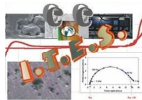




Universitatea „Dunărea de Jos”
Galați - România



Katholieke Universiteit
Leuven - Belgium



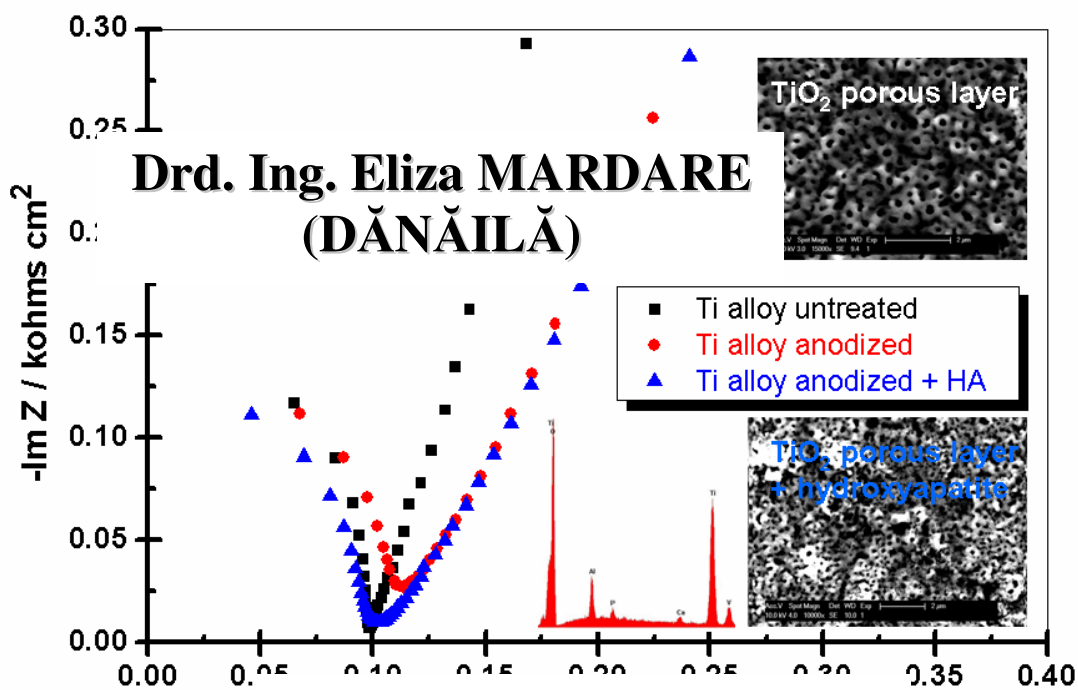
Centrul de Cercetare (Competențe):
Interfețe – Tribocorozie –
Sisteme Electrochimice



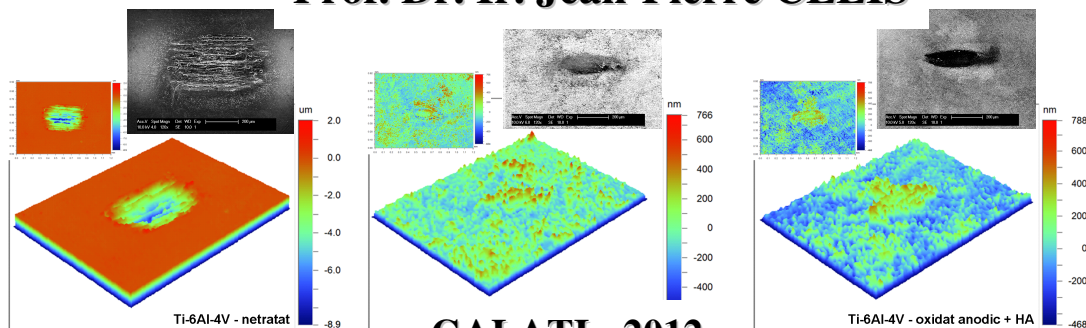
Department of
Metallurgy and
Materials Engineering

Școala Doctorală: Ingineria Materialelor

Modificarea suprafețelor aliajelor de titan (Ti-6Al-4V) pentru a îmbunătăți proprietățile de coroziune și tribocoroziune în medii specifice



Conducători științifici:
Prof. Dr. Chim. Lidia BENEĂ
Prof. Dr. Ir. Jean-Pierre CELIS



GALAȚI - 2012



**A scientist is a mimosa when he himself has
made a mistake,
and a roaring lion when he discovers a mistake
of others.
Albert Einstein**

*Nici o parte a acestei lucrări nu poate fi
reprodusă sau copiată fără permisiunea scrisă a
autorului și a conducătorului de doctorat.*





ROMÂNIA
UNIVERSITATEA „DUNĂREA DE JOS”
DIN GALAȚI



MINISTERUL
EDUCAȚIEI
CERCETĂRII
TINERETULUI
ȘI SPORTULUI

C8718 / 11.09.2012

C ă t r e

Universitatea “ Dunărea de Jos “ din Galați vă face cunoscut că în data de 17.10.2012, ora 11.00, în sala Senatului Universității “Dunărea de Jos” din Galați, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: “MODIFICAREA SUPRAFETELOR ALIAJELOR DE TITAN(Ti-6Al-4V) PENTRU A ÎMBUNĂTĂȚI PROPRIETĂȚILE DE COROZIUNE ȘI TRIBOCOROZIUNE ÎN MEDII SPECIFICE”, elaborată de domnul/doamna MARDARE ELIZA(DĂNĂILĂ), în vederea conferirii titlului științific de doctor în Domeniul de doctorat - Ingineria materialelor.

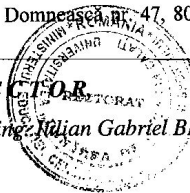
Comisia de doctorat are următoarea componență :

- 1. Președinte:** Prof.univ.dr.ing. Marian BORDEI
Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați
- 2. Conducător de doctorat:** Prof.univ.dr.chim. Lidia BENEĂ
Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați
- 3. Referent oficial:** Prof.univ.dr. Jean-Pierre CELIS
Katholieke Universiteit Leuven, Belgia
- 4. Referent oficial:** Prof.univ.dr. Pierre PONTIAUX
Ecole Centrale Paris, Franța
- 5. Referent oficial:** Prof.univ.dr.chim. Geta CĂRĂC
Universitatea “Dunărea de Jos” din Galați

Cu această ocazie vă transmitem rezumatul tezei de doctorat și vă invităm să participați la susținerea publică. În cazul în care doriți să faceți eventuale aprecieri sau observații asupra conținutului lucrării, vă rugăm să le transmiteți în scris pe adresa Universității, str. Domnească nr. 47, 800008 - Galați, Fax - 0236 / 461353.

RECTOR

Prof.univ.dr.ing. Nițian Gabriel BÎRSAN



(Handwritten signature)

Str. Domnească nr.47, cod poștal 800008, Galați, România, Tel.: +40 336. 130. 109, Fax: +40 236. 461. 353
Web: www.ugal.ro e-mail: rectorat@ugal.ro



MULȚUMIRI

Lucrarea intitulată “*Modificarea suprafețelor aliajelor de titan (Ti-6Al-4V) pentru a îmbunătăți proprietățile de coroziune și tribocoroziune în medii specifice*” este rezultatul unei strânse colaborări între Centrul de Cercetare (Competente): Interfețe – Tribocoroziune – Sisteme Electrochimice (CC-ITES), al Universității „Dunărea de Jos”, Galați, coordonat de Prof. Dr. Lidia Benea și Department of Metallurgy and Materials Engineering (MTM), Katholieke Universiteit Leuven, persoană de contact Prof. Dr. Ir. Jean-Pierre Celis.

Primele gânduri de recunoștință se îndreaptă spre **D-na Prof. dr. Lidia BENEA** conducătorul științific al lucrării, pentru profesionalismul cu care m-a călăuzit pe calea către dobândirea titlului de doctor în Știința și Ingineria Materialelor, pentru competența, exigența și permanenta îndrumare științifică, pentru sprijinul real acordat pe întreaga perioadă de desfășurare a doctoratului și a elaborării tezei de doctorat, fără de care finalizarea acesteia ar fi fost greu de realizat. Îi mulțumesc de asemenea **D-nei Prof. Lidia BENEA** pentru cooptarea mea în colectivul de lucru al proiectelor de cercetare COST 533 - *Training School Biotribology-Basics and trends in medicine and engineering and its societal impacts*, și COST D33 - *Nanoscale Electrochemical and Bioprocesses (Corrosion) at Solid-aqueous Interfaces of Industrial Materials*, în cadrul cărora au fost acordate burse doctorale cu ajutorul cărora au fost realizate stagii externe și cursuri de perfecționare.

În al doilea rând exprim sincere mulțumiri **D-lui Prof. Dr. Ir. Jean-Pierre Celis** care mi-a oferit șansa de a lucra în echipa sa din cadrul Grupului de Cercetare privind Modificarea Suprafețelor Materialelor și Tribologie, al Departamentului de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM), Katholieke Universiteit Leuven. De asemenea îi mulțumesc **D-lui Prof. Dr. Ir. Jean-Pierre Celis** pentru perspectiva pe care mi-a deschis-o asupra domeniului de biotribologie cu aplicații în medicină și inginerie, cu ocazia desfășurării proiectului de cercetare COST 533 - *Training School Biotribology-Basics and trends in medicine and engineering and its societal impacts*, dar și pentru îndrumarea și încurajările permanente acordate pe tot parcursul pregătirii tezei de doctorat și nu în ultimul rând pentru sprijinul acordat în realizarea experimentelor și asigurarea unor materiale și dispozitive necesare în toată această pregătire.

Sincere mulțumiri aduc membrilor comisiei și anume **D-lui Prof. Pierre PONTTHIAUX** și **D-nei Prof. Dr. Geta CÂRĂC** pentru onoarea ce mi-o fac prin analiza competență a tezei de doctorat și pentru întocmirea referatelor de apreciere. Mulțumesc și domnului **Prof. Dr. Marian BORDEI** decan al Facultății de Metalurgie, Știința Materialelor și Mediu care a acceptat să fie președintele comisiei.

Mulțumesc Universității "Dunărea de Jos" Galați care prin Proiectul POSDRU – 6/1.5/S/15- Sistem de Management al Burselor Acordate Doctoranzilor- 6853 SIMBAD pentru ajutorul financiar prin acordarea unei burse doctorale și posibilitatea unui stagiu extern, fără de care finalizarea acestei lucrări ar fi fost greu de realizat.

Mulțumesc tuturor colegilor, atât din România cât și din Belgia în mijlocul cărora am activat, pentru sprijinul și prietenia de care au dat dovadă pe parcursul celor trei ani de doctorat.

Nu în ultimul rând, recunoștința mea se îndreaptă spre familia mea care a dat dovadă de înțelegere, suport și dragoste în toată această perioadă. Mulțumesc!

Dedic această teză, din toată inima, fiicei mele Ioana.



CUPRINS

Nr.	Titlu capitol/subcapitol	pag
	Motto	ii
	Mulțumiri	iii
	Cuprins	v
	Introducere	1
CERCETĂRI TEORETICE		6
Cap. I	ANALIZA SINTETICĂ A REALIZĂRILOR PE PLAN NAȚIONAL ȘI INTERNAȚIONAL ÎN DOMENIUL TEZEI	7
1.1.	Biomaterialele	7
1.1.1.	Clasificarea biomaterialelor	8
1.1.2.	Domenii de utilizare a biomaterialelor	18
1.1.3.	Factorii care se impun în utilizarea biomaterialelor	21
1.2.	Comportarea electrochimică a aliajului Ti-6Al-4V în sisteme corozive ..	23
1.3.	Caracterizarea specifică a aliajului Ti-6Al-4V în sisteme tribocorozive .	26
1.4.	Modificarea suprafeței aliajului Ti-6Al-4V prin metode electrochimice .	29
1.4.1.	Oxidarea anodică	30
1.4.2.	Electrodepunerea hidroxiapatitei	34
1.5.	Concluzii parțiale	36
1.6.	Direcții de cercetare rezultate din analiza bibliografică. Obiective	37
1.7.	Program de cercetare experimentală	39
CERCETĂRI EXPERIMENTALE		42
Cap. II	MATERIALE, METODE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE	43
2.1.	Materiale	43
2.1.1.	Aliajul Ti-6Al-4V	43
2.1.2.	Dioxidul de titan (TiO ₂)	48
2.1.3.	Hidroxiapatita	51
2.2.	Modificarea suprafeței aliajului Ti-6Al-4V prin metode electrochimice .	54
2.2.1.	Oxidarea anodică a aliajului Ti-6Al-4V	54
2.2.2.	Electrodepunerea hidroxiapatitei	58
2.3.	Caracterizare	62
2.3.1.	Comportarea la coroziune a aliajului Ti-6Al-4V, cu suprafețe netratate și modificate electrochimic	62
2.3.2.	Comportarea la tribocoroziune a aliajului Ti-6Al-4V, cu suprafețe netratate și modificate electrochimic	68
2.3.3.	Caracterizarea morfologică și structurală	72
2.4.	Concluzii parțiale	74
Cap. III	INFLUENȚA PARAMETRIILOR ELECTROCHIMICI UTILIZAȚI LA MODIFICAREA SUPRAFETEI ALIAJULUI Ti-6Al-4V ASUPRA STRATURILOR OBȚINUTE	75
3.1.	Grosimi de strat	75



3.2.	Rugozitatea	77
3.3.	Caracterizarea morfologică	80
3.4.	Analiza de raze X prin dispersia energiei (EDX)	82
3.5.	Concluzii parțiale	85
Cap. IV	STUDIUL COMPARATIV AL REZISTENȚEI LA COROZIUNE A ALIAJULUI Ti-6Al-4V NETRATAT ȘI MODIFICAT ELECTROCHIMIC ÎN ABSENȚA FACTORILOR PERTURBATORI MECANICI	87
4.1	Influența rugozității și a pH-ului asupra comportării la coroziune a aliajului Ti-6Al-4V cu suprafața netratată	87
4.1.1.	Evoluția în timp a potențialului liber (OCP)	89
4.1.2.	Curbe de polarizare în regim potențiodinamic (PD)	91
4.1.3.	Voltametrie ciclică (CV)	93
4.1.4.	Curbe de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS)	96
4.2.	Comportamentul la coroziune al aliajului Ti-6Al-4V cu suprafața netratată și modificată, în saliva Fusayama Meyer	99
4.2.1.	Evoluția în timp a potențialului liber (OCP)	100
4.2.2.	Curbe de polarizare în regim potențiodinamic (PD)	101
4.2.3.	Curbe de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS)	104
4.3	Concluzii parțiale	108
Cap. V	STUDIUL COMPARATIV AL REZISTENȚEI LA TRIBOCOROZIUNE A ALIAJULUI Ti-6Al-4V NETRATAT ȘI MODIFICAT ÎN SALIVA ARTIFICIALĂ FUSAYAMA MEYER	111
5.1.	Descrierea experimentelor de tribocoroziune	111
5.2.	Comportamentul la tribocoroziune al aliajului Ti-6Al-4V cu suprafața netratată, aplicând forțele normale cu valori cuprinse între 1 N – 5 N ...	113
5.2.1.	Evoluția potențialului în circuit deschis înainte de frecare	113
5.2.2.	Efectul forței normale și a frecvenței de frecare asupra măsurării potențialului în circuit deschis	114
5.2.3.	Efectul forței normale și a frecvenței de frecare asupra evoluției coeficientului de frecare	117
5.3.	Comportamentul la tribocoroziune al aliajului Ti-6Al-4V cu suprafața netratată și modificată electrochimic aplicând forțele normale cu valori cuprinse între 400 mN – 800 mN	120
5.3.1.	Protocol experimental	120
5.3.2.	Evoluția potențialului în circuit deschis înainte de frecare	121
5.3.3.	Curbe de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) înainte de frecare	123
5.3.4.	Efectul forței normale și a frecvenței de frecare asupra măsurării potențialului în circuit deschis (OCP)	125
5.3.5.	Efectul forței normale și a frecvenței de frecare asupra curbelor de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS)	130
5.3.6.	Evoluția potențialului în circuit deschis (OCP) după frecare	138
5.3.7.	Curbe de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) după frecare	139
5.3.8.	Efectul forței normale asupra curbelor de polarizare în regim potențiodinamic (PD)	142
5.3.9.	Efectul forței normale și a frecvenței de frecare asupra evoluției coeficientului de frecare	148
5.4.	Calcularea volumului pierdut în urma de uzură	152
5.4.1.	Măsurători profilometrice ex-situ ca urmare a utilizării forțelor normale cu valori cuprinse între 1 N – 5 N	152



5.4.2.	Măsurători profilometrice ex-situ ca urmare a utilizării forțelor normale cu valori cuprinse între 400 mN -800 mN	156
5.5.	Analize SEM-EDX corespunzătoare urmelor de uzură	161
5.5.1.	Analize SEM-EDX ex-situ ca urmare a utilizării forțelor normale cu valori cuprinse între 1 N – 5 N	162
5.5.2.	Analize SEM ex-situ ca urmare a utilizării forțelor normale cu valori cuprinse între 400 mN – 800 mN	165
5.6.	Concluzii parțiale	166
Cap. VI	CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE	168
6.1.	Caracterizarea aliajului Ti-6Al-4V la tribocoroziune aplicând forțele normale cu valori cuprinse între 1 N – 5 N, respectiv 400 mN – 800 mN	168
6.2.	Modificarea suprafeței aliajului Ti-6Al-4V	169
6.3.	Coroziunea aliajului Ti-6Al-4V	170
6.4.	Tribocoroziunea aliajului Ti-6Al-4V	171
6.5.	Perspective	172
Cap. VII	CONTRIBUȚII PROPRII, REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE ȘI STAGII EFECTUATE ÎN DOMENIUL TEMEI DE CERCETARE	174
7.1.	Contribuții proprii	174
7.2.	Realizări științifice în domeniul temei de cercetare	175
7.3.	Stagii efectuate în domeniul temei de cercetare	177
	BIBLIOGRAFIE	178



INTRODUCERE

Domeniul biomaterialelor este considerat ca unul fascinant și provocator. Este fascinant datorită aplicațiilor sale potențiale și necesității de a îmbunătăți calitatea vieții. Este provocator datorită complexităților diverse cu care se confruntă atunci când biomaterialele întâlnesc mediile biologice pentru longevitatea vieții prin menținerea sau restaurarea funcțiilor țesuturilor sau organelor.

În domeniul biomedical, modificarea suprafețelor implantelor a fost utilizată pentru a crea o suprafață cu proprietăți noi care sunt total diferite față de dispozitivele neacoperite. Numeroase studii s-au derulat în direcția optimizării contactului dintre os și implant, respectiv crearea de interfețe biomedicale.

Deoarece procesele de uzură și coroziune rămân doi factori foarte importanți ce limitează utilizările biomaterialelor metalice, în prezenta teză s-au efectuat cercetări experimentale asupra rezistenței la coroziunea electrochimică și tribocoroziune în diferite medii ce simulează fluidele organismului uman a aliajului Ti-6Al-4V care a dispus de trei tipuri de suprafețe și anume: netratată, oxidată anodic și electrodepusă cu hidroxiapatită.

Lucrarea de doctorat intitulată *”Modificarea suprafețelor aliajelor de titan (Ti-6Al-4V) pentru a îmbunătăți proprietățile de coroziune și tribocoroziune în medii specifice”* este structurată în două părți principale: partea teoretică și partea experimentală urmate de concluziile generale și perspective, contribuții personale, realizări științifice și stagii efectuate în domeniul temei de cercetare și bibliografie, totalizând 7 capitole, 96 figuri, 22 tabele și 125 referințe bibliografice. La finalul fiecărui capitol se prezintă câteva concluzii parțiale asupra rezultatelor obținute.

În prima parte, din care face parte integrantă **capitolul 1**, intitulat **ANALIZA SINTETICĂ A REALIZĂRILOR PE PLAN NAȚIONAL ȘI INTERNAȚIONAL ÎN DOMENIUL TEZEI**, a fost realizat un studiu bibliografic ce vizează stadiul actual al cercetărilor privind biomaterialele (în special aliajul Ti-6Al-4V), cu aspecte privind definirea, clasificarea, domeniile de utilizare și factorii ce se impun în utilizarea acestora. De asemenea, sunt descrise rezultatele publicate în literatura de specialitate privind caracterizarea aliajului Ti-6Al-4V din punct de vedere al rezistenței la coroziune și tribocoroziune în soluție ce simulează fluidele din corpul uman (SBF). Pe lângă aceste aspecte, au fost luate în considerație și metodele electrochimice ce vizează modificarea suprafeței aliajului Ti-6Al-4V în vederea optimizării contactului dintre os și implant, respectiv crearea de interfețe biomedicale, cu proprietăți biocompatibile motivând astfel alegerea procedurii de oxidare anodică urmată de electrodepunerea fosfaților de calciu ca precursori pentru formarea de hidroxiapatită. Deși s-au acumulat multe cunoștințe, încă nu s-a ajuns la o soluție unică capabilă să ofere un domeniu de funcționalizare, care să asigure cea mai mare eficiență în scopul proiectării de implanturi biomedicale, astfel încât să formeze interfețe biologic adezive între substratul osos și implant. Tot în acest capitol sunt prezentate și direcțiile de cercetare rezultate din analiza bibliografică, obiectivele precum și programul de cercetare experimentală.

În a doua parte sunt prezentate rezultatele experimentale și interpretarea lor, precum și concluziile finale la sfârșitul acestui studiu. Această parte este structurată la rândul ei din șase capitole care descriu datele experimentale obținute, după cum urmează:

Capitolul 2, care are ca titlu **MATERIALE, METODE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE**, este axat pe prezentarea materialelor, a tehnicilor și metodelor experimentale folosite în cadrul acestui studiu, structurate pe cele două mari direcții de



cercetare ale tezei: modificarea suprafeței aliajului Ti-6Al-4V în vederea îmbunătățirii proprietăților de coroziune și tribocoroziune în medii specifice și caracterizarea straturilor obținute prin metode fizico-chimice și teoretice. Caracterizarea aliajului Ti-6Al-4V netratat și modificat electrochimic prin oxidare anodică și electrodepunere de hidroxiapatită s-a îndreptat către două direcții de mare însemnătate care au avut drept scop utilizarea acestui aliaj ca biomaterial, iar acestea au fost metodele și protocoalele experimentale pentru comportarea la coroziune și tribocoroziune (coroziune și uzură) în medii corozive specifice (soluții ce simulează fluidele din corpul uman – SBF). Pentru investigarea procesului de coroziune și tribocoroziune al aliajului Ti-6Al-4V netratat și modificat electrochimic prin oxidare anodică și electrodepunere de hidroxiapatită, au fost folosite diferite metode electrochimice (evoluția în timp a potențialului liber, curbe de polarizare în regim potențiodinamic, voltametrie ciclică și curbe de spectroscopie de impedanță electrochimică), aplicate în știința și ingineria materialelor. În timpul testelor de tribocoroziune, au fost continuu monitorizați și parametrii mecanici precum: forța normală, forța tangențială, coeficientul de frecare, numărul de cicluri. Totodată capitolul prezintă totalitatea tehnicilor și metodelor utilizate pentru caracterizarea ex-situ a proprietăților straturilor obținute: grosimi strat, rugozități (2D, 3D), morfologii și compoziții ale suprafețelor (SEM-EDX).

INFLUENȚA PARAMETRILOR ELECTROCHIMICI UTILIZAȚI LA MODIFICAREA SUPRAFETEI ALIAJULUI Ti-6Al-4V ASUPRA STRATURILOR OBȚINUTE, reprezintă **capitolul 3** în care este prezentată influența parametrilor electrochimici utilizați la modificarea suprafeței aliajului Ti-6Al-4V asupra straturilor obținute prin metoda de oxidare anodică urmată de electrodepunerea fosfaților de calciu ca precursori pentru formarea de hidroxiapatită. Și, în acest sens au fost evaluați următorii parametri: grosimile de strat, rugozitatea, caracterizarea morfologică și analiza de raze X prin dispersia energiei (EDX).

În **capitolul 4** care are ca titlu **STUDIUL COMPARATIV AL REZISTENȚEI LA COROZIUNE AL ALIAJULUI Ti-6Al-4V NETRATAT ȘI MODIFICAT ELECTROCHIMIC ÎN ABSENȚA FACTORILOR PERTURBATORI MECANICI**, este focalizat pe studiul comparativ de rezistență la coroziune a aliajului Ti-6Al-4V netratat și modificat electrochimic în absența factorilor perturbatori mecanici. Procesul de coroziune a fost analizat și caracterizat prin diferite metode electrochimice precum: evoluția în timp a potențialului liber (OCP), curbe de polarizare în regim potențiodinamic (PD), voltametrie ciclică (CV) și curbe de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS). Capitolul 4 este structurat în 2 subcapitole principale în funcție de echipamentul și set-up-ul care a fost folosit, astfel:

- în cadrul Centrului de Cercetare (Competente): Interfețe – Tribocoroziune – Sisteme Electrochimice (CC-ITES), al Universității „Dunărea de Jos”, Galați, a fost investigat comportamentul coroziv al aliajului Ti-6Al-4V, cu suprafețe netratate, dar cu rugozități diferite, în soluții apoase cu pH variat (soluție Hank, saliva Fusayama Meyer, acid citric 0,5 M și acid sulfuric 0,5 M). Rugozitățile acestor suprafețe au fost diferențiate astfel, suprafața aliajului Ti-6Al-4V netratat în starea în care a fost achiziționat și suprafața aliajului Ti-6Al-4V netratat, polișat până la luciu oglindă.

- în cadrul Grupului de Cercetare privind Modificarea Suprafețelor Materialelor și Tribologie, al Departamentului de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM), Katholieke Universiteit Leuven, a fost investigat comportamentul coroziv al aliajului Ti-6Al-4V, având atât suprafețe netratate, dar cu luciu oglindă cât și suprafețe modificate prin procedee electrochimice (oxidare anodică, electrodepunere). Soluția de salivă artificială Fusayama Meyer, a fost folosită ca electrolit în cadrul aceste experimente.

În **capitolul 5**, denumit **STUDIUL COMPARATIV AL REZISTENȚEI LA TRIBOCOROZIUNE A ALIAJULUI Ti-6Al-4V NETRATAT ȘI MODIFICAT ÎN**



SALIVA FUSAYAMA MEYER, este analizat studiul comparativ de rezistență la tribocoroziune al aliajului Ti-6Al-4V netratat și modificat electrochimic, în saliva artificială Fusayama Meyer. Acest capitol este structurat în două părți distincte, deoarece s-a propus să se studieze comportamentul tribocoroziv al aliajului Ti-6Al-4V netratat folosind două tipuri de dispozitive mecanice, și anume: unul care a permis aplicarea unor forțe normale cu valori cuprinse între 1 N – 5 N, respectiv altul care a permis aplicarea unor forțe normale cu valori cuprinse între 400 mN – 800 mN.

Parametrii mecanici impuși cu ajutorul dispozitivului mecanic care a permis aplicarea forțelor normale cu valori cuprinse între 1 N – 5 N, în cadrul testelor de tribocoroziune ce au vizat aliajul Ti-6Al-4V, cu suprafața netratată au fost următorii: trei forțe normale impuse (1 N, 2 N și 5 N), trei frecvențe de oscilare impuse (1 Hz, 3 Hz și 5 Hz) pentru fiecare forță normală aplicată și patru numere de cicluri impuse (1000, 5000, 7500 și 10000) pentru fiecare forță normală și frecvență de oscilare aplicate.

În urma acestor prime experimente, s-a decis ca pentru suprafețele aliajului Ti-6Al-4V modificate electrochimic să se utilizeze doar echipamentul mecanic corespunzător forțelor normale cu valori cuprinse între 400 mN – 800 mN.

Parametrii mecanici impuși cu ajutorul dispozitivului mecanic care a permis aplicarea forțelor normale cu valori cuprinse între 400 mN – 800 mN, în cadrul testelor de tribocoroziune ce au vizat aliajul Ti-6Al-4V, cu suprafața netratată dar și cele cu suprafețele modificate electrochimic au fost următorii: trei forțe normale impuse (400 mN, 600 mN, 800 mN), trei frecvențe de oscilare impuse (1 Hz, 3 Hz și 5 Hz) pentru fiecare forță normală aplicată și un singur număr de cicluri impus (1000) pentru fiecare forță normală și frecvență de oscilare aplicate.

Astfel s-au aplicat metode in-situ de evoluție a potențialului liber și spectroscopie de impedanță electrochimică măsurate înainte de frecare, în timpul frecării și după frecare, a coeficientului de frecare și respectiv diagrame de polarizare potențiodinamică la diferite forțe de frecare. La finalul acestui capitol, urmele de uzură au fost caracterizate cu ajutorul următoarelor metode ex-situ de investigare: profilometrie (s-a calculat volumul pierdut în urma de uzură și s-au măsurat parametrii de rugozitate ai suprafețelor în urma de uzură și în afara acesteia), microscopie electronică cu baleiaj (au fost redată comparativ morfologia urmelor de uzură) și analiza de raze X prin dispersia energiei (EDX) (în diferite regiuni din interiorul și exteriorul urmei). Influența forței de frecare și a frecvenței de oscilare asupra celor trei tipuri de suprafețe corespunzătoare aliajului Ti-6Al-4V este prezentată prin metode electrochimice (OCP, PD și EIS) și măsurători mecanice (coeficient de frecare).

În **capitolul 6**, intitulat **CONCLUZIILE GENERALE ȘI PERSPECTIVE** sunt prezentate pe scurt concluziile asupra rezultatelor experimentale din teza de doctorat în domeniul modificării și caracterizării suprafeței aliajului Ti-6Al-4V prin coroziune și tribocoroziune. De asemenea sunt prezentate perspectivele și viitoarele direcții de cercetare privind modificarea suprafeței aliajului Ti-6Al-4V, studii de comportare la coroziune și tribocoroziune în alte medii ce simulează fluidele din corpul uman decât cele studiate, efectuarea unor teste de citotoxicitate studii de biocoroziune, caracterizarea suprafețelor modificate electrochimic prin prisma proprietăților mecanice.

Ultimul **capitolul 7**, denumit **CONTRIBUȚII PROPRII, REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE ȘI STAGII EFECTUATE ÎN DOMENIUL TEMEI DE CERCETARE** înfățișează elementele de originalitate aduse de către autor, precum și rezultatele științifice obținute în domeniul tezei prin publicarea de articole și participarea la diverse manifestări științifice naționale și internaționale, pe parcursul derulării studiilor doctorale și, nu în ultimul rând, sunt prezentate stagiile efectuate în cadrul acestei teze.



Capitolul I

ANALIZA SINTETICĂ A REALIZĂRILOR PE PLAN NAȚIONAL ȘI INTERNAȚIONAL ÎN DOMENIUL TEZEI

1.5. Concluzii parțiale

■ În domeniul implanturilor modificarea suprafețelor a devenit esențială. Titanul și aliajele sale sunt materiale bioinerte și, ocazional produc eșecuri datorate coroziunii sau oboselii implantelor suferite în fluidele corpului uman. Rezistența foarte mare la coroziune, a titanului și a aliajelor sale se datorează formării unui strat de oxid de titan (TiO_2) pe suprafața acestora. Cu toate acestea, în forma lor nativă, filme de TiO_2 au proprietăți mecanice slabe și se pot deteriora foarte ușor sub condiții de uzură prin frecare sau alunecare.

■ În plus, este periculos pentru aliajul Ti-6Al-4V să rămână în corpul uman pentru o lungă perioadă de timp, deoarece elementul Al are o neurotoxicitate puternică, cauzează în mod inevitabil îmbolnăvirea oaselor și tulburări neurologice și deasemenea V este considerat a fi un element esențial în organism, dar care în cantități excesive este toxic, devenind un element citotoxic puternic. Deasemenea, utilizarea acestor materiale în implanturi de articulații este limitată de către coeficientul lor mare de frecare și de rezistență la uzură slabă.

■ Pentru a îmbunătăți rezistența la coroziune și tribocoroziune a aliajului Ti-6Al-4V au fost dezvoltate diferite tehnici de acoperire. În domeniul biomedical, acoperirile au fost folosite pentru a modifica suprafața implanturilor, și, uneori, pentru a crea o suprafață complet nouă, care oferă proprietăți destul de diferite de cele ale dispozitivelor neacoperite.

■ **Anodizarea electrochimică** este una dintre cele mai simple metode folosite pentru creșterea grosimii de film pasiv și care este capabilă să modifice și să consolideze in vitro rezistența la coroziune și tribocoroziune a titanului și aliajelor sale. Pelicula de oxid de titan reprezintă o bază pentru formarea matricei osteoinductive, pe care poate avea loc mitoză celulelor osteogene cu activitatea pe mai departe a osteoblaștilor și osteocitelor. În afară de aceasta, stratul de oxid crează condiții fizico-chimice favorabile pentru formarea legăturilor între calciu, fosfor și titan nemijlocit pe suprafața implantului. Grosimea stratului de oxid, format spontan, de pe suprafața titanului și a aliajelor sale este de câțiva nanometri. Prin utilizarea metodelor de oxidare anodică, grosimea acestui strat de oxid poate fi mărită substanțial, până la grosimea de câțiva micrometri. Structura și grosimea stratului de oxid astfel obținut depinde de condițiile de electroliții utilizați, de tensiunea și de curentul aplicat, în cazul oxidării anodice, precum și de pH-ul soluției.

■ **Electrodepunerea**, reprezintă o altă tehnică, mult utilizată pentru modificarea suprafețelor, prin depunerea de filme bioactive pe titan și aliajele sale și care oferă o serie de avantaje combinate, cum ar fi disponibilitatea și costul scăzut al echipamentelor, simplitatea procesului, controlul rigid al grosimii acoperirilor, obținerea de forme complexe și temperatura scăzută din timpul procesului. Depunerea electrochimică a acoperirilor cu hidroxiapatită pe suprafețele titanului și aliajelor sale este un proces atractiv deoarece suprafețe neregulate (poroase, forme complexe ale substratului) pot fi acoperite relativ repede la temperaturi scăzute, și prin urmare modificările de fază nedorite pot fi evitate. În plus, grosimea, compoziția chimică și microstructura depozitelor pot fi bine controlate prin impunerea de parametri adecvați în procesul de electrodepunere.

Mai multe studii recente și-au concentrat atenția pe introducerea de straturi intermediare, ca exemplu filme de TiO_2 controlate anodic, între acoperire bioactive de



hidroxiapatită și substratul de metal, lăsând practic încă loc de cercetare și dezbateri a acestora.

1.6. Direcții de cercetare rezultate din analiza bibliografică. Obiective.

Direcțiile de cercetare urmărite în realizarea proiectului de teză sunt următoarele:

▶ În literatura de specialitate, studiile de coroziune și tribocoroziune în soluția de salivă Fusayama Meyer, pentru aliajul Ti-6Al-4V netratat sunt puține și, de asemenea, seria parametrilor mecanici impuși în studiul prezent, precum forțele normale, frecvențele, amplitudinea de deplasare și numărul de cicluri, este destul de distinctivă în comparație cu alte studii din literatura de specialitate.

▶ Modificările de suprafață ale aliajului Ti-6Al-4V prin metode electrochimice de oxidare anodică și electrodepunere de fosfați de calciu utilizați ca precursori pentru formarea hidroxiapatitei, în scopul utilizării ca biomaterial.

▶ Studiu comparativ privind efectele induse de cele două tehnici de modificare a suprafeței aliajului Ti-6Al-4V asupra comportamentului la coroziune și tribocoroziune în medii simulate - salivă artificială.

Obiectivele principale ale prezentei teze de doctorat au fost următoarele:

■ Realizarea unui referențial din literatura de specialitate actuală în domeniul biomaterialelor cu privire în special, la aliajul Ti-6Al-4V.

■ Caracterizarea aliajului Ti-6Al-4V netratat prin coroziune și tribocoroziune în soluția de salivă Fusayama Meyer.

■ Optimizarea parametrilor de lucru cu privire la creșterea grosimii de film pasiv de TiO_2 de pe suprafața aliajul Ti-6Al-4V, prin metoda de oxidare anodică.

■ Obținerea acoperirilor cu fosfați de calciu prin metoda electrochimică, având ca suport filmele de TiO_2 controlate anodic.

■ Caracterizarea morfologică a straturilor obținute prin metodele electrochimice utilizate, cu ajutorul microscopiei electronice (SEM).

■ Interpretarea compoziției chimice a acoperirilor obținute, prin analiza spectrelor EDX.

■ Studiul comportamentului electrochimic la coroziune al aliajului Ti-6Al-4V netratat și modificat electrochimic în absența factorilor perturbatori mecanici, în saliva artificială Fusayama Meyer, cu ajutorul diferitelor tehnici de analiză precum evoluția în timp a potențialului liber (OCP), curbe de polarizare în regim potențiodinamic (PD) și curbe de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS).

■ Studiul comparativ al rezistenței la tribocoroziune a aliajului Ti-6Al-4V netratat și modificat în saliva artificială Fusayama Meyer, cu ajutorul diferitelor tehnici de analiză precum evoluția în timp a potențialului liber (OCP), curbe de polarizare în regim potențiodinamic (PD) și curbe de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS).

■ Caracterizarea urmelor de uzură cu ajutorul măsurătorilor profilometrice și a microscopul cu scanare electronică echipat și cu un analizator EDX.

■ Stabilirea corelațiilor între procesele electrochimice, straturile obținute și proprietățile acestora.

1.7. Program de cercetare experimentală

◆ În cadrul **Centrului de Cercetare (Competente): Interfețe – Tribocoroziune – Sisteme Electrochimice (CC-ITES)**, al Universității „Dunărea de Jos”, Galați, a fost



investigat procesul de coroziune al aliajului Ti-6Al-4V netratat, dar cu rugozități diferite (așa cum a fost livrat și luciu oglindă), în soluții apoase cu pH diferit, pentru utilizarea lui, în special, ca material metalic în aplicații biomedicale deoarece se cunoaște faptul că toate procesele vitale din organism se desfășoară la valori exacte ale pH-ului. Și, pentru a investiga comportamentul la coroziune al aliajului Ti-6Al-4V netratat, au fost folosite diferite tehnici de analiză precum: evoluția în timp a potențialului liber (OCP), curbe de polarizare în regim potențiodinamic (PD), voltametrie ciclică (CV) și înregistrări ale spectrelor de impedanță electrochimică (EIS).

♦ În cadrul **Grupului de Cercetare privind Modificarea Suprafețelor Materialelor și Tribologie**, al Departamentului de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM), Katholieke Universiteit Leuven, a fost investigat comportamentul la coroziune al aliajului Ti-6Al-4V netratat (cu suprafețe cu luciu oglindă) și a cărui suprafață a fost modificată prin procesul de oxidare anodică și electrodepunere de hidroxiapatită din electrolit pe suportul oxidat la 100 V, în soluția de salivă artificială Fusayama Meyer.

♦ Deasemenea, în cadrul **Grupului de Cercetare privind Modificarea Suprafețelor Materialelor și Tribologie**, al Departamentului de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM), Katholieke Universiteit Leuven, a fost investigat comportamentul la tribocoroziune al aliajului Ti-6Al-4V, având atât suprafețe netratate, cât și suprafețe modificate prin procedee electrochimice (oxidare anodică, electrodepunere de hidroxiapatită), de asemenea în soluția de salivă artificială Fusayama Meyer. Acest studiu a fost structurat în două părți distincte, deoarece s-a propus să se studieze comportamentul tribocoroziv al aliajului Ti-6Al-4V netratat folosind două tipuri de dispozitive mecanice, și anume:

- unul care a permis aplicarea forțelor normale cu valori cuprinse între 1 N – 5 N,
- unul care a permis aplicarea forțelor normale cu valori cuprinse între 400 mN - 800 mN.

Parametrii mecanici impuși cu ajutorul dispozitivului mecanic care a permis aplicarea forțelor normale cu valori cuprinse între 1 N – 5 N, în cadrul testelor de tribocoroziune ce au vizat aliajul Ti-6Al-4V, cu suprafața netratată au fost următorii:

- trei forțe normale (F_N) impuse (1 N, 2 N și 5 N),
- trei frecvențe de oscilare (ν) impuse (1 Hz, 3 Hz și 5 Hz) pentru fiecare forță normală aplicată,
- patru numere de cicluri impuse (1000, 5000, 7500 și 10000) pentru fiecare forță normală și frecvență de oscilare aplicate.

În urma acestor prime experimente, s-a decis ca pentru suprafețele aliajului Ti-6Al-4V modificate electrochimic să se utilizeze doar echipamentul mecanic corespunzător forțelor normale cu valori cuprinse între 400 mN – 800 mN.

Parametrii mecanici impuși cu ajutorul dispozitivului mecanic care a permis aplicarea unor forțe normale cu valori cuprinse între 400 mN – 800 mN, în cadrul testelor de tribocoroziune ce au vizat aliajul Ti-6Al-4V, cu suprafața netratată dar și cele cu suprafețele modificate electrochimic au fost următorii:

- trei forțe normale (F_N) impuse (400 mN, 600 mN, 800 mN),
- trei frecvențe de oscilare (ν) impuse (1 Hz, 3 Hz și 5 Hz) pentru fiecare forță normală aplicată,
- un singur număr de cicluri impus (1000) pentru fiecare forță normală și frecvență de oscilare aplicate.



Capitolul II

MATERIALE, METODEDE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE

2.1. Materiale

2.1.1. Aliajul Ti-6Al-4V

Titanul și aliajele sale sunt materiale care primesc atenție și interes în mod egal atât din partea domeniului de inginerie cât și din partea domeniilor medicale/dentare. Datorită greutateii lor ușoare, rezistenței specifice înalte, modulului de elasticitate scăzut și rezistenței excelente la coroziune, materialele din titan (atât nealiate cât și aliate), au devenit surse importante pentru industria aerospațială, de automobile, chirurgie și medicină, și alte industrii importante.

Structura aliajului Ti-6Al-4V

Aliajul Ti-6Al-4V este unul dintre cele mai utilizate aliaje de titan pentru aplicații biomedicale și în general, este folosit în condiții de recoacere. Producția sa totală este aproximativ egală cu jumătate din totalitatea aliajelor de titan. Este un tip de aliaj alfa - beta care conține 6% Al și 4% V. În structura aliajului Ti-6Al-4V, Al stabilizează faza α și V stabilizează faza β , ducând astfel la creșterea proprietăților mecanice ale titanului.

Proprietățile chimice, fizice și mecanice ale aliajului Ti-6Al-4V

Materialul suport, care a făcut subiectul acestei teze a fost aliajul Ti-6Al-4V, de gradul 5, cu aplicații medicale, urmărind standardul internațional ISO 5832-3, cu proprietăți mecanice în conformitate cu ASTM (American Society for Testing and Materials) B265 și a cărei compoziție chimică și proprietăți mecanice sunt redată în tabelul 2.1.

Proprietățile fizice tipice ale aliajului Ti-6Al-4V sunt corespunzătoare cu cele din literatura de specialitate și sunt prezentate în tabelul 2.2.

Utilizările aliajului Ti-6Al-4V

Pe lângă multe alte utilizări industriale, aliajul Ti-6Al-4V are aplicații medicale majore precum: dentare, ortopedice, cardiovasculare, dispozitive de implantare cardiovasculare, organe artificiale externe, senzori biomedicali și biosenzori, bioelectrozi - stimulare electrică și dispozitive de diagnosticare.

2.1.2. Dioxidul de titan (TiO_2)

Domenii de utilizare ale dioxidului de titan

Dioxidul de titan (TiO_2) este materialul care a stimulat semnificativ activitatea de cercetare deoarece este un material cu un număr de proprietăți aproape unice, utilizat de mai mulți ani în diverse aplicații funcționale (Fig. 2.5.).

Corespunzător aplicațiilor biomedicale în această cercetare a fost obținut prin oxidarea anodică conform protocolului experimental, un strat nanoporos de TiO_2 , a cărui morfologie este prezentată în figura 2.5.



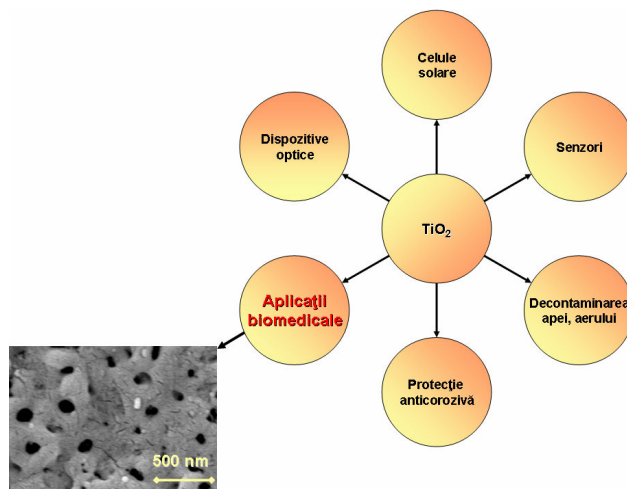


Fig. 2.5. Aplicații generale ale TiO_2

2.1.3. Hidroxiapatita

Hidroxiapatita [$Ca_{10}(PO_4)_6(OH)_2$], este materialul ceramic primar folosit la acoperirea dispozitivelor implantabile atât dentare cât și ortopedice.

Metoda de preparare și condițiile experimentale ale hidroxiapatitei sintetizate influențează puternic proprietățile chimice și fizice ale sale, care sunt în strânsă dependență de reactivitatea chimică. Pulberile de hidroxiapatită pot fi sintetizate prin intermediul a numeroase căi de producție, folosind o gamă diferită de reactanți. Printre tehnicile de preparare sunt incluse și următoarele: metode chimice umede (precipitații), tehnici hidrotermale, hidroliza altor fosfați de calciu sau sol-gel.

Proprietățile hidroxiapatitei

Hidroxiapatita este considerată ca fiind bioactivă, indicând astfel că ceramica poate fi supusă procesului de ionizare in vivo. Rata de dizolvare a acesteia depinde de mulți factori precum: gradul de cristalinitate, dimensiunea cristalelor, condițiile de procesare (temperatură, presiune) și porozitate. Aceasta este solubilă în soluții acide, în timp ce în cele alcaline este insolubilă și puțin solubilă în apa distilată. Solubilitatea în apa distilată crește cu adăugarea de electrolit. Mai mult decât atât, solubilitatea acesteia se schimbă în prezența aminoacizilor, proteinelor, enzimelor și alți compuși organici. Aceste proprietăți de solubilitate sunt strâns legate de biocompatibilitatea HA cu țesuturile și de reacțiile chimice cu alți compuși. Solubilitatea hidroxiapatitei sinterizate este foarte mică. Rate de solubilitate este de 0.1 mg/an în țesuturile subcutanate. HA reacționează activ cu proteinele, lipidele și alte specii organice sau anorganice [93].

Hidroxiapatita (HA) posedă proprietăți similare cu fazele minerale sau anorganice ale sistemului osos și a fost dovedit faptul că induce proprietăți bune osteoconductive. Această bioreactivitate rezultă din eliberarea de ioni fiziologici de Ca^{2+} și fosfat HPO_4^- , care sunt preluați în metabolismul mineral natural, ajungând în circulație sub formă de depozite și totodată în procesele regulate de reconstrucție osoasă. Acest proces are la bază capacitatea de descompunere lentă a hidroxiapatitei. Legătura dintre implantul acoperit cu hidroxiapatită și os se realizează ca urmare a structurii analoge a cristalelor de hidroxiapatită ale implantului cu cele ale țesutului osos. Fibrele colagene din os pătrund între cristalele de hidroxiapatită ale implantului și se mineralizează, realizând o legătură chimică. Interfața os-implant este în acest caz o interfață difuză, realizându-se procesul de osteointegrare.

Domenii de utilizare ale hidroxiapatitei

Hidroxiapatita (HA) este materialul de interes particular pentru implanturi de țesut dur în chirurgia orală și plastică sau pentru utilizarea ca umplutură sub formă de pudră, pentru umplerea spațiilor libere (spre exemplu în timpul restabilirii fracturilor osoase complicate cu pierdere considerabilă de material osos sau în caz de spații libere mari rezultate în urma extirpării unor tumori la pacienții tineri, etc.). Un alt domeniu major de utilizare a HA îl reprezintă acoperirile aliajelor metalice, deoarece, astfel se mențin proprietățile mecanice ale substratului metalic și se obțin avantaje în privința biocompatibilității acoperirii și în același timp a similarității chimice cu osul.

2.2. Modificarea suprafeței aliajului Ti-6Al-4V prin metode electrochimice

2.2.1. Oxidarea anodică a aliajului Ti-6Al-4V

Oxidarea anodică include reacții ale electrozilor în combinație cu un câmp electric (condus de metal) și difuzia ionilor de oxigen, care duc astfel la formarea unui strat de oxid pe suprafața anodului. În acest proces pot fi utilizați diverși electroliți precum soluții bazate pe Ca-P, și acizi în diferite diluții (H_2SO_4 , H_3PO_4 , CH_3-COOH).

Principalul avantaj al titanului anodizat îl reprezintă îmbunătățirea proprietăților de aderență și fixare, care sunt foarte relevante în domeniul biomedical. Această metodă poate fi, de asemenea, utilizată pentru a crește grosimea oxidului nativ de pe suprafața titanului și a aliajelor sale, fapt ce conduce la creșterea protecției la coroziune, la scăderea eliberării de ioni și obținerea de acoperiri poroase [63]. Proprietățile structurale și chimice ale oxidului obținut anodic pot varia într-un interval foarte larg prin modificarea parametrilor de proces, cum ar fi diferența de potențial impusă între catod și anod și densitatea de curent impusă pentru a atinge această valoare de diferență de potențial, compoziția și pH-ul electrolitului și temperatură [63-65].

Filmele de oxid anodice ale Ti și a aliajelor sale prezintă microstructuri și morfologii de suprafață complexe. În tabelul 2.5 sunt descrise selectiv proprietățile filmelor de oxid anodice a titanului și a aliajelor sale obținute prin diferite proceduri [94].

În cazul în care metalele din titan sunt supuse unui tratament de oxidare anodică în soluție de H_2SO_4 , suprafețele obținute cu structura de dioxid de titan pot induce răspunsuri bioactive in vivo, fapt demonstrat de grupul condus de Yang [66]. Totodată, aceștia au remarcat că oxidare anodică în soluție de H_2SO_4 a fost o modalitate eficientă pentru a pregăti suprafețe, care sunt adecvate pentru aplicații sub condiții de presiune la contact.

Suprafața de TiO_2 obținută în prezenta teză, prin oxidare anodică a substratului de Ti-6Al-4V la tensiunea de 100 V, în electrolitul de $H_2SO_4 - 1 M$, prezintă, comparativ cu datele din tabelul 2.5, o morfologie nanoporoasă, cu o dimensiune medie a porilor de TiO_2 estimată la aproximativ 100 nm.

În figura 2.9 este reprezentat schematic sistemul de dispozitive folosit în cadrul proceselor de oxidare anodică, care a fost utilizat în cadrul prezentei teze. Înainte de oxidarea anodică, probele din Ti-6Al-4V sub formă de plăcuțe, au fost tăiate la dimensiunile de 25 x 25 x 2 mm, li s-a făcut un contact cu sârmă de cupru, au fost izolate cu rășină rămânând cu o suprafață activă de 625 mm² și apoi polizate succesiv cu hârtie abrazivă impermeabilă cu granulație de la 320 – 4000 μm, cu pastă de diamant cu dimensiunile de 3 și 1 μm și o suspensie de SiO_2 (dimensiunea particulelor de 0,04 μm) obținându-se la final o suprafață de oglindă. Probele lustruite au fost apoi curățate cu etanol la baie cu ultrasunete timp de 5 minute și apoi uscate cu aer cald, după care au fost păstrate într-un exicator.

Parametrii utilizați în timpul procesului de oxidare anodică au fost:

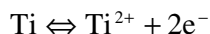


- ♦ Electrolit: H₂SO₄-1M – 500 ml
- ♦ Catod: Ti-6Al-4V (57 x 40 mm)
- ♦ Anod: Ti-6Al-4V (25 x 25 mm)
- ♦ Tensiunea aplicată: 25 V, 50 V, 75 V și 100 V
- ♦ Viteza de rotație a electrolitului: 300 rpm
- ♦ Timp de operare: 2 minute.

După procesul de oxidare anodică, speciamentele au fost spălate foarte bine cu apă distilată la baia cu ultrasunete timp de 10 minute și, în final uscate foarte bine cu aer cald.

În cazul procesului de oxidare anodică a metalelor din Ti, principalele reacții care conduc la oxidarea anodului sunt următoarele [63]:

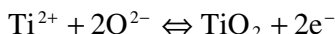
La interfața Ti/oxid de Ti:



La interfața oxid de Ti/electrolit:



La ambele interfețe:



Ionii de titan și de oxigen formați în aceste reacții redox sunt acționați prin oxid de câmpul electric extern aplicat rezultând în formarea filmului de oxid. Oxizii de titan generați anodic prezintă o rezistivitate relativă ridicată la electrolit și părțile metalice ale circuitului electric. Căderea de tensiune aplicată se produce în principal dincolo de filmul de oxid al anodului. Atâta timp cât câmpul electric este suficient de mare pentru a conduce ionii prin oxid, va curge un curent și oxidul va continua să crească [63].

2.2.2. Electrodepunerea hidroxiapatitei

Mecanismul de formare a apatitei bioactive pe metalele din titan este un subiect de mare interes, deoarece acesta poate furniza o înțelegere fundamentală pentru proiectarea de suprafețe bioactive pe diverse materiale. Odată cu dezvoltarea ingineriei de suprafață, au fost și vor mai fi introduse multe tehnologii de modificare a suprafeței în scopul îmbunătățirii proprietăților titanului și a aliajelor sale pentru a satisface nevoile clinice. Cercetările efectuate până în prezent au sugerat că metoda de oxidare anodică, urmată de electrodepunerea hidroxiapatitei este o modalitate eficientă pentru a pregăti suprafețe bioactive din titan sau aliajele sale.

Astfel, în prezenta teză, o soluție posibilă luată în calcul pentru a îmbunătăți proprietatea de aderență a aliajului Ti-6Al-4V, a fost formarea unui strat adeziv intermediar prin metoda de oxidare anodică între substratul metalic de Ti-6Al-4V și acoperirea cu hidroxiapatită (HA).

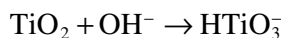
Studiile in vitro, folosind un fluid ce simulează lichidele din corpul uman, care este capabil să reproducă formarea apatitei osoase pe materiale bioactive, au sugerat că formarea apatitei se datorează unui strat amorf de titanat de sodiu pe suprafața metalului prin tratare cu NaOH și tratament termic [95-98]. Acest strat de titanat de sodiu a fost propus pentru a induce formarea de apatită prin furnizarea de structuri funcționale de suprafață, compuse din grupări Ti-OH, care sunt eficiente pentru nucleerea apatitei [95].

Și, în acest sens, probele poroase, din această teză, obținute în urma tratamentului de oxidare anodică la tensiunea de 100 V, au fost tratate cu soluție de NaOH - 5 M, la 60° C timp de 10 minute, astfel încât pH-ul în interiorul porilor să crească, în scopul de a facilita nucleerea de fosfat de calciu ca precursori pentru formarea de hidroxiapatită și de a spori bioactivitatea filmelor poroase de TiO₂ așa cum s-a observat în cazul metalelor din Ti și a nanotuburilor de oxid de titan imersate în NaOH [98-100]. După expunerea suprafețelor

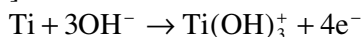


poroase de Ti-6Al-4V anodizate la soluția de NaOH – 5 M, speciile au fost spălate foarte bine cu apă distilată într-o baie cu ultrasunete timp de 10 minute și, în final uscate cu aer cald.

În timpul tratamentului alcalin cu NaOH, stratul pasiv de TiO₂ obținut în urma oxidării anodice reacționează cu soluția de NaOH, iar reacția care are loc poate fi ilustrată după cum urmează [101]:



Se presupune că această reacție are loc în același timp cu următoarele reacții de hidratare a stratului de titan [101]:



Speciile încărcate negativ sunt combinate cu ioni de Na⁺ din soluția apoasă, rezultând în formarea unui strat hidrogel de titanat de sodiu [101].

Electrodepunerea de fosfat de calciu ca precursor pentru obținerea de hidroxiapatită, efectuată în prezenta cercetare, a fost derulată la temperatura camerei, folosind o sursă de alimentare cu curent continuu, într-un electrolit a cărui compoziție a fost 0.042 mol/L Ca(NO₃)₂, 0.025 mol/L NH₄H₂PO₄ și 0.1 mol/L NaNO₃ și având un pH de 4.24. NaNO₃ a fost adăugat pentru a îmbunătăți tăria ionică a electrolitului [103].

Parametrii utilizați în timpul procesului de electrodepunere a hidroxiapatitei au fost:

- ◆ Electrolit: Ca(NO₃)₂, NH₄H₂PO₄, NaNO₃.– 500 ml
- ◆ Catod: probe din Ti-6Al-4V oxidate anodic la 100 V și apoi tratate alcalin (25 x 25 mm)
- ◆ Anod: grafit (35 x 30 mm)
- ◆ Densitatea de curent aplicată: 0.6 mA/cm²
- ◆ Viteza de rotație a electrolitului: 300 rpm
- ◆ Timp de operare: 45 minute.

Au fost selectate numai suprafețele de oxid obținute în urma tensiunii de anodizare de 100 V, deoarece doar în acest caz a fost obținut un film de oxid uniform și compact. După depunere, probele au fost clătite bine cu apă distilată la baia cu ultrasunete timp de 10 minute și, în final uscate cu aer cald.

În figura 2.10 sunt prezentate comparativ morfologiile corespunzătoare celor trei tipuri de suprafețe studiate și anume: suportul de Ti-6Al-4V **netratat**, a cărui suprafață a fost luciu ca de oglindă, suportul de Ti-6Al-4V **oxidat anodic** la 100 V și suportul de Ti-6Al-4V, **electrodepus cu hidroxiapatită** ulterior oxidării anodice.

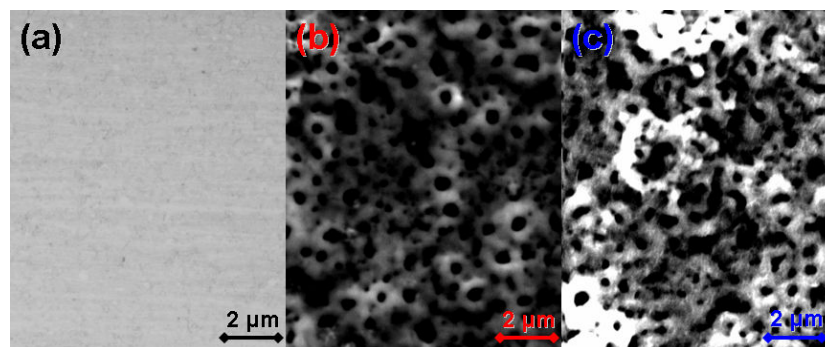


Fig. 2.10. Morfologia corespunzătoare celor trei tipuri de suprafețe studiate (a)-netratată, (b)-oxidată anodic și (c)-electrodepusă cu hidroxiapatită

2.3. Caracterizare

2.3.1. Comportarea la coroziune a aliajului Ti-6Al-4V, cu suprafețe netratate și modificate electrochimic

Testele de investigare a comportamentului la coroziune pot fi structurate în funcție de echipamentul și set-up-ul care a fost folosit, astfel:

■ în cadrul Centrului de Cercetare (Competente): Interfețe – Tribocoroziune – Sisteme Electrochimice (CC-ITES), al Universității „Dunărea de Jos”, Galați, a fost investigat comportamentul coroziv al aliajului Ti-6Al-4V, cu suprafețe netratate, dar cu rugozități diferite, în soluții apoase cu pH variat (soluție Hank, saliva Fusayama Meyer, acid citric 0,5 M și acid sulfuric 0,5 M). Rugozitățile acestor suprafețe au fost diferențiate astfel, suprafața aliajului Ti-6Al-4V netratat în starea în care a fost achiziționat și suprafața aliajului Ti-6Al-4V netratat, polișat până la luciu oglindă.

■ în cadrul Grupului de Cercetare privind Modificarea Suprafețelor Materialelor și Tribologie, al Departamentului de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM), Katholieke Universiteit Leuven, a fost investigat comportamentul coroziv al aliajului Ti-6Al-4V, având atât suprafețe netratate, dar cu luciu oglindă cât și suprafețe modificate prin procedee electrochimice (oxidare anodică, electrodepunere). Soluția de salivă artificială Fusayama Meyer, a fost folosită ca electrolit în cadrul acestor experimente.

a) În cadrul Centrului de Cercetare (Competente): Interfețe – Tribocoroziune – Sisteme Electrochimice (CC-ITES), pentru investigarea procesului de coroziune al aliajului Ti-6Al-4V netratat, au fost folosite diferite tehnici de analiză precum: evoluția în timp a potențialului liber (OCP), curbe de polarizare în regim potențiodinamic (PD), voltametrie ciclică (CV) și curbe de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS).

Aceste tehnici de testare a coroziunii aliajului Ti-6Al-4V cu suprafața netratată s-au aplicat pe un potentiostat/galvanostat VoltaLab PGZ 100, cu interfață la calculator – soft VoltaMaster 4 (figura 2.11), care face parte integrată din CC-ITES.

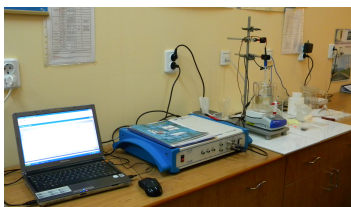


Fig. 2.11. Set-up utilizat la investigarea testelor de coroziune, a aliajului Ti-6Al-4V netratat cu ajutorul potentiostat/galvanostat-ului VoltaLab PGZ 100

Celula electrochimică utilizată în timpul experimentelor de coroziune, din cadrul CC-ITES, este reprezentată în figura 2.12 și a fost constituită din:

- aliajul Ti-6Al-4V netratat, cu suprafețe rugoase și lucioase, drept electrod de lucru;
- Ag/AgCl (soluție saturată de KCl, E=200mV vs. NHE), constituind electrodul de referință;
- Pt-Rh rețea desemnând electrodul auxiliar.

Probele din Ti-6Al-4V, cu suprafețe netratate, folosite în testele de coroziune, sub formă de plăcuțe au fost utilizate având suprafețe atât rugoase (figura 2.13 a - în starea în care a fost achiziționat) cât și lucioase (figura 2.13 b - polișat până la luciu oglindă).



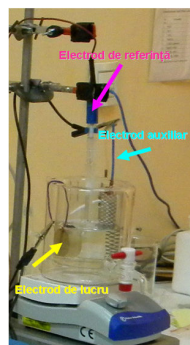


Fig. 2.12. Celula electrochimică utilizată în timpul experimentelor de coroziune, a aliajului Ti-6Al-4V netratat din cadrul CC-ITES

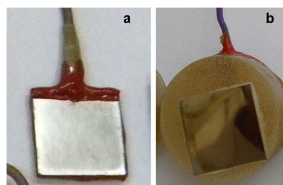


Fig. 2.13. Cele două tipuri de suprafețe ale aliajului Ti-6Al-4V netratat utilizate la testele de coroziune din cadrul CC-ITES: a) rugoasă, b) luciu oglindă.

Pentru realizarea testelor de coroziune, probelor cu suprafață rugoasă li s-au efectuat contacte din conductori de cupru după care au fost izolate cu rășină epoxidică. Celor cu suprafața lucioasă, deasemeni li s-au aplicat contacte cu conductori din cupru, după care au fost înglobate în rășină și polizate succesiv cu hârtie abrazivă impermeabilă cu granulație de la 320 – 4000 μm , cu pastă de diamant cu dimensiunile de 3 și 1 μm și o suspensie de SiO_2 (dimensiunea particolelor de 0,04 μm), obținându-se la final o suprafață de oglindă. Probele lustruite au fost curățate cu etanol timp de 5 minute la baie cu ultrasunete, apoi uscate cu aer cald, după care au fost păstrate într-un exicator. Suprafața activă a probelor din Ti-6Al-4V supuse testelor de coroziune, cu suprafețe atât rugoase cât și lucioase a fost de 625 mm^2 .

Comportamentul coroziv al aliajului Ti-6Al-4V netratat, din cadrul CC-ITES a fost studiat în soluții apoase cu pH diferit pentru utilizarea lui, în special, ca material metallic în aplicații biomedicale deoarece se cunoaște faptul că toate procesele vitale din organism se desfășoară la valori exacte ale pH-ului. Compoziția soluțiilor utilizate în realizarea experimentelor sunt redate în tabelul 2.7. Au fost selecționate două tipuri de medii ce simulează fluidele din corpul uman, cu valori de pH diferite: Hank (pH=7.25) [104], respectiv saliva artificială Saliva Fusayama Meyer (pH=4,80) [105], în scopul de a studia comportamentul la coroziune al aliajului Ti-6Al-4V, în vederea aplicării lui ca biomaterial metallic. Motivul pentru care s-a recurs și la alegerea a altor două soluții acide: citric și sulfuric este că acestea sunt medii puternic oxidante, care pot influența starea stratului de oxid de pe suprafața probelor. Acidul citric a fost și el, de asemenea, selecționat în scopul studiului coroziv al aliajului studiat cu destinații biomedicale, deoarece se găsește în sucurile plantelor citrice, mere, pere, vișine, zmeură, coacăze, în conifere, ciuperci, foi de tutun, vin și chiar în lapte, și astfel poate influența schimbarea compoziției și pH-ul din cavitatea bucală.

b) În cadrul Grupului de Cercetare privind Modificarea Suprafețelor Materialelor și Tribologie, al Departamentului de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM), Katholieke Universiteit Leuven, a fost investigat comportamentul la coroziune al aliajului Ti-6Al-4V netratat (cu suprafețe de luciu oglindă) și a cărui suprafață a fost modificată prin procesul de

oxidare anodică și electrodepunere de hidroxiapatită din electrolit pe suportul oxidat la 100 V, folosind un alt fel de set-up (Fig. 2.14), constituit din:

- ▶ potențiostat/galvanostat cu interfață electrochimică Solartron Instruments 1287, având și un analizor de frecvență SI 1255.
- ▶ celula electrochimică, compusă din: contra-electrod care a fost confecționat din fir de Pt și microelectrodul Ag/AgCl, care a fost utilizat drept electrod de referință. Pentru a completa celula electrochimică au fost folosite, pe rând drept electrod de lucru, următoarele suprafețe:
 - suportul de Ti-6Al-4V **netratat**, a cărui suprafață a fost luciu ca de oglindă.
 - suportul de Ti-6Al-4V, **oxidat anodic** la 100 V.
 - suportul de Ti-6Al-4V, **electrodepus cu hidroxiapatită** ulterior oxidării anodice.

Acești electrozi au fost plasați în celula folosită la teste de coroziune în așa fel încât doar 1 cm² din suprafața electrodului de lucru a fost expusă în soluția de testare (Fig.2.14).

Soluția de testare folosită în cadrul experimentelor de coroziune a aliajului Ti-6Al-4V netratat, dar și a cărui suprafață a fost modificată prin procesul de oxidare anodică și electrodepunere de hidroxiapatită pe suportul oxidat la 100 V, a fost Saliva Fusayama Meyer a cărei compoziție chimică este redată în tabelul 2.7. Cantitatea de electrolit folosită pentru fiecare test în parte a fost de 20 mL.

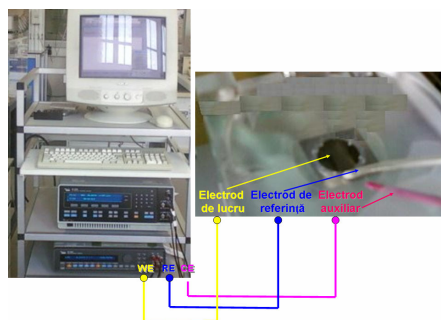


Fig. 2.14. Set-up utilizat la investigarea comportamentului la coroziune al aliajului Ti-6Al-4V cu suprafețe netratate, oxidate anodic și electrodepusse cu hidroxiapatită folosind potențiostat/galvanostat-ului Solartron Instruments 1287

Și în acest caz, au fost folosite tehnici precum evoluția în timp a potențialului liber (OCP), curbe de polarizare în regim potențiodinamic (PD) și curbe de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS).

2.3.2. Comportarea la tribocoroziune a aliajului Ti-6Al-4V, cu suprafețe netratate și modificate electrochimic

Procesul de tribocoroziune se referă la știința transformărilor de suprafață, care rezultă din interacțiunea proceselor mecanice și chimice care au loc între elementele unui tribosistem expuse la medii corozive. Astfel, acest proces combină interacțiunile mecanice și chimice, dintre două suprafețe și mediu, incluzând procese de frecare, lubrifiere, uzură și reacții chimice și electrochimice. Condiția esențială pentru derularea experimentelor tribocorozive este, prin urmare, posibilitatea de a controla nu numai condițiile mecanice, dar, de asemenea, și condițiile de testare electrochimice. Și în acest sens, pentru investigarea proceselor de tribocoroziune ale aliajului Ti-6Al-4V, destinat implantării, au fost folosite aceleași tehnici de analiză utilizate în cadrul proceselor de coroziune (evoluția în timp a potențialului liber, curbe de polarizare în regim potențiodinamic și curbe de spectroscopie de impedanță electrochimică) dar în prezența factorilor perturbatori mecanici.



Aceste metode de testare au fost aplicate cu ajutorul unui potențostat/galvanostat cu interfață electrochimică Solartron Instruments 1287, dotat cu un analizor de frecvență SI 1255, care aparține Grupul de Cercetare privind Modificarea Suprafețelor Materialelor și Tribologie, al Departamentului de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM), KU Leuven.

Contra-electrodul utilizat la testele de tribocoroziune a fost confecționat din fir de Pt, iar ca și electrod de referință a fost utilizat microelectrodul Ag/AgCl (soluție saturată de KCl, $E=200\text{mV vs. NHE}$). Pentru a completa celula electrochimică au fost folosite, pe rând drept electrod de lucru, pe următoarele suprafețe:

- suportul de Ti-6Al-4V **netratat**, a cărui suprafață a fost luciu ca de oglindă.
- suportul de Ti-6Al-4V, **oxidat anodic** la 100 V.
- suportul de Ti-6Al-4V, **electrodepus cu hidroxiapatită** ulterior oxidării anodice.

Acești electrozi au fost plasați în celula electrochimică folosită la testele de tribocoroziune în așa fel încât doar 1 cm^2 din suprafața electrodului de lucru a fost expusă la soluția de testare, așa cum este redat în figura 2.16. Soluția de testare folosită în cadrul experimentelor de tribocoroziune a fost Saliva Fusayama Meyer a cărei compoziție chimică este redată în tabelul 2.7. Cantitatea de electrolit folosită pentru fiecare test în parte a fost de 20 mL.

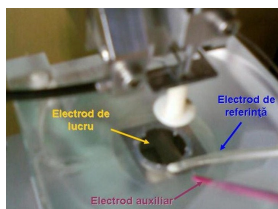


Fig. 2.16. Celula electrochimică utilizată la testele de tribocoroziune, din cadrul Grupului de Cercetare privind Modificarea Suprafețelor Materialelor și Tribologie

Bila de alumină cu diametrul de 10 mm (Ceratec Technical Ceramics BV) a fost folosită ca contra-față în testele de tribocoroziune. Bilele de alumină utilizate în studiul de față au fost de gradul G 10. Alegerea acestora a fost făcută datorită durității ridicate, a rezistenței la uzură înalte, a proprietăților chimice inerte și a proprietăților electroizolante, pe care le posedă.

În timpul testelor de tribocoroziune, au fost continuu monitorizați și parametrii mecanici precum: forța normală, forța tangențială, coeficientul de frecare, numărul de cicluri, frecvența de oscilare și amplitudinea de deplasare.

În această teză, s-a propus să se studieze comportamentul tribocoroziv al aliajului Ti-6Al-4V netratat folosind două tipuri de **dispozitive mecanice, și anume: unul care a permis aplicarea forțelor normale cu valori cuprinse între 1 N – 5 N, respectiv unul care a permis aplicarea forțelor normale cu valori cuprinse între 400 mN – 800 mN.** În urma acestor prime experimente, s-a decis ca pentru suprafețele aliajului Ti-6Al-4V modificate electrochimic să se utilizeze doar echipamentul mecanic corespunzător forțelor normale cu valori cuprinse între 400 mN – 800 mN.

Au fost selecționate forțele normale cu valori de peste 1 N, deoarece acestea determină regimuri de presiune și uzură similare implanturilor supuse unor condiții speciale, și anume în cazul solicitărilor excesive (datorită unei deplasări incorecte a pacientului), presiunii de contact mari și deoarece am dorit să lărgesc domeniul de aplicabilitate al aliajului Ti-6Al-4V. Au fost selecționate forțele normale cu valori de sub 1 N, deoarece acestea determină regimuri de presiune și uzură similare implanturilor în condiții normale.

În figura 2.17 este reprezentat set-up-ul utilizat la investigarea testelor de tribocoroziune instrumentat electrochimic cu ajutorul potențostat/galvanostat-ului și instrumentat mecanic cu ajutorul celor două tipuri de dispozitive mecanice, menționate anterior. Ambele tipuri de

dispozitive mecanice fac parte integrată din Grupul de Cercetare privind Modificarea Suprafețelor Materialelor și Tribologie, al Departamentului de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM), Katholieke Universiteit Leuven.

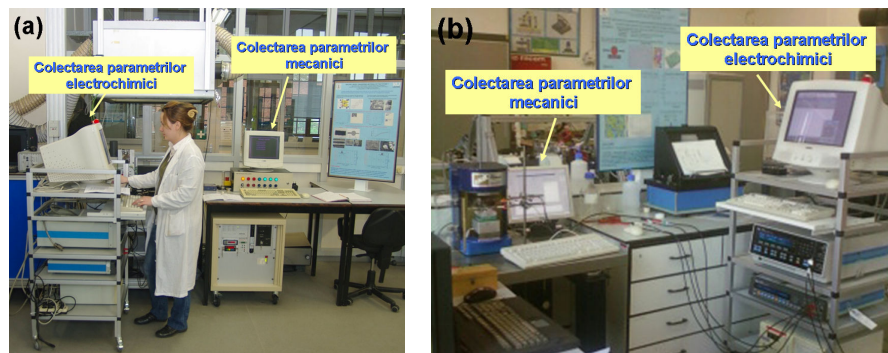


Fig. 2.17. *Set-up utilizat la investigarea testelor de tribocoroziune*
 (a) instrumentat mecanic prin aplicarea forțelor normale cu valori cuprinse între 1 -5 N
 (b) instrumentat mecanic prin aplicarea forțelor normale cu valori cuprinse între 400-800 mN

2.3.3. Caracterizarea morfologică și structurală

În figura 2.18 este prezentat microtopograful optic STIL, aparținând Departamentului de Tribocoroziune, din cadrul Laboratorului de cercetare Ingineria Proceselor și a Materialelor (LGPM), Ecole Centrale Paris, de rezoluție ridicată dotat cu fibră optică pentru captarea semnalului luminos și a analiza intensitatea acestuia transformată apoi în imagini 2D sau 3D (rezoluția laterală de 1 μm și o rezoluție verticală de 30 nm) cu ajutorul căruia a fost măsurată rugozitatea suprafețelor probelor (rugoase și luciu oglindă) folosite în cadrul testelor de coroziune.

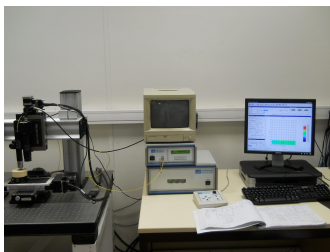


Fig. 2.18. *Microtopograful de înaltă rezoluție cu fibră optică STIL*

Topografia de suprafață, aria și volumul pierdut de pe suprafețele testate au fost determinate prin măsurători utilizând un profilometru optic non-contact Wyco NT 3300 (fig. 2.19.), cu interferometrie de lumină albă și program soft Vision (versiunea 2.210) aparținând Departamentului de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM), KU Leuven.

Totodată, cu sprijinul Departamentului de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM), Katholieke Universiteit Leuven, posesor al microscopul cu scanare electronică, Philips XL 30 FEG (fig. 2.20), a fost caracterizată morfologia suprafeței probelor. Analizele EDX au fost efectuate pentru a determina compoziția chimică a celor trei tipuri de suprafețe testate (netratate, oxidate anodic și oxidate anodic plus electrodepunere de hidroxiapatită), precum și a diferitelor regiuni ce aparțineau liniei de uzură (central, marginal).



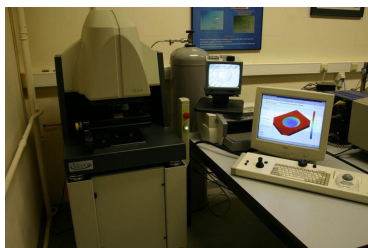


Fig. 2.19. *Profilometru optic non-contact Wyco NT 3300*



Fig. 2.20. *Microscopul electronic cu scanare, Philips XL 30 FEG*

Microscopul cu scanare electronică echipat cu fascicul de ioni focalizat (SEM-FIB), deasemenea aparținând Departamentului de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM), Katholieke Universiteit Leuven a fost folosit pentru a determina grosimea filmelor oxidice obținute în urma procesului de oxidare anodică (fig. 2.21).

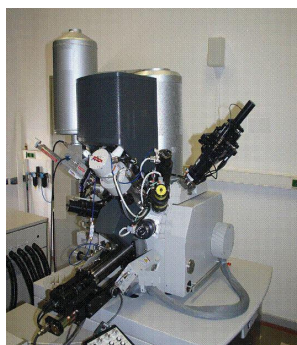


Fig. 2.21. *Microscopul cu scanare electronică echipat cu fasciculi de ioni focalizați*

2.4. Concluzii parțiale

Metodele electrochimice aplicate la modificarea suprafeței aliajului Ti-6Al-4V au dovedit a avea o influență pozitivă în creșterea rezistenței la coroziune și reducerea coeficientului de frecare.

Aparatura și metodele de investigare, atât cele in-situ cât și cele ex-situ aplicate în cercetarea de față pentru investigarea comportamentului coroziv și tribocoroziv al aliajului Ti-6Al-4V cu suprafețe netratate dar și modificate electrochimic s-au dovedit a fi foarte eficiente.

Capitolul III

INFLUENȚA PARAMETRIILOR ELECTROCHIMICI UTILIZAȚI LA MODIFICAREA SUPRAFETEI ALIAJULUI Ti-6Al-4V ASUPRA STRATURILOR OBTINUTE

3.1. Grosimi de strat

Se cunoaște faptul că titanul și aliajele sale sunt acoperite cu un strat de oxid care are rol de protecție și care se formează spontan pe suprafața acestora, în prezența oxigenului [5]. Acest strat de oxid posedă un nivel scăzut de conductivitate electronică iar grosimea acestuia a fost evaluată ca fiind de aproximativ 4-6 nm [12-14]. Totodată acest strat nativ de oxid este termodinamic stabil la valori ale pH-ului fiziologic, determinând astfel o excelentă biocompatibilitate localizată [13,15]. Cu toate acestea, în forma lor nativă, filme de TiO_2 care acoperă titanul și aliajele sale au proprietăți mecanice slabe și se pot deteriora foarte ușor sub condiții de uzură prin frecare sau alunecare. Prin urmare, filmele oxidice trebuie formate în mod intenționat cu ajutorul diferitelor tehnici de modificare a suprafeței.

Prin procesul de oxidare anodică a unui material metalic, se propune să se dezvolte pe suprafețele materialelor un film care să reziste la uzura abrazivă și la coroziune și care scade eliberarea de ioni și crește proprietățile de aderență și fixare. În acest scop, în prezenta cercetare, a fost aleasă metoda de oxidare anodică a materialului suport. Grosimea medie a filmelor anodice crește odată cu creșterea tensiunii de anodizare, tendință ce a fost semnalată de către mulți alți autori precum Kuromoto [69] pentru Ti cp și de către Heon-Seok Ha [71] deasemenea folosind Ti cp.

În funcție de tensiunea aplicată în timpul procedurii de oxidare anodică au fost raportate diferențe clare între valorile grosimilor de strat obținute, așa cum se poate observa în figura 3.1 la tensiunile de 25 V, 50 V, 75 V și 100 V.

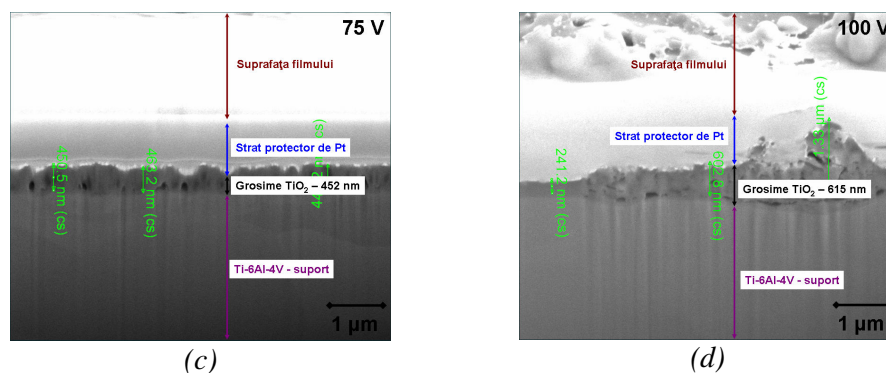


Fig. 3.1. Grosimea straturilor de oxid obținute prin oxidare anodică la tensiunile de (c) 75 V și (d) 100 V

În cazul tensiunii de anodizare aplicate de 25 V s-a putut observa că a fost obținut un strat de oxid foarte subțire, dar a cărui grosime nu a putut fi determinată deoarece microscopul electronic cu baleiaj echipat cu fascicul de ioni focalizat (SEM-FIB) nu a permis. În cazul tensiunilor de anodizare egale cu 50 V, 75 V și 100 V, grosimile medii ale filmelor oxidice

determinate cu ajutorul SEM-FIB, au fost de aproximativ 65 nm (fig. 3.1. - b), 452 nm (fig. 3.1. - c) și respectiv 615 nm (fig. 3.1 - d.).

3.2. Rugozitatea

Măsurarea parametrilor de rugozitate a suprafeței morfologice corespunzătoare unui implant este foarte importantă, deoarece valoarea sa influențează aderența, adsorbția și diferențierea celulelor. În literatură de specialitate există numeroase rapoarte care au demonstrat că rugozitatea suprafeței unui implant din titan afectează rata de osteointegrare și fixare biomecanică [110-111], astfel implanturile din titan cu suprafețe rugoase au un contact de fixare cu osul mai mare decât implanturi din titan cu suprafețe netede.

Prin urmare, în prezenta teză, s-a urmărit printre altele și creșterea parametrului de rugozitate, și în acest sens s-a recurs la procedeul de oxidare anodică și cel de electrodepunere a hidroxiapatite din electrolit, a materialului suport. Astfel probele netratate din Ti-6Al-4V cu suprafață de luciu oglindă au o prezentat o valoare a parametrului de rugozitate corespunzătoare profilului 3D, Sa egală cu 23.06 nm, precum este redată în figura 3.5-a.

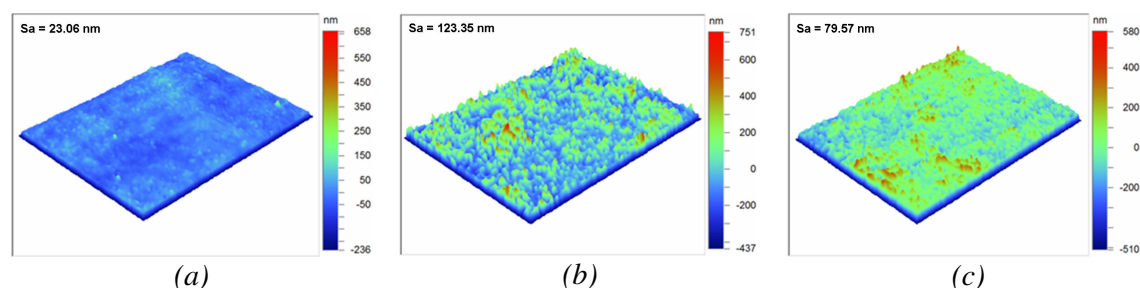


Fig. 3.5. Determinarea rugozității din profilele 3D a aliajului Ti-6Al-4V care a prezentat următoarele suprafețe: (a)-netratată, (b)-oxidată anodic și (c)-electrodepusă cu HA

Ho-Jun Song și colaboratorii săi [112] au demonstrat că prin tratamentul de oxidare anodică cu scânteie rugozitatea suprafeței Ti cp, determinată prin profilometrie, a crescut comparativ cu suprafața netratată. Deasemenea, Long-Hao Li și echipa sa [113] au relevat că prin tehnica oxidării în microarc a Ti cp, rugozitatea suprafeței oxidate a crescut semnificativ față de cea a suprafeței neoxidate.

Aceeași tendință poate fi observată și în cercetarea de față. Probele din Ti-6Al-4V lustruite până la luciu oglindă și care au fost supuse ulterior procedeului de oxidare anodică la 100 V, au dezvăluit o valoare a parametrului de rugozitate corespunzătoare profilului 3D egală cu 123.35 nm, așa cum este prezentată în figura 3.5-b.

În figura 3.5-c este redat parametrul de rugozitate corespunzător profilului 3D (Sa=79.57 nm) al probele din Ti-6Al-4V care au fost subiectul electrodeunerii de hidroxiapatită, după ce au fost în prealabil lustruite până la luciu oglindă și supuse procedeului de oxidare anodică. Prezența filmului de HA a determinat creșterea netezimii suprafeței și deci scăderea parametrului de rugozitate comparativ cu suprafața oxidată anodic.

Această diferență a parametrului de rugozitate dintre suprafața oxidată anodic (Sa=123.35 nm) și cea cu hidroxiapatită electrodepusă (Sa=79.57 nm) este de 43.78 nm, ceea ce sugerează că filmul de hidroxiapatită depus este foarte fin.

3.3. Caracterizarea morfologică

Influența tensiunii de anodizare asupra morfologiei filmelor de oxid de titan, formate pe suprafețele probelor lustruite din Ti-6Al-4V a fost evaluată cu ajutorul microscopului cu



scanare electronică, Philips XL 30 FEG. Figura 3.8 relevă o schimbare în morfologia filmelor de oxid în funcție de tensiunea anodică de formare. Se observă că straturi poroase de oxid de titan s-au format la toate valorile de tensiune, dar cu diferențe clare morfologice. Straturi nanoporoase s-au format la toate valorile de tensiune, care inițial erau subțiri dar grosimea lor a crescut cu creșterea tensiunii devenind evidente și regiuni poroase datorită străpungerii dielectrice. Totodată se observă că odată cu creșterea tensiunii de la 25 la 100 V porozitatea și dimensiunea porilor a crescut și, de asemenea, suprafața filmelor de oxid a devenit mai rugoasă, cu creșterea tensiunii aplicate.

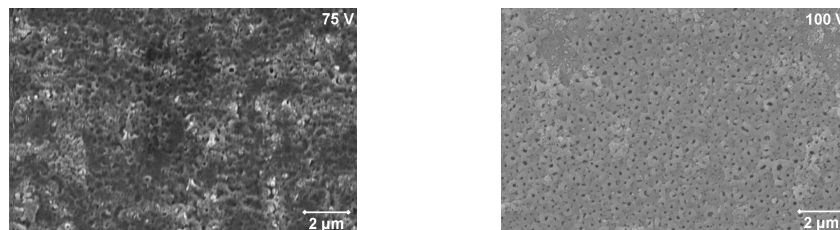


Fig. 3.8. Imagini SEM a suprafeței probelor oxidate anodic în funcție de tensiunea de anodizare

Aceeași tendință de creștere a porozității, dimensiunii porilor și a rugozității odată cu creșterea tensiunii de anodizare a fost semnalată pentru Ti cp și de alte grupuri de cercetători precum X. Cui et al [54], Neide K. Kuromoto et al [69] și Heon-Seok Ha et al [71].

Deoarece doar în urma tensiunii de anodizare de 100 V a fost obținut un film de oxid uniform în urma tratamentului de oxidare anodică în soluția de H_2SO_4 - 1M, numai aceste suprafețe de oxid au fost utilizate ulterior pentru electrodepunerea de hidroxiapatită din electrolit.

În figura 3.9 sunt reprezentate comparativ morfologia suprafețelor obținute în urma celor două tipuri de tratamente (*a* - oxidare anodică la 100 V și *b* - electrodepunerea hidroxiapatitei pe suportul anodizat) destinate proiectării de implanturi biomedicale, care să formeze interfețe biologice adezive între substratul osos și implant.

Din figura 3.9 se poate observa că pe suprafața de oxid obținută în urma oxidării anodice la 100 V (*a*), sunt ancorate în și între pori, depozite cristaline (*b*) obținute ulterior electrodepunerii de hidroxiapatită din electrolit. Acest mod de inserție aduce o contribuție la îmbunătățirea proprietății de aderență.

Același mod de distribuție a depozitelor cristaline de fosfați de calciu obținuți prin electrodepunere, în și între nanotuburilor de TiO_2 realizate în urma oxidării anodice în soluție de HNO_3 și HF (1: 1) a fost observat de către grupul condus de WANG Yue-qin [82].

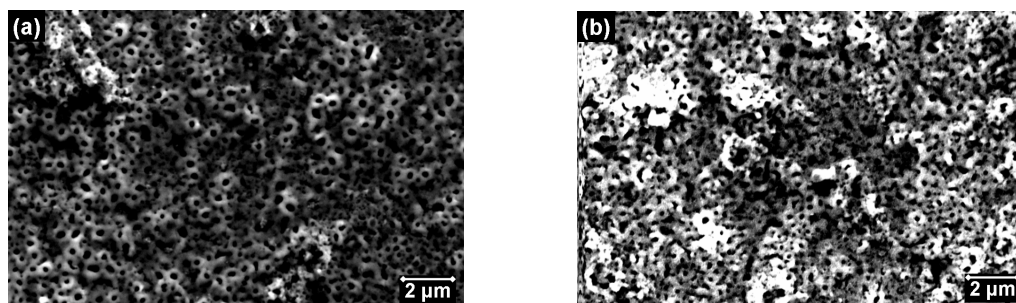


Fig. 3.9. Morfologia straturilor obținute în urma: (a) anodizării și (b) anodizare plus electrodepunere de hidroxiapatită

Deasemenea, în figura 3.9 se mai relevă faptul că în urma tratamentului de electrodepunere a hidroxiapatitei dimensiunea porilor corespunzătorii suprafeței oxidate anodic a devenit ușor mai mică. În același timp, suprafața acoperită cu hidroxiapatită relevă faptul că menține morfologia inițială a suprafețelor oxidate anodic, într-o foarte mare măsură, ca urmare a formării unui strat extrem de subțire de HA.

Long-Hao Li și echipa sa [113] au semnalat aceeași observație, conform căreia dimensiunea porilor corespunzătoare suprafeței din Ti cp care a fost supusă tratamentului de oxidare în microarc, a fost foarte puțin redusă în urma acoperiri cu HA prin metoda sol-gel. Și în acest caz, suprafața acoperită cu HA, a păstrat morfologia inițială a suprafețelor supuse tratamentului de oxidare în microarc din același motiv al formării unui strat foarte subțire de HA.

3.4. Analiza de raze X prin dispersia energiei (EDX)

Analizele EDX corespunzătoare probelor supuse oxidării anodice la tensiunile de 25 V, 50 V, 75 V și 100 V au fost efectuate pe întreaga suprafață a probelor pentru a identifica compoziția elementală și sunt reprezentate prin spectre EDX în figurile 3.10, 3.11, 3.12 și respectiv 3.13 iar procentele de masă și procentele atomice corespunzătoare acestor spectre EDX sunt redată în tabelul 3.1.

Procentele de masă, prezentate în tabelul 3.1 corespunzătoare spectrelor EDX ale filmelor de oxid obținute anodic relevă faptul că oxigenul este singurul element care prezintă o diferență majoră în ceea ce privește procentele de masă, în sensul că acesta este singurul element a cărui procente de masă cresc odată cu creșterea tensiunii de anodizare aplicate. Pentru elementele de titan, aluminiu și vanadiu, procentele lor de masă scad odată cu creșterea tensiunii de anodizare. Aceste observații sunt susținute și de figura 3.14.

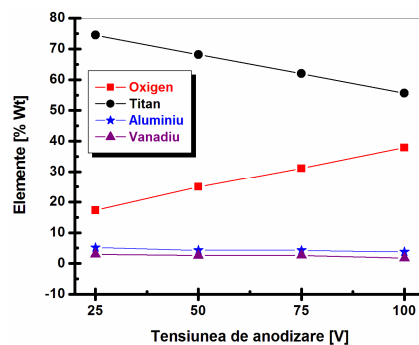


Fig. 3.14. Evoluția procentelor de masă în funcție de tensiunea de anodizare

Spectrul EDX, rezultat în urma analizei EDX pe întreaga suprafață corespunzătoare probelor electrodepuse cu HA ulterior oxidării anodice la tensiunea de 100 V, este redat în figura 3.15. La analiza spectrului din figura 3.15, se poate observa clar că pe lângă elementele corespunzătoare suportului oxidat anodic, și-au făcut simțită prezența elementele P și Ca. Se cunoaște faptul că, calciul, fosforul și oxigenul sunt constituenții necesari ai hidroxiapatitei. Prin urmare, prezența acestor trei elemente (Ca, P, O) în spectrul EDX de față, sugerează că hidroxiapatita a fost depusă cu succes pe suportul oxidat anodic la tensiunea de 100 V, prin procesul de electrodepunere din electrolit. În tabelul 3.2 sunt redată procentele de masă și procentele atomice corespunzătoare spectrului EDX din Fig. 3.15. Procentele de masă mici corespunzătoare fosforului (Wt % = 1.16) și calciului (Wt % = 1.47) relevă faptul că filmul de hidroxiapatită depus este foarte fin.



3.5. Concluzii parțiale

► Grosimea medie a filmelor oxidice obținute anodic a crescut odată cu creșterea tensiunii de anodizare.

► În prezenta teză, s-a recurs la procedeul de oxidare anodică și cel de electrodepunere a hidroxiapatitei, a materialului suport (Ti-6Al-4V), obținându-se creșterea rugozității suprafețelor de la $Sa=23.06$ nm (suprafața netratată) la $Sa=123.35$ nm (suprafața oxidată anodic) și respectiv la $Sa=79.57$ nm (suprafața electrodepusă cu hidroxiapatită).

► În ceea ce privește influența tensiunii de anodizare asupra morfologiei filmelor de TiO_2 obținute, se observă că straturi nanoporoase s-au format la toate valorile de tensiune, dar cu diferențe clare morfologice. Inițial, filmul format era subțire dar odată cu creșterea tensiunii grosimea lui a crescut devenind evidente și regiuni poroase. Totodată se observă că odată cu creșterea tensiunii de la 25 la 100 V porozitatea și dimensiunea porilor a crescut și, totodată, suprafața filmelor de oxid a devenit mai rugoasă, cu creșterea tensiunii.

► **Deoarece doar în urma tensiunii de anodizare de 100 V a fost obținut un film de oxid uniform în soluția de $H_2SO_4 - 1$ M, numai aceste suprafețe de oxid au fost utilizate ulterior pentru electrodepunerea de hidroxiapatită.**

► Prin compararea morfologiilor de suprafață corespunzătoare suprafeței de oxid obținută în urma oxidării anodice la 100 V și a celei pe care a fost electrodepusă HA, se poate observa clar, că pentru cea din urmă sunt ancorate în și între pori, depozite cristaline. Deasemenea, se mai relevă faptul că în urma tratamentului de electrodepunere a HA dimensiunea porilor corespunzător suprafeței oxidate anodic a devenit ușor mai mică și totodată, această suprafață acoperită cu HA menține într-o foarte mare măsură morfologia inițială a suprafețelor oxidate anodic, ca urmare a formării unui strat extrem de subțire de HA.

► Procentele de masă, corespunzătoare spectrelor EDX ale filmelor de oxid obținute anodic relevă faptul că oxigenul este singurul element care prezintă o diferență majoră, în sensul că, procentele lui de masă cresc odată cu creșterea tensiunii de anodizare. Pentru elementele de Ti, Al și V, procentele lor de masă scad odată cu creșterea tensiunii.

► La analiza spectrului EDX corespunzător suprafeței electrodepuse cu HA, se poate observa clar că pe lângă elementele corespunzătoare suportului oxidat anodic, și-au făcut simțită prezența elementele P și Ca. Se cunoaște faptul că, calciul, fosforul și oxigenul sunt constituenții necesari ai hidroxiapatitei. Prin urmare, prezența acestor trei elemente (Ca, P, O) în spectrul EDX, sugerează că HA a fost depusă cu succes pe suportul oxidat anodic la tensiunea de 100 V, prin procesul de electrodepunere din electrolit. Procentele de masă mici corespunzătoare P și Ca relevă faptul că filmul de HA depus este foarte fin.



Capitolul IV

STUDIUL COMPARATIV AL REZISTENȚEI LA COROZIUNE A ALIAJULUI Ti-6Al-4V NETRATAT ȘI MODIFICAT ELECTROCHIMIC ÎN ABSENȚA FACTORILOR PERTURBATORI MECANICI

Comportamentul la coroziune al aliajului Ti-6Al-4V, având suprafețe netratate și suprafețe modificate prin procedee electrochimice (oxidare anodică, electrodepunere de hidroxiapatită), a fost investigat atât pe plan local în cadrul Centrului de Cercetare (Competențe): Interfețe – Tribocoroziune – Sisteme Electrochimice, al Universității „Dunărea de Jos”, Galați, cât și pe plan extern în cadrul Grupului de Cercetare privind Modificarea Suprafețelor Materialelor și Tribologie, al Departamentului de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM), Katholieke Universiteit Leuven.

4.1. Influența rugozității și a pH-ului asupra comportării la coroziune a aliajului Ti-6Al-4V cu suprafața netratată

În cadrul Centrului de Cercetare (Competențe): Interfețe – Tribocoroziune – Sisteme Electrochimice (CC-ITES), al Universității „Dunărea de Jos”, Galați a fost determinată rezistența la coroziune a aliajului Ti-6Al-4V, urmărită sub două aspecte foarte importante pentru realizarea de implanturi biomedicale: (1) efectul rugozității, care este un factor foarte important în pregătirea suprafeței unui implant și (2) efectul pe care îl are pH-ul soluției de testare asupra comportamentului coroziv.

Astfel, a fost investigat comportamentul coroziv al aliajului Ti-6Al-4V, cu suprafețe netratate, dar cu rugozități diferite, în soluții apoase cu pH variat a căror compoziție este redată în tabelul 2.7 (soluție Hank, saliva Fusayama Meyer, acid citric 0.5 M și acid sulfuric 0.5 M). Rugozitățile acestor suprafețe au fost diferențiate astfel, suprafața aliajului Ti-6Al-4V netratat în starea în care a fost achiziționat și suprafața aliajului Ti-6Al-4V netratat dar polișat până la luciu oglindă.

În Fig. 2.11 și Fig. 2.12 sunt reprezentate set-up-ul utilizat la investigarea testelor de coroziune, cu ajutorul potentiostat/galvanostat-ului VoltaLab PGZ 100 și respectiv celula electrochimică utilizată în timpul experimentelor de coroziune, a aliajului Ti-6Al-4V netratat din cadrul CC-ITES.

În Fig. 4.1 sunt reprezentate profilele 3D și rugozitatea suprafețelor probelor testate la coroziune, care a fost de $S_a=1.15 \mu\text{m}$ pentru suprafața aliajului Ti-6Al-4V așa cum a fost livrat și respectiv de $S_a=0.089 \mu\text{m}$ pentru suprafața de luciu oglindă, rugozități obținute cu ajutorul microtopografului optic (fig. 2.18).

4.1.1. Evoluția în timp a potențialului liber (OCP)

Au fost înregistrate potențialele de electrod în circuit deschis pentru ambele tipuri de suprafețe studiate (rugoase și luciu oglindă), în funcție de timp, în cele patru medii de testare (soluție Hank, saliva Fusayama Meyer-SFM, acid citric 0.5 M și acid sulfuric 0.5 M).

În figura 4.2 se poate observa o deplasare a potențialului electrodului din Ti-6Al-4V, cu suprafața de luciu oglindă, spre valori mai electropozitive, ceea ce confirmă formarea pe suprafața sa a unui film protector de oxid, în cazul mediilor apoase de salivă artificială Fusayama Meyer, soluție Hank și acid sulfuric.



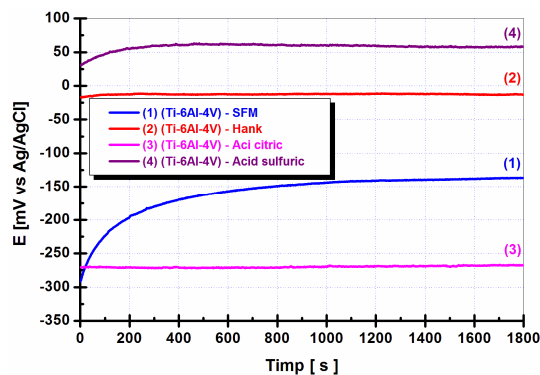


Fig. 4.2. Variația în timp a potențialului liber pentru electrodul din Ti-6Al-4V, cu suprafața de luciu oglindă, imersat în cele patru medii apoase pentru o perioadă de 30 minute

Conform figurii 4.2, pentru soluția de salivă artificială Fusayama Meyer (SFM), valoarea de la imersie a potențialului liber de -291.68 mV crește până la finalul experimentului la valoarea de -136.75 mV. Corespunzător soluției Hank, valoarea inițială a potențialului liber de -16.68 mV crește până la o valoare finală de -12.75 mV. Iar în cazul soluției de H_2SO_4 - 0.5 M valoarea de la imersie a potențialului liber de +30.57 mV crește până la finalul experimentului la valoarea de +57.82 mV. Potrivit potențialului liber al electrocului din Ti-6Al-4V, cu suprafața de luciu oglindă înregistrat în soluția de acid citric-0.5 M, acesta este aproximativ constant, variația lui fiind foarte mică, pornind de la -270.43 mV până la -267.37 mV.

În ceea ce privește cele două soluții ce simulează fluidele din corpul uman (SFM și Hank) datorită valorilor de pH diferit de 4.8, respectiv 7.25 se disting două paliere cu valori diferite a potențialelor de stabilizare direct proporționale cu valorile de pH. Totodată se observă că în cazul soluției de H_2SO_4 - 0.5 M, datorită neexistenței în componența ei a clorurilor, acest mediu este puternic oxidant și permite încă formarea și creșterea unui strat pasiv de oxid protector.

4.1.2. Curbe de polarizare în regim potențiodinamic (PD)

Pentru evaluarea cineticii proceselor de coroziune, pentru materialul studiat au fost înregistrate curbe de polarizare în regim potențiodinamic. Pentru realizarea curbelor de polarizare în regim potențiodinamic, tensiunea aplicată la bornele circuitului a variat între potențialul maxim negativ de -1 V și potențialul maxim pozitiv de 2 V. Variația potențialului între valorile extreme impuse a fost făcută pentru viteza de baleiere egală cu 5 mV/sec.

În figura 4.4 sunt trasate curbele de polarizare în regim potențiodinamic care prezintă influența rugozității suprafeței probelor din Ti-6Al-4V, înregistrate în soluțiile ce simulează fluidele din organismul uman, respectiv soluția de salivă artificială Fusayama Meyer (a) și soluția Hank (b).

Din figura 4.4 pentru aliajul din Ti-6Al-4V, cu suprafața de luciu oglindă, imersat în mediile ce simulează fluidele din corpul uman, se observă domenii de pasivitate extinse de peste 2 V, ceea ce indică o imunitate la coroziune din punct de vedere electrochimic, iar transpasivitatea se manifestă la peste 1,5 V față de electrocul de referință Ag/AgCl.

Pentru aliajul din Ti-6Al-4V, cu suprafața rugoasă, domeniile de pasivitate mai mici de aproximativ 1.2 V indică faptul că sunt mai sensibile la coroziune, iar transpasivitatea se manifestă la peste 0.6 V față de electrocul de referință Ag/AgCl.

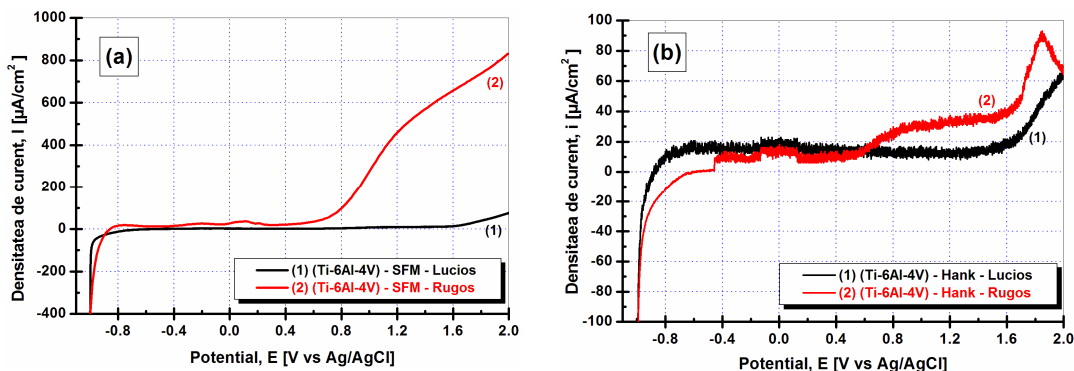


Fig. 4.4. Influența rugozității suprafețelor electrodului din Ti-6Al-4V, cu suprafața de *luciu oglindă* și *rugosă*, asupra curbelor PD în (a) soluția Fusayama Meyer și (b) soluția Hank

Din această figură se mai poate observa că atât în domeniul catodic cât și cel anodic se modifică alura curbelor, corespunzătoare acestor medii, acestea fiind deplasate spre valori corespunzătoare densității de curent mai mari odată cu creșterea valorii de pH, ceea ce poate fi corelat cu etapele de reducere a oxigenului de pe suprafața aliajului.

4.1.3. Voltametrie ciclică (CV)

Pentru studiul prin voltametrie ciclică al comportării electrochimice al aliajului Ti-6Al-4V, la bornele circuitului a fost aplicată o tensiunea ce a variat între potențialul maxim negativ de -1 V și potențialul maxim pozitiv de 2 V. Variația potențialului între valorile extreme impuse a fost făcută pentru viteza de baleiere egală cu 5 mV/sec.

În figura 4.6 sunt reprezentate curbele corespunzătoare celor două soluții ce simulează fluidele din corpul uman, soluția de salivă Fusayama Meyer, respectiv soluția Hank, care au avut ca electrod de lucru, probele din Ti-6Al-4V cu suprafața lucioasă.

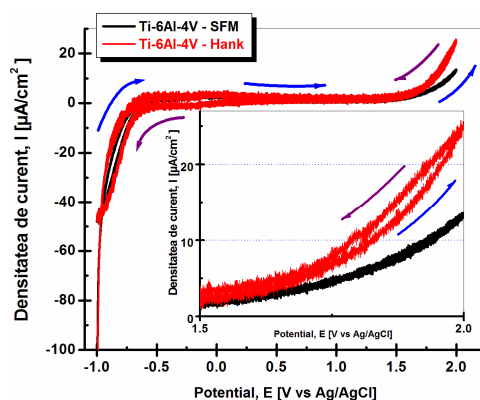


Fig. 4.6. Curbe de voltametrie ciclică pentru electrodul din Ti-6Al-4V cu suprafața lucioasă imersat în soluțiile de salivă Fusayama – Mayer și Hank

Din diagrama reprezentată în figura 4.6 se observă că pentru curba corespunzătoare electrolitului Hank, atât valoarea de plecare cât și de întoarcere a densității de curent, aceasta este deplasată spre valori mai electropozitive comparativ cu curba corespunzătoare electrolitului de salivă, datorită faptului că electrolitul Hank prezintă cloruri în concentrație mai mare decât saliva Fusayama Mayer. De asemenea, se mai constată un comportament similar curbelor de polarizare în regim potențiodinamic pentru același tip de suprafață a

electrodului testat (Ti-6Al-4V cu suprafața lucioasă), adică domenii de pasivitate extinse de peste 2 V, ceea ce indică o rezistență la coroziune din punct de vedere electrochimic, iar transpasivitatea se manifestă la peste 1,5 V față de Ag/AgCl.

4.1.4. Curbe de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS)

Datele din curbele de spectroscopie de impedanță electrochimică efectuate la potențialul de coroziune, aplicând un semnal sinusoidal de 10 mV, cu balierea frecvențelor între 10^5 și 10^{-2} Hz, în cele patru tipuri de electroliți au fost procesate sub forma diagramelor în reprezentări Nyquist (componenta imaginară a impedanței în funcție de componenta reală). În planul Nyquist, diagrama impedanței este reprezentată ca un arc de cerc, iar valorile R_s (rezistența soluției) și R_p (rezistența la polarizare) sunt deduse prin extrapolarea arcului cu axa ce reprezintă componenta reală a impedanței așa cum este redat în figura 4.9 - b. O astfel de diagramă a impedanței corespunde circuitului electric echivalent redat în Fig. 4.9 - a, în care R_s , este în serie cu un subcircuit format dintr-un element de fază constantă (CPE - caracterizarea capacitivă a stratului dublu-electric de la interfața probă – electrolit), care este în paralel cu R_p .

În figura 4.8, pentru același electrod din Ti-6Al-4V cu suprafața lucioasă, dar imersat în soluția de salivă Fusayama Meyer, respectiv soluția Hank, sunt ilustrate semicercurile, ale căror diametre reprezintă rezistența specifică a materialului studiat (R_{sp}). Se folosesc aceste reprezentări Nyquist pentru a deduce rezistența la polarizare care este echivalentă cu rezistența la coroziune, din diametrele semicercurilor obținute prin simulare folosind modelul de circuit echivalent reprezentat în figura 4.9 - a.

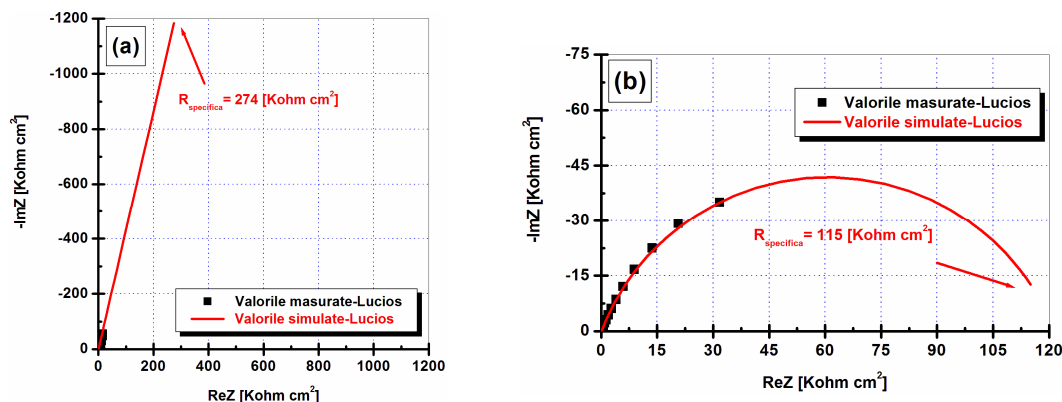


Fig. 4.8. Reprezentări Nyquist a diagramelor EIS pentru electrodul din Ti-6Al-4V cu suprafața lucioasă imersat în: (a) soluția de salivă Fusayama Meyer și b) soluția Hank

Din figura 4.8 comparând diagrama a) corespunzătoare soluției de salivă Fusayama Meyer, cu diagrama b) corespunzătoare mediului Hank este evidențiat faptul că materialul prezintă o rezistență specifică obținută prin simulare de $R_{sp} = 274 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pentru mediul de salivă, valoare care este cu mult mai ridicată comparativ cu cea a mediului Hank a cărei rezistență specifică obținută prin simulare este de $R_{sp} = 115 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$. În cazul soluției de salivă, se observă că rezistența la polarizare nu a fost clar dedusă, ea fiind foarte mare și putându-se manifesta la valori de peste $1200 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$. În cazul soluției Hank, se observă că rezistența la polarizare a fost dedusă, ea fiind de aproximativ $120 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Această tendință se datorează faptului că electrolitul Hank prezintă cloruri în concentrație mai mare decât saliva Fusayama Mayer.

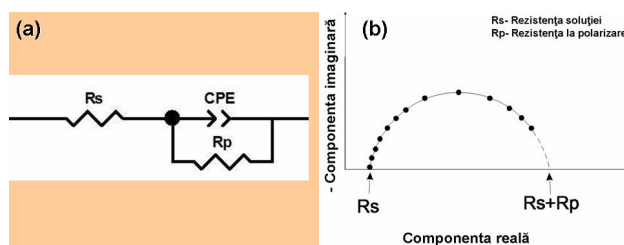


Fig. 4.9. a)-Circuit echivalent folosit la simularea datelor EIS pentru a deduce rezistența la polarizare, b)-Reprezentarea diagramei de impedanță în plan Nyquist

4.2. Comportamentul la coroziune al aliajului Ti-6Al-4V cu suprafața netratată și modificată electrochimic, în saliva Fusayama Meyer

În cadrul Grupului de Cercetare privind Modificarea Suprafețelor Materialelor și Tribologie, al Departamentului de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM), Katholieke Universiteit Leuven, a fost investigat comportamentul coroziv al aliajului Ti-6Al-4V, având atât suprafețe netratate, dar cu luciu oglindă cât și suprafețe modificate prin procedee electrochimice (oxidare anodică, electrodepunere). Soluția de salivă artificială Fusayama Meyer, a fost folosită ca electrolit în cadrul acestor experimente iar compoziția și pH-ul acesteia sunt redată în tabelul 2.7.

Astfel, pe plan extern, pentru investigarea procesului de coroziune a fost utilizat aliajul Ti-6Al-4V având trei tipuri de suprafețe și anume: cu **suprafața netratată**, dar cu luciu oglindă, cu **suprafața supusă oxidării anodice** la 100 V și cu **suprafața electrodepusă cu hidroxiapatită**, ulterior oxidării anodice la tensiunea de 100 V. Ca și în cazul experimentelor de coroziune elaborate în cadrul CC-ITES și în cadrul Departamentului de Metalurgie și Ingineria Materialelor (MTM) au fost folosite aceleași tehnici de analiză precum: evoluția în timp a potențialului liber (OCP), curbe de polarizare în regim potențiodinamic (PD) și curbe de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS).

În Fig. 2.14 sunt redată set-up-ul și celula electrochimică, ambele utilizate la investigarea comportamentului la coroziune al aliajului Ti-6Al-4V (având atât suprafețe netratate cât și suprafețe modificate prin procedee electrochimice), din cadrul Grupului de Cercetare privind Modificarea Suprafețelor Materialelor și Tribologie cu ajutorul potentiostat/galvanostat-ului Solartron Instruments 1287.

4.2.1. Evoluția în timp a potențialului liber (OCP)

În Fig. 4.12 sunt reprezentate variația în timp pentru o perioadă de 60 minute a potențialelor libere corespunzătoare aliajului Ti-6Al-4V cu cele trei tipuri de suprafețe și anume: cu suprafața netratată, dar cu luciu oglindă, cu suprafața nano-poroasă după ce a fost supusă oxidării anodice la 100 V și cu suprafața electrodepusă cu hidroxiapatită, ulterior oxidării anodice la tensiunea de 100 V.

Din Fig. 4.12 se observă că pentru **suprafața netratată** a aliajului Ti-6Al-4V, dar cu luciu oglindă, valoarea potențialului liber de la imersie a cărei valoare a fost de -246 mV versus Ag/AgCl a crescut până la finalul celor 60 de minute la valoarea de -152 mV versus Ag/AgCl. Această tendință de înobilare a potențialului sugerează faptul că pe suprafața sa se formează un film protector de oxid, așa cum au sugerat S. Kumar și colaboratorii săi [44].

Totodată, din aceeași Fig. 4.12 se relevă faptul că în cazul **suprafeței** nanoporoase a aliajului Ti-6Al-4V obținută în urma procesului de **oxidare anodică** sub tensiunea de 100 V, potențialul de la imersie de 476 mV față de Ag/AgCl a evoluat până la finalul experimentului

la 474 mV față de Ag/AgCl. Deoarece această diferență de potențial (imersie-final) este nesemnificativă, de doar 2 mV, se poate considera că potențialul acestei suprafețe este constant pe toată perioada celor 60 de minute, fapt ce demonstrează stabilitatea suprafeței filmului nanoporos de TiO₂ obținut experimental.

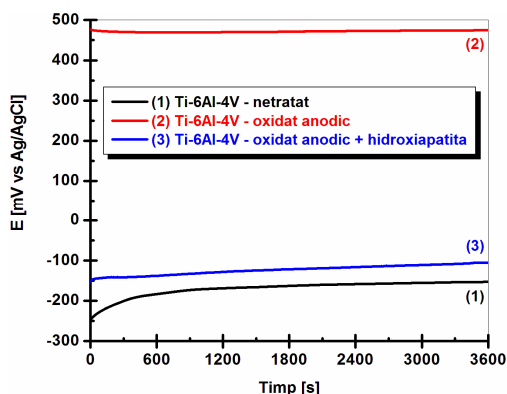


Fig. 4.12. Variația în timp a potențialului liber pentru electrodul din Ti-6Al-4V, cu următoarele suprafețe: **netratată**, **oxidată anodic** și **electrodepusă cu hidroxiapatită**

Deasemenea, din aceeași Fig. 4.12 se observă faptul că **suprafața** corespunzătoare aliajului Ti-6Al-4V pe care a fost **electrodepusă hidroxiapatita** ulterior oxidării anodice sub tensiunea de 100 V, valoarea potențialului de la imersie a cărei valoare a fost de -152 mV versus Ag/AgCl a crescut până la finalul celor 60 de minute la valoarea de -105 mV versus Ag/AgCl. Și în acest caz, înobilarea potențialului sugerează faptul că pe suprafața sa se formează un film protector de oxid. Valoarea de potențial corespunzătoare aliajului Ti-6Al-4V pe care a fost electrodepusă hidroxiapatita ulterior oxidării anodice este situată între valorile de potențial ale suprafeței netratate dar cu luciu oglindă și cea oxidată anodic. Această ultimă observație subliniază faptul că rolul hidroxiapatitei nu este acela de a crește rezistența la coroziune, ci de a îmbunătăți capacitatea de osteointegrare.

4.2.2. Curbe de polarizare în regim potențiodinamic (PD)

Pe baza acestor curbe se poate determina viteza de coroziune a aliajului Ti-6Al-4V având cele trei tipuri de suprafețe ce trebuie studiate. De obicei starea pasivă este cea care se urmărește în protecția anticorozivă. Cu cât starea pasivă se întinde pe un domeniu de potențial mai mare și cu atât curentul de pasivare are valoarea mai mică, atunci metalul sau aliajul prezintă, în acel mediu și în acele condiții de lucru în care s-a înregistrat curba potențiodinamică, rezistența cea mai ridicată la coroziune.

Astfel, în Fig. 4.14 sunt prezentate comparativ curbele de polarizare în regim potențiodinamic corespunzătoare aliajului Ti-6Al-4V și anume: cu suprafața **netratată**, dar cu luciu oglindă, cu suprafața nanoporoasă după ce a fost **oxidată anodic** la 100 V și cu suprafața **electrodepusă cu hidroxiapatită**, ulterior oxidării anodice la tensiunea de 100 V. Pentru realizarea curbelor de polarizare în regim potențiodinamic, tensiunea aplicată la bornele circuitului a variat între potențialul maxim negativ de -1.5 V și potențialul maxim pozitiv de 3.5 V. Variația potențialului între valorile extreme impuse a fost făcută pentru viteza de baleiere egală cu 1 mV/sec.

Din figura 4.14 – a, care reprezintă curba de polarizare în regim potențiodinamic pentru electrodul din Ti-6Al-4V cu **suprafața netratată** dar cu luciu oglindă reiese un domeniu de pasivitate extins a cărui lărgime este de 3.52 V, fiind cuprins între -0.42 V și 3.10 V. Din

figura 4.14 – b, care reprezintă curba de polarizare în regim potențiodinamic pentru electrodul din Ti-6Al-4V cu **suprafața oxidată anodic** sub tensiunea de 100 V, este pus în evidență un interval de pasivitate cuprins între -0.28 V și 1.88 V, lărgimea acestuia fiind de 2.16 V. Din figura 4.14 – c, care redă curba de polarizare în regim potențiodinamic corespunzătoare electrocului din Ti-6Al-4V cu **suprafața electrodepusă cu hidroxiapatită** ulterior oxidării anodice la 100 V, se relevă un domeniu de pasivitate extins a cărui lărgime este de 2.17 V, fiind cuprins între - 0.78 V și 1.39 V.

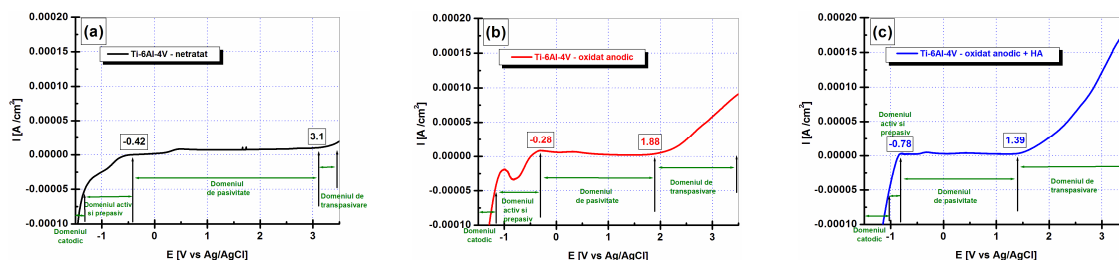


Fig. 4.14. Curbele PD ale electrocului din Ti-6Al-4V, cu următoarele suprafețe: (a) - netratată, (b) - oxidată anodic și (c) - electrodepusă cu hidroxiapatită

Mai mult decât atât, în figura 4.14 (a – c) se poate observa că probele **oxidate anodic** și **acoperite cu hidroxiapatită** au o densitate de curent în intervalul pasiv, care este mult mai mică decât cea a probelor lustruite până la luciu oglindă, care au stratul de oxid "natural" mai subțire, ceea ce denotă stabilitatea lor. Comparativ cu substratul lustruit neacoperit, care are un strat de oxid natural mai mic, rezistența la coroziune a aliajului Ti-6Al-4V a crescut pentru probele oxidate anodic și acoperite cu hidroxiapatită. Aceeași tendință a putut fi observată și de D. Velten și colaboratorii săi, pentru titanul comercial pur. Prin compararea curbelor de polarizare în regim potențiodinamic corespunzătoare suprafeței polișate din Ti cp cu cea supusă oxidării anodice, ei au concluzionat că probele oxidate anodic prezintă cea mai mică densitate de curent în intervalul pasiv [114].

4.2.3. Curbe de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS)

Datele din curbele de spectroscopie de impedanță electrochimică efectuate la potențialul de coroziune, aplicând un semnal sinusoidal de 10 mV, cu balierea frecvențelor între 10^5 și 10^{-2} Hz, corespunzătoare celor trei tipuri de suprafețe ale aliajului Ti-6Al-4V au fost procesate sub forma diagramelor în reprezentări Nyquist (componenta imaginară a impedanței în funcție de componenta reală).

În Fig. 4.15 (a – c) sunt reprezentate modelele de circuit echivalent folosite la simularea datelor de impedanță electrochimică pentru cele trei tipuri de suprafețe ce care au fost studiate. Laís T. Duarte și colaboratorii săi [115] au utilizat aceleași modele de circuit echivalent ale căror rezultate au fost folosite pentru simularea spectrelor EIS corespunzătoare suprafeței aliajului Ti-13Nb-13Zr oxidat în micro-arc și a suprafeței pe care a fost electrodepusă hidroxiapatita ulterior oxidării în micro-arc. În cadrul acestor modele, R_s reprezintă rezistența asociată soluției de electrolit, R_c și Q_c sunt rezistența și elementul de fază constantă (CPE- caracterizarea capacitivă a stratului dublu-electric de la interfața probă – electrolit) asociate stratului compact de oxid, R_p și Q_p rezistența și elementul de fază constantă asociate stratului de oxid poros, iar R_a și Q_a rezistența și elementul de fază constantă asociate stratului de fosfat de calciu ca precursor al acoperirii cu hidroxiapatită.

În Fig. 4.16 (a – c) sunt ilustrate semicercurile, ale căror diametre reprezintă rezistența specifică (R_{sp}) a electrocului din Ti-6Al-4V care a prezentat următoarele tipuri de suprafețe:



(a) - cu suprafața netratată, dar cu luciu oglindă, (b) - cu suprafața poroasă după ce a fost supusă oxidării anodice la 100 V și (c) - cu suprafața electrodepusă cu hidroxiapatită, ulterior oxidării anodice la tensiunea de 100 V, imersat în soluția de salivă Fusayama Meyer.

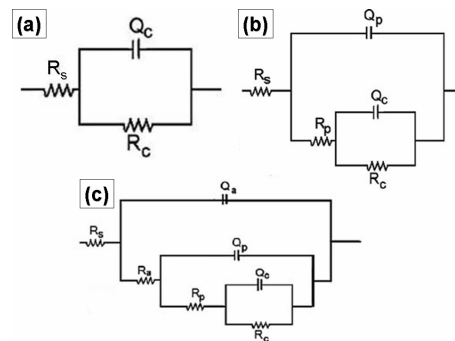


Fig. 4.15. Circuite echivalente folosite la simularea datelor de impedanță electrochimică pentru electrodul din Ti-6Al-4V, cu următoarele suprafețe: (a)-netratată, (b)-oxidată anodic și (c)-electrodepusă cu hidroxiapatită ulterior oxidării anodice

Spectrele Nyquist (Fig. 4.16 a - c) au relevat semicercuri incomplete, cu o rază de curbură foarte mare, care arată un comportament capacitiv, sugerând un strat de protecție, pasiv, foarte rezistent.

Din Fig. 4.16 - a este evidențiat faptul că electrodul din Ti-6Al-4V cu **suprafața netratată** dar cu luciu oglindă prezintă o rezistență specifică obținută prin simulare de $R_{sp} = 913 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Rezistența la polarizare nu a fost clar dedusă, ea fiind foarte mare și putându-se manifesta la valori de peste $1000 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

Din Fig. 4.16 - b este evidențiat faptul că electrodul din Ti-6Al-4V cu **suprafața oxidată anodic** la tensiunea de 100 V, prezintă o rezistență specifică obținută prin simulare de $R_{sp} = 379 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Totodată, se observă că rezistența la polarizare nu a fost nici în acest caz bine definită, ea putându-se afirma la valori de peste $400 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

În cazul figurii 4.16 - c se relevă faptul că electrodul din Ti-6Al-4V cu **suprafața electrodepusă cu hidroxiapatită** ulterior oxidării anodice la 100 V, evidențiază o rezistență specifică obținută prin simulare de $R_{sp} = 80 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$.

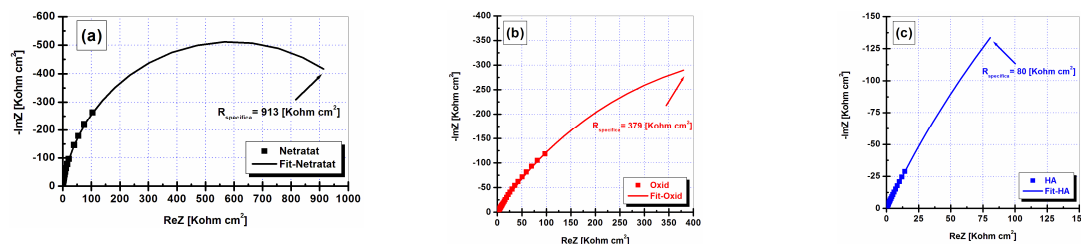


Fig. 4.16. Reprezentări Nyquist a diagramelor EIS pentru electrodul din Ti-6Al-4V, având următoarele suprafețe: (a) netratată, (b) oxidată anodic și (c) electrodepusă cu hidroxiapatită

Conform tabelului 4.1 se poate observa că valorile rezistențelor asociate stratului compact de oxid (R_c) obținute prin simulare variază semnificativ de la suprafața oxidată anodic ($R_c = 420 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$) la suprafața electrodepusă cu hidroxiapatită ulterior oxidării anodice ($R_c = 50 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$). Acest lucru înseamnă că metoda de electrodepunere a hidroxiapatitei interferează cu rețeaua de TiO_2 a stratului (compact) interior într-un mod care



îi modifică conductivitatea. Observație similară, a fost semnalată și de L. T. Duarte și colaboratorii săi [115], care au comparat suprafața aliajului Ti-13Nb-13Zr oxidată în micro-arc cu suprafața pe care a fost electrodepusă hidroxiapatita din soluție ulterior oxidării în micro-arc, după ce ambele au fost imersate pentru o perioadă de 49 de zile în soluție tampon fosfat salină.

4.3. Concluzii parțiale

a) Influența rugozității și a pH-ului asupra comportării la coroziune a aliajului Ti-6Al-4V cu suprafața netratată

În ceea ce privește **importanța pH-ului** se trag următoarele concluzii:

☐Din curbele care prezintă variația în timp a potențialului liber pentru electrodul din Ti-6Al-4V cu suprafața de luciu oglindă, imersat în cele două soluții ce simulează fluidele din corpul uman, se percep paliere diferite de stabilizare a potențialului care sunt direct proporționale cu valorile de pH.

☐Din reprezentarea curbelor de polarizare în regim potențiodinamic pentru electrodul din Ti-6Al-4V cu suprafața de luciu oglindă, atât în domeniul catodic cât și cel anodic se modifică alura curbelor, corespunzătoare mediilor ce simulează fluidele din corpul uman, acestea fiind deplasate spre valori a densităților de curent mai mari odată cu creșterea valorii de pH.

☐Din curbele de voltametrie ciclică corespunzătoare electrocului din Ti-6Al-4V cu suprafața de luciu oglindă imersat în mediile ce simulează fluidele din corpul uman se poate observa că în domeniul de potențial ales, acestea sunt deplasate spre valori ale densității de curent mai electropozitive odată cu creșterea valorii de pH.

☐Din spectrele de impedanță electrochimică înregistrate în cele două medii acide studiate, se relevă faptul că aliajul Ti-6Al-4V cu suprafața lucioasă prezintă rezistențe specifice obținute prin simulare, care sunt direct proporționale cu valorile de pH.

În ceea ce privește **importanța parametrului de rugozitate** se trag următoarele concluzii:

☐Din curbele care prezintă variația în timp a potențialului în circuit deschis pentru electrocul din Ti-6Al-4V, imersat în soluția Hank și soluția de H_2SO_4 -0.5 M, se poate observa că probele a căror suprafață a fost rugoasă, au prezentat potențiale inițiale și respectiv finale mult mai mici comparativ cu probele a căror suprafață a fost lucioasă.

☐Din reprezentarea curbelor de polarizare în regim potențiodinamic corespunzătoare aliajului Ti-6Al-4V, cu suprafața rugoasă, se disting domenii de pasivitate mai mici comparativ cu probele a căror suprafață a fost lucioasă, evidențiind faptul că această suprafață este mai susceptibilă la coroziune.

☐Din curbele de voltametrie ciclică imersat în soluția de salivă Fusayama – Mayer se observă că pentru potențialul corespunzător suprafețelor rugoase comparativ cu cel al suprafețelor lucioase, acesta se deplasează spre valori ale densităților de curent mai electropozitive. Explicația ce se poate oferi acestei tendințe este aceea că probele ce prezintă rugozități mai mari, determină apariția unor curenți mai mari, datorită faptului că suprafața activă reală este total diferită de cea geometrică măsurată. Totodată, se relevă că suprafața rugoasă prezintă un domeniu de pasivitate mai mic comparativ cu probele a căror suprafață a fost lucioasă, indicând faptul că acest tip de suprafață este mai sensibilă la coroziune.

☐Metoda spectroscopiei de impedanță electrochimică înregistrată în soluția de H_2SO_4



0.5, a demonstrat faptul că aliajul Ti-6Al-4V cu suprafața de luciu oglindă indică o imunitate la coroziune din punct de vedere electrochimic comparativ cu suprafața inițială de livrare a aliajului Ti-6Al-4V. Explicația ce se poate oferi acestei tendințe este aceea că probele ce prezintă rugozități mai mari, au o suprafață activă reală care este total diferită de cea geometrică măsurată.

b) Comportamentul la coroziune al aliajului Ti-6Al-4V cu suprafața netratată și modificată, în saliva Fusayama Meyer

☐ Din curbele care prezintă variația în timp a potențialului în circuit deschis pentru electrodul din Ti-6Al-4V, cu următoarele suprafețe: netratată dar cu luciu oglindă, oxidată anodic și electrodepusă cu hidroxiapatită ulterior oxidării anodice, se observă clar că în urma tratamentelor electrochimice de modificare a suprafeței, potențialul liber al aliajul Ti-6Al-4V este mult înnobitat, sugerând faptul că pe suprafața sa se formează un film protector de oxid, care îmbunătățește rezistența la coroziune a aliajului Ti-6Al-4V.

☐ Din reprezentarea curbelor de polarizare în regim potențiodinamic se poate observa că probele oxidate anodic și acoperite cu hidroxiapatită au o densitate de curent în intervalul pasiv, care este mult mai mică decât cea a probelor lustruite până la luciu oglindă. Comparativ cu substratul lustruit neacoperit, care are un strat de oxid natural mai mic, această metodă electrochimică a demonstrat încă odată că rezistența la coroziune a aliajului Ti-6Al-4V a crescut pentru probele oxidate anodic și acoperite cu hidroxiapatită.

☐ Din reprezentările Nyquist a diagramelor EIS s-a putut observa că valorile rezistențelor specifice obținute prin simulare variază semnificativ de la suprafața oxidată anodic ($R_{sp} = 433 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$) la suprafața electrodepusă cu hidroxiapatită ulterior oxidării anodice ($R_{sp} = 97 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$), deoarece se consideră că electrodepunerea hidroxiapatitei interferează cu rețeaua de TiO_2 a stratului (compact) interior într-un mod care îi modifică conductivitatea.



CAPITOLUL V

STUDIUL COMPARATIV AL REZISTENȚEI LA TRIBOCOROZIUNE A ALIAJULUI Ti-6Al-4V NETRATAT ȘI MODIFICAT ÎN SALIVA ARTIFICIALĂ FUSAYAMA MEYER

5.2. Comportamentul la tribocoroziune al aliajului Ti-6Al-4V cu suprafața netratată, aplicând forțele normale cu valori cuprinse între 1 N – 5 N

Protocolul de tribocoroziune studiat cu ajutorul dispozitivului mecanic ce a permis aplicarea forțelor normale cu valori de peste 1 N a constat din următorii pași:

- **Evoluția potențialului în circuit deschis** (E_{oc}^1) în soluția de salivă artificială, înainte de frecare pentru o perioadă de 60 minute, în scopul de a permite stabilizarea acestuia.

- **Evoluția potențialului în circuit deschis** în soluția de testare, înainte (3 minute), în timpul frecării (E_{oc}^2) și după frecare (10 minute). Testele cu frecare au fost efectuate la forțele normale de 1, 2 și 5 N, la frecvențele de oscilare de 1, 3 și 5 Hz, cu o amplitudine de deplasare de 200 μm și la numerele de cicluri de 1000, 5000, 7500 și 10000.

5.2.1. Evoluția potențialului în circuit deschis înainte de frecare

Înainte de a efectua experimentele de coroziune cu frecare, probele din Ti-6Al-4V cu suprafața netratată, dar cu luciu oglindă au fost ținute în soluția de salivă artificială timp de 1 oră, perioadă în care a fost măsurată evoluția potențialului în circuit deschis (OCP) al probelor în vederea obținerii unui potențial stabil. Evoluția potențialului în circuit deschis în funcție de timp (1 h), începând de la imersie, este prezentată în Fig. 5.1, și furnizează informații cu privire la reactivitatea electrochimică a suprafeței probelor de testare. În această perioadă a fost observată o creștere a potențialului de coroziune spre direcții mai nobile pentru probele din Ti-6Al-4V, fapt care indică creșterea unui film stabil pasiv pe suprafață.

5.2.2. Efectul forței normale și a frecvenței de frecare asupra măsurării potențialului în circuit deschis

După perioada de 1 oră, atunci când OCP a expus o schimbare anodică (de la -192 la -114 mV vs Ag/AgCl), și a fost obținută o valoare stabilă a potențialului, au fost monitorizate efectele forțelor normale și a frecvențelor de oscilare asupra evoluției OCP-ului corespunzătoare probelor din Ti-6Al-4V înainte, în timpul și după testele cu frecare. Aceste experimente au fost efectuate la forțe normale de 1, 2 și 5 N, la trei frecvențe diferite de frecare de 1, 3 și 5 Hz, cu o amplitudine de deplasare de 200 μm și în final la mai multe numere de cicluri și anume: 1000, 5000, 7500 și 10000. În acest subcapitol sunt prezentate doar rezultatele corespunzătoare numărului de cicluri egal cu 10 000 (Fig. 5.2, 5.3 și 5.4), deoarece rezultatele obținute pentru numerele de cicluri cu frecare de 1000, 5000 și 7500 prezintă aceeași tendință.

În Fig. 5.2 sunt prezentate variațiile de potențial liber ale aliajului Ti-6Al-4V expus în soluția de salivă artificială înainte (3 minute), în timpul (10000 cicluri cu frecare) și după frecare (10 minute) la frecvența de oscilare de 1 Hz și prin aplicarea forțelor normale de 1, 2 și 5 N, cu o amplitudine de deplasare de 200 μm și corespunzător numărului de cicluri de 10000.



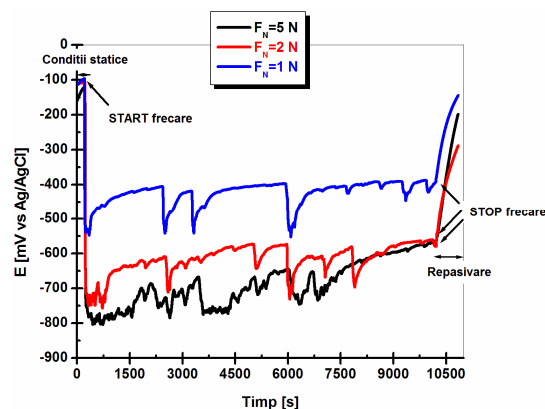


Fig. 5.2. Variația potențialului liber pentru aliajul Ti-6Al-4V imersat în saliva artificială: înainte, în timpul și după frecare, la $F_N = 1, 2$ și 5 N, 10000 cicluri și frecvența de 1 Hz.

Pentru toate probele din Ti-6Al-4V cu suprafața netratată dar cu luciu oglindă, testate la tribocoroziune, la momentul aplicării forței normale, se observă o scădere bruscă în evoluția potențialului liber (OCP). Acest salt al potențialului în domeniul catodic este asociat cu prejudiciul suferit de suprafața probei, ca urmare a îndepărtării stratului protector de oxid, ca o consecință a interacțiunii mecanice ce are loc între bila de alumina, probă și suprafața expusă la coroziune. Observații similare au fost făcute anterior de Ponthiaux și colaboratorii săi [108], de Tang și asociații săi pentru aliajul Ti-6Al-4V netratat și modificat cu Mo-N, în soluțiile Hank și Na_3PO_4 [116], de către Berradja și colaboratorii săi pentru oțelul inox în soluția Ringer [117] dar și de către S. Kumar și asociații săi pentru Ti comercial pur în soluția Ringer [118].

Din figurile 5.2 și 5.4 se observă faptul că valoarea de potențial cea mai scăzută a fost înregistrată, pentru toate cazurile la aplicarea forței normale cu valoarea cea mai mare. Tendința generală rezultată din aceste grafice este aceea că potențialul măsurat în timpul testelor de frecare descrește liniar odată cu creșterea forței normale.

Se cunoaște faptul că frecvența este parametrul care afectează durata de contact [119] și în consecință, prin compararea rezultatelor obținute la frecvențele de 5 Hz și 1 Hz, datorită timpului mai scurt de expunere a suprafeței probelor la soluția apoasă, procesul de pasivare este mai puțin dominant pentru frecvența de 5 Hz față de frecvența de 1 Hz, și drept urmare fluctuațiile de potențial sunt mai pronunțate la 1 Hz decât la 5 Hz.

5.2.3. Efectul forței normale și a frecvenței de frecare asupra evoluției coeficientului de frecare

Influențele forțelor normale (1, 2 și 5 N) și a frecvenței de frecare (1, 3 și 5 Hz) asupra coeficienților de frecare pentru numărul de cicluri egal cu 10000, pentru aliajul Ti-6Al-4V în soluția de salivă artificială sunt reprezentate în figurile 5.5, 5.6 și 5.7.

Aceste figuri (5.5, 5.6 și 5.7) prezintă o scădere a coeficientului de frecare odată cu creșterea forței normale, la frecvența de frecare și numărul de cicluri constante, datorită netezirii suprafeței sub sarcină mare, observații similare fiind făcute de asemenea de către F. Ahmad et al. pentru matricele compozite de aluminiu [120]. Scăderea de potențial liber a aliajului Ti-6Al-4V imersat în saliva artificială, observată în timpul frecării este însoțită de o scădere bruscă a coeficientului de frecare și acest comportament poate fi explicat de procesul de îndepărtare a straturilor formate în regiunea de contact, observație semnalată deasemenea de A.C. Vieira și colaboratorii săi în studiul care a vizat influența pH-ului și a inhibitorilor de coroziune privind tribocoroziunea titanului în salivă artificială [123].



Așa cum este evidențiat în figurile 5.5, 5.6 și 5.7 nu există o corelație clară între coeficientul de frecare și frecvență, părere, care este împărtășită deasemeni și de C. Navas și asociații săi pentru oțel [121]. Se poate presupune că la frecvențe mari se formează un strat mai mic de oxid decât la frecvențe mai mici și cantitatea de oxid prinsă între bila de aluminiu și suprafața aliajului este redusă, rezultând un coeficient de frecare mai mic.

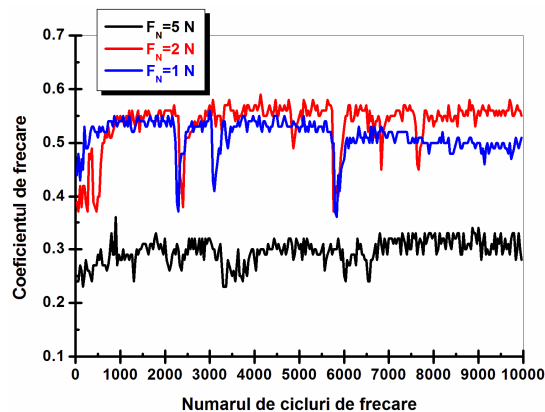


Fig. 5.5. Evoluția coeficienților de frecare pentru aliajul Ti-6Al-4V imersat în salivă artificială, la $F_N= 1, 2$ și 5 N, 10000 cicluri și frecvența de 1 Hz

5.3. Comportamentul la tribocoroziune al aliajului Ti-6Al-4V cu suprafața netratată și modificată electrochimic aplicând forțele normale cu valori cuprinse între 400 mN – 800 mN

5.3.1. Protocol experimental

- **Evoluția potențialului în circuit deschis** în soluția de salivă artificială, înainte de frecare pentru o perioadă de 90 minute, până când s-a obținut o valoare stabilă a E_{oc}^1 .

- **Curbe de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS)** la valoarea potențialului de coroziune - E_{oc}^1 , în soluția de salivă artificială, înainte de frecare. Măsurătorile electrochimice de impedanță au fost efectuate în domeniul de frecvență cuprins între 100 KHz și 10 mHz, la potențialul de coroziune (E_{oc}^1) cu amplitudinea de 10 mV.

- **Evoluția potențialului în circuit deschis** în soluția de testare, înainte de frecare (3 minute), în timpul frecării (valoarea de potențial E_{oc}^2 măsurată în timpul frecării pentru 1000 cicluri cu frecare) și după frecare (10 minute). Testele cu frecare au fost efectuate la forțele normale de 400 mN, 600 mN și 800 mN, la frecvențele de oscilare de 1 , 3 și 5 Hz, cu o amplitudine de deplasare de 500 μ m și pentru un singur număr de cicluri impus de 1000.

- **Curbe de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS)** cu frecare în soluția de testare la valoarea de potențial E_{oc}^2 măsurată în timpul frecării. Măsurătorile electrochimice de impedanță au fost efectuate în domeniul de frecvență cuprins între 100 KHz și 10 mHz, la potențialul de coroziune (E_{oc}^2) cu amplitudinea de 10 mV. Și în acest caz au fost utilizați aceiași parametri mecanici impuși pentru evoluția potențialului în circuit deschis cu frecare.

- **Evoluția potențialului în circuit deschis** în soluția de salivă artificială, după frecare pentru o perioadă de 90 minute (E_{oc}^3).

- **Curbe de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS)** la valoarea potențialului de coroziune E_{oc}^3 în soluția de salivă artificială, după frecare. Măsurătorile

electrochimice de impedanță au fost efectuate în domeniul de frecvență cuprins între 100 KHz și 10 mHz, la potențialul de coroziune (E_{oc}^3) cu amplitudinea de 10 mV.

5.3.2. Evoluția potențialului în circuit deschis (OCP) înainte de frecare

În Fig. 5.8 sunt redate variațiile în timp pentru o perioadă de 90 minute a potențialelor libere corespunzătoare aliajului Ti-6Al-4V, imersat în soluția de salivă Fusayama – Mayer, având cele trei tipuri de suprafețe și anume: cu suprafața netratată, dar cu luciu oglindă, cu suprafața nano-poroasă după ce a fost supusă oxidării anodice la 100 V și cu suprafața electrodepusă cu hidroxiapatită, ulterior oxidării anodice la tensiunea de 100 V.

La o primă examinare a figurii 5.8, sunt evidente domenii de stabilizare diferite pentru E_{oc}^1 , între suprafața netratată, cea anodizată și cea electrodepusă cu hidroxiapatită. Acest lucru poate fi atribuit variației de grosime, a caracteristicilor morfologice, topografiei de suprafață, rugozității, constituenților de fază și durtității stratului caracteristic fiecărei suprafețe în parte.

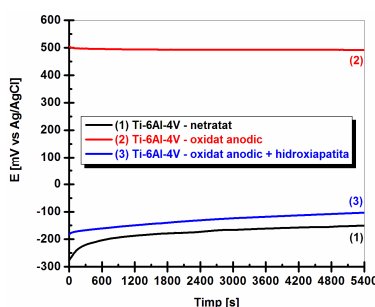


Fig. 5.8. Variația în timp pentru o perioadă de 90 minute a potențialului liber pentru electrodul Ti-6Al-4V, imersat în saliva artificială, cu următoarele suprafețe: **netratată**, **oxidată anodic** și **electrodepusă cu hidroxiapatită**, înainte de frecare

Din figura 5.8 se observă că pentru **suprafața netratată** a aliajului Ti-6Al-4V, dar cu luciu oglindă, valoarea potențialului liber de la imersie a cărei valoare a fost de -276 mV versus Ag/AgCl a crescut până la finalul celor 90 de minute la valoarea de -150 mV versus Ag/AgCl. Această tendință de înobilare a potențialului sugerează faptul că pe suprafața sa se formează un film protector de oxid, așa cum au sugerat S. Kumar și colaboratorii săi [44].

Totodată, din aceeași figură 5.8 se relevă faptul că pentru **suprafața nanoporoasă oxidată anodic** a aliajului Ti-6Al-4V, potențialul de la imersie de 505 mV față de Ag/AgCl a evoluat până la finalul experimentului la 492 mV față de Ag/AgCl. Deoarece această diferență de potențial (imersie-final) este nesemnificativă, de doar 13 mV, se poate considera că potențialul acestei suprafețe este constant pe toată perioada celor 90 de minute, fapt ce demonstrează stabilitatea suprafeței filmului nanoporos de TiO_2 obținut experimental.

Deasemenea, din aceeași figură 5.8 se observă faptul că pentru **suprafața electrodepusă cu hidroxiapatită** ulterior oxidării anodice, valoarea potențialului de la imersie a cărei valoare a fost de -184 mV versus Ag/AgCl a crescut până la finalul celor 90 de minute la valoarea de -102 mV versus Ag/AgCl. Și în acest caz, înobilarea potențialului sugerează faptul că pe suprafața sa se formează un film protector de oxid. Valoarea de potențial corespunzătoare aliajului Ti-6Al-4V pe care a fost electrodepusă hidroxiapatita ulterior oxidării anodice este situată între valorile de potențial ale suprafeței netratate dar cu luciu oglindă și cea oxidată anodic. Această ultimă observație subliniază faptul că rolul hidroxiapatitei nu este acela de a crește rezistența la coroziune, ci de a îmbunătăți capacitatea de osteointegrare.

5.3.3. Curbe de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) înainte de frecare

Curbele de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) înainte de frecare, corespunzătoare celor trei tipuri de suprafețe ale aliajului Ti-6Al-4V studiate, la valoarea potențialului de coroziune E_{oc}^1 , în soluția de salivă artificială, au fost efectuate aplicând un semnal sinusoidal de 10 mV, cu balierea frecvențelor între 10^5 și 10^{-2} Hz, după care au fost procesate sub forma diagramelor în reprezentări Nyquist (figura 5.9. - componenta imaginară a impedanței în funcție de componenta reală). Aceste reprezentări Nyquist sunt utilizate pentru a deduce rezistența la polarizare care este echivalentă cu rezistența la coroziune, din diametrele semicercurilor obținute prin simulare folosind modelele de circuit echivalent reprezentate în figura 4.15 (a – c), corespunzătoare celor trei tipuri de suprafețe ce au fost studiate.

Spectrele Nyquist reprezentate în figura 5.9 (a - c) au relevat, pentru toate cele trei tipuri de suprafețe studiate, semicercuri incomplete, cu o rază de curbură foarte mare, care arată un comportament capacitiv, sugerând un strat de protecție, pasiv, foarte rezistent.

Din figura 5.9 - a este evidențiat faptul că electrodul din Ti-6Al-4V cu **suprafața netratată** dar cu luciu oglindă prezintă o rezistență specifică obținută prin simulare de $R_{sp} = 952 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Rezistența la polarizare nu a fost clar dedusă, ea fiind foarte mare și putându-se manifesta la valori de peste $1000 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

Din figura 5.9 - b este evidențiat faptul că electrodul din Ti-6Al-4V cu **suprafața oxidată anodic** la tensiunea de 100 V, prezintă o rezistență specifică obținută prin simulare de $R_{sp} = 410 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Totodată, se observă că rezistența la polarizare nu a fost nici în acest caz bine definită, ea putându-se afirma la valori de peste $500 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

În cazul figurii 5.9 – c se relevă faptul că electrodul din Ti-6Al-4V cu **suprafața electrodepusă cu hidroxipatită** ulterior oxidării anodice la 100 V, evidențiază o rezistență specifică obținută prin simulare de $R_{sp} = 79 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Și în această situație se observă că rezistența la polarizare nu a fost clar dedusă, ea putându-se manifesta la valori cu mult peste $135 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

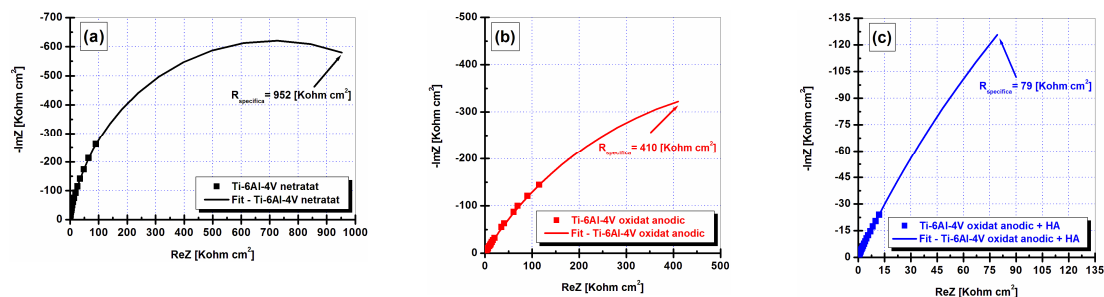


Fig. 5.9. Reprezentări Nyquist a diagramelor EIS pentru electrodul din Ti-6Al-4V, având următoarele suprafețe: (a) **netratată**, (b) **oxidată anodic** și (c) **electrodepusă cu hidroxipatită**, înainte de frecare

În tabelul 5.1 sunt reprezentate valorile corespunzătoare diferitelor elemente ale circuitelor electrice echivalente a căror date au fost obținute prin fitare pentru cele trei suprafețe studiate (Ti-6Al-4V/stratul compact, Ti-6Al-4V/stratul compact/stratul de oxid anodic, Ti-6Al-4V/stratul compact/stratul de oxid anodic/HA electrodepusă), care au fost expuse în soluția de salivă, înregistrate înaintea testelor cu frecare.

Valorile rezistențelor asociate stratului compact de oxid (R_c) obținute prin simulare variază semnificativ de la suprafața oxidată anodic ($R_c = 450 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$) la suprafața

electrodepusă cu hidroxiapatită ulterior oxidării anodice ($R_c = 20 \text{ K}\Omega\text{-cm}^2$). Acest lucru înseamnă că metoda de electrodepunere a hidroxiapatitei interferează cu rețeaua de TiO_2 a stratului (compact) interior într-un mod care îi modifică conductivitatea. Observație similară, a fost semnalată și de L. T. Duarte și colaboratorii săi [115], care au comparat suprafața aliajului Ti-13Nb-13Zr oxidată în micro-arc cu suprafața pe care a fost electrodepusă hidroxiapatita din soluție ulterior oxidării în micro-arc, după ce ambele au fost imersate pentru o perioadă de 49 de zile în soluție tampon fosfat salină.

5.3.4. Efectul forței normale și a frecvenței de frecare asupra măsurării potențialului în circuit deschis (OCP)

După perioada de 90 de minute, atunci când potențialul liber a expus o schimbare anodică (de la -276 la -150 mV vs Ag/AgCl pentru electrodul din Ti-6Al-4V cu suprafața netratată, de la 505 la 492 mV vs Ag/AgCl pentru electrodul din Ti-6Al-4V cu suprafața oxidată anodic și respectiv de la -184 la -102 mV vs Ag/AgCl pentru electrodul din Ti-6Al-4V cu suprafața electrodepusă cu hidroxiapatită ulterior oxidării anodice), și a fost obținută o valoare stabilă a potențialului, au fost monitorizate efectele forțelor normale și a frecvențelor de oscilare asupra evoluției OCP-ului corespunzătoare celor trei tipuri de suprafețe studiate, înainte, în timpul și după teste cu frecare. Aceste experimente au fost efectuate la forțele normale de 400 mN, 600 mN și 800 mN, la frecvențele de oscilare de 1, 3 și 5 Hz, cu o amplitudine de deplasare de 500 μm și pentru un singur număr de cicluri impus de 1000.

În figura 5.10 (a – c) sunt prezentate variațiile de potențial liber ale aliajului Ti-6Al-4V cu suprafețele: netratată, oxidată anodic și electrodepusă cu hidroxiapatită, expuse în soluția de salivă artificială înainte (3 minute), în timpul (1000 cicluri cu frecare - E_{oc}^2) și după frecare (10 minute), prin aplicarea forțelor normale de 400 mN, 600 mN și 800 mN, cu o amplitudine de deplasare de 500 μm , corespunzător numărului de cicluri de 1000, la frecvența de oscilare de 1 Hz.

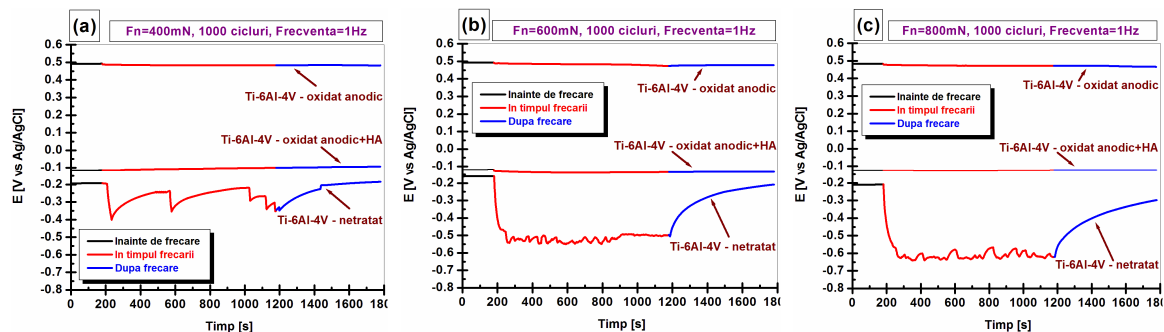
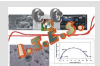


Fig. 5.10. Variația potențialului liber pentru aliajul Ti-6Al-4V, cu suprafețele: netratată, oxidată anodic și electrodepusă cu hidroxiapatită, înainte, în timpul și după frecare, pentru 1000 cicluri, la frecvența de 1 Hz, pentru (a) $F_N=400 \text{ mN}$, (b) $F_N=600 \text{ mN}$ și (c) $F_N=800 \text{ mN}$

În figura 5.12 (a – c) sunt prezentate variațiile de potențial liber ale aliajului Ti-6Al-4V cu suprafețele: netratată, oxidată anodic și electrodepusă cu hidroxiapatită expus în soluția de salivă artificială înainte (3 minute), în timpul (1000 cicluri cu frecare - E_{oc}^2) și după frecare (10 minute), prin aplicarea forțelor normale de 400 mN, 600 mN și 800 mN, cu o amplitudine de deplasare de 500 μm , corespunzător numărului de cicluri de 1000, la frecvența de oscilare de 5 Hz.



Pentru toate probele aliajului Ti-6Al-4V cu **suprafața netratată** dar cu luciu oglindă, testate la tribocoroziune, la momentul aplicării forței normale, se observă o scădere bruscă în evoluția potențialului liber (OCP). Acest salt al potențialului în domeniul catodic este asociat cu prejudiciul suferit de suprafața probei, ca urmare a îndepărtării stratului protector de oxid, ca o consecință a interacțiunii mecanice ce are loc între bila de alumina, probă și suprafața expusă la coroziune.

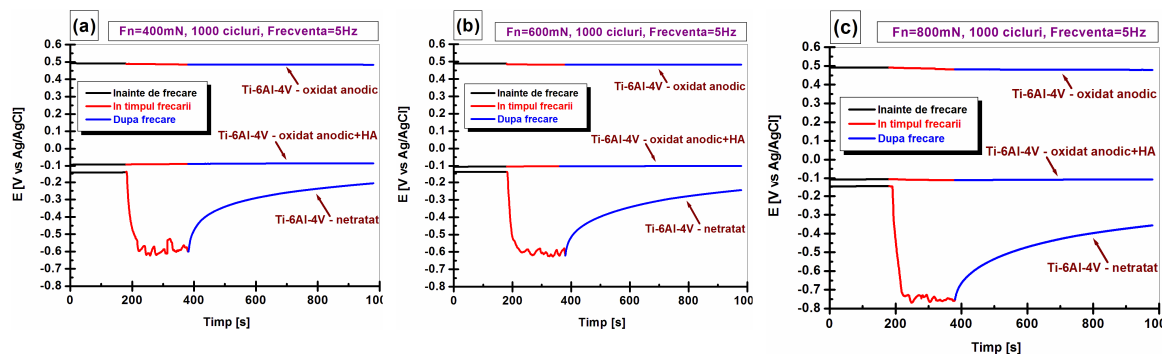


Fig. 5.12. Variația potențialului liber pentru aliajul Ti-6Al-4V, cu suprafețele: netratată, oxidată anodic și electrodepusă cu hidroxiapatită, înainte, în timpul și după frecare, pentru 1000 cicluri, la frecvența de 5 Hz, pentru (a) $F_N=400$ mN, (b) $F_N=600$ mN și (c) $F_N=800$ mN

Observații similare au fost făcute anterior de Ponthiaux și colaboratorii săi [108], de Tang și asociații săi pentru aliajul Ti-6Al-4V netratat și modificat cu Mo-N, în soluțiile Hank și Na_3PO_4 [116], de către Berradja și colaboratorii săi pentru oțelul inox în soluția Ringer [117] dar și de către S. Kumar și asociații săi pentru Ti comercial pur în soluția Ringer [118]. În timpul frecării sunt sesizate niște fluctuații în evoluția potențialului liber pentru probele din Ti-6Al-4V cu **suprafața netratată**. Acest lucru se datorează îndepărtării periodice (depasivare) a filmului pasiv din zona de frecare cu bila de alumina și creșterii acestuia (repasivare), cauzată de contactul cu electrolitul.

De asemenea, din figurile 5.10 și 5.12, pentru toate probele aliajului Ti-6Al-4V cu **suprafața netratată** dar cu luciu oglindă ne este dezvăluit faptul că valoarea de potențial cea mai scăzută a fost înregistrată, pentru toate cazurile la aplicarea forței normale cu valoarea cea mai mare. Tendința generală rezultată din aceste grafice este aceea că potențialul măsurat în timpul testelor de frecare descrește liniar odată cu creșterea forței normale.

Totodată, întrucât frecvența este parametrul care afectează durata de contact [119], pentru toate probele aliajului Ti-6Al-4V cu **suprafața netratată** dar cu luciu oglindă, prin compararea rezultatelor obținute la frecvențele de 5 Hz și 1 Hz, datorită timpului mai scurt de expunere a suprafeței probelor la electrolit, s-a observat că procesul de pasivare este mai puțin dominant pentru frecvența de 5 Hz față de frecvența de 1 Hz, și drept urmare fluctuațiile de potențial sunt mai pronunțate la 1 Hz decât la 5 Hz.

Pentru toate probele aliajului Ti-6Al-4V, care au prezentat atât suprafețele **oxidate anodic** cât și cele **electrodepusă cu hidroxiapatită** ulterior oxidării anodice, și care au fost supuse la tribocoroziune, la momentul aplicării forței normale, nu s-a observat acea scădere bruscă în evoluția potențialului liber (OCP) ca în cazul aliajului Ti-6Al-4V cu suprafața netratată, deci stratul de TiO_2 obținut prin oxidare anodică și cel electrodepus cu hidroxiapatită nu au fost îndepărtate atunci când a început frecarea. Acest lucru sugerează că filmele de oxid nano-poroase obținute în urma tratamentului de oxidare anodică și cele electrodepusă cu hidroxiapatită sunt capabile să asigure o rezistență crescută la tribocoroziune.

Se poate remarca, efectiv că, în timpul frecării atât pentru suprafețele **oxidate anodic** cât și cele **electrodepuse cu hidroxiapatită** ulterior oxidării anodice, nu sunt sesizate fluctuațiile de potențial liber care au fost constatate pentru aliajul din Ti-6Al-4V cu suprafața netratată, ceea ce subliniază încă o dată stabilitatea filmelor de oxid nano-poroase obținute în urma tratamentului de oxidare anodică, precum și cea a filmelor electrodepuse cu hidroxiapatită.

În ceea ce privește efectul forței normale și a frecvenței de frecare asupra măsurării potențialului liber specific aliajului Ti-6Al-4V, care a prezentat atât suprafețele **oxidate anodic** cât și cele **electrodepuse cu hidroxiapatită** ulterior oxidării anodice, nu sunt percepute diferențe vizibile, ca în cazul aliajului Ti-6Al-4V cu suprafața netratată, care a înregistrat deosebiri atât în ceea ce privește forța normală aplicată (potențialul măsurat în timpul testelor de frecare a scăzut liniar odată cu creșterea forței normale) cât și din punct de vedere al frecvenței de oscilare (fluctuațiile de potențial au fost mai pronunțate la 1 Hz decât la 5 Hz).

5.3.5. Efectul forței normale și a frecvenței de frecare asupra curbelor de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS)

Curbele de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) cu frecare, corespunzătoare celor trei tipuri de suprafețe ale aliajului Ti-6Al-4V studiate, la valoarea potențialului de coroziune E_{oc}^2 , în soluția de salivă artificială, au fost efectuate aplicând un semnal sinusoidal de 10 mV, cu balierea frecvențelor între 10^5 și 10^{-2} Hz, după care au fost procesate sub forma diagramelor în reprezentări Nyquist. Parametrii mecanici impuși în timpul acestor experimente au fost următorii: forțele normale de 400 mN, 600 mN și 800 mN, la frecvențele de oscilare de 1, 3 și 5 Hz și cu o amplitudine de deplasare de 500 μ m.

În figura 5.13 (a – c) sunt redată spectrele Nyquist pentru aliajul Ti-6Al-4V, care a prezentat următoarele suprafețe de studiu: **netratată** dar cu luciu oglindă, **oxidată anodic** și **electrodepusă cu hidroxiapatită** ulterior oxidării anodice, expuse în soluția de salivă, înregistrate în timpul frecării, prin aplicarea forțele normale de 400 mN, 600 mN și 800 mN, cu o amplitudine de deplasare de 500 μ m, corespunzătoare frecvenței de oscilare de 1 Hz.

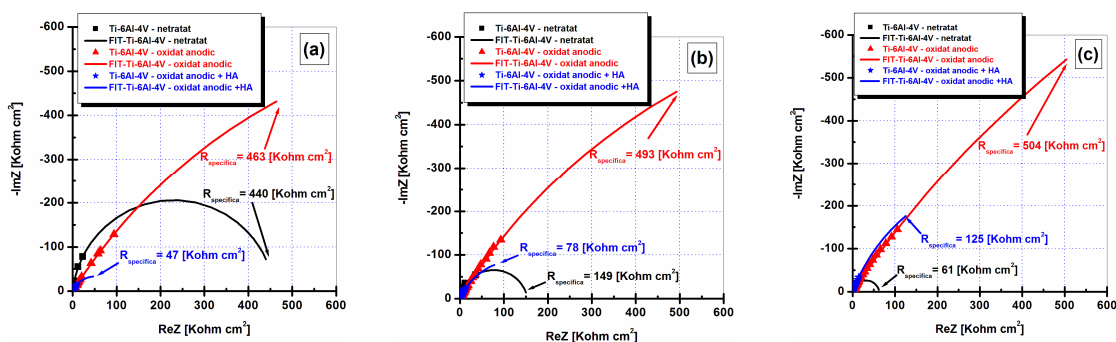
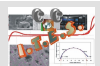


Fig. 5.13. Reprezentări Nyquist a diagramelor EIS pentru electrodul din Ti-6Al-4V, cu suprafețele: **netratată**, **oxidată anodic** și **electrodepusă cu hidroxiapatită**, în timpul frecării, pentru amplitudinea de deplasare de 500 μ m, la frecvență de 1 Hz, pentru (a) $F_N = 400$ mN, (b) $F_N = 600$ mN și (c) $F_N = 800$ mN

În figura 5.15 (a – c) sunt redată spectrele Nyquist pentru aliajul Ti-6Al-4V, care a prezentat următoarele suprafețe de studiu: **netratată** dar cu luciu oglindă, **oxidată anodic** și **electrodepusă cu hidroxiapatită** ulterior oxidării anodice, expuse în soluția de salivă,



înregistrate în timpul frecării, prin aplicarea forțelor normale de 400 mN, 600 mN și 800 mN, cu o amplitudine de deplasare de 500 μm , corespunzătoare frecvenței de oscilare de 5 Hz.

În tabelul 5.4 sunt reprezentate valorile corespunzătoare diferitelor elemente ale circuitelor electrice echivalente a căror date au fost obținute prin fitare pentru cele trei suprafețe studiate (Ti-6Al-4V/stratul compact, Ti-6Al-4V/stratul compact/stratul de oxid anodic, Ti-6Al-4V/stratul compact/stratul de oxid anodic/HA electrodepusă), care au fost expuse în soluția de salivă, înregistrate în timpul frecării, prin aplicarea forțelor normale de 400 mN, 600 mN și 800 mN, cu o amplitudine de deplasare de 500 μm , corespunzătoare frecvenței de oscilare de 5 Hz.

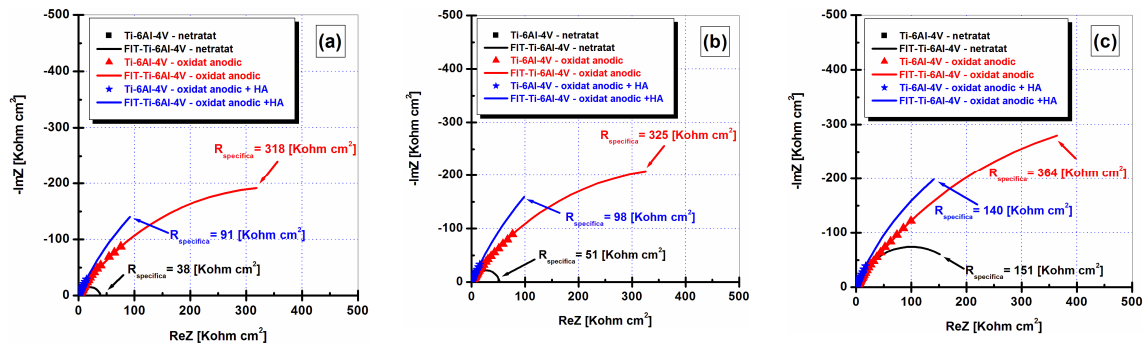


Fig. 5.15. Reprezentări Nyquist a diagramelor EIS pentru electrodul din Ti-6Al-4V, cu suprafețele: **netratată**, **oxidată anodic** și **electrodepusă cu hidroxiapatită**, în timpul frecării, pentru amplitudinea de deplasare de 500 μm , la frecvență de 5 Hz, pentru (a) $F_N= 400$ mN, (b) $F_N= 600$ mN și (c) $F_N= 800$ mN

Cele trei tipuri de suprafețe ce au fost studiate folosind modelele de circuit echivalent reprezentate în figura 4.15 (a – c).

În cazul suprafețelor **oxidate anodic** s-a constatat că rezistențele lor specifice înregistrate în timpul frecării nu au suferit modificări prea mari comparativ cu rezistența specifică dinaintea testelor cu frecare. S-a putut remarca că indiferent de frecvența de oscilare impusă, odată cu creșterea forței normale crește într-o foarte mică măsură și valoarea rezistenței specifice. Astfel pentru frecvența de 1 Hz rezistențele specifice cresc de la 463 $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ la 493 $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ și respectiv la 504 $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ prin aplicarea forțelor normale de 400 mN, 600 mN și respectiv 800 mN (Fig. 5.13 a – c). Din punct de vedere al frecvenței de oscilare, s-a dovedit că prin impunerea oricărei aceleași forțe normale, dacă frecvența crește rezistențele specifice scad nesemnificativ, datorită timpului mai scurt de expunere a suprafeței probelor la soluția de electrolit și, prin urmare, corespunzător forței normale de 400 mN rezistențele specifice scad de la 463 $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (Fig. 5.13 - a) la 340 $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (Fig. 5.14 - a) și respectiv la 318 $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (Fig. 5.15 - a). Indiferent de parametrii mecanici impuși, diferența dintre rezistența specifică a eșantioanelor dinaintea testelor cu frecare ($R_{\text{sp}} = 410 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ – Fig. 5.9 - b) și rezistențele specifice din timpul frecării nu sunt foarte evidente ca în cazul aliajului Ti-6Al-4V cu suprafața netratată. Observațiile expuse mai sus evidențiază că straturile de TiO_2 obținute prin oxidare anodică și ulterior supuse testelor de tribocoroziune, nu au suferit prejudicii în timpul frecării și, deci, filmele de oxid nano-poroase sunt capabile să asigure o rezistență crescută la tribocoroziune.

Pentru toate probele cu suprafața **electrodepusă cu hidroxiapatită** ulterior oxidării anodice, și care au fost supuse la tribocoroziune, s-a observat că în aproape toate cazurile, indiferent de forțele normale sau frecvențele de oscilare impuse, rezistențele specifice corespunzătoare impedanțelor înregistrate în timpul frecării cresc nesimțitor de la valoarea rezistenței specifice dinaintea testelor cu frecare egală cu 79 $\text{K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (Fig. 5.9 - c) la

valoarea maximă de $140 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ (Fig. 5.15 – c). Acest comportament de menținere și chiar de mărire a valorii rezistenței specifice indică faptul că aceste suprafețe nu suferă aproximativ deloc prejudicii în timpul frecării și, sunt foarte competente în a asigura o rezistență superioară la procesele de uzură prin frecare.

5.3.6. Evoluția potențialului în circuit deschis (OCP) după frecare

În Fig. 5.16 sunt redată variațiile în timp pentru o perioadă de 90 minute a potențialelor libere (E_{oc}^3) corespunzătoare aliajului Ti-6Al-4V, imersat în soluția de salivă Fusayama – Mayer, după frecare, având cele trei tipuri de suprafețe și anume: cu suprafața netratată, dar cu luciu oglindă, cu suprafața nano-poroasă după ce a fost supusă oxidării anodice la 100 V și cu suprafața electrodepusă cu hidroxiapatită, ulterior oxidării anodice la tensiunea de 100 V.

Figura 5.16 ne dezvăluie faptul că la momentul în care forța normală a fost încetată, potențialului liber al aliajului Ti-6Al-4V cu **suprafața netratată** a crescut (schimbare anodică), acesta ajungând aproape de valoarea inițială, datorită procesului de repasivare a substratului. Acest lucru indică re-crearea unei stări pasive, prin formarea unui strat subțire de oxid în zona liniei de uzură. Pentru aliajul Ti-6Al-4V, care a prezentat următoarele suprafețe de studiu: **oxidată anodic** și **electrodepusă cu hidroxiapatită** ulterior oxidării anodice, expuse în soluția de salivă, după perioada cu frecare, s-a observat că potențialului liber corespunzător acestor suprafețe a avut aproximativ aceleași valori ca înaintea testelor cu frecare. Se poate spune că aceste suprafețe modificate electrochimic au prezentat o stabilitate foarte mare, fapt susținut și în timpul testelor cu frecare și de aceea a fost menținută valoarea potențialului liber inițial.

5.3.7. Curbe de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) după frecare

În Fig. 5.17 sunt redată spectrele Nyquist pentru aliajul Ti-6Al-4V, care a prezentat ca suprafețe de studiu următoarele: **netratată** dar cu luciu oglindă, **oxidată anodic** și **electrodepusă cu hidroxiapatită** ulterior oxidării anodice, expuse în soluția de salivă, înregistrate după perioada cu frecare, la valoarea potențialului de coroziune E_{oc}^3 .

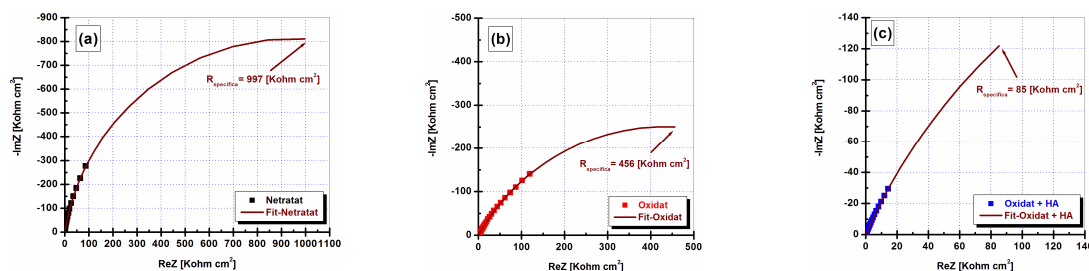


Fig. 5.17. Reprezentări Nyquist a diagramelor EIS pentru electrodul din Ti-6Al-4V, având următoarele suprafețe: (a) **netratată**, (b) **oxidată anodic** și (c) **electrodepusă cu HA**, după frecare

Măsurătorile electrochimice de impedanță au fost efectuate în domeniul de frecvență cuprins între 100 KHz și 10 mHz, la potențialul de coroziune (E_{oc}^3) cu amplitudinea de 10 mV. Aceste reprezentări Nyquist sunt utilizate pentru a deduce rezistența la polarizare care este echivalentă cu rezistența la coroziune, din diametrele semicercurilor obținute prin simulare folosind modelele de circuit echivalent reprezentate în figura 4.15 (a – c), corespunzătoare celor trei tipuri de suprafețe ce au fost studiate.



Spectrele Nyquist reprezentate în figura 5.17 (a - c) au relevat, pentru toate cele trei tipuri de suprafețe studiate, semicercuri incomplete, cu o rază de curbură foarte mare, care arată un comportament capacitiv, sugerând un strat de protecție, pasiv, foarte rezistent.

Din figura 5.17 - b este evidențiat faptul că electrodul din Ti-6Al-4V cu **suprafața oxidată anodic** la tensiunea de 100 V, prezintă o rezistență specifică obținută prin simulare de $R_{sp} = 456 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$, valoare ce este aproximativ egală cu valoarea rezistenței specifice obținută înaintea testelor cu frecare de $R_{sp} = 410 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (Fig. 5.9. - b). Această ultimă constatare este sprijinită și de potențialului în circuit deschis măsurat după testele cu frecare, potențial care a avut aproximativ aceleași valori ca înaintea testelor cu frecare. Se poate spune că aceste suprafețe au prezentat o stabilitate foarte mare, fapt susținut și în timpul testelor cu frecare și de aceea a fost menținută valoarea potențialului liber inițial. Totodată, se observă că rezistența la polarizare nu a fost nici în acest caz bine definită, ea putându-se afirma la valori de peste $500 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

În cazul figurii 5.17 - c se relevă faptul că electrodul din Ti-6Al-4V cu **suprafața electrodepusă cu hidroxipatită** ulterior oxidării anodice la 100 V, evidențiază o rezistență specifică obținută prin simulare de $R_{sp} = 85 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$, valoare ce este aproximativ egală cu valoarea rezistenței specifice obținută înaintea testelor cu frecare de $R_{sp} = 79 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (Fig. 5.9. - c), datorită stabilității foarte mari a suprafeței, susținută și de potențialului în circuit deschis măsurat după testele cu frecare. Și în această situație se observă că rezistența la polarizare nu a fost nici ea clar dedusă, ea putându-se manifesta la valori cu mult peste $140 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$.

5.3.8. Efectul forței normale asupra curbilor de polarizare în regim potențiodinamic (PD)

Pentru realizarea curbilor de polarizare în regim potențiodinamic, tensiunea aplicată la bornele circuitului a variat între potențialul maxim negativ de -1.5 V și potențialul maxim pozitiv de 3.5 V. Variația potențialului între valorile extreme impuse a fost făcută pentru viteza de baleiere egală cu 1 mV/sec.

În figura 5.19 sunt prezentate comparativ și separat curbele de polarizare în regim potențiodinamic pentru electrodul din Ti-6Al-4V, cu suprafața netratată înregistrate (a) fără frecare și în timpul frecării la frecvența de 1 Hz, sub forțele normale impuse de (b) 400 mN, și (c) 800 mN, pentru care au fost evidențiate cele patru domenii.

Din figura 5.19 a - c, se observă clar că din punct de vedere al domeniului catodic, alura celor trei curbe de polarizare în regim potențiodinamic se păstrează, diferențele fiind ne semnificative. În ceea ce privește domeniul pasiv, se poate remarca că acesta își menține îndeaproape valorile de pornire, diferența fiind legată de valorile finale ale acestui domeniu, astfel se constată faptul că odată cu aplicarea forței normale și totodată creșterea acestui parametru mecanic, valorile finale ale acestui domeniu se micșorează de la 3.1 V vs. Ag/AgCl (pentru curba PD fără frecare) la 3.02 V vs. Ag/AgCl (pentru curba PD cu frecare la $F_N=400 \text{ mN}$) și respectiv la 2.85 V vs. Ag/AgCl (pentru curba PD cu frecare la $F_N=800 \text{ mN}$). Legat de domeniul transpasiv se sesizează faptul că pentru curba PD înregistrată fără frecare valoarea curentului este foarte mică iar pentru curbele PD înregistrate cu frecare valorile curentului cresc brusc, ceea ce indică distrugerea și dizolvarea filmului pasiv, pentru aceste curbe potențiodinamice din urmă.

În figura 5.21 sunt prezentate comparativ și separat curbele de polarizare în regim potențiodinamic pentru electrodul din Ti-6Al-4V cu suprafața oxidată anodic înregistrate (a) fără frecare și în timpul frecării la frecvența de 1 Hz, sub forțele normale impuse de (b) 400 mN, (c) 600 mN și (d) 800 mN, pentru care au fost evidențiate cele patru domenii.



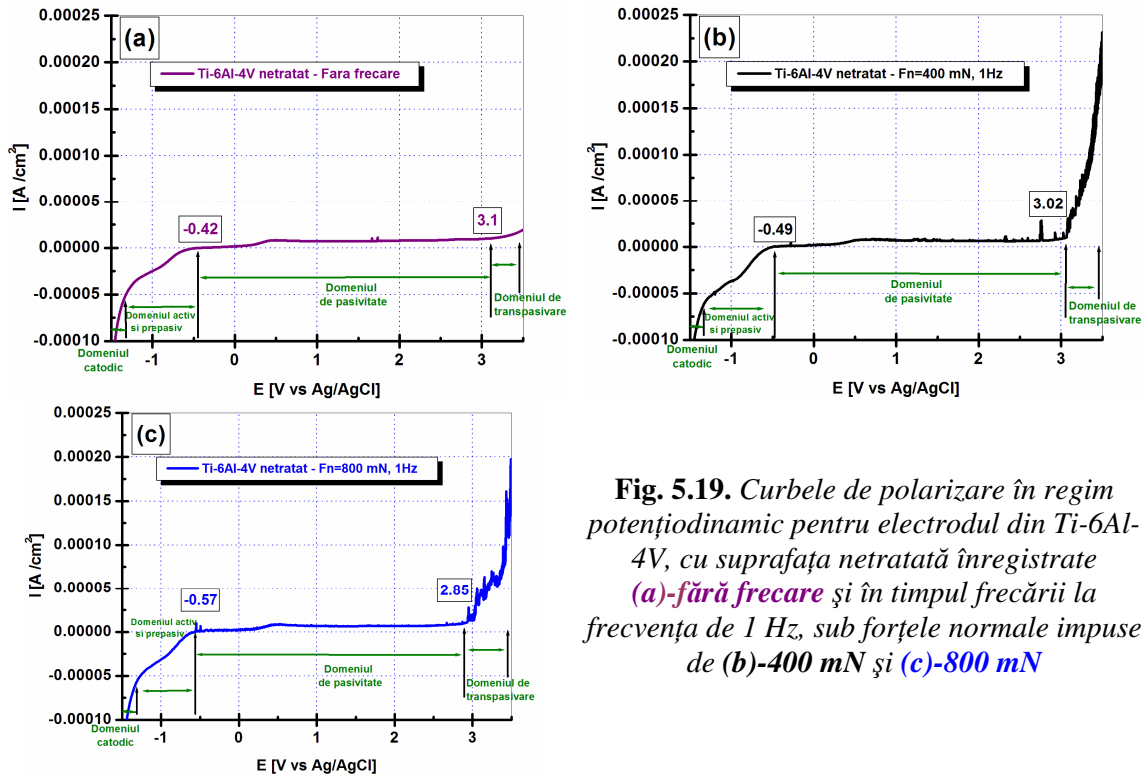
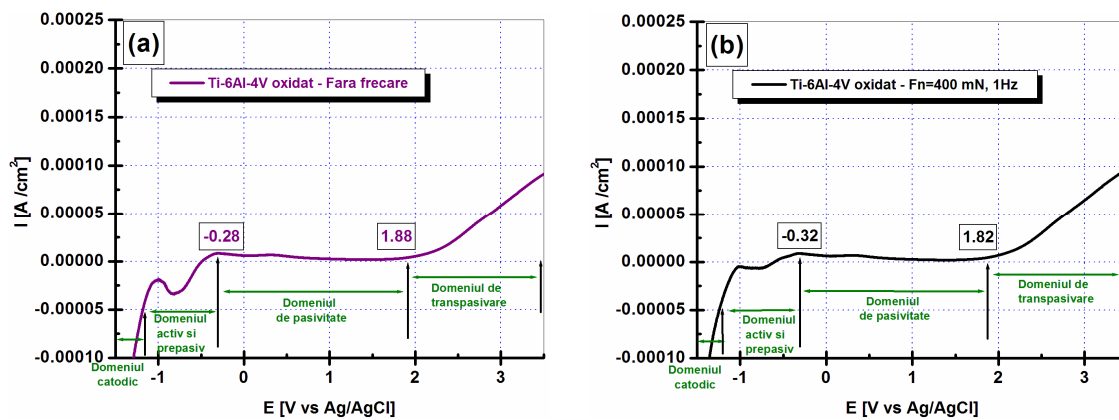


Fig. 5.19. Curbele de polarizare în regim potențiodinamic pentru electrodul din Ti-6Al-4V, cu suprafața netreatată înregistrate (a)-fără frecare și în timpul frecării la frecvența de 1 Hz, sub forțele normale impuse de (b)-400 mN și (c)-800 mN

Din figura 5.21 a – d, se observă clar că toate forțele normale aplicate influențează reacțiile catodice, alura celor trei curbe de polarizare în regim potențiodinamic înregistrate în timpul frecării, modificându-se comparativ cu alura curbei PD înregistrate fără frecare, fapt ce poate fi explicat prin compactarea oxidului sub forțele normale impuse, și astfel reacțiile catodice fiind sensibile în mod diferit la parametrul de rugozitate. În ceea ce privește domeniul pasiv, se poate remarca că acesta își menține îndeaproape atât valorile de pornire cât și valorile finale, și, deci, se constată faptul că indiferent dacă sunt impuse sau nu forțele normale nu se semnalează nici-o modificare în domeniul pasiv. Acest lucru subliniază faptul că stratul de oxid nanoporos obținut anodic este aderent iar forțele normale aplicate nu îi diminuează proprietățile protectoare.



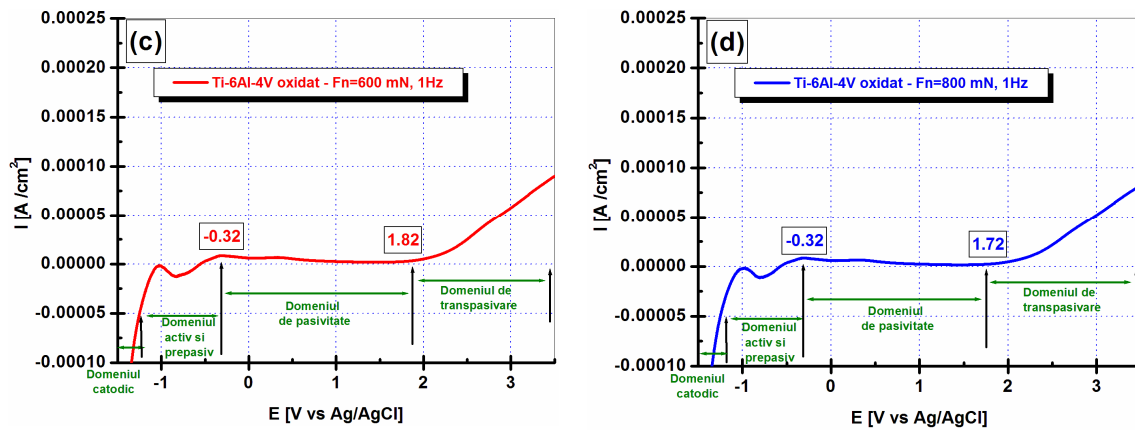
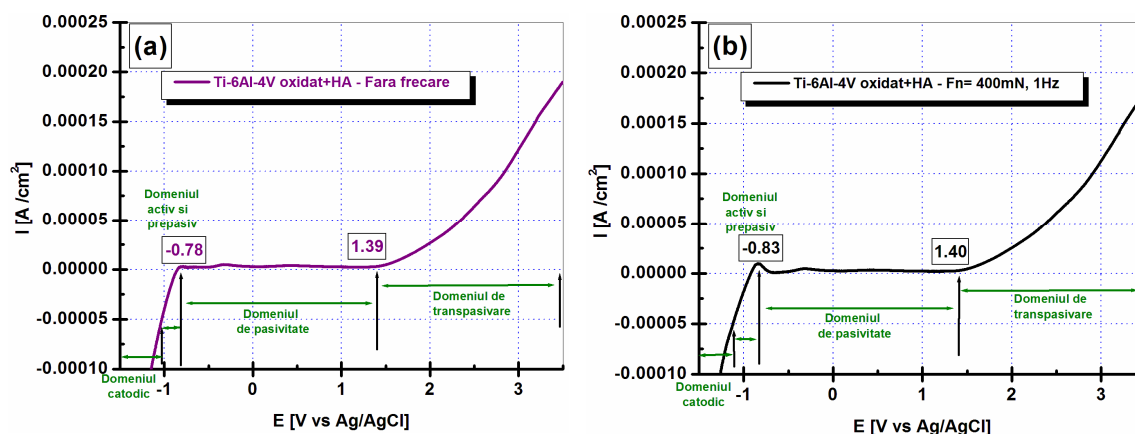


Fig.5.21. Curbele de polarizare în regim potențiodinamic pentru electrodul din Ti-6Al-4V, cu suprafața oxidată anodic înregistrate (a) fără frecare și în timpul frecării la frecvența de 1 Hz, sub forțele normale impuse de (b) 400 mN, (c) 600 mN și (d) 800 mN

În figura 5.23 sunt prezentate comparativ și separat curbele de polarizare în regim potențiodinamic pentru electrodul din Ti-6Al-4V cu suprafața electrodepusă cu hidroxiapatită înregistrate fără frecare și în timpul frecării la frecvența de 1 Hz, sub forțele normale impuse de 400 mN, 600 mN și 800 m, pentru care au fost evidențiate cele patru domenii.

Din figura 5.23 a – d, se observă clar că pentru domeniul catodic alura curbei PD înregistrate fără frecare se păstrează și pentru cele trei curbe PD înregistrate în timpul frecării la toate forțele normale aplicate, și astfel reacțiile catodice nu sunt influențate. În ceea ce privește domeniul pasiv, se poate remarca că acesta își menține îndeaproape atât valorile de pornire cât și valorile finale, și, deci, se constată faptul că indiferent dacă sunt impuse sau nu forțele normale nu se semnalează nici-o modificare în domeniul pasiv. Acest lucru subliniază faptul că stratul de hidroxiapatită electrodepus ulterior pe suprafața de oxid nanoporos obținut anodic este compact și aderent iar forțele normale aplicate nu îi diminuează proprietățile protectoare.

Comparativ cu substratul lustruit neacoperit, care are un strat de oxid natural mai mic, rezistența la coroziune a aliajului Ti-6Al-4V a crescut pentru probele oxidate anodic și acoperite cu hidroxiapatită. Aceeași tendință a putut fi observată și de D. Velten și colaboratorii săi, pentru titanul comercial pur [114]. Ca urmare, rezistența la coroziune a aliajului Ti-6Al-4V poate fi îmbunătățită prin creșterea controlată a filmul de oxid și respectiv electrodepunerea de hidroxiapatită pe substratul oxidat anodic.



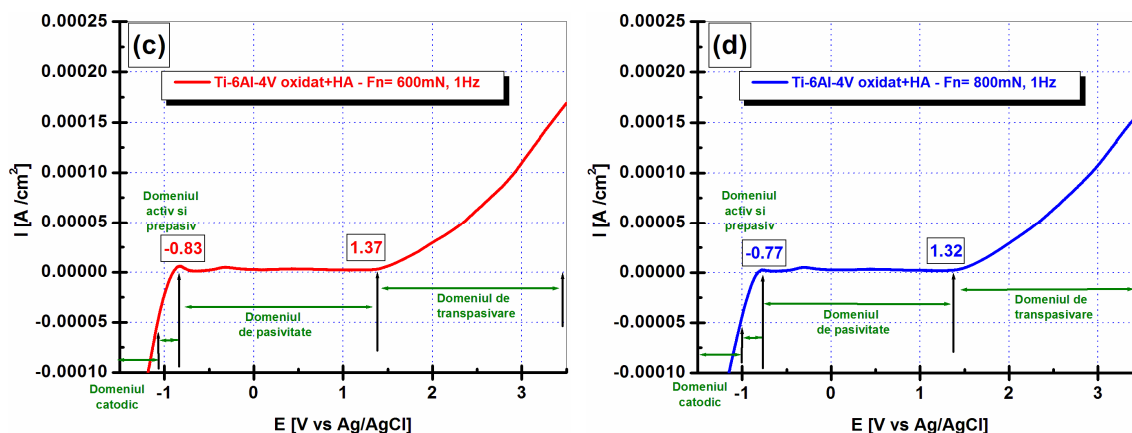


Fig.5.23. Curbele de polarizare în regim potențiodinamic pentru electrodul din Ti-6Al-4V, cu suprafața electrodepusă cu hidroxiapatită înregistrate *fără frecare* și în timpul frecării la frecvența de 1 Hz, sub forțele normale impuse de 400 mN, 600 mN și 800 m

5.3.9. Efectul forței normale și a frecvenței de frecare asupra evoluției coeficientului de frecare

Influențele forțelor normale (400 mN, 600 mN și 800 mN) la frecvența de 1 Hz asupra coeficienților de frecare pentru numărul de cicluri egal cu 1000, corespunzătoare aliajului Ti-6Al-4V care a prezentat următoarele suprafețe: **netratată**, **oxidată anodic** și **electrodepusă cu hidroxiapatită**, în soluția de salivă artificială sunt reprezentate în figura 5.24.

Influențele forțelor normale (400 mN, 600 mN și 800 mN) la frecvența de 5 Hz asupra coeficienților de frecare pentru numărul de cicluri egal cu 1000, corespunzătoare aliajului Ti-6Al-4V care a prezentat cele trei tipuri de suprafețe studiate, sunt reprezentate în figura 5.26.

Așa cum este evidențiat în figurile 5.24 și 5.26 nu există o corelație foarte evidentă între coeficientul de frecare și frecvență, pentru aceleași forțe normale impuse și număr de cicluri constant, părere care este împărtășită deasemeni și de C. Navas și asociații săi pentru oțel [121]. De asemenea în figurile 5.24 -5.26 se observă o descreștere a coeficienților de frecare odată cu creșterea treptată a forțelor normale la frecvența și număr de cicluri constante.

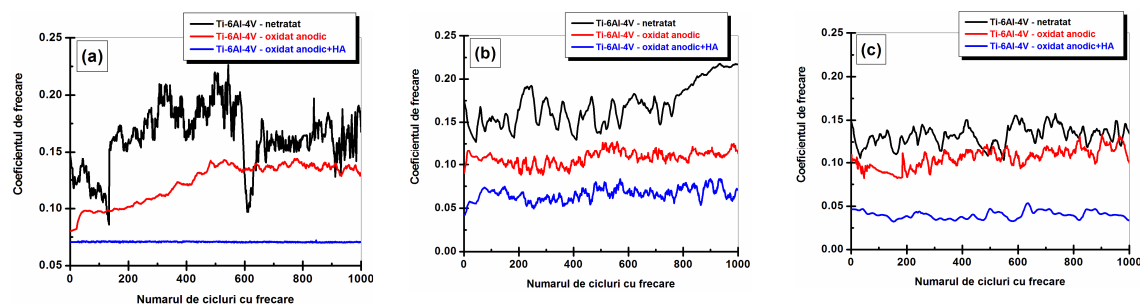


Fig. 5.24. Evoluția coeficienților de frecare pentru aliajul Ti-6Al-4V care a prezentat următoarele suprafețe: **netratată**, **oxidată anodic** și **electrodepusă cu hidroxiapatită**, la frecvența de 1 Hz, pentru (a) $F_N= 400$ mN, (b) $F_N= 600$ mN și (c) $F_N= 800$ mN



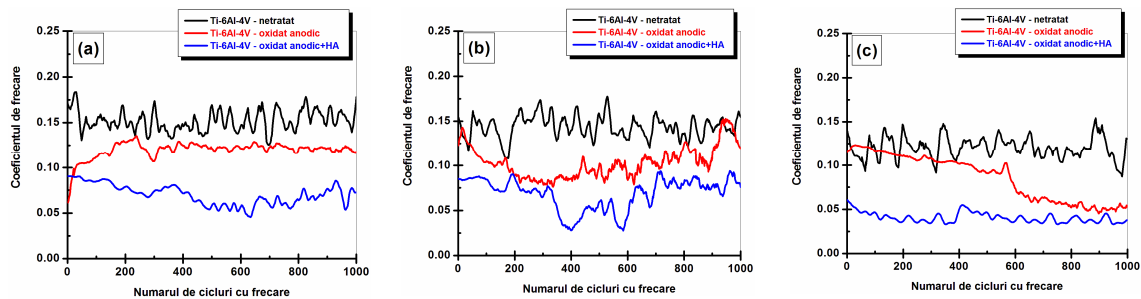


Fig. 5.26. Evoluția coeficienților de frecare pentru aliajul Ti-6Al-4V care a prezentat următoarele suprafețe: **netratată**, **oxidată anodic** și **electrodepusă cu hidroxiapatită**, pentru 1000 cicluri, cu o amplitudine de deplasare de 500 μm , la frecvența de 5 Hz, pentru (a) $F_N = 400 \text{ mN}$, (b) $F_N = 600 \text{ mN}$ și (c) $F_N = 800 \text{ mN}$

La valori ridicate ale forțelor normale, ar fi de așteptat ca coeficienții de frecare să crească, datorită suprafeței care devine mai rugoasă, dar acest fapt nu a fost observat în cadrul experimentelor efectuate. Motivul de scădere a coeficientului de frecare odată cu creșterea forței se poate datora netezirii suprafeței sub valori ale forțelor normale ridicate, efect care a fost, de asemenea, observat și de către F. Ahmad și colaboratorii săi pentru matricele compozite din aluminiu [120].

5.4. Calcularea volumului pierdut în urma de uzură

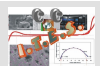
După ce aliajul Ti-6Al-4V, care a prezentat cele trei tipuri de suprafețe studiate, a fost supus la teste de tribocoroziune, au fost determinate topografia de suprafață și volum pierdut în urma de uzură prin măsurători profilometrice folosind un profilometru optic non-contact Wyco NT3300.

5.4.1. Măsurători profilometrice ex-situ ca urmare a utilizării forțelor normale cu valori cuprinse între 1 N – 5 N

După finalizarea experimentelor tribocorozive, uzura totală a probelor din Ti-6Al-4V cu suprafața netratată, a fost evaluată prin profilometrie. Profilele 3D de suprafață ale urmelor de uzură corespunzătoare aliajului Ti-6Al-4V cu suprafața netratată pentru care au fost impuși următorii parametri mecanici: forțele normale de 1, 2 și 5 N, la două frecvențe de frecare de 1 și 5 Hz, cu o amplitudine de deplasare de 200 μm și în final la numărul de cicluri de 10000, sunt prezentate în fig. 5.27.

În fig. 5.28 sunt prezentate profilele 2D de suprafață care au fost măsurate perpendicular pe direcția de frecare, în funcție de scanarea celui mai adânc punct. În urma calculului efectuat ca urmare a analizelor 2D s-a observat că media adâncimilor urmelor de uzură în funcție de frecvența oscilatorie (de la 1 Hz la 5 Hz) a fost de 2,10 μm adâncime pentru forța normală aplicată de 1 N, de 3,32 μm adâncime pentru forța normală aplicată de 2 N și nu în ultimul rând de 11,49 μm adâncime pentru forța normală aplicată de 5 N.

Din punct de vedere al volumului de material pierdut s-a observat că indiferent de valoarea aceleiași frecvențe de frecare, odată cu creșterea forței normale aplicate crește, de asemenea și volumul de material pierdut. În figura 5.29 este redat volumul de uzură, care este redus de la 558 mm^3 , la 122 mm^3 și, respectiv la 38 mm^3 conform forțelor normale aplicate de 5 N, 2 N și, respectiv 1 N, la aceeași frecvență de frecare egală cu 1 Hz, același număr de cicluri de frecare (10000) și aceeași amplitudine de deplasare (200 μm).



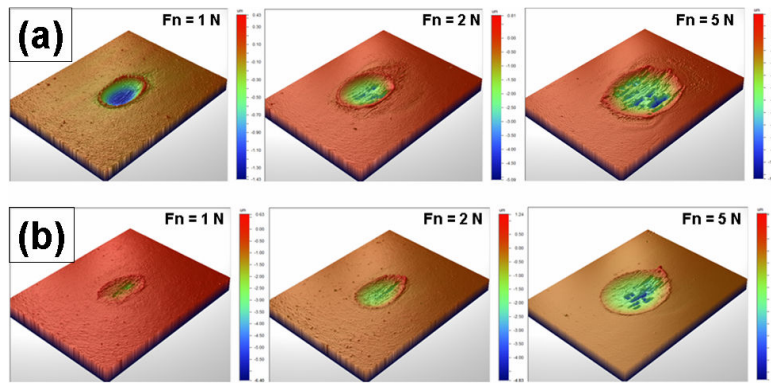
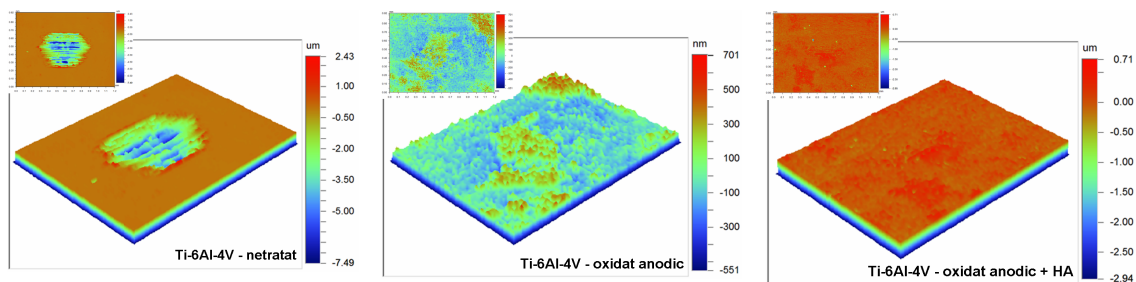


Fig. 5.27. Profile 3D a urmelor de uzură pentru aliajul Ti-6Al-4V netratat după ce a fost subiectul coroziunii cu frecare în soluția artificială de salivă. Condiții: Forțe normale = 1, 2, 5 N; Amplitudinea de deplasare = 200 μm ; Numărul de cicluri de frecare:= 10000; Frecvențe: (a) 1 Hz, (b) 5 Hz.

În ceea ce privește frecvența de oscilare, s-a constatat faptul că indiferent de valoarea aceleiași forțe normale impuse, odată cu creșterea frecvenței nu sunt semnalate diferențe mari corespunzătoare volumului de material pierdut, și în acest sens în figura 5.30 este redat volumul de uzură, care are aproximativ aceleași valori (38 mm^3 , 40 mm^3 și 29 mm^3) pentru frecvențele de frecare de 1 Hz, 3 Hz și, respectiv 5 Hz la aceeași forță normală impusă de 1 N, același număr de cicluri de frecare (10000) și aceeași amplitudine de deplasare (200 μm).

5.4.2. Măsurători profilometrice ex-situ ca urmare a utilizării forțelor normale cu valori cuprinse între 400 mN -800 mN

La sfârșitul experimentelor de coroziune cu frecare, uzura totală a probelor din Ti-6Al-4V cu suprafața netratată, oxidată anodic și electrodepusă cu hidroxiapatită, a fost determinată prin profilometrie. Profilele 3D de suprafață ale urmelor de uzură pentru aliajului Ti-6Al-4V care a dispus de suprafețe netratate dar și modificate electrochimic sunt prezentate în figurile 5.31 și 5.32. Pentru a constata dacă forța normală a avut o oarecare influență asupra urmelor de uzură, în figura 5.31 sunt prezentate comparativ profilele 3D de suprafață ale urmelor de uzură pentru aliajului Ti-6Al-4V care a dispus de cele trei tipuri de suprafețe studiate și pentru care au fost impuși ca parametri mecanici: forțele normale de 400 și 800 mN, cu o amplitudine de deplasare de 500 μm , la numărul de cicluri de 1000 și la frecvența de 1 Hz.



$F_N = 400 \text{ mN}$, Frecvența = 1 Hz

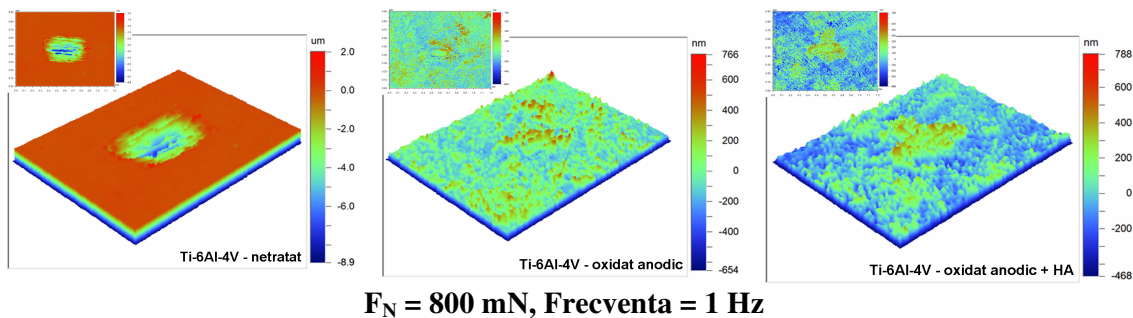


Fig. 5.31. Profile 3D a urmelor de uzură pentru aliajul Ti-6Al-4V netratat, oxidat anodic și electrodepus cu HA, după ce a fost supus la tribocoroziune în saliva artificială la frecvența de 1 Hz; Amplitudinea de 500 μm ; Numărul de cicluri de 1000; $F_N = 400$ și 800 mN

În scopul de a stabili dacă frecvența de frecare a exercitat vreo acțiune care să schimbe evoluția urmelor de uzură, în figura 5.32 sunt prezentate profilele 3D de suprafață ale urmelor de uzură corespunzătoare aliajului Ti-6Al-4V care a avut cele trei tipuri de suprafețe studiate (netratată, oxidată anodic și electrodepusă cu hidroxiapatită) și pentru care au fost impuși următorii parametri mecanici: frecvențele de frecare de 1 și 5 Hz, cu o amplitudine de deplasare de 500 μm , la numărul de cicluri de 1000 și în final la forța normală de 600 mN.

În ceea ce privește volumul de material pierdut s-a observat că indiferent de valoarea aceleiași frecvențe de frecare, odată cu creșterea forței normale aplicate crește, de asemenea și volumul de material pierdut pentru toate cele trei suprafețe ale aliajului Ti-6Al-4V studiate. În figura 5.33 este redat volumul de uzură ale aliajului Ti-6Al-4V care a dispus de următoarele suprafețe: netratată, oxidată anodic și electrodepusă cu hidroxiapatită. Pentru suprafața netratată, volumul de uzură a fost redus de la 392 mm^3 , la 201 mm^3 conform forțelor normale aplicate de 800 mN și 600 mN, la aceeași frecvență de frecare egală cu 1 Hz, același număr de cicluri de frecare egal cu 1000 și aceeași amplitudine de deplasare de 500 μm .

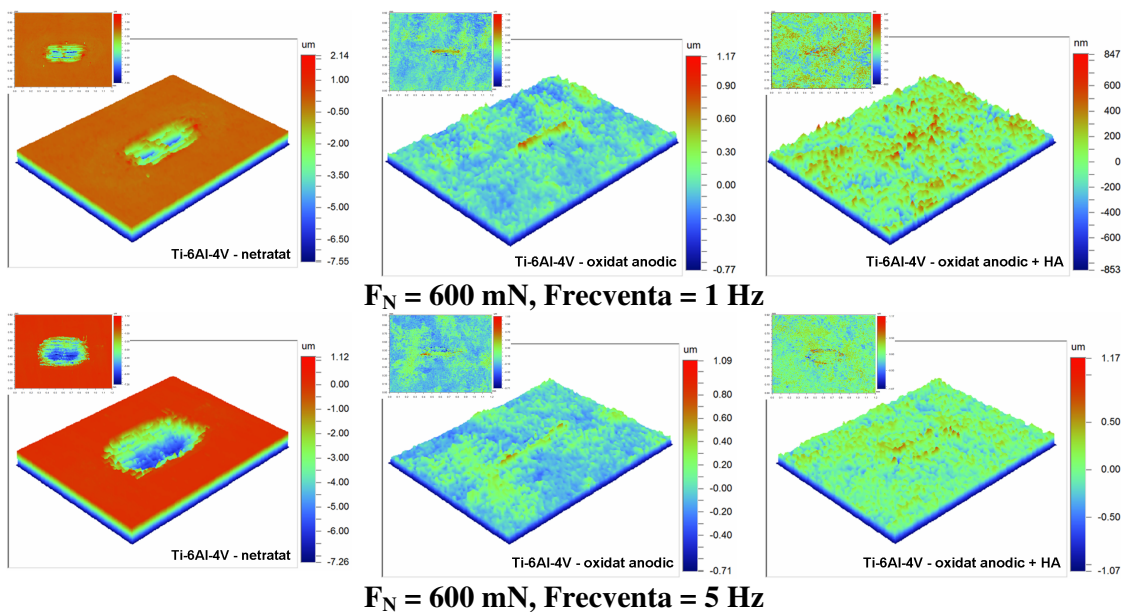


Fig. 5.32. Profile 3D a urmelor de uzură pentru aliajul Ti-6Al-4V netratat, oxidat anodic și electrodepus cu HA, după ce a fost supus la tribocoroziune în saliva artificială la F_N de 600 mN; Numărul de cicluri de 1000; Frecvențele de 1 și 5 Hz

Pentru suprafața oxidată anodic, volumul de uzură a fost redus de la 1.48 mm³, la 1.43 mm³ și respectiv 1.24 mm³ prin aplicarea forțelor normale de 800 mN, 600 mN și respectiv 400 mN la aceeași frecvență de frecare egală cu 1 Hz, același număr de cicluri de frecare egal cu 1000 și aceeași amplitudine de deplasare de 500 μm. Pentru suprafața electrodepusă cu hidroxiapatită ulterior oxidării anodice, volumul de uzură a fost redus de la 2.20 mm³, la 1.65 mm³ conform forțelor normale aplicate de 800 mN și 600 mN, și sub aceeași parametri mecanici impuși mai sus.

5.5. Analize SEM-EDX corespunzătoare urmelor de uzură

După ce aliajul Ti-6Al-4V, care a prezentat cele trei tipuri de suprafețe studiate, a fost supus la testele de tribocoroziune, au fost determinate morfologia de suprafață și compoziția elementală redată prin spectre EDX, respectiv procentele de masă și procentele atomice a urmelor de uzură folosind microscopul cu scanare electronică, Philips XL 30 FEG reprezentat în figura 2.20.

5.5.1. Analize SEM-EDX ex-situ ca urmare a utilizării forțelor normale cu valori cuprinse între 1 N – 5 N

După finalizarea experimentelor tribocoroziune, uzura totală a probelor din Ti-6Al-4V cu suprafața netratată, a fost evaluată din punct de vedere a morfologiei de suprafață și a compoziția elementală redată prin spectre EDX. Morfologiile de suprafață corespunzătoare urmelor de uzură a aliajului Ti-6Al-4V cu suprafața netratată pentru care au fost impuși următorii parametri mecanici: forțele normale de 1, 2 și 5 N, la trei frecvențe diferite de frecare de 1, 3 și 5 Hz, cu o amplitudine de deplasare de 200 μm și în final la numărul de cicluri de 10000, sunt prezentate în fig. 5.35.

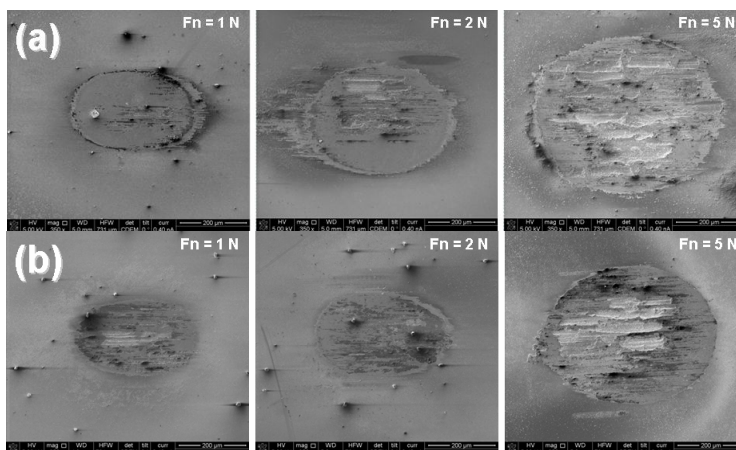
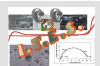


Fig. 5.35. Imagini SEM a zonei de uzură pentru aliajul Ti-6Al-4V netratat după ce a fost supus coroziunii cu frecare în soluția de salivă. Condiții: Forțe = 1, 2, 5 N; Amplitudinea de deplasare = 200 μm; Numărul de cicluri de frecare = 10000; Frecvența: (a) 1 Hz, (b) 5 Hz.

Din fig. 5.35 se poate observa că zona înconjurătoare urmei de uzură, prezintă un aspect relativ neted, în care resturile de uzură sunt întinse peste tot în jurul zonei de frecare, opinie împărtășită de asemenea și de A.C. Vieira și colaboratorii săi pentru titan [123]. Prin investigarea urmelor de uzură cu ajutorul imaginilor SEM din figura 5.35, se poate observa formarea unui strat de transfer neuniform, strat care este mai evident odată cu scăderea frecvenței.



Un număr mare de resturi de particule rezultate în urma uzurii se pot observa în regiunea centrală a urmei de uzură pentru aliajul Ti-6Al-4V (fig. 5.36), astfel sugerându-se că în această zonă este predominant mecanismul de uzură abrazivă. Redepunerea materialului îndepărtat, confirmată prin prezența resturilor de uzură în zona de frecare, permite o creștere a rugozității odată cu creșterea forței normale aplicate.

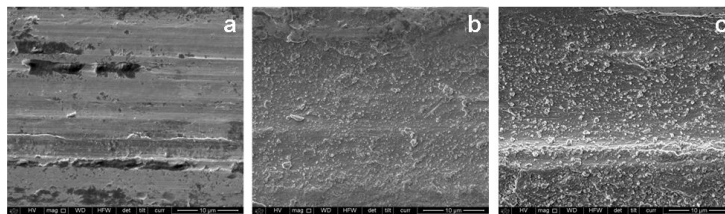


Fig. 5.36. Imagini SEM captate în zona centrală a urmei de uzură pentru aliajul Ti-6Al-4V netratat după ce a fost subiectul coroziunii cu frecare în soluția artificială de salivă. Condiții: Frecvență = 1 Hz; Amplitudinea de deplasare = 200 μm ; Numărul de cicluri de frecare = 10000; Forțe: (a) 1 N, (b) 2 N, (c) 5 N.

De asemenea se pot observa resturi de uzură acumulate în jurul urmei de uzură (fig. 5.37), mai precis în josul și stânga urmei, pentru o forță normală aplicată egală cu 5 N, frecvența de oscilare de 1 Hz, amplitudinea de deplasare de 200 μm și un număr de cicluri de frecare egal cu 10000.

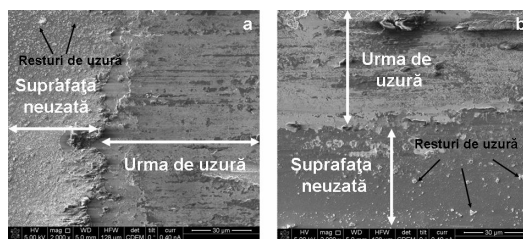


Fig. 5.37. Imagini SEM a resturilor de uzură generate în timpul coroziunii cu frecare pentru aliajul Ti-6Al-4V netratat în soluția artificială de salivă, (a) în stânga și (b) josul urmei de uzură. Condiții: Forța normală = 5 N; Frecvența = 1 Hz; Amplitudinea de deplasare = 200 μm ; Numărul de cicluri de frecare = 10000.

Din analizele EDX, colectate în diferite zone din interiorul urmei de uzură (fig. 5.38) doar elementul de oxigen prezintă diferențe majore în procentele de greutate și acest lucru poate fi explicat prin îndepărtarea straturilor tribologice formate în regiunea de contact. Observație similară a fost făcută, de asemenea, de către A.C. Vieira și asociații săi [123] care susțin că această îndepărtare a particulelor de uzură este accelerată de oxidarea lor.

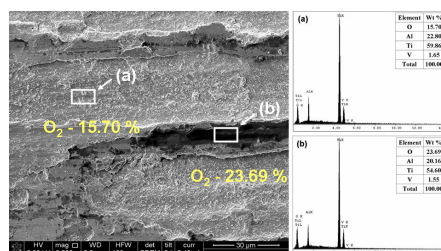


Fig. 5.38. Analize EDX colectate în diferite zone din interiorul urmei de uzură. Condiții: Forța normală: 5 N; Frecvența: 5 Hz; Amplitudinea de deplasare: 200 μm ; Numărul de cicluri de frecare: 10000

5.5.2. Analize SEM ex-situ ca urmare a utilizării forțelor normale cu valori cuprinse între 400 mN – 800 mN

La sfârșitul experimentelor de coroziune cu frecare, uzura totală a probelor din Ti-6Al-4V cu suprafața netratată, oxidată anodic și electrodepusă cu hidroxiapatită, a fost evaluată din punct de vedere al morfologiei de suprafață și a compoziției elementare redată prin spectre EDX. Pentru a constata dacă forța normală a avut o oarecare influență asupra urmelor de uzură, în figura 5.39 sunt prezentate comparativ morfologiile de suprafață ale urmelor de uzură pentru aliajul Ti-6Al-4V care a dispus de cele trei tipuri de suprafețe studiate și pentru care au fost impuși ca parametri mecanici: forțele normale de 400 și 800 mN, cu o amplitudine de deplasare de 500 μm , la numărul de cicluri de 1000 și la frecvența de 1 Hz.

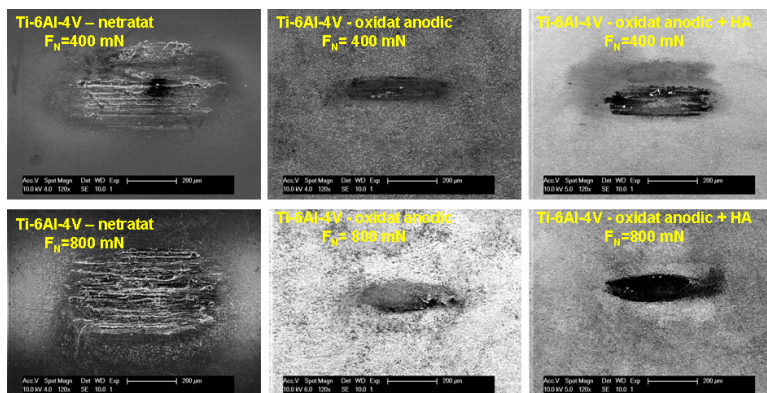


Fig. 5.39. Imagini SEM a urmelor de uzură a aliajului Ti-6Al-4V netratat, oxidat anodic și electrodepus cu HA, după testele de tribocoroziune la frecvența de 1 Hz; $F_N = 400$ și 800 mN

În scopul de a stabili dacă frecvența a exercitat vreo acțiune care să schimbe evoluția urmelor de uzură, în figura 5.40 sunt prezentate comparativ morfologiile de suprafață ale urmelor de uzură corespunzătoare aliajului Ti-6Al-4V care a avut cele trei tipuri de suprafețe studiate (netratată, oxidată anodic și electrodepusă cu hidroxiapatită) și pentru care au fost impuși următorii parametri mecanici: frecvențele de frecare de 1 și 5 Hz, cu amplitudinea de deplasare de 500 μm , la numărul de cicluri de 1000 și la forța normală de 600 mN.

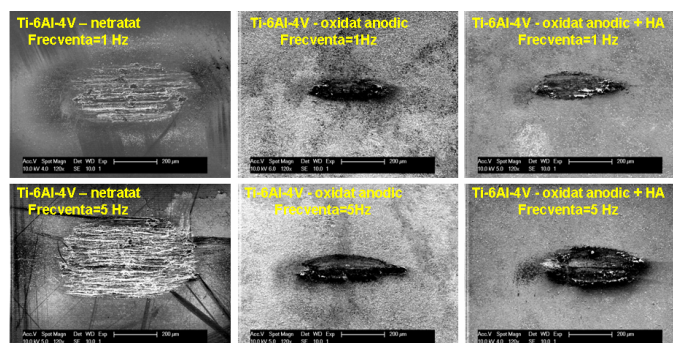


Fig. 5.40. Imagini SEM a urmelor de uzură a aliajului Ti-6Al-4V netratat, oxidat anodic și electrodepus cu HA, după testele de tribocoroziune la $F_N=600$ mN, frecvențele de 1 și 5 Hz

Din figurile 5.39 și 5.40 se poate observa clar că prejudiciul suferit ca urmare a testelor cu frecare, pentru probele oxidate anodic și electrodepuse cu hidroxiapatită este mai redus în comparație cu cele netratate, pentru aceleași condiții experimentale.

5.6. Concluzii parțiale

Utilizarea forțelor normale cu valori cuprinse între 1 N -5 N

În conformitate cu evoluția potențialului în circuit deschis pentru o perioadă de 60 de minute, de la imersie, a fost observată o creștere a acestuia în direcții nobile, fapt ce indică creșterea unui film pasiv pe suprafața electrodului de lucru.

Odată cu debutul frecării a fost sesizată o scădere în domeniul catodic a OCP-ului, scădere care este direct proporțională cu creșterea forței normale aplicate, ca urmare a îndepărtării stratului pasiv de oxid indus de frecare. Acest fenomen confirmă creșterea sensibilității aliajului la coroziune.

Prin variația forței normale aplicate s-a demonstrat că aceasta afectează într-o mare măsură evoluția potențialului din timpul frecării. Astfel o creștere a forței normale aplicate induce o scădere a potențialului, accelerând procesul de depasivare a aliajului Ti-6Al-4V. De asemenea, variind forța normală aplicată s-a confirmat o scădere a coeficientului de frecare odată cu creșterea treptată acesteia, datorită netezirii suprafeței sub forțe mari.

Variind frecvența de oscilație s-a putut observa că fluctuațiile de potențial în timpul frecării sunt mai pronunțate odată cu scăderea frecvențelor ca urmare a procesului de pasivizare care este mai dominant.

Între coeficientul de frecare și frecvența de oscilație nu a fost notificată o corelație clară, dar tendința aproximativă care s-a putut observa a fost că crescând frecvența, valoarea coeficientului de frecare scade datorită rugozității suprafeței, cauzate în principal îndepărtării stratului nativ de oxid.

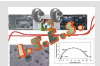
Utilizarea forțelor normale cu valori cuprinse între 400 mN- 800 mN

Având în vedere doar starea de suprafață a aliajului Ti-6Al-4V netratat, se poate concluziona că stratul de oxid nativ este prea subțire și de aceea este îndepărtat în timpul testelor cu frecare.

Stratul nanoporos de oxid obținut prin tratamentul de oxidare anodică și cel electrodepus cu hidroxiapatită, nu numai că reduc coeficientul de frecare al aliajului Ti-6Al-4V netratat, dar, de asemenea, reduc în mod semnificativ rata la coroziune a aliajului în saliva artificială.

Volumul de material pierdut este semnificativ mai mic pentru suprafețele anodizate și electrodepuse cu hidroxiapatită comparativ cu suprafețele netratate ale aliajului Ti-6Al-4V.

Studiul prezentat în acest capitol concluzionează că modificarea suprafeței aliajului Ti-6Al-4V prin oxidare anodică, respectiv electrodepunere de hidroxiapatită pe suportul anodizat, oferă o îmbunătățire a performanței acestui aliaj la tribocoroziune.



CAPITOLUL VI

CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE

Acces studiului de cercetare a avut ca obiective majore, modificarea suprafeței aliajului Ti-6Al-4V în scopul de a îmbunătăți rezistența la coroziune și tribocoroziune în medii ce simulează fluidele din organismul uman, pentru a putea fi utilizat ca biomaterial.

6.1. Caracterizarea aliajului Ti-6Al-4V la tribocoroziune aplicând forțele normale cu valori cuprinse între 1 N – 5 N, respectiv 400 mN – 800 mN

În această teză, s-a propus să se studieze comportamentul tribocoroziv al aliajului Ti-6Al-4V netratat folosind două tipuri de tribometre, și anume:

- unul care a permis aplicarea unor forțe normale cu valori cuprinse între 1 N – 5 N;
- unul care a permis aplicarea unor forțe normale cu valori cuprinse între 400 mN – 800 mN.

În urma acestor prime experimente, s-a decis ca pentru suprafețele aliajului Ti-6Al-4V modificate electrochimic să se utilizeze doar tribometrul corespunzător forțelor normale cu valori de sub 1N.

Au fost selecționate forțele normale cu valori de peste 1N, deoarece acestea determină regimuri de presiune și uzură, similare implanturilor supuse unor condiții speciale, și anume, în cazul solicitărilor excesive (datorită unei deplasări incorecte a pacientului), presiunii de contact mari și deoarece am dorit să lărgesc domeniul de aplicabilitate al aliajului Ti-6Al-4V.

Au fost selecționate forțele normale cu valori de sub 1N, deoarece acestea determină regimuri de presiune și uzură similare implanturilor în condiții normale.

6.2. Modificarea suprafeței aliajului Ti-6Al-4V

► Grosimea medie a filmelor oxidice obținute anodic a crescut odată cu creșterea tensiunii de anodizare.

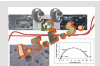
► În prezenta teză, s-a recurs la procedeul de oxidare anodică și cel de electrodepunere a hidroxiapatitei, a materialului suport (Ti-6Al-4V), obținându-se creșterea rugozității suprafețelor de la $S_a=23.06$ nm (suprafața netratată) la $S_a=123.35$ nm (suprafața oxidată anodic) și respectiv la $S_a=79.57$ nm (suprafața electrodepusă cu hidroxiapatită).

► Stratul nanoporoasă s-au format la toate valorile de tensiune, care inițial au fost subțiri dar grosimea lor a crescut cu creșterea tensiunii, devenind evidente și regiuni poroase.

► **Deoarece doar în urma tensiunii de anodizare de 100 V a fost obținut un film de oxid uniform în soluția de H_2SO_4 - 1M, numai aceste suprafețe de oxid au fost utilizate ulterior pentru electrodepunerea de hidroxiapatită.**

► Prin compararea morfologiilor de suprafață corespunzătoare suprafeței de oxid obținută în urma oxidării anodice la 100 V și a celei pe care a fost electrodepusă HA, se poate observa clar, că pentru cea din urmă sunt ancorate în și între pori, depozite cristaline. Deasemenea, se mai relevă faptul că în urma tratamentului de electrodepunere a HA dimensiunea porilor corespunzători suprafeței oxidate anodic a devenit ușor mai mică și totodată, această suprafață acoperită cu HA menține într-o foarte mare măsură morfologia inițială a suprafețelor oxidate anodic, ca urmare a formării unui strat extrem de subțire de HA.

► Procentele de masă, corespunzătoare spectrelor EDX ale filmelor de oxid obținute



anodic relevă faptul că oxigenul este singurul element care prezintă o diferență majoră, în sensul că, procentele lui de masă cresc odată cu creșterea tensiunii de anodizare. Pentru elementele de Ti, Al și V, procentele lor de masă scad odată cu creșterea tensiunii.

► La analiza spectrului EDX corespunzător suprafeței electrodepuse cu HA, se poate observa clar că pe lângă elementele corespunzătoare suportului oxidat anodic, și-au făcut simțită prezența elementele P și Ca. Se cunoaște faptul că, calciul, fosforul și a oxigenul sunt constituienții necesari ai hidroxiapatitei. Prin urmare, prezența acestor trei elemente (Ca, P, O) în spectrul EDX, sugerează că HA a fost depusă cu succes pe suportul oxidat anodic la tensiunea de 100 V, prin procesul de electrodepunere din electrolit. Procentele de masă mici corespunzătoare P și Ca relevă faptul că filmul de HA depus este foarte fin.

6.3. Coroziunea aliajului Ti-6Al-4V

Influența rugozității și a pH-ului asupra comportării la coroziune a aliajului Ti-6Al-4V cu suprafața netratată

În ceea ce privește **importanța pH-ului** se trag următoarele concluzii:

►► Din curbele care prezintă variația în timp a potențialului liber pentru electrodul din Ti-6Al-4V cu suprafața de luciu oglindă, imersat în cele două soluții ce simulează fluidele din corpul uman, se percep paliere diferite de stabilizare a potențialului care sunt direct proporționale cu valorile de pH.

►► Din reprezentarea curbelor de polarizare în regim potențiodinamic pentru electrodul din Ti-6Al-4V cu suprafața de luciu oglindă, atât în domeniul catodic cât și cel anodic se modifică alura curbelor, corespunzătoare mediilor ce simulează fluidele din organism, acestea fiind deplasate spre valori ale densităților de curent mai mari odată cu creșterea pH-ului.

►► Din curbele de voltametrie ciclică corespunzătoare electrodului din Ti-6Al-4V cu suprafața de luciu oglindă imersat în mediile ce simulează fluidele din corpul uman se poate observa că în domeniul de potențial ales, acestea sunt deplasate spre valori ale densității de curent mai electropozitive odată cu creșterea valorii de pH.

►► Din reprezentările Nyquist a diagramelor EIS s-a observat că aliajul Ti-6Al-4V cu suprafața lucioasă a prezentat o rezistență specifică obținută prin simulare de $R_{sp} = 274 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pentru mediul de salivă, valoare care este cu mult mai ridicată comparativ cu cea a mediului Hank a cărei rezistență specifică obținută prin simulare a fost de $R_{sp} = 115 \text{ K}\Omega \cdot \text{cm}^2$. Această tendință se datorează faptului că electrolitul Hank prezintă cloruri în concentrație mai mare decât saliva Fusayama Meyer.

În ceea ce privește **importanța parametrului de rugozitate** se concluzionează:

►► Din reprezentarea curbelor de polarizare potențiodinamice ale aliajului Ti-6Al-4V, cu suprafața rugoasă, se disting domenii de pasivitate mai mici comparativ cu probele lucioase, evidențiind faptul că suprafețele rugoase sunt mai susceptibile la coroziune.

Comportamentul la coroziune al aliajului Ti-6Al-4V cu suprafața netratată și modificată electrochimic în saliva Fusayama Meyer

►► Din curbele OCP pentru electrodul din Ti-6Al-4V, cu următoarele suprafețe: netratată dar cu luciu oglindă, oxidată anodic și electrodepusă cu hidroxiapatită, se observă clar că în urma tratamentelor de modificare a suprafeței, potențialul liber se înobilează mult comparativ cu aliajul Ti-6Al-4V netratat. Acest fapt sugerează că pe suprafețele modificate s-a format un film protector, stabil de oxid care îmbunătățește rezistența la coroziune.

►► Din reprezentarea curbelor de polarizare potențiodinamice se poate observa că



probele oxidate anodic și cele acoperite cu hidroxiapatită au densități de curent de pasivare, mult mai mici decât cea a probelor netratate. Comparativ cu substratul lustruit neacoperit, care are un strat de oxid natural mai mic, aceste metode electrochimice de modificare a suprafeței au demonstrat încă odată că rezistența la coroziune a aliajului Ti-6Al-4V a crescut.

►Din curbele EIS s-a putut observa că valorile rezistențelor specifice obținute prin simulare variază de la $R_{sp} = 913 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (suprafața netratată), la $R_{sp} = 379 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (suprafața oxidată anodic) și respectiv la $R_{sp} = 80 \text{ K}\Omega\cdot\text{cm}^2$ (suprafața electrodepusă cu hidroxiapatită). Suprafața electrodepusă cu HA prezintă rezistența specifică cu valoarea cea mai mică comparativ cu suprafețele netratate și oxidate anodic, deoarece rolul hidroxiapatitei nu este acela de a crește rezistența la coroziune, ci de a îmbunătăți capacitatea de osteointegrare.

6.4. Tribocoroziunea aliajului Ti-6Al-4V

Utilizarea forțelor normale cu valori cuprinse între 1 N -5 N

În conformitate cu evoluția potențialului în circuit deschis pentru o perioadă de 60 de minute, de la imersie, a fost observată o creștere a acestuia în direcții nobile, fapt ce indică creșterea unui film pasiv pe suprafața electrodului de lucru.

Odată cu debutul frecării a fost sesizată o scădere în domeniul catodic a OCP-ului, scădere care este direct proporțională cu creșterea forței normale aplicate, ca urmare a îndepărtării stratului pasiv de oxid indus de frecare. Acest fenomen confirmă creșterea sensibilității aliajului la coroziune.

Prin variația forței normale aplicate s-a demonstrat că aceasta afectează într-o mare măsură evoluția potențialului din timpul frecării. Astfel o creștere a forței normale aplicate induce o scădere a potențialului, accelerând procesul de depasivare a aliajului Ti-6Al-4V. De asemenea, variind forța normală aplicată s-a confirmat o scădere a coeficientului de frecare odată cu creșterea treptată acesteia, datorită netezirii suprafeței sub forțe mari.

Variind frecvența de oscilație s-a putut observa că fluctuațiile de potențial în timpul frecării sunt mai pronunțate odată cu scăderea frecvențelor ca urmare a procesului de pasivizare care este mai dominant.

Între coeficientul de frecare și frecvența de oscilație nu a fost notificată o corelație clară, dar tendința aproximativă care s-a putut observa a fost că crescând frecvența, valoarea coeficientului de frecare scade datorită rugozității suprafeței, cauzate în principal îndepărtării stratului nativ de oxid.

Utilizarea forțelor normale cu valori cuprinse între 400 mN- 800 mN

Având în vedere doar starea de suprafață a aliajului Ti-6Al-4V netratat, se poate concluziona că stratul de oxid nativ este prea subțire și de aceea este îndepărtat în timpul testelor cu frecare.

Stratul nanoporos de oxid obținut prin tratamentul de oxidare anodică și cel electrodepus cu hidroxiapatită, nu numai că reduc coeficientul de frecare al aliajului Ti-6Al-4V netratat, dar, de asemenea, reduc în mod semnificativ rata la coroziune a aliajului în saliva artificială.

Volumul de material pierdut este semnificativ mai mic pentru suprafețele anodizate și electrodepusă cu hidroxiapatită comparativ cu suprafețele netratate ale aliajului Ti-6Al-4V.

Studiul prezentat în acest capitol concluzionează că modificarea suprafeței aliajului Ti-6Al-4V prin oxidare anodică, respectiv electrodepunere de hidroxiapatită pe suportul anodizat, oferă o îmbunătățire a performanței acestui aliaj la tribocoroziune.



6.5. Perspective

Perspectivile și viitoarele direcții de cercetare privind modificarea suprafeței aliajului Ti-6Al-4V în scopul de a fi utilizat ca biomaterial sunt următoarele:

- a). Formarea unui strat de oxid cu porozitate uniform controlată și grosimi de strat mai mari.
- b). Obținerea unui film de hidroxiapatită mai gros decât cel obținut în prezenta cercetare, cu aderență ridicată.
- c). Efectuarea unor teste de citotoxicitate care să permită utilizarea aliajului Ti-6Al-4V cu suprafețele modificate electrochimic pentru uz medical.
- d). Studii de comportare la coroziune și tribocoroziune în alte medii ce simulează fluidele din corpul uman, decât cele studiate.
- e). Studii de biocoroziune, mai precis coroziunea indusă de microorganisme, foarte importantă pentru ustensilele medicale și biomateriale.
- f). Caracterizarea suprafețelor modificate electrochimic prin prisma proprietăților mecanice.



CAPITOLUL VII

CONTRIBUȚII PROPRII, REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE ȘI STAGII EFECTUATE ÎN DOMENIUL TEMEI DE CERCETARE

7.1. Contribuții proprii

Prezenta teză de doctorat prezintă atât noțiuni recunoscute în domeniu, cât și concepte noi, definite sau asimilate din domenii adiacente, care să asigure înfăptuirea ansamblului de obiective propuse inițial.

Contribuțiile proprii prezentate în lucrarea de față sunt următoarele:

a). Studiul influenței parametrilor de oxidare anodică asupra obținerii filmelor nanoporoase de oxid în ceea ce privește următorii parametri: grosimile de strat, rugozitatea și morfologia de suprafață.

b). Electrodepunerea ulterioară de hidroxiapatită pe filmul de oxid nanoporos, obținut prin oxidare anodică, deoarece posedă proprietăți similare cu fazele minerale ale sistemului osos inducând proprietăți osteoconductive.

c). Caracterizarea integrală a aliajului Ti-6Al-4V netratat și modificat electrochimic, în scopul utilizării ca biomaterial, din punct de vedere al comportamentului coroziv și tribocoroziv.

d). Creșterea rezistenței la coroziiune și tribocoroziiune a aliajului Ti-6Al-4V, prin procedee electrochimice de oxidare anodică și electrodepunere de hidroxiapatită (HA).

7.2. Realizări științifice în domeniul temei de cercetare

A. Publicații în reviste de specialitate

1. E. MARDARE, L. BENEĂ, J.-P. CELIS, “*Importance of applied normal loads on the tribocorrosion behaviour of Ti-6Al-4V alloy in bio-simulated environment*”, Optoelectronics and Advanced Materials – Rapid Communications, Vol. 6, No. 3-4, 2012, 474 – 478, ISSN: 1842 – 6573.

2. ELIZA MARDARE, LIDIA BENEĂ, JEAN-PIERRE CELIS, “*Novel nano-TiO₂ layer preparation on Ti-6Al-4V support alloy and their characterization*”, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures, Vol. 7, No. 3, 2012, 933 – 939, ISSN: 1842 – 3582.

B. Lucrări și postere prezentate la congrese internaționale și naționale, workshop-uri și seminarii

1. Eliza MARDARE, Lidia BENEĂ, Jean – Pierre CELIS
Prezentare orală: „*Surface modification of Ti-6Al-4V alloy to improve the fretting – corrosion resistance in simulating body fluid solution*” International Workshop “Research Quality In Doctoral School, Increased Industrial and International Visibility”, Universitatea “Dunarea de Jos” Galați, Romania 13-14 Iulie 2011.



2. Marilena MARDARE, Lidia BENEĂ, Eliza MARDARE
Poster: „*Synthesis and characterisation of cobalt – UHMWPE composite coatings by co – electrodeposition on stainless steel*” International Workshop “Research Quality In Doctoral School, Increased Industrial and International Visibility”, Universitatea “Dunarea de Jos” Galați, Romania 13-14 Iulie 2011.
3. Eliza MARDARE¹, Lidia BENEĂ¹, Jean – Pierre CELIS²
Poster: „*Tribocorrosion Behavior Of Untreated Ti-6Al-4V Alloy In Fusayama – Meyer Saliva Solution*” VI International Materials Symposium MATERIAIS 2011, Guimarães, Portugalia, 18 - 20 Aprilie 2011.
4. Lidia BENEĂ, Marilena MARDARE - PRALEA, Eliza MARDARE - DANAILA
Poster: „*Electrochemical Study of UHMWPE Inclusion in the Cobalt Matrix by Codeposition Process*”, 61st Annual Meeting of International Society of Electrochemistry - Electrochemistry from Biology to Physics Nice, Franța, 26 Septembrie – 1 Octombrie 2010.
5. Eliza MARDARE, Lidia BENEĂ
Poster: „*Electrochemical corrosion properties of Ti6Al4V alloy used in orthopedic implants*”, 61st Annual Meeting of International Society of Electrochemistry - Electrochemistry from Biology to Physics , Nice, Franța, 26 Septembrie – 1 Octombrie 2010.
6. Stefan BALTA, Lidia BENEĂ, Eliza MARDARE
Poster: „*Electrochemical investigation of codeposition of ZrO₂ nano and microsized particles with cobalt*”, 61st Annual Meeting of International Society of Electrochemistry - Electrochemistry from Biology to Physics, Nice, Franța, 26 Septembrie – 1 Octombrie 2010.
7. Lidia BENEĂ, Marilena MARDARE-PRALEA, Eliza MARDARE-DANAILA
Prezentare orală: „*UHMWPE – Cobalt Composite Layers by Codeposition Process*”, 8th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technology, Cannes - Mandelieu, Franța, 21 -24 Septembrie 2010.
8. Lidia BENEĂ, Florentina Simona SORCARU, Eliza MARDARE-DANAILA, Stefan BALTA
Poster: „*Co-electrodeposition of Nano and Microsized ZrO₂ Particles with Cobalt*”, 8th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technology, Cannes - Mandelieu, Franța, 21 -24 Septembrie 2010.
9. Lidia BENEĂ, Florentina Simona SORCARU, Pierre PONTTHIAUX, Francois WENGER, Eliza MARDARE-DANAILA
Poster: „*Cobalt - CeO₂ Nanocomposite Coatings Prepared by Electrodeposition*”, 8th International Symposium on Electrochemical Micro & Nanosystem Technology, Cannes - Mandelieu, Franța, 21 - 24 Septembrie 2010.
10. Eliza MARDARE, Lidia BENEĂ, Jean Pierre Celis
Prezentare orală: „*Corrosion Behaviour Of Ti-6Al-4V Alloy In Fusayama – Meyer Saliva Solution*”, Conferința de Coroziune și Protecție Anticorozivă, Cluj, România, 16 - 18 septembrie 2010.
11. Lidia BENEĂ, Marilena MARDARE-PRALEA, Eliza MARDARE-DANAILA, Paula COJOARU
Prezentare orală: „*Study of UHMWPE inclusion in the cobalt matrix by electroplating co-deposition*”, Conferința de Coroziune și Protecție Anticorozivă, Cluj, România, 16 - 18 septembrie 2010.
12. Eliza MARDARE, Lidia BENEĂ, Jean – Pierre CELIS
Poster: „*Tribocorrosion Behavior of Ti-6Al-4V Alloy in Fusayama – Meyer Saliva Solution*”, Workshop PhD Expert & Bilateral Project PHC Brâncuși NanoSurf 02, Galați, România, 22 - 23 iulie 2010.
13. Marilena MARDARE, Lidia BENEĂ, Eliza MARDARE, Paula COJOCARU



Poster: „*Co-Deposition of UHMWPE during Cobalt Electroplating Process*”, Workshop PhD Expert & Bilateral Project PHC Brâncuși NanoSurf 02, Galați, România, 22 - 23 iulie 2010.

14. Marilena MARDARE, Lidia BENEĂ, Eliza MARDARE

Poster: „*Obtaining of UHMWPE/Co Composite Coatings: SEM-AFM–Microhardness Study*”, COST 533 Training School Biotribology-Basics and trends in medicine and engineering and its societal impacts, Ecole Centrale Paris, Franța 4–8 Mai 2009.

7.3. Stagii efectuate în domeniul temei de cercetare

1.) Training school Biotribology: “*Basics and Trends in Medicine and Engineering and Its Social Impact*”, COST-School-533-00216, în cadrul proiectului european COST Ecole Centrale Paris, Franța, 3 – 8 Mai 2009.

2.) Stagiul de cercetare și documentare în cadrul proiectului POS-DRU/SOP HRD/6853/SIMBAD/2008, “*Studii privind comportamentul tribocoroziv al aliajului Ti-6Al-4V, destinat aplicațiilor biomedicale*”, Katholieke Universiteit Leuven, Dept. MTM, Belgia, 1 Martie – 31 Mai 2010.

3.) Stagiul de cercetare și documentare în cadrul proiectului POS-DRU/SOP HRD/6853/SIMBAD/2008, “*Studii privind comportamentul tribocoroziv al aliajului Ti-6Al-4V, destinat aplicațiilor biomedicale*”, Katholieke Universiteit Leuven, Dept. MTM, Belgia, 1 Decembrie 2010 – 31 Mai 2011.

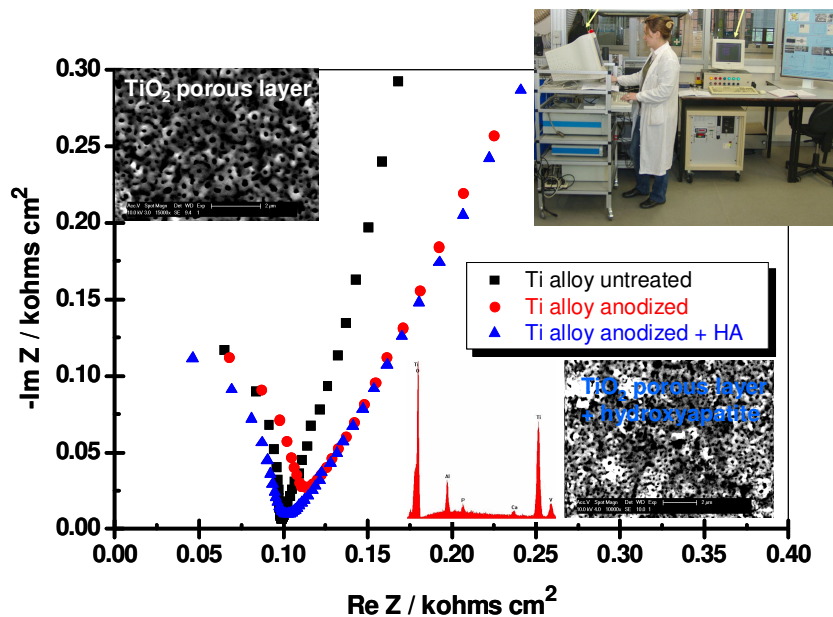


BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [5] K.-H. Frosch, K.M. Stürmer, *Metallic Biomaterials in Skeletal Repair*, Eur J Trauma 32 (2006) 149-159.
- [44] S. Kumar, T.S.N.S. Narayanan, S.G.S. Raman, S.K. Seshadri, *Surface modification of CP-Ti to improve the fretting-corrosion resistance: Thermal oxidation vs. Anodizing*, Mater Sci Eng C 30 (2010) 921-927.
- [54] X. Cui, H.M. Kim, M. Kawashita, L. Wang, T. Xiong, T. Kokubo, T. Nakamura, *Preparation of bioactive titania films on titanium metal via anodic oxidation*, Dent Mater 25 (2009) 80-86.
- [63] Xuanyong Liu, Paul K. Chu, Chuanxian Ding, *Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications*, Materials Science and Engineering R 47 (2004) 49-121.
- [66] Bangcheng Yang, Masaiki Uchida, Hyun-Min Kim, Xingdong Zhang, Tadashi Kokubo, *Preparation of bioactive titanium metal via anodic oxidation treatment*, Biomaterials 25 (2004) 1003-1010.
- [69] Neide K. Kuromoto, Renata A. Simão, Gloria A. Soares, *Titanium oxide films produced on commercially pure titanium by anodic oxidation with different voltages*, Materials Characterization 58 (2007) 114-121.
- [71] Heon-Seok Ha, Chang-Whe Kim, Young-Jun Lim, Myung-Joo Kim, *Surface characteristics of anodic oxidized titanium according to the pore size*, J Korean Acad Prosthodont 44 (2006) 343-355.
- [82] WANG Yue-qin, TAO Jie, WANG Ling, HE Ping-ting, WANG Tao, *HA coating on titanium with nanotubular anodized TiO₂ intermediate layer via electrochemical deposition*, Trans. Nonferrous Met. Soc. China 18 (2008) 631-635.
- [93] Joon Park, *Bioceramics: properties, characterizations, and applications*, Springer Science + Business Media, LLC, (2008) 191-192, ISBN 978-0-387-09544-8.
- [94] D.M. Brunette, P. Tengvall, M. Textor, P. Thomsen, *Titanium in Medicine – Material Science, Surface Science, Engineering, Biological Responses and Medical Applications*, Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York (2001) 249-251, ISBN 3-540-66936-1.
- [95] Hiroaki Takadama, Hyun-Min Kim, Tadashi Kokubo, Takashi Nakamura, *TEM-EDX study of mechanism of bonelike apatite formation on bioactive titanium metal in simulated body fluid*, Journal of Biomedical Materials Research 57 (2001) 441-448.
- [98] Seunghan Oh, Sungho Jin, *Titanium oxide nanotubes with controlled morphology for enhanced bone growth*, Materials Science and Engineering C 26 (2006) 1301-1306.
- [101] Yikai Chen, Xuebin Zheng, Heng Ji, Chuanxian Ding, *Effect of Ti-OH formation on bioactivity of vacuum plasma sprayed titanium coating after chemical treatment*, Surface & Coatings Technology 202 (2007) 494-498.
- [103] Jian Wang, Yonglie Chao, Qianbing Wan, Zhimin Zhu, Haiyang Yu, *Fluoridated hydroxyapatite coatings on titanium obtained by electrochemical deposition*, Acta Biomaterialia 5 (2009) 1798-1807.
- [104] Guangling Song, *Control of biodegradation of biocompatible magnesium alloys*, Corrosion Science 49 (2007) 1696-1701.
- [105] Nelută Ibrîș, Julia Claudia Mirza Rosca, *EIS study of Ti and its alloys in biological media*, Journal of Electroanalytical Chemistry 526 (2002) 53-62.
- [108] P. Ponthiaux, F. Wenger, D. Drees, J.P. Celis, *Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes*, Wear 256 (2004) 459-468.
- [112] Ho-Jun Song, Seong-Hwan Park, Sang-Hun Jeong, Yeong-Joon Park, *Surface characteristics and bioactivity of oxide films formed by anodic spark oxidation on titanium in different electrolytes*, Journal of Materials Processing Technology 209 (2009) 864-870.
- [113] Long-Hao Li, Hae-Won Kim, Su-Hee Lee, Young-Min Kong, Hyoun-Ee Kim, *Biocompatibility of titanium implants modified by microarc oxidation and hydroxyapatite coating*, J Biomed Mater Res 73A (2005) 48-54.



- [114] D. Velten, V. Biehl, F. Aubertin, B. Valeske, W. Possart, J. Breme, *Preparation of TiO₂ layers on cp-Ti and Ti6Al4V by thermal and anodic oxidation and by sol-gel coating techniques and their characterization*, J Biomed Mater Res 59 (2002) 18-28.
- [115] Laís T. Duarte, Sonia R. Biaggio, Romeu C. Rocha-Filho, Nerilso Bocchi, *Preparation and characterization of biomimetically and electrochemically deposited hydroxyapatite coatings on micro-arc oxidized Ti-13Nb-13Zr*, J Mater Sci: Mater Med 22 (2011) 1663-1670.
- [116] B. Tang, P.Q. Wu, A.L. Fan, L. Qin, H.J. Hu, J.P. Celis, *Improvement of corrosion-wear resistance of Ti-6Al-4V alloy by plasma Mo-N surface modification*, Adv. Engg. Mater. 7 (2005) 232-238.
- [117] A. Berradja, F. Bratu, L. Benea, G. Willems, J.P. Celis, *Effect of sliding wear on tribocorrosion behaviour of stainless steels in a Ringer's solution*, Wear 261 (2006) 987-993.
- [118] S. Kumar, T.S.N.Sankara Narayanan, S.G. Sundara Raman, S.K. Seshadri, *Evaluation of fretting corrosion behaviour of CP-Ti for orthopaedic implant applications*, Tribology International 43 (2010) 1245-1252.
- [119] H. Ding, Z. Dai, F. Zhou, G. Zhou, *Sliding friction and wear behavior of TC11 in aqueous condition*, Wear 263 (2007) 117-124.
- [120] F. Ahmad, M. Rafi Raza, A. Majdi Ab. Rani, S.H. Jason Lo, *Wear Properties of Alumina Particles Reinforced Aluminium Alloy Matrix Composite*, J. Appl. Sci. 11 (2011) 1673-1677.
- [121] C. Navas, I. García, Xingpu Ye, J. de Damborenea, J.P. Celis, *Role of contact frequency on the wear rate of steel in discontinuous sliding contact conditions*, Wear 260 (2006) 1096-1103.
- [122] A.C. Vieira, A.R. Ribeiro, L.A. Rocha, J.P. Celis, *Influence of pH and corrosion inhibitors on the tribocorrosion of titanium in artificial saliva*, Wear 261 (2006) 994-1001.
- [123] S. Kumar, B. Sivakumar, T.S.N. Sankara Narayanan, S.G. Sundara Raman, S.K. Seshadri, *Fretting-corrosion mapping of CP-Ti in Ringer's solution*, Wear 268 (2010) 1537-1541.
- [124] S. Dyuti, S. Mridha, S. K. Shaha, *Wear behaviour of modified surface layer produced by TIG melting of preplaced Ti powder in nitrogen environment*. Advanced Materials Research, 2011, 264-265, 1427-1432.



--//--

