor odată cu creșterea timpului impus procesului de oxidare electrochimică. Din analiza comparativă a spectrelor EDX se observă eficacitatea procesului de oxidare electrochimică prin creșterea procentelor masice a elementului oxigen.

5.3. Caracterizarea structurală prin difracția de raze X (XRD)

Difracția cu raze X (XRD) este o tehnică utilizată pe scară largă pentru a evalua cristalinitatea și structura probelor solide. Pe scurt, fenomenul de difracție a razelor X din cristal rezultă dintr-un proces de împrăștiere în care razele X sunt împrăștiate de electronii atomilor prezenți în probă fără a modifica lungimea de undă. Deoarece razele X au lungimi de undă (între 0,2 și 10 nm) comparabile cu distanța interatomică a unui solid cristalin, fasciculul de raze X incident difractează în direcții specifice prezise de legea lui Bragg. Modelul de difracție rezultat, dat de pozițiile și intensitățile efectelor de difracție, este o proprietate fizică fundamentală a materialului, oferind nu numai identificarea, ci și elucidarea completă a structurii acestuia [5.2].

5.3.1. Caracterizarea structurală a suprafeței aliajului Ti6Al4V-grad 5 netratat

Din analiza spectrului XRD înainte de procesul de oxidare electrochimică au fost identificate următoarele faze cristaline cu ajutorul software-ului Match! 3, (1) titan (Ti) cu planele cristalografice ((100), (002), (101), (012), (110), (013) și (200)) corespunzătoare unghiurilor 2θ (42,33°, 44,68°, 47,17°, 62,61°, 74,90°, 84,49° și 89,20°). Această fază detectată este înregistrată în baza de date a programului folosit, respectiv Crystallography Open Database (COD) 96-901-6191, și aparține sistemului de cristalizare hexagonal, grupul spațial P63/mmc. De asemenea a fost identificat (2) aluminiul (Al) cu planele cristalografice ((200) și (202)), corespunzătoare unghiurilor 2θ (49,00° și 76,86°) identificat cu baza de date a programului COD 96-431-3211, ca aparținând sistemului de cristalizare cubic, grupul spațial Fm $\bar{3}$ m.

O altă fază identificată este (3) vanadiul (V) cu planul cristalografic (200), corespunzătoare unghiurilor 2θ (74,12°) înregistrat în baza de date a programului



Crystallography Open Database (COD) 96-410-5684 ca aparținând sistemului de cristalizare cubic, grupul spațial I m -3 m. Ultima fază identificată este (4) dioxidul de titan (TiO_2) brookite cu planele cristalografice ((111), (002), (211), (131), (231), (023) și (200)) corespunzătoare unghiurilor 2θ ($40,24^\circ$, $41,03^\circ$, $55,93^\circ$, $67,44^\circ$, $81,30^\circ$, $78,82^\circ$ și $45,87^\circ$) care aparține sistemului de cristalizare ortorombic, grupul spațial (P b c n) înregistrat în baza de date cu COD 96-153-0027.

5.3.2. Caracterizarea structurală a filmelor de TiO_2 formate electrochimic pe suprafața aliajului Ti6Al4V-grad 5

Din analiza spectrelor XRD se observă păstrarea unghiurilor de difracție și a fazelor identificate pentru Ti, Al, V și TiO_2 , ca în cazul aliajului de titan netratat. Adicional acestor faze identificate la analiza structurală a aliajului de titan netratat s-a remarcat că la probele oxidate anodic la 200V a apărut faza cristalină de TiO_2 anatase identificată cu baza de date COD 96-900-8215 care aparține sistemului de cristalizare tetragonal, grupul spațial I 41/a m d (141) cu planele cristalografice ((011), (110), (101), (020), (220), (002), (130), (112),)132)) corespunzătoare unghiurilor 2θ ($24,73^\circ$, $29,60^\circ$, $34,86^\circ$, $49,41^\circ$, $58,73^\circ$, $64,24^\circ$, $65,55^\circ$, $69,48^\circ$, $83,76^\circ$). De asemenea, se observă că pe probele de Ti6Al4V-grad 5 analizate, dioxidul de titan (TiO_2 anatase) a apărut cu picuri de difracție semnificative pe diagrama XRD. Aceasta dovedește că suprafața aliajului de titan se oxidează și formează predominant o peliculă pasivă de TiO_2 .

5.3.3. Comparații

Din diagramele XRD se observă că TiO_2 anatase electrocristalizează preferențial conform planelor ((011), (110) (020) și (002)), care au cea mai mare intensitate. Picul corespunzător planului de cristalizare (110) al TiO_2 anatase crește ușor în intensitate odată cu creșterea timpului impus procesului de oxidare anodică. Se observă de asemenea că la timpul de 3 min apare picul de TiO_2 anatase cu planul de cristalizare (011), pic care nu apare la timpii inferiori sau la aliajul netratat, fapt care demonstrează că odată cu creșterea timpului impus procesului de oxidare anodică se formează mai mult oxid de titan (TiO_2) pe suprafața probelor.

Din analiza comparativă a picurilor de interes se observă că picul corespunzător dioxidului de titan cristalizat după planul (131) crește în intensitate odată cu creșterea timpului impus procesului de oxidare anodică, iar cel mai mic pic corespunde aliajului de titan netratat.

Pentru fiecare sistem studiat, în funcție de timpul impus procesului de oxidare dimensiunea medie a cristalitelor de TiO_2 a fost calculată folosind formula Debye–Sherrer. În urma calculului, putem spune că pentru aliajul de Ti6Al4V grad 5 netratat dimensiunea cristalitelor corespunzătoare planului de cristalizare (131) are dimensiunea medie de 182,25 nm. În cazul probelor oxidate se observă că odată cu creșterea timpului impus procesului de oxidare electrochimică are loc creșterea dimensiunii cristalitelor de TiO_2 .

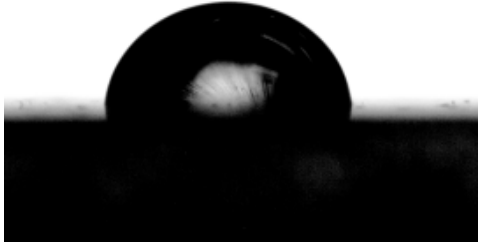
5.4. Hidrofobicitatea suprafeței aliajului de titan netratat comparativ cu filmele de oxid

Performanța unui biomaterial in situ este în general evaluată prin „biocompatibilitatea” sa, care se referă la succesul cuantificat dintre interacțiunea biomaterialului și celulele biologice. Suprafața biomaterialului este prima componentă a implantului care vine în contact cu celulele sau fluidele biologice. Astfel, biocompatibilitatea va fi influențată în primul rând de suprafață, de caracteristicile biomaterialului, în special umectabilitatea, chimia de suprafață a atomilor expuși, energia de suprafață și topografia suprafeței [5.16]. Pentru determinarea umectabilității probelor de Ti6Al4V înainte și după procesul de oxidare anodică s-a folosit un echipament OCA 15 EC, Dataphysics, Germania, conectat la un PC, pilotat cu ajutorul unui software numit SCA20, în a cărei seringă de testare a fost introdusă apă distilată, volumul de soluție dozat pentru fiecare măsurătoare a fost de 10 μ L.

5.4.1. Analiza hidrofobității suprafeței aliajului Ti6Al4V-grad 5 netratat

Valoarea medie și imaginea picăturii obținute în urma măsurătorilor de hidrofobitate cu soluție biologică Hank, pe aliajul Ti6Al4V-grad 5 netratat sunt redată sub formă de tabel (tabelul 5.1.).

Tabelul 5.1. Valoarea medie a măsurătorii unghiului de contact pe aliaju de titan netratat

Proba studiată	Unghiul de contact [grade]	Imagini ale picăturii pe suprafața probei
Ti6Al4V – grad 5 netratat	85,13	

5.4.2. Analiza hidrofobității suprafeței filmelor de TiO₂ formate electrochimic pe aliajul Ti6Al4V-grad 5

Din analiza valorilor medii și a imaginilor picăturii obținute în urma măsurătorilor de hidrofobitate pe probele testate după procesul de oxidare electrochimică, se observă o scădere a valorilor unghiului de contact odată cu creșterea duratei procesului de oxidare electrochimică.

5.4.3. Comparații

Din analiza valorilor unghiului de contact înainte și după procesul de oxidare electrochimică se observă o scădere a valorilor unghiului de contact odată cu creșterea timpului impus procesului de oxidare electrochimică, comportament ce indică faptul că după procesul de oxidare anodică suprafețele devin mai hidrofile.

5.5. Comparație rugozitate – unghi de contact

Din analiza valorilor medii ale rugozității și ale unghiului de contact a aliajului Ti6Al4V-grad 5 netratat și oxidat electrochimic la tensiunea de 200V, timp de 1 minut, 2 minute și 3 minute, se observă că odată cu creșterea rugozității suprafeței materialului, valoarea medie a unghiului de contact scade.

Acest aspect de îmbunătățire a suprafeței biomaterialelor pe bază de titan este realizat prin cercetarea experimentală efectuată în decursul acestei teze de doctorat.

Umectarea poate fi evaluată prin unghiul de contact. Umectarea este recunoscută a fi bună atunci când unghiul de contact este mai mic de 90° . Pe de altă parte, umectarea devine neconformă atunci când unghiul de contact este mai mare de 90° .

5.6. Concluzii parțiale

Din prezentul capitol denumit Caracterizarea morfologică, structurală, topografică și a hidrofobicității a aliajului de titan netratat și oxidat la diferiți parametri putem trage următoarele concluzii:

Din analiza morfologică a probelor cu ajutorul microscopiei optice se observă că odată cu creșterea timpului impus procesului de oxidare anodică stratul de oxid devine mult mai compact și mai dens comparativ cu timpii inferiori impuși procesului de creștere controlată a stratului de oxid și cu aliajul netratat.

Din analiza SEM se observă o schimbare a morfologiilor de suprafață odată cu creșterea duratei procesului de oxidare electrochimică. Totodată, din morfologiile prezentate la magnitudinea de 50.000x se observă o scădere a dimensiunii nanoporilor formați pe suprafața aliajului de Ti6Al4V-grad 5.

Din analiza EDX a aliajului de Ti6Al4V-grad 5 netratat cât și oxidat electrochimic se observă o creștere a procentului masic de oxigen odată cu creșterea duratei procesului de oxidare electrochimică.

Din analiza unghiului de contact se observă că odată cu creșterea timpului impus procesului de oxidare anodică suprafețele devin mai hidrofile indicând o osteointegrare mai bună a aliajului tratat ce se dorește a fi utilizat în posibile aplicații biomedicale.

Din analiza structurală (XRD) s-a observat că odată cu creșterea timpului impus procesului de oxidare anodică scade picul corespunzător elementul Ti.

Se observă o creștere în intensitate a picurilor de TiO_2 odată cu creșterea timpului impus procesului de oxidare anodică, comportament ce confirmă creșterea stratului de TiO_2 prin procesul de oxidare anodică pe suprafața aliajului de titan studiat. De asemenea dimensiunea cristalitelor de TiO_2 calculate pentru cel mai intensiv pic ne arată că odată cu creșterea

timpului impus procesului de oxidare electrochimică dimensiunea cristalitelor de TiO_2 crește.

Din analiza comparativă a rugozității și a unghiului de contact se observă că odată cu creșterea rugozității suprafeței aliajului Ti6Al4V, valoarea unghiului de contact scade, ceea ce indică faptul că suprafața materialului este hidrofilă.

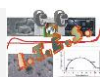
Bibliografie selectivă capitolul V

[5.2] Egli, M. (2016). Diffraction Techniques in Structural Biology. Current Protocols in Nucleic Acid Chemistry, 7.13.1–7.13.41. doi:10.1002/cpnc.4

[5.3] Diamanti, M. V., Pedferri, M. P. (2007). Effect of anodic oxidation parameters on the titanium oxides formation. Corrosion Science, 49(2), 939–948. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2006.04.002>.

[5.16] Raffaini G, Ganazzoli F. Understanding the performance of biomaterials through molecular modeling: crossing the bridge between their intrinsic properties and the surface adsorption of proteins. Macromol Biosci 2007; 7:552–66.

-- // --





CAPITOLUL VI

CARACTERIZAREA ELECTROCHIMICĂ A ALIAJULUI DE TITAN ȘI A FILMELOR DE OXIZI ÎN FLUIDE BIOLOGICE

6.1. Evoluția în timp a potențialului liber (OCP) în soluția biologică Hank a aliajului netratat și a filmului de oxid format electrochimic

Evoluția potențialului liber (OCP) pentru aliajul Ti6Al4V netratat și a peliculei de oxid de titan formată electrochimic pe acesta, imersat în soluția Hank timp de 75,5 de ore a fost măsurată la diferite intervale de timp. Acest lucru a fost făcut în special pentru a monitoriza timpul necesar pentru a ajunge la starea staționară a suprafețelor testate din moment ce acestea se doresc a fi utilizate ca implanturi.

Pentru a simula condițiile din corpul uman testele de coroziune au fost efectuate în soluția fiziologică Hank.

În urma analizei rezultatelor obținute se poate observa că în cazul ambelor suprafețe studiate valorile potențialului liber se deplasează spre valori mai nobile (mai pozitive) odată cu creșterea perioadei de imersie cu specificația că încă de la imersie potențialul liber a suprafețelor oxidate înregistrează valori mai pozitive (mai nobile). O deplasare a potențialului liber spre valori mai pozitive indică formarea unui film pasiv, în timp ce o scădere indică rupturi ale filmului, dizolvarea filmului sau absența formării filmului.

6.2. Evoluția în timp a rezistenței de polarizare (R_p) în soluția biologică Hank a aliajului netratat și a filmului de oxid format electrochimic

După imersarea probelor de aliaj Ti6Al4V gr5 netratat și oxidat electrochimic, pentru a forma pelicula protectoare de oxid de titan (TiO_2), s-a înregistrat potențialul liber (OCP) în mai multe secvențe, timp de 75,5 de ore. Între secvențele de măsurare a potențialului liber s-au făcut 7 înregistrări a câte 100 de puncte a rezistenței de polarizare, calculate din tot atâtea curbe de polarizare liniară prin utilizarea ecuației Stern Geary și a pantelor Tafel.

Pentru o mai bună evidențiere a rezultatelor obținute, au fost calculate valorile medii ale tuturor valorilor rezistențelor de polarizare înregistrate la diferite perioade de imersie pentru aliajul Ti6Al4V gr.5 netratat comparativ cu aliajul Ti6Al4V gr.5 oxidat electrochimic. Pe baza rezultatelor se poate afirma că în cazul aliajului Ti6Al4V gr.5 oxidat electrochimic imersat în soluția biologică Hank valorile rezistenței de polarizare sunt superioare, comparativ cu aliajul Ti6Al4V gr.5 netratat la toți timpii studiați. De asemenea, în cazul aliajului

Ti6Al4V gr.5 oxidat electrochimic se observă o creștere a valorilor rezistenței de polarizare odată cu creșterea timpului de imersie. Acest comportament demonstrează eficacitatea procesului de oxidare electrochimică a aliajului de titan pentru îmbunătățirea rezistenței implantului la acțiunea agresivă a fluidelor biologice din corpul uman.

6.3. Evoluția în timp a vitezei de coroziune (V_{cor}) în soluția biologică Hank a aliajului netratat și a filmului de oxid format electrochimic

Rezistența de polarizare este singura metodă de monitorizare a coroziunii care face posibilă măsurarea vitezele de coroziune (exprimate ca pierderi de grosime în timp) direct, în timp real. Curentul de coroziune determinat prin aceasta metodă reprezintă curentul care apare la interfața metal / mediu coroziv atunci când metalul este imersat în soluție.

În urma analizei rezultatelor se poate afirma că valorile vitezei de coroziune (V_{cor}) pentru aliajul Ti6Al4V gr.5 netratat imersat în soluția biologică Hank sunt mai mari decât valorile vitezei de coroziune înregistrate pentru aliajul Ti6Al4V oxidat controlat și având filmul de oxid de titan (TiO_2) pe suprafața sa, pentru toate perioadele de măsurare din timpul imersării.

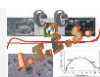
Din analiza evoluției valorilor medii a vitezei de coroziune a celor două suprafețe imersate în soluția biologică Hank, pe toată perioada, la diferiți timpi de la imersie, se observă că în cazul aliajului Ti6Al4V gr.5 oxidat electrochimic imersat în soluția biologică Hank valorile vitezei de coroziune sunt mai mici comparativ cu aliajul Ti6Al4V gr.5 netratat la toți timpii studiați (rezistență de polarizare mare înseamnă viteză de coroziune mică, comportament ce se dorește pentru toate tipurile de biomateriale care urmează a fi inserate în corpul uman). De asemenea, în cazul aliajului Ti6Al4V gr.5 oxidat electrochimic se observă o scădere a valorilor vitezei de coroziune odată cu creșterea timpului de imersie.

6.4. Concluzii parțiale

Pentru investigarea comportamentului electrochimic a aliajului de titan Ti6Al4V Gr.5 netratat și a peliculei de oxid de titan formată electrochimic pe acesta în soluția biologică Hank s-au utilizat metode precum evoluția potențialului liber pe o perioadă de 75,5 de ore de la imersie, evoluția în timp a rezistenței de polarizare (R_p) și a vitezei de coroziune (V_{cor}).

Din evoluția potențialului liber se observă că în cazul aliajului Ti6Al4V Gr.5 netratat aceasta are o valoare a potențialului la imersie mai negativă comparativ cu a aliajului oxidat electrochimic. Totodată, în cazul aliajului Ti6Al4V Gr.5 oxidat electrochimic se observă o deplasare continuă a potențialului liber spre valori mai pozitive, dar nu atinge starea de echilibru nici la sfârșitul perioadei de imersie, comportament care ne indică eficacitatea procesului de oxidare electrochimică a aliajului de titan pentru îmbunătățirea rezistenței implantului la acțiunea agresivă a fluidelor biologice din corpul uman.

Din analiza evoluției rezistenței de polarizare se observă că în cazul aliajului Ti6Al4V Gr.5 oxidat electrochimic imersat în soluția biologică Hank valorile rezistenței de polarizare sunt superioare, comparativ cu aliajul Ti6Al4V Gr.5 netratat la toți timpii studiați. De



asemenea, în cazul aliajului Ti6Al4V Gr.5 oxidat electrochimic se observă o creștere a valorilor rezistenței de polarizare odată cu creșterea timpului de imersie.

Din evoluția vitezei de coroziune în cazul aliajului Ti6Al4V Gr.5 oxidat electrochimic imersat în soluția biologică Hank valorile vitezei de coroziune sunt mici comparativ cu aliajul Ti6Al4V Gr.5 netratat la toți timpii studiați, în timp ce pentru aliajul Ti6Al4V Gr.5 netratat se observă că valorile vitezei de coroziune prezintă o ușoară creștere după 38 de ore de la imersie comparativ cu valoarea obținută după 360 minute și o ușoară scădere la sfârșitul perioadei de imersie.

În urma acestor rezultate putem afirma că modificarea electrochimică a aliajului de titan (Ti6Al4V gr.5) prin metoda de oxidare anodică confirmă posibilitatea îmbunătățirii proprietăților anticorozive a acestuia pentru testarea implantului în soluția biologică Hank.

Bibliografie selectivă capitolul VI

- [6.1] Jáquez-Muñoz, J.M., Gaona-Tiburcio, C., Chacón-Nava, J., Cabral-Miramontes, J., Nieves-Mendoza, D., Maldonado-Bandala, E., Delgado, A.D., Flores-De los Rios, J.P., Bocchetta, P., Almeraya-Calderón, F. (2022), Electrochemical Corrosion of Titanium and Titanium Alloys Anodized in H₂SO₄ and H₃PO₄ Solutions. *Coatings*, 12, 325. <https://doi.org/10.3390/coatings12030325>
- [6.2] Prando, D., Brenna, A., Pedferri, M., & Ormellese, M. (2017). Enhancement of pure titanium localized corrosion resistance by anodic oxidation. *Materials and Corrosion*, 69(4), 503–509. [doi:10.1002/maco.201709815](https://doi.org/10.1002/maco.201709815)
- [6.3] Benea, L., & Celis, J. P. (2018). Reactivity of porous titanium oxide film and chitosan layer electrochemically formed on Ti-6Al-4V alloy in biological solution. *Surface and Coatings Technology*, 354, 145–152. [doi:10.1016/j.surfcoat.2018.09.01](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2018.09.01)
- [6.4] Benea, L., Danaila, E., Ponthiaux, P. (2015). Effect of titania anodic formation and hydroxyapatite electrodeposition on electrochemical behaviour of Ti-6Al-4V alloy under fretting conditions for biomedical applications. *Corrosion Science*, 91, 262–271. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.026>.
- [6.5] Benea, L., Simionescu-Bogatu, N., Axente, E.R. (2022) Electrochemically obtained Al₂O₃ nanoporous layers with increased anticorrosive properties of aluminum alloy, *Journal of Materials Research and Technology*, 17, 2636-2647. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.02.038>.
- [6.6] L. Benea, E. Mardare-Danaila, M. Mardare, J.-P. Celis (2014). Preparation of titanium oxide and hydroxyapatite on Ti-6Al-4V alloy surface and electrochemical behavior in bio-simulated fluid solution, *Corros. Sci.* 80, 331–338. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.059>.
- [6.9] Mazzarolo, A.; Curioni, M.; Vicenzo, A.; Skeldon, P.; Thompson, G.E. Anodic growth of titanium oxide: Electrochemical behaviour and morphological evolution. *Electrochim. Acta* 2012, 75, 288–295. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.04.114>.
- [6.11] Bayrak, Ö., Ghahramanzadeh Asl, H., & Ak, A. (2020). Protein adsorption, cell



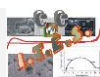
viability and corrosion properties of Ti6Al4V alloy treated by plasma oxidation and anodic oxidation. *International Journal of Minerals, Metallurgy and Materials*, 27(9), 1269–1280. <https://doi.org/10.1007/s12613-020-2020-5>.

[6.12] S. Uttiya, D. Contarino, S. Prandi, M.M. Carnasciali, G. Gemme, L. Mattera, R. Rolandi, M. Canepa, and O. Cavalleri, Anodic oxidation of titanium in sulphuric acid and phosphoric acid electrolytes, *J. Mater. Sci. Nanotechnol.*, 1 (2014), No. 1, p.S106. <https://doi.org/10.15744/2348-9812.1.S106>.

[6.14] N.V Torres, J.P. Calderon, H.M. Valencia, R.L. Cecenes, I.R. Cadena, E.S. Bustos, C. I.R. Valdés and J.G. Rodriguez Corrosion Resistance of a Plasma-Oxidized Ti6Al4V Alloy for Dental Applications. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2015.11.028>.

[6.15] Lario, J., Viera, M., Vicente, Á., Igual, A., & Amigó, V. (2019). Corrosion behaviour of Ti6Al4V ELI nanotubes for biomedical applications. *Journal of Materials Research and Technology*, 8(6), 5548–5556. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.023>.

-- // --



CAPITOLUL VII

CARACTERIZAREA ELECTROCHIMICĂ A ALIAJULUI DE TITAN ȘI A FILMELOR DE OXIZI ÎN FLUIDE BIOLOGICE ÎN CONDIȚII INFLAMATORII

Acest capitol cuprinde studiul comportării implantului Ti6Al4V-Gr5 netratat în soluția biologică Hank dopată cu diferite concentrații de albumină ca și proteină, cu diferite concentrații de hidrogen peroxid ca și compus inflamator și combinații de albumină și compus inflamator. Astfel, se poate observa influența acestor compuși asupra comportării aliajului Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank.

7.1. Influența dopării soluției biologice cu albumină asupra comportării aliajului Ti6Al4V-gr 5 netratat

7.1.1 Evoluția în timp a potențialului liber (OCP) în soluția biologică Hank cu adaos de diferite concentrații de albumină asupra aliajului netratat Ti6Al4V gr 5

Majoritatea metalelor și aliajelor atunci când interacționează cu fluidele din corpul uman, sunt supuse coroziunii, deoarece aceste lichide sunt foarte clorurate din cauza prezenței ionilor de clor și proteinelor. Metodele electrochimice precum OCP arată tendința termodinamică de oxidare electrochimică a unui material imersat într-un mediu coroziv. În general, după o anumită perioadă de la imersie, această valoare se stabilizează în jurul unei valori staționare, ajungând la starea de echilibru. Ca urmare a modificărilor care pot apărea la suprafața materialului investigat, valoarea potențialului poate varia din următoarele cauze: formarea stratului pasiv, dizolvarea, oxidarea etc. OCP este o metodă utilizată pentru a compara comportamentul tendinței de oxidare a diferitor materiale într-un mediu coroziv [7.1-7.7].

Proteinele sunt cunoscute pentru interacțiunea lor cu oxizi metalici, modificând astfel rezistența la coroziune a implanturilor. Albumina este cea mai abundentă proteină (4,2-5,3%) din plasma sanguină și fluidul țesutului extracelular. În general, albumina inhibă reacțiile catodice pe Ti prin adsorbția pe suprafața metalică și acoperirea locurilor de reacție și/sau blocarea transportului în masă al O₂ dizolvat.

S-au efectuat măsurători ale potențialului funcție de timp a aliajului Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank și soluția biologică Hank cu adaos de diferite concentrații de albumină. Astfel, în cazul aliajului de titan netratat imersat în soluția Hank



valoarea potențialului are o deplasare spre valori mai pozitive fapt care indică formarea unui strat de oxid de TiO_2 pe suprafața probei. În cazul suprafeței aliajului Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția Hank dopată cu cea mai mare concentrație de albumină se observă o tendință de deplasare a potențialului spre valori mai nobile. În același timp, se observă că odată cu scăderea concentrației de albumină valoarea potențialului are o tendință de deplasare spre valori mai negative comparativ cu aliajul imersat în soluția Hank, comportament care indică incapacitatea materialului de a forma un strat de oxid protectiv pe suprafața sa.

7.1.2 Evoluția rezistenței de polarizare (R_p) la diferite intervale de timp în soluția biologică Hank cu adaos de albumină asupra aliajului netratat Ti6Al4V gr 5

După imersarea aliajului Ti6Al4V Gr5 netratat s-a înregistrat potențialul liber (OCP) în mai multe secvențe. Între secvențele de măsurare a potențialului liber s-au făcut 7 înregistrări a câte 100 de puncte a rezistenței de polarizare, calculate din tot atâtea curbe de polarizare liniară prin utilizarea ecuației Stern Geary și a pantelor Tafel.

Din analiza valorilor evoluției rezistenței de polarizare a aliajului netratat imersat în soluția biologică Hank cu adaos de diferite concentrații albumină se poate observa că valorile rezistenței de polarizare a aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank sunt mai mari decât valorile rezistenței de polarizare înregistrate pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția Hank cu adaos de diferite concentrații de albumină.

Pentru o mai bună evidențiere a rezultatelor obținute, au fost calculate valorile medii comparative ale tuturor valorilor rezistențelor de polarizare înregistrate la diferite perioade de imersie pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank și soluția biologică Hank dopată cu cele 3 concentrații de albumină studiate. Pe baza rezultatelor, se poate afirma că în cazul aliajului Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank valorile rezistenței de polarizare sunt mai mari comparativ cu aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluțiile cu adaos de albumină, la toți timpii studiați. De asemenea, se observă că odată cu creșterea concentrației de albumină în soluția biologică Hank valorile rezistenței de polarizare cresc. Acest comportament demonstrează că adaosul de albumină inhibă reacțiile catodice prin adsorbția pe suprafața metalică a unui strat de albumină care acționează ca o peliculă protectoare

7.1.3 Evoluția vitezei de coroziune (V_{cor}) la diferite intervale de timp în soluția biologică Hank cu adaos de albumină asupra aliajului netratat Ti6Al4V gr 5

Variația vitezei de coroziune exprimată ca indice de penetrare a fost evaluată pentru aliajul netratat imersat în soluția biologică Hank și în soluția Hank dopată cu diferite concentrații albumină.

Din analiza rezultatelor obținute, se observă că valorile vitezei de coroziune (V_{cor}) pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank sunt mai mici decât valorile vitezei de coroziune înregistrate pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția

Hank dopată cu diferite concentrații de albumină, pentru toate perioadele de măsurare din timpul imersării.

Din analiza valorilor medii ale tuturor valorilor vitezei de coroziune (V_{cor}) se observă că în cazul aliajului Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank valorile vitezei de coroziune sunt mai mici, comparativ cu aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția Hank dopată cu diferite concentrații de albumină, la toți timpii studiați.

De asemenea, se observă că odată cu creșterea concentrației de albumină în soluția biologică Hank, valorile vitezei de coroziune scad. Acest comportament demonstrează că adaosul de albumină inhibă reacțiile catodice prin adsorbția pe suprafața metalică a unui strat de albumină care acționează ca o peliculă protectoare, crescând valorile rezistenței de polarizare.

7.2. Influența dopării soluției biologice cu hidrogen peroxid asupra comportării aliajului Ti6Al4V-gr 5 netratat

7.2.1. Evoluția în timp a potențialului liber (OCP) în soluția biologică Hank cu adaos de diferite concentrații de apă oxigenată asupra aliajului netratat Ti6Al4V gr 5

S-au efectuat măsurători ale potențialului funcție de timp a aliajului Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank și soluția biologică Hank cu adaos de diferite concentrații de apă oxigenată. Se observă că cea mai mare valoare a potențialului corespunde aliajului de titan imersat în soluția Hank dopată cu cea mai mare concentrație de apă oxigenată.

Tendința de deplasare a potențialului spre valori mai pozitive (nobile) a fost observată în literatura de specialitate și de alți autori. Acest comportament ar putea fi explicat prin formarea unei pelicule subțiri de TiO_2 , deoarece se știe că peroxidul de hidrogen este un puternic compus oxidant [7.3]. Adăugarea de peroxid de hidrogen promovează creșterea TiO_2 pe suprafața aliajului de titan, dar poate avea și efectul de dizolvare a oxidului format pe suprafața materialului în urma expunerii la oxigen, așa cum se exprimă prin posibilele reacții [7.3, 7.25-7.26]:





Titanul dintr-un aliaj poate reacționa cu peroxidul de hidrogen pentru a forma o peliculă de oxid de titan (Ecuția (1)). Mai mult, o parte din TiO_2 ar putea fi hidrolizată (Ecuțiile (2) și (3)). O reacție de hidratare (Ecuția (4)) are loc simultan cu formarea grupelor funcționale Ti-OH (Ecuția (5)). Oxidul de titan (TiO_2) hidratat și hidrolizat poate provoca formarea de suprafețe încărcate negativ (Ecuțiile (5) și (6)), care ar putea fi implicate în scăderea potențialului liber la o valoare mai negativă la timpul de imersie, urmată de trecerea la o valoare mai pozitivă, așa cum este explicat de ecuația (1) [7.3].

7.2.2. Evoluția rezistenței de polarizare (R_p) la diferite intervale de timp în soluția biologică Hank cu adaos de apă oxigenată asupra aliajului netratat Ti6Al4V gr 5

Din analiza evoluției rezistenței de polarizare se observă că valorile rezistenței de polarizare pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank sunt mult mai mari comparativ cu valorile rezistenței de polarizare înregistrate pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția Hank cu adaos de diferite concentrații de H_2O_2 .

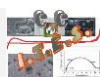
Pentru o mai bună evidențiere a rezultatelor obținute, au fost calculate valorile medii comparative ale tuturor valorilor rezistențelor de polarizare înregistrate la diferite perioade de imersie pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank și soluția biologică Hank cu diferite concentrații de H_2O_2 . S-a observat că în cazul aliajului Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank valorile rezistenței de polarizare sunt mai mari, comparativ cu aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluțiile cu adaos de H_2O_2 , la toți timpii studiați. De asemenea, se observă că odată cu creșterea concentrației de apă oxigenată în soluția biologică Hank valorile rezistenței de polarizare scad. Acest comportament demonstrează că adaosul de apă oxigenată crește reacțiile catodice și anodice prin dizolvarea stratului de TiO_2 de pe suprafața materialului, scăzând astfel rezistența la coroziune a aliajului de Ti6Al4V Gr5 netratat.

7.2.3 Evoluția vitezei de coroziune a aliajului Ti6Al4V-gr 5 netratat în prezența compusului inflamator

Variația vitezei de coroziune exprimată ca indice de penetrare a fost evaluată pentru aliajul netratat imersat în soluția biologică Hank și în soluția Hank cu adaos diferite concentrații de H_2O_2 .

Din analiza rezultatelor se observă că valorile vitezei de coroziune (V_{cor}) pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank sunt mai mici decât valorile vitezei de coroziune înregistrate pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția Hank dopată cu diferite concentrații de H_2O_2 , pentru toate perioadele de măsurare din timpul imersării.

De asemenea, se observă că odată cu creșterea concentrației de H_2O_2 în soluția biologică Hank valorile vitezei de coroziune cresc.



7.3. Efectul sinergic al proteinei și al compusului inflamator

7.3.1. Evoluția potențialului liber (OCP) a aliajului Ti6Al4V-gr 5 netratat în prezența proteinei și compusului inflamator

S-au efectuat măsurători ale evoluției potențialului liber pentru aliajul de titan imersat în soluția Hank și soluția Hank dopată cu 4 concentrații diferite de albumină și apă oxigenată, pentru a se evidenția efectul sinergic al celor doi compuși.

În urma analizei rezultatelor obținute se poate spune că la adaosul de apă oxigenată în soluția Hank în primă fază este favorizată creșterea stratului de TiO_2 , după care stratul format se dizolvă scăzând astfel rezistența la coroziune a aliajului Ti6Al4V Gr5 netratat. În schimb, albumina inhibă reacțiile catodice pe aliajul de Ti6Al4V Gr5 netratat prin adsorbția pe suprafața metalică a unui strat de albumină adsorbită acționând ca o peliculă protectoare, comportament ce duce la o creștere a rezistenței la coroziune a aliajului Ti6Al4V Gr5 netratat, rezultatele fiind în concordanță cu rezultatele electrochimice de la determinarea R_p și V_{cor} cât și cu morfologia SEM-EDX prezentată în acest capitol.

7.3.2. Evoluția rezistenței de polarizare a aliajului Ti6Al4V-gr 5 netratat în prezența proteinei și compusului inflamator

S-au efectuat măsurători ale evoluției rezistenței de polarizare pentru aliajul netratat imersat în soluția biologică Hank și pentru aliajul de titan netratat imersat în soluția Hank în care s-au adăgat 4 concentrații diferite de albumină și apă oxigenată pentru a se observa efectul sinergic al celor doi compuși. S-a observat că valorile rezistenței de polarizare pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank sunt mult mai mari comparativ cu valorile rezistenței de polarizare înregistrate pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția Hank cu adaos de diferite concentrații de H_2O_2 și albumină.

Pentru o mai bună evidențiere a rezultatelor obținute, au fost calculate valorile medii comparative ale tuturor valorilor rezistențelor de polarizare înregistrate la diferite perioade de imersie pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank și soluția biologică Hank dopată cu cele 4 concentrații albumină și apă oxigenată studiate. S-a observat că în cazul aliajului Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank valorile rezistenței de polarizare sunt mai mari comparativ cu aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluțiile cu adaos de albumină și H_2O_2 , la toți timpii studiați.

De asemenea, se observă că odată cu creșterea concentrației de apă oxigenată în amestecuri valorile rezistenței de polarizare scad, în timp ce creșterea concentrației de albumină din amestecuri crește valorile rezistenței de polarizare, însă nu mai mult ca cele obținute pentru aliajul netratat în soluția biologică Hank. Făcând o analiză comparativă a rezultatelor prezentate în acest capitol se observă că cele mai mari valori ale rezistenței de polarizare sunt obținute de aliajul de titan Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank, urmate de aliajul de titan Gr5 netratat imersat în soluțiile cu adaos de diferite concentrații de albumină. Următorul sistem ca valori ale rezistenței de polarizare obținute este reprezentat de aliajul imersat în diferite concentrații de amestec albumină + H_2O_2 și cele mai mici valori ale

rezistenței de polarizare se înregistrează pentru sistemul cu adaos de diferite concentrații de H_2O_2 .

7.3.3 Evoluția vitezei de coroziune a aliajului Ti6Al4V-gr 5 netratat în prezența în prezența proteinei și compusului inflamator

S-au efectuat măsurători ale variației vitezei de coroziune exprimată ca indice de penetrare pentru aliajul netratat imersat în soluția biologică Hank și în soluția Hank cu 4 concentrații diferite de albumină și H_2O_2 . S-a observat că valorile vitezei de coroziune (V_{cor}) pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank sunt mult mai mici comparativ cu valorile (V_{cor}) înregistrate pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția Hank cu adaos de diferite concentrații de albumină și H_2O_2 .

Pentru o mai bună evidențiere a rezultatelor obținute, s-au calculat valorile medii comparative ale tuturor valorilor (V_{cor}) înregistrate la diferite perioade de imersie pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank și soluția biologică Hank dopată cu cele 4 concentrații de albumină și H_2O_2 studiate. Pe baza rezultatelor, se poate afirma că în cazul aliajului Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank valorile vitezei de coroziune sunt mai mici comparativ cu aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluțiile cu adaos de albumină și H_2O_2 , la toți timpii studiați. De asemenea, se observă că odată cu creșterea concentrației de apă oxigenată din soluții valorile V_{cor} cresc, în timp ce creșterea concentrației de albumină din soluții determină o scădere a valorilor V_{cor} . Totuși, aceste valori scăzute ale V_{cor} nu scad mai mult decât cele obținute pentru aliajul netratat în soluția biologică Hank. Făcând o analiză comparativă a rezultatelor prezentate în acest capitol, se observă că cele mai mici valori ale V_{cor} sunt obținute de aliajul de titan Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank, urmate de aliajul de titan Gr5 netratat imersat în soluțiile cu adaos de diferite concentrații de albumină. Următorul sistem ca valori ale V_{cor} obținute este reprezentat de aliajul imersat în diferite concentrații de amestec albumină și H_2O_2 , iar cele mai mari valori ale V_{cor} se înregistrează pentru sistemul cu adaos de diferite concentrații de H_2O_2 .

7.4. Creșterea rezistenței implantului de Ti6Al4V-gr 5 la procesul inflamator în prezența proteinei prin formarea controlată electrochimic a filmelor de oxid de titan

7.4.1. Evoluția în timp a potențialului liber (OCP), rezistenței de polarizare (R_p) și a vitezei de coroziune (V_{cor}) în soluția biologică Hank dopată cu albumină a aliajului netratat și a filmului de oxid format electrochimic

S-au efectuat măsurători ale evoluției potențialului liber pentru aliajul de titan netratat și a peliculei de oxid de titan formată electrochimic pe acesta, imersat în soluția Hank dopată cu albumină. S-a observat că în cazul suprafeței oxidate electrochimic valorile potențialului liber se deplasează spre valori mai nobile odată cu creșterea perioadei de imersie, în timp ce pentru aliajul netratat imersat în soluția Hank dopată cu albumină se observă o deplasare continuă

până la sfârșitul măsurătorilor spre valori mai negative. O deplasare a potențialului liber spre valori mai pozitive indică formarea unui film pasiv, în timp ce o scădere indică rupturi ale filmului, dizolvarea filmului sau absența formării filmului. Comparativ, valorile aliajului de titan oxidat electrochimic imersat în soluția Hank dopată cu albumină sunt mai pozitive decât cele ale aliajului netratat.

De asemenea, s-au efectuat măsurători ale evoluției comparative a rezistenței de polarizare pentru aliajul netratat și pentru aliajul oxidat cu peliculă de oxid de titan (TiO_2) imersat în soluția biologică Hank dopată cu albumină. Pe baza rezultatelor obținute, se poate afirma că valorile rezistenței de polarizare pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank dopată cu albumină sunt mai mici decât valorile rezistenței de polarizare înregistrate pentru aliajul Ti6Al4V oxidat controlat, cu filmul de oxid de titan (TiO_2) format pe suprafața sa, pentru toate perioadele de măsurare din timpul imersării.

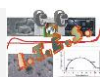
Pentru o mai bună evidențiere a rezultatelor, s-au calculat valorile medii ale tuturor valorilor rezistențelor de polarizare înregistrate la diferite perioade de imersie pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat comparativ cu aliajul Ti6Al4V Gr5 oxidat electrochimic imersat în soluția biologică Hank dopată cu albumină. S-a observat că în cazul aliajului Ti6Al4V Gr5 oxidat electrochimic imersat în soluția Hank dopată cu albumină valorile rezistenței de polarizare sunt superioare comparativ cu aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat, la toți timpii studiați.

De asemenea, în cazul aliajului Ti6Al4V Gr5 oxidat electrochimic se observă o creștere a valorilor rezistenței de polarizare odată cu creșterea timpului de imersie. Acest comportament demonstrează eficacitatea procesului de oxidare electrochimică a aliajului de titan pentru îmbunătățirea rezistenței implantului la acțiunea agresivă a fluidelor biologice din corpul uman. Creșterea valorilor rezistenței de polarizare în cazul aliajului de titan oxidat electrochimic se datorează prezenței stratului de TiO_2 care are proprietăți izolatoare superioare.

S-au efectuat măsurători electrochimice și pentru analiza variația vitezei de coroziune exprimată ca indice de penetrare pentru aliajul netratat și pentru aliajul oxidat cu peliculă de oxid de titan (TiO_2) imersat în soluția biologică Hank dopată cu albumină. Pe baza rezultatelor obținute, se poate afirma că valorile vitezei de coroziune (V_{cor}) pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank dopată cu albumină sunt mai mari decât valorile vitezei de coroziune înregistrate pentru aliajul Ti6Al4V oxidat controlat având pelicula de oxid de titan (TiO_2) formată pe suprafața sa, pentru toate perioadele de măsurare din timpul imersării.

7.4.2. Evoluția în timp a potențialului liber (OCP), rezistenței de polarizare (R_p) și a vitezei de coroziune (V_{cor}) în soluția biologică Hank dopată cu peroxid de hidrogen a aliajului netratat și a filmului de oxid format electrochimic

S-au efectuat măsurători ale evoluției potențialului liber pentru aliajul de titan netratat și a peliculei de oxid de titan formată electrochimic pe acesta, imersat în soluția Hank dopată cu H_2O_2 . Comparativ, valorile corespunzătoare aliajului de titan oxidat electrochimic imersat în soluția Hank dopată cu H_2O_2 sunt mai pozitive decât cele ale aliajului netratat.



Ulterior, s-au efectuat măsurători pentru evoluția rezistenței de polarizare pentru aliajul netratat și pentru aliajul oxidat, imersat în soluția biologică Hank dopată cu H_2O_2 . Pe baza rezultatelor obținute, se poate afirma că valorile rezistenței de polarizare pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank dopată cu H_2O_2 sunt mai mici decât valorile rezistenței de polarizare înregistrate pentru aliajul Ti6Al4V oxidat controlat, filmul de oxid de titan (TiO_2) format pe suprafața sa, pentru toate perioadele de măsurare din timpul imersării.

Pentru o mai bună evidențiere a rezultatelor obținute, s-au calculat valorile medii ale tuturor valorilor rezistențelor de polarizare înregistrate la diferite perioade de imersie pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat comparativ cu aliajul Ti6Al4V Gr5 oxidat electrochimic imersat în soluția biologică Hank dopată cu H_2O_2 . S-a observat că în cazul aliajului Ti6Al4V Gr5 oxidat electrochimic imersat în soluția Hank dopată cu H_2O_2 valorile rezistenței de polarizare sunt superioare, comparativ cu aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat, la toți timpii studiați.

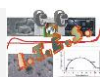
De asemenea, în cazul aliajului Ti6Al4V Gr5 oxidat electrochimic se observă o creștere a valorilor rezistenței de polarizare odată cu creșterea timpului de imersie. Acest comportament demonstrează eficacitatea procesului de oxidare electrochimică a aliajului de titan pentru îmbunătățirea rezistenței implantului la acțiunea agresivă a fluidelor biologice din corpul uman. Creșterea valorilor rezistenței de polarizare în cazul aliajului de titan oxidat electrochimic se datorează prezenței stratului de TiO_2 care are proprietăți izolatoare superioare.

În plus, s-au efectuat măsurători ale variației vitezei de coroziune exprimată ca indice de penetrare pentru aliajul netratat și pentru aliajul oxidat cu peliculă de oxid de titan (TiO_2). În urma analizei rezultatelor obținute, s-a observat că valorile vitezei de coroziune (V_{cor}) pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank dopată cu H_2O_2 sunt mai mari decât valorile vitezei de coroziune înregistrate pentru aliajul Ti6Al4V oxidat controlat, având pelicula de oxid de titan (TiO_2) formată pe suprafața sa, pentru toate perioadele de măsurare din timpul imersării.

Din analiza comparativă a vitezei de coroziune se observă că în cazul aliajului Ti6Al4V Gr5 oxidat electrochimic imersat în soluția Hank dopată cu H_2O_2 valorile vitezei de coroziune sunt mici comparativ cu aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat la toți timpii studiați. De asemenea, în cazul aliajului Ti6Al4V Gr5 oxidat electrochimic se observă o scădere a valorilor vitezei de coroziune odată cu creșterea timpului de imersie. Acest comportament demonstrează eficacitatea procesului de oxidare electrochimică asupra aliajului de titan în vederea îmbunătățirii rezistenței la coroziune a implantului la acțiunea agresivă a fluidelor biologice din corpul uman.

7.4.3. Evoluția în timp a potențialului liber (OCP), rezistenței de polarizare (R_p) și a vitezei de coroziune (V_{cor}) în soluția biologică Hank dopată cu albumina și peroxid de hidrogen a aliajului netratat și a filmului de oxid format electrochimic

S-au efectuat măsurători ale evoluției potențialului liber pentru aliajul de titan netratat și a peliculei de oxid de titan formată electrochimic pe acesta, imersat în soluția Hank dopată cu albumină și H_2O_2 . În urma analizei rezultatelor obținute, se observă că în cazul ambelor



suprafețe studiate valorile potențialului liber se deplasează spre valori mai nobile odată cu creșterea perioadei de imersie. Comparativ, valorile aliajului de titan oxidat electrochimic imersat în soluția Hank dopată cu albumină și H_2O_2 sunt mai pozitive decât cele ale aliajului netratat. Acest comportament poate fi explicat prin formarea unui strat subțire de oxid mai stabil și mai protector pe suprafața aliajului oxidat electrochimic, care acționează ca o peliculă protectivă pentru a împiedica eliberarea ionilor metalici.

Ulterior, s-au efectuat măsurători ale evoluției rezistenței de polarizare pentru aliajul netratat și pentru aliajul oxidat cu peliculă de oxid de titan (TiO_2), imersat în soluția biologică Hank dopată cu albumină și H_2O_2 . Pe baza rezultatelor obținute, se poate afirma că valorile rezistenței de polarizare pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 oxidat controlat, cu filmul de oxid de titan (TiO_2) format pe suprafața sa, imersat în soluția biologică Hank dopată cu albumină și H_2O_2 , sunt mai mari decât valorile rezistenței de polarizare înregistrate pentru aliajul Ti6Al4V netratat, pentru toate perioadele de măsurare din timpul imersării.

Pentru o mai bună evidențiere a rezultatelor obținute, s-au calculat valorile medii ale tuturor valorilor rezistențelor de polarizare înregistrate la diferite perioade de imersie pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat comparativ cu aliajul Ti6Al4V Gr5 oxidat electrochimic, imersat în soluția biologică Hank dopată cu albumină și H_2O_2 . S-a observat că în cazul aliajului Ti6Al4V Gr5 oxidat electrochimic imersat în soluția Hank dopată cu albumină și H_2O_2 valorile rezistenței de polarizare sunt superioare comparativ cu aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat, la toți timpii studiați.

De asemenea, în cazul aliajului Ti6Al4V Gr5 oxidat electrochimic se observă o creștere a valorilor rezistenței de polarizare odată cu creșterea timpului de imersie. Acest comportament se datorează neuniformității peliculei de oxid de titan formată nativ pe suprafața aliajului netratat care conduce la un proces de degradare mult mai rapid al materialului în comparație cu aliajul de titan oxidat electrochimic.

În plus, s-au efectuat măsurători ale variației vitezei de coroziune exprimată ca indice de penetrare pentru aliajul netratat și pentru aliajul oxidat, cu peliculă de oxid de titan (TiO_2), imersa în soluția biologică Hank dopată cu albumină și H_2O_2 . Din analiza rezultatelor obținute se observă că valorile vitezei de coroziune (V_{cor}) pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank dopată cu albumină și H_2O_2 sunt mai mari decât valorile vitezei de coroziune înregistrate pentru aliajul Ti6Al4V oxidat controlat, având pelicula de oxid de titan (TiO_2) formată pe suprafața sa, pentru toate perioadele de măsurare din timpul imersării.

Din analiza comparativă a vitezei de coroziune se observă că în cazul aliajului Ti6Al4V Gr5 oxidat electrochimic imersat în soluția Hank dopată cu albumină și H_2O_2 valorile vitezei de coroziune sunt mici, comparativ cu aliajul Ti6Al4V Gr5 netratat la toți timpii studiați. De asemenea, în cazul aliajului Ti6Al4V Gr5 oxidat electrochimic se observă o scădere a valorilor vitezei de coroziune odată cu creșterea timpului de imersie. Acest comportament demonstrează eficacitatea procesului de oxidare electrochimică asupra aliajului de titan în vederea îmbunătățirii rezistenței la coroziune a implantului la acțiunea agresivă a fluidelor biologice din corpul uman.

Aceste studii ne arată că oxidarea electrochimică este o metodă eficientă de îmbunătățire a comportamentului la coroziune a aliajului de titan Ti6Al4V Gr5 în soluții care simulează fluidele din corpul uman de asemenea și în prezența compușilor metabolici și a reacțiilor inflamatorii.

7.5. Caracterizarea morfologică și compozițională (SEM-EDX) înainte și după coroziune

Ulterior, pentru probele imersate în cele 6 soluții testate pentru determinarea comportamentului la coroziune a aliajului Ti6Al4V Gr5 netratat, s-au făcut analize SEM-EDX (pe probele cele mai concludente).

Analiza EDX a aliajului de implant Ti6Al4V Gr5 netratat înainte de coroziune indică prezența principalelor elemente din aliajul studiat, respectiv: Ti, Al și V, O. cu valorile lor procentuale masice

Din analiza EDX a aliajului Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția Hank, se poate observa că în comparație cu analiza EDX a aliajului Ti6Al4V Gr5 netratat înainte de coroziune, masa atomică relativă a Ti scade. În plus, o creștere se observă la elementul oxigen, ceea ce indică un efect de oxidare asupra aliajul de titan atunci când suprafața aliajului este imersată în soluția biologică Hank.

Din analiza SEM-EDX a a aliajului Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția Hank dopată cu albumină, concentrația de O₂ este mică comparativ cu concentrația de apă oxigenată adăugată în aceeași cantitate .

La adaosul de apă oxigenată în cea mai mare concentrație, se observă că procentul de O₂ masic este cel mai mare. Acest fapt se datorează efectului oxidant puternic al peroxidului de hidrogen, care crește filmul de TiO₂ pe suprafața probei, combinat cu un atac de coroziune.

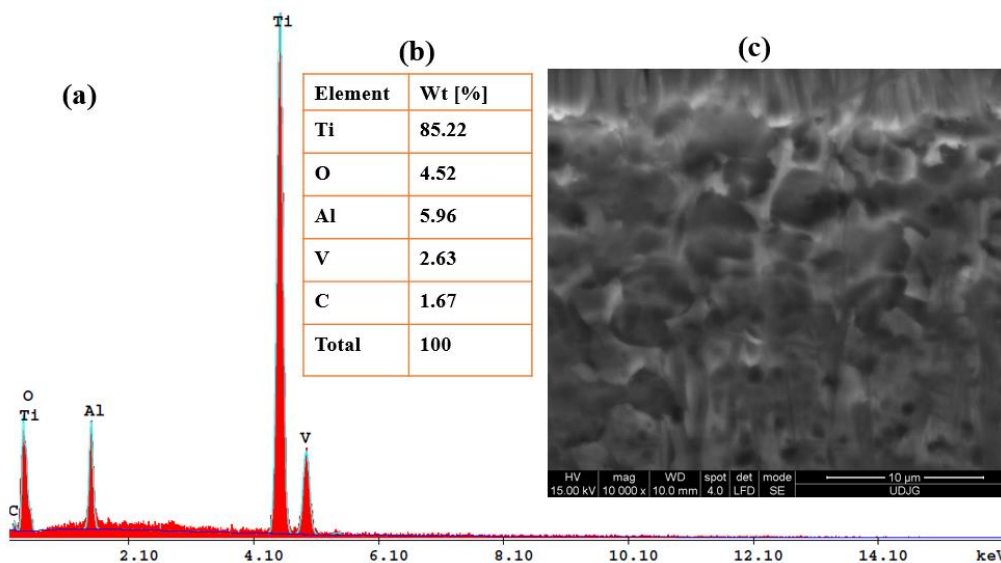


Figura 7.1. Micrografii de suprafață SEM și analiza EDX a implantului de aliaj Ti6Al4V Gr5 netratat în soluția Hank + 4 mL/L albumină + 4 mL/L H₂O₂: (a) spectru EDX; (b) analiza elementară EDX; (c) morfologia suprafeței SEM.

Din analiza SEM-EDX a a aliajului Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția Hank dopată cu cele mai mici concentrații de albumină și peroxid de hidrogen, se observă faptul că și concentrația de O₂ și carbon este mai scăzută, comparativ cu aliajul de Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluțiile cu cel mai mare adaos de albumină și H₂O₂. Aceste rezultate sunt

în concordanță cu rezultatele electrochimice obținute.

7.6. Concluzii parțiale

Acest capitol evidențiază efectele timpului, efectul albuminei (compus metabolic), al apei oxigenate (ca produs inflamator) și efectul celor doi compuși (efectul sinergic) adăugați în soluția biologică Hank, asupra comportamentului la coroziune și a stabilității implantului din aliaj de titan (Ti6Al4V Gr5), netratat și oxidat electrochimic.

Metodele electrochimice utilizate pentru aprecierea rezistenței la coroziune a aliajului utilizat ca implant (Ti6Al4V Gr5 netratat și oxidat electrochimic) au fost: evoluția potențialului liber (OCP), determinarea rezistenței de polarizare (R_p) și a vitezei de coroziune (V_{cor}). Rezultatele electrochimice sunt completate de caracterizarea morfologică cu ajutorul analizei (SEM-EDX).

Din analiza evoluțiilor potențialului liber se observă că pentru aliajul de titan netratat imersat în soluția Hank valoarea potențialului are o deplasare spre valori mai pozitive, fapt care indică formarea unui strat de oxid de TiO_2 pe suprafața probei. În cazul suprafeței aliajului Ti6Al4V Gr5 netratat imersat în soluția Hank dopată cu albumină se observă de asemenea o tendință de deplasare a potențialului spre valori mai nobile.

Odată cu scăderea concentrației de albumină valoarea potențialului are o tendință de deplasare spre valori mai negative comparativ cu aliajul imersat în soluția Hank, comportament care indică incapacitatea materialului de a forma un strat de oxid protectiv pe suprafața sa.

Pentru soluția Hank în care s-a adăugat diferite concentrații de H_2O_2 se observă că valoarea potențialului de la imersie are o ușoară creștere în primele 300 de minute după care se stabilizează rămânând aproape constantă până la sfârșitul măsurătorii. Valoarea cea mai mare a potențialului corespunde aliajului de titan imersat în soluția Hank dopată cu cea mai mare concentrație de apă oxigenată. Acest comportament se datorează faptului că apa oxigenată este un mediu puternic oxidant.

În cazul soluției Hank cu adaos de albumină și H_2O_2 se observă că deplasarea potențialului spre valori mai pozitive este mai mică comparativ cu aliajul de titan netratat imersat în soluțiile cu adaos de apă oxigenată, însă se observă o creștere a potențialului comparativ cu aliajul de titan netratat imersat în soluțiile cu adaos de albumină.

În cazul probelor oxidate electrochimic pentru toate soluțiile studiate se observă că valorile potențialului liber se deplasează spre valori mai pozitive comparativ cu valorile aliajului netratat imersat în aceleași soluții.

Făcând o analiză comparativă a rezultatelor prezentate în acest capitol se observă că cele mai mari valori ale rezistenței de polarizare (R_p) sunt obținute de aliajul de titan Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank, urmate de aliajul de titan Gr5 netratat imersat în soluțiile cu adaos de diferite concentrații de albumină. Următorul sistem ca valori ale rezistenței de polarizare obținute este reprezentat de aliajul imersat în diferite concentrații de amestec albumină + H_2O_2 . Cele mai mici valori ale rezistenței de polarizare se înregistrează pentru sistemul cu adaos de diferite concentrații de H_2O_2 .

Din analiza comparativă a valorilor (V_{cor}) se observă că cele mai mici valori ale vitezei



de coroziune sunt înregistrate de aliajul de titan Gr5 netratat imersat în soluția biologică Hank, urmate de aliajul de titan Gr5 netratat imersat în soluțiile cu adaos de diferite concentrații de albumină. Următorul sistem ca valori ale (V_{cor}) obținute este reprezentat de aliajul imersat în diferite concentrații de amestec albumină + H_2O_2 și cele mai mici valori ale (V_{cor}) se înregistrează pentru sistemul cu adaos de diferite concentrații de H_2O_2 . Acest comportament demonstrează că adaosul de apă oxigenată crește reacțiile catodice și anodice prin dizolvarea stratului de TiO_2 de pe suprafața materialului scăzând astfel rezistența la coroziune a aliajului de Ti6Al4V

5 netratat. Adaosul de albumină crește rezistența la coroziune a aliajului Ti6Al4V Gr5 netratat deoarece inhibă reacțiile catodice prin adsorbția pe suprafața metalică a aliajului utilizat a unui strat de albumină care acționează ca o peliculă protectoare.

Din analiza valorilor rezistenței de polarizare pentru aliajul Ti6Al4V Gr5 oxidat controlat, cu filmul de oxid de titan (TiO_2) format pe suprafața sa, se observă că acestea sunt mai mari, în comparație cu valorile aliajului Ti6Al4V netratat, pentru toate perioadele de măsurare din timpul imersării. Acest comportament confirmă eficacitatea procesului de oxidare electrochimică a aliajului de titan pentru îmbunătățirea rezistenței implantului la acțiunea agresivă a fluidelor din corpul uman.

Făcând o analiză comparativă a rezultatelor prezentate în acest capitol se observă că cele mai mari valori ale rezistenței de polarizare (R_p) sunt obținute de aliajul de titan Gr5 oxidat electrochimic imersat în soluția biologică Hank, urmat de aliajul de titan Gr5 oxidat electrochimic imersat în soluția cu adaos albumină. Următorul sistem ca valori ale rezistenței de polarizare obținute este reprezentat de aliajul tratat electrochimic imersat în soluția Hank dopată cu albumină și H_2O_2 . Cele mai mici valori ale rezistenței de polarizare pentru aliajul titan Gr5 oxidat electrochimic se înregistrează pentru sistemul cu adaos H_2O_2 .

Din analiza comparativă a valorilor (V_{cor}) se observă că cele mai mici valori ale vitezei de coroziune sunt înregistrate de aliajul de titan Gr5 oxidat electrochimic imersat în soluția biologică Hank, urmate de aliajul de titan Gr5 oxidat imersat în soluția Hank dopată cu albumină. Următorul sistem ca valori ale (V_{cor}) obținute este reprezentate de aliajul oxidat imersat în soluția Hank cu adaos de albumină și H_2O_2 , iar cele mai mari valori ale (V_{cor}) se înregistrează pentru aliajul de Ti6Al4V Gr5 oxidat imersat în soluția Hank cu adaos de H_2O_2 . Se observă că se păstrează același trend ca și în cazul aliajului de titan netratat, doar că valorile vitezei de coroziune sunt mai mici pentru aliajul de titan oxidat comparativ cu aliajul de titan netratat.

Rezultatele prezentate sunt puse în evidență prin analiza comparativă SEM-EDX înainte și după procesul de coroziune și confirmă rezultatele testelor electrochimice.

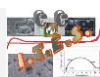
Bibliografie selectivă capitolul VII

[7.2] L Dragus, L Benea, N Simionescu, A RavoIU, V Neaga, Effect of the Inflammatory Conditions and Albumin Presence on the Corrosion Behavior of Grade 5 Titanium Alloy in



- Saliva Biological Solution, IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng. 572 (2019) 012005.
<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/572/1/012005/pdf>
- [7.3] Lidia Benea, Nicoleta Simionescu-Bogatu, Reactivity and Corrosion Behaviors of Ti6Al4V Alloy Implant Biomaterial under Metabolic Perturbation Conditions in Physiological Solutions, Materials 2021, 14(23), 7404; <https://doi.org/10.3390/ma14237404>.
- [7.4] Lidia Benea, Nicoleta Simionescu, Impact of Hydrogen Peroxide and Albumin on the Corrosion Behavior of Titanium Alloy (Ti6Al4V) in Saline Solution, Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 16 (februarie 2021) 210244, doi: 10.20964/2021.02.39.
- [7.6] L Benea , N Simionescu, Evaluation of corrosion resistance of implant-use Ti6Al4V alloy in Hank biological solution in the presence of microorganism's metabolic product Lactic Acid, The Annals of “Dunarea de Jos” University of Galati Fascicle IX. Metallurgy and Materials Science, No. 1 - 2020, ISSN 2668-4748; e-ISSN 2668-4756, Pages 31-38.
<https://doi.org/10.35219/mms.2020.1.04>
- [7.25] Sung, T.;Wang, M. A comparative study on titania layers formed on Ti, Ti-6Al-4V and NiTi shape memory alloy through a low temperature oxidation process. Surf. Coat. Technol. 2010, 205, 92–101.
- [7.26] Sisman, N.; Poli, D.; Zappa, E. Comini, Synthesis of nanoporous TiO₂ with the use of diluted hydrogen peroxide solution and its application in gas sensing. Coatings 2019, 9, 681.

-- // --





CAPITOLUL VIII

CONCLUZII GENERALE, PERSPECTIVE, VALORIFICARE ȘI IMPACTUL REZULTATELOR CERCETĂRII

8.1. Concluzii generale

Domeniul biomaterialelor este unul foarte variat și în continuă dezvoltare. De-a lungul timpului oamenii de știință au căutat diverse tehnici pentru a atinge standardele de siguranță medicală în utilizarea biomaterialelor, pentru a îmbunătăți calitatea vieții umane și pentru a crește durata de viață. Titanul și aliajele sale sunt de mare interes în ceea ce privește materiale implantabile.

Cercetările efectuate în prezenta lucrare au avut ca scop principal îmbunătățirea proprietăților suprafeței aliajului Ti6Al4V grad 5 folosit în aplicații biomedicale, prin formarea de filme biofuncționale de oxizi de titan de înaltă calitate, cu ajutorul metodelor electrochimice.

Importanța caracterizării suprafețelor crește constant, pe măsură ce interesul pentru miniaturizare și nanotehnologie progresează. Modificarea suprafeței este o ramură foarte atractivă din domeniul cercetării biomaterialelor.

În **capitolul I** al acestei lucrări sunt prezentate aspectele generale privind aliajele de titan ca biomateriale. De asemenea, sunt descrise mediile corozive care afectează materialele de implant (deoarece este cunoscut faptul că organismul uman nu este un mediu ospitalier pentru niciun aliaj metalic implantat), fluidele biologice, condițiile inflamatorii, metodele și tehnicile de îmbunătățire a suprafeței aliajelor de titan pentru aplicații biomedicale; factorii care influențează obținerea unor straturi funcționale pe biomateriale pentru îmbunătățirea rezistenței lor la corозиunea în mediile biologice de implant și aplicațiile biomedicale de utilizare a straturilor funcționale.

În **capitolul II** al acestei lucrări sunt prezentate direcțiile de cercetare și principalele obiective propuse. Studiul a urmărit obținerea unei înțelegeri profunde asupra rezistenței la corозиune a straturilor (filmelor) de oxid obținute în prezența albuminei ca produs metabolic și a peroxidului de hidrogen, ca și compus al proceselor inflamatorii din organism, dar și efectul sinergic al prezenței celor doi compuși în soluția biologică Hank, care simulează sângele uman.

În **capitolul III** sunt descrise materialele, echipamentele și tehnicile experimentale utilizate pentru realizarea acestei lucrări de cercetare. Așadar, sunt prezentate informații generale despre



aliajul Ti6Al4V, despre soluțiile și electroliții utilizați pentru modificarea suprafeței aliajului de titan prin oxidare anodică.

În **capitolul IV** se descrie influența parametrilor electrochimici de formare a filmelor subțiri de oxizi asupra proprietăților acestora. Este prezentată variația densității de curent de anodizare la potențial impus constant și analiza comparativă a rugozității și a microdureții suprafeței aliajului Ti6Al4V-grad 5 și a filmelor de oxid de titan formate electrochimic.

În cadrul **capitolului V** s-a efectuat analiza morfologică a staturilor obținute prin oxidare anodică cu ajutorul microscopiei optice și microscopiei electronice (SEM-EDX); caracterizarea structurală prin difracția de raze X (XRD) și analiza hidrofobicității suprafeței aliajului Ti6Al4V-grad 5 netratat.

În **capitolul VI** s-a realizat caracterizarea electrochimică a aliajului de titan și a filmelor de oxizi în fluide biologice cu ajutorul metodelor electrochimice precum evoluția potențialului liber (OCP), evoluția în timp a rezistenței de polarizare (R_p) și a vitezei de coroziune (V_{cor}). Toate rezultatele obținute întăresc faptul că modificarea suprafeței aliajului de Ti6Al4V – grad 5 prin metoda de oxidare anodică îi îmbunătățește acestuia proprietățile anticorozive.

Capitolul VII prezintă caracterizarea electrochimică a aliajului de titan și a filmelor de oxizi în fluide biologice în condiții inflamatorii. Este important de știut comportamentul aliajului Ti6Al4V la coroziune în fluide biologice în condiții inflamatorii deoarece majoritatea metalelor reacționează atunci când intră în contact cu fluidele din corpul uman. Astfel, în acest capitol s-a analizat efectul timpului, al albuminei (proteină), al apei oxigenate (adaugată pentru a simula mediul inflamator din organism) dar și al celor doi compuși (efectul sinergic) adăugați în soluția biologică Hank asupra comportamentului la coroziune și a stabilității aliajului Ti6Al4V prin metode electrochimice precum: evoluția potențialului liber (OCP), determinarea rezistenței de polarizare (R_p) și a vitezei de coroziune (V_{cor}). Rezultatele electrochimice sunt completate de caracterizarea morfologică cu ajutorul analizei (SEM-EDX). Rezultatele obținute sunt în concordanță cu cele obținute în urma analizei comparative SEM-EDX înainte și după procesul de coroziune și confirmă faptul că modificarea suprafeței aliajului de Ti6Al4V – grad 5 prin metoda de oxidare anodică îi îmbunătățește acestuia proprietățile anticorozive.

8.2. Perspective de viitor

Deși această lucrare abordează 2 probleme importante ale biomaterialelor de implant respectiv:

- (1) Studiul efectului proteinei albumină, efectului compusului inflamator peroxid de hidrogen ca și efectul sinergic al prezenței acestora în fluidul biologic și
- (2) Efectul modificării suprafeței aliajului de implant Ti6Al4V-gr 5 asupra îmbunătățirii proprietăților acestuia prin creșterea rezistenței la degradarea prin coroziune atât în fluide biologice cât și în prezența proteinelor și a compușilor inflamatori din corpul uman.

Cercetarea în acest domeniu ar putea să continue prin abordarea și a altor aspecte:



Astfel, se propune mărirea timpilor impuși procesului de oxidare electrochimică, pentru a avea mai mulți parametri și a putea face o caracterizare mai complexă a aliajului Ti6Al4V netratat și oxidat.

Se pot cerceta, de asemenea, mai multe valori ale potențialului impus procesului de oxidare electrochimică corelate cu timpii de oxidare.

Toate biomaterialele de implant pornind de la titan pur la alte aliaje pe bază de titan pot fi îmbunătățite prin oxidarea controlată electrochimic.

O altă direcție de cercetare propusă este și abordarea altor soluții de testare cum ar fi doparea soluției biologice Hank sau alte soluții cu alți compuși, pentru a evalua mai corect rezistența la coroziune a biomaterialelor de implant și a prevedea astfel durata lor de viață într-un mediu specific dat.

8.3. Contribuții personale

Din punct de vedere științific, realizările personale în urma cercetărilor din perioada elaborării prezentei teze de doctorat sunt:

- ✓ Prepararea soluțiilor biologice utilizate pentru caracterizarea electrochimică a aliajului de titan netratat și a filmelor de oxid de titan obținute pe acestea.
- ✓ Întocmirea protocoalelor experimentale utilizate pentru caracterizarea electrochimică a aliajului de Ti6Al4V grad 5, și pentru obținerea straturilor de oxizi de titan.
- ✓ Analiza influenței parametrilor electrochimici impusi la oxidarea anodică a aliajului Ti6Al4V grad 5 pentru obținerea unor filme de oxid de titan (TiO_2) cu proprietăți îmbunătățite și caracterizarea comparativă a rugozității și microdurității.
- ✓ Analiza suprafețelor aliajului de titan netratat dar și a filmelor de oxizi formate electrochimic pe suprafața acestuia, prin microscopie optică, microscopie electronică (SEM-EDX).
- ✓ Caracterizarea structurală prin difracție de raze X și analiza hirofobicității atât pentru aliajul netratat cât și pentru aliajul supus oxidării electrochimice.
- ✓ Caracterizarea electrochimică a aliajului de titan și a filmelor de oxizi în fluide biologice (precum soluția Hank) prin metode precum evoluția potențialului liber, evoluția în timp a rezistenței de polarizare (R_p) și a vitezei de coroziune (V_{cor}).
- ✓ Caracterizarea electrochimică a aliajului de titan și a filmelor de oxizi în fluide biologice în condiții inflamatorii, prin metode precum evoluția potențialului liber, evoluția în timp a rezistenței de polarizare (R_p) și a vitezei de coroziune (V_{cor}). Am evaluat influența dopării soluției biologice cu albumină (cea mai abundentă proteină din corpul uman), cu peroxid de hidrogen (pentru a simula mediul inflamator din organism), și combinația dintre cei doi compuși, pentru a pune în evidență efectul sinergic al acestora.
- ✓ Interpretarea rezultatelor experimentale și formularea concluziilor finale.

8.4. Realizări științifice în domeniul temei de cercetare

8.4.1. Articole publicate în jurnale cotate ISI (Clarivate Analytics) cu Factor Impact

8.4.1.1. Lidia Benea, Anca Răvoiu, Jean-Pierre Celis, **Anticorrosion Performance of the Electrochemically Grown Mixed Porous Oxide Films on Titanium Alloy in Biological Solution**, *ACS Biomaterials Science & Engineering (ACS Biomater. Sci. Eng.)* 2019, 5, 11, 5925–5934. Impact Factor = 5.395, **Q2**.

<https://doi.org/10.1021/acsbiomaterials.9b00626>

WOS: 000496344800039

8.4.1.2. Simionescu Nicoleta, Răvoiu Anca, Lidia Benea, **Electrochemical in vitro Properties of 316L Stainless Steel for Orthodontic Applications**, *Revista de Chimie*, 2019, Vol. 70, Issue 4, p. 1144-1148. Impact Factor = 1.605, Q3

<https://doi.org/10.37358/RC.19.4.7081>

WOS:000469387200008

8.4.2. Publicații în jurnale indexate în baze de date internaționale (BDI)

8.4.2.1. Anca Răvoiu, Nicoleta Simionescu, Lidia Benea, **Influence of different concentration of hydrogen peroxide on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy immersed in physiological solution**, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 572 (2019) 012006.

<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/572/1/012006/pdf>

DOI: 10.1088/1757-899X/572/1/012006.

8.4.2.2. L Dragus, L Benea, N Simionescu, A Răvoiu, V Neaga, **Effect of the Inflammatory Conditions and Albumin Presence on the Corrosion Behavior of Grade 5 Titanium Alloy in Saliva Biological Solution**, *IOP Conf. Ser.: Mater. Sci. Eng.* 572 (2019) 012005.

<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/572/1/012005/pdf>

DOI: 10.1088/1757-899X/572/1/012005.

8.4.2.3. Anca Răvoiu, Lidia Benea, Alexandru Chiriac, **Metabolic Albumin and Its Effect on Electrochemical Behavior of Titanium Implant Alloy**, *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2018, 374(1), 012077

<https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/374/1/012077/pdf>

DOI 10.1088/1757-899X/374/1/012077

8.4.2.4. Nicoleta Simionescu, Lidia Benea, Anca Răvoiu, **Effect of hydrogen peroxide addition to phosphate buffered saline solutions on corrosion resistance of 316l stainless**



steel, *Proceeding Volume of 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018*, Volume:18, Book number: 6.1, Pages:169-176, ISSN: 1314-2704, 24. Section Micro and Nano Technologies, 30 June - 9 July, 2018, Albena, Bulgaria.

Doi: [10.5593/sgem2018/6.1](https://doi.org/10.5593/sgem2018/6.1).

8.4.2.5. Anca Răvoiu, Lidia Benea, The pH value effect of a simulated physiological solution on the corrosion resistance of Ti-6Al-4V alloy, *International Multidisciplinary Scientific GeoConference Surveying Geology and Mining Ecology Management, SGEM*, 2017, 17(61), pp. 419–426,

Doi: [10.5593/sgem2017/61/S24.055](https://doi.org/10.5593/sgem2017/61/S24.055)

8.4.3. Conferințe și lucrări științifice prezentate la congrese internaționale

8.4.3.1. Anca Răvoiu, Lidia Benea, Nicoleta Lucica Simionescu, Alexandru Chiriac, Influence of inflammatory conditions on the corrosion behavior of titanium alloy in buffered biological solution, *Oral presentation. The Vth international conference "New trends in environmental and materials engineering" (TEME 2019)*, 23-25 October 2019, Galați, Romania.

www.teme.ugal.ro

http://www.teme.ugal.ro/Program_COMPLET_TEME_2019.pdf

8.4.3.2. Anca Răvoiu, Nicoleta Simionescu, Lidia Benea, Influence of different concentration of hydrogen peroxide on the corrosion behavior of Ti-6Al-4V alloy immersed in physiological solution, *Oral presentation. International Conference on Innovative Research, Iasi, 16th – 17th of May 2019*

http://www.euroinvent.org/conference/doc/Program_ICIR2019.pdf

8.4.3.3. L. Dragus, L. Benea, N. Simionescu, A. Răvoiu, V. Neaga, Effect of the Inflammatory Conditions and Albumin Presence on the Corrosion Behavior of Grade 5 Titanium Alloy in Saliva Biological Solution, *Oral presentation. International Conference on Innovative Research, Iasi, 16th – 17th of May 2019*

http://www.euroinvent.org/conference/doc/Program_ICIR2019.pdf

8.4.3.4. Nicoleta Simionescu, Lidia Benea, Anca Răvoiu, Effect of hydrogen peroxide addition to phosphate buffered saline solutions on corrosion resistance of 316l stainless steel, *Oral presentation. 18th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2018*, 24. Section Micro and Nano Technologies, 30 June - 9 July, 2018, Albena, Bulgaria.

www.sgem.org

<http://www.sgem.org/index.php/sgem-deadline/sgem-programme2018>.



8.4.3.5. Nicoleta Simionescu, Lidia Benea, Anca Răvoiu, **The effect of commercial juices on the corrosion resistance of 316L stainless steel used for orthodontic applications.** *Oral presentation. UgalMat 2018 - Conference on Material Science & Engineering*, October 11-13, 2018, Galați, Romania.

www.ugalmat.ugal.ro/

<http://www.ugalmat.ugal.ro/FINAL%20PROGRAMME%20UgalMat2018.pdf>

8.4.3.6. Lidia Benea, Nicoleta Simionescu, Anca Răvoiu, **Corrosion resistance of 304L stainless steel for orthodontic fixed appliances in saliva and different pH solutions from food or drinks.** *Oral presentation. UgalMat 2018 - Conference on Material Science & Engineering*, October 11-13, 2018, Galați, România.

www.ugalmat.ugal.ro/

<http://www.ugalmat.ugal.ro/FINAL%20PROGRAMME%20UgalMat2018.pdf>

8.4.4. Conferințe și lucrări științifice prezentate la congrese naționale

8.4.4.1. Lidia Benea, Nicoleta Simionescu, Laurențiu Draguș, Veaceslav Neaga, Anca Răvoiu. **Effect of the presence of hydrogen peroxide reactive oxygen species on the corrosion behavior of titanium alloy in buffered saline solution.** *Oral presentation. SCIENTIFIC CONFERENCE OF DOCTORAL SCHOOLS, SCDS-UDJG 2019*, The seventh Edition, Perspectives and challenges in doctoral research, GALAȚI, 13th-14th of June 2019. S.5.1: Emerging nanotechnology and future of advanced materials and coatings.

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/>

http://www.cssd-udjg.ugal.ro/files/2019/Program_detaliat_al_conferintei_nou_2.pdf

8.4.4.2. Nicoleta Simionescu, Lidia Benea, Anca Răvoiu. **Effect of human serum albumin on the corrosion behaviour of 316L stainless steel in phosphate buffered saline solution.** *Oral presentation. SCIENTIFIC CONFERENCE OF DOCTORAL SCHOOLS, SCDS-UDJG 2018*, The Sixth Edition, Perspectives and challenges in doctoral research, GALAȚI, 7th-8th of June 2018. S.5.1: Emerging nanotechnology and future of advanced materials and coatings. Această lucrare a primit premiul al III-lea.

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/>

http://www.cssd-udjg.ugal.ro/files/2018/05_Program_detaliat_al_conferintei_2018.pdf

8.4.4.3. Lidia Benea, Nicoleta Simionescu, Anca Răvoiu. **Effect of pH and biological solution composition on corrosion resistance of 304L stainless steel for orthodontic fixed appliances.** *Oral presentation. SCIENTIFIC CONFERENCE OF DOCTORAL SCHOOLS, SCDS-UDJG 2018*, The Sixth Edition, Perspectives and challenges in doctoral research, GALAȚI, 7th-8th of June 2018. S.5.1: Emerging nanotechnology and future of advanced materials and coatings.



<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/>

http://www.cssd-udjg.ugal.ro/files/2018/05_Program_detaliat_al_conferintei_2018.pdf

8.4.4.4. Anca Răvoiu, Lidia Benea, Nicoleta Simionescu, Alexandru Chiriac. Hydrogen peroxide and its effect on electrochemical behavior of titanium implant alloy. *Poster presentation. SCIENTIFIC CONFERENCE OF DOCTORAL SCHOOLS, SCDS-UDJG 2018, The Sixth Edition, Perspectives and challenges in doctoral research, GALAȚI, 7th-8th of June 2018. S.5.1: Emerging nanotechnology and future of advanced materials and coatings.*

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/>

http://www.cssd-udjg.ugal.ro/files/2018/05_Program_detaliat_al_conferintei_2018.pdf

--// --

