



**IOSUD**

**UNIVERSITATEA "DUNĂREA DE JOS" DIN GALAȚI**

**ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚE FUNDAMENTALE ȘI INGINEREȘTI**

**TEZĂ DE DOCTORAT**

**COROZIUNEA LA INTERFAȚA  
BIOMATERIALELOR DIN ALIAJE DE  
ZIRCONIU ȘI TITAN CU MEDIUL  
SPECIFIC FIZIOPATOLOGIC**

**Doctorand,  
Medic dentist Veaceslav NEAGA**

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

**Seria I5: Ingineria materialelor Nr. 21**

**GALAȚI**

**2024**

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

# TEZĂ DE DOCTORAT

## REZUMAT

### COROZIUNEA LA INTERFAȚA BIOMATERIALELOR DIN ALIAJE DE ZIRCONIU ȘI TITAN CU MEDIUL SPECIFIC FIZIOPATOLOGIC

**Doctorand,  
Medic dentist Veaceslav NEAGA**

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

**Seria I 5: Ingineria Materialelor Nr. 21  
GALAȚI  
2024**

Coroziunea la interfața biomaterialelor din aliaje de zirconiu  
și titan cu mediul specific fiziopatologic

---

# TEZĂ DE DOCTORAT

## REZUMAT

### COROZIUNEA LA INTERFAȚA BIOMATERIALELOR DIN ALIAJE DE ZIRCONIU ȘI TITAN CU MEDIUL SPECIFIC FIZIOPATOLOGIC

Doctorand,  
Medic dentist **Veaceslav NEAGA**

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

**Președinte**

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

**Conducător științific,**

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

**Referenți științifici**

Prof. univ. dr. ing. **Vasile Iulian ANTONIAC**  
Universitatea Națională de Știință și Tehnologie  
POLITEHNICA București

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

Prof. univ. dr. ing. **Daniel MUNTEANU**  
Universitatea "Transilvania" din Brașov

**Seria I 5: Ingineria Materialelor Nr. 21**

**GALAȚI**

**2024**

**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**

“It takes a different value system if  
you wish to change the world.”

- *Jacque Fresco* -

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

Coroziunea la interfața biomaterialelor din aliaje de zirconiu și  
titan cu mediul specific fiziopatologic

---

## CUPRINS

Nr crt	TITLU CAPITOL	Pag. Rezumat
	<b>Titlu Tezei</b> .....	<b>i</b>
	<b>Comisia</b> .....	<b>iii</b>
	<b>Motto</b> .....	<b>v</b>
	<b>Cuprins</b> .....	<b>1</b>
	<b>INTRODUCERE</b> .....	<b>7</b>
<b>PARTEA TEORETICĂ</b>		
<b>CAP. 1</b>	<b>ANALIZA SINTETICĂ A REALIZĂRILOR ÎN DOMENIUL TEMEI .....</b>	<b>9</b>
1.1.	Aspecte generale privind aliajele de titan și de zirconiu ca biomateriale de implant.....	9
1.2.	Medii biologice corozive care afectează materialele de implant.....	9
1.3.	Metode și tehnici electrochimice pentru modificarea suprafețelor aliajelor de titan și de zirconiu pentru îmbunătățirea proprietăților în mediile de implant .....	10
1.4.	Soluții și parametri utilizați pentru oxidarea electrochimică a aliajelor de titan și de zirconiu .....	10
1.5.	Factorii care influențează obținerea unor suprafețe funcționale din straturi de oxizi pe aliajele de implant pentru îmbunătățirea rezistenței lor la coroziunea în mediile biologice specifice umane.....	11
1.6.	Caracterizarea specifică a aliajelor de titan și de zirconiu și a straturilor funcționale pe biomateriale în sisteme biologice corozive.....	12
1.7.	Alicații biomedicale în utilizare suprafețelor funcționale ale materialelor metalice.....	12
1.8.	Concluzii parțiale .....	13
	<b>Bibliografia capitolului I</b> .....	<b>11</b>
<b>CAP. 2</b>	<b>DIRECȚII DE CERCETARE. PRINCIPALELE OBIECTIVE PROPUSE</b> .....	<b>19</b>
<b>PARTEA EXPERIMENTALĂ</b>		
<b>CAP. 3</b>	<b>MATERIALE, METODE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE</b> .....	<b>21</b>
<b>3.1.</b>	<b>Materiale</b> .....	<b>21</b>
3.1.1.	Aliajul de Ti6Al4V (ELI) / Ti-Grad 23 .....	21
3.1.2.	Aliajul de Zr2.5Nb .....	21



Coroziunea la interfața biomaterialelor din aliaje de zirconiu și  
titan cu mediul specific fiziopatologic

3.1.3.	Electrolitiți utilizați pentru modificarea suprafeței aliajului de titan și a aliajului de zirconiu prin oxidare anodică .....	22
3.1.4.	Soluții și electrolitiți utilizați pentru caracterizarea comparativă a suprafețelor .....	22
3.1.4.1.	Soluția Ringer .....	23
3.1.4.2.	Peroxidul de hidrogen ( $H_2O_2$ ) componenta artificială a mediului inflamator .....	23
<b>3.2.</b>	<b>Metode și tehnici electrochimice de modificare a suprafeței aliajului de zirconiu și de titan .....</b>	<b>24</b>
3.2.1.	Celule electrochimice. electrozi utilizați. Stație de lucru electrochimică cu voltaj ridicat .....	24
3.2.2.	Etapele de pre- și post-pregătire experimentală, aplicate probelor de aliaj de Ti-Grad 23 și Zr <sub>2.5</sub> Nb .....	24
<b>3.3.</b>	<b>Tehnici și metode de caracterizare a biomaterialelor și filmelor de oxizi ex-situ .....</b>	<b>25</b>
3.3.1.	Caracterizarea coloristică a grosimelor de strat de oxid prin evaluarea macroscopică .....	25
3.3.2.	Caracterizarea morfologică și compozițională a suprafețelor biomaterialelor și filmelor de oxizi prin microscopie electronică de baleiaj (SEM-EDX) .....	25
3.3.3.	Analiza microtopografică a suprafețelor biomaterialelor și a straturilor de oxizi cu profilometrul .....	26
3.3.4.	Analiza comparativă a microdureții aliajelor de Ti-Grad 23 și Zr <sub>2.5</sub> Nb cu a straturilor de oxizi obținute .....	26
3.3.5.	Analiza structurală cu difractometrul de raze X .....	26
3.3.6.	Analiza comparativă a hidrofobității aliajelor de Ti-Grad 23 și a Zr <sub>2.5</sub> Nb cu a filmelor de oxizi prin măsurarea unghiului de contact .....	26
<b>3.4.</b>	<b>Tehnici și metode de caracterizare a biomaterialelor și filmelor de oxizi in-situ prin coroziune în medii biologice .....</b>	<b>27</b>
3.4.1.	Celulă electrochimică. Electrozi. Stație de lucru electrochimică .....	27
3.4.2.	Metode de determinarea în vitro a rezistenței la coroziune în soluții biologice artificiale pentru bioaliajele de implant .....	27
3.4.2.1.	Test de coroziune prin imersie statică a biomaterialelor metalice în medii biologice simulate .....	27
3.4.2.2.	Metode experimentale electrochimice non-distructive în evaluarea rezistenței la coroziune a bioaliajelor de studiu în soluții biologice specifice .....	28
3.4.3.	Protocoale experimentale pentru caracterizarea electrochimică .....	28
3.5.	Concluzii parțiale .....	28
	<b>Bibliografia capitolul III .....</b>	<b>29</b>

<b>CAP. 4</b>	<b>INFLUENȚA PARAMETRILOR ELECTROCHIMICI DE FORMARE A STRATURILOR SUBȚIRI DE OXIZI ASUPRA PROPRIETĂȚILOR ACESTORA .....</b>	<b>33</b>
---------------	---	-----------

4.1.	Analiza densităților de curent în timp obținute după oxidarea anodică a aliajelor de Ti-Grad 23 și Zr <sub>2.5</sub> Nb în cele două soluții acide de	
------	---	--



Coroziunea la interfața biomaterialelor din aliaje de zirconiu și titan cu mediul specific fiziopatologic

	studiu .....	33
4.2.	Apricierea relativă a grosimei de strat obținută după evaluarea digitală macroscopică .....	33
4.3.	Concluzii parțiale .....	34
	<b>Bibliografia capitolul IV .....</b>	<b>34</b>
<b>CAP. 5</b>	<b>CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ, STRUCTURALĂ, TOPOGRAFICĂ ȘI A HIDROFOBICITĂȚII PENTRU ALIAJELE DE TITAN ȘI DE ZIRCONIU ȘI A FILMELOR DE OXIZI .....</b>	<b>35</b>
5.1.	Analiza morfologică și compozițională a suprafețelor aliajului de Zr <sub>2.5</sub> Nb și a filmelor de oxizi dezvoltate, cu ajutorul microscopie electronice de baleiaj (SEM-EDX) .....	35
5.1.1.	Aliajul Zr <sub>2.5</sub> Nb netratat după caracterizarea analitică prin metoda SEM-EDX .....	35
5.1.2.	Stratul oxizi de pe suprafața aliajul Zr <sub>2.5</sub> Nb modificat electrochimic prin prisma evaluării microscopului electronic de baleiaj (SEM-EDX) ..	36
5.1.3.	Comparația probelor din aliajul Zr <sub>2.5</sub> Nb netratat și cele oxidate electrochimic prin evaluarea morfo-compozițională după analiza SEM-EDX .....	36
5.2.	Analiza morfologică și compozițională a suprafețelor aliajului de Ti-Grad 23 netratat și a filmelor de oxizi ulterior obținute după evaluarea datelor microscopiei electronice de baleiaj (SEM-EDX) .....	36
5.2.1.	Stratul de oxizi de pe suprafața aliajului de Ti-Grad 23 modificat electrochimic prin prisma evaluării microscopului electronic de baleiaj.	37
5.2.2.	Comparația probelor din aliajul de Ti-Grad 23 oxidate electrochimic și cele netratate prin evaluarea morfo-compozițională după analiza SEM-EDX .....	38
5.3.	Analiza comparativă a rugozității suprafețelor aliajelor de titan și de zirconiu și a filmelor de oxizi obținute după EOx .....	38
5.3.1.	Rugozitatea aliajelor de zirconiu și de titan netratat .....	38
5.3.2.	Rugozitatea straturilor de oxizi dezvoltați pe aliajele de Zr <sub>2.5</sub> Nb și de Ti-Grad 23 după oxidarea electrochimică (EOx) .....	39
5.3.3.	Analiza comparativă a rugozității 2D pentru suprafețele oxidate anodic ale aliajelor de Zr <sub>2.5</sub> Nb și de Ti-Grad 23 .....	39
5.4.	Analiza comparativă a microdurității suprafeței aliajelor de titan și de zirconiu și a filmelor de oxizi obținute .....	39
5.4.1.	Microduritate Vickers (HV) a aliajelor de Zr <sub>2.5</sub> Nb și de Ti-Grad 23 netratate .....	39
5.4.2.	Microduritate Vickers (HV) a aliajelor de Zr <sub>2.5</sub> Nb și Ti-Grad 23 EOx în H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> și H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	40
5.4.3.	Microduritate Vickers (HV) comparativă pentru aliajele de studiu oxidate anodic în H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> și H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	40
5.5.	Caracterizarea structurală prin difracția de raze X (XRD) a aliajelor de titan și de zirconiu și a filmelor de oxizi obținute după EOx .....	40
5.5.1.	Difracția de raze X a aliajelor de zirconiu și de titan netratat .....	40
5.5.2.	Difracția de raze X a aliajelor de zirconiu și de titan oxidate electrochimic în H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> și H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	41
5.5.3.	Caracterizarea comparativă după analiza XRD a aliajelor de zirconiu și de titan oxidate anodic în H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> și H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	41



Coroziunea la interfața biomaterialelor din aliaje de zirconiu și titan cu mediul specific fiziopatologic

5.6.	Hidrofobicitatea suprafețelor aliajelor de titan și de zirconiu comparativ cu a filmelor de oxizi obținute după EOX .....	42
5.6.1.	Hidrofobicitatea aliajului de Zr2.5Nb și deTi-Grad 23 netratat .....	42
5.6.2.	Hidrofobicitatea aliajului de Zr2.5Nb și Ti-Grad 23 oxidate electrochimic în H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> și H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	43
5.6.3.	Hidrofobicitatea comparativă a aliajului de Zr2.5Nb și Ti-Grad 23 oxidate electrochimic în acid fosforic și acid sulfuric .....	43
5.7.	Concluzii parțiale .....	43
	<b>Bibliografia capitolul V .....</b>	<b>44</b>
<b>CAP. 6</b>	<b>CARACTERIZAREA COMPARATIVĂ A COROZIUNEI PRIN IMERSIE STATICĂ A CELOR DOUA ALIAJE ȘI A FILMELOR DE OXIZI ÎN FLUIDE BIOLOGICE .....</b>	<b>47</b>
6.1.	Analiza SEM-EDX a suprafețelor aliajului de Zr2.5Nb și a filmelor de oxizi dezvoltate prin evaluarea comparativă a datelor SEM-EDX, după coroziunea statică în fluide biologice artificiale cu proprietăți fiziopatologice .....	47
6.1.1.	Caracterizarea SEM-EDX a aliajul Zr2.5Nb netratat și cel oxidat anodic, înainte și după imersia statică în medii fiziologice și patologice artificiale .....	47
6.1.2.	Caracterizarea analitică SEM-EDX a aliajul Ti-Grad 23 netratat și cel oxidat anodic, înainte și după imersia statică în medii fiziologice și patologice artificiale .....	48
6.2.	Analiza datelor XRD a aliajelor de zirconiu, de titan și a filmelor de oxizi obținute, înainte și după imersia statică .....	49
6.2.1.	Difracția de raze X a aliajului de Zr2.5Nb netratat și EOX, înainte și după imersie statică .....	50
6.2.2.	Difracția de raze X a aliajului de Ti-Grad 23 netratat și EOX, înainte și după imersie statică .....	50
6.3.	Concluzii parțiale .....	51
	<b>Bibliografia capitolul VI .....</b>	<b>52</b>
<b>CAP. 7</b>	<b>CARACTERIZAREA PROPRIETĂȚILOR ANTICOROZIVE PRIN TESTELE ELECTROCHIMICE ÎN MEDII FIZIOLOGICE ȘI PATOLOGICE A ALIAJULUI DE ZIRCONIU ȘI TITAN CU SUPRAFEȚE NETRATATE CÂT ȘI CELE OXIDATE ANODIC .....</b>	<b>55</b>
7.1.	Evaluarea proprietăților anticorozive a straturilor de oxizi dezvoltate pe aliajul de Zr2.5Nb, atât în soluțiile artificiale fiziologice cât și în cele patologice .....	55
7.1.1.	Parametri electrochimici a evoluției potențialului liber (OCP) pentru aliajul de Zr2.5Nb oxidat anodic și netratat după imersarea în mediul fiziologic și patologic .....	55
7.1.2.	Parametri electrochimici a evoluției potențialului liber (OCP) pentru aliajul de Ti-Grad 23 oxidat anodic și netratat după imersarea în mediul fiziologic și patologic .....	56
7.2.1.	Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) al aliajului de Zr2.5Nb netratat și oxidat anodic .....	56
7.2.2.	Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) al aliajului de Ti-Grad 23 netratat și oxidat anodic .....	57

Coroziunea la interfața biomaterialelor din aliaje de zirconiu și  
titan cu mediul specific fiziopatologic

7.3.	Evaluarea comparativă a rezultatelor electrochimice obținute (EIS) la testele electrochimice în fluidele fizio-patologice artificiale, a celor doua aliaje de studiu și a filmelor de oxizi obținuți .....	58
7.4.	Concluzii parțiale .....	58
	<b>Bibliografia capitolul VII .....</b>	<b>59</b>
<b>CAP. 8</b>	<b>CONCLUZII GENERALE și PERSPECTIVE DE VIITOR .....</b>	<b>61</b>
8.1.	<b>Concluzii generale .....</b>	<b>61</b>
8.2.	<b>Perspectivă de viitor .....</b>	<b>62</b>
8.2.	<b>Contribuții personale .....</b>	<b>62</b>
8.4.	<b>Realizări științifice în domeniul temei de cercetare .....</b>	<b>63</b>
8.4.1.	Articole publicate în reviste cotate ISI (Clarivate Analytics) .....	63
8.4.2.	Publicații în reviste indexate în baze de date internaționale (BDI) .....	64
8.4.3.	Conferințe și lucrări științifice prezentate la congrese internaționale .....	64
8.4.4.	Conferințe și lucrări științifice prezentate la congrese naționale .....	64



Coroziunea la interfața biomaterialelor din aliaje de zirconiu și  
titan cu mediul specific fiziopatologic

---



## INTRODUCERE

Această teză de doctorat reprezintă rezultatul cercetărilor desfășurate în cadrul Centrului de Competențe Interfețe - Tribocoroziune și Sisteme Electrochimice (CC-ITES) din cadrul Facultății de Inginerie, Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați, sub coordonarea doamnei Prof. dr. chim. Lidia Benea. Studiile au vizat investigarea avansată a comportamentului biomaterialelor în medii corozive și optimizarea acestora pentru aplicații biomedicale.

Lucrarea are ca obiectiv general investigarea comportamentului aliajelor de zirconiu și titan în medii fiziopatologice, cu scopul de a crește rezistența la coroziune a acestor biomateriale utilizate în implanturile medicale. Având în vedere importanța aliajelor Ti6Al4V (ELI) și Zr2.5Nb datorită proprietăților lor mecanice și biocompatibilității, cercetarea se axează pe dezvoltarea unor metode avansate de protecție a acestora împotriva efectelor corozive ale mediilor biologice.

Lucrarea este structurată în două mari secțiuni: teoretică și experimentală.

Prima parte oferă o analiză detaliată a literaturii de specialitate, evidențiind aspecte legate de natura corozivă a mediilor biologice, mecanismele de degradare a biomaterialelor și tehnicile moderne de protecție utilizate. Se pune accent pe metodele electrochimice de modificare a suprafețelor aliajelor, precum și pe soluțiile și parametrii necesari pentru formarea unor straturi funcționale de oxizi, menite să îmbunătățească rezistența aliajelor la coroziune.

Partea experimentală a tezei se concentrează pe sinteza și caracterizarea straturilor de oxizi obținute prin oxidare anodică. Se analizează influența diferiților parametri electrochimici, precum densitatea de curent, concentrația soluțiilor de electrolit și timpul de oxidare, asupra proprietăților acestor straturi. Caracterizarea morfologică, structurală și topografică a suprafețelor tratate este realizată prin metode avansate, cum ar fi microscopie electronică de baleiaj (SEM-EDX), difracția de raze X (XRD) și măsurători ale unghiului de contact pentru evaluarea hidrofobicității.

În plus, cercetarea include teste de coroziune realizate în soluții biologice simulate, pentru a evalua comportamentul anticoroziv al aliajelor tratate. Proprietățile anticorozive ale acestor aliaje, înainte și după tratamentul prin oxidare anodică, sunt evaluate prin metode electrochimice, cum ar fi spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) și evoluția potențialului liber (OCP).

Concluziile generale ale tezei subliniază eficiența tratamentelor electrochimice aplicate în îmbunătățirea rezistenței la coroziune a aliajelor de zirconiu și titan, evidențiind impactul parametrilor electrochimici asupra performanțelor finale ale biomaterialelor. Lucrarea contribuie astfel la dezvoltarea unor strategii de protecție a implanturilor medicale, deschizând noi perspective pentru cercetările viitoare în domeniul biomaterialelor.

Teza de doctorat este structurată în două secțiuni principale: o secțiune teoretică, care reprezintă aproximativ 17 % din conținut, și o secțiune experimentală, ce reflectă contribuțiile personale ale autorului în domeniul cercetat.



Coroziunea la interfața biomaterialelor din aliaje de zirconiu și  
titan cu mediul specific fiziopatologic

---



## CAPITOLUL I

### ANALIZA SINTETICĂ A REALIZĂRILOR ÎN DOMENIUL TEMEI

#### 1.1. Aspecte generale privind aliajele de titan și de zirconiu ca biomateriale de implant

Biomaterialele trebuie să îndeplinească cerințele fizico-chimice ridicate, care variază semnificativ în ceea ce privește aplicațiile medicale sau biotehnologice. Cu toate acestea biomaterialele existente ce ofera un grad crescut de conformitate cu standardele de calitate medicală, sunt insuficiente pentru a satisface toate cerințele în domeniul reabilitării pacienților cu patologii grave. În prezent, biomaterialul este definit ca „o substanță, construită individual sau ca parte a unui sistem complex și folosită pentru interacțiunea direcționată cu componentele sistemelor vii, în timpul oricărei proceduri terapeutice sau de diagnostic” [1.1].

Zirconiu a fost folosit pentru prima dată ca material de implant în 1969 - făcând parte din dispozitivul articulației șoldului și genunchiului [1.2].

Comparația unică de biocompatibilitate, rezistență mecanică și potențial scăzut de coroziune a zirconiei au făcut din acesta un material de interes intens pentru stomatologie, în special acolo unde este necesară estetica. Prima referire la utilizarea zirconiei în stomatologie a fost în anii '70 [1.8].

Aliajele sistemului zirconiu-niobiu aparțin grupului de aliaje cu întărirea soluțiilor solide și diferă de aliajele intermetalice, adică predispuse la magnetizare care includ titan, cu caracteristici de rezistență la oboseală ridicate, care sunt puțin dependente de structura metalică. Conform datelor disponibile în literatură, un aliaj de zirconiu cu niobiu este un material bioinert, nu afectează creșterea celulelor osoase și țesuturilor și, de asemenea, nu provoacă modificări morfologice vizibile în organele interne și nu are proprietăți bactericide [1.10].

Titanul și aliajele sale au început să fie utilizate pe scară largă în anii 40 ai secolului și anume la fabricarea de implanturi medicale. Motivul a fost rezistența mecanică ridicată a acestor materiale la o densitate relativ mică și rezistența mare la coroziune datorită formării unei pelicule de oxid pe suprafața lor cu o bună capacitate ulterioară de integrare cu țesutul osos [1.13].

Datorită inertății biologice a structurilor de titan față de corpul uman, în timpul implantării, acestea nu se dezintegrează și nu provoacă reacții alergice, acoperindu-se rapid de țesuturi musculo-scheletice, a căror structură rămâne constantă pe toată durata vieții ulterioare. Un avantaj semnificativ al titanului este accesibilitatea sa financiară, care determină posibilitatea aplicării în masă [1.14].

#### 1.2. Medii biologice corozive care afectează materialele de implant

În medicina modernă, produsele și sistemele biotehnologice sunt utilizate și studiate pe scară largă, în care diverse elemente și părți interacționează cu fluidele biologice, țesuturile moi și dure ale corpului. Aceasta se aplică în principal produselor destinate chirurgiei cardiovasculare, ortopediei, chirurgiei dentare și reconstructive, oftalmologiei. Trebuie de menționat că aceste produse medicale suportă anumite agresiuni când interacționează cu sângele, limfa, lichidul interstițial, saliva, sucii gastrici și alte medii concomitente sub influența stresului mecanic. Compatibilitatea biologică a materialelor este determinată de un anumit nivel al proprietăților lor biologice și fizico-chimice, care includ toxicitatea, stimularea formării tumorii, efectele asupra sângelui, sterilizabilitatea, radiopacitatea, precum și proprietățile electrice, magnetice, optice și chimice [1.21, 1.22].





Electrolitiții joacă un rol major în funcționalitatea organismului. Printre diferitele funcții, ele participă la metabolism, determină potențialul membranei celulare și osmolaritatea fluidelor corporale. Principalii cationi includ ioni de hidrogen, sodiu, potasiu, calciu și magneziu. Anionii principali includ hidroxid, bicarbonat, clor, fosfat și sulfat. Sărurile dizolvate sunt probabil cele mai influente componente pentru coroziunea implantului in vivo. Ionii de clorură (și alte halogenuri) sporesc coroziunea aproape tuturor metalelor și interferează cu multe metode de protecție împotriva coroziunii. De exemplu, plasma sanguină umană prezintă un mediu agresiv chimic pentru metalele implantate, în special datorită prezenței unei concentrații mari de ioni de clorură (~ 103 mmol/L) [1.23-1.25].

### 1.3. Metode și tehnici electrochimice pentru modificarea suprafețelor aliajelor de titan și de zirconiu pentru îmbunătățirea proprietăților în mediile de implant

Conform unor cercetări în domniul biomaterialelor, Ti și aliajele lui fără o îmbunătățire prealabilă a suprafețelor active prezintă rezistență la uzură și coroziune insuficient de corespunzător mediului aplicat, astfel la un coeficient de frecare ridicat și o bioactivitate scăzută, ne indică la rândul său necesitatea unei modificări suplimentare a suprafeței lor. La fel se menționează faptul, că abraziunea intensă a implantului și pătrunderea ionilor metalici în mediul uman intern pot duce la mobilitatea patologică a implantului cu ulterioara apariție unei reacții toxice [1.41, 1.42].

În ciuda pasivității excelente și rezistenței la coroziune a Ti-6Al-4V, au fost detectate concentrații crescute de ioni metalici în țesuturile din jurul implanturilor, sânge, urină și alte fluide sistemice din corpul uman. Eliminarea pasivă, lentă și cu acumulare a ionilor de Al și V alarmează pacienții și medicii cu privire la siguranța pe termen lung a implanturilor din aliaj Ti-6Al-4V. Astfel după unele cercetări, aluminiul poate fi incriminat în probleme neurologice severe și bolile metabolice ale oaselor (de ex. boala Alzheimer, osteomalacie), iar în cazul ionilor de vanadiu este prezentat cu potențial citotoxic [1.36, 1.43].

În cazul aliajului de zirconiu cateva studii științifice releva faptul că are rezistență mecanică adecvată, modul elasticității mai apropiat de cel osului uman și o rezistență ridicată la fracturare. Pe lângă proprietățile mecanice enumerate, aliajele de Zr mai oferă o biocompatibilitate optimă, rezistență superioară la coroziune, stabilitate chimică și termică în timp, dar și o susceptibilitate magnetică scăzută în comparație cu aliajele de titan, atât necesară biomaterialelor metalice [1.44-1.46].

În urmărirea optimizării proprietăților cu nanostructuri pentru implanturile ortopedice, au fost concepute o multitudine de abordări, inclusiv tehnici electrochimice, cum ar fi oxidarea anodică [1.55, 1.56], oxidarea electrolitică cu plasmă [1.57], depunerea fizică de vapori (PVD), acoperirile de conversie chimică [1.58], tratamentul suprafeței cu laser [1.59], pulverizarea termică [1.60], acoperiri organice [1.61] și acoperiri cu derivații al microundelor [1.62].

Benea L. și colab. prin realizarea stratului osteoconductiv al aliajul de studiu Ti6Al4V în două etape, și anume anodizarea în acid sulfuric cu ulterioara electrodepunerea de hidroxiapatită, au evedențiat proprietăți tribologice slabe. Dar în același studiu experimental au observat rezultate atât tribocorozive cât și anticorozive simple mai bune față de probele netratate în saliva artificială Fusayama-Mayer [1.55,1.56].

### 1.4. Soluții și parametri utilizați pentru oxidarea electrochimică a aliajelor de titan și de zirconiu

Baza obiectivă a oxidării electrochimice, este de a modifica proprietățile de suprafață ale unui aliaj prin crearea unui strat de oxid într-un mediu electrolitic apos, utilizând un câmp electric extern ca forță motrice. Astfel acoperirea creată poate adopta fie o formă solidă, fie o structură poroasă. Dar posibilitatea dezvoltării unui strat amorf sau cristalin mai depinde și de diverși factori, spre exemplu mărimea tensiunii aplicate, durata procesului și tipul de post-tratament utilizat [1.76-1.78].

Majoritatea studiilor în domeniul oxidării electrochimice a biomaterialelor metalice se



bazează pe valorificarea condițiilor și parametrilor impuși, precum compoziția chimică a electrolitului folosit, temperatura și durata oxidării anodice, mărimea tensiunii aplicate și/sau densitatea curentului, dar nu și în ultimul rând tipul de substrat supus procesului [1.75,1.79-1.87].

Procesul de oxidare anodică (AO), este aplicat în studiile din domeniu prin două tehnici distincte, și anume metoda galvanostatică ce presupune un curent constant aplicat, în timp ce tensiunea prezintă variații [1.92]. Cealaltă tehnică fiind potențiostatică, unde procesul este condusă la o tensiune constantă, permițând în același timp fluctuațiile curentului, însă această metodă este folosită în mod obișnuit în cercetarea academică pentru investigarea reacțiilor electrochimice [1.93,1.94].

Timpul prestabilit pentru oxidarea electrochimică este un alt aspect crucial în modificarea proprietăților de suprafață ale stratului anodic de oxizi de Ti sau Zr. Conform numeroaselor cercetări, o perioadă mai lungă de anodizării are ca rezultat o intensitate mai mare a descărcărilor electrice de suprafață, ceea ce are ca rezultat producerea unui strat anodic mai mare și cu cristalinitate mai ridicată [1.107-1.110].

Concentrația electrolitului în procesul de oxidare electrochimică, la fel este un factor esențial în determinarea morfologiei sau grosimei stratului de oxizi, astfel diametrul nanostructurilor poate varia, după o cercetare pe aliajul de Ti6Al7Nb în cazul utilizării soluțiilor de acid fosforic cu diferite concentrații (1-3M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> cu 0,4% HF din greutate) [1.115], sau folosirea în cazul anodizării aliajului de Zr2.5Nb a unei soluției ce conține săruri de 0,063 M CaF<sub>2</sub> și 0,375 M NH<sub>4</sub>H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> [1.46].

### **1.5. Factorii care influențează obținerea unor suprafețe funcționale din straturi de oxizi pe aliajele de implant pentru îmbunătățirea rezistenței lor la coroziunea în mediile biologice specifice umane**

Pînă astăzi în mare majoritate studiilor din domeniu, evocă faptul că suprafața unui implant trebuie să fie bioactivă pentru a asigura integrarea cu succes a implanturilor în structurile asemănătoare corpului pe o perioadă lungă de timp [1.120,1.121]. Ca rezultat, creșterea rugozității sau o suprafață poroasă a titanului oxidat anodic determină o energie de suprafață mărită cu proprietate mai hidrofilă, drept recunoscută bioactivă cu calitățile optime de acoperire pentru osteointegrarea fiziologică a unui implant [1.122,1.123].

Rezistență la coroziune excelentă al aliajelor de Ti se datorează afinității sale pentru oxigen, care condiționează la rândul său dezvoltarea unui strat pasiv impermeabil pe suprafața sa, format în mare parte din oxizi de titan (TiO<sub>2</sub>, Ti<sub>2</sub>O<sub>3</sub> și TiO) [1.128, 1.129].

Alt factor important este expunerea biomaterialului la mediului biologic agresiv al organismului, care include lichidul interstițial bogat în electroliți (Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup>, PO<sub>4</sub><sup>-</sup>) și proteine plasmatică, această interacțiune este abundentă în prima etapă a inserării implantului sau în cazul unui proces inflamator local [1.137].

Topografia și energia de suprafață liberă a biomaterialului la fel influențează factorul de umectibilitate, unde după un studiu majoritatea microbilor patogeni implicați în infecțiile ortopedice inclusiv Staphylococcus aureus sunt hidrofobe [1.141]. Astfel încât, dacă modificarea suprafeței poate spori cu succes hidrofilitatea suprafeței, aderența bacteriană s-ar reduce [1.142].

Actualmente orice studiu in vitro sau in vivo a biomaterialelor metalice inițial necesită crearea unor suprafețe poroasă cu o compoziție chimică și de fază cristalizare adecvată mediului în care se implantează [1.143 - 1.145]. Un înveliș corect dezvoltat ar trebui să aibă calități mecanice similare cu țesutul osos al pacientului supus intervenției chirurgicale, dacă e posibil o imitare morfologică a structurilor osoase. Astfel, porozitatea acoperirii rezultat este esențială în acest caz, deoarece corolează dimensiunea și forma porilor, care la rândul său afectează adeziunea, proliferarea și diferențierea celulelor de regenerare tisulară. [1.146, 1.147, 1.148].

Stratul funcțional cu eliberarea locală a unui preparat farmaceutic în cazul implanturilor depinde nu numai de tipul nanostructurii de suprafață, ci și de dimensiunea moleculei de medicament, sarcina celor două câmpuri, solubilitatea medicamentului și coeficienții de difuzie.



Astfel moleculele medicamentoase cu dimensiuni mai mari decât deschiderea nonostructurilor obținute după procesul de oxidare anodică se vor atașează în mare parte doar la suprafață, realizând ulterior o eliberare necontrolată și exclusiv în faza inițială de implantare. În cazul dat unele studii au evidențiat avantajul acoperirelor biodegradabile din chitosan pentru sigilarea temporară a nonostructurilor încărcate cu medicament și eliberarea treptată a acestui preparat [1.152, 1.153].

## 1.6. Caracterizarea specifică a aliajelor de titan și de zirconiu și a straturilor funcționale pe biomateriale în sisteme biologice corozive

Prin prezența apei,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Na}^+$ , proteinelor și aminoacizilor în organismul uman, se creează un mediu destul de coroziv pentru eliberarea ionilor metalici toxici din substratul aliajului implantat cauzând ulterior un eșec protetic și favorizarea unui proces infecțios în țesuturile biologice atât locale cât și la distanță (ficat, rinichi, cord și piele) [1.159 -1.161].

Benea, L. și Celis, J. P [1.162] în cercetarea lor de modificare a suprafeței aliajului Ti6Al4V prin oxidarea electrochimică în soluție acidă de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  și electrodepunerea ulterioară a stratului de chitosan (un polimer natural), au evidențiat efectul benefic al metodei utilizate din punct de vedere al creșterii rezistenței la procesul de degradare prin coroziunea în soluția artificială Hank cu compoziția similară plasmei sanguine. Astfel o reactivitatea redusă și rezistența la coroziune îmbunătățită a combinației hibride de chitosan și strat poros de  $\text{TiO}_2$ , poate oferi în viitor un concept promițător pentru suprafețe funcționale a biomaterialelor de implant.

La mometul actual, o mare parte din aliajele de Zr sunt utilizate la fabricarea a instrumentelor chirurgicale specifice, implanturi endoosase ortopedice și cele dentare, datorită esticității, citotoxicității reduse ca urmare a eliberării scăzută de ioni, non-magnetic astfel nu interferează cu tehnicile standard de diagnosticare (RMN), sau afinitate redusă pentru placa bacteriană și dezvoltarea proceselor inflamatoare peri-implantare [1.164 -1.167].

Predispoziția la coroziune a implanturilor de șold din aliajele de titan, apare și în urma mersului fiziologic pe jos ce provoacă un stres ciclic cu o frecvență de aproximativ 1 Hz, determinând un proces de oboseala mecanică de suprafață. În timp ce rezistența la coroziune după oboseala mecanică a oțelului inoxidabil scade sub pH de 4 a mediului de testare, rezistența aliajelor de titan este aproape independentă de pH ambiental. Astfel potrivit unui studiu, tehnicile de tratament termic cu implantarea ionilor de azot cresc rezistența la coroziune al aliajului Ti6Al4V la uzura porțiunile de alunecare și frecare a implantului coxo-femural și previne eliberarea ionilor de  $\text{Ti}_2^+$  în organismul uman [1.169 -1.171].

## 1.7. Alicații biomedicale în utilizare suprafețelor funcționale ale materialelor metalice

Astăzi, nu toate cerințele terapeutice, cum ar fi prevenirea infecțiilor bacteriene, determinarea osteointegrării complete și alte obiective ortopedice, pot fi îndeplinite printr-o singură tehnică de modificare a suprafeței. Pentru a realiza obiective multifuncționale și a îndeplini aplicațiile terapeutice, există tendința de a combina diferite proceduri de modificare pentru a înlocui suprafața tipică a biomaterialelor metalice.

Însă acestea acoperiri de suprafață convenabile trebuie aplicate în funcție de materialul selectat, de mediul biologic individual, inclusiv de tipul de țesut adiacent și cerințelor specifice pentru a îmbunătăți caracteristicile biomaterialului in vivo. Progresele în evaluarea suprafețelor, bio-funcționalizarea, ingineria micro-nano și chimia sintetizată sunt anticipate să ajute la dezvoltarea unor suprafețe mai complexe și bioactive [1.173, 1.174].

Straturile funcționale a implanturilor metalice implică utilizarea moleculelor organice similare compoziției osului uman pentru a iniția o anumită bioactivitatea la nivel de suprafață, care poate fi utilizată fie de sine stător, fie în combinație cu proprietățile inițiale de biocompatibilitate a implantului. Aceste componente organice constau în cea mai mare parte din substanțe endogene a țesutului osos, cum ar fi secvențe de collagen sau peptide [1.175,



1.176].

Mulți cercetători evidențiază utilizarea nanostructurilor și crearea de suprafețe bioactive cu completarea elementelor antibacteriene intrinseci (de exemplu, Au, Ag, Cu, etc.), pentru a reduce eventualele procese inflamatorii locale post chirurgicale sau chiar sistemice. Deoarece eliberarea controlată a metalelor este frecvent prelungită, mai mult de o săptămână, prezența acestor ioni a fost legată de o scădere a dezvoltării biofilmului bacterian [1.179, 1.180].

## 1.8. Concluzii parțiale

Compatibilitatea biologică a materialelor metalice utilizate în practica medicală este proiectată pentru a asigura confortul și funcționalitatea structurilor implantabile. Însă complicațiile care se dezvoltă la pacienți cu boli de sistem și imunitate scăzută se remarcă ulterior prin pierderea funcționalității în zona de implantare, instabilitatea implantului, dezvoltarea inflamației aseptice, iar în cazul prezenței microflorei patogene - la o infecție periimplantară. Metodele de tratare și revizuire efectuate la momentul actual sunt, într-un anumit sens, paliative și nu pot rezolva pe deplin problema apărută din cauza incompatibilității organismului uman cu structurile artificiale implantabile.

Prin urmare viitoare perspectivă a ingineriei ortopedice include echilibrarea inovației și siguranței, deoarece supravegherea pe termen lung după introducerea pe piață a unei tehnologii necesită și confirmarea pozitivă la imagistica anomaliilor osoase și osteointegrarea materialului de implant.

Cu toate că titanul și aliajele sale au proprietăți necesare unui biomaterial de implantare (rezistență mecanică, proprietăți anticorozive, compoziții chimice rezonabile – printr-o cantitate redusă de elemente toxice), problema bioactivității după implantare în organism persistă, consecințele cele mai răspândite fiind infecțiile, embolia, tromboza și afecțarea mecanică a implantului.

Astfel, în cazul aliajelor Ti6Al4V utilizate actualmente în fabricarea implanturilor prezintă elemente de aliere precum aluminiu și vanadiu, care provoacă procese inflamatorii locale sau afectează procesele metabolice generale din organism (în special cele cu proprietăți cancerigene).

Procesele electrochimice de modificare a suprafeței, în special oxidarea anodică, prezintă avantaje necesare pentru a îmbunătăți caracteristicile mecanice și biologice a unui biomaterial metalic. Se distinge printr-un timp de procesare rapidă, costuri relativ mici, dispozitive disponibile, capacitatea de determinare a formelor dorite și schimbarea ușoară a parametrilor, rezultând straturi sau filme de protecție variabile.

Aceste abordări folosesc frecvent electroliți/suspensii care conțin Ca, P, HA sau chitosan, oferă pe lângă creșterea proprietăților de coroziune și reducerea fluxului de ioni metalici în corp, rezolvarea simultană altor probleme de ordin biofuncțional. În plus, substanțele antibacteriene cu acțiune bactericidă împotriva *S. aureus* și *E. coli* sunt din ce în ce mai utilizate în electroliți (cel mai adesea nanoparticule de Ag, Cu, Au sau oxizii acestora).

Însă interesul crescut pentru acoperirile cu fosfat de calciu ( $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ ) și hidroxiapatită  $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$ , nu oferă proprietăți osteoinductive, ci doar osteoconductive - insuficient pacienților cu boli de sistem.

Un alt deziderat ține cont de structura și forma stratului de izolare, unde dioxidul de titan ( $\text{TiO}_2$ ) sau dioxidul de zirconiu ( $\text{ZrO}_2$ ) cu grosimea adecvată poate oferi caracteristici chimico-mecanice superioare materialelor ceramice rezorbabile. În plus un înveliș cu o morfologie dezvoltată și o anumită porozitate poate reduce perioada de osteogeneza a spațiului periimplantar.

Însă după unele cercetări in vitro, se prezintă date ce demonstrează efectul negativ direct ale ionilor de titan asupra viabilității celulelor osteogene și asupra genelor responsabile de diferențierea celulelor din matricea osoasă. În acest caz se pot dezvolta aceleași acoperiri pe aliaje de zirconiu nanostructurate / ultrafine, unde prezintă caracteristici mecanice superioare și pot fi promițătoare pentru utilizarea în medicină.



## Bibliografie capitolul I

- [1.1] Erwin A.V., Surface Modification for Biocompatibility. Engineered Biomimicry, 2013, 8: 189-220.
- [1.2] Abd El-Ghany O.S., & Sherief A.H., Zirconia based ceramics, some clinical and biological aspects: Review. Future Dental Journal, 2016, 2(2): 55–64.  
<https://doi.org/10.1016/j.fdj.2016.10.002>
- [1.8] Cranin AN, Schnitman PA, Rabkin SM, et al. Alumina and zirconia coated vitallium oral endosteal implants in beagles. J Biomed Mater Res. 1975;9:257–262.  
<https://doi.org/10.1002/jbm.820090429>
- [1.10] Chen, Y.-W., Moussi, J., Drury, J. L., & Wataha, J. C. (2016). Zirconia in biomedical applications. Expert Review of Medical Devices, 13(10), 945–963.  
<https://doi.org/10.1080/17434440.2016.1230017>
- [1.13] Ratner B.D., Hoffman A.S., Schoen F.J., Biomaterials science. An introduction to materials in medicine // 2nd edn. Elsevier/Academic Press; Amsterdam, The Netherlands / New York, 2004. ISBN: 9780080470368
- [1.14] Jackson, M. J., Kopac, J., Balazic, M., Bombac, D., Brojan, M., & Kosel, F. (2016). Titanium and Titanium Alloy Applications in Medicine. Surgical Tools and Medical Devices, 475–517. doi:10.1007/978-3-319-33489-9\_1
- [1.21] Gilbert, J. L. (2017). Corrosion in the Human Body: Metallic Implants in the Complex Body Environment. CORROSION, 73(12), 1478–1495. doi:10.5006/2563
- [1.22] Biological response to metal implants, 2019, FDA  
<https://www.fda.gov/media/131150/download>
- [1.23] Eliaz, N. (2019). Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review. Materials, 12(3), 407. doi:10.3390/ma12030407
- [1.24] Li, H.-Z., Zhao, X., & Xu, J. (2015). MRI-compatible Nb–60Ta–2Zr alloy for vascular stents: Electrochemical corrosion behavior in simulated plasma solution. Materials Science and Engineering: C, 56, 205–214. doi:10.1016/j.msec.2015.06.027
- [1.25] Virtanen, S., Milošev, I., Gomez-Barrena, E., Trebše, R., Salo, J., & Kontinen, Y. T. (2008). Special modes of corrosion under physiological and simulated physiological conditions. Acta Biomaterialia, 4(3), 468–476. doi:10.1016/j.actbio.2007.12.003
- [1.36] Mishnaevsky, L., Levashov, E., Valiev, R. Z., Segurado, J., Sabirov, I., Enikeev, N., ... Smolin, A. (2014). Nanostructured titanium-based materials for medical implants: Modeling and development. Materials Science and Engineering: R: Reports, 81, 1–19. doi:10.1016/j.mser.2014.04.002
- [1.41] Basova, T. V., Vikulova, E. S., Dorovskikh, S. I., Hassan, A., & Morozova, N. B. (2021). The use of noble metal coatings and nanoparticles for the modification of medical implant materials. Materials & Design, 204, 109672. doi:10.1016/j.matdes.2021.10967
- [1.42] Browne, M., & Gregson, P. . (2000). Effect of mechanical surface pretreatment on metal ion release. Biomaterials, 21(4), 385–392. doi:10.1016/s0142-9612(99)0020
- [1.43] Dănilă, E., & Benea, L. (2016). Comparative Tribocorrosion Resistance in Physiological Solution of Untreated and Modified Ti-6Al-4V Alloy Surface by Electrodeposition of Hydroxyapatite Coatings into Nanoporous Titania Layers. Advanced Materials Research, 1139, 64–68. doi:10.4028/www.scientific.net/amr.1139.64
- [1.44] M.R. Katunar, A. Gomez Sanchez, A. Santos Coquillat, A. Civantos, E. Martinez Campos, J. Ballarre, T. Vico, M. Baca, V. Ramos, S. Cere, In vitro and in vivo characterization of anodised zirconium as a potential material for biomedical applications, Mater. Sci. Eng. C., 75 (2017), pp. 957-968, doi: 10.1016/j.msec.2017.02.139
- [1.45] A.G. Sanchez, J. Ballarre, J.C. Orellano, G. Duffó, S. Cere, Surface modification of zirconium by anodisation as material for permanent implants: in vitro and in vivo study, J Mater Sci: Mater Med, 24 (2013), pp. 161-169, doi: 10.1007/s10856-012-4770-8
- [1.55] Lidia Benea, Eliza Mardare-Danaila, Marilena Mardare, Jean-Pierre Celis, Preparation of titanium oxide and hydroxyapatite on Ti–6Al–4V alloy surface and electrochemical behaviour in bio-simulated fluid solution, Corrosion Science 80 (2014) 331– 338,

<http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.059>.

[1.56] Lidia Benea, Eliza Danaila, Pierre Ponthiaux, 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 (2015) 262–271, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2014.11.026>

[1.57] Krzakala, A., Kazek-Kęsik, A., & Simka, W. (2013). Application of plasma electrolytic oxidation to bioactive surface formation on titanium and its alloys. *RSC Advances*, 3(43), 19725. doi:10.1039/c3ra43465f

[1.58] Rojaee, R., Fathi, M., & Raeissi, K. (2013). Electrophoretic deposition of nanostructured hydroxyapatite coating on AZ91 magnesium alloy implants with different surface treatments. *Applied Surface Science*, 285, 664–673. doi:10.1016/j.apsusc.2013.08.108

[1.59] Parsikia, F., Amini, P., & Asgari, S. (2014). The Effect of Multiple Surface Treatments on Biological Properties of Ti-6Al-4V Alloy. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 45(10), 4588–4593. doi:10.1007/s11661-014-2374-2

[1.60] Bolelli, G., Bellucci, D., Cannillo, V., Lusvarghi, L., Sola, A., Stiegler, N., ... De Nardo, L. (2014). Suspension thermal spraying of hydroxyapatite: Microstructure and in vitro behaviour. *Materials Science and Engineering: C*, 34, 287–303. doi:10.1016/j.msec.2013.09.017

[1.61] Sima, F., Davidson, P. M., Dentzer, J., Gadiou, R., Pauthe, E., Gallet, O., ... Anselme, K. (2014). Inorganic–Organic Thin Implant Coatings Deposited by Lasers. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(1), 911–920. doi:10.1021/am507153n

[1.62] Ren, Y., Babaie, E., & Bhaduri, S. B. (2018). Nanostructured amorphous magnesium phosphate/poly (lactic acid) composite coating for enhanced corrosion resistance and bioactivity of biodegradable AZ31 magnesium alloy. *Progress in Organic Coatings*, 118, 1–8. doi:10.1016/j.porgcoat.2018.01.01

[1.76] Jarosz, Magdalena, et al. "Anodization of titanium alloys for biomedical applications." *Nanostructured Anodic Metal Oxides*. Elsevier, 2020. 211-275.

[1.77] Hang, Ruiqiang, et al. "Self-assembled anodization of NiTi alloys for biomedical applications." *Applied Surface Science* 517 (2020): 146118.

[1.78] Lausmaa, Jukka. "Mechanical, thermal, chemical and electrochemical surface treatment of titanium." *Titanium in medicine* 233 (2001).

[1.79] Ribeiro, Bruno, et al. "On growth and morphology of TiO<sub>2</sub> nanotubes on Ti6Al4V by anodic oxidation in ethylene glycol electrolyte: influence of microstructure and anodization parameters." *Materials* 14.10 (2021): 2540.

[1.80] Kumar, Anil, and Manoj Kumar Kushwaha. "Surface modification of titanium alloy by anodic oxidation method to improve its biocompatibility." *CURRENT SCIENCE* 120.5 (2021): 907.

[1.81] Pereira, Bruno Leandro, et al. "Scratch-resistant and well-adhered nanotube arrays produced via anodizing process on  $\beta$ -titanium alloy." *Materials Today Communications* 26 (2021): 101947.

[1.82] Louarn, Guy, et al. "Nanostructured surface coatings for titanium alloy implants." *Journal of materials research* 34.11 (2019): 1892-1899.

[1.83] Yang, Bangcheng, et al. "Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment." *Biomaterials* 25.6 (2004): 1003-1010.

[1.84] Marenzi, Gaetano, et al. "Micro-scale surface patterning of titanium dental implants by anodization in the presence of modifying salts." *Materials* 12.11 (2019): 1753.

[1.85] Li, Ying, et al. "Improved cell adhesion and osseointegration on anodic oxidation modified titanium implant surface." *Journal of Hard Tissue Biology* 28.1 (2019): 13-20.

[1.86] Mohan, L., et al. "Effect of electrolyte temperature and anodization time on formation of TiO<sub>2</sub> nanotubes for biomedical applications." *Materials Today Communications* 23 (2020): 101103.

[1.87] Park, H. H., Park, I. S., Kim, K. S., Jeon, W. Y., Park, B. K., Kim, H. S., ... Lee, M. H. (2010). Bioactive and electrochemical characterization of TiO<sub>2</sub> nanotubes on titanium via anodic oxidation. *Electrochimica Acta*, 55(20), 6109–6114. doi:10.1016/j.electacta.2010.05.082



- [1.92] Chitsaz-Khoyi, Leila, et al. "The effect of hydroxyapatite nanoparticles on electrochemical and mechanical performance of TiC/N coating fabricated by plasma electrolytic saturation method." *Surface and Coatings Technology* 394 (2020): 125817.
- [1.93] Indira, K., et al. "A review on TiO<sub>2</sub> nanotubes: influence of anodization parameters, formation mechanism, properties, corrosion behavior, and biomedical applications." *Journal of bio-and tribo-corrosion* 1 (2015): 1-22.
- [1.94] Abdullah, Hasan Zuhudi. Titanium surface modification by oxidation for biomedical application. Diss. UNSW Sydney, 2010.
- [1.107] Wu, Liang, et al. "Influence of anodizing time on morphology, structure and tribological properties of composite anodic films on titanium alloy." *Vacuum* 140 (2017): 176-184.
- [1.108] Ohtsu, Naofumi, and Kento Yokoi. "Surface structure and photocatalytic performance of an anodic oxide layer fabricated on titanium in a nitrate/ethylene glycol electrolyte with different treatment durations." *Surface and Coatings Technology* 294 (2016): 109-114.
- [1.109] Komiya, Shinji, Kouta Sakamoto, and Naofumi Ohtsu. "Structural changes of anodic layer on titanium in sulfate solution as a function of anodization duration in constant current mode." *Applied surface science* 296 (2014): 163-168.
- [1.110] Tsuchiya, H., & Schmuki, P. (2004). Thick self-organized porous zirconium oxide formed in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/NH<sub>4</sub>F electrolytes. *Electrochemistry Communications*, 6(11), 1131–1134. doi:10.1016/j.elecom.2004.09.003
- [1.115] Krasicka-Cydzik, E. (2012). Anodic Layer Formation on Titanium and Its Alloys for Biomedical Applications. *Titanium Alloys - Towards Achieving Enhanced Properties for Diversified Applications*. doi:10.5772/34395
- [1.120] Jeong, Jiwoon, et al. "Bioactive calcium phosphate materials and applications in bone regeneration." *Biomaterials research* 23.1 (2019): 1-11.
- [1.121] Liddell, Robert S., et al. "The influence of implant design on the kinetics of osseointegration and bone anchorage homeostasis." *Acta Biomaterialia* 121 (2021): 514-526.
- [1.122] Shah, Furqan A., Peter Thomsen, and Anders Palmquist. "Osseointegration and current interpretations of the bone-implant interface." *Acta biomaterialia* 84 (2019): 1-15.
- [1.123] Trindade, Ricardo, et al. "Osseointegration and foreign body reaction: Titanium implants activate the immune system and suppress bone resorption during the first 4 weeks after implantation." *Clinical implant dentistry and related research* 20.1 (2018): 82-91.
- [1.128] Geetha, Manivasagam, et al. "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants—a review." *Progress in materials science* 54.3 (2009): 397-425.
- [1.129] Jiménez-Marcos, Cristina, et al. "Mechanical properties and corrosion resistance of two new titanium alloys for orthopaedics applications." *Materials Today: Proceedings* 72 (2023): 544-549.
- [1.137] Schmutz, Patrik, Ngoc-Chang Quach-Vu, and Isabel Gerber. "Metallic medical implants: electrochemical characterization of corrosion processes." *The Electrochemical Society Interface* 17.2 (2008): 35.
- [1.141] Chan, Chi-Wai, et al. "Enhancing the antibacterial performance of orthopaedic implant materials by fibre laser surface engineering." *Applied Surface Science* 404 (2017): 67-81.
- [1.142] Cunha, Alexandre, et al. "Femtosecond laser surface texturing of titanium as a method to reduce the adhesion of *Staphylococcus aureus* and biofilm formation." *Applied Surface Science* 360 (2016): 485-493.
- [1.143] Dziaduszevska, Magda, and Andrzej Zieliński. "Structural and material determinants influencing the behavior of porous Ti and its alloys made by additive manufacturing techniques for biomedical applications." *Materials* 14.4 (2021): 712.
- [1.144] Zhang, Lai-Chang, Liang-Yu Chen, and Liqiang Wang. "Surface modification of titanium and titanium alloys: technologies, developments, and future interests." *Advanced Engineering Materials* 22.5 (2020): 1901258.
- [1.145] Asgari, Nayereh, and Masoud Rajabi. "Enhancement of mechanical properties of hydroxyapatite coating prepared by electrophoretic deposition method." *International Journal of Applied Ceramic Technology* 18.1 (2021): 147-153.



- [1.146] Maleki-Ghaleh, Hossein, and Jafar Khalil-Allafi. "Characterization, mechanical and in vitro biological behavior of hydroxyapatite-titanium-carbon nanotube composite coatings deposited on NiTi alloy by electrophoretic deposition." *Surface and Coatings Technology* 363 (2019): 179-190.
- [1.147] Alipal, J., et al. "An updated review on surface functionalisation of titanium and its alloys for implants applications." *Materials Today: Proceedings* 42 (2021): 270-282.
- [1.148] Costa, N. A., et al. "Influence of the molybdenum on characteristics of oxide films produced by micro-arc oxidation on Ti-15Zr-based alloys." *Surface and Coatings Technology* 408 (2021): 126856.
- [1.152] Ionita, D., Pirvu, C., Stoian, A. B., & Demetrescu, I. (2020). The Trends of TiZr Alloy Research as a Viable Alternative for Ti and Ti6 Zr Roxolid Dental Implants. *Coatings*, 10(4), 422. doi:10.3390/coatings10040422
- [1.153] Aw, M.; Gulati, K.; Losic, D. Controlling drug release from titania nanotube arrays using polymer nanocarriers and biopolymer coating. *J. Biomater. Nanobiotechnol.* 2011, 2, 477–484.
- [1.154] Kumeria, T.; Mon, H.; Aw, M.S.; Gulati, K.; Santos, A.; Griesser, H.J.; Losic, D. Advanced biopolymer-coated drug-releasing titania nanotubes (TNTs) implants with simultaneously enhanced osteoblast adhesion and antibacterial properties. *Colloid. Surf. B: Biointerfaces* 2015, 1, 255–263.
- [1.155] Gaviria, L., Salcido, J. P., Guda, T., & Ong, J. L. (2014). Current trends in dental implants. *Journal of the Korean Association of Oral and Maxillofacial Surgeons*, 40(2), 50. doi:10.5125/jkaoms.2014.40.2.50
- [1.156] Geetha, M., Singh, A. K., Asokamani, R., & Gogia, A. K. (2009). Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review. *Progress in Materials Science*, 54(3), 397–425. doi:10.1016/j.pmatsci.2008.06.004
- [1.157] Chopra, D., Gulati, K., & Ivanovski, S. (2021). Understanding and optimizing the antibacterial functions of anodized nano-engineered titanium implants. *Acta Biomaterialia*, 127, 80–101. doi:10.1016/j.actbio.2021.03.027  
10.1016/j.actbio.2021.03.027
- [1.158] Singh, R. and N.B. Dahotre, Corrosion degradation and prevention by surface modification of biometallic materials. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, 2007. 18(5): p. 725-751.
- [1.159] Rho, J.-Y., Kuhn-Spearing, L., & Zioupos, P. (1998). Mechanical properties and the hierarchical structure of bone. *Medical Engineering & Physics*, 20(2), 92–102. doi:10.1016/s1350-4533(98)00007-1
- [1.160] Okazaki, Y. and E. Gotoh, Comparison of metal release from various biocompatible metals in vitro. *Biomaterials*, 2005. 26(1): p. 11-21.
- [1.161] Barchowsky, A. (2020). Systemic and Immune Toxicity of Implanted Materials. *Biomaterials Science*, 791–800.e2. doi:10.1016/b978-0-12-816137-1.00051-9
- [1.162] 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
- [1.164] Janner, Simone FM, et al. "Bone response to functionally loaded, two - piece zirconia implants: A preclinical histometric study." *Clinical oral implants research* 29.3 (2018): 277-289.
- [1.165] Roehling, Stefan, et al. "In vitro biofilm formation on titanium and zirconia implant surfaces." *Journal of periodontology* 88.3 (2017): 298-307.
- [1.166] Kondo, Ryota, et al. "Effects of phase constitution on magnetic susceptibility and mechanical properties of Zr-rich Zr–Mo alloys." *Acta Biomaterialia* 7.12 (2011): 4259-4266.
- [1.167] Yu, Miao, et al. "Formation of white oxide layer on Zr-14Nb alloy using thermal treatment." *Dental Materials Journal* 33.4 (2014): 490-498.
- [1.169] Yu, J., Z. Zhao, and L. Li, Corrosion fatigue resistances of surgical implant stainless steels and titanium alloy. *Corrosion science*, 1993. 35(1): p. 587-597.
- [1.170] Barril, S., et al., A tribo-electrochemical apparatus for in vitro investigation of fretting–corrosion of metallic implant materials. *Wear*, 2002. 252(9): p. 744-754.





## Coroziunea la interfața biomaterialelor din aliaje de zirconiu și titan cu mediul specific fiziopatologic

- [1.171] Komotori, J., N. Hisamori, and Y. Ohmori, The corrosion/wear mechanisms of Ti–6Al–4V alloy for different scratching rates. *Wear*, 2007. 263(1): p. 412-418
- [1.173] Bahraminasab, Marjan, and Kevin L. Edwards. "Biocomposites for hard tissue replacement and repair." *Futuristic Composites: Behavior, Characterization, and Manufacturing* (2018): 281-296.
- [1.174] O'brien, Fergal J. "Biomaterials & scaffolds for tissue engineering." *Materials today* 14.3 (2011): 88-95.
- [1.175] Hinderer, Svenja, Shannon Lee Layland, and Katja Schenke-Layland. "ECM and ECM-like materials—Biomaterials for applications in regenerative medicine and cancer therapy." *Advanced drug delivery reviews* 97 (2016): 260-269.
- [1.176] Zhao, Nan, and Donghui Zhu. "Collagen self-assembly on orthopedic magnesium biomaterials surface and subsequent bone cell attachment." *PloS one* 9.10 (2014): e110420.
- [1.179] Kunrath, M. F., Muradás, T. C., Penha, N., & Campos, M. M. (2021). Innovative surfaces and alloys for dental implants: What about biointerface-safety concerns? *Dental Materials*, 37(10), 1447–1462. doi:10.1016/j.dental.2021.08.008
- [1.180] Kunrath, Marcel F., et al. "Nanointeraction: The profound influence of nanostructured and nano-drug delivery biomedical implant surfaces on cell behavior." *Advances in Colloid and Interface Science* 284 (2020): 102265.



## CAPITOLUL II

### DIRECȚII DE CERCETARE. PRINCIPALELE OBIECTIVE PROPUSE

Scopul principal al acestei lucrări constă în modificarea suprafeței biomaterialelor din aliaje de zirconiu și titan, respectiv Zr2.5Nb și Ti6Al4V - Grad 23, prin intermediul oxidării electrochimice controlate, cu scopul de a genera straturi poroase optime (filme subțiri) de oxid de zirconiu ( $ZrO_2$ ) și oxid de titan ( $TiO_2$ ). Această modificare este realizată pentru a îmbunătăți proprietățile materialelor și a spori rezistența lor la degradarea prin coroziune în medii fiziopatologice specifice.

Motivația cercetării include studierea comportamentului aliajelor Zr2.5Nb și Ti-Grad 23 în soluția fiziologică Ringer, precum și în soluții pe bază de Ringer cu peroxid de hidrogen, simulând un mediu inflamator agresiv, cu scopul de a evalua efectele acestora asupra degradării în timp a implanturilor.

Studiul s-a desfășurat în cadrul laboratoarelor Centrului de Competențe Interfețe-Tribocoroziune și Sisteme Electrochimice (CC-ITES) al Universității "Dunărea de Jos" din Galați, fiind precedat de o analiză bibliografică a cercetărilor recente naționale și internaționale privind suprafețele funcționale și metodele electrochimice de modificare a biomaterialelor.

Pentru creșterea controlată a filmelor pasive de  $ZrO_2$  și  $TiO_2$  au fost utilizate soluții de 1M  $H_3PO_4$  și 1M  $H_2SO_4$ , rezultând rezultate și eficiență diferită. Specimenele din aliajele de zirconiu și titan au fost pregătite printr-un proces detaliat de tăiere, curățare, șlefuire și izolare cu delimitare a suprafeței active.

Optimizarea parametrilor de oxidare anodică și evaluarea rezistenței la coroziune s-a realizat prin metode electrochimice, luând în considerare variabile precum celula electrochimică, volumul de electrolit, distanța dintre electrozi, tensiunea aplicată și concentrațiile de peroxid de hidrogen.

Straturile de  $ZrO_2$  și  $TiO_2$  au fost obținute la tensiuni și timpi variabili, iar caracterizarea acestora s-a realizat prin analize SEM-EDX, XRD, măsurători de rugozitate, microduritate și hidrofobicitate.

Rezistența la coroziune a straturilor nanoporoase de  $ZrO_2$  și  $TiO_2$  a fost evaluată în comparație cu probele netratate, atât în condiții de imersie statică timp de 7 săptămâni, cât și cea activă prin electrocoroziune pe o perioadă de aproximativ 3 zile.

Caracterizarea detaliată a stratului de oxid format pe aliajele de Zr2.5Nb și Ti-Grad 23, precum și a aliajelor netratate, a fost realizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM-EDX), difracție de raze X (XRD), microscopie optică (MO), teste de rugozitate, microduritate și măsurători ale unghiului de contact pentru determinarea hidrofobicității.

Rezultatele obținute au fost analizate și corelate utilizând programe de simulare a datelor experimentale, oferind o înțelegere aprofundată a fenomenelor studiate.



Coroziunea la interfața biomaterialelor din aliaje de zirconiu și  
titan cu mediul specific fiziopatologic

---



## CAPITOLUL III

### MATERIALE, METODE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE

Capitolul curent distinge principalele materiale de studiu și procedurile experimentale necesare dezvoltării unor suprafețe nanostructurate. În acest scop, inițial sunt descrise metodele, echipamentele și soluțiile utilizate în realizarea suprafețelor nanoporoase, iar ulterior caracterizarea morfologică (compozițională), structurală și topografică cu ajutorul dispozitivelor de resort în reprezentare schematică. Dar și evaluarea comportamentului suprafețelor modificate la coroziunea in vitro prin aplicarea unor protocoale de lucru în medii specifice biologice similare celor umane într-o celulă electrolitică.

#### 3.1. MATERIALE

##### 3.1.1. Aliajul de Ti6Al4V (ELI) / Ti-Grade 23

Perioada primelor menționări, ce ține de obținerea Ti ca mineral în cantități comerciale și dezvoltarea ulterioară a aliajelor pe bază de titan este în decada anilor '30-40 [3.1].

Însă doar după perioada interbelică, titanului și materialele din titan și-au găsit loc predominant atât în aplicații militare cât și în cele medicale după evidențierea rezultatelor satisfăcătoare a implanturilor medicale din titan pur comercial (*Ti-CP*) sau aliajul Ti6Al4V [3.2, 3.3].

Titanul și aliajele sale au fost inițial dezvoltate pentru industria aerospațială, auto sau energetică. Cu toate acestea, combinația bine echilibrată a proprietăților mecanice și biocompatibilitatea excelentă, a fost clasificate ulterior rapid de ASTM (Societatea Americană pentru Testarea Materialelor) ca material standard pentru aplicații biomedicale [3.4, 3.5].

Deoarece titanul pur comercial disponibil pe piață după gradele de clasificare 1, 2, 3 și 4 sunt dezvoltate și determinate după rezistența la coroziune, ductilitatea sau rezistența mecanică conform standardului ASTM B265, el este considerat și la momentul actual un material metalic relativ moale. La fel poate prezenta o oboseală mecanică atunci când este utilizat ca implant dentar cu diametru mic, care trebuie să îndeplinească criteriile stricte de stabilitate mecanică pentru a evita supraîncărcarea și ruperea sa. Însă factorii suplimentari care limitează utilizarea (*Ti-CP*) ca material pentru implanturi dentare, precum e modulul său ridicat de elasticitate sau alte proprietăți mecanice, nu pot fi modificate, fără a compromite biocompatibilitatea lor superioară. Astfel cercetătorii au găsit necesitatea alierii titanului cu alte materiale metalice pentru obținerea proprietăți mecanice mai bune [3.15 - 3.17].

Cel mai utilizat aliaj face parte din categoria de asociere a elementelor  $\alpha + \beta$  pe bază de titan, astfel Ti6Al4V (*ASTM F136*), ale cărui proprietăți pot varia semnificativ datorită prezenței ambelor stabilizatori  $\alpha$  (*Al*) și  $\beta$  (*V*). La rândul său se mai disting alte două clase disponibile comercial de Ti6Al4V, *Ti Grad 5* și cel 23 sau *ELI* (cu elemente interstițiale reduse). Inițial primele implanturi ortopedice au fost fabricate din *Ti Gradul 5*, prima generație al aliajului Ti6Al4V procesat prin recoacere sau deformare plastică [3.16, 3.18, 3.19].

##### 3.1.2. Aliajul de Zr2.5Nb

Zirconiumul metalic (*Zr*) a fost descoperit de cercetătorul Martin Klaproth, în 1789. Cu o structură cristalină hexagonală, *Zr* are o densitate de 6,52 g/cm<sup>3</sup>, un punct de fierbere de 3580 °C și o temperatură de topire la 1859 °C. În natură, zirconiumul nu se găsește ca element chimic pur, deoarece are o afinitate puternică pentru grupurile care conțin oxigen. Baddeleyita (*ZrO<sub>2</sub>*) și



zirconatul ( $ZrO_2-SiO_2$ ,  $ZrSiO_4$ ) sunt mineralele din care Zr este extras artificial. Dintre acestea, zirconatul este cel mai des întâlnit, însă dezavantajul acestui compus este concentrația mai redusă de Zr în comparație cu baddeleyita ce conține între 96,5% - 98,5% de zirconiu, astfel fiind necesar tratamente suplimentare pentru sortarea lui. Zirconia, cunoscută și sub numele de dioxid de zirconiu ( $ZrO_2$ ), prezintă o structură cristalină monoclinică formată după expunerea la temperatura camerei. Procesele termice îi redă zirconului structură cubică, recunoscută prin purificare și rafinare sa ulterioară. Zirconiu se mai remarcă cu proprietăți mecanice excepționale și este nontoxic organismului uman [3.24, 3.25].

După mai multe studii sa specificat că zirconiu este atractiv nu numai în formă de bioceramică, ci și în aliajele de Zr. Astfel, aliajele din forma binară a grupului de ZrNb introduse recent în producția de componente pentru implanturi de genunchi, au prezentat o longevitate funcțională de pînă la 20-25 de ani [3.29].

### 3.1.3. Electroliți utilizați pentru modificarea suprafeței aliajului de titan și a aliajului de zirconiu prin oxidare anodică

Concepțiile actuale ale studiilor științifice din domeniul biomaterialelor metalice se bazează atât pe morfologie suprafeței de contact cât și grosimea stratului de oxid, care pot influența la rândul său interacțiunea implantului cu mediul intern al organismului uman [3.35, 3.36].

Printre metode cunoscute de modificare suprafețelor active a biomaterialelor, anodizarea electrochimică în condiții optimizate, este o abordare eficientă și ergonomică pentru producerea nanostructurilor ordonate pe suprafața biometalelor de implant [3.37].

La fel, anodizarea electrochimică ne permite ajustarea compoziției elementale a straturilor de acoperire concepute, prin modificarea compoziției chimice a electrolitului sau a compușilor dizolvați în electrolit. Acest lucru este esențial deoarece structura filmului format poate crește caracteristicile tribologice și mecanice ale implantului, și/sau accelera osteointegrarea prin prisma proprietăților antibacteriene și imunomodulatoare dezvoltate ulterior [3.38].

În general, oxidarea anodică este un proces complex de modificare a straturilor anodice pe titan, ce implică ajustarea inițială a parametrilor electrochimici, cum ar fi compoziția și concentrația electrolitului, potențialul sau curentul aplicat, temperatura și alte constante [3.39].

Conform unor rezultate experimentale sa observat ca oxidarea anodică în soluția de 1M  $H_2SO_4$  este cea mai eficientă metodă pentru a obține un implant de titan pur comercial bioactiv și cu proprietăți antibacteriene [3.41, 3.42].

Acidul fosforic ( $H_3PO_4$ ) este de obicei folosit în combinație cu electroliți pe bază de fluor, datorită capacității sale de a crea filme de tip barieră  $TiO_2$ . Pe măsură ce stratul de oxid de titan se îngroașă și rezistența sa crește, componentele acide din soluția de  $H_3PO_4$  acționează ca o barieră în calea fluxului de ioni și electroni, întârziind și în final oprind procesul de oxidare.

### 3.1.4. Soluții și electroliții utilizați pentru caracterizarea comparativă a suprafețelor

Corpul uman este susceptibil la variațiile specifice de temperatură și pH datorită factorilor locali sau sistemici, de mediu înconjurător, sociali și economici. Concomitent cu variațiile specificate, prezența elementelor corozive precum ionii de hidrogen ( $H^+$ ), clor ( $Cl^-$ ), compușii cu sulf ( $S^{2-}$ ), oxigenul dizolvat cu radicalii liberi ( $O_2$ ,  $O^-$ ), afectează integritatea suprafețelor de contact a implanturilor și, ca un rezultat ulterior, reacții adverse tisulare [3.50].

Se cunoaște că în mediul intern al organismului uman, apa corporală este subdivizată în două compartimente a fluidelor cu importanță majoră, și anume fluidele extracelulare și cele intracelulare (apa din interiorul celulelor). Astfel, lichidele extracelulare sunt reprezentate de plasma sanguină, lichidul interstițial care înconjoară celulele, limfa și fluidele transcelulare (de exemplu, acidul clorhidric sau hialuronic, lichidul cefalorahidian, saliva și altele), care la rândul său determină o reactivitate locală prin răspunsuri ionice dintre biomaterialul de implant și țesuturile înconjurătoare. Menținerea constantă și în limite normale a raporturilor cantitative a

electrolitilor și fluidelor corporale se realizează printr-un proces numit homeostazie [3.51, 3.52].

După etapa de implantare chirurgical, inițial pH-ul local prezintă valori cuprinse între 5,2 - 5,6 datorită țesuturilor dense cu permeabilitatea redusă a soluțiilor de tampon, din cauza infecțiilor sau/și a altor factori determinanți. Dar cu toate acestea, în decurs de două săptămâni, pH revine la valoarea fiziologică de 7,4 dacă nu apar complicații complementare [3.55, 3.56].

Astfel, în cazul nostru soluțiile folosite pentru coroziunea electrochimică va urmări în prima etapă caracteristicile mediul intern al corpului uman în condiții fiziologice și ulterior în etapa doua cadrul patologic inflamator. Prin urmare electroliții artificiali realizați în laborator centrului de cercetare CC-ITES, va urmări proprietățile și compoziția chimică a fluidului corporal reprezentate de plasma sanguină, și ulterior completat cu apă oxigenată ( $H_2O_2$ ), compus similar radicalilor de hidroxil și hidroperoxil eliberați după stresul oxidativ celular imun.

### 3.1.4.1 Soluția Ringer

Astăzi, soluția lui Ringer este utilizată ca cristaloid inițial pentru resuscitare și întreținerea perioperatorie umană, dar și ulterior în cercetarea pentru studii fiziologice care necesită supraviețuirea și întreținerea specimenelor în afara corpurilor lor gazdă. Cristalozii sunt soluții electrolitice cu utilizare specifică pierderile de volum extracelular cauzate de hemoragii, transpirație și poliuria patologică. Ele cresc volumul vascular și pot îmbunătăți hemodinamica, dar eficacitatea este tranzitorie [3.58].

În comparație cu compoziția plasmei sanguine, fluidele intravasculare utilizate în mod obișnuit variază considerabil în ceea ce privește osmolaritatea, compoziția ionică și pH-ul. Astfel selecția cristalozilor ar trebui să se bazeze pe nevoile individuale ale pacientului, cu luarea în considerare clinică a componentelelor din tabelul 3.6 [3.58, 3.59].

**Tabelul 3.6.** Fluidele fiziologice și soluții cristaloid artificiale administrate în mod obișnuit

Fluid	Valoarea pH	Osmolaritatea (mOsm/L)	Compoziția ionică
Plasma sanguină	7,4	285 - 295	Sodiu, Clorură, Potasiu, Calciu, Lactat
Lichidul sinovial	7,7	404	Acid Hialuronic
Soluțiile saline (0,9%)	5,5	308	Sodiu, Clorură
Soluția Ringer	6,5	309	Sodiu, Clorură, Potasiu, Calciu

În concluzia unui studiu de revizuire a fluidelor artificiale optime în înlocuirea pierderilor de lichide bazale, precum irigarea pentru procedurile artroscopice, care să minimizeze orice deteriorare potențială a cartilajului articular și a condrocitelor la om, sau pentru sinteza proteoglicanului și a colagenului din matricea extracelulară osoasă, precum și a enzimelor esențiale pentru construirea și degradarea acestora, se propune cristaloidul izotonic Ringer [3.59].

### 3.1.4.2 Peroxidul de hidrogen ( $H_2O_2$ ) - componenta artificială a mediului inflamator

Mediul fiziologic în care este inserat un biomaterial metalic poate varia în funcție de regiune implantării, timpul chirurgical și reactivitatea imună individuală a pacientului. Astfel, mediul periimplantar trebuie considerat a fi un sistem complex ce poate conține ioni anorganici, proteine, aminoacizi, celule umane fiziologice sau patologice și uneori microorganisme [3.64].

După implantarea unui biomaterial, sistemul imunitar unman se activează automat pentru

a proteja gazda împotriva infecțiilor sau a leziunilor tisulare post chirurgicale, care pot la rândul său pot să amplifice suplimentar primo-reacția organismului față de un corp străin. În inflamație primele componente imunitare ce apar la stimuli nocivi menționați anterior sunt leucocitele, cu variatarea celulară specifică precum sunt neutrofilele, plasmocite și altele. Astfel, după detectarea antigenelor a microorganismelor patologice, leucocitele inițiază fagocitoza, un proces defensiv care presupune înglobarea lor într-un fagolizom și desfășurarea a unei serii de atacuri biochimice pentru a le digera și ucide. În acestea atacuri are loc o așa numită explozia oxidativă, unde ei prin consumul de oxigen mărit generează pentru a genera specii reactive de oxigen (ROS), precum molecule non-radicalice, peroxid de hidrogen ( $H_2O_2$ ) sau acid hipocloros (HOCl) și radicali liberi ( $OH^-$  și  $O_2^-$ ) [3.70 – 3.73].

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

### 3.2.1. Celule electrochimice. Electrozi utilizați. Stație de lucru electrochimică cu voltaj ridicat

Astăzi există numeroase metode de tratament a suprafețelor biomaterialelor de implant, pentru a accelera parcurgerea etapelor de osteointegrare. Pentru a schimba morfologia, profilometria, faza cristalizare a componentelor de pe suprafață și fără a compromite biocompatibilitatea, sunt mai multe tehnici de abordare. Dar unele pot prezenta raporturi negative ce țin de avantaje și dezavantaje [3.83 – 3.86].

În cazul cercetării mele sa recurs la oxidarea anodică sau anodizarea electrochimică deoarece este o tehnică avantajoasă din punct de vedere a complexității procesului și ergonomia pozitivă, pentru a realiza nanostructuri dorite pe suprafața aliajelor de studiu (Ti-Grad 23 și Zr2.5Nb).

Concomitent celor menționate anterior se va lua în considerare faptul că viteza de creștere a filmului este puternic influențată și de alți parametri esențiali a procesului de oxidare anodică, precum distanța dintre electrozi, timpul aplicat, temperatura electrolitului și intensitatea curentului variabil. Cu toate acestea, relația este abolită dacă formarea stratului de oxid crește la o valoare a grosimii care determină limita de rupere dielectrică a  $TiO_2$ . Acest lucru se datorează faptului că atunci când tensiunea aplicată atinge limita de rupere dielectrică, straturile de  $TiO_2$  nu vor mai fi suficient de rezistente [3.90].

Aceeași tehnică a fost utilizată, pentru a dezvolta nanostructuri de  $ZrO_2$ , în cazul nostru pe suprafața aliajului de Zr2.5Nb [3.93, 3.94].

### 3.2.2. Etapele de pre- și post-pregătire experimentală, aplicate probelor de aliaj de Ti-Grad 23 și Zr2.5Nb

Pregătirea și curățarea electrozilor este un proces esențial pentru îndepărtarea stratului de oxid nativ și contaminanții care sunt prezenți pe substratul materialului de studiu atunci când acesta este expus în atmosferă la temperatura ambientală. Protocolul etapizat de pregătire și curățare a materialului de studiu sunt clasate astfel (figura 3.2) [3.96 – 3.98].

- debitarea materialelor;
- degresare chimică cu o soluție alcalină de hidroxid de sodiu cald, imersarea probelor timp de 5 minute, apoi spălate cu apă distilată;
- decapare chimică ulterioară într-o soluție de apă distilată ( $H_2O$ ) cu acid clorhidric (HCl) în raport de 1:1, și ulterior clătite cu apă distilată;
- izolarea probelor cu firul electric atașat cu silicon monocomponent pe baza de acid acetic;
- efectiv imediat înainte testării, probele sunt curățate în baia cu ultrasunete cu acetonă și respectiv etanol timp a câte 5 minute, și apoi spălate în apă distilată și uscate;
- ulterior după oxidare anodică, probele sunt clătite cu apă distilată caldă și uscate cu aer.



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

#### 3.3.1. Caracterizarea coloristică a grosimilor de strat de oxid prin evaluarea macroscopică

Se cunoaște faptul că după oxidarea anodică, filmul de oxid creat cu modificările vizuale aferente, nu apar datorită pigmentilor ci fenomenului cu culori de interferență. Cauza diferitelor culori pe suprafața titanului modificat electrochimic depinde de grosimea și structura cristalină a straturilor anodice de  $TiO_2$ . Astfel varietatea de culori ale acoperirilor, cum ar fi albastru, negru, portocaliu, verde, argintiu, gri, maro, galben și violet pot fi obținute cu ușurință prin adaptarea parametrilor oxidării anodice [3.99, 3.101].

Ipoteza interferenței cu fascicul multiplu ne poate ajuta la explicarea culorii titanului anodizat.

Conform teoriei, culorile de interferență sunt afectate de neuniformitatea stratului de oxid de pe substratul de titan. Culoarea stratului de oxid se va schimba datorită creșterii grosimii oxidului. Conform *legii Fresnel*, interferența constructivă și distructivă a anumitor lungimi de undă are ca rezultat diferite culori, în funcție de grosimea stratului de oxid. Mai exact când modelele de undă se anulează reciproc, fenomenul este definit ca interferență distructivă, iar când se potrivesc, devine o interferență constructivă. Dar în alte cazuri, este posibil ca grosimea stratului de oxid să creeze o combinație de efecte în același timp. Astfel la un potențial de aproximativ 110-120 V, titanul anodizat capătă un aspect violet dar cu lumini sau reflexii verzi. [3.100 -3.102].

În afară de aceasta, o altă explicație a diferenței de culoare a stratului de oxid poate fi atribuită diferențelor de structuri cristaline ale stratului anodic. Formarea culorii se poate datora interferenței undelor în straturi anodice cristaline sau parțial cristaline [3.103].

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

Microscopia electronică de baleiaj (**SEM**) este o tehnică avansată pentru analiza unei game largi de materiale la rezoluții înalte. Imaginile SEM se bazează pe detectarea electronilor care sunt împrăștiați de pe suprafața materialului de studiu după expunerea la un fascicul de electroni. Diametrul fasciculului, tensiunea de accelerare și distanța fasciculului de electroni de la probă, sunt câțiva dintre parametrii care pot fi manipulați pentru a obține rezoluții optime ale imaginii [3.106].

Spectroscopia razelor X cu dispersie de energie (**EDS sau EDX**) este o tehnică de microanaliza chimică utilizată împreună cu microscopia electronică de baleiaj (SEM). Metoda EDX detectează razele X emise de probă în timpul bombardării de către un fascicul de electroni pentru a caracteriza compoziția elementală a volumului sau suprafeței analizate [3.110].

Analiza morfologică de suprafață și compozițională a biomaterialelor de Ti6Al4V ELI și Zr2.5Nb a fost realizat cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj (SEM) FEI QUANTA 200.

De asemenea dispozitivul SEM va fi utilizat în caracterizarea morfologică a straturilor co-depuse de ( $TiO_2$ ,  $ZrO_2$ ) pentru a confirma încorporarea oxizilor și nanoparticulelor în strat.

SEM și analizorul spectrofluorimetric cu raze X dispersate (EDX) acuplat la softul de achiziție al datelor EDAX Genesis, determină evaluarea compoziției chimice a straturilor studiate prin estimarea unei valori medii (wt%) a conținutului de nanoparticule existente în strat, și stabilirea ulterioară a condițiilor optime de electrodepunere.



### 3.3.3. Analiza microtopografică a suprafețelor biomaterialelor și a straturilor de oxizi cu profilometrul

Profilometria optica reprezintă măsurarea rugozității în profil bidimensional (2D) a suprafețelor materialelor de studiu, cu evaluarea ulterioară a reliefului bine conturat de prezența micronegularităților [3.112, 3.113].

Viabilitatea datelor brute colectate după oxidarea anodică și a testelor de electrocoroziune, se bazează pe aria reală a suprafeței de studiu, pentru care se ia în considerare atât dimensiunile orizontale cât și cele verticale reprezentate rugozitatea medie ( $R_a$ ).

Determinarea rugozității a suprafeței probelor s-a realizat cu ajutorul rugozimetrului portabil SurfTest SJ-210 Series (Mitutoyo, Japonia), prin mișcări limitate al acului palpator pe suprafața biomaterialelor, înainte și după oxidările anodice, pe o distanță de 4 mm și cu o viteză de parcurgere 0,25 mm/s.

### 3.3.4. Analiza comparativă a microdurității aliajelor de Ti-Grad 23 și Zr2.5Nb cu a straturilor de oxizi obținute

O caracteristică importantă a suprafeței unui strat obținut după modificări electrochimice, este duritatea care intervine în anumite etape după contactul dintre două sau mai multe corpuri solide. În general, duritatea superficială precizează rezistența mecanică la deformarea plastică sau pătrunderea a unui element dur în suprafața materialului de studiu. [3.117, 3,118].

Testul de microduritate Vickers folosește un indenter piramidal diamantat, unde prezintă unghi de  $136^\circ$  dintre laturile opuse a bazei patrute și vârf activ. Zona reprezentativă este aria reală de contact dintre piramidă și material sub sarcina maximă a indentării. Zona de contact poate fi definită ca o funcție a diagonalei indentării folosind principii geometrice de bază [3.118, 3,119].

Microduritatea suprafețelor de studiu a fost evaluată cu microdurimetrul Leitz (Wetzal-GMBH, Wetzlar, Germany), unde masa penetratorului standard de diamant - tip Vickers a fost de 0,2 kgf / mm<sup>2</sup>.

### 3.3.5. Analiza structurală cu difractometrul de raze X

Metodele de difracție permit identificarea compușilor chimici din structura lor cristalină, nu din compoziția lor de elemente chimice. Acest lucru permite determinarea diferitelor faze din material care au aceeași compoziție chimică, dar structuri cristaline diferite. În mod specific difracția permite analiza calitativă sau cantitativă a fazei de cristalizare, textura, mărimea particulelor și multe alte proprietăți legate de cristal și microstructură, în funcție de configurație [3.122].

Razele X au lungimi de undă scurte dar energie mare, comparabile cu distanța dintre rețele atomice, prin urmare, intensitățile tehnicii de difracție sunt utilizate pentru valorificarea informațiilor despre structurile atomice a obiectului de studiu, unde de exemplu pentru materiale solide se consideră aproximativ 0,2 nm. Astfel, pentru studiile de difracție a razelor X, intervalul convențional a lungimilor de undă sunt cuprinse între 0,05 - 0,25 nm [3.122, 3.123].

Principiul de lucru al difractometrului se bazează pe interferența constructivă a razelor X monocromatice și a unei probe cristaline. Aceste raze X sunt generate de tubul cu raze catodice, ulterior filtrate pentru a produce radiații monocromatice, colimate pentru a se concentra și direcționate către probă [3.126].

### 3.3.6. Analiza comparativă a hidrofobicității aliajelor de Ti-Grad 23 și a Zr2.5Nb cu a filmelor de oxizi prin măsurarea unghiului de contact

Stabilirea proprietății de a fi mai hidrofil sau hidrofob în cazul bioaliajelor au o importanță



deosibită, deoarece la interfața biomaterialului implantat și țesut uman se caută capacitatea mare de adsorbția proteinelor cu rol determinant în proliferarea celulară, etapa necesară biointegrării implantatului [3.130].

Umechibilitatea suprafeței unui biomaterial în combinație cu alte caracteristici ale suprafeței, cum ar fi micro- sau nanotopografia și energia de suprafață specifică (precum energia liberă de suprafață sau tensiunea superficială) s-au dovedit a fi factori critici care ar putea afecta răspunsul celular ulterior. Această set de analiză abordează aspectele fizico-chimice ale umechibilității biomaterialelor implantabile, cu un accent special pe hidrofobicitatea probelor experimentale de studiu prin analiza unghiului de contact (CA / contact angle) [3.131].

În setul instrumental de topografie optică al analizei CA conform figurei 3.13, se poate evidenția dispozitivul utilizat în măsurarea unghiului de contact, goniometrul – *OCA 15EC*, Dataphysics (Germania), conectat la computer cu software-ul *SCA20*, instalat pentru analiza valorilor brute obținute. Ulterior valorile medii a unghiului de contact sunt obținute după deducere conform metodei Young-Laplace.

### 3.4. Tehnici și metode de caracterizare a biomaterialelor și filmelor de oxizi in-situ prin coroziune în medii biologice

#### 3.4.1. Celulă electrochimică. Electrozi. Stație de lucru electrochimică

Echipamentul (hardware) ca sursă exponențială în testare electrochimică este reprezentat de potențiostat/galvanostat model PGZ 301 (VoltaLab), însă colectarea și monitorizarea datelor brute dobândite este realizat de un computer și a (software) program de asistare *VoltaMaster4* (Figura 3.14).

Caracterizarea soluțiilor din punct de vedere al pH, conductivitate electrică și salinității, înainte și după testele electrochimice s-a realizat cu ajutorul unui multimetru electrochimic **sensilON™ + MM374**.

Comportamentul electrochimic coroziv a bioaliajelor de studiu (Zr2.5Nb și Ti-Grad 23), înainte și după oxidarea anodică, s-a efectuat folosind o celulă convențională cu etanșarea spațiului necesar electrolitului experimental în volum de 150 mL și cei trei electrozi de bază.

#### 3.4.2. Metode de determinarea în vitro a rezistenței la coroziune în soluții biologice artificiale pentru bioaliajele de implant

Rezistența la coroziune a biomaterialelor utilizate pentru aplicații medicale este un parametru esențial care determină stabilitatea lor pe termen lung. Acest proces implică atât scăderea rezistenței mecanice a materialului în timp, cât și efectul produselor de coroziune asupra organismului uman, deoarece ionii metalici toxici pot fi eliberați din substratul implantului după afectarea integrității stratului de oxid. Astfel, se utilizează pe scară largă testarea susceptibilității la coroziune a aliajelor noi dezvoltate in vitro prin studii de imersiune sau testele electrochimice în mediile corporale simulate optime, cum ar fi soluțiile artificiale saline Hank sau Ringer [3.136].

##### 3.4.2.1. Test de coroziune prin imersie statică a biomaterialelor metalice în medii biologice simulate

Studiul experimental al coroziunii prin imersie statică in vitro, ne oferă posibilitatea de a investiga eliberarea ionilor și morfologia suprafeței biomaterialelor în prezența factorilor determinanți din interiorul corpului uman. Astfel prin această abordare, unde reacțiile de suprafață ce au loc într-un mediu biologic simulat, pot determina cantitatea și compoziția de oxid de pe suprafață de studiu, și ulterior detectarea ionilor eliberați în mediul corporal simulat [3.137].

Etapetele de pregătire, curățare și evaluarea testelor de coroziune au fost efectuate



conform standardelor internaționale *ASTM G1 (din 1999)*. Însă ulterior, testul de imersie va urma protocolul standardizat *ASTM G31-72 (din 2004)* în soluția Ringer, deoarece este cele mai frecvent utilizată soluții salină artificială în experimentele biomedicale [3.138, 3.139].

Probele acestui test de imersie sunt reprezentate atât de aliajele de Zr2.5Nb și Ti-Grad 23 oxidate anodic în acid fosforic, cât și aceleași materiale nesupuse modificării electrochimice (specimen martor), cu evaluarea morfologică și structurală ulterioară a suprafețelor de studiu.

Specimenele experimentale au fost scufundate într-o celulă de sticlă cu 75 mL soluție Ringer sau același electrolit fiziologic mixat cu 40 g/L  $H_2O_2$ , timp 48 zile la o temperatură ambientă de  $22 \pm 1^\circ C$  (figura 3.15) [3.140].

### 3.4.2.2. Metode experimentale electrochimice non-distructive în evaluarea rezistenței la coroziune a bioaliajelor de studiu în soluții biologice specifice

Coroziunea este unul dintre procesele majore care determină patologii tisulare locale și sistemice, atunci când anumite materiale metalice sunt utilizate ca bioaliaje de implantare în organism uman. Pentru a minimiza aceste probleme, este necesară o mai bună înțelegere a unora dintre principiile de bază implicate în procesul de degradare după coroziunea electrochimică [3.141].

Testele electrochimice reprezintă metodele optime în evaluarea acoperirilor anticorozive, astfel aceste tehnici convenționale sunt considerate instrumente eficiente de monitorizare a degradării unui material de studiu [3.142].

Unele dintre principalele practici în evaluarea suprafețelor modificate funcțional, include potențialul în circuit deschis (*OCP*) și spectroscopia de impedanță electrochimică (*EIS*) [3.143].

### 3.4.3. Protocoale experimentale pentru caracterizarea electrochimică

În cazul protocolului de coroziune electrochimic aplicat, sa luat în considerare etapa de formare a hematoului și răspunsul inflamator unui proces fiziologic de regenerare osoasă, unde prezintă ulterior interes specific în variabilitatea pH-ului din cauza moleculelor bioactive și altor factori determinanți. Astfel studiul nostru experimental ce prevede un termen de imersie de aproximativ 3 zile, este divizat în 2 măsurători electrochimice. Prima măsurătoare va urmări timpul de la etapa chirurgicală cu hemoragia primară până la hematoul matur local constituit în patul implantar. În cea de-a doua măsurătoare, datele brute colectate evaluează procesul local de vindecării osoase, cu atragerea celulelor osteoblastice și condrocite, care sunt responsabile pentru eliberarea de citokine inflamatorii între ziua 3 și 7 de la leziunea mecanică [3.152].

## 3.5. Concluzii parțiale

În capitolul acesta sunt menționate aliajele de studiu Ti-Grad 23 și Zr2.5Nb ca materiale metalice de elecție pentru dezvoltarea unor suprafețe funcționale din punct de vedere biomecanic în domeniul implanturilor medicale.

Sunt descrise principalele metode fizico-chimice de modificarea a suprafețelor de contact a biomaterialelor de implant cu țesuturile umane. Caracterizarea generală electroliților de bază utilizați în oxidarea electrochimică a aliajului de titan și zirconiu, prin selectarea ulterioară a acidului fosforic în comparație cu acidul sulfuric pentru realizarea straturilor nanoporoase.

Sunt evidențiate principalele metode și tehnici de analiza morfologică, structurală și compozițională a biomaterialelor cu aplicație medicală, iar printre acestea se enumeră macroscopia fotografică, rugozitatea, unghiul de contact, microduritatea, difracția cu raze X și microscopia electronică de baleiaj cu analizatorul de raze X.

Prezentarea soluțiilor biologice artificiale utilizate in vitro pentru caracterizarea proprietăților anticorozive, atât în mediul fiziologic cât și în cel inflamator.

### Bibliografie capitolul III

- [3.1] Ratner, B. D., & Zhang, G. (2020). A History of Biomaterials. *Biomaterials Science*, 21–34. [doi:10.1016/b978-0-12-816137-1.00002-7](https://doi.org/10.1016/b978-0-12-816137-1.00002-7)
- [3.2] Stewart, C., Akhavan, B., Wise, S. G., & Bilek, M. M. M. (2019). A review of biomimetic surface functionalization for bone-integrating orthopedic implants: Mechanisms, current approaches, and future directions. *Progress in Materials Science*, 100588. [doi:10.1016/j.pmatsci.2019.100588](https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100588)
- [3.3] Williams, D.F. (1986). The Biological Applications of Titanium and Titanium Alloys. In: Kossowsky, R., Kossovsky, N. (eds) *Materials Sciences and Implant Orthopedic Surgery*. NATO ASI Series, vol 116. Springer, Dordrecht. [https://doi.org/10.1007/978-94-009-4474-9\\_9](https://doi.org/10.1007/978-94-009-4474-9_9)
- [3.4] Zhu, Y., Zou, J., & Yang, H. (2018). Wear performance of metal parts fabricated by selective laser melting: a literature review. *Journal of Zhejiang University-SCIENCE A*, 19(2), 95–110. [doi:10.1631/jzus.a1700328](https://doi.org/10.1631/jzus.a1700328)
- [3.5] Anurag, Kumar, R., Sahoo, A.K. et al. Comparative Performance Analysis of Coated Carbide Insert in Turning of Ti-6Al-4V ELI Grade Alloy under Dry, Minimum Quantity Lubrication and Spray Impingement Cooling Environments. *J. of Materi Eng and Perform* 31, 709–732 (2022). <https://doi.org/10.1007/s11665-021-06183-4>
- [3.15] Cordeiro, J. M., & Barão, V. A. R. (2017). Is there scientific evidence favoring the substitution of commercially pure titanium with titanium alloys for the manufacture of dental implants? *Materials Science and Engineering: C*, 71, 1201–1215. [doi:10.1016/j.msec.2016.10.025](https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.10.025)
- [3.16] Kipkurui Ronoh, Fredrick Mwema, Sameh Dabees, Dinara Sobola, *Advances in sustainable grinding of different types of the titanium biomaterials for medical applications: A review*, *Biomedical Engineering Advances*, Volume 4, 2022, 100047, ISSN 2667-0992, <https://doi.org/10.1016/j.bea.2022.100047>.
- [3.17] Shah, F. A., Trobos, M., Thomsen, P., & Palmquist, A. (2016). Commercially pure titanium (cp-Ti) versus titanium alloy (Ti6Al4V) materials as bone anchored implants — Is one truly better than the other? *Materials Science and Engineering: C*, 62, 960–966. [doi:10.1016/j.msec.2016.01.032](https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.01.032)
- [3.18] Manivasagam, G., Lee, T., Mathew, E., Rajaraman, S., Singh, A., & Lee, C. S. (2015). Tribological and corrosion behaviors of warm- and hot-rolled Ti-13Nb-13Zr alloys in simulated body fluid conditions. *International Journal of Nanomedicine*, 207. [doi:10.2147/ijn.s79996](https://doi.org/10.2147/ijn.s79996)
- [3.19] Regener, B., Kremaszky, C., Werner, E., & Stockinger, M. (2012). Modelling the micromorphology of heat treated Ti6Al4V forgings by means of spatial tessellations feasible for FEM analyses of microscale residual stresses. *Computational Materials Science*, 52(1), 77–81. [doi:10.1016/j.commatsci.2011.03.035](https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2011.03.035)
- [3.24] Nomura, N. (2015). Zirconium Alloys for Orthopedic Applications. *Advances in Metallic Biomaterials*, 215–221. [doi:10.1007/978-3-662-46836-4\\_9](https://doi.org/10.1007/978-3-662-46836-4_9)
- [3.25] Malode, Shweta & Shetti, Nagaraj. (2022). ZrO<sub>2</sub> in biomedical applications. [10.1016/B978-0-12-823033-6.00016-8](https://doi.org/10.1016/B978-0-12-823033-6.00016-8).
- [3.29] Chen, Q., & Thouas, G. A. (2015). Metallic implant biomaterials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 87, 1–57. [doi:10.1016/j.mser.2014.10.001](https://doi.org/10.1016/j.mser.2014.10.001)
- [3.35] Sul, Y.-T., Johansson, C. B., Petronis, S., Krozer, A., Jeong, Y., Wennerberg, A., & Albrektsson, T. (2002). Characteristics of the surface oxides on turned and electrochemically oxidized pure titanium implants up to dielectric breakdown: *Biomaterials*, 23(2), 491–501. [doi:10.1016/s0142-9612\(01\)00131-4](https://doi.org/10.1016/s0142-9612(01)00131-4)
- [3.36] Sul, Y.-T., Johansson, C. B., Kang, Y., Jeon, D.-G., & Albrektsson, T. (2002). Bone Reactions to Oxidized Titanium Implants with Electrochemical Anion Sulphuric Acid and Phosphoric Acid Incorporation. *Clinical Implant Dentistry and Related Research*, 4(2), 78–87. [doi:10.1111/j.1708-8208.2002.tb00156.x](https://doi.org/10.1111/j.1708-8208.2002.tb00156.x)



- [3.37] Saji, V. S., & Choe, H. C. (2009). Electrochemical corrosion behaviour of nanotubular Ti–13Nb–13Zr alloy in Ringer's solution. *Corrosion Science*, 51(8), 1658–1663. [doi:10.1016/j.corsci.2009.04.013](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2009.04.013)
- [3.38] Makurat-Kasprolewicz, B., & Ossowska, A. (2023). Recent advances in electrochemically surface treated titanium and its alloys for biomedical applications: A review of anodic and plasma electrolytic oxidation methods. *Materials Today Communications*, 34, 105425. <https://doi.org/10.1016/j.mtcomm.2023.105425>
- [3.39] CUI, X., KIM, H., KAWASHITA, M., WANG, L., XIONG, T., KOKUBO, T., & NAKAMURA, T. (2009). Preparation of [bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation](https://doi.org/10.1016/j.dental.2008.04.012). *Dental Materials*, 25(1), 80–86. [doi:10.1016/j.dental.2008.04.012](https://doi.org/10.1016/j.dental.2008.04.012)
- [3.41] Yang, B., Gan, L., Qu, Y., & Yue, C. (2010). Anti-inflammatory properties of bioactive titanium metals. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 9999A, NA–NA. [doi:10.1002/jbm.a.32743](https://doi.org/10.1002/jbm.a.32743)
- [3.42] Xiao, M., Biao, M., Chen, Y., Xie, M., & Yang, B. (2016). Regulating the osteogenic function of rhBMP 2 by different titanium surface properties. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, 104(8), 1882–1893. [doi:10.1002/jbm.a.35719](https://doi.org/10.1002/jbm.a.35719)
- [3.50] Koziolok, M., Grimm, M., Becker, D., Iordanov, V., Zou, H., Shimizu, J., ... Weitschies, W. (2015). Investigation of pH and Temperature Profiles in the GI Tract of Fasted Human Subjects Using the Intellicap® System. *Journal of Pharmaceutical Sciences*, 104(9), 2855–2863. [doi:10.1002/jps.24274](https://doi.org/10.1002/jps.24274)
- [3.51] Eliaz N. Corrosion of Metallic Biomaterials: A Review. *Materials (Basel)*. 2019 Jan 28;12(3):407. [doi: 10.3390/ma12030407](https://doi.org/10.3390/ma12030407).
- [3.52] Asri, R. I. M., Harun, W. S. W., Samykano, M., Lah, N. A. C., Ghani, S. A. C., Tarlochan, F., & Raza, M. R. (2017). Corrosion and surface modification on biocompatible metals: A review. *Materials Science and Engineering: C*, 77, 1261–1274. [doi:10.1016/j.msec.2017.04.102](https://doi.org/10.1016/j.msec.2017.04.102)
- [3.55] Kuijjer, R., Jansen, E. J. P., Emans, P. J., Bulstra, S. K., Riesle, J., Pieper, J., ... Busscher, H. J. (2007). Assessing infection risk in implanted tissue-engineered devices. *Biomaterials*, 28(34), 5148–5154. [doi:10.1016/j.biomaterials.2007.06.003](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.06.003)
- [3.56] Montanaro, L., Campoccia, D., & Arciola, C. R. (2007). Advancements in molecular epidemiology of implant infections and future perspectives. *Biomaterials*, 28(34), 5155–5168. [doi:10.1016/j.biomaterials.2007.0](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2007.0)
- [3.58] Navarro, L. H. C., Bloomstone, J. A., Auler, J. O. C., Cannesson, M., Rocca, G. D., Gan, T. J., ... Kramer, G. C. (2015). Perioperative fluid therapy: a statement from the international Fluid Optimization Group. *Perioperative Medicine*, 4(1). [doi:10.1186/s13741-015-0014-z](https://doi.org/10.1186/s13741-015-0014-z)
- [3.59] Sardana, V., Burzynski, J., & Scuderi, G. R. (2019). The influence of the irrigating solution on articular cartilage in arthroscopic surgery: A systematic review. *Journal of Orthopaedics*, 16(2), 158–165. [doi:10.1016/j.jor.2019.02.018](https://doi.org/10.1016/j.jor.2019.02.018)
- [3.64] Yu F. Corrosion of Titanium for Biomedical Applications. [Ph.D. Thesis]. Birmingham: University of Birmingham; 2015.
- [3.70] Pérez, D. A. G., Jorge, A. M., Roche, V., Lepretre, J.-C., Afonso, C. R. M., Travessa, D. N., ... Botta, W. J. (2019). Severe plastic deformation and different surface treatments on the biocompatible Ti13Nb13Zr and Ti35Nb7Zr5Ta alloys: Microstructural and phase evolutions, mechanical properties, and bioactivity analysis. *Journal of Alloys and Compounds*, 152116. [doi:10.1016/j.jallcom.2019.152116](https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152116)
- [3.71] Sadtler, K., Singh, A., Wolf, M. T., Wang, X., Pardoll, D. M., & Elisseeff, J. H. (2016). Design, clinical translation and immunological response of biomaterials in regenerative medicine. *Nature Reviews Materials*, 1(7). [doi:10.1038/natrevmats.2016.40](https://doi.org/10.1038/natrevmats.2016.40)
- [3.72] Bryan, N., Ashwin, H., Smart, N., Bayon, Y., Scarborough, N., & Hunt, J. A. (2012). The innate oxygen dependant immune pathway as a sensitive parameter to predict the performance of biological graft materials. *Biomaterials*, 33(27), 6380–6392. [doi:10.1016/j.biomaterials.2012.05.058](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2012.05.058)
- [3.73] Franz, S., Rammelt, S., Scharnweber, D., & Simon, J. C. (2011). Immune responses to implants – A review of the implications for the design of immunomodulatory biomaterials.

- Biomaterials, 32(28), 6692–6709. [doi:10.1016/j.biomaterials.2011.05.078](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.05.078)
- [3.83] Rasouli, R., Barhoum, A., & Uludag, H. (2018). A review of nanostructured surfaces and materials for dental implants: surface coating, patterning and functionalization for improved performance. *Biomaterials Science*, 6(6), 1312–1338. [doi:10.1039/c8bm00021b](https://doi.org/10.1039/c8bm00021b)
- [3.84] Kunrath, M. F., & Hübler, R. (2018). A bone preservation protocol that enables evaluation of osseointegration of implants with micro- and nanotextured surfaces. *Biotechnic & Histochemistry*, 94(4), 261–270. [doi:10.1080/10520295.2018.1552017](https://doi.org/10.1080/10520295.2018.1552017)
- [3.85] Lin, D.-J., Fuh, L.-J., & Chen, W.-C. (2019). Nano-morphology, crystallinity and surface potential of anatase on micro-arc oxidized titanium affect its protein adsorption, cell proliferation and cell differentiation. *Materials Science and Engineering: C*, 110204. [doi:10.1016/j.msec.2019.110204](https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110204)
- [3.86] Bosshardt, D. D., Chappuis, V., & Buser, D. (2016). Osseointegration of titanium, titanium alloy and zirconia dental implants: current knowledge and open questions. *Periodontology 2000*, 73(1), 22–40. [doi:10.1111/prd.12179](https://doi.org/10.1111/prd.12179)
- [3.90] LIU, X., CHU, P., & DING, C. (2004). Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 47(3-4), 49–121. [doi:10.1016/j.mser.2004.11.001](https://doi.org/10.1016/j.mser.2004.11.001)
- [3.93] Chopra, D., Gulati, K., & Ivanovski, S. (2021). Micro + Nano: Conserving the Gold Standard Microroughness to Nanoengineer Zirconium Dental Implants. *ACS Biomaterials Science & Engineering*, 7(7), 3069–3074. [doi:10.1021/acsbomaterials.1c00356](https://doi.org/10.1021/acsbomaterials.1c00356)
- [3.94] Seyedeh Zahra Mousavi-Semnani, Mardali Yousefpour, Amir Zareidoost, *Enhancing the biocompatibility of ZrO2 thin film on Zr-2.5Nb alloy by anodizing treatment using an electrolyte containing biofunctional groups*, *Thin Solid Films*, Volume 753, 2022, 139279, ISSN 0040-6090, <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139279>
- [3.96] Yue, C., Kuijper, R., Kaper, H. J., van der Mei, H. C., & Busscher, H. J. (2014). Simultaneous interaction of bacteria and tissue cells with photocatalytically activated, anodized titanium surfaces. *Biomaterials*, 35(9), 2580–2587. [doi:10.1016/j.biomaterials.2013.12.036](https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2013.12.036)
- [3.98] Chen, C.-S., Tsao, Y.-L., Wang, D.-J., Ou, S.-F., Cheng, H.-Y., Chiang, Y.-C., & Ou, K.-L. (2013). Research on cell behavior related to anodized and hydrothermally treated titanium surface. *Applied Surface Science*, 271, 1–6. [doi:10.1016/j.apsusc.2012.11.169](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2012.11.169)
- [3.99] Lee, T. C., Idris, M. I., Abdullah, H. Z., & Sorrell, C. C. (2015). Effect of Electrolyte Concentration on Anodised Titanium in Mixture of  $\beta$ -Glycerophosphate ( $\beta$ -GP) and Calcium Acetate (CA). *Advanced Materials Research*, 1087, 116–120. [doi:10.4028/www.scientific.net/amr.1087.116](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/amr.1087.116)
- [3.100] Bauer, S., Grees, B., Spitzer, D., Beck, M., Bottesch, R., Ortjohann, H.-W., ... Weinheimer, C. (2013). Ellipsometry with polarisation analysis at cryogenic temperatures inside a vacuum chamber. *Review of Scientific Instruments*, 84(12), 123103. [doi:10.1063/1.4838555](https://doi.org/10.1063/1.4838555)
- [3.101] Delplancke, J.-L., Degrez, M., Fontana, A., & Winand, R. (1982). Self-colour anodizing of titanium. *Surface Technology*, 16(2), 153–162. [doi:10.1016/0376-4583\(82\)90033-4](https://doi.org/10.1016/0376-4583(82)90033-4)
- [3.102] NAPOLI, Giuseppe, et al. Colouring titanium alloys by anodic oxidation. *Metalurgija*, 2018, 57.1-2: 111-113.
- [3.103] Sul, Y.-T., Johansson, C. B., Jeong, Y., & Albrektsson, T. (2001). The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. *Medical Engineering & Physics*, 23(5), 329–346. [doi:10.1016/s1350-4533\(01\)00050-9](https://doi.org/10.1016/s1350-4533(01)00050-9)
- [3.106] Burany, S. (2003). *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*. J. Goldstein, D. Newbury, D. Joy, C. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, and J. Michael. Kluwer Academic, Plenum Publishers, New York; 2003, 688 pages ISBN 0-306-47292-9.
- [3.110] Gimeno Adelantado, J. (2003). Analytical study by SEM/EDX and metallographic techniques of materials used in the iron production process during the iberian period. *Talanta*, 60(5), 895–910. [doi:10.1016/s0039-9140\(03\)00152-8](https://doi.org/10.1016/s0039-9140(03)00152-8)
- [3.112] Nath De, T., Podder, B., Baran Hui, N., & Mondal, C. (2020). Experimental study and analysis of surface roughness of the flow formed H30 alloy tubes. *Materials Today: Proceedings*. [doi:10.1016/j.matpr.2020.09.647](https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.09.647)



- [3.113] Das, R. K., Ngaihte, S. K., Prasad, R., Kakoti, A., Hoque, R., Sahu, S. K., & Badgayan, N. (2020). *Experimental Investigation into electric Discharge Machining of Ti-6Al-4 V ELI alloy: An insight into biomedical applications*. Materials Today: Proceedings. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2020.05.608>
- [3.117] Hassanpour, H., Rasti, A., Sadeghi, M. H., & Khosrowshahi, J. H. (2020). *Investigation of roughness, topography, microhardness, white layer and surface chemical composition in high speed milling of Ti-6Al-4V using minimum quantity lubrication*. Machining Science and Technology, 1–20. <https://doi.org/10.1080/10910344.2020.1752237>
- [3.118] Adebisi, D. I., Popoola, A. P. I., & Pityana, S. L. (2015). Phase constituents and microhardness of laser alloyed Ti-6Al-4 V alloy. Journal of Laser Applications, 27(S2), S29104. [doi:10.2351/1.4906388](https://doi.org/10.2351/1.4906388)
- [3.119] Guder, H., et al. Vickers and Knoop indentation microhardness study of  $\beta$ -SiAlON ceramic. Acta Physica Polonica A, 2011, 120.6: 1026-1033. [doi: 10.12693/aphyspola.120.1026](https://doi.org/10.12693/aphyspola.120.1026)
- [3.122] Carl, Matthew A. Alloy Development and High-Energy X-Ray Diffraction Studies of NiTiZr and NiTiHf High Temperature Shape Memory Alloys. Doctor of Philosophy (Materials Science and Engineering), May 2018, 157 pp.
- [3.123] Bunaciu, A. A., Udriștioiu, E. Gabriela, & Aboul-Enein, H. Y. (2015). X-Ray Diffraction: Instrumentation and Applications. Critical Reviews in Analytical Chemistry, 45(4), 289–299. [doi:10.1080/10408347.2014.949616](https://doi.org/10.1080/10408347.2014.949616)
- [3.126] Day, Zachary, "Preliminary Studies in Using X-Ray Diffraction for Analyzing the Atomic Structure of Central Plains Tradition Constituents" (2016). Anthropology Department Theses and Dissertations. 42. <http://digitalcommons.unl.edu/anthrotheses/42>
- [3.130] Boonrawd, W., Awad, K. R., Varanasi, V., & Meletis, E. I. (2021). Wettability and in-vitro study of titanium surface profiling prepared by electrolytic plasma processing. Surface and Coatings Technology, 414, 127119. [doi:10.1016/j.surfcoat.2021.127119](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127119)
- [3.131] Giridhar, G., Manepalli, R. K. N. R., & Apparao, G. (2017). Contact Angle Measurement Techniques for Nanomaterials. Thermal and Rheological Measurement Techniques for Nanomaterials Characterization, 173–195. [doi:10.1016/b978-0-323-46139-9.00008-6](https://doi.org/10.1016/b978-0-323-46139-9.00008-6)
- [3.136] Sowa, Maciej, and Wojciech Simka. 2018. "Electrochemical Impedance and Polarization Corrosion Studies of Tantalum Surface Modified by DC Plasma Electrolytic Oxidation" Materials 11, no. 4: 545. <https://doi.org/10.3390/ma11040545>
- [3.138] Liu, D., Guo, C., Chai, L., Sherman, V. R., Qin, X., Ding, Y., & Meyers, M. A. (2015). Mechanical properties and corrosion resistance of hot extruded Mg-2.5Zn-1Ca alloy. Materials Science and Engineering: B, 195, 50–58. [doi:10.1016/j.mseb.2015.02.001](https://doi.org/10.1016/j.mseb.2015.02.001)
- [3.139] ASTM G31-72 (2004). Standard practice for laboratory immersion corrosion testing of materials, [DOI: 10.1520/G0031-72R04](https://doi.org/10.1520/G0031-72R04)
- [3.140] Affi, J., Gunawarman, Yetri, Y., Fajri, H., Juliadmi, D., Nuswantoro, N. F., ... Manjas. (2019). Corrosion Resistance of  $\beta$  type titanium (TNTZ) in 3%NaCl solution. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 602, 012070. [doi:10.1088/1757-899x/602/1/012070](https://doi.org/10.1088/1757-899x/602/1/012070)
- [3.141] Lidia Benea, Metode avansate de investigare a materialelor, 2017, Editura Academica, pp 1-312. ISBN 978-606-606-003-5.
- [3.142] Obot, I. B., Onyeachu, I. B., Zeino, A., & Umoren, S. A. (2019). Electrochemical noise (EN) technique: review of recent practical applications to corrosion electrochemistry research. Journal of Adhesion Science and Technology, 1–44. [doi:10.1080/01694243.2019.1587224](https://doi.org/10.1080/01694243.2019.1587224)
- [3.143] Trentin, A.; Pakseresht, A.; Duran, A.; Castro, Y.; Galusek, D. Electrochemical Characterization of Polymeric Coatings for Corrosion Protection: A Review of Advances and Perspectives. Polymers 2022, 14, 2306. <https://doi.org/10.3390/polym14122306>
- [3.152] Pippi, R. (2017). Post-Surgical Clinical Monitoring of Soft Tissue Wound Healing in Periodontal and Implant Surgery. International Journal of Medical Sciences, 14(8), 721–728. [doi:10.7150/ijms.1972](https://doi.org/10.7150/ijms.1972)

## CAPITOLUL IV

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

În acest capitol al tezei s-a evaluat influența evolutivă a parametrilor setați în anodizarea electrochimică pentru aliajele de Zr<sub>2.5</sub>Nb și Ti-Grad 23, cu selectarea ulterior a straturilor de oxizi optimi după înregistrarea și evaluarea densităților de curent a suprafețelor active de studiu.

În același timp s-a investigat grosimea de strat a filmelor de oxid obținute pe principiul efectelor de interferență a luminii reflectate de pe suprafața modificată prin culorile liber vizualizate.

#### 4.1 Analiza densităților de curent în timp obținute după oxidarea anodică a aliajelor de Ti-Grad 23 și Zr<sub>2.5</sub>Nb în cele două soluții acide de studiu

În vederea obținerii structurilor nanoporoase cu faza de cristalizare anatas, sa recurs la configurarea parametrilor constanți al potențialului indus concomitent cu elementul variabil al densității de curent, dar setat inițial la startul procesului de oxidare anodică cu 150 mA/cm<sup>2</sup> raportat la fiecare suprafață activă a probelor de studiu [4.1].

Astfel pentru a analiza fluctuența valorilor densității de curent în timp pentru fiecare aliaj, la parametri și electroliți distincți, sunt prezentate în continuare tabelele cu valori brute colectate pentru fiecare material și soluție utilizată în parte.

Pe parcursul oxidărilor anodice efectuate în 1 mol acid fosforic, sa observat în cazul ambelor aliaje, că valorile densităților de curent scad brusc în primele 20 secunde indiferent de potențialul setat (100V, 150V, 200V) și timpul aplicat (1 min, 2 min, 3 min). Cu toate acestea sa evidențiat densități mai mari în primele secunde pentru probele testate electrochimic la potențialul de curent de peste 200V.

Astfel, în cazul oxidărilor anodice cu 1 mol acid sulfuric sa recurs doar la testele cu potențial de 200V, 250V, 275V la maxim 1 min, deoarece la timpi mai mari, densitățile nu suferă modificări și se poziționează la limita dintre (0 – 0,002 A).

#### 4.2 Apricierea relativă a grosimei de strat obținute după evaluarea digitală macroscopică

Se cunoaște faptul ca titanul și aliajele sale expuse la atmosferă este anodizat pentru a formează automat o peliculă pasivă cu grosimea cuprinsă între 1,5-10 nm, care nu modifică culoarea inițială de gri metalic. Prin creșterea grosimii peliculei de oxid, culoarea se schimbă ca urmare a efectelor de interferență, conform teoriei cu fascicul multiplu [4.5].

În acest studiu, variația de culoare a fost corelată cu tensiunile aplicate și timpii de anodizare electrochimică. Influența parametrilor electrochimici menționați asupra culorii filmelor de oxizi de titan, a fost analizată din imaginile surprinse cu o cameră digitală.

În același timp, bazându-ne pe studiile de caracterizare morfologice coloristice a suprafețelor modificate ale aliajelor de titan după oxidarea anodică, am analizat nuanțele obținute în cadrul cercetării noastre prin prisma aprecierii grosimei relativă a straturilor de oxizi după compararea cu mapele de culori raportate la grosimea filmului protector [4.6].

Astfel, în cazul aliajului de titan putem menționa că interferențele culorilor de la albastru închis până la gri închis ale straturile de oxizii obținute, corespunde cu grosimea ce variază de la





aproximativ 200 nm până la 300 nm, sau poate ajunge chiar și până la 360 nm după unele raportări experimentale în acid sulfuric [4.7 - 4.9].

Pentru probele de titan oxidate anodic în  $H_3PO_4$ , tenta culorilor analizate sunt mai deschise respectiv și grosimele strat sunt mai mici și cuprinse între 40 nm (verde deschis) și 200 nm (alternanța nuanțelor dintre violet închis și gri) [4.7 - 4.9].

Nuanțele reprezentative aliajului de zirconiu ne oferă o altă alternanță a gamelor de culori față de aliajele de titan, dar în același timp este evident că probele cu suprafața de gri întunecat valorifică un strat mai gros, obținut în acidul sulfuric la un potențial de peste 200 V [4.10].

#### 4.3 Concluzii parțiale

În perspectiva morfologiei vizuale macroscopice și evoluția densității de curent se poate concluziona că probele de titan și zirconiu suferă modificări mai substanțiale în funcție potențialul aplicat, iar timpul joacă un rol mai modest.

La fel se poate menționa avantajul acidului sulfuric în oxidarea electrochimică aliajelor de studiu, ca mediu mai puțin dielectric în comparație cu acidul fosforic.

#### Bibliografie capitolul IV

- [4.1] De Souza, G. B., de Lima, G. G., Kuromoto, N. K., Soares, P., Lepienski, C. M., Foerster, C. E., & Mikowski, A. (2011). Tribo-mechanical characterization of rough, porous and bioactive Ti anodic layers. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 4(5), 796–806. [doi:10.1016/j.jmbbm.2010.09.012](https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2010.09.012)
- [4.5] Abdullah, H. Z., Koshy, P., & Sorrell, C. C. (2013). Anodic Oxidation of Titanium in Mixture of  $\beta$ -Glycerophosphate ( $\beta$ -GP) and Calcium Acetate (CA). *Key Engineering Materials*, 594-595, 275–280. [doi:10.4028/www.scientific.net/kem.594-595.275](https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/kem.594-595.275)
- [4.6] Mizutani, M., et. al. (2006). Control of surface modified layer on metallic biomaterials by an advanced elid grinding system (eg-x). *International Journal of Modern Physics B*, 20(25n27), 3605–3610. [doi:10.1142/s0217979206040064](https://doi.org/10.1142/s0217979206040064)
- [4.7] Diamanti, M. V., Pozzi, P., Randone, F., Del Curto, B., & Pedferri, M. (2016). Robust anodic colouring of titanium: Effect of electrolyte and colour durability. *Materials & Design*, 90, 1085–1091. [doi:10.1016/j.matdes.2015.11.063](https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.11.063)
- [4.8] Sul, Y.-T., Johansson, C. B., Jeong, Y., & Albrektsson, T. (2001). The electrochemical oxide growth behaviour on titanium in acid and alkaline electrolytes. *Medical Engineering & Physics*, 23(5), 329–346. [doi:10.1016/s1350-4533\(01\)00050-9](https://doi.org/10.1016/s1350-4533(01)00050-9)
- [4.9] Skowroński, Ł., Trzcinski, M., Antończak, A. J., Domanowski, P., Kustra, M., Wachowiak, W., ... Wronkowska, A. A. (2014). Characterisation of coloured TiOx/Ti/glass systems. *Applied Surface Science*, 322, 209–214. [doi:10.1016/j.apsusc.2014.10.05](https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2014.10.05)
- [4.10] Sowa, M., Łastówka, D., Kukharenko, A. I., Korotin, D. M., Kurmaev, E. Z., Cholakh, S. O., & Simka, W. (2016). Characterisation of anodic oxide films on zirconium formed in sulphuric acid: XPS and corrosion resistance investigations. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21(1), 203–210. [doi:10.1007/s10008-016-3369-2](https://doi.org/10.1007/s10008-016-3369-2)

## CAPITOLUL V

### CARACTERIZAREA MORFOLOGICĂ, STRUCTURALĂ, TOPOGRAFICĂ ȘI A HIDROFOBICITĂȚII A ALIAJULUI DE TITAN ȘI A ALIAJULUI DE ZIRCONIU ȘI A FILMELOR DE OXIZI

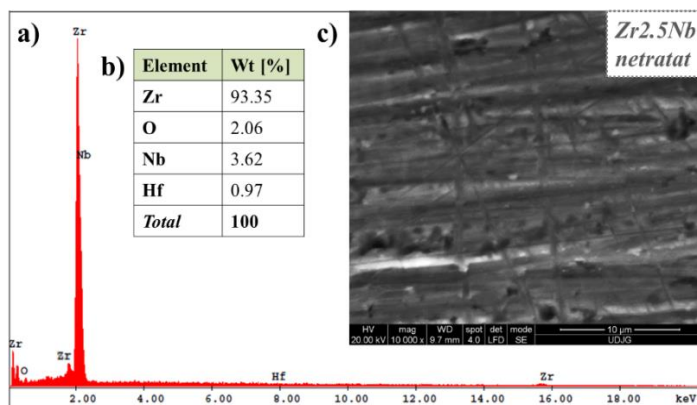
În această secțiune a tezei, sunt analizate inițial aliajele de Zr2.5Nb și Ti-Grad 23 netratate electrochimic prin prisma proprietăților morfologice, structurale, topografice și de umectare. Ulterior acestei examinări, s-a explorat și probele oxidate anodic, prin comparația datelor obținute după interpretarea metodelor de caracterizare a suprafețelor modificate electrochimic, precum SEM-EDX, XRD, microdurezza, rugozitatea și hidrofobicitatea.

#### 5.1. Analiza morfologică și compozițională a suprafețelor aliajului de Zr2.5Nb și a filmelor de oxizi dezvoltate, cu ajutorul microscopie electronice de baleiaj (SEM-EDX)

Analiza morfologică de suprafață a probelor de aliajul Zr2.5Nb netratat și cele oxidate anodic au fost realizat cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj cu rezoluție înaltă (SEM) menționat și caracterizat în capitolul III al acestei teze. În același timp acest dispozitiv este prevăzut cu detector-analizor a razelor X dispersate (EDX) acuplat la softul de achiziție al datelor EDAX Genesis, pentru evaluarea compoziției chimice a straturilor studiate prin estimarea valorilor medii (wt%) a suprafețelor modificate electrochimic.

##### 5.1.1. Aliajul Zr2.5Nb netratat după caracterizarea analitică prin metoda SEM-EDX

În acest subcapitol sunt afișate datele obținute după analiza SEM-EDX al aliajului de Zr2.5Nb netratat, și comasate într-o sigură figură 5.1 (a-c) pentru o mai bună comparare ulterioară cu probele oxidate anodic. Astfel figura 5.1(a) afișează spectrul EDX al elementelor detectate la anumită câmp de energie de ionizare (keV), iar 5.1(b) analiza cantitativă al elementelor reperate și 5.1(c) micrografia suprafeței studiate la magnitudinea de 10000X.



**Figura 5.1.** Setul de date SEM-EDX al aliajului Zr2.5Nb netratat: (a) analiza spectrală EDX; (b) analiza procentuală EDX a elementelor constatate; (c) micrografia SEM

### 5.1.2. Stratul oxizilor de pe suprafața aliajului de Zr2.5Nb modificat electrochimic prin prisma evaluării microscopiei electronice de baleiaj (SEM-EDX)

În cazul probelor supuse tratamentului electrochimic sunt analizate morfologia mostrelor aliajului de Zr2.5Nb oxidate anodic timp de 1 minut la 200V, 250V și 275V cu ajutorul microscopului electronic de baleiaj (SEM-EDX) la o magnitudine de 10000x. Astfel pentru eșantionul testat în acidul fosforic ( $H_3PO_4$ ) datele experimentale (SEM\_EDX) sunt prezentate în figura 5.2, și respectiv probele EOx în acid sulfuric ( $H_2SO_4$ ) cu aceleași parametri menționați anterior sunt ilustrate în figura 5.3.

În perspectiva evaluării comparative a procentului de încorporare al  $ZrO_2$  pentru fiecare probă oxidată electrochimic în acidul fosforic 1 mol/L, se poate observa tendința evolutivă de creștere nesemnificativă a valorilor procentuale masice de oxigen odată cu creșterea potențialului aplicat. Aceleași diferențe nesemnificative au fost observate și în altă cercetare experimentală pe zirconiu pur oxidat anodic cu potențialul aplicat 30V și 60V în acid fosforic 1 mol/L ( $H_3PO_4$ ) [5.1].

Însă diferența procentului masic de oxigen față de proba aliajului de zirconiu netratat este mai evidentă, astfel se atestă creșterea stratului de  $ZrO_2$  la **(56.75%)** pentru potențialul aplicat de 200V, **(58.87%)** la 250V și respectiv **(61.60%)** la un potențial de 275V.

Analizând micrografiile SEM de la magnitudinea de 10000X a probelor de Zr2.5Nb oxidate electrochimic în acid fosforic sau identificat modificări mai substanțiale din punct de vedere morfologic la potenția de 250V și 275V.

Din analiza datelor SEM-EDX, s-a observat că densitatea oxigenului este mai crescută a probelor oxidate anodic, iar celelalte elemente sunt distribuite uniform fără modificări evidente cu proba netratată.

### 5.1.3. Comparația probelor din aliajul Zr2.5Nb netratat și cele oxidate electrochimic prin evaluarea morfo-compozițională după analiza SEM-EDX

După evaluarea comparativă a datelor SEM-EDX, datele analizate ne oferă informația necesară atât pentru aliajul de Zr2.5Nb netratat cât și pentru probele de zirconiu oxidate anodic la 200V, 250V, 275V timp de 1 minut în ambele soluții de testare ( $H_3PO_4$  și  $H_2SO_4$ ).

Inițial proba de Zr2.5Nb netratat, după micrografiile SEM prezintă o morfologie cu defecte macroscopice reduse, la care se observă și oxizii formați nativ pe alocuri după expunerea la aer. În cazul probelor de Zr2.5Nb oxidate anodic, diferența morfologică se rezumă la o porozitate redusă și incompletă pentru eșantionul de aliajul de zirconiu EOx în acid fosforic timp de 1 minut la toate cele 3 potențiale de studiu (200V, 250V, 275V), și un strat mai poros cu defecte mai reduse la proba EOx în acid sulfuric la 200V- 1 minut în comparații cu conglomerati de oxizi sub formă crevase neuniforme cu distribuție aleatorie pe aproximativ toată suprafața. Diametrul porilor incompleți formați ai probelor oxidate anodic în  $H_3PO_4$  sunt vizate cu dimensiuni nano la un potențial de 200V (81.60 nm) și 250V (85.95 nm), și a nanoporilor complet dezvoltați la speciamele oxidate anodic în  $H_2SO_4$  la 200V- 1 minut cu valori medii de (91.58 nm). După compararea spectrelor EDX al probelor de studiu, randamentul maxim al procesului de oxidare anodică sa constatat la aliajul de Zr2.5Nb EOx în acidul sulfuric la potențial de 275V-1 minut, unde procentul masic a oxigenului crește de la 2.06% pentru aliajul netratat, la 16.32% pentru Zr2.5Nb EOx la parametri menționați anterior.

## 5.2. Analiza morfologică și compozițională a suprafețelor aliajului de Ti-Grad 23 netratat și a filmelor de oxizi ulterior obținuți după evaluarea datelor microscopiei electronice de baleiaj (SEM-EDX)

Datele SEM-EDX obținute ca umarea analizei inițiale a caracteristicilor morfo-compoziționale a aliajului de Ti-Grad 23 în starea sa netratată. Analiza EDX conform figurei 5.8 (a,b) ne semnaleză prezența elementelor de bază a aliajului de Ti-Grad 23, astfel valorile

procentuale masice a probelor de studiu netratate se rezumă la: Ti - 86.18%; Al – 6.45%; V – 3.09%. La fel ca în cazul aliajului de zirconiu descris în subcapitolul anterior și pentru obiectivitatea cantității oxigenului analizat, se va calcula procentul de încorporare a  $\text{TiO}_2$  în cazul aliajului de Ti-Grad 23 netratat după raportarea procentului masic de oxigen identificat EDX, la masa moleculară a dioxidului de titan (79,866 g/mol). Prin urmare,  $\text{TiO}_2$  încorporat pe suprafața aliajului de titan netratat, datorită stratului nativ format după expunerea în atmosferă ulterior prelucrării a fabricantului, este aproximativ de **10.68%**.

La fel trebuie de menționat existența la toate spectrele EDX efectuate, prezența picului de aur identificat în intervalul 2.12 keV, deoarece toate probele de studiu tratate și netratate au fost aurite într-un mediu argonic după un vid indus de  $10^{-1}$  Pa timp de 10 secunde, pentru a consolida conductivitatea electrică de suprafață. Ulterior și calculul compozițional al elementelor identificate după spectrele EDX au fost raportate cu excluderea aurului (Au) din cantitatea totală.

### 5.2.1. Stratul de oxizi de pe suprafața aliajului de Ti-Grad 23 modificat electrochimic prin prisma evaluării microscopului electronic de baleiaj

Caracteristicile compoziționale (EDX) și morfologice (SEM) a probelor de aliaj Ti-Grad 23 oxidate anodic în acidul fosforic ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) 1 mol/L sunt afișate în figura 5.9 (1-3), unde sunt la fel supuse comparării după potențialul aplicat diferit (200V, 250V, 275V) timp de 1 minut. Astfel se poate evidenția creșterea semnificativă a procentului masic de oxigen pentru eșantionul de probe oxidate în acid fosforic în comparație cu aliajul de titan netratat, unde valori estimative în cazul dezvoltării dioxidului de titan ( $\text{TiO}_2$ ) la suprafața modificată se rezumă la **91.45%** pentru 200V, **93.77%** la 250V și **89.10%** respectiv la 275V potențial aplicat. Diferențele din punct de vedere a potențialelor electrice induse pentru creșterea oxigenului sunt nesemnificative și nu prezintă o ordine evolutivă sau involutivă, dar se poate remarca o structură morfologică cu un număr mai redus de defecte prin prezența porilor incomplet dezvoltați și cu variații mai mici după diametru, pentru aliajul de Ti-Grad 23 oxidat anodic în 1M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  la 200V timp de 1 minut.

La fel se poate remarca în studiul experimental a lui Cheung K. H. și colab. [5.3], un procent masic al oxigenului de peste 32.40% obținut după oxidarea electrochimică a aliajului  $\text{Ti}_6\text{Al}_4\text{V}$  în 1M  $\text{H}_3\text{PO}_4$  cu un potențial aplicat de 120V timp de 10 minute.

Evidențierea oxigenului de aproximativ 29 % în greutate din datele EDX este întâlnit și în alt studiu științific a lui Veselinov D. și colab. [5.4, 5.5], unde probele de aliaj  $\text{Ti}_6\text{Al}_7\text{Nb}$  oxidat anodic în 1M  $\text{H}_2\text{SO}_4$  la un potențial de 100V timp de 90 secunde și cu o distanță dintre electrozi de 200 mm.

Cu toate acestea, diferența procentului masic al oxigenului în favoarea acidului fosforic nu confirmă perfecțiunea morfologică. Pe micrografiile SEM de la o magnitudine de 10000x se poate observa reducerea considerabilă a defectelor de pe suprafață, dar cu formare simultană a unui număr mai mare de pori complet dezvoltați.

După analiza generală a morfologiei de suprafață pentru probele oxidate anodic în acid sulfuric se poate observa un strat de oxid mezoporos, astfel la toate cele trei potențiale de studiu se desting pori izolați cu o formă preponderentă rotundă, iar pentru unii pori se conturează un fel de perete în jurul cavității. Dar în același timp se poate constata diferențe la probele EOx cu 250V și 275V în  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , prin zone izolate cu pori mai mari ca diametru de deschidere, unele dintre ele pot schița și forme alungite. Printr-un proces similar de coalescență, aceste structuri de multi-pori determină pot determina reducerea densității porilor de la suprafața modificată electrochimic.

Filmele de oxid formate după anodizarea în acid fosforic 1 mol/L sunt mai puțin omogene în comparație cu cele dobândite în acidul sulfuric. După analiza micrografilor ne se conturează anumite regiuni cu pori bine definiți ce alternează cu porțiuni cu pori neformați complet. Densitatea porilor bine delimitați este semnificativ mai redusă în comparație cu probele oxidate anodic în  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , dar într-un mod similar cu ceea ce sa observat la EOx în acid sulfuric, anumiți porii dezvoltați complet la 200V și 250V sunt înconjurați de un rebord proeminent care nu poate fi distins în jurul porilor formați la 275V.



### 5.2.2. Comparația probelor din aliajul de Ti-Grad 23 oxidate electrochimic și cele netratate prin evaluarea morfo-compozițională după analiza SEM-EDX

Rezultatele obținute morfo-compoziționale (SEM-EDX) a mostrelor de Ti-Grad 23 netratat și cele oxidate anodic în cele două soluții acide cu concentrație de 1 mol/L ( $H_3PO_4$  și  $H_2SO_4$ ) la potențiale de 200V, 250V și 275V timp de 1 minut sunt evaluate atât individual pentru fiecare probă cât și în comparație.

Urmărind topografia probei de aliaj Ti-Grad 23 netratat se poate evidenția un relief neuniform fără defecte mecanice de procesare finită, pe suprafața căreia sunt evidențiate anumiți oxizi cu structuri asimetrice alb opac. Dar după oxidare electrochimică a probelor de aliaj Ti-Grad 23 în acid fosforic, pe aceste suprafețe se dezvoltă un film neomogen, cuprinzând unele zone de alternanță cu pori mici și mari, pe alocuri complet formați, și altele fără aceștia pe măsură ce tensiunea crește de la 250V la 275V. Pe de altă parte, stratul de oxid mezoporos reprezentat prin pori izolați cu o formă preponderentă rotundă, oportun studiului nostru experimental, a fost obținut doar la probele de aliaj Ti-Grad 23 EOx în acid sulfuric.

Analiza morfologică comparativă a straturilor de oxizi formate în acid sulfuric și cel fosforic în funcție de potențialul de anodizare indică faptul că este de preferat potențialul de 200V pentru a obține formarea de straturi mezoporoase bine definite atunci când anodizarea electrochimică este efectuată atât în acid fosforic cât și în acid sulfuric. Această constatare este în acord cu mai multe studii științifice, privind oxidarea anodică a aliajelor de titan în acid fosforic care raportează formarea unui strat poros corespunzător pentru potențiale de la 150V la 250V [5.6 – 5.11], în timp ce straturi nanoporoase bine definite au fost observate la anodizarea de la 150V și 240V în acid sulfuric. [5.7, 5.10, 5.12].

Avantajul utilizării acidului sulfuric este legat de morfologia omogenă a suprafeței oxidate anodic și distribuția mai densă a nanoporilor, în detrimentul acidului fosforic cu o morfologia eterogenă, unde se observă dimensiuni mai mari ale porilor, dar și cu un număr mai redus a lor. Această diferență se bazează pe reacția oxigenului din mediul electrolitic al celulei de oxidare electrochimică, astfel  $H_2SO_4$  prin concentrația sa de acid mai mare în comparație cu  $H_3PO_4$ , facilitează procesul de nuclearea a porilor [5.13].

### 5.3 Analiza comparativă a rugozității suprafețelor aliajelor de titan și de zirconiu și a filmelor de oxizi obținute după EOx

Rugozitatea placuțelor de aliaj de zirconiu sau de titan tratate și netratate, sa efectuat cu ajutorul dispozitivului specific și parametrilor menționați în capitolul 3 al acestei teze.

#### 5.3.1 Rugozitatea aliajelor de zirconiu și de titan netratat

Prealabil evaluării rugozității aliajelor de studiu oxidate electrochimic, sa recurs la înregistrarea profilometriei 2D a suprafețelor aliajelor de Zr2.5Nb și Ti-Grad 23 netratate pentru aprecierea mai complexă a probelor anodizate în funcție de soluțiile acide utilizate. Astfel se poate observa rugozitatea din profil transversal a suprafeței aliajului de Zr2.5Nb netratat, iar rugozitate medie ( $R_a$ ) de aproximativ 0.136  $\mu m$  sa determinat după calculul aritmetic a valorilor înregistrate în cele 6 zone de măsurare.

În cazul probelor de Ti-Grad 23, după analiza datelor brute exportate și calculate prin media aritmetică a parametrilor de rugozitate ( $R_a$ ), sa determinat o valoare mai mare (aproximativ 0.220  $\mu m$ ) comparativ cu aliajul de zirconiu.



### 5.3.2 Rugozitatea straturilor de oxizi dezvoltăți pe aliajele de Zr2.5Nb și de Ti-Grad 23 după oxidarea electrochimică (EOx)

Eșantioanele de Zr2.5Nb și cele de Ti-Grad 23 oxidate electrochimic în ambele soluții acide timp de 1 minut la potențiale de 200V, 250V și 275V au fost analizate la fel ca probele netratate, din punct de vedere al rugozității 2D.

După valorile medii ale rugozității ( $R_a$ ) calculate se poate observa tendința de creștere odată cu mărirea potențialului aplicat, dar în același timp mai semnificativă la probele de Zr2.5Nb oxidate anodic în acid sulfuric ( $H_2SO_4$ ) în comparație cu acid fosforic.

### 5.3.3 Analiza comparativă a rugozității 2D pentru suprafețele oxidate anodic ale aliajelor de Zr2.5Nb și de Ti-Grad 23

Pentru evaluarea comparativă a datelor medii obținute ale rugozității suprafețelor de studiu, sa recurs la realizarea unui grafic punctual cu expunerea valorilor în concordanță cu electrolitul folosit și potențialul aplicat. După valorile rugozității identificate pe probele de Zr2.5Nb tratate și netratate, se poate remarca caracterul evolutiv aproximativ liniar, dar în același timp gradul de creștere este dublu pentru eșantionul oxidat electrochimic în acidul sulfuric ( $H_2SO_4$ ).

În cazul probelor de Ti-Grad 23 se poate observa că valorile medii a rugozităților calculate ne creează grafice la fel evolutive, dar interdependentă de mărimea potențialului aplicat. Astfel la o diferență de 25V (*de la 250V la 275V*) creșterea rugozității este mai redusă în comparație cu valorile obținute la decalajul de 50V (*de la 200V la 250V*). Amplitudinea gradului de creștere a rugozității este aproximativ dublă pentru probele de titan oxidat anodic în acid sulfuric.

Aceste creșteri diferențiale ale valorilor medii a rugozității 2D au evidențiate și în alte studii experimentale, astfel Shabani M. și colab. [5.14], în cercetarea lor pe Ti-pur comercial (grad 2) oxidat anodic la 200V și 300V în 1M  $H_3PO_4$  timp de 1 minut, au calculat o creștere de 0.08 - 0.1  $\mu m$  pentru fiecare potențial aplicat.

Alte lucrări științifice, au remarcat influența potențialului indus la oxidarea electrochimică a aliajelor de titan în acid sulfuric cu molaritate diferită pentru creșterea rugozității [5.10, 5.15].

## 5.4. Analiza comparativă a microdurității suprafeței aliajelor de titan și de zirconiu și a filmelor de oxizi obținute

În cazul aderenței tisulare imediate după inserarea unui bioimplant metallic, microduritatea suprafeței de contact a acestui material joacă doar un rol secundar. Necesitatea acestei proprietăți mecanice se menține doar în cazul implanturilor de transmisie, cum ar fi cele din regiunea articulațiilor cu funcții de motilitate, unde forțele de frecare severe pot produce inițial abraziuni pe suprafețele de contact continue și ulterior o reducere a aderenței tisulare de vecinătate [5.17].

Metoda de testare a microdurității Vickers ne oferă rezultate mai obiective pentru suprafețele biomateriale de implant cu funcții dinamice pe o suprafață de contact redus. Tehnica și instrumentarul necesar pentru analiza microdurității Vickers sunt descrise în capitolul 3 al tezei.

### 5.4.1. Microduritate Vickers (HV) a aliajelor de Zr2.5Nb și Ti-Grad 23 netratate

Datele brute colectate, ce reprezintă cele 3 măsurători ( $d$ ) pentru cel puțin un set de 5 probe, sunt ulterior analizate conform relației de calcul al HV menționate la capitolul III, după care sau calculat valorile medii ale microdurității Vickers, pentru aliajul de zirconiu rezultatat cu **173.9** kgf/mm<sup>2</sup>, și respectiv **376.7** kgf/mm<sup>2</sup> la aliajul Ti-Grad 23.

#### 5.4.2. Microduritate Vickers (HV) a aliajelor de Zr2.5Nb și Ti-Grad 23 EOx în H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Rezultatele procesate a microdurității Vickers (HV<sub>0.2</sub>) pentru aliajul de Zr2.5Nb oxidate anodic în cele două soluții acide de testare (1M H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> și 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) timp de 1 minut la potențiale de 200V, 250V și 275V, constată că valorile microdurității Vickers pentru aliajul de zirconiu au un caracter evolutiv odată cu creșterea potențialului indus pentru fiecare grup în parte al electrolitului folosit. De menționat că rezultatele obținute pentru eșantionul oxidat anodic în acid sulfuric sunt mai mari, dar ne semnificativ.

Testare microdurității Vickers (HV<sub>0.2</sub>) a aliajul de Ti-Grad 23 oxidat electrochimic în acid fosforic și acid sulfuric ne furnizează valori mai mari, în comparație cu aliajul de zirconiu. Diferențele de creștere a microdurității aliajului de titan sunt mai evidente față de zirconiu, în funcție de potențialul mărit sau electrolitul acid utilizat.

#### 5.4.3 Microduritate Vickers (HV) comparativă pentru aliajele de studiu oxidate anodic în H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Pentru ușoara apreciere a caracterului evolutiv în cazul creșterii microdurității Vickers pentru fiecare aliaj în parte, sunt elaborate două grafice de analiză cu coloane reprezentative valorilor medii obținute.

Aliajul de zirconiu EOx atât în acid fosforic cât și în acid sulfuric prezintă diferențe mai evidente proporțional cu rezultatelor medii determinate a microdurității, comparativ cu proba netratată. Astfel de la **173.9** kgf/mm<sup>2</sup> HV crește pînă la **203.84** kgf/mm<sup>2</sup> în cazul Zr2.5Nb oxidat anodic în H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> la 275V, și respectiv la **210.56** kgf/mm<sup>2</sup> pentru probele EOx în H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> la aceeași 275V timp de 1 minut.

Aceleași tendințe nu se pot identifica și la aliajul de Ti-Grad 23, deoarece soluția de acid fosforic nu influențează semnificativ suprafața în procesul de oxidare anodică, astfel de la **376.70** kgf/mm<sup>2</sup> microduritatea Vickers pentru proba netratată, crește doar pînă la **388.73** kgf/mm<sup>2</sup> la probele EOx la 275V. Dar creșterea în cazul probelor oxidate electrochimic în acidul sulfuric este mai sugestiv și prezintă valoarea maximă de **443.22** kgf/mm<sup>2</sup> la voltaj aplicat de 275V.

### 5.5. Caracterizarea structurală prin difracția de raze X (XRD) a aliajelor de titan și de zirconiu și a filmelor de oxizi obținute după EOx

Analiza XRD se bazează pe capacitatea structurilor cristaline de pe suprafața unui material de studiu, de a difracta razele X dispersate într-o manieră caracteristică, permițând ulterior determinarea analitică precisă a morfologiei fazelor cristaline, după înregistrarea razelor informative. Cu ajutorul XRD pot fi investigați parametrii de rețea a elementului chimic, grupul spațial, compoziția chimică, tensiunile macro sau analiza calitativă de fază. Pe baza intensității de peak înregistrat, se pot obține informații despre structura cristalului (pozițiile atomice), precum și analizele de fază cantitative și de textură. În cele din urmă, forma peak-ului oferă informații despre limitele structurale da fază a probei (variațiile de microdeformare și dimensiunea cristalitelor) [5.18].

În domeniul științei și ingineriei materialelor, XRD multiabordabilă au fost dezvoltate pentru a deveni o tehnici de ultimă generație, în special pentru analiza calitativă și cantitativă de fază, dar și în investigații ale texturilor cristalografice și măsurătorilor ale tensiunilor reziduale [5.19].

#### 5.5.1. Difracția de raze X a aliajelor de zirconiu și de titan netratat

După analiza diagramei XRD, se poate observa că proba de studiu netratată conține o fază majoră de Zr într-un sistem structural hexagonal, cu peak-uri de difracție mai ample față de

poziția liniilor de difracție ale oxizilor la unghiuri  $2\theta$  mai mici, ceea ce indică posibilitatea intercalării atomilor de Nb și Hf în rețeaua cristalină a zirconului. Această formă de organizare cristalografică este întâlnită într-un studiu de comparare a aliajului Zr<sub>2,5</sub>Nb cu probele de ZrTa și ZrNbTa [5.24, 5.25].

Pentru aliajul de Ti-Grad 23, spectrul XRD identifică faza cristalină a dioxidului de titan (TiO<sub>2</sub>) ce aparține sistemului de cristalizare monoclinic, în grupul spațial  $P 1 21/m 1$ , conform Crystallography Open Database (COD) 96-153-9683, doar la nivelul planului cristalografic (101) cu unghiul corespunzător  $2\theta$  (20.45°). Însă faza cristalină distinctivă a dioxidului de titan (TiO<sub>2</sub>) de tip *brookite*, cu un sistem de cristalizare orthorhombic în grupul spațial  $P b c a$ , sau indentificat planele cristalografice ((102) și (113)) la nivelul unghiurilor  $2\theta$  ((42.65°) și (67.46°)), după baza de date al COD 96-900-4138

Planurile cristalografice pentru  $\alpha$ -Ti (100, 101, 110) și  $\beta$ -Ti (101) au fost identificate și în alte studii științifice pe aliajul de Ti6Al4V ELI (*Ti-Grade 23*) [5.26 – 5.29].

### 5.5.2. Difracția de raze X a aliajelor de zirconiu și de titan oxidate electrochimic în H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Spectrul XRD al Zr<sub>2.5</sub>Nb oxidat anodic la 200V – 1 minut în acid fosforic de 1 mol<sup>-1</sup>, pastrează fazele de Zr, Nb, Hf și ZrO<sub>2</sub> (*baddeleyite*) identificate cu planele cristalografice similare cu cele ale aliajului netratat, dar cu excepția planurilor suprimate ((11-1), (121), (211), (22-2) și (113)) și apariția altor două ((100), (202)) cu unghiurile corespunzătoare  $2\theta$  ((21.10°), (63.89°)) pentru dioxidul de zirconiu de tip *baddeleyite*. Concomitent cu aceasta modificare, sa mai identificat o altă fază cristalină excedentară (3) precum este dioxidul de zirconiu (ZrO<sub>2</sub>) de tip *arkelite* doar pentru un singur plan cristalografic (111) la nivelul unghiul  $2\theta$  (35.20°), înregistrat în baza de date după (COD) 96-500-0039, cu sistemul de cristalizare cubic într-un grup spațial de  $F m -3 m$ .

Pentru aliajul de Zr<sub>2.5</sub>Nb oxidat anodic la 200V – 1 minut în acid sulfuric de 1 mol<sup>-1</sup>, se constată diferența față de aliajul netratat prin apariția în plus a planurilor cristalografice ((002), (21-1) și (222)) de la nivelul unghiurilor  $2\theta$  ((38.88°), (49.19°) și (78.05°)), și absența planurilor ((11-1), (121), (211), (22-1) și (22-2)) pentru faza de dioxid de zirconiu (ZrO<sub>2</sub>) de tip *baddeleyite*.

Diferențele spectrului XRD al probei de Ti-Grad 23 EOX în acid fosforic la 200V – 1 minut față de proba netratată, sunt fazele cristaline a dioxidului de titan (TiO<sub>2</sub>) de tip *anatase* la nivelul unui singur plan cristalografic (020) cu unghiul corespunzător  $2\theta$  (56.37°), înregistrat în baza de date cu (COD) 96-901-5930, sistemul de cristalizare fiind tetragonal într-un grup spațial de  $I 41/a m d$ .

Rezultatele XRD pentru filmele de oxizi dezvoltate pe aliajul de Ti-Grad 23 după procesul de oxidare electrochimică aplicat în studiul nostru experimental, prezintă o corelație din punct de vedere a planelor cristalografice identificate, și al unghiurilor  $2\theta$  corespunzătoare, cu alte studii pe aliajul de Ti6Al4V ELI [5.30, 5.31].

### 5.5.3 Caracterizarea comparativă după analiza XRD a aliajelor de zirconiu și de titan oxidate anodic în H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Pentru a evidenția diferența proceselor de oxidare electrochimică dintre soluțiile acide utilizate pe aliajele cercetate în această lucrare, sa recurs la compararea secvențială a spectrelor XRD după planele cristalografice cele mai reprezentative din punct de vedere a intensităților picurilor cu caracter evolutiv.

Probele de aliaj Zr<sub>2.5</sub>Nb netratat și cele oxidat electrochimic la un potențial de 200V – 1 minut sunt comparate la nivelul planului cristalografic (111) al dioxidului de zirconiu (ZrO<sub>2</sub>) de tip *baddeleyite*, unde sa remarcat că probele oxidate în ambele soluții acide suferă modificări de electrocristalizare, dar cu o intensitate mai mare în cazul acidului fosforic. Pentru o reprezentare mai obiectivă a modificărilor existente, sa inițiat și compararea după alt dioxid de zirconiu indentificat, astfel după secvența planului (111) al (ZrO<sub>2</sub>) de tip *arkelite* se poate aprecia că acidul





sulfuric favorizează electrocristalizarea mai amplă a acestei faze, în care sistemul structural este cubic.

În cazul dioxidului de zirconiu ( $ZrO_2$ ) arkelite la faza de cristalizare ( $111$ ), proba netratată nu identifică planul menționat iar dimensiunile medii a cristalitelor crește pînă la **30.64 nm** după EOx în  $H_3PO_4$  și se mărește în continuare pînă la **40.09 nm** pentru eșantionul oxidat anodic în  $H_2SO_4$ :

Evoluția electrocristalizării aliajului de Ti-Grad 23 după oxidarea electrochimică la 200V timp 1 minut, menține trendul favorizant al acidului sulfuric față de cel fosforic în ambele faze cristalografice identificate a  $TiO_2$  (Brookite ( $102$ ) și Anatase ( $020$ )).


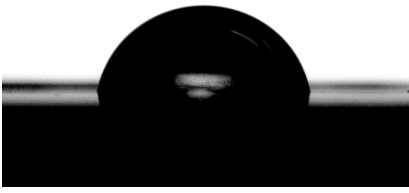
## 5.6. Hidrofobicitatea suprafețelor aliajelor de titan și de zirconiu comparativ cu a filmelor de oxizi obținute după EOx

Datorită mediului biologic umed, materialele utilizate în aplicațiile dentare ar trebui să aibă anumite proprietăți pentru a evita coroziunea. Materialele ar trebui să fie, de asemenea, hidrofile pentru o performanță mai bună în biocompatibilitate. Proprietățile de aderență ale microorganismelor pe un biomaterial pot fi evaluate prin utilizarea măsurătorilor unghiului de contact. Unghiurile mici de contact cu apa și energiile libere de suprafață ridicate indică proprietăți bune de aderență ale materialului [5.33-5.35]. Studiile unghiului de contact oferă informații despre proprietățile de umectare ale materialului implantului. Umectabilitatea poate fi unul dintre factorii de suprafață care trebuie luați în considerare la selectare biomaterialelor ce urmează a fi utilizate pentru implanturile dentare [5.35].

### 5.6.1. Hidrofobicitatea aliajului de Zr2.5Nb și Ti-Grad 23 netratat

În tabelul 5.5 sunt afișate valorile medii obținute pentru aliajele de studiu netratate, astfel se poate constata un unghi de contact de sub  $90^\circ$  atât pentru aliajul de Zr2.5Nb cât și pentru Ti-Grad 23, fiind considerate materiale cu suprafețe hidrofile.

**Tabel 5.5** Imagini a picăturii și valorile medii măsurate a unghiului de contact pe suprafețelor netratate a aliajul de Zr2.5Nb și Ti-Grad 23

Aliajul	Imaginea de contact a picăturii cu suprafața aliajului de studiu	Valoriile medii a unghiului de contact obținute conform metodei Young-Laplace [grade]
Zr2.5Nb		<b>82.01°</b> Unghi de contact $0 < 90^\circ$ , <i>Suprafață hidrofilă</i>
Ti-Grad 23 (Ti6Al4V ELI)		<b>87.08°</b> Unghi de contact $0 < 90^\circ$ , <i>Suprafață hidrofilă</i>

### 5.6.2. Hidrofobicitatea aliajului de Zr<sub>2.5</sub>Nb și Ti-Grad 23 oxidate electrochimic în H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

Valorile medii calculate a unghiului de contact obținute pe suprafața aliajului de Zr<sub>2.5</sub>Nb oxidate anodic atât în acid fosforic, cât și în acid sulfuric la potențialele electrice de 200V, 250V și 275V timp de 1 minută. Toate probele analizate prezintă un unghi de contact de sub 90°, astfel pot fi considerate materiale hidrofile.

Proprietatea hidrofilă pentru aliajul de Ti-Grad 23 oxidat electrochimic la parametri și condiții similare cu ale aliajului de zirconiu sa constat și după analizarea datelor brute obținute.

### 5.6.3 Hidrofobicitatea comparativă a aliajului de Zr<sub>2.5</sub>Nb și Ti-Grad 23 oxidate electrochimic în acid fosforic și acid sulfuric

Datele colectate ne oferă în cazul aliajul de Zr<sub>2.5</sub>Nb netratat o valoare a unghiului de contact de 82.01°, în timp ce pentru aliajul Zr<sub>2.5</sub>Nb oxidat electrochimic în electrolitul de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> la tensiunea de 200 V timp de 1 min valoarea unghiului de contact scade la o valoare de 73.40°. La fel se poate observa că valoarea unghiului de contact scade odată cu schimbarea electrolitului utilizat pentru procesul de oxidare electrochimică. Dacă pentru aliajul Zr<sub>2.5</sub>Nb oxidat electrochimic în electrolitul de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> avem o valoare de 73.40° pentru același aliaj studiat la aceeași parametri în electrolitul H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> observăm că valoarea unghiului de contact scade ușor la o valoare de 69.14°.

Făcând o comparație între cele două aliajele netratate, valoarea unghiului de contact este mai mare cu 5.07° pentru aliajul Ti-Grad 23 comparativ cu aliajul Zr<sub>2.5</sub>Nb. În timp ce pentru suprafețele oxidate electrochimic, se observă valori mai mici ale unghiului de contact înregistrate pentru aliajul Ti-Grad 23 comparativ cu aliajul Zr<sub>2.5</sub>Nb.

## 5.7. Concluzii parțiale

În acest capitol a fost efectuat o caracterizare morfologică, structurală, topografică și a proprietăților de umectibilitate atât a aliajelor de studiu Zr<sub>2.5</sub>Nb și Ti-Grad 23 netratat, cât și probelor oxidate anodic în două cele soluții acide de comparație.

Imaginile SEM indică faptul că soluția 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> determină un proces mai activ în oxidarea suprafeței ambelor aliaje de studiu. Astfel, porii nanodimensionați poate fi identificați cu o frecvență mai mare pentru tensiunea aplicate de 200V și 250V după oxidarea anodică în acidul sulfuric. Iar în cazul acidului fosforic, suprafețele supuse oxidări electrochimice nu dezvoltă un strat poros bine reprezentat morfologic atât pentru aliajul de zirconiu cât și cel de titan. Aceleași tendință de creștere a procentului masic a oxigenului din compoziția suprafețelor de studiu a aliajelor de Zr<sub>2.5</sub>Nb și Ti-Grad 23, este evidențiată și după rezultatele EDX dobândite.

Caracterizarea suprafețelor EOX din punct de vedere al rugozității și hidrofobității arată o corelație justificată în evoluția tensiunii aplicate, dar în același timp cu modificările mai evidente pentru electrolitul utilizat cu acid sulfuric 1 mol<sup>-1</sup>.

Analizând rezultatele difracției cu raze X, s-a constatat că soluția de acid ortofosforic 1 mol<sup>-1</sup> favorizează o creștere modestă a intensității planului de cristalizare pentru ZrO<sub>2</sub> de tip Baddeleyite, în timp ce acidul sulfuric favorizează apariția ZrO<sub>2</sub> de tip Arkelite. În cazul aliajului de Ti-Grad 23, acidul sulfuric la fel potențiază dezvoltarea a fazelor cristaline de dioxid de titan de tip brookite și anatase.

**Bibliografie capitolul IV**

- [5.1] Romonti, D. E., Gomez Sanchez, A. V., Milošev, I., Demetrescu, I., & Ceré, S. (2016). Effect of anodization on the surface characteristics and electrochemical behaviour of zirconium in artificial saliva. *Materials Science and Engineering: C*, 62, 458–466. [doi:10.1016/j.msec.2016.01.079](https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.01.079).
- [5.3] Cheung, K. H., Pabbuwe, M. B., Chen, W.-F., Koshy, P., & Sorrell, C. C. (2020). Thermodynamic and microstructural analyses of photocatalytic TiO<sub>2</sub> from the anodization of biomedical-grade Ti6Al4V in phosphoric acid or sulfuric acid. *Ceramics International*. [doi:10.1016/j.ceramint.2020.08.27](https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.08.27)
- [5.4]. Veselinov, D., & Skulev, H., Anodic oxide layer formation mechanism on Ti-6Al-7Nb in sulfuric acid, U.P.B. Sci. Bull., Series B, Vol. 82, Iss. 4, 2020. [ISSN 1454-2331](https://doi.org/10.24425/amm.2020.133242)
- [5.5] Veselinov, D., & Skulev, H. (2020). Influence of the Electrochemical Anodizing Parameters on the Microstructure, Microroughness and Microhardness of Anodized Ti-6Al-7Nb. *Arch. Metall. Mater.* 65, 3, 1223-1226. [doi: 10.24425/amm.2020.133242](https://doi.org/10.24425/amm.2020.133242)
- [5.6] Kuromoto, N. K., Simão, R. A., & Soares, G. A. (2007). Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages. *Materials Characterization*, 58(2), 114–121. [doi:10.1016/j.matchar.2006.03.020](https://doi.org/10.1016/j.matchar.2006.03.020)
- [5.7] Uttiya, Sureeporn & D, Contarino & S, Prandi & Carnasciali, Maria & Gemme, Gianluca & Mattera, Lorenzo & Rolandi, Ranieri & Canepa, Maurizio & Cavalleri, Ornella. (2014). Anodic Oxidation of Titanium in Sulphuric Acid and Phosphoric Acid Electrolytes. *Journal of Materials Science and Nanotechnology*. 1. [Doi:10.15744/2348-9812.1.S106](https://doi.org/10.15744/2348-9812.1.S106).
- [5.8] Zuoqia L. Surface Treatment of Titanium and its Alloys for Adhesion Promotion [Ph.D. Thesis]. Manchester: University of Manchester; 2015.
- [5.9] Shabani, Mehdi & Zamiri, Reza. (2014). Effect of applied voltage and substrate preparation on surface modification of anodically oxidized titanium. *Journal of Ovonic Research*. 10. 43-53.
- [5.10] Jain, S., Scott Williamson, R., & Roach, M. D. (2017). Surface characterization, shear strength, and bioactivity of anodized titanium prepared in mixed-acid electrolytes. *Surface and Coatings Technology*, 325, 594–603. [doi:10.1016/j.surfcoat.2017.07.010](https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2017.07.010)
- [5.11] M., Wilk., Leszek, Klimek. (2018). Oxide layers on titanium obtained by anodizing in orthophosphoric acid. *Archives of materials science and engineering*, 1(94):11-17. [doi: 10.5604/01.3001.0012.7803](https://doi.org/10.5604/01.3001.0012.7803)
- [5.12] Tanaka, S., Fukushima, Y., Nakamura, I., Tanaki, T., & Jerkiewicz, G. (2013). Preparation and Characterization of Microporous Layers on Titanium by Anodization in Sulfuric Acid with and without Hydrogen Charging. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 5(8), 3340–3347. [doi:10.1021/am400398d](https://doi.org/10.1021/am400398d)
- [5.13] Jáquez-Muñoz J.M., et. al. Electrochemical Corrosion of Titanium and Titanium Alloys Anodized in H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> Solutions. *Coatings* 2022, 12, 325. <https://doi.org/10.3390/coatings12030325>
- [5.14] Shabani M, Zamiri R and Goodarzi M. Study on the Surface Modification of Titanium Alloy by Nanostructure TiO<sub>2</sub> Grown Through Anodic Oxidation Treatment. *Austin Chem Eng.* 2015;2(1): 1015 [ISSN : 2381-8905](https://doi.org/10.2381-8905)
- [5.15] Kumar, Anil & Kushwaha, Manoj. (2019). Anodization of titanium alloy (grade-5) and influence of anodic voltage and electrolytic concentration on morphology and aesthetic appearance of an oxide layer. Volume 6, Issue 2 (www.jetir.org) [ISSN-2349-5162](https://doi.org/10.2349-5162)

- [5.17] Ghate, N. D., & Shrivastava, A. (2020). Laser processing of multiple surface characteristics for Ti6Al4V biomedical implants. *Materials and Manufacturing Processes*, 1–8. doi:10.1080/10426914.2020.1832686  
[10.1080/10426914.2020.1832686](https://doi.org/10.1080/10426914.2020.1832686)
- [5.18] Epp, J. (2016). X-ray diffraction (XRD) techniques for materials characterization. *Materials Characterization Using Nondestructive Evaluation (NDE) Methods*, 81–124. doi:10.1016/b978-0-08-100040-3.00004-3  
[doi:10.1016/b978-0-08-100040-3.00004-3](https://doi.org/10.1016/b978-0-08-100040-3.00004-3)
- [5.23] Mordyuk, B. N., Karasevskaya, O. P., & Prokopenko, G. I. (2013). Structurally induced enhancement in corrosion resistance of Zr–2.5%Nb alloy in saline solution by applying ultrasonic impact peening. *Materials Science and Engineering: A*, 559, 453–461. doi:10.1016/j.msea.2012.08.125  
[doi:10.1016/j.msea.2012.08.125](https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.08.125)
- [5.24] Straumal, B. B., Gornakova, A. S., Fabrichnaya, O. B., Kriegel, M. J., Mazilkin, A. A., Baretzky, B., ... Dobatkin, S. V. (2012). Effective Temperature of High Pressure Torsion in Zr-Nb Alloys. *High Temperature Materials and Processes*, 31(4-5). doi:10.1515/http-2012-0057  
[doi:10.1515/http-2012-0057](https://doi.org/10.1515/http-2012-0057)
- [5.25] Branzoi, I. V., Iordoc, M., & Codescu, M. (2008). Electrochemical studies on the stability and corrosion resistance of new zirconium-based alloys for biomedical applications. *Surface and Interface Analysis*, 40(3-4), 167–173. doi:10.1002/sia.2750  
[doi:10.1002/sia.2750](https://doi.org/10.1002/sia.2750)
- [5.26] Cvijović-Alagić, I., Cvijović, Z., Bajat, J., & Rakin, M. (2014). Composition and processing effects on the electrochemical characteristics of biomedical titanium alloys. *Corrosion Science*, 83, 245–254. doi:10.1016/j.corsci.2014.02.017  
[doi:10.1016/j.corsci.2014.02.017](https://doi.org/10.1016/j.corsci.2014.02.017)
- [5.27] Lan, L., Jin, X., Gao, S., He, B., & Rong, Y. (2020). Microstructural evolution and stress state related to mechanical properties of electron beam melted Ti-6Al-4V alloy modified by laser shock peening. *Journal of Materials Science & Technology*. doi:10.1016/j.jmst.2019.11.039  
[doi:10.1016/j.jmst.2019.11.039](https://doi.org/10.1016/j.jmst.2019.11.039)
- [5.28] Patrycja Szymczyk-Ziółkowska, & et. al. (2022), Improved quality and functional properties of Ti-6Al-4V ELI alloy for personalized orthopedic implants fabrication with EBM process, *Journal of Manufacturing Processes*, 76, 175-194. ISSN 1526-6125, <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2022.02.011>.
- [5.29] Suresh, S., & et. al. (2021). Mechanical properties and in vitro cytocompatibility of dense and porous Ti-6Al-4V ELI manufactured by selective laser melting technology for biomedical applications. *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, 123, 104712. doi:10.1016/j.jmbbm.2021.104712  
[doi:10.1016/j.jmbbm.2021.104712](https://doi.org/10.1016/j.jmbbm.2021.104712)
- [5.30] Sima P. & et. al. (2023). Thermal oxidation of Ti-6Al-4V ELI with an ultrafine-grained surface at 500 °C: Oxidation kinetics, oxide characterization and corrosion performance, *Surface and Coatings Technology*, 469, 129794. ISSN 0257-8972. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2023.129794>.
- [5.31] 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. doi:10.1016/j.jmrt.2019.09.023  
[doi:10.1016/j.jmrt.2019.09.023](https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2019.09.023)
- [5.33] K. L. Menzies ja Lyndon Jones, The impact of Contact Angle on the Biocompatibility of Biomaterials, *Optometry and Vision Science*, 2010, Vol. 87, S.387-399
- [5.34] Mekayarajjananonth, T., & Winkler, S. (1999). Contact Angle Measurement on Dental Implant Biomaterials. *Journal of Oral Implantology*, 25(4), 230–236. doi:10.1563/1548-1336(1999)025<0230:camodi>2.3.co;2  
[doi:10.1563/1548-1336\(1999\)025<0230:camodi>2.3.co;2](https://doi.org/10.1563/1548-1336(1999)025<0230:camodi>2.3.co;2)
- [5.35] Gabriela Strnad, Nicolae Chirila, Cecilia Petrovan, Octav Russu, Contact Angle Measurement on Medical Implant Titanium Based Biomaterials, *Procedia Technology*, Volume 22, 2016, Pages 946-953, ISSN 2212-0173, <https://doi.org/10.1016/j.protcy.2016.01.094>.

Coroziunea la interfața biomaterialelor din aliaje de zirconiu și  
titan cu mediul specific fiziopatologic

---



## CAPITOLUL VI

### CARACTERIZAREA COMPARATIVĂ A COROZIUNEI PRIN IMERSIE STATICĂ A CELOR DOUA ALIAJE ȘI A FILMELOR DE OXIZI ÎN FLUIDE BIOLOGICE

În această capitol al tezei, sunt analizate suprafețele aliajelor de Zr<sub>2.5</sub>Nb și Ti-Grad 23 netratate și cele oxidate electrochimic prin caracterizarea morfo-structurală (SEM-EDX și XRD) după coroziunea statică în medii biologice artificiale, atât cu proprietăți fiziologice cât și cel patologic cu prezența indicatorului inflamator, precum peroxidul de hidrogen.

#### 6.1 Analiza SEM-EDX a suprafețelor aliajului de Zr<sub>2.5</sub>Nb și a filmelor de oxizi dezvoltați prin evaluarea comparativă a datelor SEM-EDX, după coroziunea statică în fluide biologice artificiale cu proprietăți fizio-patologice

Testul de coroziune prin imersie statică a probelor de aliaje de Zr<sub>2.5</sub>Nb și Ti-Grad 23, netratate și cele oxidate anodic a fost realizat conform protocolului menționat în capitolul III al acestei teze. Caracterizările morfo-compoziționale (SEM-EDX) a suprafețelor de studiu realizate după coroziunea statică sunt necesare pentru evidențierea modificărilor de integritate a stratului protector extern după expunerea pe o perioadă mai îndelungată a biomaterialului într-un mediul biologic similar celui uman.

În limite fiziologice prevalența regenerării țesutului osos după implantare este de aproximativ 3 luni, ceea ce coincide cu faza de remodelare tisulară a răspunsului nativ uman [6.1].

Acest proces se poate schimba în funcție de tipul de țesut interesat, vârsta individului, starea bolii și natura acută sau cronică a defectului tisular. Astfel, în cazul în care defectul tisular suferă o inflamație excesivă, acest proces devine cronic cu macrofagi și infiltrat limfocitar, iar compusul reactiv local de peroxid de hidrogen (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) este dezvoltat în continuare. Anumite biomateriale cu proprietăți imunomodulatoare au potențialul de a îmbunătăți vindecarea, prin proprietățile sale morfo-structurale (rogozitatea, porozitatea și hidrofobicitatea) optime, favorizând adeziunea factorilor anti-inflamatori și recrutarea celulelor imune specifice [6.2 – 6.4].

În cazul studiului nostru experimental, sa stabilit o perioada de 7 săptămâni de imersie statică a aliajului de Zr<sub>2.5</sub>Nb netratat și oxidat anodic, reprezentând media timpilor utilizați și în alte studii de caracterizarea a etapei de sinteză și remodelare colagenică pentru biomateriale implantate *in vivo* [6.5 – 6.9].

#### 6.1.1. Caracterizarea SEM-EDX a aliajul Zr<sub>2.5</sub>Nb netratat și cel oxidat anodic, înainte și după imersia statică în medii fiziologice și patologice artificiale

În cazul acestui test, compararea atât morfologică a suprafețelor de studiu cât și analiza cantitativă al elementelor reperate au fost evaluate la magnitudinea de 10000X.

Din punct de vedere al datelor EDX, proba aliajului de zirconiu după imersie cu Ringer estimează o reducere 0.81% nobiului (Nb) și 0.42% oxigen (O), dar în același timp o creștere de 1% zirconiu (Zr) și 0.22% hafniu (Hf), din masele procentuală identetificată inițial în cazul probelor martor.

Spre deosebire de imersia statică în soluția fiziologică Ringer, mediul patologic reprezentat de Ringer și 40 g/L peroxid de hidrogen (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) 30% influențează într-un mod mai agresiv



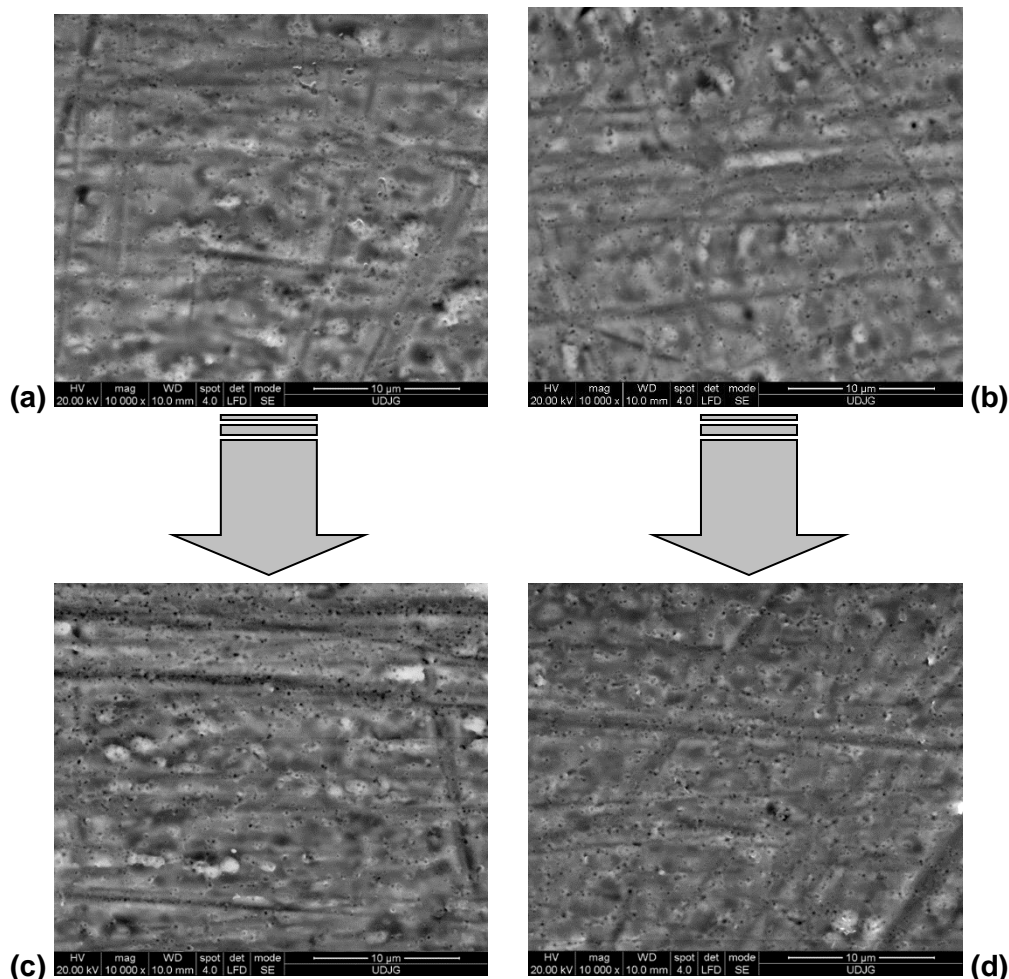


Coroziunea la interfața biomaterialelor din aliaje de zirconiu și  
titan cu mediul specific fiziopatologic

suprafața aliajului netratat de Zr2.5Nb, prin apariția unor defecte de lipsă de substanță cu forme regulate rotund-ovalare, semn de probabilitate a coroziunii în *pitting*, figura 6.1(d). Aceste modificări pot fi provocate în mare parte de mediul mai acid semnalat atât la începutul testului cât și după imersie.

Din figura 6.2 (a,b,c,d) se observă că aliajul de Zr2.5Nb oxidat electrochimic cu 1 mol acid fosforic la 200V timp de 1 minută, nu prezintă modificări morfologice atât după imersia în mediul fiziologic reprezentat de soluția Ringer, cât și în cel patologic deteminat de peroxidul de hidrogen ( $H_2O_2$ ).

Probele de zirconiu oxidate anodic și imersate doar în Ringer, greutatea procentuală a oxigenul (O) scade cu 0.82%, spre deosebire de mediul cu peroxidul de hidrogen unde oxigenul (O) este redus doar cu 0.40%.



**Figura 6.2.** Micrografiile SEM al aliajului de zirconiu:

- (a) suprafața probei de Zr2.5Nb EOx în 1M  $H_3PO_4$  inaintea imersiei statice cu Ringer;
- (b) suprafața probei de Zr2.5Nb EOx în 1M  $H_3PO_4$  inaintea imersiei statice cu Ringer și ( $H_2O_2$ );
- (c) suprafața probei de Zr2.5Nb EOx în 1M  $H_3PO_4$  după imersia statică cu Ringer;
- (d) suprafața probei de Zr2.5Nb EOx în 1M  $H_3PO_4$  după imersia statică cu Ringer și ( $H_2O_2$ )

### 6.1.2. Caracterizarea analitică (SEM-EDX) a aliajul *Ti-Grad 23* netratat și cel oxidat anodic, înainte și după imersia statică în medii fiziologice și patologice artificiale

După analiza morfologică de suprafață a probelor martor din aliajului *Ti-Grad 23* (*Ti6Al4V ELI*), se poate evidenția din figura 6.3 (a,b) o microstructură ce cuprinde două faze distincte:  $\alpha$  și  $\beta$ . Granulele  $\alpha$  sunt echiaxiale, dispuse profund printr-un câmp întunecat și cu dimensiuni medii de aproximative 6-8  $\mu m$ . Spre deosebire de faza  $\alpha$ , granulația  $\beta$  se prezintă printr-o

dispersare mai amplă într-un câmp luminos cu expunere anterioară, fără limite distincte a cristalelor. Faza  $\beta$  predomină în cazul aliajului nostru de studiu Ti-Grad 23 datorită elementelor precum titanul sau vanadiul de tip  $\beta$ .

Aspectul descris, sa remarcat și în alte lucrări științifice ce țin de dezvoltarea unor noi suprafețe cu rol anticoroziv pentru aliajul de *Ti6Al4V ELI* din domeniul biomedical [6.10 – 6.12].

Suprafața probei de Ti-Grad 23 martor netratat și supus imersie statică în soluția Ringer, după aproximativ 7 săptămâni, ne ilustrează în figura 6.3 (c) la fel o structură bifazică ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) dar cu teșirea granițelor de distincție a granulelor, astfel dezvoltând o senzație de uniformizarea suprafeței.

Imersia statică în mediul patologic a aliajului de studiu (Ti-Grad 23) determină modificări morfostructurale mai evidente, astfel încât reperarea granulelor de faza  $\alpha$  și  $\beta$  sunt dificil de diferențiat după luminozitate. Soluția compusă din Ringer și peroxid de hidrogen condiționează aliajul de titan spre generarea unui strat de oxid mai mare în sens axial cu rol protectiv. Cu toate acestea, datorită impresiei vizuale a aplatizării suprafeței în sens orizontal, granulele care sunt relativ echiaxiale pot fi identificate, ca aparținând fazei  $\alpha$ , unde se prezintă cu un aspect fin și omogen.

După valorile EDX înregistrate, se poate atesta morfologia SEM descrisă anterior, pentru proba de Ti-Grad 23 imersat static în soluția Ringer, prin faptul că oxigenul (O) scade cu 1.06% din greutatea % inițială, tendință observată și în alt studiu de cauză [6.13].

În cazul soluției compuse din Ringer și peroxid de hidrogen, stratul de oxid compact dezvoltat pe suprafața aliajului de titan după imersia statică, a confirmat prin analiza EDX cantitativă, creșterea mai substanțială a oxigenului (O) și reducerea vanadiului (V).

Aliajul de Ti-Grad 23 oxidat electrochimic cu 1 mol<sup>-</sup> acid fosforic la 200V timp de 1 minută, înainte de imersie statică prezintă un strat de oxid cu o suprafață relativ omogenă, unde alternează atât cu pori puțini bine difențiți, cât și cu pori incomplet formați care sunt în mare parte cei mai răspândiți.

După imersia statică doar în soluția artificială Ringer a probelor de aliaj din titan oxidate anodic, nu prezintă modificări morfofologice după analiza imaginilor SEM. Însă în cazul probelor imersate static în compoziția unui mediu mai agresiv format din Ringer și peroxid de hidrogen, porii de pe suprafața de studiu sunt obliterateți, stratul devin opac și parțial compact datorită numeroaselor fisuri (*cracks*). Fisurile se reprezintă într-o structura reticulată cu forme și dimensiuni neuniforme, iar dispersia este centrată de precedentii porii complet formați. Motivul pentru modul în care s-a format această structură se poate considera, a fi coroziunea locală a suprafeței specimenului de către radicalul OH<sup>-</sup> din soluția de testare, fenomen întânit și în alte studii [6.14 – 6.17].

În mare parte, confirmarea imaginilor SEM se pot atesta cu datele EDX cantitative înregistrate, unde se observă la probele imersate doar în Ringer, o creștere a titanului (Ti) cu 0.99% față wt% (*greutatea*) inițială a specimenilor înainte de testare, și o scădere a oxigenului (O) cu 0.95%.

Iar în cazul probelor de Ti-Grad 23 oxidate anodic și imersate static în Ringer cu peroxid de hidrogen, greutatea procentuală a oxigenul (O) crește, cu aproximativ 2.15% față cantitatea înregistrată la debutul testării. Dar sunt reduse în același timp, cantitățile elementelor de fază- $\beta$ , precum aluminiu (Al) cu 0.93% și respectiv vanadiu (V) cu 0.87%, astfel se poate semnala o posibilă diminuare a oxizilor de aluminiu și vanadiu.

## 6.2. Analiza datelor XRD a aliajelor de zirconiu și de titan și a filmelor de oxizi obținute, înainte și după imersia statică

Pentru o caracterizare mai completă a probelor examinate la nivel de microstructură și macrostructură, suprafețele de contact poate fi supusă analizei de difracție cu raze X. Prin prisma graficelor XRD, și anume după intensitatea și poziția peak-lui înregistrat pe axa unghiului  $2\theta$ , pot fi investigați parametrii de rețea a elementului chimic, grupul spațial, compoziția chimică, analiza calitativă și/sau cantitativă de fază [6.18].

Parametrii utilizați și pricipiul de lucru pentru caracterizarea structurală prin tehnica (XRD) sunt descriși în capitolul III al acestei teze.





### 6.2.1. Difrakția de raze X a aliajului de Zr2.5Nb netratat și EOx, înainte și după imersie statică

După spectrul XRD al aliajului de Zr2.5Nb netratat și oxidat electrochimic înainte de imersie, s-au identificat următoarele faze cristaline, dioxidul de zirconiu ( $ZrO_2$ ) *baddeleyite* și *arkelite*, zirconiu (Zr) atât cu sistemul de cristalizare hexagonal cât și cel orthorhombic, nobiu (Nb) și hafniu (Hf). Ceilalți parametri ai elementelor menționate anterior, precum codul după *Crystallography Open Database*, grupul spațial și planele cristalografice sunt descriși în capitolul V al acestei teze.

Pe probele de Zr2.5Nb netratat și imersate static doar în soluția artificială Ringer, după spectrul XRD s-a identificat un alt compus chimic precum e pentoxidul de nobiu ( $Nb_2O_5$ ). Pentoxidul de nobiu ( $Nb_2O_5$ ) dezvoltat nativ ulterior coroziunii, a fost menționat și în alte studii din domeniu, ca un film de oxid cu rol de interferență dintre soluția de testare și suprafața aliajului de ZrNb [6.19 - 6.21].

### 6.2.2. Difrakția de raze X a aliajului de Ti-Grad 23 netratat și EOx, înainte și după imersie statică

Conform spectrului XRD al aliajului de Ti-Grad 23 netratat și oxidat electrochimic înainte de imersie, au fost identificate următoarele faze cristaline: dioxid de titan ( $TiO_2$ ) cu structura monocică, orthorhombică și tetragonală; titanul (Ti) cu sisteme de cristalizare atât hexagonal ( $\alpha$ ), cât și cubic ( $\beta$ ); aluminiu (Al) și vanadiu (V). Ceilalți parametri ai elementelor menționate, cum ar fi codul din *Crystallography Open Database*, grupul spațial și planele cristalografice, sunt specificate în capitolul V al acestei teze.

La fel s-a constatat formarea pentoxidul de vanadiu ( $V_2O_5$ ), prin planul cristalografic (203) cu unghiul  $2\theta$  ( $74.16^\circ$ ) în concordanță cu *Crystallography Open Database* (COD) 96-901-1016, potrivit sistemul de cristalizare monoclinic în grupul spațial  $C 1 2/m 1$ , și planul (010) de la nivelul unghiului  $2\theta$  ( $24.21^\circ$ ) conform (COD) 96-101-1175, dar cu alt sistem de cristalizare, orthorhombic după grupul spațial  $P m n 2 1$ .

Alte faze cristaline identificate nu prezintă diferențe din punct de vedere al intensității picului în comparație cu date XRD al probelor de titan netratate și neimersate static, și sunt caracterizate în capitolul V al acestei teze.

Lotul de probe al aliajului de titan (*Ti-Grad 23*) netratat și imersat static în soluția Ringer cu peroxidul de hidrogen după spectru XRD analizat, la fel prezintă o parte din fazele cristaline menționate la descrierea probei de titan netratat și imersate doar în Ringer, dar cu intensități reprezentative la fel de reduse și cu sisteme de cristalizare diferite.

Astfel în cazul probei de Ti-Grad 23 netratat și corodat doar Ringer, a avut loc o redistribuire a conținutului de oxigen în fazele nou formate care conțin  $O_2$  cu celula de cristal modest deformată, în comparație cu aliajul de titan imersat în soluția Ringer cu peroxidul de hidrogen, unde structura cristalină prezintă modificări mai accentuate. Acești compuși sunt evidențiați și în alte studii experimentale [6.22, 6.23]. Ca urmare a acestui efect, intensitatea reflexiilor de difracție a tuturor fazelor de titan ( $\alpha$ ,  $\beta$ ) prezentate în compozitul investigat, a scăzut semnificativ.

Modelul de difracție de raze X al aliajului de Ti-Grad 23 netratat și corodat doar în Ringer dezvăluie apariția vârfurilor aferente de  $Al_2O_3$ ,  $V_2O_5$  și  $TiO_2$  la unghiuri de difracție mai mici, sugerând prezența straturilor de difuzie a oxigenului pentru toate elementele constitutive.

Comportamentul aliajului de Ti-Grad 23 netratat într-un mediu mai acid reprezentat de Ringer și peroxidul de hidrogen, se expune prin dezvoltarea unui film pasiv care este în principal compus din  $TiO_2$  și ulterior îmbogățit cu oxizi de aluminiu și vanadiu.

Comparând unghiurile de difracție a vârfurilor reprezentat de  $TiO_2$  cu sistemul de cristalizare triclinic în comparație cu  $Al_2O_3$  și  $V_2O_5$ , este posibil să vedem că oxizii de aluminiu și vanadiu sunt prezenți în intervalele unghiurilor de difracție mai mari decât dioxidul de titan. O explicație pentru aceasta este solubilitatea mai mare a ionilor de aluminiu și vanadiu, astfel

Încât are loc dizolvarea preferențială a oxizilor de  $Al_2O_3$  și  $V_2O_5$ . Deoarece procesul de repasivare se finalizează rapid într-un mediu agresiv ce conține peroxidul de hidrogen, particulele de  $Al_2O_3$  și  $V_2O_5$  ocupă un volum tot mai mic, iar filmul pasiv de la suprafață prezintă o textură neuniformă cu solidificare echi axial non-dendritică.

Pentru a putea proteja metalul subiacent, oxidul trebuie să îndeplinească anumite cerințe, cum ar fi o bună aderență la metal, o bună capacitate de vindecare a fisurilor, stabilitate termodinamică ridicată în mediul de lucru și presiune scăzută de vapori a oxidului [6.24].

Suprafața probelor de Ti-Grad 23 oxidate electrochimic în acid fosforic 1 mol timp de 1 minută la un potențial de 200V și imersate static în soluțiile de testare, ne relevă după spectrul XRD apariția altor forme de cristalizare pentru oxizii de titan, aluminiu și vanadiu.

În cazul aliajului de titan oxidat electrochimic și imersat static doar în Ringer, s-a observat o ușoară scădere a oxizilor, dar fără modificări structurale a stratului poros format după anodizarea indusă.

Ti-Grad 23 anodizat, în condiții de coroziune statică în mediul agresiv determinat de peroxidul de hidrogen, prin ionii săi de  $Ti$ , datorită concentrației și afinității sale mai mari în aliaj, difuzează rapid la interfața dintre aliaj și soluția de testare. Iar interacționarea lor cu ionii de oxigen, determină formarea unui strat de  $TiO_2$  cu sistem de cristalizare triclinic, fază detectată la un unghi de reflexie foarte mic, sugerând la rândul său o creștere a parametrilor de rețea.

În urma formării filmului de oxid bogat în titan, straturile de suprafață subiacente sunt epuizate de  $Ti$ , iar concentrația de  $Al$  începe să crească în aceste regiuni [6.22]. Ca rezultat al difuziei exterioare de  $Al^{3+}$ , pe suprafața exterioară a filmului de oxid se formează fisuri și depozitarea treptată a marginelor lor cu  $Al_2O_3$ . În timp ce faza oxidului de vanadiu este redusă deoarece nu poate fi detectat la suprafața cea mai exterioară în oxizii naturali.

### 6.3. Concluzii parțiale

Pentru evidențierea caracteristicilor anticorozive ale aliajelor din studiul nostru (Zr2.5Nb, Ti-Grad 23) în mediile fiziologice și cele patologice ce se pot dezvolta pe parcursul etapei de osteointegrare implantară, s-a inițiat o coroziune statică de 48 de zile, ca un proces similar artificial.

După analiza SEM-EDX, aliajul de Zr2.5Nb netratat nu a prezentat modificări esențiale morfologice de suprafață în cazul imersiei statice doar în soluția Ringer, spre deosebire de lotul de probe corodate în compusul mai agresiv (Ringer și  $H_2O_2$ ) unde s-a identificat o coroziune modestă în pitting. Pentru probele din aliajul de zirconiu oxidat electrochimic în acid fosforic, imersia în cele două soluții de testare nu a afectat morfologia stratului de oxid artificial dezvoltat.

Din analiza XRD a probelor de Zr2.5Nb, s-a putut evidenția prezența unei noi faze cristaline a pentoxidului de niobiu ( $Nb_2O_5$ ) după imersia statică, ca un factor protector dezvoltat instant la contactul cu mediul coroziv, cu excepția speciimenilor netrate și testate în Ringer și peroxidul de hidrogen.

În cazul aliajului de Ti-Grad 23 netratat, după rezultatele SEM-EDX s-au observat modificări mai evidente morfologice de suprafață doar pentru probele imersate în soluția mai acidă compusă din Ringer și peroxidul de hidrogen, unde materialul a și dezvoltat un film de oxid mai reprezentativ conform datelor EDX. Modificări esențiale s-au observat și în cazul probelor de Ti-Grad 23 anodizate în acid fosforic și imersate în compusul de Ringer cu peroxidul de hidrogen, prin dezvoltarea unui strat opac și parțial compact cu fisuri neomogen distribuite.

Conform datelor XRD, aliajul de Ti-Grad 23 atât netratat cât și cel oxidat electrochimic, după coroziunea statică a dezvoltat pe suprafața sa de testare, oxizi de aluminiu și vanadiu ( $Al_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ) cu rol protector, dar și dioxid de titan ( $TiO_2$ ) cu sistem de cristalizare triclinic după contactul cu peroxidul de hidrogen.

Coroziunea statică atât a aliajului de Zr2.5Nb cât și cel de titan Ti-Grad 23 în cele două soluții de testare, a demonstrat rezultate acceptabile în cazul probelor oxidate electrochimic în acid fosforic, pentru utilizarea ulterioară ca material de bază în realizarea implanturilor biocompatibile organismului uman.



## Bibliografie capitolul V

- [6.1] Vamze-Liepiņa J. Characteristics of reactogenicity in distant time periods after implantation of bone tissue substituting biomaterials [Ph.D. Thesis in medicine]. Rīga Stradiņš University, Latvia; 2016
- [6.2] Velnar, T., Bunc, G., Klobucar, R. and Gradisnik, L. 2016. Biomaterials and host versus graft response: a short review. *Biomolecules and Biomedicine*. 16, 2 (Feb. 2016), 82–90. [DOI:https://doi.org/10.17305/bjbms.2016.525](https://doi.org/10.17305/bjbms.2016.525).
- [6.3] Hortensius, R. A., & Harley, B. A. (2016). Naturally derived biomaterials for addressing inflammation in tissue regeneration. *Experimental Biology and Medicine*, 241(10), 1015–1024. [doi:10.1177/1535370216648022](https://doi.org/10.1177/1535370216648022)
- [6.4] Gaharwar, A. K., Singh, I., & Khademhosseini, A. (2020). Engineered biomaterials for in situ tissue regeneration. *Nature Reviews Materials*. [doi:10.1038/s41578-020-0209-x](https://doi.org/10.1038/s41578-020-0209-x)
- [6.5] Dib-Zaitum, I.; Guadilla-González, Y.; Flores-Fraile, J.; Dib-Zakkour, J.; Benito-Garzón, L.; Montero, J. 2022. Effect Morphology and Surface Treatment of the Abutments of Dental Implants on the Dimension and Health of Peri-Implant Biological Space. *Materials*, 15, 4422. <https://doi.org/10.3390/ma15134422>
- [6.6] Neiva, R., Tovar, N., Jimbo, R., Gil, L., Goldberg, P., Barbosa, J., ... Coelho, P. (2016). The Effect of Laser-Etched Surface Design on Soft Tissue Healing of Two Different Implant Abutment Systems: An Experimental Study in Dogs. *The International Journal of Periodontics & Restorative Dentistry*, 673–379. [doi:10.11607/prd.2940](https://doi.org/10.11607/prd.2940)
- [6.7] Frenkel, S. R., Simon, J., Alexander, H., Dennis, M., & Ricci, J. L. (2002). Osseointegration on metallic implant surfaces: Effects of microgeometry and growth factor treatment. *Journal of Biomedical Materials Research*, 63(6), 706–713. [doi:10.1002/jbm.10408](https://doi.org/10.1002/jbm.10408)
- [6.8] Jimbo, R., Tovar, N., Yoo, D. Y., Janal, M. N., Anchieta, R. B., & Coelho, P. G. (2013). The effect of different surgical drilling procedures on full laser-etched microgrooves surface-treated implants: an experimental study in sheep. *Clinical Oral Implants Research*, 25(9), 1072–1077. [doi:10.1111/clr.12216](https://doi.org/10.1111/clr.12216)
- [6.9] Bae, H. E. K., Chung, M.-K., Cha, I.-H., & Han, D.-H. (2008). Marginal tissue response to different implant neck design. *The Journal of Korean Academy of Prosthodontics*, 46(6), 602. [doi:10.4047/jkap.2008.46.6.602](https://doi.org/10.4047/jkap.2008.46.6.602)
- [6.13] Mahlobo, M. G. R., Chikosha, L., and Olubambi, P. A. "Study of the corrosion properties of powder rolled Ti–6Al–4V alloy applied in the biomedical implants," *Journal of Materials Research and Technology*, V. 18, 2022, pp. 3631–9. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.04.004>
- [6.14] Lee, B.-H., Do Kim, Y., Shin, J. H., & Hwan Lee, K. (2002). Surface modification by alkali and heat treatments in titanium alloys. *Journal of Biomedical Materials Research*, 61(3), 466–473. [doi:10.1002/jbm.10190](https://doi.org/10.1002/jbm.10190)
- [6.15] Lee, C.-K. (2012). Fabrication, characterization and wear corrosion testing of bioactive hydroxyapatite/nano-TiO<sub>2</sub> composite coatings on anodic Ti–6Al–4V substrate for biomedical applications. *Materials Science and Engineering: B*, 177(11), 810–818. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2012.03.034>
- [6.16] Höhn, S., & Virtanen, S. (2015). Effect of inflammatory conditions and H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> on bare and coated Ti–6Al–4V surfaces: Corrosion behavior, metal ion release and Ca-P formation under long-term immersion in DMEM. *Applied Surface Science*, 357, 101–111. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.08.261>

- [6.17] Lim, B.-S., Cho, H.-R., and Choe, H.-C. "Corrosion behaviors of macro/micro/nano-scale surface modification on Ti-6Al-4V alloy for bio-implant," *Thin Solid Films*, V. 754, 2022, p. 139314. <https://doi.org/10.1016/j.tsf.2022.139314>
- [6.18] Muiruri, A., Maringa, M., and Du Preez, W. (2023). "X-ray diffraction profile analysis of martensitic Ti6Al4V (ELI) parts produced by laser powder bed fusion." *MATEC Web of Conferences*, 388, 10003. <https://doi.org/10.1051/mateconf/202338810003>
- [6.19] Zhou, F. Y., Wang, B. L., Qiu, K. J., Lin, W. J., Li, L., Wang, Y. B., Zheng, Y. F. (2012). Microstructure, corrosion behavior and cytotoxicity of Zr–Nb alloys for biomedical application. *Materials Science and Engineering: C*, 32(4), 851–857. [doi:10.1016/j.msec.2012.02.002](https://doi.org/10.1016/j.msec.2012.02.002)
- [6.20] Jiang, G., Xu, D., Yang, W., Liu, L., Zhi, Y., & Yang, J. (2022b). High-temperature corrosion of Zr–Nb alloy for nuclear structural materials. *Progress in Nuclear Energy*, 154, 104490. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2022.104490>
- [6.21] Mosialek, M., Nawrat, G., Szyk-Warszynska, L. et al. Anodic oxidation of the Ti–13Nb–13Zr alloy. *J Solid State Electrochem* 18, 3073–3080 (2014). <https://doi.org/10.1007/s10008-014-2446-7>
- [6.22] Neacsu, E. I., Constantin, V., Yanushkevich, K., Donath, C., Anastasescu, M., & Popescu, A. M. (2020). Surface Modification on Ti-6Al-4V Alloy During Corrosion in a High Temperature Ionic Liquid. *Revista De Chimie*, 71(4), 207–219. <https://doi.org/10.37358/rc.20.4.8059>
- [6.24] LEYENS, C., Oxidation and Protection of Titanium Alloys and Titanium Aluminides, in: *Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications*, LEYENS, C., PETERS, M., Eds., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2003, 187-230. <https://doi.org/10.1002/3527602119>

Coroziunea la interfața biomaterialelor din aliaje de zirconiu și  
titan cu mediul specific fiziopatologic

---



## CAPITOLUL VII

### CARACTERIZAREA PROPRIETĂȚILOR ANTICOROZIVE PRIN TESTELE ELECTROCHIMICE ÎN MEDII FIZIOLOGICE ȘI PATOLOGICE A ALIAJULUI DE ZIRCONIU ȘI TITAN CU SUPRAFEȚE NETRATATE CÂT ȘI CELE OXIDATE ANODIC

#### 7.1. Evaluarea proprietăților anticorozive a filmelor de oxid dezvoltate pe aliajul de Zr2.5Nb atât în soluțiile artificiale fiziologice cât și în cele patologice

##### 7.1.1. Parametri electrochimici a evoluției potențialului liber (OCP) pentru aliajul de Zr2.5Nb oxidat anodic și netratat după imersarea în mediul fiziologic și patologic

În această lucrare, comportamentul electrochimic al aliajului de zirconiu (Zr2.5Nb) a fost evaluat prin măsurarea evoluției potențialului liber (OCP - Open Circuit Potential) în timp, în trei condiții diferite de tratament superficial și ulterior imersat în soluția fiziologică Ringer. Metoda OCP este esențială în evaluarea stabilității și reactivității suprafețelor metalice în diverse medii corozive. Aceasta permite monitorizarea în timp real a potențialului electric al unui material fără aplicarea unui curent extern, oferind astfel informații valoroase despre procesele de formare și dizolvare a stratului de oxid pe suprafața acestuia.

Deplasarea potențialului spre valori mai pozitive indică o formare rapidă a stratului de oxid protector format nativ pe suprafața materialului, însă pe cât de repede se formează pe atât de repede se și dizolvă [7.1-7.3].

Acest comportament a fost observat în literatura de specialitate și de alți autori [7.4]. Maciej Sowa și echipa sa [7.5-7.6] susțin că prezența unei pelicule subțiri de oxid nativ pe suprafața aliajului Zr2.5Nb, nefiind supus tratamentului electrochimic, determină o creștere a potențialului liber datorită permeabilității reduse a stratului de oxid pentru mediul coroziv, în timp ce scăderea ușoară a potențialului observată la probele tratate prin oxidare electrochimică poate fi atribuită fisurilor superficiale din structura poroasă a stratului de oxid format. Neaga Veaceslav și colaboratorii [7.7] au observat de asemenea o deplasare a potențialului liber spre valori mai pozitive în cazul aliajului de Zr2.5Nb netratat.

Metoda OCP a demonstrat utilitatea sa în evaluarea comportamentului electrochimic al aliajelor de zirconiu în medii corozive. Prin monitorizarea continuă a potențialului liber, s-a evidențiat modul în care diferitele tratamente de suprafață influențează stabilitatea stratului de oxid. În special, scăderea OCP indică dizolvarea stratului de oxid protector, în timp ce o creștere sugerează reformarea acestuia. OCP constant semnifică atingerea unei stări de echilibru sau imunitate, unde stratul de oxid rămâne intact și eficient în protejarea materialului. Aceste rezultate oferă perspective valoroase pentru optimizarea tratamentelor superficiale ale aliajelor Zr2.5Nb, în vederea îmbunătățirii rezistenței lor la coroziune în aplicații medicale.

Adăugarea de peroxid de hidrogen în soluția Ringer joacă un rol important, deoarece H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> este un agent oxidant puternic, care accelerează procesele redox la suprafața materialelor metalice. În acest context, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> poate induce formarea unui strat pasivant pe suprafața aliajului, conferind o protecție suplimentară împotriva coroziunii. În plus, soluțiile care conțin H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> sunt adesea utilizate pentru a simula condiții mai agresive, relevante pentru aplicații biomedicale,





cum ar fi medii corporale inflamate sau expuse la stres oxidativ. Astfel, studiul interacțiunii aliajelor cu  $H_2O_2$  este esențial pentru a evalua durabilitatea și siguranța acestora în implanturile medicale sau alte aplicații similare [7.1-7.3, 7.8-7.10]. Acest comportament a fost observat în literatura de specialitate și de alți autori [7.1, 7.3, 7.8, 7.9].

### 7.1.2. Parametri electrochimici a evoluției potențialului liber (OCP) pentru aliajul de Ti-Grad 23 oxidat anodic și netratat după imersarea în mediul fiziologic și patologic

Deplasarea potențialului spre valori mai pozitive indică o formare rapidă a stratului de oxid protector format nativ pe suprafața materialului, însă pe cât de repede se formează pe atât de repede se și dizolvă [7.1-7.3].

Proba de Ti-Grad 23 oxidată electrochimic în soluția de  $H_3PO_4$  se observă că valoarea potențialului liber are o ușoară deplasare spre valori mai pozitive cu 2 mV mai mare fiind valoarea de la sfârșitul celor 300 de minute comparativ cu valoarea de la imersie.

Proba tratată cu  $H_3PO_4$  a prezentat o scădere a valorilor potențialului liber odată cu creșterea timpului de imersie, ceea ce indică o dizolvare progresivă a stratului de oxid.

Făcând o comparație se poate observa că probele imersate în soluția Ringer cu adaos de 40 g/L  $H_2O_2$  au prezentat valori mai scăzute ale potențialului, comparativ cu cele imersate în soluția Ringer fără peroxid de hidrogen.

### 7.2.1. Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) al aliajului de Zr2.5Nb netratat și oxidat anodic

Spectroscopia de impedanță electrochimică utilizată în acest studiu este o metodă electrochimică în care se utilizează un curent alternativ pentru a caracteriza procesele care au loc la interfața material "electrod" – mediul coroziv "electrolit". Pentru analiza sistemelor electrochimice, metoda spectroscopiei de impedanță electrochimică poate oferi o gamă largă de informații despre cinetica proceselor care au loc la interfața electrod-electrolit; astfel, această metodă este utilizată în studiul proceselor de coroziune, pentru caracterizarea semiconductorilor, în studiul bateriilor și în studiul cineticii depunerii electrochimice sau electrocatalizei proceselor [7.1].

În studiile de reactivitate și coroziune ale suprafețelor metalice, diagramele de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) oferă informații complete despre cinetica proceselor sau reacțiilor complexe care au loc la interfața electrod-electrolit ( spre ex. mediul coroziv în care este materialul de studiu este imersat [7.1].

Diagramele EIS sunt prezentate atât în plan complex (Nyquist), unde partea reală este reprezentată în abscisă, iar partea imaginară este reprezentată pe ordonată, cât și în planul (Bode) cu dublă ilustrare grafică, când partea de frecvență logaritmică este reprezentată în abscisă și modulul de impedanță logaritmică sau unghiul de fază sunt reprezentați în ordonată. Reprezentarea complexă este adesea folosită în literatură deoarece permite identificarea ușoară a elementelor de circuit echivalente care sunt utilizate pentru a se potrivi cu datele experimentale înregistrate și pentru a determina polarizarea sau rezistența specifică [7.1].

Astfel, diagrama Nyquist pentru probele de Zr2.5Nb netratat este determinată după circuitul echivalent simplu, figura 3.18 (a) din această teză, unde ilustrează semicercul deplasat de-a lungul axei abscise –  $Re Z$  la toate valorile aplicate de pe axa ordonată –  $Im Z$ , ceea ce reprezintă formarea unui film de oxid pasiv pe suprafața specimenelor.

Crearea unui semicerc depinde de rezistența de transfer de sarcină ( $R_{ct}$ ) și de capacitatea cu două straturi, al cărei diametru reprezintă cantitatea de  $R_{ct}$ .

După formula (3.13) din capitolul III al acestei teze, elementele dispersive ale frecvenței și de capacitate sunt parte a unei ecuații simplificate, dar necesitatea evaluării mai complexe a proceselor de dizolvare în cazul probelor de Ti-Grad 23 presupune valorificare mai multor elemente constituante precum sunt descriși în ecuația:

$$Z_{(j\omega)} = R_{\Omega} + \frac{R_p}{1 + j \cdot \omega \cdot C \cdot R_p} \quad (7.1)$$

Foarte adesea diagramele de impedanță, măsurate la potențialul de coroziune, ( $E_{corr}$ ), au forma unui semicerc deprimat. Astfel, Kendig și Mansfeld [7,2] au exprimat acest comportament inserând un element alfa ( $\alpha$ ) ca exponent în ecuația (7.1):

$$Z_{(j\omega)} = R_s + \frac{R_p}{1 + (j \cdot \omega \cdot C \cdot R_p)^{\alpha}} \quad (7.2)$$

În ecuația (7.2),  $\alpha$  există doar o reprezentare formală a datelor experimentale și nu are explicații fizice clare. Este o expresie a neomogenității, rugozității sau a altor defecte ale suprafeței investigate.

Impedanța sistemului descris conform ecuației (7.2) corespunde echivalentului circuitului electric prezentat în figura 3.18 (b) din această teză, unde circuitul propus conține două rezistențe și două elemente de fază constantă ordonate într-un sistem paralel, rezistența soluției ( $R_s$ ) este în serie cu un subcircuit compus dintr-un element de fază constantă (CPE sau Q) care redă caracterizarea capacitivă a stratului dublu electric la proba de interfață - electrolit, care este în paralel cu o rezistență de polarizare ( $R_p$ ).

Din analiza datelor brute colectate, se poate concluziona că oxidarea electrochimică în soluția de acid sulfuric este mai eficientă decât în acid fosforic, datorită rezistenței de polarizare semnificativ mai mari înregistrate pentru aliajul de Zr2.5Nb oxidat electrochimic în acid sulfuric. Această creștere a rezistenței de polarizare indică o pasivare mai bună și o formare mai eficientă a unui strat protector pe suprafața aliajului, reducând astfel viteza de coroziune. Fenomenul poate fi explicat prin faptul că acidul sulfuric favorizează formarea unui strat oxidic mai dens și mai aderent, capabil să limiteze transportul ionilor și al electronilor, comparativ cu acidul fosforic, care poate genera un strat oxidic mai poros și mai permeabil [7.11].

Pentru aliajul netratat, scăderea valorii rezistenței de polarizare ( $R_p$ ) odată cu creșterea timpului de imersie indică o deteriorare progresivă a suprafeței, ceea ce sugerează o pierdere de pasivare și o creștere a ratei de coroziune. În acest caz, materialul nu beneficiază de un strat protector eficient, iar expunerea prelungită la mediu favorizează dezvoltarea proceselor de coroziune.

În schimb, pentru aliajele oxidate electrochimic, creșterea valorii  $R_p$  în timp reflectă o pasivare tot mai bună a suprafeței datorită formării unui strat oxidic stabil și protector. Pe măsură ce timpul de imersie crește, acest strat oxidic devine mai dens și mai aderent, limitând astfel transferul de ioni și electroni necesari pentru continuarea reacțiilor electrochimice de coroziune. Acest comportament sugerează că oxidarea electrochimică îmbunătățește semnificativ rezistența la coroziune prin stabilizarea unui strat protector eficient pe suprafața aliajului.

## 7.2.2. Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) al aliajului de Ti-Grad 23 netratat și oxidat anodic

Ținând cont că în această lucrare de cercetare avem o interfață complexă dată de stratul de oxid nativ format instantaneu pe aliajele de titan formate predominant din interfața oxidului de titan ( $TiO_2$ ) cu soluție salină și interfața de aliaj de titan în vrac cu oxidul de titan și electrolitul.

Filmul de oxid de titan va pasiva aliajul, încetinind procesul de coroziune. Dizolvarea aliajului în vrac este mult mai lentă în filmul de oxid pasiv. Practic, filmul pasiv este îndepărtat lent de mediul coroziv și reconstruit imediat din aliaj netratat.

Diagramele Nyquist pentru aliajul de Ti-Grad 23 atât netratate cât și cele oxidate electrochimic după imersarea în soluția artificială Ringer, măsurarea realizată pentru cei doi timpi studiați.

Se observă că valoarea  $R_p$  are cea mai mare valoare pentru proba de Ti-Grad 23 oxidat

electrochimic în soluția de acid sulfuric, iar cea mai mică valoare a rezistenței de polarizare este obținută de aliajul netratat. Totodată creșterea timpului de imersie ca și în cazul aliajului de Zr2.5Nb determina o creștere a rezistenței de polarizare pentru aliajele de Ti-Grad 23 oxidate electrochimic, în timp ce pentru aliajul netratat  $R_p$  scade odată cu creșterea timpului de imersie.

Diagrammele EIS în format Bode cu reprezentarea modului impedenței în funcție de logaritmul frecvenței și cu reprezentarea unghiului de fază în funcție de logaritmul frecvenței pentru probele de Ti-Grad 23 atât netratate cât și cele oxidate electrochimic după imersarea în soluția artificială Ringer, măsurarea realizată pentru cei doi timpi studiați.

Făcând o comparație între probele tratate și cele netratate se poate observa că probele imersate în soluția Ringer cu adaos de 40 g/L  $H_2O_2$  au prezentat valori mai scăzute ale  $R_p$ , comparativ cu cele imersate în soluția Ringer fără peroxid de hidrogen pentru ambii timpi studiați.

### 7.3. Evaluarea comparativă a coroziunii electrochimice în fluidele fizio-patologice artificiale, a celor două aliaje de studiu și a filmelor de oxizi obținuți prin prisma EIS

Pentru a evidenția evoluția rezistenței de polarizare ( $R_p$ ) obținute din măsurătorile EIS pentru cele două tipuri de aliaje studiate, graficele sub formă de coloane, în care sunt ilustrate valorile  $R_p$  pentru aliajele Zr2.5Nb și Ti-Grad 23, atât în starea netratată, cât și după oxidarea anodică în soluție de acid fosforic și acid sulfuric, imersate în soluție Ringer și soluție Ringer cu 40 g/L  $H_2O_2$  la ambii timpi de măsurare evaluați.

Rezultatele ulterioare arată rezistența la polarizare a diferitelor aliaje de Zr2.5Nb și Ti-Grad 23, netratate sau tratate prin oxidare electrochimică, în primele 3 ore și după 72 de ore de la imersie în soluție Ringer. Zr2.5Nb tratat cu  $H_2SO_4$  (barele verzi) prezintă cele mai mari valori ale rezistenței, sugerând că acest tratament ne oferă cea mai bună protecție împotriva coroziunii. În schimb, aliajele netratate sau tratate cu  $H_3PO_4$  au avut performanțe mai slabe. Cele mai mici valori ale  $R_p$  sunt obținute de aliajele netratate.

Graficele de comparație ne arată rezistența la polarizare a diferitelor aliaje de Zr2.5Nb și Ti-Grad 23, netratate sau tratate prin oxidare electrochimică, în primele 3 ore și după 72 de ore de la imersie în soluție Ringer cu 40 g/L  $H_2O_2$ . Zr2.5Nb tratat cu  $H_2SO_4$  (barele verzi) prezintă cele mai mari valori ale rezistenței, sugerând că acest tratament ne oferă cea mai bună protecție împotriva coroziunii. În schimb, aliajele netratate sau tratate cu  $H_3PO_4$  au avut performanțe mai slabe. Cele mai mici valori ale  $R_p$  sunt obținute de aliajele netratate.

### 7.4. Concluzii parțiale

Se poate observa superioritatea acidului sulfuric față de cel fosforic pentru ambele aliaje de studiu în dezvoltarea de straturi de oxizi cu caracteristici anticorozive mai bune. Iar după analiza comparativă a rezistenței de polarizare, aliajul de Zr2.5Nb este mai bun decât aliajul de Ti-Grad 23.

## Bibliografie capitolul VII

- [7.1] Benea, L.; Simionescu-Bogatu, N. Reactivity and Corrosion Behaviors of Ti6Al4V Alloy Implant Biomaterial under Metabolic Perturbation Conditions in Physiological Solutions. *Materials* 2021, 14, 7404. <https://doi.org/10.3390/ma14237404>
- [7.2] Lidia Benea, Eliza Mardare-Danaila, Marilena Mardare, Jean-Pierre Celis, Preparation of titanium oxide and hydroxyapatite on Ti-6Al-4V alloy surface and electrochemical behaviour in bio-simulated fluid solution, *Corrosion Science*, Volume 80, 2014, Pages 331-338, <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.059>.
- [7.3] Benea Lidia, Simionescu Nicoleta, Impact of Hydrogen Peroxide and Albumin on the Corrosion Behavior of Titanium Alloy (Ti6Al4V) in Saline Solution, *International Journal of Electrochemical Science*, Volume 16, Issue 2, 2021, 210244, <https://doi.org/10.20964/2021.02.39>.
- [7.5] Maciej Sowa, Grzegorz Dercz, Katarzyna Suchanek, Wojciech Simka, Investigation of anodic oxide coatings on zirconium after heat treatment, *Applied Surface Science*, Volume 346, 2015, Pages 534-542, <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2015.04.040>.
- [7.6] Maciej Sowa, Łastówka, D., Kukharenko, A. I., Korotin, D. M., Kurmaev, E. Z., Cholakh, S. O., & Simka, W. (2016). Characterisation of anodic oxide films on zirconium formed in sulphuric acid: XPS and corrosion resistance investigations. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 21(1), 203–210. doi:10.1007/s10008-016-3369-2
- [7.7] Neaga, V.; Benea, L.; Axente, E.R. Corrosion Assessment of Zr2.5Nb Alloy in Ringer's Solution by Electrochemical Methods. *Appl. Sci.* 2022, 12, 7976. <https://doi.org/10.3390/app12167976>
- [7.8] Schmutz, P., Landolt, D. (1999). The effect of hydrogen peroxide on the corrosion of titanium-based implants. *Corrosion Science*, 41(11), 2131-2152. doi:10.1016/S0010-938X(99)00042-4.
- [7.9] Zhang, Y., Addison, O., Yu, F. et al. Time-dependent Enhanced Corrosion of Ti6Al4V in the Presence of H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and Albumin. *Sci Rep* 8, 3185 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41598-018-21332-x>
- [7.10] Anca Ravoiu, Teza de doctorat Efectul modificării suprafeței aliajului Ti6Al4V asupra comportării în mediul biologic de implant în condiții inflamatorii, Universitatea Dunarea de Jos din Galati, 2023.
- [7.11] 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

Coroziunea la interfața biomaterialelor din aliaje de zirconiu și  
titan cu mediul specific fiziopatologic

---



## CAPITOLUL VIII

### CONCLUZII GENERALE, PERSPECTIVE, VALORIFICARE ȘI IMPACTUL REZULTATELOR CERCETĂRII

#### 8.1. Concluzii generale

Lucrarea prezintă o revizuire a abordărilor pentru evaluarea biocompatibilității dispozitivelor medicale bazate pe metale și aliaje, dar și modalități de a depăși viteza scăzută biointegrării a structurilor implantabile. De menționat că la momentul actual lipsa concurenței în domeniul bioprotezării oferă premiza implanturilor cu materiale artificiale de a restabili funcționalitatea pierdute a organelor și țesuturilor unui pacient. Avantajul folosirii metalelor și aliajelor în structurile implantabile este fiabilitatea ridicată a acestora în timpul funcționării, durata de viață lungă și funcționalitatea excelentă. Natura interacțiunii corpului uman și a implantului relevă o influență imediată în consumul de resurse și rezistența la uzură a structurilor metalice. Cercetările științifice a producătorilor de implanturi medicale în etapa actuală are ca scop obținerea de materiale care nu vor afecta organismul uman și asigura capacitatea de supraviețuirea maximă în timpul utilizării lor.

Cercetarea din cadrul doctoratului este moderat de un obiectivul initial de a realiza suprafețe mai biotolerante prin oxidare anodică și formarea straturilor superficiale rezistente de  $TiO_2$  și  $ZrO_2$ . Ulterior suprafețele au fost examinate la nivel structural, morfologic și topografic, precum și comportamentul anticoroziv comparativ cu matricea de suport al aliajulelor netratate prin imersia statica și cea electrochimică.

Din **capitolul I** se poate concluziona că compatibilitatea biologică a materialelor metalice utilizate în implanturi medicale este esențială pentru confortul și funcționalitatea acestora. O direcție viitoare în ingineria ortopedică se concentrează pe inovare și siguranță, fiind necesară monitorizarea pe termen lung a tehnologiilor de implant, pentru a asigura osteointegrarea și prevenirea anomaliilor osoase. Straturile de dioxid de titan ( $TiO_2$ ) sau dioxid de zirconiu ( $ZrO_2$ ) pot oferi proprietăți chimico-mecanice superioare, în special în ceea ce privește osteogeneza periimplantară. Totuși, studiile in vitro arată că ionii de titan pot afecta negativ viabilitatea celulelor osteogene și expresia genelor implicate în diferențierea celulelor osoase. În acest context, aliajele de zirconiu nanostructurate, cu proprietăți mecanice superioare, sunt promițătoare pentru utilizarea în implanturile medicale.

În **capitolul II** al acestei teze se detaliază direcțiile de cercetare și obiectivele principale. Studiul s-a concentrat pe investigarea morfostructurală a straturilor de oxid formate prin oxidare anodică în acid sulfuric și fosforic, precum și rezistența la coroziune asupra acestora în soluția biologică Ringer, care simulează plasma umană, și efectul sinergic după adăugirea peroxidului de hidrogen, ce constituie un compus implicat în procesele fiziopatologice.

Din **capitolul III** se poate remarca prezentarea aliajele Ti-Grad 23 și  $Zr_{2.5}Nb$ , alese ca materiale metalice optime pentru dezvoltarea suprafețelor biomecanice funcționale în domeniul implanturilor medicale. Sunt detaliate metodele de analiză morfologică, structurală și compozițională, precum macroscopia fotografică, rugozitatea, unghiul de contact, microduratea, difracția de raze X și microscopia electronică de baleiaj cu analizator de raze X. Se prezintă soluțiile biologice artificiale utilizate in vitro pentru evaluarea proprietăților





anticorozive, incluzând soluția Ringer, atât în medii fiziologice, cât și inflamatorii, cu și fără peroxid de hidrogen. Procedurile experimentale in-situ detaliază echipamentele și protocoalele utilizate pentru evaluarea corozivă statică și electrochimică a probelor cu și fără straturile nanoporoase obținute.

După **capitolul IV** prin perspectiva morfologiei vizuale macroscopice și a evoluției densității de curent, se poate concluziona că modificările probelor de titan și zirconiu sunt influențate semnificativ de potențialul aplicat, în timp ce durata are un impact mai redus. De asemenea, se evidențiază avantajul acidului sulfuric în oxidarea electrochimică a aliajelor, datorită proprietăților sale de mediu mai puțin dielectric comparativ cu acidul fosforic.

În **capitolul V** s-a realizat o caracterizare morfologică, structurală, topografică și a proprietăților de umectabilitate pentru aliajele Zr<sub>2.5</sub>Nb și Ti-Grad 23, atât netratate, cât și oxidate anodic în două soluții acide.

După analiza **capitolul VI** se poate evidenția proprietățile anticorozive ale aliajelor Zr<sub>2.5</sub>Nb și Ti-Grad 23 în medii fiziologice și patologice ce pot apărea în timpul osteointegrării implanturilor, s-a efectuat o coroziune statică pe o durată de 48 de zile.

**Capitolul VII** confirmă superioritatea acidului sulfuric față de cel fosforic pentru ambele aliaje de studiu în dezvoltarea de straturi de oxizi cu caracteristici anticorozive mai bune. Iar după analiza comparativă a rezistenței de polarizare, aliajul de Zr<sub>2.5</sub>Nb este mai bun decât aliajul de Ti-Grad 23.

## 8.2. Perspective de viitor

Compatibilitatea biologică a materialelor metalice utilizate în practica medicală este proiectată pentru a asigura confortul și funcționalitatea structurilor implantabile. Însă complicațiile care se dezvoltă la pacienți cu boli de sistem și imunitate scăzută se remarcă ulterior prin pierderea funcționalității în zona de implantare, instabilitatea implantului, dezvoltarea inflamației aseptice, iar în cazul prezenței microflorei patogene - la o infecție periimplantară. Metodele de tratare și revizuire efectuate la momentul actual sunt, într-un anumit sens, paliative și nu pot rezolva pe deplin problema apărută din cauza incompatibilității organismului uman cu structurile artificiale implantabile.

Astfel, în cazul aliajelor de titan și zirconiu din studiul nostru se pot dezvolta alte forme de straturi poroase cu ajutorul acidului oxalic, promițător după ultimele cercetări experimentale din domeniu.

Conform conceptelor moderne, există un consens de-a utiliza în elecție osteoinductorii (proteine morfogenetice osoase -2, -7 etc.), care stimulează propriile celule progenitoare osteogene. O altă componentă inductivă, deasemenea importantă este adiponectina umană (proteină Acrp30) – cu rol de reglarea a metabolismului glucidic și lipidic la nivel local, extrem de necesar pacienților cu boli a sistemului endocrin.

Realizarea unor studii *in vivo* cu biomaterialele menționate în cercetare noastră, după realizarea produselor sub forme și condiții chirurgicale implantabile.

## 8.3. Contribuții personale

La baza studiilor experimentale efectuate pentru realizarea tezei de doctorat s-a recurs la anumite manopere personale cu aspect științific precum sunt:

- Identificare și selectarea materialelor metalice cu proprietăți atât bioinerte cât și cele biotolerante în funcție de procesele metabolice a organismul uman. Preferințele s-au axat pe cadrul aliajelor de zirconiu și titan.
- Prepararea soluțiilor acide pentru oxidarea electrochimică a aliajelor de studiu.
- Realizarea protocoalelor experimentale utilizate pentru oxidările electrochimice a



## Coroziunea la interfața biomaterialelor din aliaje de zirconiu și titan cu mediul specific fiziopatologic

aliajelor de Zr<sub>2.5</sub>Nb și Ti-Grad 23, pentru obținerea straturilor poroase de oxizi de zirconiu și titan optimi în creșterea proprietăților atât mecanice cât și cele anticorozive.

- Valorificare și optimizarea parametrilor setați în anodizare aliajelor de zirconiu și titan după analiza comparativă astraturilor de oxizi obținuți prin caracterizare microdureții, rugozității și proprietăților de umectibilitate a suprafețelor active.
- Analiza comparativă a probelor netratate cât și a filmelor de oxizi obținuți pe suprafețele aliajelor de zirconiu și titan în cei doi acizi de studiu (H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> și H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) prin prisma microscopie optică și microscopie electronice de baleiaj (SEM-EDX).
- Studiul microstructurii de suprafață a aliajelor de studiu netratat și cele oxidate electrochimic, prin analiza difracție de raze X (XRD).
- Prepararea electroliților artificiali cu parametri fiziologici (Ringer) și cele patologice (Ringer cu peroxid de hidrogen) reprezentativi a mediului intern uman, pentru evaluarea caracteristicilor anticorozive.
- Evaluarea proprietăților anticorozive a specimenelor de zirconiu și titan netratați în comparație cu cele oxidate anodic în cei doi acizi experimentali, după o imersie statică de aproximativ 7 săptămâni.
- Caracterizarea electrochimică prin metode precum (OCP) evoluția potențialului liber și (EIS) spectroscopia impedanței electrochimice, a aliajelor de zirconiu și titan netratat și a straturilor de oxizi identificați ca fiind cei mai optime, în mediile fiziopatologice menționate anterior.
- Compararea suprafețelor netratate și cele anodizate dintre Zr<sub>2.5</sub>Nb și Ti-Grad 23 după interpretarea rezultatelor experimentale ale spectroscopiei de impedanță electrochimică și elaborarea concluziilor finale.
- Conceperea concluziilor generale după analizarea datelor obținute experimental și interpretarea graficelor construite pe baza soft-urilor specifice domeniului.

## 8.4. Realizări științifice în domeniul temei de cercetare

### 8.4.1. Articole publicate în jurnale cotate ISI (Clarivate Analytics)

8.4.1.1. Benea Lidia, Anca Ravoiu, **Veaceslav Neaga**, and Elena Roxana Axente. *Using Applied Electrochemistry to Obtain Nanoporous TiO<sub>2</sub> Films on Ti6Al4V Implant Alloys and Their Preclinical In Vitro Characterization in Biological Solutions*. *Coatings* 13, 3, 2023, 614.  
<https://doi.org/10.3390/coatings13030614>

8.4.1.2. **Neaga Veaceslav**, Lidia Benea, and Elena Roxana Axente. *Corrosion Assessment of Zr<sub>2.5</sub>Nb Alloy in Ringer's Solution by Electrochemical Methods*. *Applied Sciences* 12, no. 16 2022, 7976.  
<https://doi.org/10.3390/app12167976>

8.4.1.3. **Neaga Veaceslav**, and Lidia Benea. *Corrosion Reactivity in the Pre-Clinical Study of 316L and 321 Stainless Steel for Dentistry Applications*. *Archives of Metallurgy and Materials*, 2021, 371–76.  
<https://doi.org/10.24425/amm.2022.137767>

8.4.1.4. **Neaga Veaceslav**, Lidia Benea, and Andrada Alexandru. *316L Stainless Steel Alloys for Orthodontic Application: Effect of Fluorinated Toothpaste on the Corrosion Behavior in Human Saliva*. *International Journal of Electrochemical Science* 15, 2020, 10, 568–78.  
<https://doi.org/10.20964/2020.10.17>



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

8.4.2.1. Lidia BENEĂ, **Veaceslav NEAGA**, and Nicoleta BOGATU. **Corrosion Reactivity in the Pre-clinical Study of 23 Grade Titanium Alloy in Ringer Solution**. 2022 E-Health and Bioengineering Conference (EHB), November 17, 2022.

<https://doi.org/10.1109/ehb55594.2022.9991355>

8.4.2.2. **Neaga Veaceslav**, Lidia Benea. **The Effect of Fluoride Containing Toothpaste on the Electrochemical Behavior of 316L Stainless Steel for Dentistry Applications in the Human Saliva**, The Annals of "Dunarea De Jos" University of Galati Fascicle IX Metallurgy and Materials Science 43, no. 4 (December 15, 2020): 34–41.

<https://doi.org/10.35219/mms.2020.4.07>

8.4.2.3. 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, Iași, 16th – 17th of May 2019

[http://www.euroinvent.org/conference/doc/Program\\_ICIR2019.pdf](http://www.euroinvent.org/conference/doc/Program_ICIR2019.pdf)

#### 8.4.3. Conferințe și lucrări științifice prezentate la congrese internaționale

8.4.3.1. **Veaceslav NEAGA**, Lidia BENEĂ, Elena Roxana AXENTE, Iulian BOUNEGRU, **THE EFFECTS OF THE ELECTROCHEMICAL OXIDATION PARAMETERS OF THE ZR2.5NB ALLOY ON SOME IMPLANTS PROPERTIES**, Oral presentation. International Conference on Innovative Research, Iași, 11th – 12th of May 2023

[http://www.euroinvent.org/cat/ICIR\\_2023.pdf](http://www.euroinvent.org/cat/ICIR_2023.pdf)

8.4.3.2. L. Benea, **V. Neaga**, N. Bogatu, **Corrosion Reactivity in the Pre-clinical Study of 23 Grade Titanium Alloy in Ringer Solution**, Oral presentation. E-Health and Bioengineering Conference (EHB), Iasi, Romania, 2022

<https://ieeexplore.ieee.org/stamp/stamp.jsp?tp=&arnumber=9991644>

<https://ieeexplore.ieee.org/xpl/conhome/9991246/proceeding>

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, Iași, 16th – 17th of May 2019

[http://www.euroinvent.org/conference/doc/Program\\_ICIR2019.pdf](http://www.euroinvent.org/conference/doc/Program_ICIR2019.pdf)

8.4.3.4. **Veaceslav NEAGA**, Lidia BENEĂ, **OVERVIEW OF THE MOST USED ZIRCONIUM-BASED ALLOYS FOR MEDICAL IMPLANTS**, 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)

[http://www.teme.ugal.ro/Program\\_COMPLET\\_TEME\\_2019.pdf](http://www.teme.ugal.ro/Program_COMPLET_TEME_2019.pdf)

#### 8.4.4. Conferințe și lucrări științifice prezentate la congrese naționale

8.4.4.1. **Veaceslav Neaga**, Lidia Benea, **Electrochemical Impedance Spectroscopy to study the effect of fluoride containing toothpaste on the corrosion resistance of 316L stainless steel in the human saliva environment**.

Poster presentation. SCIENTIFIC CONFERENCE OF DOCTORAL SCHOOLS, SCDS-UDJG



2020, The 8th Edition, Perspectives and challenges in doctoral research, GALAȚI, 18th-19th of June 2020. S.6: Future of Eco-nanotechnologies, Functional Materials and Coatings.

*Această lucrare a primit premiul al II -lea.*

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

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/programme-2020>

8.4.4.2. **Veaceslav Neaga**, Lidia Benea, Andrada Alexandru; **Linear polarization resistance to evaluate the effect of fluorinated toothpaste on the corrosion behavior of 316L stainless steel in two different pH saliva solution.**

Poster presentation. SCIENTIFIC CONFERENCE OF DOCTORAL SCHOOLS, SCDS-UDJG 2020, The 8th Edition, Perspectives and challenges in doctoral research, GALAȚI, 18th-19th of June 2020. S.6: Future of Eco-nanotechnologies, Functional Materials and Coatings.

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

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/programme-2020>

8.4.4.3. **Veaceslav Neaga**, Lidia Benea. The effect of fluoride containing toothpaste on the corrosion resistance of 316L in the environment of synthetic human saliva. Oral presentation. SCIENTIFIC CONFERENCE OF DOCTORAL SCHOOLS, SCDS-UDJG 2019, The seventh Edition, Perspectives and challenges in doctoral research, GALAȚI, 3th-14th of June 2019. S.5.1: Emerging nanotechnology and future of advanced materials and coatings.

*Această lucrare a primit premiul al II -lea.*

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

[http://www.cssd-djg.ugal.ro/files/2019/Program\\_detaliat\\_al\\_conferintei\\_nou\\_2.pdf](http://www.cssd-djg.ugal.ro/files/2019/Program_detaliat_al_conferintei_nou_2.pdf)

8.4.4.4. 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, 3th-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-djg.ugal.ro/files/2019/Program\\_detaliat\\_al\\_conferintei\\_nou\\_2.pdf](http://www.cssd-djg.ugal.ro/files/2019/Program_detaliat_al_conferintei_nou_2.pdf)

