





UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI Facultatea de Inginerie Chimică și Protecția Mediului



# TEZĂ DE DOCTORAT (REZUMAT)

# COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A UNOR ALIAJE PE BAZĂ DE COBALT ȘI TITAN ÎN DIVERSE MEDII FIZIOLOGICE SIMULATE

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

> Doctorand: Ing. Manuela Romaş

IAŞI - 2012



Teza de doctorat a fost realizată cu sprijinul financiar al proiectului "Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)".

Proiectul "Burse Doctorale pentru Performanța în Cercetare la Nivel European (EURODOC)", POSDRU/88/1.5/S/59410, ID 59410, este un proiect strategic care are ca obiectiv general "Dezvoltarea capitalului uman pentru cercetare prin programe doctorale pentru îmbunătățirea participării, creșterii atractivității și motivației pentru cercetare. Dezvoltarea la nivel european a tinerilor cercetători care să adopte o abordare interdisciplinară în domeniul cercetării, dezvoltării și inovării.".

Proiect finanțat în perioada 2009 - 2012.

Finanțare proiect: 18.943.804,97 RON

Beneficiar: Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași

Partener: Universitatea "Babeş Bolyai" din Cluj-Napoca

Director proiect: Prof. univ. dr. ing. Mihaela-Luminița LUPU

Responsabil proiect partener: Prof. univ. dr. ing. Alexandru OZUNU

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

Către .....

Vă facem cunoscut că în ziua de **26 Septembrie 2012** la ora **9**<sup>30</sup>, în **Sala de Consiliu** a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, B-dul Mangeron nr. 71A – Iași, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

## "COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A UNOR ALIAJE PE BAZĂ DE COBALT ȘI TITAN ÎN DIVERSE MEDII FIZIOLOGICE SIMULATE"

elaborată de d-na doctorand **MANUELA ROMAŞ** în vederea conferirii titlului ştiințific de doctor.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

<ul> <li>Prof. univ. dr. ing. SILVIA CURTEANU</li> <li>Universitatea Tehnica "Gheorghe .Asachi" din Iaşi</li> </ul>	preşedinte
<ul> <li>Prof.univ.dr.ing. DANIEL SUTIMAN</li> <li>Universitatea Tehnica "Gheorghe .Asachi" din Iaşi</li> </ul>	conducător științific
- Prof.univ.dr.chim. GHEORGHE NEMŢOI Universitatea "A. I. CUZA", IASI	membru
- Prof.univ.dr.chim. MIRCEA NICOLAE PALAMARU Universitatea "A. I. CUZA", IASI	membru
<ul> <li>Prof.univ.dr.ing. NICOLAE HURDUC</li> <li>Universitatea Tehnica "Gheorghe .Asachi" din Iaşi</li> </ul>	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

doctorat.



Secretar universitate, mmy Ing.Cristina Nagîţ

## CUPRINS

Introd	icere	5
Capito	lul I. Stadiul actual al cercetărilor științifice în domeniul aliajelor pe bază de	7
cobalt	și titan	-
1.1.	Biomateriale	7
	1.1.1. Domenii de utilizare	7
	1.1.2. Clasificarea biomaterialelor	8
	1.1.3. Proprietăți importante ale biomaterialelor	9
1.2.	Aliaje pe bază de cobalt	11
	1.2.1. Domenii de utilizare ale aliajelor pe bază de cobalt	11
	1.2.2. Cobaltul	11
	1.2.2.1. Obținere, proprietăți fizico-chimice și mecanice	11
	1.2.3. Aliaje pe bază de cobalt	12
	1.2.3.1. Clasificarea aliajelor	12
	1.2.3.2. Metode de obținere	13
	1.2.3.3. Analiza structurală a aliajelor	14
	1.2.3.4. Proprietăți fizico-mecanice ale aliajelor	16
1.3.	Titanul și aliajele sale	17
	1.3.1. Domenii de utilizare ale aliajelor	17
	1.3.2. Titanul	18
	1.3.2.1. Obținere și caracterizare metalurgică	18
	1.3.2.2. Proprietăți fizico-chimice și mecanice	19
	1.3.3. Aliaje pe bază de titan	20
	1.3.3.1. Clasificarea aliajelor	20
	1.3.3.2. Obținerea aliajelor	21
	1.3.3.3. Analiza structurală a aliajelor	22
	1.3.3.4. Proprietăți fizico-mecanice ale aliajelor	23
1.4.	Comportarea la coroziune a cobaltului, titanului și aliajelor lor	24
	1.4.1. Tipuri de coroziune	24
	1.4.2. Studii asupra comportării electrochimice ale aliajelor pe bază de cobalt și	26
15	titan Măsuri de prevenire a coroziunii	30
1.J.		20
	iul II. Materiale, aparatura și metode de investigare	33
2.1.	Materiale și medii fiziologice	33
2.2.	Aparatura utilizata	30
2.3.	l'ennici de investigare a comportarii electrochimice	3/
2.4.	Objectivele tezei	49
Capito medii t	lul III. Comportarea electrochimică a aliajelor pe bază de cobalt în diverse iziologice	51
3.1. Co Herae	mportarea electrochimică a aliajelor pe bază de cobalt, Heraenium CE și ium P, în salivă artificială Fusayama. Influența cafeinei.	51
	3.1.1. Comportarea electrochimică a aliajului Heraenium CE în salivă artificială. Influenta cafeinei	53
	3.1.1.1.Monitorizarea potențialului în circuit deschis	53

3.1.1.2. Analiza comportării electrochimice cu ajutorul curbelor de	54
3.1.1.3. Analiza comportării electrochimice cu ajutorul spectroscopiei de	57
<ul> <li>3.1.1.4. Influența temperaturii asupra comportamentului electrochimic</li> <li>3.1.1.5. Influența concentrației cafeinei asupra comportamentului electrochimic</li> </ul>	60 63
3.1.2. Comportarea electrochimică a aliajului Heraenium P în salivă artificială. Influența cafeinei	68
3.1.2.1. Monitorizarea potențialului în circuit deschis	68
3.1.2.2. Analiza comportării electrochimice cu ajutorul curbelor de polarizare potențiodinamică	68
3.1.2.3. Analiza comportării electrochimice cu ajutorul spectroscopiei de impedanță electrochimică	70
<ul><li>3.1.2.4. Influența temperaturii asupra comportamentului electrochimic</li><li>3.1.2.5. Influența concentrației cafeinei asupra comportamentului electrochimic</li></ul>	73 74
<ul><li>3.1.3. Modelarea proceselor de coroziune cu ajutorul rețelelor neuronale</li><li>3.1.4. Concluzii</li></ul>	75 79
3.2. Comportarea electrochimică a aliajelor pe bază de cobalt, Heraenium CE și Heraenium P, în salivă artificială Fusavama. Influenta ionilor fluorură.	79
3.2.1. Monitorizarea potențialului în circuit deschis	81
3.2.2.Analiza comportării electrochimice cu ajutorul curbelor de polarizare potențiodinamică	82
3.2.3. Analiza comportării electrochimice cu ajutorul spectroscopiei de impedanță electrochimică	83
3.2.4. Concluzii	86
3.3. Comportarea electrochimică a aliajelor pe bază de cobalt, Heraenium CE și Heraenium P, în salivă artificială Fusayama. Influența ionilor fluorură în prezența	86
cateinei.	07
3.3.2.Analiza comportării electrochimice cu ajutorul curbelor de polarizare potentiodinamică	87 87
3.3.3. Analiza comportării electrochimice cu ajutorul spectroscopiei de impedanță electrochimică	89
3.3.4. Concluzii	92
3.4. Comportarea electrochimică a aliajelor pe bază de cobalt, Heraenium CE și Heraenium P, în salivă artificială Fusayama. Influenta aspirinei.	92
3.4.1.Monitorizarea potențialului în circuit deschis	93
3.4.2. Analiza comportării electrochimice cu ajutorul curbelor de polarizare potențiodinamică	94
3.4.3. Analiza comportării electrochimice cu ajutorul spectroscopiei de impedanță electrochimică	95
3.4.4. Concluzii	98

3.5. Comportarea electrochimică a aliajelor pe bază de cobalt, Vitallium și Vera PDL în salivă artificială Afnor	98
<ul> <li>3.5.1.Monitorizarea potențialului în circuit deschis</li> <li>3.5.2.Analiza comportării electrochimice cu ajutorul curbelor de polarizare potențiodinamică</li> </ul>	99 100
3.5.3. Analiza comportării electrochimice cu ajutorul spectroscopiei de impedanță electrochimică	103
3.5.4.Analiza suprafețelor polarizate cu ajutorul microscopiei optice 3.5.5.Concluzii	106 108
3.6. Comportarea electrochimică a aliajului pe bază de cobalt, Vitallium, în suc de	108
mere nepasteurizat și pasteurizat 3.6.1.Analiza comportării electrochimice cu ajutorul curbelor de polarizare potențiodinamică	110
<ul> <li>3.6.2. Caracterizarea structurală a suprafeței corodate a aliajului</li> <li>3.6.3. Analiza comportării electrochimice cu ajutorul spectroscopiei de impedanță electrochimică</li> </ul>	112 113
3.6.4. Concluzii	116
3.7. Comportarea electrochimică a aliajului pe bază de cobalt, Vitallium, acoperit cu Zr2O3-Y2O3 prin tehnica pulverizare în plasmă	117
3.7.1. Caracterizarea stratului depus pe suprafața aliajului	119
3.7.2. Analiza comportării electrochimice cu ajutorul curbelor de polarizare potențiodinamică	121
3.7.3. Analiza comportării electrochimice cu ajutorul spectroscopiei de impedanță electrochimică	122
3.7.4. Concluzii	124
Capitolul IV. Comportarea electrochimică a aliajelor pe bază de titan în diverse medii fiziologice	125
4.1. Comportarea electrochimică a aliajelor pe bază titan în salivă artificială	125
Fusayama şi apa de gura	107
4.1.1.Monitorizarea potențialului în circuit deschis și analiza comportării electrochimice cu ajutorul curbelor de polarizare potențiodinamică	127
4.1.2. Analiza SEM a suprafețelor aliajelor de titan	130
4.1.3. Analiza comportării electrochimice cu ajutorul spectroscopiei de impedanță electrochimică	131
4.1.4. Concluzii	138
Concluzii generale Valavifiaanaa nagultatalar	139
v alorinicarea rezultatelor Dibliografia	142
Divilograne	144

\* Numerotarea capitolelor, subcapitolelor, figurilor, tabelor și referințelor bibliografice din cadrul acestui rezumat este identică numerotării din teza de doctorat.

#### INTRODUCERE

Metalele și aliajele au jucat un rol important în medicina secolului trecut, datorită excelentelor proprietăți mecanice și posibilităților de prelucrare. Materialele metalice, cum ar fi oțelurile inoxidabile, aliajele Co-Cr, titanul și aliajele sale, reprezintă acum majoritatea biomaterialelor (Vișan și colab., 2002).

Comportarea materialelor, anumite metale și aliaje, în medii agresive depinde de mulți factori cum ar fi compoziția chimică, stabilitatea stratului de oxid, parametrii ai procesului, și de eficacitatea oricărei protecții utilizate (Metikos-Hukovic și Babic, 2009).

Aliajele pe bază de cobalt au oferit o combinație bună între proprietățile mecanice, rezistență la coroziune și biocompatibiliate. În ultimii ani s-au adus în discuție anumite teme cu privire la designul aliajului, rezistența la coroziune/frecare, modificarea suprafeței implantului, răspunsul biologic și performanța în domeniul medicinei (Disegi și colab, 1999). Biocompatibilitatea lor este strâns legată de rezistența ridicată la coroziune datorită formării spontane a unui film pasiv, integritatea acestuia puternic corelată cu stabilitatea chimică și mecanică a implanturilor (Rincic și colab., 2003).

Titanul și aliajele sale au fost intens utilizate în implanturi medicale datorită biocompatibilității excelente, rezistenței la coroziune și densității relativ mici, prezentând deseori slabă rezistență la forfecare, comparativ cu oțelurile inoxidabile și aliajele din cobalt (Shi, 2006).

Studiile în acest domeniu au fost realizate cu scopul de a înțelege cât mai bine comportamentul electrochimic al aliajelor, cât și efectele posibile ale acestora în mediu uman. O preocupare recentă a cercetătorilor o reprezintă găsirea unor metode de optimizare a proprietăților acestor aliaje utilizate în medicină.

Actuala teză de doctorat cuprinde patru capitole în care sunt prezentate noțiuni teoretice și studii despre evaluarea comportamentului electrochimic al aliajelor pe bază de cobalt și titan, în diverse medii corozive.

*Capitolul I* face o incursiune în domeniul cercetării științifice a aliajelor pe bază de cobalt și titan, prezentând, de asemenea, date legate de metode de obținere ale aliajelor, proprietățile fizicochimice și mecanice, criterii de performanță și compozițiile chimice ale acestora.

În *Capitolul II* sunt prezentate materialele, mediile fiziologice și aparatura utilizate în cadrul studiilor electrochimice, precum și descrierea tehnicilor și metodelor experimentale. La finalul capitolului sunt enumerate obiectivele propuse și rezolvate în cadrul doctoratului.

*Capitolul III* cuprinde un studiu amplu asupra comportării electrochimice a aliajelor pe bază de cobalt în diverse medii fiziologice. Acesta este format din şapte subcapitole, fiecare din el descriind comportamentul la coroziune a aliajelor CoCrMo cu ajutorul diferitelor metode electrochimice. De asemenea, a fost analizată influența unor compuşi chimici în mediile electrochimice, precum și a unor factori fizici. La finalul fiecărui subcapitol au fost menționate concluziile rezultate în urma studiilor.

În cadrul *Capitolului IV* au fost supuse analizei efectele alierii molibdenului la titan în saliva artificială Fusayama și apa de gură Astera© asupra procesului de coroziune.

În finalul tezei de doctorat sunt prezentate concluziile generale, valorificarea rezultatelor și referințele bibliografice.

## CAPITOLUL III. COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A ALIAJELOR PE BAZĂ DE COBALT ÎN DIVERSE MEDII FIZIOLOGICE

### 3.1. COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A ALIAJELOR PE BAZĂ DE COBALT, HERAENIUM CE ȘI HERAENIUM P, ÎN SALIVĂ ARTIFICIALĂ FUSAYAMA. INFLUENȚA CAFEINEI.

Au fost supuse testelor electrochimice aliaje CoCrMo, Heraenium CE și Heraenium P, pentru determinarea comportamentului acestora în salivă artificială, dar și în prezența cafeinei.

Aceste metode electrochimice au avut loc în electroliți cu diferite concentrații de cafeină  $(0.7, 1.5, 2 \text{ şi } 3 \text{ mg mL}^{-1})$ , la diferite temperaturi: 24, 37, 50 şi 60 °C pentru Heraenium CE şi 37, 50 şi 60 °C pentru Heraenium P. Toate testele au avut loc în condiții de aerare.

## 3.1.1. COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A ALIAJULUI HERAENIUM CE ÎN SALIVĂ ARTIFICIALĂ. INFLUENȚA CAFEINEI.

## 3.1.1.1. MONITORIZAREA POTENȚIALULUI ÎN CIRCUIT DESCHIS

Aliajul CoCrMo a fost imersat în electroliți cu diferite concentrații de cafeină în condiții non-polarizate. Variația potențialului în circuit deschis, OCP, în funcție de timp este influențat de concentrația cafeinei și a temperaturii, figura 3.2.



Figura 3.2 Valorile potențialului în circuit deschis pentru aliajul Heraenium CE în soluții cu diferite concentrații de cafeină (0, 0.7, 1.5, 2, 3 mg mL<sup>-1</sup>) la diferite temperaturi: 24, 27, 50, 60°C

În cazul tuturor soluțiilor, valorile OCP prezintă un minim la 37 °C, totuși la temperaturi ridicate se poate observa o deplasare către valori anodice. Acest trend este, de asemenea, observat în salivă artificială la 50 °C.

#### 3.1.1.2. ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE CU AJUTORUL CURBELOR POTENȚIODINAMICE

În toate soluțiile cu un conținut de cafeină, în domeniul transpasiv (în jurul valorii 600 mV) al aliajului, la temperaturi ridicate, se observă un umăr format de curba de polarizare. Acest fapt poate fi asociat formării unui metal-complex cu un component al salivei artificiale format la temperaturi mari. Igual Munoz și Mischler (2007) au observat același trend al curbelor potențiodinamice trasate pentru soluții tampon fosfat saline.



Figura 3.3 Curbe potențiodinamice pentru aliajul Heraenium CE în (a) salivă artificială și în prezența cafeinei în salivă artificială: (b) 0.7 mg mL<sup>-1</sup>, (c) 1.5 mg mL<sup>-1</sup>, la 24, 37, 50, 60 °C

Parametrii de coroziune sunt extrași din curbele potențiodinamice. Pentru toți electroliții creșterea temperaturii conduce la creșterea densității curentului de coroziune  $(j_{cor})$  și a densității curentului de pasivare  $(j_p)$ . În ceea ce privește influența concentrația cafeinei asupra comportamentului la coroziune a aliajului CoCrMo, în general,  $j_{cor}$  scade când conținutul cafeinei în electrolit este peste valorea de 2 mg mL<sup>-1</sup>, exceptând cazul temperaturii de 60 °C. Aliajul prezintă în toate cazurile un potențial de străpungere,  $E_{str}$ , relativ ridicat, peste 600 mV, și un domeniu pasiv larg.

## 3.1.1.3. ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE CU AJUTORUL SPECTROSCOPIEI DE IMPEDANȚĂ ELECTROCHIMICĂ

Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) a fost efectuată în condițiile potențialului în circuit deschis. Rezultatele pot fi reprezentate ca diagrame Bode, figura 3.4 (a-e). Maximul unghiului de fază este atins între -70° și -80°, pentru toți electroliții.

Circuitul electric echivalent ales prezintă următoarele elemente:  $R_s$ , rezistența soluției,  $R_{ext}$ , rezistența stratului extern,  $CPE_{ext}$ , elementul de fază constantă a stratului extern,  $R_{in}$ , rezistența stratului intern,  $CPE_{in}$ , elementul de fază constantă a stratului intern.

Cele mai mari valori ale rezistenței sunt întâlnite în cazul soluției cu un conținut 3 mg mL<sup>-1</sup> cafeină în salivă artificială. În toate cazurile rezistența soluției,  $R_s$ , crește în prezența cafeinei. Valorile ale  $n_{ext}$  sunt în jurul valorii 1, ceea ce indică că stratul extern (stratul de cafeină adsorbită) se comportă ca un element capacitativ pur.

Comportamentul inhibitoriu al cafeinei asupra procesului de coroziune al aliajului CoCrMo este sugerat de creșterea  $R_{ct}$  pe tot parcursul testului în prezența cafeinei. Acest trend este mai pronunțat pentru concentrații mai mari de cafeină (2 mg mL<sup>-1</sup>).



Figura 3.4 Diagrame Bode pentru aliajul Heraenium CE în salivă artificială (a) și în prezența cafeinei: (b) 0.7 mg mL<sup>-1</sup>, (c) 1.5 mg mL<sup>-1</sup>, (d) 2 mg mL<sup>-1</sup> și (e) 3 mg mL<sup>-1</sup>, la 24, 37, 50 și 60 °C

#### 3.1.1.4. INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA COMPORTAMENTULUI ELECTROCHIMIC

Temperatura joacă un rol important în procesele electrochimice, accelerând reacțiile catodice și anodice ale aliajului CoCrMo.

Cea mai mică valoare  $E_a$  obținută în prezența cafeinei comparată cu cea obținută în cazul salivei artificiale indică chemosorbția inhibitorului coroziunii (Popova și colab., 2003). Valori mai

mici ale  $E_a$  indică, conform Szauer și Brandt (1981) și de Souza și Spinelli (2009), un mecanism de chemosorbție a inhibitorului pe suprafața metalului.

Valorile diferite ale  $E_a$  obținute cu ajutorul diferitelor tehnici electrochimice se pot datora condițiilor electrochimice specifice impuse fiecărei metode.



Figura 3.6 Reprezentarea grafică Arrhenius (a), efectul temperaturii asupra ratei de coroziune a aliajului Heraenium CE, și (b) efectul temperaturii asupra rezistenței la transferul de sarcină, în salivă artificială cu diferite concentrații ale cafeinei (CFN)

#### 3.1.1.5. INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI CAFEINEI ASUPRA COMPORTAMENTULUI ELECTROCHIMIC

Eficiența inhibitorie a cafeinei (IE) poate fi calculată cu ajutorul următoarei ecuații (de Souza și Spinelli, 2009):

 $IE\% = (1 - R_{ct}^0 / R_{ct}) \times 100 (3.6)$ 

unde  $R_{ct}^0$  este rezistența de transfer de sarcină în salivă artificială ( $\Omega$  cm<sup>2</sup>) și  $R_{ct}$  rezistența de transfer de sarcină în prezența cafeinei ( $\Omega$  cm<sup>2</sup>).

În general, valorile IE sunt foarte mari în toate cazurile. Rata inhibiției este cuprinsă între 34 și 75%, ceea ce indică faptul că acest compus organic, cafeina, se comportă ca un inhibitor al dizolvării pasive a aliajului CoCrMo.

Adaosul cafeinei conduce la valori mari ale rezistenței la transferul de sarcină, demonstrând că adsorbția are loc întotdeauna la suprafața electrodului.

## 3.1.2. COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A ALIAJULUI HERAENIUM P ÎN SALIVĂ ARTIFICIALĂ. INFLUENȚA CAFEINEI.

## 3.1.2.1. MONITORIZAREA POTENȚIALULUI ÎN CIRCUIT DESCHIS

Aliajul CoCrMo, Heraenium P, a fost imersat în salivă artificială cu diferite concentrații de cafeină și supus unui potențial în circuit deschis. Variația potențialului în circuit deschis în funcție de timp este influențată atât de concentrația cafeinei cât și de temperatură conform tabelului 3.6.

Potențialul în circuit deschis, OCP, atinge valori nobile datorită pasivării aliajului. Această creștere este corelată cu grosimea filmului pasiv, cu cât aceasta din urmă este mai mare stabilitatea filmului este mare iar viteza de coroziune tinde spre valori mici.

Creșterea temperaturii influențează procesul de coroziune prin creșterea vitezei de coroziune, în cazul concentrației minime de cafeină, 0.7 mg mL<sup>-1</sup>, potențialul nu depinde de concentrația cafeinei.

## 3.1.2.2. ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE CU AJUTORUL CURBELOR POTENȚIODINAMICE

Soluțiile utilizate în cazul polarizării potențiodinamice cuprind saliva artificială în absența și în prezența cafeinei la temperaturi diferite.

Creșterea temperaturii favorizează procesul de coroziune prin creșterea valorilor curentului de coroziune  $(j_{cor})$  și a curentului de pasivare  $(j_p)$ . Potențialul de coroziune  $(E_{cor})$  este deplasat către valori anodice odată cu valori mari ale temperaturii. Se observă că prezența cafeinei în concentrații mari în salivă artificială conduce la inhibarea procesului de coroziune. Potențialul de străpungere  $(E_{str})$  prezintă valori ridicate în prezența cafeinei, peste 620 mV. În toate cazurile aliajul CoCrMo prezintă o zonă de pasivare largă indicând o stabilitate avansată a aliajului în mediul electrolitului.

Aliajul CoCrMo prezintă un comportament activ-pasiv în toți electroliții la diferite temperaturi.

Temperatură	ОСР	jcor	Ecor	j <sub>p</sub>	Estr			
(°C)	(mV)	$(10^{-6} \text{A cm}^{-2})$	(mV)	$(10^{-6} \text{A cm}^{-2})$	(mV)			
	Salivă artificială + 0.7 mg mL <sup>-1</sup> cafeină							
37	-243	6.8	-700.4	1.9	627			
50	-250	10.3	-700.6	2.7	650			
60	-256	11.6	-685	3.7	666			
	Saliva	ă artificială + mg i	nL⁻¹ cafeină					
37	-246	4.7	-707	2.	620			
50	-305	11.6	-683	3.	651			
60	-244	14.9	-686	3.8	655			
	Salivă	artificială + 2 mg	mL <sup>-1</sup> cafeină					
37	-278	4.6	-701	2.1	637			
50	-264	12.9	-685	2.7	650			
60	-263	14.9	-663	3.4	660			
Salivă artificială + 3 mg mL <sup>-1</sup> cafeină								
37	-248	3.7	-692	1.9	649			
50	-282	7.5	-675	2.3	654			
60	-251	11.8	-664	3.7	659			

Tabelul 3.6 Parametrii electrochimici pentru aliajul Heraenium P în prezența cafeinei la diferite temperaturi

#### 3.1.2.3. ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE CU AJUTORUL SPECTROSCOPIEI DE IMPEDANȚĂ ELECTROCHIMICĂ

Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) a fost realizată în condiții de potențial în circuit deschis. Unghiul de fază maxim obținut este cuprins între -70° și -80°, pentru toate mediile.

Procesul de coroziune este inhibat odată cu adaosul cafeinei în saliva artificială, în timp ce temperaturile ridicate scad rezistența la coroziune a aliajului. Rezistența soluției,  $R_s$ , crește în prezența cafeinei, același trend prezintă și rezistența de transfer de sarcină,  $R_{ct}$ . Temperatura favorizează procesul de coroziune, prin scăderea valorilor rezistenței. Valoarea maximă pentru  $R_{ct}$  este atinsă pentru concentrația de cafeină 3 mg mL<sup>-1</sup>, 841 k $\Omega$  cm<sup>2</sup>. Valorile capacitanțelor interne și externe scad odată cu adaosul cafeinei ceea ce confirmă interacțiunea moleculelor de cafeină cu suprafața aliajului printr-un mecanism de adsorbție (Benali și colab., 2007).



Figura 3.10 Diagrame Bode pentru aliajul Heraenium P în salivă artificială cu diferite concentrații de cafeină: (a) 0.7 mg mL<sup>-1</sup>, (b) 1.5 mg mL<sup>-1</sup>, (c) 2 mg mL<sup>-1</sup> și (d) 3 mg mL<sup>-1</sup>, la temperaturi diferite: 37, 50 și 60 °C

#### 3.1.2.4. INFLUENȚA TEMPERATURII ASUPRA COMPORTAMENTULUI ELECTROCHIMIC

Prin reprezentarea grafică log  $j_{cor}$  versus 1/T, se determină energia de activare din panta dreptei obținute (figura 3.11a). Aceeași determinare se poate realiza prin reprezentarea grafică ln ( $R_{ct}/T$ ) versus 1/T (figura 3.11b).

Valoarea maximă a  $E_a$ , în cazul curbelor de polarizare, a fost obținută pentru concentrația cafeinei de 2 mg mL<sup>-1</sup>, iar în cazul datelor EIS maximul a fost atins pentru 0.7 mg mL<sup>-1</sup> cafeină în salivă artificială.



Figura 3.11 Reprezentarea grafică Arrhenius (a), efectul temperaturii asupra ratei de coroziune a aliajului Heraenium P, și (b) efectul temperaturii asupra rezistenței la transferul de sarcină, în salivă artificială cu diferite concentrații ale cafeinei

## 3.1.2.5. INFLUENȚA CONCENTRAȚIEI CAFEINEI ASUPRA COMPORTAMENTULUI ELECTROCHIMIC

Cafeina, asemeni cazului aliajului Heraenium CE, prezintă și în cazul aliajului Heraenium P o activitate inhibitorie asupra procesului de coroziune. Valorile IE indică inhibiția coroziunii datorită prezenței cafeinei în electrolit, iar concentrații mai mari de cafeină aduc valori mari ale rezistenței de transfer de sarcină,  $R_{ct}$ . Se observă că temperatura ridicată reduce ușor IE. Valoarea maximă (75%) este obținută pentru 3 mg mL<sup>-1</sup> cafeină în salivă artificială la 37 °C.

#### 3.1.3. MODELAREA PROCESELOR DE COROZIUNE CU AJUTORUL REȚELELOR NEURONALE

Rețelele neuronale reprezintă instrumente alternative de modelare a proceselor sau sistemelor unde fenomenologia nu este complet cunoscută. Au fost luate în considerare influența concentrației cafeinei și a temperaturii asupra comportamentului pasiv al aliajelor CoCrMo, Heraenium CE și Heraenium P, în salivă artificială. Prin urmare, temperatura și concentrația cafeinei au fost cele două intrări pentru modelul neuronal și următoarele patru variabile au fost alese ca ieșiri pentru a caracteriza comportamentul aliajelor: OCP, j<sub>cor</sub>, E<sub>str</sub>.

O corelare foarte bună între datele experimentale și predicțiile rețelei neuronale denotă faptul că rețeaua a învățat bine comportamentul sistemului, de asemenea a fost obținut și un model adecvat.



Figura 3.12 Rezultatele experimentale și ale rețelelor neuronale obținute pentru aliajul Heraenium CE în faza de formare pentru: (a)  $j_{cor}$  și (b)  $E_{str}$  ca variabile de ieșire

#### 3.1.4. CONCLUZII

Datele experimentale prezentate pentru aliajele CoCrMo, Heraenium CE și Heraenium P, demonstrează că prezența cafeinei în salivă artificială inhibă procesele de coroziune. Acest comportament inhibitoriu s-a îmbunătățit pentru concentrații mai mari de 2 mg mL<sup>-1</sup> cafeină.

Adaosul cafeinei în mediul electrolitului crește rezistența de transfer de sarcină și scade capacitatea strat dublu, conform măsurătorilor EIS la potențial în circuit deschis. Prin urmare, stabilitatea filmului este îmbunătățită, iar viteza de coroziune se reduce odată cu creșterea concentrației de cafeină.

Temperatura favorizează procesul de coroziune atât în cazul polarizării potențiodinamice, cât și pentru testele EIS.

## 3.2. COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A ALIAJELOR PE BAZĂ DE COBALT, HERAENIUM CE ȘI HERAENIUM P, ÎN SALIVĂ ARTIFICIALĂ FUSAYAMA. INFLUENȚA IONILOR FLUORURĂ.

Au fost supuse testelor electrochimice aliaje CoCrMo, Heraenium CE și Heraenium P, pentru determinarea comportamentului acestora în salivă artificială Fusayama (se respectă aceeași rețetă prezentată în subcapitolul 3.1), dar și în prezența ionilor fluorură, prin adaosul NaF în electrolit.

Testele electrochimice au avut loc în electroliți cu diferite concentrații de ioni fluorură (100, 1000, 2000 și 3000 ppm F<sup>-</sup>), la 37 °C. Toate testele au avut loc în condiții de aerare.

## 3.2.1. MONITORIZAREA POTENȚIALULUI ÎN CIRCUIT DESCHIS

Pentru potențialul în circuit deschis se observă că odată cu adăugarea ionilor fluorură se obțin valori negative mari (tabel 3.11). Pentru concentrația 2000 ppm F<sup>-</sup>, în ambele cazuri, procesul de coroziune este cel mai intens pentru această soluție.

	OCP (mV)			
Soluție	Heraenium CE	Heraenium P		
Salivă artificială + 100 ppm F <sup>-</sup>	-197	-225		
Salivă artificială + 1000 ppm F <sup>-</sup>	-294	-225.4		
Salivă artificială + 2000 ppm F	-325	-254		
Salivă artificială + 3000 ppm F <sup>-</sup>	-271	-247		

Tabel 3.11 Valorile OCP pentru aliajele pe bază de cobalt

Potențialul în circuit deschis, OCP, atinge valori nobile odată cu pasivarea aliajelor. Această creștere este corelată cu formarea filmului pasiv.

## 3.2.2. ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE CU AJUTORUL CURBELOR POTENȚIODINAMICE

Figura 3.14 prezintă curbele potențiodinamice pentru cele doua aliaje pe bază de cobalt, având aproximativ aceeași alură, diferențele fiind mici.

Prezența ionilor fluorură în electroliți favorizează procesul de coroziune prin creșterea valorilor curentului de coroziune ( $j_{cor}$ ) și a curentului de pasivare ( $j_p$ ). Potențialul de coroziune ( $E_{cor}$ ) este deplasat către valori catodice. Se observă că prezența NaF în concentrații mari în salivă artificială conduce la accentuarea procesului de coroziune. Potențialul de străpungere ( $E_{str}$ ) prezintă valori ridicate în prezența cafeinei, peste 600 mV.



Figura 3.14 Curbe potențiodinamice pentru Heraenium CE (a) și Heraenium P (b) în salivă articială și în prezența ionilor fluorură

## **3.2.3.** ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE CU AJUTORUL SPECTROSCOPIEI DE IMPEDANȚĂ ELECTROCHIMICĂ

Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) a fost realizată în condiții de potențial în circuit deschis. Curbele trasate în urma testelor EIS sunt reprezentate cu ajutorul diagramelor Bode, figura 3.15.



Figura 3.15 Diagrame Bode pentru aliajele CoCrMo (a) Heraenium CE și (b) Heraenium P în salivă artificială și în prezența ionilor fluorură

Din valorile obținute conform CEE se poate observa scăderea rezistenței soluției datorită adăugării ionilor fluorură. De asemenea CPE stratului extern, respectiv intern ating valorile cele mai mici pentru concentrația 3000 ppm F<sup>-</sup>.

#### 3.2.4. CONCLUZII

Prezența ionilor fluorură în salivă artificială favorizează procesul de coroziune pentru ambele aliaje CoCrMo.

Atât Heraenium CE cât și Heraenium P au prezentat un comportament activ-pasiv în prezența ionilor fluorură. Creșterea concentrației NaF în salivă artificială a dus la creșterea valorilor curenților de coroziune, aliajele prezentând aproximativ același comportament electrochimic, diferențele fiind mici.

## 3.3. COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A ALIAJELOR PE BAZĂ DE COBALT, HERAENIUM CE ȘI HERAENIUM P, ÎN SALIVĂ ARTIFICIALĂ FUSAYAMA. INFLUENȚA IONILOR FLUORURĂ ÎN PREZENȚA CAFEINEI

Au fost supuse testelor electrochimice aliaje CoCrMo, Heraenium CE și Heraenium P, pentru determinarea comportamentului acestora în prezența cafeinei în soluții ce conțin NaF și salivă artificială Fusayama (se respectă aceeași rețetă prezentată în subcapitolul 3.1). Testele electrochimice au avut loc în salivă artificială cu diferite concentrații de ioni fluorură (100 și 3000 ppm F<sup>-</sup>), în prezența cafeinei (2 mg mL<sup>-1</sup>), la 37 °C. Toate testele au avut loc în condiții de aerare.

## 3.3.1. MONITORIZAREA POTENȚIALULUI ÎN CIRCUIT DESCHIS

Pentru potențialul în circuit deschis se observă că prezența cafeinei nu influențează comportamentul electrochimic al aliajelor (tabel 3.14). În cazul aliajului Heraenium CE potențialul tinde spre o valoare nobilă, pentru concentrația 3000 ppm F<sup>-</sup>, atunci când se adaugă cafeină în soluție.

Taber 5.14 Valorite OCT pentru anajete pe baza de cobait						
Colutio	OCP (mV)					
Soluție	Heraenium CE	Heraenium P				
100 ppm F <sup>-</sup>	-197	-225				
2 mg mL <sup>-1</sup> cafeină +100 ppm F <sup>-</sup>	-228	-256				
3000 ppm F <sup>-</sup>	-271	-247				
$2 \text{ mg mL}^{-1} \text{ cafein} + 3000 \text{ ppm F}^{-1}$	-262	-266				

Tabel 3.14 Valorile OCP pentru aliajele pe bază de cobalt

În toate cazurile potențialul în circuit deschis atinge valori nobile odată cu pasivarea aliajelor. Această creștere este corelată cu formarea filmului pasiv.

## 3.3.2. ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE CU AJUTORUL CURBELOR POTENȚIODINAMICE

Curbele potențiodinamice pentru cele două aliaje pe bază de cobalt prezintă același trend. În cazul ambelor aliaje pentru soluția 100 ppm F<sup>-</sup> în prezența cafeinei curba potențiodinamică prezintă două picuri.

prozenju curemen							
Aliaj	Soluție	j <sub>cor</sub> (10 <sup>-6</sup> A cm <sup>-2</sup> )	E <sub>cor</sub> (mV)	$j_p$ (10 <sup>-6</sup> A cm <sup>-2</sup> )	E <sub>str</sub> (mV)		
	100 ppm F <sup>-</sup>	4.5	-524	2.4	720		
Heraenium CE	$\begin{array}{r} 2 \text{ mg mL}^{-1} \text{ cafein} \\ + 100 \text{ ppm F}^{-1} \end{array}$	1.9	-556	2.4	730		
	3000 ppm F <sup>-</sup>	3.2	-676	2	600		
	2 mg mL <sup>-1</sup> cafeină + 3000 ppm F <sup>-</sup>	3.2	-684	1.7	590		
Heraenium P	100 ppm F <sup>-</sup>	2.5	-559	2.1	733		
	$2 \text{ mg mL}^{-1} \text{ cafein} \breve{a} + 100 \text{ ppm F}^{-1}$	2.2	-610	2.3	723		
	3000 ppm F <sup>-</sup>	1.9	-658	1.6	622		
	2 mg mL <sup>-1</sup> cafeină + 3000 ppm F <sup>-</sup>	2	-660	2.2	616		

Tabel 3.15 Valorile parametrilor electrochimici pentru aliajele pe bază de cobalt în absența și prezența cafeinei

## **3.3.3. ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE CU AJUTORUL** SPECTROSCOPIEI DE IMPEDANȚĂ ELECTROCHIMICĂ

Spectroscopia de impedanță electrochimică (EIS) a fost realizată în condiții de potențial în circuit deschis. Unghiul de fază maxim obținut este cuprins între -70° și -80°, pentru ambele aliaje, în toate mediile.

Valorile parametrilor electrici ajustați conform modelului CEE propus sunt prezentate în tabelul 3.16. Conform valorilor obținute se poate observa creșterea rezistenței soluției datorită adăugării cafeinei în mediul coroziv. De asemenea rezistența de transfer de sarcină,  $R_{ct}$ , pentru ambele aliaje crește în prezența cafeinei. Influența cafeinei nu se regăsește și la concentrația de 3000 ppm F<sup>-</sup>.

Soluție	$\frac{R_s}{(\Omega \text{ cm}^2)}$	$\frac{R_{ext}}{(k\Omega \ cm^2)}$	CPE <sub>ext</sub> (µF cm <sup>-2</sup> )	n <sub>ext</sub>	R <sub>in</sub> (kΩ cm <sup>2</sup> )	CPE <sub>in</sub> (µF cm <sup>-2</sup> )	n <sub>in</sub>	$\frac{R_{ct}}{(k\Omega \ cm^2)}$
			Her	aenium	CE			
100 ppm F <sup>-</sup>	44±0.7	35±0.2	142±0.1	0.99	205±0.2	81±0.5	0.85	240±0.4
100 ppm F <sup>-</sup> +cafeină	91±0.7	126±0.4	832±0.8	0.94	929±0.1	551±0.4	0.82	1055±0.4
3000 ppm F⁻	19±0.9	91±0.1	31±0.9	0.999	1396±0.9	31±0.9	0.889	1488±0.1

Tabel 3.16 Valorile parametrilor electrici conform circuitului echivalent electric ales pentru aliajele CoCrMo

Soluție	R <sub>s</sub> (Ω cm <sup>2</sup> )	$\frac{R_{ext}}{(k\Omega \ cm^2)}$	CPE <sub>ext</sub> (µF cm <sup>-2</sup> )	n <sub>ext</sub>	R <sub>in</sub> (kΩ cm²)	CPE <sub>in</sub> (µF cm <sup>-2</sup> )	n <sub>in</sub>	$\frac{R_{ct}}{(k\Omega \ cm^2)}$
3000 ppm F <sup>-</sup> +cafeină	18±0.5	125±0.7	506±0.8	0.99	888±0.8	428±0.2	0.85	1013±0.8
			He	raenium	P			
100 ppm F⁻	47±0.4	20±0.2	159±0.9	0.99	390±0.1	74±0.1	0.85	410±0.4
100 ppm F⁻ +cafeină	94±0.5	131±0.9	559±0.1	0.97	1256±0.3	386±0.9	0.85	1388±0.2
3000 ppm F⁻	9±0.5	70±0.2	80±0.4	0.99	390±0.9	60±0.1	0.87	461±0.1
3000 ppm F <sup>-</sup> +cafeină	18±0.3	152±0.4	386±0.1	0.95	966±0.3	360±0.1	0.87	1118±0.7

## 3.3.4. CONCLUZII

Testele electrochimice au arătat că adaosul cafeinei în electrolit previne coroziunea determinată de ionii fluorură asupra aliajelor. Datele obținute în urma polarizării potențiodinamice nu redau în mod concret influența cafeinei asupra procesului de coroziunii așa cum rezultatele obținute în cazul EIS prezintă clar îmbunătățirea rezistenței aliajelor odată cu adaosul cafeinei în mediu.

Concentrația ionilor fluorură în soluție joacă un rol important, scăderea valorii curentului de coroziune în prezența cafeinei pentru soluția 100 ppm F<sup>-</sup> este mai mare comparativ cu soluția 3000 ppm F<sup>-</sup>.

## 3.4. COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A ALIAJELOR PE BAZĂ DE COBALT, HERAENIUM CE ȘI HERAENIUM P, ÎN SALIVĂ ARTIFICIALĂ FUSAYAMA. INFLUENȚA ASPIRINEI.

Acest studiu are ca scop investigarea efectului acidului acetilsalicilic asupra comportamentului pasiv al aliajelor Heraenium CE și Heraenium P în salivă artificială (se respectă aceeași rețetă prezentată în subcapitolul 3.1). Concentrațiile aspirinei în mediul salivei sunt 1 și 3 mg mL<sup>-1</sup>. Electroliții au fost menținuți la temperatura de 37 °C.

## 3.4.1. MONITORIZAREA POTENȚIALULUI ÎN CIRCUIT DESCHIS

Curbele OCP sunt prezentate în figura 3.18. Se observă faptul că variația OCP în timp este influențată de prezența aspirinei în mediu, potențialul deplasându-se spre valori nobile datorită formării filmului pasiv pe suprafața aliajului.



Figura 3.18 Variația potențialului în circuit deschis în absența și prezența aspirinei pentru (a) Heraenium CE și (b) Heraenium P

În cazul aliajului Heraenium P procesul de coroziune este mai pronunțat, dar în prezența aspirinei în electrolit potențialul tinde spre valori mai nobile decât în cazul celei de-a doua probe, Heraenium CE.

## 3.4.2. ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE CU AJUTORUL CURBELOR POTENȚIODINAMICE

În figura 3.19 sunt prezentate curbele potențiodinamice pentru aliajele CoCrMo în absența sau prezența aspirinei în mediu. Se observă efectul inhibitoriu al aspirinei asupra procesului de coroziune.



Figura 3.19 Variația potențialului în circuit deschis în absența și prezența aspirinei pentru (a) Heraenium CE și (b) Heraenium P

Parametrii electrochimici extrași din curbele de polarizare sunt prezentați în tabelul 3.18. Se observă efectul aspirinei asupra densității curentului de coroziune, j<sub>cor</sub>, prin scăderea valorii acestuia.

Potențialul de coroziune,  $E_{cor}$ , tinde spre valori pozitive odată cu creșterea concentrației aspirinei în electrolit. În toate cazurile aliajele CoCrMo prezintă un potențial de străpungere ridicat,  $E_{str}$ , și o zonă de pasivare mare.

Aliaj	Soluție	j <sub>cor</sub> (10 <sup>-6</sup> A cm <sup>-2</sup> )	E <sub>cor</sub> (mV)	E <sub>str</sub> (mV)
Heraenium CE	Salivă artificială	6.8	-478	770
	Salivă artificială + 1 mg mL <sup>-1</sup> aspirină	3.2	-435	800
	Salivă artificială + 3 mg mL <sup>-1</sup> aspirină	1.1	-322	825
Heraenium P	Heraenium P Salivă artificială		-488	786
	Salivă artificială + 1 mg mL <sup>-1</sup> aspirină	4.7	-440	810
	Salivă artificială + 3 mg mL <sup>-1</sup> aspirină	1.3	-293	830

## Tabelul 3.18 Parametrii de coroziune ai aliajelor CoCrMo în salivă artificială în absența și în prezenta aspirinei

## 3.4.3. ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE CU AJUTORUL SPECTROSCOPIEI DE IMPEDANȚĂ ELECTROCHIMICĂ

Spectroscopia electrochimică de impedanță s-a desfășurat în condiții de potențial în circuit deschis.



## Figura 3.20 Diagrame Bode ale aliajelor CoCrMo, (a) Heraenium CE și (b) Heraenium P, în salivă artificială în absența și prezența aspirinei

Valori ale impedanței, de ordinul  $10^5 \Omega \text{ cm}^2$ , au fost obținute de la frecvențe medii până la cele joase pentru ambele probe metalice, ceea ce sugerează o rezistență la coroziune ridicată a aliajelor (Mareci și colab., *in press*).

#### 3.4.4. CONCLUZII

Prin metode electrochimice a fost demonstrat efectul inhibitoriu al aspirinei în saliva artificială asupra coroziunii prin reducerea parametrilor de coroziune. Aspirina adsorbită pe suprafața aliajelor joacă un rol important în protejarea filmului pasiv.

Conform acestor studii s-a observat îmbunătățirea rezistenței la coroziune a aliajelor CoCrMo odată cu adaosul aspirinei în mediul coroziv.

## 3.5. COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A ALIAJELOR PE BAZĂ DE COBALT, VITALLIUM ȘI VERA PDI, ÎN SALIVĂ ARTIFICIALĂ AFNOR

S-a realizat un studiu comparativ între două aliaje dentare CoCrMo, Vitallium și Vera PDI, cu scopul de a determina comportamentul electrochimic în saliva artificială AFNOR, la 25 °C.

## 3.5.1. MONITORIZAREA POTENȚIALULUI ÎN CIRCUIT DESCHIS

Potențialul în circuit deschis a fost măsurat față de electrodul de referință saturat de calomel pentru aliajele CoCrMo imersate în salivă artificială timp de 24 ore. Înaintea acestei tehnici probele au fost supuse unei polarizări catodice în salivă artificială prin aplicarea unui potențial de -1.5 V timp de 60 secunde cu scopul de înlăturare a unui posibil film pasiv format spontan pe suprafața metalului.

În figura 3.21 sunt prezentate variațiile potențialului în circuit deschis (OCP) în timp pentru aliajele Vitallium și Vera PDI în salivă artificială.



#### Figura 3.21 Variația potențialului în circuit deschis, OCP, cu timpul pentru aliajele CoCrMo în salivă artificială AFNOR

Se observă tendința ambelor aliaje de a forma film pasiv prin atingerea unor valori ale potențialului mai nobile (pozitive), în funcție de timp. După două ore de imersie OCP atinge brusc valori pozitive pe o perioadă de 2 ore. Se stabilește, apoi, o stare pseudo-staționară, potențialul în circuit deschis rămânând aproximativ constant în timp. Creșterea valorii OCP îi corespunde creșterii în grosime a stratului format pe suprafața aliajului, îmbunătățind astfel rezistența la coroziune a aliajului.

Aliajul Vera PDI atinge valori ale OCP (-155.1 mV) mai puțin nobile decât aliajul Vitallium (-112.9 mV), această diferență poate fi explicată prin prezența unor concentrații mai mari ai componenților majori de aliere ai aliajelor.

#### 3.5.2. ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE CU AJUTORUL CURBELOR DE POLARIZARE POTENȚIODINAMICĂ

Polarizarea potențiodinamică a aliajelor imersate timp de 24 ore în salivă artificială se realizează pentru intervalul de potențial -600 mV SCE și +1200 mV SCE cu o viteză de scanare de 0.5 mV/s. Graficele obținute pentru ambele probe sunt prezentate la scară semilogaritmică în figura 3.22, densitatea curentului, j, în funcție de potențialul aplicat, E.



## Figura 3.22 Curbe potențiodinamice pentru aliajele Vitallium și Vera PDI testate după 24 ore de imersie în salivă artificială

Pantele Tafel,  $b_a$  și  $b_c$ , au fost determinate din curbele de polarizare cu ajutorul software-ului VoltaMaster 4, astfel fiind calculate valorile parametrilor de coroziune: densitatea curentului de coroziune,  $j_{cor}$ , și potențialul de coroziune,  $E_{cor}$  (tabel 3.20).

Tabelul 3.20 Parametrii de coroziune pentru aliajele CoCrMo supuse polarizării potențiodinamice

Aliaj	E <sub>cor</sub> (mV)	b <sub>a</sub> (mV/decadă)	b <sub>c</sub> (mV/decadă)	j <sub>cor</sub> (nA/cm <sup>2</sup> )	j <sub>р</sub> (µА ст <sup>-2</sup> )	E <sub>str</sub> (mV)
Vitallium	-190	150	115	280	0.8	655
Vera PDI	-340	170	95	360	1.1	575

Valorile obținute pentru ambele probe au aceeași ordine de mărime ( $\mu$ A cm<sup>-2</sup>). Datorită valorilor mici ale curentului de pasivare pentru serii lungi a potențialului, metalul posedă o pasivitate mai stabilă și mai bună.

#### 3.5.3. ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE CU AJUTORUL SPECTROSCOPIEI DE IMPEDANȚĂ ELECTROCHIMICĂ

Măsurătorile EIS au fost realizate în salivă artificială aerată sub condițiile potențialului în circuit deschis și unui potențial aplicat (+400 mV).

Din spectrele Bode se poate indica existența unui strat pasiv compact dacă: unghiul de fază este aproape de 90° pentru un domeniu de frecvențe cât mai larg și spectrul arată porțiuni liniare la frecvențe intermediare.



Figura 3.24 Diagramele Bode pentru aliajele Vitallium și Vera PDI testate la potențial în circuit deschis în salivă artificială, la 25 °C

Unghiul de fază observat la OCP se găseste în domeniul cuprins între -70° și -80°. Valorile ridicate ale impedanței (de ordinul  $10^5 \ \Omega \ cm^2$ ) corespund, conform rezultatelor, domeniului frecvențelor medii și joase, ceea ce indică o rezistență ridicată la coroziune ale probelor în salivă artificială.

Pentru interpretarea comportării electrochimice a unui sistem din spectrele EIS este necesar un model fizic apropiat reacțiilor electrochimice ce au loc la suprafața electrozilor.

În figura 3.24 datele experimentale sunt prezentate ca puncte individuale, în timp ce spectrele teoretice rezultate în urma modelării cu ajutorul modelului ales CEE sunt prezentate ca linii.

Odată cu creșterea potențialului, de la OCP la +400 mV,  $R_{ct}$  scade ușor. Conform tabelului 3.21, valorile  $R_{ct}$  pentru ambele probe la +400 mV în salivă artificială sunt mari, de ordinul  $5 \times 10^5 \Omega$ 

cm<sup>2</sup>. Acest fapt indică că aceste aliaje prezintă rezistență ridicată la coroziune chiar și pentru potențiale ridicate.

	Saliva al Uliciala								
	Aliaj	Ε	$\mathbf{R}_{1}$	10 <sup>-6</sup> CPE <sub>1</sub>	n <sub>1</sub>	$\mathbf{R}_2$	10 <sup>-6</sup> CPE <sub>2</sub>	<b>n</b> <sub>2</sub>	jcor
		(mV)	$(k\Omega \text{ cm}^2)$	$(S \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{n})$		$(k\Omega \text{ cm}^2)$	$(S \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{n})$		(nA cm <sup>-2</sup> )
	Vitallium	OCP	8.9	28	0.86	815	13	0.81	340
	Vitallium	+400	7.5	22	0.87	710	11	0.83	-
	Vera PDI	OCP	6.4	35	0.85	720	15	0.80	370
	Vora DDI	<b>⊥</b> 400	57	26	0.97	650	12	0.02	
	vela PDI	⊤400	5.7	20	0.87	030	12	0.82	-

Tabelul 3.21 Valorile parametrilor ai circuitului echivalent pentru cele două aliaje CoCrMo în salivă artificială

## 3.5.4. ANALIZA SUPRAFEȚELOR POLARIZATE CU AJUTORUL MICROSCOPIEI OPTICE

Figura 3.28 (A-D) arată imagini optice a suprafeței acoperită cu un film oxid după polarizare anodică, +400 mV, la 30 minute după ce potențialul a fost aplicat, în salivă artificială pentru aliajele Vitallium și Vera PDI. Pe suprafața ambelor aliaje se observă prezența unui film de oxid omogen, fără fisuri.



Figura 3.28. Observații optice pentru (A) Vitallium și (B), polarizare anodică la +400 mV în salivă artificială, 30 minute după ce potențialul a fost aplicat

## 3.5.5. CONCLUZII

Rezistența bună la coroziune a aliajelor CoCrMo în salivă artificială se datorează filmului pasiv protector format pe suprafața aliajului, fiind factorul cheie în cazul biocompatibilității acestor aliaje.

Ambele aliaje trec direct într-o regiune pasivă stabilă, fără a prezenta tranziția tipică activpasiv.

## **3.6. COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A ALIAJULUI PE BAZĂ DE COBALT, VITALLIUM, ÎN SUC DE MERE NEPASTEURIZAT ȘI PASTEURIZAT**

Prezentul studiu face o analiză comparativă a unui aliaj CoCrMo existent, la ora actuală, pe piața românească, Vitallium (Austenal, S.U.A.), cu privire la comportamentul electrochimic în două sucuri de mere: nepasteurizat și pasteurizat. Temperatura de lucru aleasă este 25 °C.

#### 3.6.1. ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE CU AJUTORUL CURBELOR POTENȚIODINAMICE

Conform figurii 3.29 și datelor din tabelul 3.22, aliajul Vitallium prezintă o rezistență la coroziune superioară în suc pasteurizat decât în suc nepasteurizat. Curentul de coroziune în suc pasteurizat prezintă o valoare aproximativă 5  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>, iar în cazul sucului nepasteurizat, curentul de coroziune are o valoare de trei ori mai mare. Probabil pH-ul electrolitului are o influență majoră asupra procesului de coroziune.



Figura 3.29 Curbe de polarizare potențiodinamică ale aliajului CoCrMo testat în suc de mere nepasteurizat și pasteurizat.

Tabelul 3.22 Parametrii ai coroziunii obținuți pentru aliajul Vitallium în suc de mere nepasteurizat și pasteurizat

Mediul	E <sub>cor</sub>	j <sub>cor</sub> (µA cm <sup>-2</sup> )		E <sub>str</sub>		
electrochimic	(mv)		-500 mV	0 mV	500 mV	(mv)
Suc nepasteurizat	-754	14.5	31.2	13.2	25.5	598
Suc pasteurizat	-761	5.1	19.1	10.1	22.2	595

Potențialul de străpungere pentru ambii electroliți se regăsește în jurul valorii de 0.6 V. Zona de pasivare este mare în ambele cazuri (aproximativ 1.35 V), implicând un start al coroziunii de la 0.6 V.

## 3.6.2. CARACTERIZAREA STRUCTURALĂ A SUPRAFEȚEI CORODATE A ALIAJULUI

Pentru observarea efectelor polarizării ciclice asupra suprafeței aliajului s-a realizat microscopia SEM pentru ambele suprafețe corodate, cu ajutorul microscopului Quanta 200 3D.



Figura 3.31 Imagini SEM ale aliajului Vitallium: (a) testat în suc de mere nepasteurizat cu pH 3.5, (b) testat în suc de mere pasteurizat cu pH 6.5.

Figura 3.31 (a-b) prezintă imagini SEM tipice unor suprafețe după tratamente electrochimice. Se observă o coroziune uniformă dezvoltată pe suprafața aliajului, în ambele cazuri. Nu apare coroziunea în pitting sau microfisuri pe suprafața probei.

## **3.6.3. ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE CU AJUTORUL SPECTROSCOPIEI DE IMPEDANȚĂ ELECTROCHIMICĂ**

Datele EIS au fost obținute pentru aliajul CoCrMo imersat în ambele medii pentru diferite perioade de timp: 1 minut, 1 oră și 3 ore. Spectrele EIS sunt ilustrate în figurile 3.32 și 3.33 ca diagrame Bode.

Impedanța (Zmod) aliajului crește odată cu timpul de imersie al electrodului în ambele medii. Toate spectrele arată că, pentru o regiune ridicată a frecvenței, Log (Zmod) tinde să devină constant. În toate cazurile s-au obținut valori mari ai impedanței (de ordinul  $10^6 \ \Omega \ cm^2$ ) pentru frecvențe medii și cele joase, demonstrând rezistența ridicată la coroziune a aliajului.

De asemenea, prezența unui singur pic în diagrama Bode indică implicarea unei singure constante de timp la potențial în circuit deschis, pentru toate cazurile. Acest comportament, de obicei, indică un film pasiv de oxid ce s-a format pe suprafața aliajului (Kobayashi și colab., 1998). Maximul unghiului de fază crește odată cu timpul.



Figura 3.32 Diagrame Bode ale Vitallium menținut la diferiți timpi în suc de mere nepasteurizat la OCP



Figura 3.33 Diagrame Bode ale Vitallium menținut la diferiți timpi în suc de mere pasteurizat

Rezistența de polarizare,  $R_{ct}$ , a aliajului este mare, în ambii electroliți, și crește cu timpul de imersie.  $R_{ct}$  permite o analiză cantitativă bazată pe mărimi specific ale vitezei de coroziune. Așadar, gradul de protecție conferit de filmul pasiv format pe suprafața aliajului reprezintă o caracteristică a acestei rezistențe. Cu cât valoarea rezistenței la polarizare crește cu atât rezistența la coroziune a aliajului crește. Valorile  $R_{ct}$  obținute pentru suc de mere nepasteurizat sunt mai mici decât cele obținute pentru sucul de mere pasteurizat. Aliajul Vitallium prezintă o rezistența ridicată la coroziune pentru ambele medii.

în suc uc încre nepăsteurizat și păsteurizat								
Electrolit	Timp de imersie	CPE (S cm <sup>-2</sup> s <sup>n</sup> )	n	$\frac{R_{ct}}{(\Omega \ cm^2)}$	C (F cm <sup>-2</sup> )			
	1 minut	9.8 x 10 <sup>-6</sup>	0.81	$9.8 \ge 10^5$	16.7 x 10 <sup>-6</sup>			
Suc de mere	1 oră	8.9 x 10 <sup>-6</sup>	0.86	$3.5 \times 10^6$	15.6 x 10 <sup>-6</sup>			
nepasteurizat	3 ore	8.4 x 10 <sup>-6</sup>	0.86	$4.6 \times 10^6$	15.2 x 10 <sup>-6</sup>			
	1 minut	9.5 x 10 <sup>-6</sup>	0.82	$1.4 \ge 10^6$	16.8 x 10 <sup>-6</sup>			
Suc de mere	1 oră	8.3 x 10 <sup>-6</sup>	0.87	$4.8 \times 10^{6}$	14.4 x 10 <sup>-6</sup>			
pasteurizat	3 ore	7.9 x 10 <sup>-6</sup>	0.88	$5.6 \times 10^6$	13.2 x 10 <sup>-6</sup>			

Tabelul 3.23 Valorile parametrilor ajustați ai circuitului electric ales pentru aliajul CoCrMo în suc de mere nepasteurizat și pasteurizat

#### 3.6.4. CONCLUZII

Rezistența mare la coroziune al aliajului Vitallium în ambele medii electrochimice se datorează filmului pasiv ce conferă suprafeței metalice o protecție mare, acesta din urmă reprezentând factorul cheie pentru biocompatibilitatea aliajelor cu aplicații în medicină.

Spectrele EIS au fost ajustate cu ajutorul unui simplu circuit electric caracterizat de elementele (CPE,  $R_{ct}$ ). Acest model corespunde unui circuit cu un singur strat al filmului pasiv. Rezistențele de polarizare,  $R_{ct}$ , cresc odată cu timpul de imersie datorită pasivării suprafeței aliajului. Valorile  $R_{ct}$  obținute pentru sucul nepasteurizat sunt mai mici decât cele observate în cazul sucului pasteurizat. Probabil,  $R_{ct}$  a fost puternic influențai de pH-ul sucului de mere.

## 3.7. COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A ALIAJULUI PE BAZĂ DE COBALT, VITALLIUM, ACOPERIT CU Zr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> PRIN TEHNICA PULVERIZARE ÎN PLASMĂ

Ca mediu coroziv s-a utilizat soluția Ringer cu pH-ul ajustat la valoarea 3.6 cu acid clorhidric. Temperatura electrolitului este 37±1 °C.



3.7.1. CARACTERIZAREA STRATULUI DEPUS PE SUPRAFAȚA ALIAJULUI

Figura 3.37 Imagini SEM în plan și în secțiune transversal pentru aliajul CoCrMo acoperit cu strat YsZ, (a) imagine în plan: (a1) magnitudine joasă și (a2) magnitudine înaltă, (b) imagine în secțiune transversală În figura 3.37 indică imagini SEM în plan și în secțiune transversală ale stratului YsZ. Microstructura prezintă defecte diferite ale stratului cum ar fi pori sau microfisuri. Totuși, imaginile SEM în secțiune transversală demonstrează că porii prezintă canale ce nu sunt perpendiculare pe suprafață. Stratul YsZ aderă la suprafața aliajului CoCrMo ca și cum fisurile sunt neobservate la interfață (figura 3.37b).

#### 3.7.2. ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE CU AJUTORUL CURBELOR POTENȚIODINAMICE

Pentru ambele probe s-au realizat măsurători ale polarizării potențiodinamice liniare. Testele au fost realizate pentru potențiale cuprinse în domeniul -1000 și +1000 mV (SCE), cu viteza de scanare de 1 mV s<sup>-1</sup>. În figura 3.39 sunt prezentate grafice la scară semi-logaritmică ale densităților curentului de coroziune ce corespund ambelor probe imersate în soluție Ringer la 37 °C.

Potențialul de coroziune atinge valori mai pozitive în cazul probei acoperite (-215 mV) în comparație cu cel obținut pentru aliajul neacoperit (-688 mV). Densitatea curentului de coroziune a fost deplasat spre valori mici, pentru aliajul acoperit. Totuși, pentru aliajul acoperit cu YsZ, densitatea curentului de coroziune este foarte mic în domeniul anodic, și se menține aproape nemodificat (în jurul valorii 3  $\mu$ A cm<sup>-2</sup>) odată cu creșterea potențialului anodic.



Figura 3.39 Curbe potențiodinamice pentru aliajele CoCrMo, după imersie în soluție Ringer

#### **3.7.3. ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE CU AJUTORUL** SPECTROSCOPIEI DE IMPEDANȚĂ ELECTROCHIMICĂ

Măsurătorile EIS au fost realizate pentru aliajul acoperit cu YsZ imersat în soluție Ringer la 37±1 °C, la potențial în circuit deschis, pentru diferite perioade de timp.



Figura 3.40 Diagrame Bode pentru aliajul CoCrMo acoperit cu YsZ imersat în soluție Ringer pentru timpi diferiți de expunere

Spectrele EIS pentru aliajul acoperit cu YsZ sunt reprezentate în figura 3.40 de diagramele Bode.

Scăderea valorii  $R_{ct}$  odată cu timpul de imersie implică creșterea conductivității stratului depus pe suprafața aliajului. Rezultatele EIS pun în evidență faptul că acoperirile nu sunt foarte dense și prezintă defecte. Totuși, variațiile  $R_{ct}$  sunt observate în timpul primei zi de expunere a aliajului acoperit în soluție Ringer. După acest termen variațiile parametrilor EIS nu prezintă variații semnificative, așadar se stabilește un regim staționar.

Conform diagramelor prezentate mai sus sunt în concordanță cu circuitul electric cu o singură constant de timp.

Ringer, la potențial în circuit							
Timp de imersie	10 <sup>-5</sup> CPE <sub>c</sub> (S cm <sup>-2</sup> s <sup>n</sup> )	n <sub>c</sub>	$\frac{10^3 \mathrm{R_{ct}}}{(\Omega \mathrm{cm}^2)}$				
1 oră	7.5	0.83	13.5				
1 zi	11.4	0.81	1.2				
2 zile	11.2	0.81	1.1				
7 zile	11.4	0.81	1.3				

Tabelul 3.26 Parametrii electrochimici obținuți din spectrele EIS utilizând circuitul electric echivalent pentru aliajul CoCrMo acoperit cu YsZ după timpi de imersie diferiți în soluție

#### 3.7.4. CONCLUZII

Comportamentul electrochimic al aliajului Vitallium acoperit cu de oxid de zirconiu stabilizat cu oxid de ytriu a fost evaluat cu ajutorul polarizării liniare și a EIS în soluție Ringer, la 37 °C.

Polarizarea liniară a demonstrat o îmbunătățire a rezistenței la coroziune a aliajului CoCrMo prin aplicarea unui strat de YsZ pe suprafața acestuia. Rezultatele EIS dau date importante despre structura stratului aplicat, și anume densitatea scăzută a stratului și prezența defectelor (pori și microfisuri). Imaginile SEM înaintea și după măsurătorile electrochimice confirmă acest aspect.

## CAPITOLUL IV. COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A ALIAJELOR PE BAZĂ DE TITAN ÎN DIVERSE MEDII FIZIOLOGICE

## 4.1. COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A ALIAJELOR PE BAZĂ TITAN ÎN SALIVĂ ARTIFICIALĂ FUSAYAMA ȘI APĂ DE GURĂ

Scopul prezentului studiu este de a analiza efectele corozive ale apei de gură fluorurate asupra aliajelor TiMo cu aplicații în stomatologie. Pentru studiu comparativ s-a ales titanul pur comercial, Cp-Ti, realizându-se aceleași teste electrochimice. Astfel, au fost supuse studiilor electrochimice următoarele aliaje: Cp-Ti, Ti12Mo, Ti20Mo și Ti40Mo.

Molibdenul este utilizat ca element de aliere pentru titan deoarece prezintă o bună stabilitate termodinamică (de Rosa și colab., 2004; Tomachuk și colab., 2004). Acesta este considerat a fi un element ce intervine în reglarea pH-ului în corpul uman și acționează ca un cofactor pentru un număr limitat de enzime din organismul uman (Rajagopalan, 1988; Kumar și Narayanan, 2008).

Ca electroliți s-au ales salivă artificială Fusayama (pH=5.6) și apă de gură Astera cu ingredienții activi, triclosan și 450 ppm  $F^-$  (pH=6.1).

## 4.1.1. MONITORIZAREA POTENȚIALULUI ÎN CIRCUIT DESCHIS ȘI ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE CU AJUTORUL CURBELOR DE POLARIZARE POTENȚIODINAMICĂ

Primul potențial în circuit deschis  $(E_1)$  pentru aliajele TiMo prezintă valori mai mari comparativ cu Cp-Ti, probabil, datorită contribuției elementului de aliere, Mo, în formarea filmului de oxid.

După imersia timp de 1 oră în apa de gură, al doilea potențial în circuit deschis  $(E_2)$  nu prezintă modificări semnificative. Apa de gură nu are o influență importantă asupra potențialului în circuit deschis, acest fapt se poate datora prezenței filmului de oxid format pe suprafața aliajelor.

După măsurarea celor două potențiale în circuit deschis, probele au fost supuse polarizării catodice. În figura 4.2 sunt reprezentate în scară semi-logaritmică densitățile curentului de coroziune corespunzătoare tuturor probelor după 2 ore în salivă artificială și 1 oră în apă de gură. Acestea au fost înregistrate plecând de la potențialul  $E_2$  până la -1 V. Toate curbele au aceeași alură.

După polarizarea catodică, în cadrul căreia filmul de oxid este redus, al treilea potențial în circuit deschis ( $E_3$ ) va atinge valori aproximative celor obținute în cazul  $E_2$ . Acest comportament indică faptul că toate probele prezintă o stare pasivă spontană în apa de gură și nu poate fi activată de tratamentul catodic (figura 4.3). Probabil ingredientul organic activ, triclosan, are un efect pozitiv asupra mecanismului de formare a filmului pasiv.



Figura 4.1 Variația potențialului în circuit deschis (OCP) în timp pentru probele de titan menținute 2 ore în salivă artificială (E<sub>1</sub>) și după 1 oră de imersie în apă de gură (E<sub>2</sub>)



Figura 4.2 Curbe de polarizare catodică pentru aliajele de titan testate după 2 ore de imersie în salivă artificială și 1 oră în apă de gură, la 25 °C



Figura 4.3 Variația potențialului în circuit deschis în timp pentru aliajele de titan menținute 1 oră în apă de gură (E<sub>3</sub>) după polarizarea catodică



Figura 4.4 Curbe de polarizare potențiodinamică anodică pentru toate aliajele de titan testate în apă de gură, la 25 °C

În figura 4.4 sunt prezentate curbele polarizării potențiodinamice anodice pentru toate aliajele de titan imersate în apa de gură, de la potențialul  $E_3$  până la 1 V.

Pentru toate probele de titan, potențialul tinde spre valori pozitive, prezentând un curent anodic ce apare la un potențial negativ corespunzător formării oxizilor de titan (Pelaez-Abellan și colab., 2007; Pourbaix, 1966; Schmidt și colab., 1998; Leach și Pearson, 1988).

## 4.1.2. ANALIZA SEM A SUPRAFEȚELOR ALIAJELOR DE TITAN

Cu ajutorul microscopiei SEM a fost posibilă analiza unor suprafețe corodate și observarea efectelor coroziunii asupra suprafeței aliajelor, după aplicării polarizării anodice. Examinarea suprafeței cu ajutorul microscopiei SEM indică un atac uniform (nu au fost observate pit-uri) în cazul tuturor aliajelor de titan supuse polarizării anodice (figura 4.5).



## Figura 4.5 Imagini SEM ale aliajelor Ti12Mo (A) și Ti20Mo (B) după aplicarea polarizării anodice în apă de gură

## 4.1.3. ANALIZA COMPORTĂRII ELECTROCHIMICE CU AJUTORUL SPECTROSCOPIEI DE IMPEDANȚĂ ELECTROCHIMICĂ

Valori mari ale impedanței (de ordinul  $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ ) sunt obținute de la frecvențe medii până la cele joase, pentru aliajele TiMo la potențial E<sub>1</sub>, indicând, o rezistență la coroziune ridicată în salivă artificială.

Valorile parametrilor ajustați sunt prezentați în tabelul 4.1.

aliajele de titan imersate în salivă artificială și apă de gură								
Aliaj	Potențial	10 <sup>-6</sup> CPE <sub>oL</sub>	n <sub>oL</sub>	$10^4 R_{oL}$	10 <sup>-6</sup> CPE <sub>bL</sub>	n <sub>bL</sub>	$10^6 R_{bL}$	
		$(\text{S cm}^{-2} \text{ s}^{n})$		$(\Omega \text{ cm}^2)$	$(S \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{n})$		$(\Omega \text{ cm}^2)$	
	$E_1$	14	0.85	3.1	11	0.80	0.5	
Cp-Ti	$E_2$	12	0.85	15.2	11	0.82	0.5	
	E <sub>3</sub>	-	-	-	11	0.80	0.5	
	$E_1$	14	0.85	2.6	9.9	0.86	0.9	
Ti12Mo	E <sub>2</sub>	12	0.86	10.4	9.9	0.85	0.9	
	E <sub>3</sub>	-	-	-	9.9	0.80	0.8	
	$E_1$	14	0.81	4.5	9.8	0.81	1.2	
Ti20Mo	E <sub>2</sub>	12	0.84	20.9	9.9	0.83	1.1	
	E <sub>3</sub>	-	-	-	9.9	0.84	0.9	
	E <sub>1</sub>	13	0.85	6.1	9.7	0.82	1.6	
Ti40Mo	E <sub>2</sub>	11	0.85	22.6	9.9	0.81	1.5	
1 1401010	E <sub>3</sub>	-	-	-	9.9	0.85	1.3	

Tabelul 4.1 Valorile parametrilor electrici obținute în funcție de potențialul ales pentru aliajele de titan imersate în salivă artificială și apă de gură

În cazul potențialului  $E_1$ , pentru toate aliajele TiMo, se observă obținerea unor valori ridicate ale  $R_{bL}$  (de ordinul  $10^6\Omega$  cm<sup>2</sup>) ceea ce confirmă formarea unui strat compact conferind protecție mare împotriva coroziunii.  $R_{bL}$  prezintă valori mai mari decât  $R_{oL}$  arătând că rezistența filmului de oxid, la potențial  $E_1$ , se datorează acestui strat compact.  $R_{oL}$  are valori de ordinul  $10^4 \Omega$  cm<sup>2</sup>, pentru toate aliajele de titan, la potențial  $E_1$ .

La potențial E<sub>2</sub>, după imersia timp de 1 oră a aliajelor TiMo în apă de gură, s-au obținut valori mari ale impedanței (de ordinul  $10^6 \Omega \text{ cm}^2$ ). Toate probele imersate în apă de gură afișează un comportament tipic unui sistem pasiv, pentru un domeniu relativ mare a frecvenței. Valorile maxime obținute pentru unghiul de fază sunt cuprinse pe domeniul de frecvență 0.1 Hz ÷ 100 Hz.

În cazul potențialului  $E_2$  a fost propus modelul  $R_s(R_{oL}(CPE_{oL}(R_{bL}CPE_{bL})))$ , iar spectrele EIS au fost ajustate conform acestui CEE. Valorile  $R_{bL}$  rămân de ordinul 10<sup>6</sup>  $\Omega$  cm<sup>2</sup>, pentru toate aliajele TiMo, indicând o rezistență mare la coroziune după imersia timp de 1 oră în apă de gură.

Pentru aliajele de titan la potențialul  $E_3$ , diagramele Bode sunt în concordanță cu CEE ce prezintă o singură constantă de timp. CEE (figura 4.7b) este caracterizat de termenii asociați în paralel ( $R_{bL}CPE_{bL}$ ) și legați în serie cu rezistența soluției,  $R_s$ . Valoarea mare a  $R_{bL}$  obținută pentru aliajele TiMo la potențialele  $E_1$ ,  $E_2$  și  $E_3$  indică faptul că aceste aliaje prezintă o rezistență superioară la coroziune comparativ cu Cp-Ti atât în salivă artificială, cât și în soluția apă de gură.

Odată cu modificarea potențialului de la 0 mV la 500 mV valoarea  $R_{bL}$  crește. Aceste rezultate par să corespundă unei creșteri a grosimii filmului pasiv format pe suprafața aliajelor. Prin creșterea potențialului de la 500 mV la 1000 mV valoarea  $R_{bL}$  va scade ușor. Această scădere a rezistenței indică că stratul de oxid poate deveni defectuos la potențiale ridicate (Metikos-Hukovic, și colab., 2003; Lavos-Valereto și colab., 2004). În cazul  $R_{bL}$  se obțin valori mari, de ordinul 5 x 10<sup>5</sup>  $\Omega$  cm<sup>2</sup>, pentru toate aliajele de titan imersate în soluția apă de gură, la 1000 mV (tabel 4.3). Pentru materialele cu o rezistență mare la coroziune rezistența rezistență ridicată la coroziune a probelor chiar și pentru potențiale mari. Aliajele TiMo și Cp-Ti au arătat că pot fi pasive în soluția apă de gură Astera<sup>©</sup>.

Aliaj	Potențial impus (mV)	10 <sup>-6</sup> CPE <sub>bL</sub> (S cm <sup>-2</sup> s <sup>n</sup> )	n <sub>bL</sub>	$\frac{10^6 \mathrm{R_{bL}}}{(\Omega \ \mathrm{cm}^2)}$
	0	11	0.83	0.4
Cp-Ti	500	11	0.83	0.5
	1000	12	0.85	0.2
	0	10	0.84	0.5
Ti12Mo	500	10	0.85	0.9
	1000	12	0.85	0.3
	0	9.9	0.85	0.8
Ti20Mo	500	9.9	0.84	1.1
	1000	11	0.86	0.6
	0	9.9	0.85	0.9
$Ti40M_{\odot}$	500	9.9	0.84	1.3
11401010	1000	11	0.86	0.7

Tabelul 4.2 Valorile parametrilor ajustați cu ajutorul modelelor CEE alese în funcție de potențialul ales probelor de titan în soluția apă de gură

## 4.1.4. CONCLUZII

Conform măsurătorilor electrochimice au fost trase următoarele concluzii:

- 1. Potențialele în circuit deschis ale aliajelor TiMo, în ambii electroliți, sunt mai electropozitive decât Cp-Ti datorită efectului determinat de alierea molibdenului.
- 2. Comportamentul pasiv al aliajelor de titan poate fi observat atât în salivă artificială cât și în soluția apă de gură.
- 3. Rezultatele EIS ale probelor în salivă artificială pot fi modelate conform circuitului  $R_s(R_{oL}(CPE_{oL}(R_{bL}CPE_{bL})))$ , iar pentru apa de gură Astera<sup>©</sup> s-a ales modelul  $R_s(R_{bL}CPE_{bL})$ . Aceste rezultate confirmă prezența unui strat dublu format pe suprafața aliajelor imersate în salivă artificială, strat constituit dintr-o barieră internă responsabilă cu protecția anticorozivă și un strat poros extern, iar în cazul probelor imersate în apa de gură Astera<sup>©</sup> s-a format un singur film (strat barieră) pe suprafața metalică.
- 4. Valorile stratului barieră indică faptul că molibdenul utilizat ca element de aliere îmbunătățește comportamentul electrochimic la coroziune al aliajelor TiMo în ambele medii corozive comparativ cu Cp-Ti.

## **CONCLUZII GENERALE**

- În cadrul acestei teze de doctorat au fost prezentate diverse studii electrochimice la care au fost supuse aliaje pe bază de cobalt și titan cu scopul de a investiga stabilitatea electrochimică și rezistența la coroziune ale aliajelor în diverși electroliți ce simulează medii orale și interstițiale (saliva artificială Fusayama, saliva artificială Afnor, soluția Ringer, apa de gură Astera, suc de mere nepasteurizat și pasteurizat).
- Caracterizarea *in vitro* a comportamentului electrochimic al aliajelor a fost posibilă cu ajutorul următoarelor tehnici de investigare: potențial în circuit deschis (OCP), polarizare potențiodinamică liniară sau ciclică și spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS). Caracterizarea suprafețelor ale unor aliaje, după tratamentul electrochimic, s-a realizat cu ajutorul microscopiei optice sau SEM.
- Un obiectiv important l-a reprezentat determinarea influenței a unor factori fizici (temperatura, pH-ul) sau a unor compuși chimici prezenți în diferite concentrații în mediul coroziv (cafeina, ioni fluorură, triclosan) asupra comportamentului la coroziune al unor aliaje. Cu același scop a fost studiată și influența molibdenului ca element de aliere în aliaje de titan sau zirconia stabilizată cu oxid de ytriu ca strat anticoroziv al suprafeței aliajului.
- Studiile electrochimice asupra aliajelor CoCrMo, Heraenium CE şi Heraenium P, demonstrează că prezența cafeinei în salivă artificială Fusayama inhibă procesele de coroziune, pentru concentrații mai mari de 2 mg mL<sup>-1</sup> cafeină în mediul coroziv. Adaosul cafeinei în mediul electrolitului creşte rezistența la transferul de sarcină şi scade capacitanța stratului dublu, conform măsurătorilor EIS la potențial în circuit deschis. Stabilitatea filmului este îmbunătățită, iar viteza de coroziune se reduce odată cu creşterea concentrației de cafeină.
- Temperatura favorizează procesul de coroziune atât în cazul polarizării potențiodinamice, cât și pentru testele EIS, pentru aliajele Heraenium CE și Heraenium P. Conform valorilor eficienței inhibitorie a cafeinei, IE%, și a rezultatelor obținute din graficele Arrhenius, cafeina poate fi considerată un inhibitor bun al coroziunii în mediile corozive.

- Predicții bune au fost obținute cu ajutorul modelelor neuronale în fazele de validare, astfel încât se poate spune că metodologia propusă oferă o reprezentare foarte bună a procesului de coroziune și este capabilă de a oferi informații utile pentru practica experimentală.
- Prezența ionilor fluorură în salivă artificială Fusayama favorizează procesul de coroziune pentru aliajele Heraenium CE cât și Heraenium P. Creșterea concentrației NaF în salivă artificială a dus la creșterea valorilor curenților de coroziune, aliajele prezentând aproximativ același comportament electrochimic, diferențele fiind mici.
- A fost sudiată influența cafeinei în mediul coroziv cu un conținut de ioni fluorură asupra comportamentului electrochimic al aiajelor Heraenium CE şi Heraenium P. Testele electrochimice au arătat că adaosul cafeinei în electrolit previne coroziunea deteminată de ionii fluorură asupra aliajelor. Datele EIS demonstrează îmbunătățirea rezistenței aliajelor odată cu adaosul cafeinei în mediu. Scăderea valorii curentului de coroziune în prezența cafeinei pentru soluția 100 ppm F<sup>-</sup> este mai mare comparativ cu soluția 3000 ppm F<sup>-</sup>.
- Aspirina adsorbită pe suprafața aliajelor, Heraenium CE și Heraenium P, joacă un rol important în protejarea filmului pasiv. Rezistența la coroziune a aliajelor CoCrMo crește odată cu adaosul aspirinei în mediul coroziv. Așadar, aspirina poate fi considerată un inhibitor al procesului de coroziune.
- Rezistența bună la coroziune a aliajelor Vittalium şi Vera PDI în salivă artificială Afnor se datorează filmului pasiv protector format pe suprafața aliajului, fiind factorul cheie în cazul biocompatibilității acestor aliaje. Curentul de coroziune obținut corespunde materialelor pasive, pentru ambele aliaje în salivă artificială. Pe suprafața ambelor probe se observă apariția unei coroziuni generalizate. Rezultatele EIS au arătat ca aliajele CoCrMo prezintă pasivitate pentru potențial în circuit deschis, iar pentru un potențial aplicat (+400 mV) filmul pasiv pe suprafețele ambelor aliaje rămâne protector.
- Rezistența mare la coroziune a aliajului Vitallium în suc de mere nepasteurizat și pasteurizat se datorează filmului pasiv ce conferă suprafeței metalice o protecție mare. S-au obținut densități mici ale curentului de coroziune pentru proba testată în ambele medii. Spectrele EIS au fost ajustate cu ajutorul unui simplu circuit electric caracterizat de elementele (CPE, R<sub>ct</sub>). Rezistențele de polarizare, R<sub>ct</sub>, cresc odată cu timpul de imersie datorită pasivării suprafeței aliajului. Valorile R<sub>ct</sub> obținute pentru sucul nepasteurizat sunt mai mici decât cele observate în cazul sucului pasteurizat, datorită pH-ului sucului de mere.
- A fost supus studiului comportamentul electrochimic al aliajului Vitallium acoperit cu oxid de zirconiu stabilizat cu oxid de ytriu (YsZ). Datele obținute în urma polarizării potențiodinamice și metodei EIS au arătat o îmbunătățire a rezistenței la coroziune a aliajului CoCrMo prin aplicarea unui strat de YsZ pe suprafața acestuia. Imaginile SEM dau date importante despre structura stratului aplicat, și anume densitatea scăzută a stratului și prezența defectelor (pori și microfisuri). Tehnica acoperirii prin pulverizarea YsZ poate reduce existența microdefectelor prezente în straturile de acoperire.
- Potențialele în circuit deschis ale aliajelor TiMo (12, 20 şi 40% Mo), în salivă artificială Fusayama şi apa de gură Astera<sup>©</sup> cu 450 ppm F<sup>-</sup>, sunt mai electropozitive decât Cp-Ti datorită efectului determinat de alierea molibdenului. Rezultatele EIS ale probelor în salivă artificială pot fi modelate conform circuitului R<sub>s</sub>(R<sub>oL</sub>(CPE<sub>oL</sub>(R<sub>bL</sub>CPE<sub>bL</sub>))), iar pentru apa de gură Astera<sup>©</sup> s-a ales modelul R<sub>s</sub>(R<sub>bL</sub>CPE<sub>bL</sub>). Conform primului model ales al circuitului electric filmul pasiv format pe suprafața metalică este constituit dintr-un strat dublu format dintr-o barieră

internă responsabilă cu protecția anticorozivă și un strat poros extern. Cel de-al doilea model al circuitului electric prezintă un singur film (strat barieră) pe suprafața metalică.

• Molibdenul utilizat ca element de aliere îmbunătățește comportamentul electrochimic la coroziune al aliajelor TiMo în ambele medii corozive comparativ cu Cp-Ti.

## VALORIFICAREA REZULTATELOR

## LUCRĂRI PUBLICATE

## Articole publicate în reviste cotate ISI

Mareci D., Chelariu R., Gordin D.M., <u>Romas M.</u>, Sutiman D., Gloriant T., Effect of Mo content on electrochemical behaviour of TiMo alloys for dental applications, **Materials and Corrosion**, **2010**, vol. 61, Nr. 10, 829-837. **Revistă cotată ISI**: ISSN 1521-4176

Mareci D., <u>Romaş M.</u>, Căilean A., Sutiman D., Electrochemical studies of cobalt-chromiummolybdenum alloys in artificial saliva, **Revue Roumaine de Chimie, 2011**, vol.56, nr.7, 697-704. **Revistă cotată ISI**: ISSN 0035-3930

Mareci D., Punguță C., <u>Romaș M.</u>, Bistriceanu I.L., Munteanu C., Sutiman D., The corrosion behavior of CoCrMo alloy in non-pasteurized and pasteurized apple juice, Environmental Engineering and Management Journal, *in press*.

**<u>Romaş M.</u>**, Mareci D., Sutiman D., Strugariu S.I., Munteanu C., Electrochemical and SEM characterization of YsZ coated CoCrMo alloy processed by plasma sprayed technique, **Environmental engineering and management**, *in press*.

**<u>Romaş M.</u>**, Mareci D., Curteanu S., Sutiman D., Influence of caffeine on the passivity of cobaltchromium-molybdenum alloy in artificial saliva, **Revue Roumaine de Chimie**, trimis spre publicare.

**<u>Romas</u>** M., Igual Munoz A., Mareci D., Valero Vidal C., Curteanu S., Sutiman D., Modelling influence of caffeine and temperature on the corrosion resistance of CoCrMo alloy using neural network, **Turkish Journal of Chemistry**, trimis spre publicare.

## Articole publicate în reviste naționale științifice de specialitate incluse BDI

**<u>Romas</u> M.**, Mareci D., Igual Munoz A., Sutiman D., Electrochemical studies on CoCrMo alloys in artificial saliva and aspirin, **Buletinul Institutului Politehnic din Iaşi, 2012**, Tomul LVIII(LXII), Fasc. 1, 187-194.

## Articole publicate în volume proceedings la conferințe internaționale

Mareci D., Chelariu R., Gordin D.M., <u>Romas M.</u>, Sutiman D., Gloriant T., The corrosion behaviour of Ti20Mo alloy in non-pasteurized and pasteurized orange juice, **Proceedings of the 12th World Conference on Titanium**, **2012**, vol.III, 2081-2085.

## LUCRĂRI COMUNICATE

Mareci D., <u>Romas M.</u>, Căilean A., Sutiman D., Electrochemical studies of cobalt-chromiummolybdenum alloys in artificial saliva, **ROMPHYSCHEM ediția a14a**, iunie 2010, București.

Mareci D., <u>Romaş M.</u>, Bistriceanu I.L., Munteanu C., Sutiman D., The corrosion behavior of CoCrMo alloy in non-pasteurized and pasteurized apple juice, **Zilele Facultății de Inginerie** Chimică și Protecția Mediului ediția a 7a, noiembrie 2010, Iași.

<u>Romaş M.</u>, Mareci D., Igual Munoz A., Sutiman D., Electrochemical studies on CoCrMo alloys in artificial saliva and aspirin, **Zilele Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului ediția a 8a**, noiembrie 2011, Iași.

Mareci D., Chelariu R., Gordin D.M., <u>Romas M.</u>, Sutiman D., Gloriant T., The corrosion behaviour of Ti20Mo alloy in non-pasteurized and pasteurized orange juice, **Ti-2011** – **12th World** Conference on Titanium, 19-24 Iunie 2011, Beijing.

## **BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ**

Benali O., Larabi L., Traisnel M., Gengembre L., Harek Y., (2007), Electrochemical, theoretical and XPS studies of 2-mercapto-1-methylimidazole adsoption on carbon steel in 1M HClO<sub>4</sub>, *Applied Surface Science*, **253**, 6130-6139.

de Rosa L., Tomachuk C.R., Springer J., Mitton D.B., Saiello S., Bellucci F., (2004), The wet corrosion molybdenum thin film, Part I: Behaviour at 25°C, *Materials and Corrosion*, **55**, 602-609.

de Souza F.S., Spinelli A., (2009), Caffeic acid as a green corrosion inhibitor for mild steel, *Corrosion Science*, **51**, 642-649.

Galliano F., Galvanetto E., Mischler S., Landolt D., (2001), Tribocorrosion behavior of plasma nitrited Ti-6Al-4V alloy in neutral NaCl solution, *Surface and Coatings Technology*, **145**, 121-131.

Garcia J.A., Diaz C., Mandl S., Lutz J., Martinez R., Rodriguez R.J., (2010), Tribological improvements of plasma immersion implanted CoCr alloys, *Surface & Coatings Technology*, **204**, 2928-2932.

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.

Guo W.Y., Sun J., Wu J.S., (2009), Electrochemical and XPS studies of corrosion behavior of Ti-23Nb-0.7Ta-2Zr-O alloy in Ringer's solution, *Materials Chemistry and Physics*, **113**, 816-820.

Hanawa T., (2004), Metal ion release from metal implants, *Materials Science and Engineering C*, **24**, 745-752.

Hryniewicz T., Rokicki R., Rokosz K., (2008), Co-Cr alloy corrosion behaviour after electropolishing and "magnetoelectropolishing" treatments, *Materials Letters*, **62**, 3073-3076.

Ienciu M., Moldovan P., Panait N., Groza I., Buzatu M., Marinescu D., (1982), *Elaborarea şi Turnarea Aliajelor Neferoase*, Editura Didactică și Pedagogică, București.

Karthega M., Raman V., Rajendran N., (2007), Influence of potential on the electrochemical behaviour of  $\beta$  titanium alloys in Hank's solution, *Acta Biomaterialia*, **3**, 1019-1023.

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

Kumar S., Narayanan T.S.N.S., (2009), Electrochemical characterization of  $\beta$ -Ti alloy in Ringer's solution for implant application, *Journal of Alloys and Compounds*, **479**, 699-703.

Kyomoto M., Iwasaki Y., Moro T., Konno T., Miyaji F., Kawaguchi H., Takatori Y., Nakamura K., Ishihara K., (2007), High lubricious surface of cobat-chromium-molybdenum alloy prepared by grafting poly(2-methacryloyloxyethyl phosphorylcholine), *Biomaterials*, **28**, 3121-3130.

Lavos-Valereto I.C., Wolynec S., Ramires I., Guastaldi A.C., Costa I., (2004), Electrochemical impedance spectroscopy characterization of passive film formed on implant Ti6Al7Nb alloy in Hank's solution, *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, **15**, 55–59.

Leach J.S.L., Pearson B.R., (1988), Crystallization in anodic oxide film, *Corrosion Science*, **28**, 43-56.

Liu H.Y., Wang X.J., Wang L.P., Lei F.Y., Wang X.F., Ai H.J., (2008), Effect of fluoride-ion implantation on the biocompatibility of titanium for dental applications, *Applied Surface Science*, **254**, 6305-6312.

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

Mareci D., Chelariu R., Gordin D.M., Ungureanu G., Gloriant T., (2009), Comparative corrosion study of Ti-Ta alloys for dental applications, *Acta Biomaterialia*, **5**, 3625-3639.

Mareci D., Falcon M.G., Mirza Rosca J.C., (2009), Electrochemical characteristics of Ti6Al7Nb alloy in Ringer's solution, *Environmental Engineering and Management Journal*, **8**, 29-36.

Mareci D., Punguță C., Romaș M., Bistriceanu I.L., Munteanu C., Sutiman D., The corrosion behavior of CoCrMo alloy in non-pasteurized and pasteurized apple juice, *Environmental Engineering and Management Journal, in press.* 

McGrory B.J., Ruterbories J.M., Pawar V.D., Thomas R.K., Salehi A.B., (2012), Comparison of surface characteristics of retrieved cobalt-chromium femoral heads with and without implantation, *The Journal of Arthroplasty*, **27**, 109-115.

Metikos-Hukovic M., Babic R., (2009), Some aspects in designing passive alloys with an enhanced corrosion resistance, *Corrosion Science*, **51**, 70-75.

Metikos-Hukovic M., Kwokal A., Piljac J., (2003), The influence of niobium and vanadium on passivity of titanium-based implants in physiological solution, *Biomaterials*, **24**, 3765–3775.

Metikos-Hukovic M., Pilic Z., Babic R., Omanovic D., (2006), Influence of alloying on the corrosion stability of CoCrMo implant alloy in Hank's solution, *Acta Biomaterialia*, **2**, 693-700.

Monjo M., Lamolle S.F., Lyngstadaas S.P., Ronold H.J., Ellingsen J.E., (2008), In vivo expression of osteogenic markers and bone mineral density at the surface of fluoride-modified titanium implants, *Biomaterials*, **29**, 3771-3780.

Mu D., Shen B., (2010), Oxidation resistance of boronized CoCrMo alloy, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, **28**, 424-428.

Ouerd A., Alemany-Dumont C., Normand B., Szunerits S., (2008), Reactivity of CoCrMo alloy in physiological medium: Electrochemical characterization of the metal/protein interface, *Electrochimica Acta*, **53**, 4461-4469.

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

Pichon L., Okur S., Ozturk O., Riviere J.P., Drouet M., (2010), CoCrMo alloy treated by floating potential plasma assisted nitring and plasma based ion implantation: Influence of the hydrogen content of the ion energy on the nitrogen incorporation, *Surface & Coatings Technology*, **204**, 2913-2918.

Popova A., Sokolova E., Raicheva S., Christov M., (2003), AC and DC study of the temperature effect on mild steel corrosion in acid media in the presence of benzimidazole derivatives, *Corrosion Science*, **45**, 33-58.

Pourbaix M., (1966), *Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions*, New York: Pergamon Press.

Rajagopalan K.V., (1988), Molybdenum: an essential trace element in human nutrition, *Annual Review of Nutrition*, **8**, 401-427.

Reclaru L., Eschler P.Z., Lerf R., Blatter A., (2005), Electrochemical corrosion and metal ion release from Co-Cr-Mo prosthesis with titanium plasma spray coating, *Biomaterials*, **26**, 4747-4756.

Rincic N., Baucic I., Miko S., Papic M., Prohic E., (2003), Corrosion behaviour of the Co-Cr-Mo dental alloy in solutions of different composition and different pH values, *Collegium Antropologicum*, **27**, 99-106.

Schmidt H., Stechemesser G., Witte J., Soltani-Farshi M., (1998), Depth distributions and anodic polarization behaviour of ion implanted Ti6Al4V, *Corrosion Science*, **40**, 1533-1545.

Szauer T., Brandt A., (1981), Adsorption of oleats of various amines on iron in acidic solution, *Electrochimica Acta*, **26**, 1253-1256.

Tomachuk C. R., de Rosa L., Springer J., Mitton D.B., Saiello S., Bellucci F., (2004), The wet corrosion molybdenum thin film, Part II: Behaviour at 85°C, *Materials and Corrosion*, **55**, 665-670.

Vadiraj A., Kamaraj M., (2007), Effect of surface treatments on fretting fatigue damage of biomedical titanium alloys, *Tribology International*, **40**, 82-88.

Valero Vidal C., Igual Munoz A., (2011), Electrochemical aspects in biomedical alloy characterization: Electrochemical impedance spectroscopy, *Biomedical Engineering, Trends in Materials Science*, InTech Press, Rijeka, 283-306.

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 I, București: Printech.

Wang S., (2006), Cobalt- Its recovery, recycling and application, *Journal of the Minerals, Metals and Materials Society*, **58**, 47-50.

Yan Y., Neville A., Dowson D., (2007), Biotribocorrosion of CoCrMo orthopaedic implant materials - Assessing the formation and effect of the biofilm, *Tribology International*, **40**, 1492-1499.

Zein El Abedin S., Welz-Biermann U., Endres F., (2005), A study on the electrodeposition of tantalum on NiTi alloy in an ionic liquid and corrosion behaviour of the coated alloy, *Electrochemistry Communications*, 7, 941-946.