







UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI

Școala Doctorală a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului



- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -

COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A UNOR BIOMATERIALE ÎN DIVERSE MEDII FIZIOLOGICE

Conducător de doctorat: Prof. univ. dr. Daniel Sutiman

Doctorand:

Ing. Georgiana Ciurescu

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" IAȘI R E C T O R A T U L

Către.....

Vă facem cunoscut că în ziua de **11 noiembrie 2011** la ora **10**⁰⁰, în Sala de Consiliu a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, B-dul Mageron, Nr. 71A - Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

"COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A UNOR BIOMATERIALE ÎN DIVERSE MEDII FIZIOLOGICE"

elaborată de d-na doctorand **GEORGIANA CIURESCU** în vederea conferirii titlului științific de doctor în domeniu CHIMIE.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

 Prof. univ. dr. ing. IOAN MĂMĂLIGĂ Universitatea Tehnica "Gheorghe .Asachi" din Iaşi 	preşedinte
 Prof.univ.dr.ing. DANIEL SUTIMAN Universitatea Tehnica "Gheorghe .Asachi" din Iaşi 	conducător științific
- Prof.univ.dr.ing. GABRIELA CARJA Universitatea Tehnica "Gheorghe .Asachi" din Iaşi	membru
- Prof.univ.dr.ing. GHEORGHE NEMŢOI Universitatea "A. I. CUZA", IASI	membru
- Prof.univ.dr.ing. MIRCEA NICOLAE PALAMARU Universitatea "A. I. CUZA", IASI	membru

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră.

Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de



Secretar universitate, Ing.Cristina Nagîţ

ul

CUPRINS

(numerotarea paginilor este cea din teză)

Intro	ducere			4
Capit	olul I. S	Stadi ul actua	al al cunoașterii în domeniul aliajelor pe bază de titan	6
1.1.	Bioma	ateriale		6
	1.1.1.	Domenii de	e utilizare ale biomaterialelor	6
	1.1.2.	Clasificare	a biomaterialelor	7
	1.1.3.	Performan	ța biomaterialelor	8
1.2.	Bioma	ateriale pe ba	ază de titan	9
	1.2.1.	Domenii de	e utilizare ale titanului și aliajelor sale	10
	1.2.2.	Titanul		10
		1.2.2.1.	Obținerea titanului	10
		1.2.2.2.	Caracterizarea metalurgică a titanului	11
		1.2.2.3.	Proprietățile fizico-chimice și mecanice ale titanului	12
	1.2.3.	Aliaje pe ba	ază de titan	14
		1.2.3.1.	Performanța și clasificarea aliajelor de titan	14
		1.2.3.2.	Analiza structurală a aliajelor de titan	15
		1.2.3.3.	Obținerea aliajelor de titan	17
		1.2.3.4.	Aliaje clasice pe bază de titan	18
		1.2.3.5.	Proprietățile fizico-chimice ale aliajelor clasice pe bază	
de tita	an			19
		1.2.3.6.	Aliaje noi pe bază de titan	20
		1.2.3.7.	Proprietățile mecanice ale aliajelor noi pe bază de titan	21
1.3.	Comp	ortarea elec	trochimică a titanului și aliajelor sale	22
1.4.	Măsu	ri de preveni	re a coroziunii	25
1.5.	Filme	pasive și filr	ne protective	26
Capit	olul II.	Tehnici de iı	nvestigare, materiale și aparatură	29
2.1. T	ehnici o	le investigar	e a comportării electrochimice	29
2.2. A	paratu	ra utilizată		42
2.3. N	laterial	e și medii fiz	iologice utilizate	44
2.4. 0	biectiv	ele tezei		46

Capitolul III. Comportarea electrochimică a unor aliaje pe bază de titan-tantal în diver	se
medii fiziologice	48
3.1. Comportarea elecrochimică a aliajelor pe bază de titan-tantal în saliva	
artificială Fusayama; influența apei de gură	48
3.1.1. Monitorizarea potențialului în circuit deschis	49
3.1.2. Analiza comportării electrochimice a aliajelor de titan pe baza	
curbelor de polarizare potențiodinamică	51
3.1.3. Analiza suprafețelor prin microscopie electronică	53
3.1.4. Analiza comportării electrochimice a aliajelor prin spectroscopie d	le
impedanță electrochimică (EIS)	54
3.1.5. Concluzii	61
3.2. Comportarea electrochimică a aliajelor pe bază de titan-tantal în soluție Har	ık;
influența albuminei	62
3.2.1. Analiza comportării electrochimice pe baza curbelor de polarizare	
potențiodinamică	62
3.2.2. Studiul comportării electrochimice prin spectroscopie de impedanță	i
electrochimică (EIS)	65
3.2.3. Concluzii	73
3.3. Comportarea electrochimică a aliajului Ti50Ta în saliva artificial Afnor; influența	
fluorului	74
3.3.1. Monitorizarea potențialului în circuit deschis	75
3.3.2. Analiza comportării electrochimice pe baza curbelor de polarizare	
potențiodinamică	78
3.2.3. Analiza suprafețelor prin microscopie electronică	82
3.2.4. Concluzii	83

Capitolul IV. Aplicarea microscopiei cu scanare (SECM) în studiile de coroziune a unor
aliaje pe bază de titan824.1. Rezultatele SECM în mediu de NaCl864.2. Rezultatele SECM în mediu de soluție Ringer894.3. Graficele SECM914.4. Concluzii96

Capitolul V. Comportarea elecrochimică a unor aliaje de titan-tantal-molibden în salivă artificială Fusayama; influența cofeinei 97

5.1. Monitorizarea potențialului în circuit deschis 97

5.2. Analiza comportării electrochimice pe baza curbelor de polarizare	
potențiodinamică	100
5.3. Analiza suprafețelor prin microscopie electronică	103
5.4. Analiza comportării electrochimice a aliajelor prin spectroscopie de impec	lanță
electrochimică (EIS)	103
5.5. Concluzii	111
Capitolul VI. Studiul comparativ privind comportarea electrochimică a unor aliaje p	e bază
de NiCr și CrCo cu unele aliaje pe bază de titan	113
6.1. Comportarea electrochimică a unor aliaje clasice pe bază de titan și crom în	
soluție Ringer	113
6.1.1. Analiza comportării electrochimice pe baza curbelor de polarizare	
potențiodinamice	113
6.1.2. Analiza suprafețelor prin microscopie electronic	116
6.1.3. Concluzii	118
6.2. Comportarea electrochimică a unor aliaje pe bază de NiCr comparativ cu cea a l	lui
Cp-Ti	119
6.2.1. Studiul suprafețelor prin intermediul microscopiei optice (OLIMPUS)	119
6.2.2. Monitorizarea potențialului în circuit deschis	121
6.2.3.Analiza comportării electrochimice pe baza curbelor de polarizare	
potențiodinamice	124
6.2.4. Studiul comportării electrochimice prin spectroscopie de impedanță	
electrochimică	128
6.2.5. Concluzii	135
Concluzii generale	136
Valorificarea rezultatelor	140
Bibliografie	142

*Numerotarea capitolelor, subcapitolelor, tabelor, figurilor și indicațiilor bibliografice din prezentul rezumat este identică numerotării din teza de doctorat.

INTRODUCERE

Domeniul biomaterialelor a devenit o zonă vitală deoarece aceste materiale pot spori calitatea și longevitatea vieții umane, iar știința și tehnologia asociată cu acest domeniu a condus la afaceri de milioane de dolari. Acest domeniu a fost recunoscut oficial după prima întâlnire, de la Universitatea Clemson, Carolina de Sud în 1969 având ca subiect biomaterialele, și continuă să primească și astăzi o atenție substanțială (Geetha și colab., 2009).

În zilele noastre populația globului este în continuă creștere ducând la creșterea cererii pentru implanturile artificiale, automat și la creșterea numărului de investigații pe metale și aliaje în acest scop (Oliveira și Gustaldi, 2008; Xu și colab., 2008).

Un biomaterial este utilizat în scopul de a înlocui o parte ori o funcție a corpului printr-o manieră acceptabilă, sigură, durabilă, economică și fiziologică. În prezent sunt utilizate, în tratarea bolilor sau al leziunilor, o varietate de dispozitive și materiale cum ar fi cusături, ace, catetere, plăci, dinți, umpluturi, etc. (Park și Bronzino, 2000). De-a lungul anilor au fost propuse diferite definiții ale biomaterialelor; am acceptat definiția conform căreia biomaterialul este orice material sintetic utilizat pentru realizarea de piese, dispozitive sau sisteme artificiale, și care au scopul de a: înlocui tempor sau definițiu un țesut sau organ distrus printr-un proces patologic pentru a prelungi viața; stimula organele cu deficiențe pentru recuperarea funcționalității lor; reconstitui țesuturile și corija deformațiile pentru a îmbunătăți calitatea vieții (Vișan și colab., 2002; Balamurugan și colab., 2008; Geetha și colab., 2009; Singh și Dahotre, 2007).

Folosirea biomaterialelor metalice, în istoria umanității, datează încă din antichitate dar se consideră că începe în 1565 când Petronius a utilizat o plăcuță de aur pentru corijarea unei deformații în corpul uman (Zhou și Niinomi, 2008). În anul 1665 apare o descriere făcută de Fabricius privitor la folosirea metalelor sub formă de fire în intervențiile chirurgicale (Vișan și colab., 2002). Utilizarea biomaterialelor a devenit practică la apariția unei tehnici chirurgicale aseptice dezvoltate de Dr. J. Lister în anii 1860. Plăcile osoase au fost introduse la începutul anilor 1900 pentru a ajuta la fixarea fracturilor osoase. În anii 1930 s-a realizat un mare succes în fixarea fracturilor, fiind efectuată și prima operație de articulație ca urmare a introducerii oțelului inoxidabil și aliajelor de crom-cobalt. În urma progreselor privind materialele și tehnica chirurgicală, înlocuirea vaselor de sânge s-a încercat în anii 1950 iar în 1960 a avut loc înlocuirea valvelor și înlocuirea articulațiilor. (Park și Bronzino, 2000; Balamurugan și colab., 2008). În ultimii 50 de ani, titanul a fost disponibil pe piața comercială și au fost dezvoltate și câteva aliaje de titan, dar acestea nu au fost utilizate ca aliaje chirurgicale decât din 1960. De abia la mijlocul anilor '70 utilizarea lor a cunoscut o largă creștere, de atunci fiind folosite cu succes în domeniul medicinei (Singh și Dahotre, 2007; Thor și colab., 2007; Balamurugan și colab., 2008).

Deoarece coroziunea rămâne una din principalele limitări ale utilizării biomaterialelor metalice, s-au realizat cercetări experimentale asupra rezistenței la coroziune electrochimică în diferite medii fiziologice artificiale.

Lucrarea de față este structurată în șase capitole care se referă atât la probleme teoretice fundamentale cât și la cele aplicative din domeniul electrochimiei și coroziunii.

În **capitolul 1** este prezentat stadiul actual al cercetărilor privind comportarea electrochimică a unor biomateriale pe bază de titan în diferite medii corozive. De asemenea, sunt puse în evidență metodele de obținere ale aliajelor pe bază de titan, criteriile de performanță, caracteristicile mecanice, proprietățile fizice și compozițiile chimice ale acestora.

Capitolul 2 este axat pe prezentarea tehnicilor și metodelor experimentale folosite în cadrul acestui studiu, precum și pe prezentarea aparturii, materialelor și mediilor fiziologice utilizate.

Rezultatele experimentale sunt prezentate în capitolul 3 - 6. **Capitolul 3** este format din trei subcapitole principale. În fiecare din aceste subcapitole s-a studiat comportarea electrochimică în fluide simulate a unor aliaje pe bază de titan-tantal, urmărindu-se totodată și influența unor agenți agresivi. Procesul de coroziune este analizat și caracterizat prin diferite metode electrochimice. La sfârșitul fiecărui subcapitol sunt menționate concluziile rezultate în urma cercetărilor.

Capitolul 4 este focalizat pe analiza reacțiilor interfaciale ce au loc pe suprafața unor aliaje pe bază de titan, în diferite medii de electrolit, în scopul de a caracteriza diferența de reactivitate superficială, utilizând tehnica SECM. La sfârșitul capitolului sunt prezentate concluziile aferente datelor experimentale obținute.

În **capitolul 5** am analizat efectele ce le au elementele de aliere Ta și Mo la Ti în saliva artificială Fusayama, cu și fără cofeină, urmărind și influența cofeinei asupra procesului de coroziune.

În **Capitolul 6** este prezentat un studiu comparativ în ceea ce privește comportarea electrochimică a unor aliaje pe bază de titan și a Cp-Ti cu unele aliaje pe bază de Ni și Cr. La sfârșitul capitolului sunt prezentate concluziile rezultate în urma cercetărilor.

În finalul lucrării sunt prezentate concluziile generale, valorificarea rezultatelor și referințele bibliografice.

CAPITOLUL III

COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A UNOR ALIAJE PE BAZĂ DE TITAN-TANTAL ÎN DIVERSE MEDII FIZIOLOGICE SIMULATE

3.1. COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A ALIAJELOR PE BAZĂ DE TITAN-TANTAL ÎN SALIVĂ ARTIFICIALĂ FUSAYAMA; INFLUENȚA APEI DE GURĂ

Au fost utilizate aliaje pe bază de TiTa și anume, Ti30Ta, Ti40Ta, Ti50Ta și Cp-Ti, în două medii electrochimice reprezentate de saliva artificială Fusayama (pH=5,6) și apa de gură comercială Astera (pH=6,1 și 450 ppm F⁻). Ingredientele active din apa de gură comercială se consideră a fi fluorul și triclosanul.

Următoarea secvență experimentală a fost adaptată:

- 1. Polarizare cronoamperometrică la -60 V pentru 60 s în salivă artificială;
- 2. Potențialul în circuit deschis (OCP) măsurat funcție de timp pentru 2 ore în saliva artificială (E₁);
- 3. Spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) măsurată la potențialul în circuit deschis E₁, în salivă artificială;
- 4. Potențialul în circuit deschis funcție de timp pentru o oră în soluția de apă de gură (E₂);
- 5. Spectroscopia de impedanță electrochimică măsurată la potențialul în circuit deschis, E₂, în soluția de apă de gură;
- 6. Polarizare catodică potențiodinamică de la E_1 , cu o viteză de scanare de 10×10^{-3} V/s ;
- 7. Potențialul în circuit deschis timp de o oră în soluția de apă de gură (E_3) ;
- 8. Spectroscopie de impedanță electrochimică măsurată la potențialul în circuit deschis, E₃, în soluția de apă de gură;
- 9. Polarizare anodică potențiodinamică de la E_3 cu viteza de scanare $10x10^{-3}$ V/s;
- 10. Spectroscopia de impedanță electrochimică la diferite potențiale impuse: 0 V, 0,5V, și 1V în soluția de apă de gură. Rezultatele EIS la aceste potențiale au fost obținute după 30 de minute după ce a fost aplicat un suprapotențial.

3.1.1. MONITORIZAREA POTENȚIALULUI ÎN CIRCUIT DESCHIS

În figura 3.1 este prezentat variația potențialelor în circuit deschis pentru aliajele Ti30Ta, Ti40Ta, Ti50Ta și Cp-Ti funcție de timp în salivă artificială și în soluția de apă de gură comercială ASTERA. Rezultatele experimentale s-au obținut după ce probele de titan care au fost imersate timp de 2 ore în salivă artificială și o oră în soluția de apă de gură.



Figura 3.1 Variația potențialului în circuit deschis (OCP) funcție de timp pentru probele de titan menținute 2 ore în salivă artificială (E₁) și după o oră de imersare în soluția de apă de gură (E₂).

După cum se observă în figura 3.1 toate probele au tendința de a forma un film pasiv prin trecerea potențialului în circuit deschis, (E_1) , la valori mai pozitive, funcție de timp. Potențialul în circuit deschis (E1) pentru aliaje pe bază de TiTa în salivă artificială este mult mai pozitiv decât în cazul Cp-Ti, datorită contribuției pozitive a tantalului ca element de aliere în formarea filmului de oxid. După o oră de imersare în soluția de apă de gură potențialul în circuit deschis (E2) nu prezintă nici o schimbare semnificativă. Apa de gură nu are o influență semnificativă asupra potențialului în circuit deschis. Acest comportament poate fi atribuit în esență prezenței filmului de oxid protector și stabilității acestuia la ionul F.

3.1.2 ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE PE BAZA CURBELOR DE POLARIZARE POTENȚIODINAMICĂ

După ce au fost înregistrate potențialele în circuit deschis (E1 și E2), aliajele pe bază de TiTa au fost supuse testelor de polarizare catodică. Graficele la scară semilogaritmică a densităților curentului corespunzătoare tuturor probelor după 2 ore în salivă artificială și o oră în soluție de apă de gură trasate la E2 la -1 V sunt prezentate în figura 3.2. Toate curbele prezintă aceleași caracteristici.

Curbele de polarizare anodică potențiodinamică ale probelor TiTa testate în soluția de apă de gură la E3 la 1 V sunt prezentate în Fig. 3.4.



Figura 3.2. Curbele polarizării catodice potențiodinamice pentru aliajele de titan testate după două ore de imersare în salivă artificială; 10 mV/s, la temperatura de 25° C.



Figura 3.4 Curbele polarizării anodice potențiodinamice a probelor TiTa testate în soluția de apă de gură de la E3 la +1V.

Pentru toate probele, aliura curbei potențialului în direcția pozitivă arată un curent anodic începând de la potențialul negativ, care corespunde formării de oxizi de titan (Pelaez-Abellan și colab., 2007; Pourbaix, 1966).

3.1.4 ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE A ALIAJELOR PRIN SPECTROSCOPIE DE IMPEDANȚĂ ELECTROCHIMICĂ (EIS)



Figura 3.6. Diagramele Bode înregistrate la valorile de potențial impuse: (a) E₁, (b) E₂ și (c) E3 în salivă artificială și apă de gură, la 25°C.

Rezultatele spectroscopiei de impedanță pentru probele, Cp-Ti, Ti30Ta, Ti40Ta, Ti50Ta, în salivă artificială și în soluție de apă de gură, la valorile de potențial stabilite anterior E1, E2 și E3 sunt prezentate ca grafice Bode (Fig. 3.6 (a-c)).

Unghiul maxim de fază observat pentru toate probele la potențialul E1 (după 2 ore de imersie în salivă artificială) a fost găsit că se află în intervalul de aproximativ $(-70^{\circ}) - (-80^{\circ})$. Valorile unghiului de fază maxim se întinde pe trei decade de frecvență (0,1 Hz la 100 Hz), scăzând treptat cu scăderea frecvenței (sub 0,1 Hz). Valori mari de impedanță (în jur de $10^{6} \Omega$ cm²) au fost obținute pentru frecvențele medii și joase pentru aliajele TiTa la E1, sugerând, rezistență ridicată la coroziune în salivă artificială.

Aliajele pe bază de titan	Potențialul	$10^6 \cdot Q_{oL}$, Scm ⁻² s ⁿ	n _{oL}	R_{oL} , $k\Omega cm^2$	10 ⁶ •QbL _, Scm ⁻² s ⁿ	n _{bL}	$R_{bL,}$ M Ω cm ²
Cp-Ti	E ₁	14	0,85	31	11	0,80	0,5
	E ₂	12	0,85	150	11	0,82	0,5
	E ₃	-	-	-	11	0,80	0,6
Ti30Ta	E ₁	14	0,83	35	9,9	0,83	1,3
	E ₂	12	0,84	168	9,8	0,85	1,2
	E ₃	-	-	-	9,9	0,84	0,9
Ti40Ta	E ₁	14	0,82	31	9,7	0,85	2,3
	E_2	12	0,83	175	9,8	0,84	1,8
	E ₃	-	-	-	9,8	0,85	1,5
Ti50Ta	E_1	13	0,85	45	-	-	2,5
	E ₂	11	0,86	214	9,7	0,85	2,1
	E ₃	-	_	-	9,8	0,85	1,9

 Tabelul 3.1. Valorile parametrilor circuitului echivalent.

Valori mari ale lui R_{bL} (în jurul valorii de $10^6 \ \Omega cm^2$) sunt observate la potențialul E1 pentru toate aliajele TiTa, ceea ce confirmă formarea unui strat compact ce are capacitatea de a proteja împotriva coroziunii. Valoare lui R_{bL} a fost mai mare decât valoare lui R_{oL} cu un factor de aproape 100 (tabelul 3.1), arătând astfel că rezistența filmului de oxid pentru toate probele pe

bază de TiTa la potențialul E1 se datorează acestui strat. R_{oL} se situează în jurul valorii de 10⁴ Ω cm², pentru toate probele, la potențialele E₁.

3.2. COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A ALIAJELOR PE BAZĂ DE TITAN-TANTAL ÎN SOLUȚIA HANK; INFLUENȚA ALBUMINEI

Mediile fiziologice utilizate în acest caz au fost: soluția fiziologică Hank cu un pH de 6.9 și soluția fiziologică Hank la care s-a adăugat 37,5 mg/mL albumină umană.

3.2.1 ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE PE BAZA CURBELOR DE POLARIZARE POTENȚIODINAMICĂ

Curbele de polarizare potențiodinamice au fost înregistrate într-un interval cuprins între - 0.9 la + 1.5 V și reversibil la + 1.2 V, cu o viteză de scanare, dE/dt, egală cu 0.5 mV/s.



Figura 3.8. Curbele polarizării potențiodinamice prezentate în coordonate semilogaritmice pentru probele de titan în: (a) soluție Hank și (b) soluție Hank cu albumină, la 25°C

Pentru a obține valorile potențialului de curent zero (ZCP) și densităților curentului de coroziune, (i_{cor}) din graficele polarizării potențiodinamice, a fost folosit programul PAR. Densitatea curentului pasiv (i_{pas}) a fost, de asemenea, determinat din diagrama anodică potențiodinamică la potențiale diferite (0 V, 0,5 V și 1 V). Valorile medii ZCP, i_{cor} și i_{pas} de la curbe de polarizare sunt prezentate în tabelul 3.3.

Denumirea	ZCP	i _{cor}	i _{pas} la 0 V	i _{pas} la 0,500 V	i _{pas} la 1V
probelor	(V)	$(\mu A/cm^2)$	$(\mu A/cm^2)$	$(\mu A/cm^2)$	$(\mu A/cm^2)$
Sol Hank					
Ср-Ті	-0,538	3	9,1	9,8	9,9
Ті30Та	-0,609	2,1	11,9	9,5	9,8
Ti40Ta	-0,562	1,6	6,2	9,8	9,9
Ti50Ta	-0,517	0,9	2,3	7,9	9,1
Sol. Hank cu albumină					
Cp-Ti	-0,794	2,1	9,1	9,7	10,1
Ti30Ta	-0,648	1,6	9,8	9,5	9,6
Ti40Ta	-0,641	0,9	5,2	5,2	7,1
Ti50Ta	-0,651	0,7	3,1	5,5	6,6

Tabelul 3.3. Principalii parametrii ai procesului de coroziune măsurați pentru Cp-Ti și aliajele Ti-Ta în soluție Hank cu și fără albumină, la 25°C.

Este de observat că adăugarea de albumină duce la mutarea curentului de potențial zero (ZCP) în direcția negativă (catodică). Este cunoscut faptul că proteinele au o afinitate mare de adsorbție pe suprafața solidelor (Omanovic și Roscoe, 1999; Jackson și colab., 2000) determinând blocarea transportului de masă al procesului de coroziune. Curbele anodice indică faptul că toate probele în soluția Hank, cu și fără albumină, formează filmul de oxid fără formarea unei regiuni active reprezentative pentru coroziunea metalului. Densitatea curentului de coroziune este foarte mică (de ordinul a 10^{-6} A/cm2) și se găsește în regiunea pasivă. Se observă faptul că valorile lui i_{cor} și i_{pas} scad odată cu creșterea conținutului de Ta astfel aliajul Ti50Ta a prezentat cea mai bună rezistență la coroziune.

3.2.2. STUDIUL COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE PRIN SPECTROSCOPIE DE IMPEDANȚĂ ELECTROCHIMICĂ (EIS)

Potențialele pentru investigarea comportamentului electrochimic prin măsurători EIS pentru probele de Ti au fost alese din curba de polarizare anodică de mai sus. S-a decis să se efectueze aceste teste la -0,5 V, 0 V, 0,5 V și 1V.



Figura 3.9 Diagramele Bode înregistrate pentru: (a) Cp-Ti, (b) Ti30Ta, (c) Ti40Ta și (d) Ti50Ta, la potențialele selectate în soluție Hank la 25°C

Unghiul maxim de fază observat pentru Cp-Ti și pentru aliajele de titan, TiTa, atinge valori de aproximativ -70° și -80° . Valorile unghiului de fază acoperă maxim trei decade de

frecvențe (0,1 Hz la 1000 Hz), și scade treptat cu scăderea frecvenței (sub 0,1 Hz). Aceste rezultate sugerează că filmele pasive sunt extrem de stabile pe toate aceste probe, în soluția Hank. Valori mari ale impedanței (de ordinul a 5×10^5) pentru aceste probe au fost obținute de la frecvențe medii până la frecvențe joase, ceea ce sugerează o rezistență ridicată la coroziune în soluția Hank.

Denumirea	Potențialul	$10^{6} \mathrm{Q} (\mathrm{S/cm^{2}})$	n	$10^{-5} R_p$	10 ⁶ C
probei	aplicat (V)			(Ωcm^2)	(F/cm^2)
Cp-Ti	-0,5	15,1	0,80	2,5	21,1
	0	8,9	0,80	6,5	13,9
	0,5	7,8	0,81	8,9	12,2
	1	6,8	0,81	2,7	7,8
Ti30Ta	-0,5	11,5	0,81	3,1	15,4
	0	8,5	0,82	9,2	13,2
	0,5	7,1	0,83	12,2	10,5
	1	5,8	0,83	4,1	6,6
Ti40Ta	-500	9,9	0,80	4,9	14,6
	0	8,7	0,82	9,9	13,9
	500	6,5	0,83	13,1	9,6
	1000	5,1	0,83	5,6	6,0
Ti50Ta	-0,5	9,8	0,82	6,1	14,4
	0	7,1	0,82	14,2	11,7
	0,5	5,5	0,83	18,9	8,4
	1	4,8	0,83	6,2	5,7

Tabelul 3.5. Valorile parametrilor circuitului echivalent funcție de potențialul aplicat pentru Cp-Ti și pentru aliajele Ti-Ta în soluția Hank cu albumină

Este evident că R_p crește odată cu adăugarea de albumină în soluția Hank. Proteinele pot accelera dizolvarea metalelor prin efectele lor de chelare (Rao și colab., 1997). Datele noastre

sugerează că albumina crește ușor rezistența la coroziune a tuturor probelor. Poate fi posibil ca moleculele de proteină adsorbită la suprafață să limiteze dizolvarea celor două metale.

În ceea ce privește analiza EIS, rezistența la coroziune a aliajelor Ti-Ta imersate în soluția Hank cu și fără albumină este îmbunătățită cu creșterea cantității de Ta. Scăderea proporției de fază α duce la imbunătățirea comportamentului la coroziune pentru aliajele de Ti-Ta.

3.3. COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A ALIAJULUI Ti50Ta ÎN SALIVĂ ARTIFICIALĂ AFNOR; INFLUENȚA FLUORULUI

Studiul efectuat în subcapitolele anterioare, în ceea ce privește comportarea electrochimică la coroziune în saliva artificială Fusayama, apa de gură și în soluția Hank, cu și fără albumină, a confirmat rezistența la coroziune superioară a aliajului Ti50Ta. De aceea vom analiza comportarea electrochimică a aliajului Ti50Ta în saliva artificială Afnor urmărind influența ionilor de fluor.

Testele de coroziune au fost efectuate pentru aliajele Cp-Ti și Ti50Ta în patru medii de electrolit:

(1). Principalul electrolit și cel de referință a fost saliva artificială AFNOR cu un pH 8.

(2). Al doilea mediu a fost saliva artificială acidulată. Acesta prezintă aceeași compoziție ca electrolitul prezentat mai sus, dar pH-ul este mai mic prin adăugare de acid lactic (9,8 g/L și un pH =2.5). Această valoarea a pH-ului a fost stabilită arbitrar deoarece se știe că după o masă pH-ul cavității orale poate scădea până la această valoare în unele zone. Astfel s-a ales cea mai nefavorabilă situație.

(3). Al treilea mediu a fost saliva fluorurată. Compoziția este identică cu mediul de referință dar a fost îmbogățită cu ioni de fluor cu o concentrație de 1 g/L (1000 ppm), care corespunde concentrației medii a fluorului ce se găsește in gelurile ortodontice; pH-ul măsurat este în jur de valoarea 8.

(4). Ultimul mediu de electrolit este reprezentat de saliva acidă și fluorurată. Acesta este identic cu mediul al doilea (9,8 g/L acid lactic) și este îmbogățit cu ioni de fluor (cu concentrația de 1000 ppm F⁻); pH-ul electrolitului este în jurul valorii 2,5.

3.3.1. MONITORIZAREA POTENȚIALULUI ÎN CIRCUIT DESCHIS

În figura 3.11 și figura 3.12, potențialele în circuit deschis ale aliajelor Cp-Ti și Ti50Ta sunt înregistrate în funcție de timp în toate cele patru medii de electrolit Aceste rezultate se bazează pe probele studiate după 24 de ore de imersiune. Potențialul în circuit deschis a Cp-Ti își schimbă direcția spre partea pozitivă și este spontan pasivat în salivă artificială.

Potențialul în circuit deschis a Cp-Ti s-a stabilizat la 159 mV după 24 de ore de imersie în salivă artificială. Acest tip de comportament sugerează că în aer pe suprafața aliajului se formează un strat de oxid nativ care este rezistent termodinamic la dizolvarea chimică în saliva artificială.



Figura 3.11 Potențiale în circuit deschis (Eoc) funcție de timp în diferite medii pentru Cp-Ti

Potențialul în circuit deschis a Cp-Ti în salivă acidulată și în salivă cu fluor, este deplasat în direcția nobilă ceea ce sugerează că pe suprafața materialul rezistă stratul pasiv protector. În cele din urmă, în saliva acidulată cu fluor, potențialul de coroziune a Cp-Ti a scăzut brusc la o valoare mai negativă, de aproximativ -0, 91 V, sugerând dispariția completă a stratului pasiv de protecție (Schiff și colab., 2002 Toumelin Chemla și colab., 1966). Toate valorile sunt prezentate în tabelul 3.5.



Figura 3.12 Potențialul în circuit deschis (Eoc) funcție de timp pentru aliajul Ti50Ta în diferite medii

Tabelul 3.6. Potențialul în circuit deschis a aliajelor Cp-Ti și Ti50Ta în diferite me	dii de
salivă după 24 de ore de imersare	

Eoc (V)	Ср-Ті	Ti50Ta
Salivă artificial (pH=8)	-0,159	-0,215
Salivă acidulată (pH = 2,5)	-0,176	-0,226
Salivă fluorurată (pH = 8)	-0,426	-0,271
Salivă acidă fluorurată (pH = 2,5)	-0,908	-0,298

3.3.2.ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE PE BAZA CURBELOR DE POLARIZARE POTENȚIODINAMICĂ

 R_p a fost determinată prin trasarea tangentei curbei de polarizare (± 10 mV vs Eoc), la i = 0. Literatura de specialitate arată că, pentru materialul cu rezistența la coroziune foarte mare, Rp poate atinge chiar 10⁶ Ω cm² (Mansfeld, 1973). Valorile indicate în tabelul 3.7 sugerează că

rezistențele la polarizare a ambelor probe a scăzut, ceea ce indică faptul că rezistența lor la coroziune a scăzut cu modificările de mediu: salivă artificială, acidulată, fluorurată sau acidulată cu fluor. Pe de altă parte, pentru aliajul Ti50Ta în salivă acidulată cu fluor, rezistențele la polarizare nu scad la fel de puternic așa cum s-a întâlnit în cazul lui Cp-Ti.

$R_p (k\Omega cm^2)$	Cp-Ti	Ti50Ta
Salivă artificială	488	525
Salivă acidă	471	506
Salivă fluorurată	436	378
Salivă acidă cu fluor	17	59

Tabelul 3.7 Valorile rezistenței la polarizare

Graficele la scară semilogaritmică a densității curentului corespunzătoare aliajelor Cp-Ti și Ti50Ta după 24 de ore de imersare în cele patru medii electrolitice, vor fi trasate între -0.8 V și +1.2 V în raport cu electrodul de referință și sunt prezentate în figura 3.14 și figura 3.15.

S-au folosit metodele standard pentru a obține valorile potențialului de curent zero (ZCP) și densitățile curentului de coroziune (i_{cor}) din graficele de polarizare potențiodinamică. Valorile medii ale lui ZCP și i_{cor} de la curbe de polarizare determinate cu software-ul VoltaMaster 4 sunt prezentate în tabelul 3.8. În toate cazurile, valorile determinate pentru ZCP sunt mai mici decât cele corespunzătoare Eoc (tabelul 3.6). Schimbarea are loc, probabil, din cauza unor fenomene de depasivare ce au loc pe suprafața catodică în timpul scanării. Densitățile curentului de coroziune pentru aliajul Ti50Ta sunt similare cu valorile corespunzătoare pentru aliajul Cp-Ti numai în saliva artificială acidulată și saliva cu fluor.

În saliva artificială acidulată cu fluor, aliajul Cp-Ti este mult mai puțin rezistent la coroziune decât aliajul Ti50Ta. Din nou, influența conținutului de Ta este corelat cu tipul de electrolit, astfel încât observațiile făcute pentru rezistența la polarizare rămân valabile. Probabil, rezultatul alierii cu tantalul a dus la imbunătățirea rezistenței la dizolvarea activă în saliva artificială cu fluor. Aceasta a fost atribuit îmbogățirii suprafeței titanului cu elementul Ta și cu oxidul Ta₂O₅, ca urmare a dizolvării preferențiale a titanului. Ta și Ta₂O₅ sunt solubile numai în acidul fluorhidric, HF, concentrat (Housecroft și Sharpe, 2005).

Parametrii coroziunii	Mediul electrochimic	Cp-Ti	Ti50Ta
ZCP (V)	Salivă artificială	-0,115	-0,682
	Salivă acidă	-0,087	-0,591
	Salivă cu fluor	-0,179	-0,585
	Salivă acidă cu fluor	-0,754	-0,468
i_{cor} (μ A/cm ²)	Salivă artificială	0,9	0,8
	Salivă acidă	1,1	0,9
	Salivă cu fluor	1,2	2,9
	Salivă acidă cu fluor	41	13

Figura 3.15 Curbele de polarizare potențiodinamic pentru aliajul Ti50Ta în diferite medii de salivă



Figura 3.14 Curbele de polarizare potențiodinamice pentru Cp-Ti în diferite medii de salivă.



Figura 3.15 Curbele de polarizare potențiodinamic pentru aliajul Ti50Ta în diferite medii de salivă

3.3.3. ANALIZA SUPRAFEȚELOR PRIN MICROSCOPIE ELECTRONICĂ



Figura 3.17 . Observațiile SEM pentru aliajele: (A) Cp-Ti și (B) Ti50Ta după testele de polarizare potențiodinamică în saliva artificială acidulată cu fluor

După cum arată figura. 3.17A, pe suprafața titanului pur comercial a avut loc o coroziune importantă după testele de polarizare potențiodinamică în salivă acidulată cu fluor. Figura 3.17B arată imaginea SEM a aliajului Ti50Ta după testele de polarizare potențiodinamică în salivă acidulată cu fluor. Acest aliaj a arătat mai puține semne de coroziune pe suprafața sa, după imersie. Adaosul de Ta la Ti este benefic pentru creșterea stabilității în salivă acidulată și salivă cu fluor. Acest rezultat este în conformitat cu datele obținute din testele electrochimice.

CAPITOLUL IV APLICAREA MICROSCOPIEI ELECTROCHIMICE CU SCANARE (SECM) ÎN STUDIILE DE COROZIUNE A UNOR ALIAJE PE BAZĂ DE TITAN

Obiectivul acestui studiu este de a analiza diferitele reacții ce se desfășoară la interfața electrolit/suprafața probei de analizat și transformările ce au loc în urma procesului de coroziune, utilizând tehnica SECM. În acest scop, probele au fost supuse la diferite condiții de polarizare și s-au obținut și analizat curbele de apropiere, liniile și ariile scanate.

Se va realiza analiza efectului reactivității superficiale pentru diverse aliaje de tipul Ti-Ta și Ti-Mo prin supunerea acestor probe la o polarizare catodică în soluția de 0,1 M NaCl și în soluția fiziologică Ringer.

Măsurătorile experimentale determinate pentru toate probele au fost realizate la potențialul de coroziune în circuit deschis, după care au fost polarizate catodic la :0 V, -0,1 V, -0, V, -0, V, -0,4 V, -0,5 V, -0,6V și -0,7 V. Suportul micromanipulator a instrumentului SECM a fost utilizat pentru a păstra nemișcat microelectrodul. Scanările s-au desfășurat atât pe verticală (curbe de apropiere), cât și paralel cu suprafața probei. Măsurătorile experimentale au fost efectuate cu ajutorul microelectrodului a cărei distanță față de suprafața probelor a fost menținută la 10 µm pe tot parcursul experimentelor.

Drept mediator electrochimic care să acționeze la vârful lui ultramicroelectrodului (UME) a fost folosit ferocenmetanolul de concentrație 0,5 mM. Vârful a fost menținut la un potențial constant de 0,50 V față de electrodul de calomel saturat (Ag / AgCl) pentru a permite oxidarea ferocenmetanolului (Souto și colab., 2009).

4.1 REZULTATELE SECM ÎN MEDIU DE NaCI

Aliajele de tipul TiTa prezintă un comportament similar (fig. 4.1-b-c-d). În toate cazurile studiate se observă un comportament de feedback negativ. În cazul aliajului Ti30Ta, atunci când

creștem potențialul aplicat pe suprafață se observă o creștere a intensității curentului normalizat în apropierea suprafeței și apoi o scadere bruscă ca urmare a blocării difuziei cu ferocenmetanol la vârf. În cazul profilurilor curbelor de apropiere pentru cele 4 aliaje se poate observa o concurență între difuzia de ferocen metanol la vârf (feedback negativ) și reacția chimică de regenerare a substratului; regenerarea având loc cu o viteză mai mică decât cea a vitezei de difuzie. În urma unei analize a liniilor scanate, se pare că nu există nici o schimbare în intensitatea curentului normalizat pentru polarizări egale și sub -0,3V, în schimb, se observă o creștere a reactivității superficiale pentru polarizările mai mari de -0,3V.



Figura 4.1. Curbele de apropiere realizate pentru aliajele de tipul TiMo şi TiTa după ce au fost imersate în soluția 0,1 M NaCl: (a) Ti20Mo, (b) Ti30Ta, (c) Ti40Ta şi (d) Ti50Ta.
Potențialul aplicat la vârf a fost de +0,05 V vs. Ag/AgCl/KCl. Viteza de scanare: 10µms⁻¹.

Din liniile scanate obținute, pe măsură ce crește polarizarea substratului, nu se observă variații semnificative în reactivitatea superficială. Dacă vom analiza liniile scanate nepolarizate, vom vedea ca pe măsură ce crește polarizarea crește și intensitatea curentului la vârful lui UME (figurile 4.2-b; 4.2-d).

În analiza liniilor scanate, există o schimbare de reactivitate superficială a probelor după aplicarea potențialului, astfel constatându-se că există o limită de potențial cuprins între -0,3 și - 0,4 V (în funcție de cazuri), care modifică această reactivitatea.



Figura 4.2. Liniile scanate realizate pentru diverse aliaje de tipul TiMo şi TiTa în soluția de 0.1M NaCl. (a) Ti20Mo, (b) Ti30Ta, (c) Ti40Ta şi (d) Ti50Ta. Distanța dintre vârf şi substrat a fost de 10 μm. Potențialul aplicat la vârf a fost de +0,05 V vs. Ag/AgCl/KCl. Viteza de scanare: 30 μms⁻¹.

4.3. GRAFICELE SECM

În scopul de a detecta schimbări în structura superficială a diferitelor aliaje de titan, diverse imagini SECM au fost realizate pe o suprafață de 100 μ m x 100 μ m. Aceste imagini SECM au fost realizate la diferite valori a polarizării de la OCP la - 0,7 V. Vârful a fost menținut la un potențial de +0,5 V. Odată ce curba de apropiere a fost realizată, a fost întocmită imaginea SECM, revenind întotdeauna cu vârful în punctul de origine pentru a urmări tot timpul aceeași

zonă. În figurile 4.5-4.8 sunt prezentate imaginile obținute. Obiectivul acestui studiu este de a analiza variațiile reactivității superficiale în funcție de aliaje, electrolit și de potențialele aplicate, cu ajutorul vârfului ultramicroelectrodului care este de 10 μm.



Figura 4.5. Imaginile SECM pentru aliajul Ti20Mo în soluția de NaCl 0,1M la diferite valori ale polarizării (de la OCP până la -0,7 V). Distanța dintre vârf și substrat a fost de 10 μm. Potențialul aplicat la vârf a fost de +0,05 V vs. Ag/AgCl/KCl. Viteza de scanare: 30 μms⁻¹. Figurile reprezintă o arie de 100 μm x100 μm pe direcțiile X și Y.

În cazul aliajului Ti20Mo, există o diferență clară de reactivitate între părțile inferioare și cele superioare. În partea de jos a imaginilor se întâlnește o situație de feedback pozitiv și care își mărește suprafața în cazul în care crește valoarea intensității curentului, dar nu și valoarea absolută, care rămâne aproape constantă pe tot parcursul timpului de măsurare. Cu toate acestea, valoarea minimă a intensității curentului înregistrat crește de la o valoare inițială minimă de 0,866 nA până la o valoare finală minimă de 0,926 nA.

CAPITOLUL V. COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A UNOR ALIAJE DE TITAN-TANTAL-MOLIBDEN ÎN SALIVĂ FUSAYAMA; INFLUENȚA COFEINEI.

În acest caz am utilizat materiale pe bază de TiMo, și anume Ti12Mo și Ti12Mo5Ta atât în formă cristalizată cât și în formă recristalizată, în două medii de electrolit: salivă artificială Fusayama și salivă artificială cu o concentrație de cofeină de 1,5 mg/mL.

5.1. MONITORIZAREA POTENȚIALULUI ÎN CIRCUIT DESCHIS

În figura 5.1. este prezentat variația potențialului în circuit deschis (E_{OC}), pentru aliajele Ti12Mo, Ti12Mo5Ta, atât în formă cristalizată cât și recristalizată, și pentru titanul pur commercial (Cp-Ti), în funcție de timpul de expunere în salivă artificială.



Figura 5.1. Variația potențialului în circuit deschis (E_{OC}) în funcție de timp pentru probele de titan în salivă artificială

După cum se observă toate probele au tendința de a forma un film pasiv prin trecerea potențialului Eoc spre valori mai pozitive, în raport cu timpul. O deplasare bruscă a E_{OC} în

direcția pozitivă a fost observată după o perioadă de 10 minute. Această creștere inițială are loc datorită formării și îngroșării filmului de oxid de pe suprafața metalică. În soluția de salivă artificial Fusayama, deplasarea ușoară al lui E_{OC} spre valori mai pozitive sugerează creșterea lentă a filmului de oxid.

Variațiile potențialului în circuit deschis (Eoc), pentru aliajele Ti12Mo, Ti12Mo5Ta, atât cu structură cristalizată cât și cu structură recristalizată, în funcție de timpul de expunere în saliva artificială cu cofeină, sunt prezentate în figura 5.2..

Potențialele în circuit deschis, pentru aliajele Ti12Mo5Ta și Ti12Mo în saliva artificială, cu și fără cofeină sunt mai pozitive decât pentru Cp-Ti, probabil datorită contribuției pozitive ale elementelor de aliere, Ta și Mo, în formarea filmului de oxid. E_{OC} prezintă valori mai mari pentru probele recristalizate ceea ce ar trebui să fie atribuit procesului de recristalizare. Adaosul de cofeină în saliva artificială deplasează ușor direcția lui Eoc spre valori mai pozitive.



Figura 5.2. Variația potențialului în circuit deschis (E_{OC}) funcție de timp pentru probele de titan în salivă artificială cu cofeină.

5.2. ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE PE BAZA CURBELOR DE POLARIZARE POTENȚIODINAMICĂ

Din curbele de polarizare au fost obținute densități ale curentului de coroziune de valori foarte mici (de ordinul a 10^{-7} A/cm²), indicând o rezistență mare pentru toate probele în salivă artificială. O comparație între valorile obținute experimental cu datele publicate, de asemenea,

este dificilă, deoarece coroziunea și densitatea curentului anodic a probelor de titan depind de viteza de scanare a potențialului, pregătirea suprafeței, tratamentele termice, și chiar și de timpul de expunere în mediul electrochimic. Pentru toate probele, aliura curbei în direcția pozitivă arată un curent anodic incepând de la potențial negativ, care corespunde la formarea de oxizi de titan (Pelaez-Abellan și colab., 2007, Pourbaix M., 1966).

Aliajele de	ZCP (V)	i_{corr} (μ A/cm ²)
titan		
	Sal	ivă artificială
Cp-Ti	$-0,455 \pm 0,019$	$0,75 \pm 0,06$
Ti12Mo	$-0,420 \pm 0,016$	$0,65 \pm 0,06$
Ti12Mo (R)	$-0,174 \pm 0,010$	$0,\!45 \pm 0,\!04$
Ti12Mo5Ta	$-0,310 \pm 0,014$	$0,52 \pm 0,05$
Ti12Mo5Ta (R)	$-0,138 \pm 0,010$	$0,39 \pm 0,04$
	Salivă artificială cu cofeină	
Cp-Ti	$-0,420 \pm 0,017$	$0,51 \pm 0,05$
Ti12Mo	$-0,312 \pm 0,015$	$0,\!45 \pm 0,\!04$
Ti12Mo (R)	-0,136 ±0,0 10	0,31 ± 0,03
Ti12Mo5Ta	$-0,130 \pm 0,08$	$0,41 \pm 0,04$
Ti12Mo5Ta (R)	$-0,085 \pm 0,007$	$0,23 \pm 0,03$

Tabel 5.1. Principalii parametrii ai procesului de coroziune măsurați pentru probele de titan în salivă artificială cu și fără cofeină, la 25°C.

5.4. ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE PRIN SPECTROSCOPIE DE IMPEDANȚĂ ELECTROCHIMICĂ (EIS)

Potențialele pentru investigarea comportamentului electrochimic, prin măsurători EIS pentru aliajele: Cp-Ti, Ti12Mo și Ti12Mo5Ta cu structură recristalizată sau nu, au fost alese din curba de polarizare anodică. S-a decis să se efectueze aceste teste la 0 V, 0,5 V și 1V.

În figurile 5.7 (a-c) ne sunt prezentate spectrele EIS, sub formă de grafice Bode, pentru probele de titan recristalizate și nerecristalizate, în salivă artificială cu cofeină, la valorile potențialelor impuse.

Graficele Bode sunt în concordanță cu CE, au o singură constantă de timp (figura 2.4b) în toate cazurile. Valorile factorului χ^2 sunt cuprinse între 5 x 10⁻⁴ și 10⁻⁵ și punctează excelenta concordanță între datele experimentale și valorile calculate.

Toate aceste probe, aliajele Ti12Mo și Ti12Mo5Ta, precum și Cp-Ti, în salivă artificială cu cofeină la o regiune cu frecvențe mari, afișează un comportament capacitiv tipic unui sistem pasiv. Valorile unghiului de fază maxim cuprinde trei decade, de la 0,1 Hz până la 100Hz.





Figura 5.7. Diagramele Bode înregistrate pentru potențialele selectate: (a) 0V, (b) 0,5V și (c) 1V în salivă artificială cu cofeină, la 25° C.

Probele	E, V	10 ⁶ Q, Scn ² s ⁿ	n	10 ⁻⁶ R _p , Ωcn	10^{6} C, Fcm ⁻²
Cp-Ti	0	8,9	0,82	2,1	16,8
	0,5	8,5	0,84	2,5	15,3
	1	8,6	0,84	2,2	15,1
Ti12Mo	0	8,9	0,82	2,1	16,8
	0,5	8,5	0,84	2,6	15,3
	1	8,6	0,84	2,3	15,3
Ti12Mo	0	8,5	0,83	3,1	16,6
(R)	0,5	8,1	0,85	3,5	14,7
	1	8,1	0,85	3,4	14,6
Ti12Mo5Ta	0	8,8	0,82	2,2	16,8
	0,5	8,3	0,84	2,8	15,2
	1	8,3	0,84	2,5	14,9
Ti12Mo5Ta	0	8,1	0,83	4,1	16,6
(R)	0,5	7,5	0,84	5,5	15,2
	1	7,5	0,85	5,1	14,8

Tabelul 5.3. Valorile parametrilor circuitului echivalent ca funcție a aplicării potențialelor probelor de Ti în saliva artificială cu cofeină.

Valorile lui R_p prezentate în tabelul 5.3 sugerează că adăugarea de cofeină în saliva artificială duce la creșterea ușoară a rezistenței la coroziune a tuturor probelor la toate potențiale impuse. Poate fi posibil ca molecula de cofeină adsorbită la suprafața să limiteze dizolvarea metalului. În ceea ce privește analiza EIS, rezistența la coroziune a probelor de Ti imersate în saliva artificială cu cofeină este îmbunătățită prin adaosul de Mo la Cp-Ti. În plus, adăugarea de Ta la aliajul Ti12Mo îmbunătățește această rezistență. Scăderea fazei α conduce la îmbunătățirea

comportamentului la coroziune a aliajelor Ti12Mo și Ti12Mo5Ta. Adăugarea de Ta stabilizează faza β și aceasta prezinta o caracteristică mai nobilă (Wang și Zheng, 2009). Adăugarea de Mo și Ta are o contribuție pozitivă în formarea filmului pasiv de oxid. Aliajele Ti12Mo5Ta și Ti12Mo cu structura recristalizată posedă o rezistență superioară la coroziune decât aliajele cu structura cristalizată, datorită scăderii tensiunilor interne.

CAPITOLUL VI STUDIUL COMPARATIV PRIVIND COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A UNOR ALIAJE PE BAZĂ DE NICr ȘI CrCo CU UNELE ALIAJE PE BAZĂ DE TITAN

6.1.COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A UNOR ALIAJE CLASICE PE BAZĂ DE TITAN ȘI CROM ÎN SOLUȚIE RINGER

Aliajele studiate sunt: Ti6Al4V, Ti6Al7Nb, Ti6Al2Nb1Ta1Mo și cel pe bază de Cr s-a ales Vitallium (Co:63.8, Cr: 28.5, Mo: 6). Drept mediu de coroziune s-a utilizat soluție Ringer cu un pH = 6,8. Fiecare probă a fost polarizată de la -10 mV până la +10 mV în raport cu potențialul în circuit deschis (OCP), cu o viteză de scanare de 0,166 mV/s, în scopul măsurării rezistenței la polarizare (R_p). Curbele de polarizare ciclică au fost înregistrate cu o viteză de scanare de 0,5 mV/s. Măsurătorile au fost efectuate după 1 minut și după 24 de ore de imersie în soluție Ringer.

6.1.1. ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE PE BAZA CURBELOR DE POLARIZARE POTENȚIODINAMICĂ

Rezistența la polarizare s-a determinat cu ajutorul tangentei dusă la curba de polarizare (±10 mV față de OCP) la I=0. Valorile sunt prezentate în Tabelul 6.1.

Drept exemplu de curbe tipice de polarizare ciclică se prezintă în Figura 6.1 ce conține curba de polarizare potențiodinamică pentru aliajul Ti6Al4V. Curbele corespunzătoare pentru celelate două aliaje pe bază de titan sunt foarte asemănătoare.

Așa cum se observă din aceste curbe, aliajul trece din "regiunea Tafel" direct într-o regiune pasivă stabilă, demonstrând o tranziție clasică activă-pasivă. În domeniul de potențial considerat, toate aliajele de titan nu prezintă potențial de străpungere sau potențial de pitting.



Figura 6.1. Curbele de polarizare ciclică pentru aliajul Ti6Al4V în soluție Ringer, 1- după 1 minut de imersare, 2- după 24 ore de imersare.

Curbele de polarizare ciclică pentru aliajul Vitallium sunt prezentate în Figura 6.2.



Figura 6.2. Curbele de polarizare ciclică pentru aliajul Vitallium în soluție Ringer, 1- după 1 minut de imersare, 2- după 24 ore de imersare.

Aliajele	ZCP	$R_p (\Omega \text{ cm}^2)$ $I_{cor}(nA/cm^2)$		E _{bd} (V)		
După imersare timp de 1 minut în soluție Ringer						
Ti6Al7Nb	-342	7,2 x 10 ⁴	213	-		
Ti6Al2Nb1Ta1Mo	-385	4,78 x 10 ⁴	316	-		
Ti6Al4V	-441	8,53 x 10 ⁴	137	-		
Vitallium	-211	3,55 x 10 ⁴	520	0,840		
După imersare timp de 24 de ore în soluție Ringer						
Ti6Al7Nb	-165	1,8 x 10 ⁵	51	-		
Ti6Al2Nb1Ta1Mo	-165	1,38 x 10 ⁵	77	-		
Ti6Al4V	-131	3,35 x 10 ⁵	33	-		
Vitallium	-20	1,8 x 10 ⁵	155	0,910		

Tabelul 6.1. Parametrii de coroziune ai aliajelor imersate în soluție Ringer

După cum se poate observa, când suprafațele metalice sunt menținute 1 minut în soluție Ringer, aliajele de titan prezintă potențiale de coroziune destul de negative (cuprinse între -0,324 și -0,441 V). Pe de altă parte rezistența la polarizare este destul de mare (de 40-80 k Ω cm²) astfel că densitățile curentului de coroziune sunt foarte mici (100-300 nA cm⁻²).

Prin menținerea suprafețelor timp de 24 de ore în soluție Ringer, potențialele de coroziune cresc cu 50-80%, ceea ce denotă o pasivare relativă a tuturor aliajelor. Acestă pasivare este însoțită de o creștere a rezistenței la polarizare (de 2,5-4 ori) și de o considerabilă descreștere a curentului de coroziune, cu 75-90%.

6.1.2. ANALIZA SUPRAFEȚELOR PRIN MICROSCOPIE ELECTRONICĂ

Suprafața aliajului Ti6Al7Nb, după testul cu soluție Ringer, a fost investigată prin microscopie electronică cu baleiaj, Figura 6.3.

Figura 6.4 reprezintă suprafața micrografică a alaijului Vitallium după măsurătorile electrochimice. Analiza microscopică indică o coroziune generalizată.



Figura 6.3. Depunere de săruri pe suprafața aliajului Ti6Al7Nb.



Figura 6.4 Microstructura aliajului Vitallium.

6.2. COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A UNOR ALIAJE PE BAZĂ DE NiCr COMPARATIV CU CEA A TITANULUI PUR COMERCIAL

Au fost investigate titanul pur comercial și patru aliaje pe bază de NiCr folosite în construcția protetică dentară au fost investigate: Heraenium (59,3 Ni-24Cr-10Mo-2Fe-2Mn-1Nb), Wirrolloy (63,5Ni-23Cr-9Fe-3Mo-1Si-0,5Mn), VeraSoft (53,6Ni-19,5Mn-14,5Cr-9,5Cu-1,6Al-1,5Si) și NicromalSoft (64,6Ni-17,8Cr-9,8Cu-3,5Mn-1,8Si-1,5Al-0,5Ti-0,5Fe).

6.2.1. STUDIUL SUPRAFEȚELOR PRIN INTERMEDIUL MICROSCOPIEI OPTICE (OLIMPUS)



Fig. 6.6. Morfologia suprafețelor pentru aliajele: (a)-Heraenium, (b)-Wirolloy (c) – NicromalSoft , (D)-VeraSoft, după măsurătorile electrochimice.

Analiza figurii 6.6 indică apariția punctelor de coroziune pe suprafața aliajelor Wirolloy, VeraSoft și NicromalSoft și dezvoltă un proces de coroziune uniformă în cazul aliajului Heraenium. Apariția punctelor de culoare închisă poate fi atribuită cel mai probabil formării carburilor de crom.

6.2.2. MONITORIZAREA POTENȚIALULUI ÎN CIRCUIT DESCHIS

Potențialul în circuit deschis a tuturor aliajelor este sintetizat în Tabelul 6.2. Cea mai mare valoare pentru Eoc a fost găsită pentru aliajul Heraenium, urmată de aliajul Wirolloy și aliajul NicromalSoft. Titanul pur commercial a prezentat cea mai scăzută valoare a potențialului în circuit deschis.

Tabelul 6.2.	Valorile potențialului în circuit deschis: inițial și după 24 de ore a Cp-Ti și a	a
	aliajelor pe bază de NiCr imersate în soluția de 0,1M NaCl.	

Aliajele	Potențialul în circuit deschis (V)					
	Inițial	După o oră	După 24 de ore			
Ср-Ті	-0,506	-0,394	-0,240			
Heraenium	-0,241	-0,166	-0,069			
Wirolloy	-0,318	-0,235	-0,102			
NicromalSoft	-0,283	-0,258	-0,215			
VeraSoft	-0,250	-0,228	-0,239			

6.2.3. ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE PE BAZA CURBELOR DE POLARIZARE POTENȚIODINAMICĂ

În figurile 6.9 și 6.10 sunt prezentate curbele de polarizare liniară pe domeniul de potențial -0,6 V și +1,2 V SCE pentru Cp-Ti și pentru cele patru aliaje pe baza NiCr după 24 de ore de imersie în soluția 0.1M NaCl. Au fost folosite tehnicile standard pentru a extrage valorile potențialului de curent zero (ZCP) și curentul de coroziune (i_{cor}) din graficele polarizării

potențiodinamice. În tabelul 6.3 sunt prezentate valorile medii din curbele de polarizare pentru b_a , b_c , ZCP și i_{cor} determinate cu programul PowerCorr (PAR, USA).



Figura 6.10. Curbele de polarizare potențiodinamică, în coordinate semilogaritmice, pentru aliajelor pe bază de NiCr testate după 24 de ore de menținere în soluția NaCl 0.1M



Figura 6.11 Curbele de polarizare anodică pentru aliajele NiCr, după 24 de ore în soluția NaCl 0,1M.

Tabelul 6.3. Principalii parametrii ai procesului de coroziune, măsurați și calculați pentru aliajele pe bază de NiCr, menținute 24 de ore în soluție de NaCl 0.1M (25° C).

Aliajul	ZCP (V)	b _a	b _c	i _{cor}	i _{pas}	E _{bd}	PRE
		(V/div)	(V/div)	(nA/	(µA/	(V)	
				cm ²)	cm ²)		
Heraenium	-0,3±0,015	0,155±0,01	0,125±0,005	129±7	3,2±0,2	0,8±0,01	57
Wirolloy	-0,29±0,015	0,175±0,01	0,125±0,005	115±7	1,1±0,1	0,65±0,01	32,9
NicromalSoft	-0,24±0,01	0,155±0,005	0,13±0,005	158±5	2,8±0,2	0,28±0,005	14,5
VeraSoft	-0,34±0,02	0,14±0,01	0,125±0,005	177±5	3,1±0,2	0,19±0,005	17,8

6.2.4 .STUDIUL COMPORTĂRII PRIN SPECTROSCOPIE DE IMPEDANȚĂ ELECTROCHIMICĂ

Într-un studiu complementar, spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) a fost folosită pentru a investiga rezistența la coroziune a aliajelor pe bază NiCr. Datele experimentale de impedanța obținute, la Eoc, pentru aliajele imersate pentru diferite perioade de timp sunt prezentate ca grafice Bode în figurile 6.10-6.13.

În urma analizelor EIS pentru Cp-Ti imersat în soluția de 0,1M NaCl pentru diferite perioade de timp se observă că unghiul maxim de fază a fost găsit în intervalul de valori -70° și -80°. Valorile unghiului de fază maxim s-au înregistrat în intervalul de frecvențe cuprins între 0,1 Hz până la 1000 Hz și scade treptat cu scăderea frecvenței, sub 0,1 Hz. Valori mari ale impedanței (în jur de 10⁶ Hz Ω cm²) au fost obținute pentru frecvențe joase, semnificând o rezistență la coroziune bună în mediu de 0,1M NaCl.

Impedanța (Z) tuturor aliajelor pe bază de Ni Cr crește cu timpul de imersie a electrozilor. Toate spectrele arată că într-o regiune cu frecvență mai mare, lg Zmod tinde să devină constantă. Acesta este un răspuns tipic pentru comportamentul rezistiv și corespunde rezistenței soluție, R_{sol} .



Figura 6.12. Diagrama Bode pentru Cp-Ti menținut în diferite perioade de timp în soluția de 0,1 M NaCl măsurat la Eoc



Fig.6.13 Diagrama Bode pentru aliajul Heraenium menținut perioade diferite de timp în soluția test la E_{OC.}



Fig. 6.14. Diagrama Bode pentru aliajul Wirolloy pentru diferite timpuri de expuneri în soluția test măsurat la Eoc.



Fig. 6.15. Diagrama Bode pentru aliajul NicromalSoft pentru diferite timpuri de expunere în soluția test măsurat la Eoc.



Fig. 6.16. Diagrama Bode pentru aliajul VeraSoft menținut în diferite perioade de timp în soluția de 0,1 M NaCl măsurat la Eoc.

CONCLUZII GENERALE

- În prezenta teză de doctorat s-a studiat problema comportării la coroziune a unor aliaje pe bază de titan atunci când sunt imersate în soluții care simulează medii orale sau interstițiale (saliva artificială Afnor, saliva artificială Fusayama, soluția Ringer, soluția Hank şi soluția de NaCl 0,1M). S-a luat în considerare şi cazurile în care compoziția salivei suferă contaminări cu agenți agresivi ce sunt des întâlniți în cavitatea bucală, cum ar fi: cofeina, ionii de F⁻ proveniți din apa de gură şi pasta de dinți, triclosanul care se întâlneşte frecvent în compoziția apei de gură dar şi în alte produse cosmetice. De asemenea s-a studiat şi influența albuminei asupra comportamentului la coroziune a aliajelor de titan. Aliajul pe bază de Cr (Vitallium) precum şi cele patru aliaje pe bază de Ni (Heraenium, Wirolloy, VeraSoft, NicromalSoft) au fost utilizate pentru a realiza o comparație în ceea ce priveşte comportarea la coroziune.
- Din punct de vedere structural aliajele de tipul TiTa au o structură bifazică (α+β). S-a observat că fracția de volum a fazei β creşte cu creşterea conținutului de Ta din aliaj. Morfologia fazei α pentru Cp-Ti a fost sub formă lamelară, pe când pentru aliajele de TiTa a fost observată o morfologie a fazei α lamelară şi aciculară dar de dimensiuni diferite.
- Caracterizarea in vitro a rezistenței la coroziune a aliajelor pe bază de titan s-a realizat efectuând monitorizarea în timp a evoluției potențialului în circuit deschis, voltametria ciclică și liniară, spectroscopia de impedanță electrochimică și analiza microscopiei optice și electronice.
- Potențialele în circuit deschis ale aliajelor pe bază de titan în salivă artificială Fusayama sunt mai electropozitive decât cele ale lui Cp-Ti, asta datorită efectului benefic de aliere a tantalului cu titaniu. Nu s-a observat nici o modificare semnificativă a potențialelor în circuit deschis pentru aliajele de titan imersate în apa de gură, în schimb prin adăugarea de cofeină în saliva artificială se observă o modificare uşoară a potențialului în circuit deschis spre valori mai pozitive.
- Apa de gură nu are o influență semnificativă asupra potențialului în circuit deschis, acest lucru putându-se datora prezenței filmului de oxid protector şi stabilității acestuia la ionul F⁻ care se găseşte în concentrație de 450 ppm în apa de gură.
- Valorile potențialului în circuit deschis pentru aliajele Ti12Mo şi Ti12Mo5Ta cu structura recristalizată sunt mai mari decât pentru aceleași aliaje cu structura cristalizată, atât în saliva artificială Fusayama, cu şi fără cofeină, ceea ce ar trebui să fie atribuit procesului de recristalizare.
- Polarizarea curbelor potențiodinamice a tuturor probelor în soluție Hank, cu şi fără albumină, în saliva artificială Fusayama, cu şi fără cofeină, şi în soluția de apă de gură au prezentat un comportament pasiv, valorile experimentale ale densității curentului fiind foarte mici. S-a observat că prin adăugarea cofeinei curentul de potențial zero s-a modificat spre valori mai pozitive iar proteina albumină mută potențialul de curent zero în direcția negativă şi inhibă reacțiile de coroziune. Tot un comportament pasiv a fost

observat și pentru probele de titan în saliva artificială Afnor (pH=8), saliva artificială acidulată (pH = 2,5) și în saliva artificială cu fluor (pH = 8, 1000 ppm F).

- S-a observat o scădere a rezistenței la coroziune și un film pasiv mai mic pentru probele de Ti50Ta și Cp-Ti în saliva artificială Afnor acidă cu fluor (pH = 2,5, 1000 ppm F⁻) datorită prezenței ionilor de fluor. În acest mediu fizilogic, aliajul Cp-Ti este mai puțin rezistent la coroziune decât aliajul Ti50Ta. Acest lucru a fost atribuit îmbogățirii suprafeței aliajului cu elementul Ta și cu oxidul Ta₂O₅, acestea fiind solubile numai în acidul fluorhidric concentrat.
- Rezultatele EIS pentru aliajele de titan în salivă artificială Fusayama au fost obținute utilizând modelul R_{sol}(R_{oL}(Q_{oL}(R_{bL}Q_{bL}))) și în saliva artificială cu cofeină, apa de gură și soluție Hank cu și fără albumină a fost utilizat modelul R_{sol}(R_{bL}Q_{bL}). Acest lucru indică structuri diferite a filmelor pasive formate pe suprafața acestor probe, observându-se prezența a două straturi: un strat barieră interior responsabil cu protecția anticorozivă și un strat exterior poros pe suprafața probelor în saliva artificială Fusayama și un film cu un singur strat (barieră) pe suprafața probelor în soluția de apă de gură comercială, salivă artificială cu cofeină și soluția Hank.
- În urma analizei spectrelor Bode obținute pentru aliajele imersate în soluția Hank, cu şi fără albumină, în soluția de apă de gură şi în saliva artificială cu cofeină, se observă prezența structurii unui singur strat, spectrele având o singură constantă de timp la potențiale diferite. Rezistența la polarizare indică faptul că albumina determină o creştere uşoară a rezistenței la coroziune a aliajelor de tipul TiTa şi a Cp-Ti.
- Valorile rezistenței stratului barieră indică faptul că elementele de aliere Mo şi Ta îmbunătățesc comportamentul electrochimic la coroziune a aliajelor Ti12Mo, Ti12Mo5Ta, Ti30Ta, Ti40Ta şi Ti50Ta în saliva artificială Fusayama, cu şi fără cofeină, şi apă de gură, în comparație cu Cp-Ti.
- Rezistența la polarizare indică faptul că cofeina duce la o uşoară creștere a rezistenței la coroziune a aliajelor Cp-Ti, Ti12Mo şi Ti12Mo5Ta. Există posibilitatea ca moleculele de cofeină să fie adsorbite pe suprafață împiedicând dizolvarea metalului. Aliajele Ti12Mo şi Ti12Mo5Ta cu structura recristalizată prezintă o rezistență la coroziune superioară față de aceleaşi aliaje cu structura cristalizată.
- Rezistența la coroziune a aliajelor ce prezintă elemente de aliere, Ta sau/şi Mo, este mai bună decât cea a Cp-Ti sugerând potențialul lor promițător pentru aplicațiile biomedicale.
- Analizele realizate cu echipamentul SECM arată diferența clară de reactivitate superficială a aliajului pe bază de Mo față de aliajele pe bază de Ta, atât în soluție Ringer cât și în mediu de 0,1 M NaCl, în cel din urmă reactivitatea superficială este mai mare.
- Pentru toate probele, în ambele medii şi la polarizări diferite, profilele curbelor de apropiere sunt de tip feedback negativ, acestea prezentând o uşoară schimbare a profilului în zonele foarte apropiate de suprafață unde are loc o concurență între viteza de regenerare a mediatorului redox şi blocarea difuziei sale la vârful microelectrodului. Pentru polarizări mai mici de -0,3V, această tendință este abia perceptibilă, găsindu-se astfel o stare de tranziție la -0,3V la care nu se observă nici un feedback semnificativ. Aliajele pe bază de Ta au un potențial de tranziție în mediu de 0,1 M NaCl care ajută la creşterea contribuției vitezei de regenerare a mediatorului redox.

- Comportamentul aliajelor diferă în funcție de mediul în care acestea sunt imersate. Există
 o reactivitate superficială mai mare în soluția de 0,1 M NaCl pentru polarizări mari, în
 timp ce modificările observate în urma analizei liniilor scanate, în soluția Ringer, par să
 fie datorate înclinării.
- Imaginile SECM realizate în soluția 0.1M NaCl pentru aliajele pe bază de Ti prezintă o diferență mare de reactivitate superficială în intervalul de potențial cuprins între -0,3 V şi -0,4 V. Creşterea reactivității superficiale va corespunde cu o creştere a profilului curbei de apropiere de suprafață care apoi scade brusc într-un comportament de feedback negativ. Pe măură ce creşte proporția de Ta, această schimbare este mult mai vizibilă din cauza preponderenței fazei β.
- Aliajele Ti6Al4V, Ti6Al7Nb, Ti6Al2Nb1Ta1Mo şi Vitallium, studiate în soluția Ringer, prezintă un comportament pasiv. În cazul acestor probe rezistența la coroziune crește odată cu creșterea timpului de imersare datorită pasivării la suprafață. S-au obținut valori ale densităților de curent foarte scăzute, tipice pentru materialele pasive.
- Densități foarte mici ale curentului de coroziune, tipice pentru materialele pasive, au fost obținute pentru toate probele testate, Wirolloy, VeraSoft, NicromalSoft, Heraenium şi Cp-Ti în soluția NaCl 0.1M. Potențialele în circuit deschis pentru aliajele pe bază de NiCr în soluția 0,1M NaCl sunt mult mai pozitive decât pentru Cp-Ti, aceste aliaje prezentând o tendință de pasivare mai mare.
- Pe suprafața aliajului Heraenium apare o coroziune uniformă, în timp ce în cazul aliajelor Wirolloy, VeraSoft și NicromalSoft se dezvoltă o coroziune în pitting.. Apariția punctelor de coroziune poate fi atribuită cel mai probabil formării carburilor de crom.
- Rezistența la polarizare a aliajelor pe bază de NiCr şi a Cp-Ti imersate în soluția de 0,1M NaCl creşte semnificativ în timp ajungându-se cel mai frecvent la valori de ordinal 10⁵Ωcm², ceea ce reprezintă o caracteristică a aliajelor cu rezistență la coroziune. Prezența elementelor Cr şi Mo în conținutul aliajelor joacă un rol semnificativ în ceea ce priveşte rezistența la coroziune: aliajul Heraenium cu conținut ridicat de Cr şi Mo prezintă o gamă mai largă de pasivare şi o mai bună rezistență la coroziune.
- Rezultatele EIS arată că aliajele pe bază de Ni-Cr prezintă pasivitate la potențialul în circuit deschis. Pentru corelarea datelor experimentale cu cele simulate s-a utilizat acelaşi circuit echivalent, atât pentru Cp-ti cât și pentru aliajele de NiCr, fără a ține cont de timpul de imersie în soluția 0,1 NaCl. Circuitul echivalent folosit, R_{sol}(Q₁(R₁(Q₂R₂))), este caracteristic pentru modelele bistrat, formate dintr-un strat pasiv compact pe suprafața metalului și un strat exterior poros. Studiile de spectroscopie de impedanță electrochimică evidențiază faptul că în soluția de 0,1 M NaCl rezistența filmului pasiv R₂ și rezistența transferului de sarcină R₁ cresc în timp. Această comportare este bună în concordanță cu rezultatele găsite prin metoda polarizării potențiodinamice.

VALORIFICAREA REZULTATELOR LUCRĂRI PUBLICATE Articole publicate în reviste cotate ISI

- Mareci D, Chelariu R., <u>Ciurescu G.</u>, Sutiman D., Gordin D.M., Gloriant T., Corrosion behavior of some titanium dental alloys synthesized by cold crucible levitation melting, Journal of optoelectronics and advanced materials, 2010, vol. 12, nr. 7. Revistă cotată ISI: ISSN: 1454-4164.
- Mareci D., Chelariu R., <u>Ciurescu G.</u>, Sutiman D., Gloriant T., Electrochemical aspects of Ti-Ta alloys in HBSS, Materials and Corrosion, 2010, vol. 61, Nr. 9. Revistă cotată ISI: ISSN 1521-4176
- Mareci D., <u>Ciurescu G.</u>, Chelariu R., Cretescu I., Sutiman D., In vitro corrosion studz bz electrochemical and surface analysis techniques of a Ti50Ta alloy for dental applications, Environmental engineering and management, 2010, vol.9, Nr. 1. Revistă cotată ISI: ISSN 1582-9596

Articole publicate în reviste naționale știinifice de specialitate incluse BDI

- Mareci D., Sutiman D., Căilean A., <u>Ciurescu G.</u>, Comportarea la coroziune a unor aliaje pentru implanturi chirurgicale, **Revista de coroziune și protecție anticorozivă**, 2009, vol. IV, Nr. 2, ISSN: 1842-0346
- Mareci D., Căilean A., <u>Ciurescu G.</u>, Sutiman D., Electrochemical determination of the corrosion resistance of NiCr dental casting alloys, The open corrosion journal, 2010, vol.3, Nr. 3, Revistă cotată BDI (Index. în Chemical Abstract): ISSN: 1876-5033.
- Mareci D., Chelariu R., <u>Ciurescu G</u>., Sutiman D., Electrochemical aspects of TiTa alloys in Hank's balanced salt solution with albumin protein, 2009, **Buletinul institutului** politehnic din Iaşi, 2010, Tomul LV(LIX), Fasc. 2.

• LUCRĂRI COMUNICATE

- Mareci D., <u>Ciurescu G</u>., Chelariu R., Crețescu I., Sutiman D., In vitro corrosion studz analzsis techniques of a Ti50Ta alloy for dental applications, 5th International Conference of Environmental Engineering and Management, ICEEM / 05, 15 – 19 septembrie, 2009, Tulcea, Romania.
- Mareci D., <u>Ciurescu G</u>., Chelariu R., Sutiman D. Electrochemical behaviour of Ti allozs in artificial saliva Fusayama, Zilele Universității Alexandru Ioan Cuza, 30-31 octombrie, 2009, Iași
- Mareci D., Chelariu R., <u>Ciurescu G</u>., Sutiman D, Electrochemical aspects of TiTa alloys in Hank's balanced salt solution with albumin protein, Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului ediția a 6a, noiembrie 2009, Iași.

- <u>Ciurescu G</u>., Izquierdo J., Santana J.J., Gonzalez S., Mareci D., Sutiman D., Souto R.M., Use of scanning electrochemical microscopy (SECM) for the local analysis of surface reactivity in biomedical Ti20Mo alloy exposed to different electrolytic environments, International Interdisciplinary meeting on bioanalysis, ediția a 7a, 14-17 octombrie, 2010, Pecs, Ungaria.
- Mareci D., Chelariu R., <u>Ciurescu G.</u>, Bolat G., Sutiman D., The effect of commercial mouthwash on corrosion behavior of TiTa alloys for dental application, Zilele Facultății de Ingineria Chimică și Protecția Mediului, ediția a 7a, noiembrie 2010, Iași.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

Alves de Souza K., Robin A., (2007), Influence of concentration and temperature on the corrosion behavior of titanium, titanium-20 and 40% tantalum alloys and tantalum in sulfuric acid solutions, *Material Chemistry and Physics*, **103**, 351-360

Assis S.L., Wolynec S., Costa I., (2006), Corrosion characterization of titanium alloys by electrochemical techniques, *Electrochimica Acta*, **51**, 1815–1819.

Balamurugan A., Rajeswari S., Balossier G., Rebelo A.H.S., Ferreira J.M.F., (2008), Corrosion aspects of metallic implants – An overview, *Materials and Corrosion*, **59**, 855-869.

Contu F., Elsener B., Bohni H., (2002), Characterization of implant materials in fetal bovine serum and sodium sulphate by electrochemical impedance spectroscopy I. Mechanically polished samples, *Journal of Biomedical Materials Research*, **62**, 412–421.

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**, 397-25.

González-Garcia Y., Santana J.J., González Guzmán J., Izquierdo J., González S., Souto R.M., (2010), Scanning electrochemical microscopy for the investigation of localized degradation processes in coated metals, *Progress in Organic Coating*, **69**, 110-17.

Gordin D.M., Delvat E., Chelariu R., Ungureanu G., Besse M., Laillé D., Gloriant T, (2008), Characterization of Ti-Ta alloys synthesized by cold crucible levitation melting, *Advanced Engineering Materials*, **10**, 714-719.

Guo W.Y., Sun J., Wu J.S., (2009), Effect of deformation on corrosion behavior of Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O alloy, *Materials Characterization*, **60**, 173-177.

Housecroft C.E., Sharpe A.G., (2005), *Inorganic Chemistry*, second edition, Pearson Education Limited.

Jackson D.R., Omanovic S., Roscoe S.G., (2000), Electrochemical studies of the adsorption behavior of serum proteins on titanium, *Langmuir*, **16**, 5549–57.

Kumar S., Narayanan T.S.N.S., (2008), Corrosion behaviour of Ti-15Mo alloy for dental implant applications, *Journal of Dentistry*, **36**, 500-507.

Mansfeld F., (1973), Simultaneous determination of instantaneous corrosion rate and Tafel slopes from polarization resistance measurements, *Journal of Electrochemical Society*, **120**, 515-518.

Mareci D., Chelariu R., <u>Ciurescu G.</u>, Sutiman D., Gloriant T., Electrochemical aspects of Ti-Ta in HBSS, 2010a, Materials and Corrosion, 61, 9.

Mareci D., Ungureanu G., Aelenei D.M., Mîrza Roşca J.C., (2007), Electrochemical characteristics of titanium based biomaterials in artificial saliva, *Material Corrosion*, **58**, 848-56.

Niinomi M., (2008), Mechanical biocompatibilities of titanium alloys for biomedical applications, *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, **I**, 30-42.

Oliveira N.T.C., Gustaldi A.C., (2008), Electrochemical behavior of Ti-Mo alloys applied as biomaterial, *Corrosion Science*, **50**, 938-945.

Omanovic S., Roscoe S.G., (1999), Electrochemical studies of the adsorption behavior of Bovine Serum Albumin on stainless steel, *Langmuir*, **15**, 8315–8321.

Park J. B., Bronzino J. D., (2000), *Biomaterials, Principles and Applications*, Florida: CRC Press, Boca Raton.

Pelaez-Abellan E., Rocha Sousa L., Muller W.D., Gustaldi A.C., (2007), Electrochemical stability of anodic titanium oxide films grown at potentials higher than 3 V in a simulated physiological solution, *Corrosion Science*, **49**, 1645-1655.

Peters T., (1966), *All about albumin: Biochemistry, Genetics and Medical Aplications*, New York: Academic Press.

Popa M.I., Mareci D., (2005), *Electrochimie și coroziune*, Iași: Editura Politehnium.

Pourbaix M., (1966), *Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution*, New York: Pergamon press

Raistrick I.D., MacDonald J.R., Francschetti D.R., (1987), *Impedance spectroscopy emphasizing solid materials and system*, New York: John Wiley&Sons.

Rao S., Okazaki Y., Tateishi T., Ushida T., Ito Y., (1997), Cytocompatibility of new Ti alloy without Al and V by evaluating the relative growth ratios of fibroblasts L929 and osteoblasts MC3T3-E1 cells, *Materials Science and Engineering*, C4, 311-314.

Raman V., Nagarajan S., Rajendran N., (2006), Electrochemical impedance spectroscopic characterisation of passive film formed over β Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloy, *Electtochemistry Communication*, **8**, 1309-1314.

Santana J.J., González-Guzmán J., Fernández-Mérida L., González S., Souto R.M., (2010), Visualization of local degradation processes in coated metals by means of scanning electrochemical microscopy in the redox competition mode, *Electrochimica Acta*, **55**, 4488-4494.

Schiff N., Grosgogeat B., Dalard F., Lissac M., (2002), Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys, *Biomaterials*, **23**, 1995-2002.

Singh R., Dahotre N.B., (2007), Corrosion degradation and prevention bz surface modification of biometallic materials, *Journal of Material Science and Materials in Medicine*, **18**, 725-751.

Souto R.M., Gonzalez-Garcia Y., Gonzalez S., Burstein G. T., (2009 a), Imaging the origins of coating degradation and blistering caused by electrolyts immersion assisted by SECM, *Electroanalysis*, **21**, 2569-2574.

Takemoto S., Hattori M., Yoshinari M., Kawada E., Oda Y., (2005), Corosion behavior and surface characterization of titanium in solution containing fluoride and albumin, *Biomaterials*, **26**, 829-837.

Thor A., Rasmusson L., Wennerberg A., Thomsen P., Hirsch J.M., Nilsson B., Hong J., (2007), The role of whole blood in thrombin generation in contact with various titanium surface, *Biomaterials*, **28**, 966-974.

Toumelin –Chemla F., Rouelle F., Bourdairon G., (1996), Corrosive properties of fluoride containing odontologic gels against titanium, *Journal of Dentistry*, **24**, 109-115.

Vasilescu E., Drob P., Raducanu D., Cinca I., Mareci D., Calderon Moreno J.M., Popa M., Vasilescu C., Mirza Rosca J.C., (2009), Effect of thermo-mechanical processing on the corrosion resistance of Ti6Al4V alloys in biofluids, *Corrosion Science*, **51**, 2885-2896.

Vieira A.C., Ribeiro A.R., Rocha L.A., Celis J.P., (2006), Influence of pH and corrosion inhibitors on the tribocorrosion of titanium in artificial saliva, *Wear*, **261**, 994-1001.

Vișan T., Brânzoi I.V., Demetrescu I., Totir N., Anicăi L., Lingvay I., Sima M., Buda M., Ibriș N., (2002), *Electrochimie și coroziune pentru doctoranzii ELCOR*,, vol 1, București: Printech.

Wang Y.B., Zheng Y.F., (2009), Corrosion behaviour and biocompatibility of low modulus Ti-16Nb shape memory alloy as potential biomaterial, *Materials Letters*, **63**, 1293-1295.

Xu L.J., Chen Y.Y., Liu Zh. G., Kong F.T., (2008), The microstructure and properties of Ti-Mo-Nb alloys for biomedical application, *Journal of Alloys and Compounds*, **453**, 320-324. Ye H., Liu X.Y., Hong H.P., (2009), Cladding of titanium/fluorapatite composites onto Ti6Al4V substrate and in vitro behaviour in the simulated body fluid, *Applied Surface Science*, **255**, 8126-8134.

Zhou Y.L., Niinomi M., (2008), Microstructures and mechanical properties of Ti-50 mass%Ta for biomedical applications, *Journal of Alloys and Compounds*, **466**, 535-542.