

MINISTERUL EDUCAȚIEI, CERCETĂRII, TINERETULUI ȘI SPORTULUI  
UNIVERSITATEA DUNĂREA DE JOS DIN GALAȚI

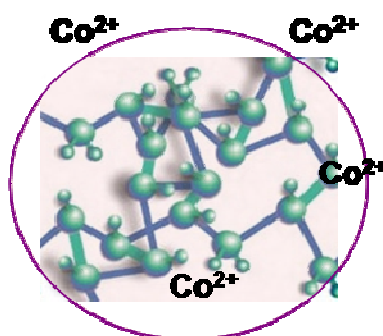
*Facultatea de Ingineria Materialelor Și Mediu*

*Centrul de Competențe (Cercetare): Interfețe-Tribocoroziune și Sisteme Electrochimice:  
CC-ITES*

*Domeniul de doctorat - Ingineria Materialelor*

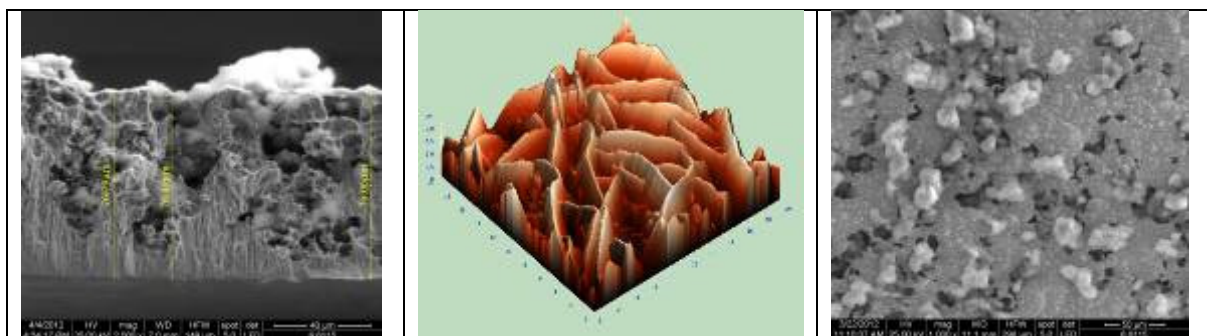
## *Rezumat teză de doctorat*

# POLIETILENA DE MASĂ MOLECULARĂ RIDICATĂ (UHMWPE) ȘI STRATURI COMPOZITE CU UTILIZARE ÎN IMPLANTURILE UMANE



**Drd. Ing. Marilena MARDARE (PRALEA)**

**Conducător științific:  
Prof. Dr. Chim. Lidia BENEĂ**



**GALAȚI - 2013**

*If there's a will, there's a way – a philosophy of life*

*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  
NAȚIONALE

## DECIZIA

nr. 1098 / 27.06.2013

În conformitate cu prevederile Legii Educației Naționale nr. 1/05.01.2011, ale Codului studiilor universitare de doctorat și ale Regulamentului instituțional privind organizarea și desfășurarea studiilor universitare de doctorat;

în baza referatului conducătorului științific **Prof.univ.dr.chim. Lidia BENEĂ**;

conform aprobării Consiliului școlii doctorale din data de **25.06.2013**;

în baza Ordinului Ministrului Educației, Cercetării, Tineretului și Sportului nr. 3288/20.02.2012 privitor la numirea rectorului;

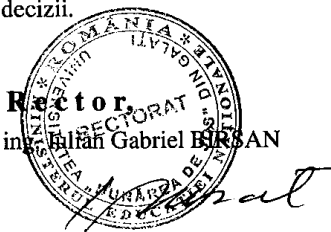
### Rectorul universității decide:

**Art. 1.** Se numește comisia pentru evaluarea și susținerea publică a tezei de doctorat de către doctorandul(a) **ing. MARDARE N. MARILENA (PRALEA)**, domeniul **Ingineria materialelor**, în următoarea componență :

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

**Art. 2.** Școala doctorală, Secretariatul doctorat, Compartimentul salarizare și Biroul financiar vor duce la îndeplinire prevederile prezentei decizii.

Prof. univ. dr. ing. **Gălbăn Gabriel BIRSAN**





**ROMÂNIA**  
Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați



MINISTERUL  
EDUCAȚIEI  
NAȚIONALE

Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați
Nr. înregistrare .....
Data INTRARE .....

**C ă t r e**

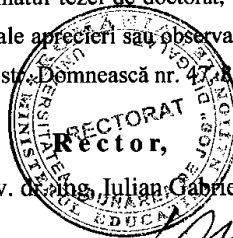
Universitatea “Dunărea de Jos “ din Galați vă face cunoscut că în data de **27.07.2013**, ora **10.00**, în sala **Senatului Universității „Dunărea de Jos” din Galați**, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată: **”POLIETILENA DE MASĂ MOLECULARĂ RIDICATĂ (UHMWPE) ȘI STRATURI COMPOZITE CU UTILIZARE ÎN IMPLANTURILE UMANE”**, elaborată de domnul/doamna **MARDARE MARILENA (PRALEA)**, în vederea conferirii titlului științific de doctor în domeniul de doctorat **Ingineria materialelor**.

Comisia de doctorat are următoarea componență :

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

Prof. univ. dr. ing. **Julian Gabriel BÎRSAN**



## *MULȚUMIRI*

Lucrarea intitulată “ **POLIETILENA DE MASĂ MOLECULARĂ RIDICATĂ (UHMWPE) ȘI STRATURI COMPOZITE CU UTILIZARE ÎN IMPLANTURILE UMANE**” este rezultatul unei 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 Facultatea Ingineria Chimică a Materialelor, Departamentul de Chimie, Universitatea Politehnică „Giulio Natta” din Milano, Italia

Primele gânduri de recunoștință se îndreaptă spre **D-na Prof. dr. Lidia BENE**A conducătorul științific al lucrării, pentru profesionalismul cu care m-a călăuzit pentru 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 BENE**A 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 al doilea rând exprim sincere mulțumiri față de domnul **Prof. Assoc. Dr. Luca MAGAGNIN** și doamna **Dr. Chim. Paula COJOCARU**, (Facultatea Ingineria Chimică a Materialelor, Departamentul de Chimie, Universitatea Politehnică „Giulio Natta” din Milano, Italia) pentru bunăvoința, optimismul și profesionalismul de care au dat dovadă, ajutându-mă să-mi ating obiectivele propuse finalizării tezei de doctorat.

Sincere mulțumiri aduc și membrilor comisiei **D-lui Prof. Jean-Pierre CELLIS**, **D-lui Prof. Pierre PONTIAUX** și **D-nei Prof. Dr. Geta CĂRĂC** pentru analiza competență a tezei de doctorat și pentru întocmirea referatelor de apreciere. Mulțumesc și domnului **Prof. Dr. Marian BORDEI**, decan al Facultății de Ingineria Materialelor Și Mediu care a acceptat să fie președintele comisiei.

Mulțumesc tuturor colegilor, atât din România cât și din Italia 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!

Mulțumiri Ticono – Germania pentru furnizarea pudrei de UHMWPE.



## CUPRINS

Nr.	Titlu capitol/subcapitol
	Motto .....
	Mulțumiri .....
	Cuprins .....
	Introducere .....
<b>CERCETĂRI TEORETICE</b>	
<b>Cap. I</b>	<b>ANALIZA SINTETICĂ A REALIZĂRILOR PE PLAN NAȚIONAL ȘI INTERNAȚIONAL ÎN DOMENIUL TEZEI .....</b>
<b>1.1.</b>	<b>Generalități privind biomaterialele .....</b>
1.1.1.	Introducere în domeniul biomaterialelor .....
1.1.2.	Clasificarea și proprietățile generale ale biomaterialelor .....
1.1.3.	Domenii de utilizare a biomaterialelor .....
<b>1.2.</b>	<b>Obținerea de straturi compozite prin electrodepunere .....</b>
1.2.1.	Mecanismele și modelele electro-co-depunerii .....
1.2.2.	Parametrii care influențează procesul de obținere a straturilor electrodepuse .....
1.2.3.	Straturi compozite în matrice de cobalt .....
1.2.4.	Straturi compozite utilizate în domeniul rezistenței la coroziune .....
1.2.5.	Mecanismul de depunere a cobaltului.....
1.2.6.	Mecanismul formării straturilor compozite Co/UHMWPE
<b>1.3.</b>	<b>Concluzii privind importanța obținerii acestor tipuri de compozite Co/UHMWPE .....</b>
<b>1.4.</b>	<b>Obiectivele principale ale prezentei teze de doctorat .....</b>
<b>1.5.</b>	<b>Program de cercetare experimentală .....</b>
<b>1.6.</b>	<b>Justificarea cercetării .....</b>
<b>CERCETĂRI EXPERIMENTALE</b>	
<b>Cap. II</b>	<b>MATERIALE, METODEDE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE .....</b>
<b>2.1.</b>	<b>Materiale .....</b>
2.1.1.	Polietilena cu masă moleculară ridicată - Ultra High Molecular Weight polyethylene (UHMWPE) .....
2.1.2.	Matricea metalică de cobalt .....
2.1.3.	Electrolitul utilizat la obținerea straturilor compozite .....
2.1.4.	Suportul folosit pentru co-depuneri .....
<b>2.2.</b>	<b>Obținerea straturilor compozite Co/UHMWPE prin electro-co-depunere</b>
2.2.1.	Celula electrolică și modul de lucru .....
2.2.2.	Protocoale experimentale .....
2.2.2.1.	Protocolul experimental utilizat la obținerea straturilor co-depuse .....
2.2.2.2.	Protocolul experimental utilizat la studiul efectul particulelor de



	UHMWPE în procesul electrocristalizării cobaltului .....
<b>2.3.</b>	<b>Metode și tehnici de caracterizare a straturilor electrodepuse .....</b>
2.3.1.	Grosimea straturilor electrodepuse determinate prin diferite metode ..
2.3.1.1.	Grosimea straturilor electrodepuse determinate prin cântărire .....
2.3.1.2.	Grosimea straturilor prin microscopie electronică cu scanare în secțiune transversală .....
2.3.1.3.	Determinarea grosimilor de strat compozit prin analiza la microscopul optic .....
2.3.2.	Analiza compoziției și a morfologiilor de suprafață prin microscopie electronică (SEM-EDX) .....
2.3.3.	Caracterizarea microtopografică prin microscopie de forță atomică (AFM) a suprafețelor straturilor electrodepuse .....
2.3.4.	Determinarea rugozității suprafețelor electrodepuse .....
2.3.5.	Determinarea microdurității suprafețelor electrodepuse .....
2.3.6.	Metode de evaluare a rezistenței la coroziune .....
<b>2.4.</b>	<b>Concluzii parțiale .....</b>

### **Cap III EFECTUL PARTICULELOR DE UHMWPE ÎN PROCESUL ELECTROCRISTALIZĂRII COBALTULUI .....**

<b>3.1.</b>	<b>Curbe de voltametrie ciclică (CV) .....</b>
<b>3.2.</b>	<b>Diagrame de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) ....</b>
<b>3.3.</b>	<b>Cantitatea de curent în funcție de timp (Q) .....</b>
<b>3.4.</b>	<b>Concluzii parțiale .....</b>

### **Cap IV INFLUENȚA PARAMETRILOR ELECTRODEPUNERII (CO-DEPUNERII) ASUPRA PROPRIETĂȚILOR STRATURILOR OBTINUTE.....**

<b>4.1.</b>	<b>Influența timpului de co-depunere asupra grosimii straturilor obținute .....</b>
4.1.1.	Verificarea calculelor grosimii de strat prin microscopie optică pentru probe pregătite în secțiune transversală .....
4.1.2.	Verificarea calculelor grosimii de strat prin microscopie electronică pe probe în secțiune transversală .....
<b>4.2.</b>	<b>Influența densității de curent asupra grosimii straturilor electrodepuse .....</b>
<b>4.3.</b>	<b>Microduritatea straturilor obținute electrochimic .....</b>
<b>4.4.</b>	<b>Concluzii parțiale .....</b>

### **Cap V CARACTERIZAREA TOPOGRAFICĂ, MORFOLOGICĂ, ȘI STRUCTURALĂ A SUPRAFEȚELOR FUNCȚIONALE .....**

<b>5.1</b>	<b>Analiza microtopografică prin microscopie de forță atomică (AFM) a suprafețelor straturilor electrodepuse .....</b>
<b>5.2.</b>	<b>Rugozitatea suprafețelor electrodepuse .....</b>
<b>5.3.</b>	<b>Analiza morfologică a suprafețelor straturilor electrodepuse de Co/UHMWPE (0, 20, 30 și 50 gL<sup>-1</sup>) prin microscopie electronică (SEM) .....</b>
<b>5.4.</b>	<b>Analiza compozițională a straturilor electrodepuse de Co/UHMWPE (0, 20, 30 și 50 gL<sup>-1</sup>) cu analizatorul de raze X prin dispersia energiei (EDX) .....</b>
<b>5.5</b>	<b>Concluzii parțiale .....</b>



<b>Cap VI</b>	<b>STUDIUL REZISTENȚEI LA COROZIUNE A STRATURILOR OBȚINUTE ÎN DIFERITE MEDII SBF .....</b>
<b>6.1.</b>	<b>Evoluția potențialului liber (OCP) .....</b>
6.1.1.	Evoluția potențialului liber (OCP) la imersie în soluția Hank cu un pH de 7.4 .....
6.1.2.	Evoluția potențialului liber (OCP) la imersie în soluția Hank cu un pH de 3 .....
<b>6.2.</b>	<b>Evoluția rezistenței de polarizare a straturilor electrodepuse .....</b>
6.2.1.	Evoluția rezistenței de polarizare a straturilor electrodepuse în soluția Hank cu un pH de 7.4 .....
6.2.2.	Evoluția rezistenței de polarizare a straturilor electrodepuse în soluția Hank cu un pH de 3 .....
<b>6.3.</b>	<b>Curbele de polarizare în regim potențiodinamic .....</b>
<b>6.4.</b>	<b>Concluzii parțiale .....</b>
<b>Cap VII</b>	<b>CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE .....</b>
<b>7.1.</b>	<b>Concluzii generale .....</b>
<b>7.2.</b>	<b>Perspective .....</b>
<b>Cap VIII</b>	<b>CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE ÎN DOMENIUL TEMEI DE CERCETARE .....</b>
<b>8.1.</b>	<b>Contribuții proprii .....</b>
<b>8.2.</b>	<b>Publicații în reviste de specialitate .....</b>
<b>8.3.</b>	<b>Lucrări și postere prezentate la congrese internaționale și naționale, workshop-uri și seminarii .....</b>
<b>8.4.</b>	<b>Stagii efectuate în domeniul temei de cercetare .....</b>
	<b>BIBLIOGRAFIE .....</b>
	<b>Copii după articolele publicate.....</b>





## INTRODUCERE

În ultimele decenii au fost dezvoltate mai multe strategii de obținere a biomaterialelor cu utilizări în obținerea implantelor medicale. Dezvoltarea acestui domeniu se datorează necesității obținerii de materiale îmbunătățite cu caracteristici biofuncționale.








Dezvoltarea de noi materiale pentru implanturile medicale implică metode de caracterizare a proprietăților acestora. 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.

Lucrarea are la bază obținerea pe cale electrochimică a unor **straturi compozite în matrice de cobalt cu fază dispersă de UHMWPE** (ultra-high molecular weight polyethylene) de dimensiuni micrometrice (diametrul mediu de aproximativ 10 micrometri) și caracterizarea proprietăților fizico-chimice și mecanice ale acestora, în scopul obținerii unor suprafețe cu uz biomedical.

Atât cobaltul cât și UHMWPE sunt biomateriale folosite în implanturile medicale în special pentru obținerea protezelor de șold și genunghi.

S-a ales ca și biomaterial metalic **cobaltul** datorită proprietăților deosebite pe care le are acesta, dintre care putem aminti: caracteristici mecanice foarte bune atât la temperaturi ridicate cât și temperaturi scăzute, refractaritate și rezistență la coroziune, proprietăți magnetice (permeabilitate magnetică variabilă sau constantă pentru magneți permanenți), rezistență la uzură. Se cunosc aliajele pe bază de Co, cum ar fi Co-Cr, care sunt avantajoase pentru fabricarea anumitor părți din dispozitivele medicale supuse la uzură în timp.

Conceptul și dezvoltarea polietenei în formele sale sunt bine documentate, totuși pudra de **Ultra High Molecular Weight polyethylene** (UHMWPE) nu a fost vizată ca și potențial material pentru folosirea ortopedică până în anul 1962. Comparația cu PTFE (Polytetrafluoroethylene), a demonstrat, rezultate încurajatoare care în cele din urmă au condus la comercializarea implanturilor începând cu anul 1962. Folosirea UHMWPE pentru această aplicație a fost posibilă datorită proprietăților sale caracteristice:

-  coeficient de frecare mic,
-  rezistență la uzura mare,
-  bună rezistență chimică,
-  rezistență la rupere sub tensiune în diferite medii,
-  păstrarea dimensiunilor pe un domeniu de temperatură larg,
-  rezistență la impact,
-  capacitate de absorbție a șocurilor mecanice.

Polietilena de masă moleculară ultra ridicată (UHMWPE) este acum materialul cel mai important folosit în înlocuirea artificială a protezelor de șold și a genunghi.

Lucrarea de doctorat cu titlul **”POLIETILENA DE MASĂ MOLECULARĂ RIDICATĂ (UHMWPE) ȘI STRATURI COMPOZITE CU UTILIZARE ÎN IMPLANTURILE UMANE”**, este structurată în două părți: partea teoretică și partea experimentală urmate de concluziile generale și perspective, contribuții personale și realizări științifice în domeniul temei și bibliografie, totalizând opt capitole, 180 de pagini, 87 figuri, 16 tabele și 150 referințe bibliografice.



Primul capitol denumit **ANALIZA SINTETICĂ A REALIZĂRILOR PE PLAN NAȚIONAL ȘI INTERNAȚIONAL ÎN DOMENIUL TEZEI**, prezintă o sinteză a realizărilor pe plan internațional și național în domeniul biomaterialelor și a straturilor compozite cu aspecte privind definirea, clasificarea acestora, prezentarea metodelor generale de obținere și caracterizare, compoziția chimică și proprietățile lor. De asemenea, capitolul prezintă direcțiile de cercetare rezultate din aria studiului bibliografic în domeniul obținerii și optimizării parametrilor procesului de electrodepunere a straturilor compozite comparativ cu straturile de cobalt pur (densitate de curent, timp de electrodepunere, viteza de agitare a electrolitului, tipul particulei, dimensiunea acestora și concentrația particulelor în soluția de electrolit), caracterizarea acestor suprafețe din punct de vedere al morfologiei și al rezistenței la coroziune.

Capitolul al II-lea intitulat **MATERIALE, METODE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE**, prezintă materialele, metodele și tehnicile experimentale, structurate pe cele două mari direcții de cercetare ale tezei: elaborarea straturilor compozite prin metode electrochimice și caracterizarea straturilor compozite obținute prin metode fizico-chimice și teoretice. Atât obținerea cât și caracterizarea straturilor compozite a necesitat o fundamentare riguroasă a metodelor electrochimice (polarizare liniară, voltametrie ciclică, spectroscopie de impedanță electrochimică) aplicate în știința și ingineria materialelor. De asemenea, capitolul prezintă totalitatea tehnicilor și metodelor utilizate pentru caracterizarea proprietăților straturilor compozite obținute: grosimi de strat, rugozități (2D, 3D), microdurități, morfologii și compoziții ale suprafețelor și secțiunilor transversale ale straturilor (SEM-EDX).

Capitolul III - **EFACTUL PARTICULELOR DE UHMWPE ÎN PROCESUL ELECTROCRISTALIZĂRII COBALTULUI**, analizează viteza și mecanismul reacțiilor de electrod, dependența acestor reacții de natură electrică a sistemului (potențial sau sarcină) și de parametrii convenționali prin curbe de voltametrie ciclică (CV), diagrame de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) și cantitatea de curent în funcție de timp (Q).

Capitolul IV - **INFLUENȚA PARAMETRILOR ELECTRODEPUNERII (CO-DEPUNERII) ASUPRA PROPRIETĂȚILOR STRATURILOR**, abordează influența parametrilor co-depunerii asupra proprietăților straturilor compozite obținute prin procesul de electrodepunere (densități de curent, timpi de electrodepunere, compoziții electroliti, pH, viteza de agitare). Pentru obținerea straturilor compozite Co/UHMWPE, după stabilirea tipului de electrolit și a parametrilor de lucru ca timp de depunere, densitate de curent, viteza de agitare a electrolitului, variind cantitatea de fază dispersă, urmărim în acest capitol efectul microparticulelor de UHMWPE asupra grosimii straturilor electrodepuse, microdurității acestora, randamentului procesului de electrodepunere, precum și gradul de includere a fazei disperse în matricea metalică de cobalt.

În capitol al V-lea intitulat **CARACTERIZAREA TOPOGRAFICĂ, MORFOLOGICĂ ȘI STRUCTURALĂ A SUPRAFETELOR FUNCȚIONALE** se prezintă studiile comparative asupra rugozității suprafețelor compozite, morfologiei și structurii acestora, toate aceste aspecte fiind redate prin intermediul microscopiei optice de înaltă rezoluție, al microscopiei electronice cu baleiaj (SEM) și a analizelor microtopografice prin microscopie de forță atomică (AFM) a suprafețelor straturilor electrodepuse. S-au obținut micrografii SEM pe suprafață și în secțiune transversală pe straturile electrodepuse, pentru a observa efectul microparticulelor de UHMWPE asupra morfologiei și creșterii straturilor compozite de Co/UHMWPE.

Capitolul al VI-lea este denumit **STUDIUL REZISTENȚEI LA COROZIUNE A STRATURILOR OBTINUTE ÎN DIFERITE MEDII SBF**. Acest capitol este corelat cu posibilele domenii de utilizare a straturilor compozite obținute respectiv biomedicină și prezintă studiul comportării acestora la coroziune în soluție ce simulează fluidele din corpul uman (SBF). S-a ales soluția Hank fiind unul din mediile cele mai agresive ca SBF. Metodele



de investigare a interfeței solid/soluție, utilizate sunt evoluția potențialului liber, diagrame de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) și curbe de polarizare potențiodinamică (PD). De asemenea, capitolul reprezintă compararea rezistențelor de polarizare pentru sistemele studiate calculate după fitarea datelor experimentale cu circuite echivalente propuse.

La finalul fiecărui capitol se prezintă concluzii parțiale asupra rezultatelor obținute.

Capitolul al VII - lea, **CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE**, sumarizează concluzii asupra rezultatelor experimentale ale tezei de doctorat în domeniul elaborării și caracterizării straturilor compozite în matrice de cobalt cu fază dispersă de UHMWPE. De asemenea sunt prezentate perspective și noi direcții de cercetare asupra straturilor compozite obținute în matrice de cobalt prin utilizarea de noi faze disperse, studiile de tribocorziune în medii corozive (acide și bazice), studiul proprietăților de polarizare și pasivare în diferite medii corozive (acide și bazice), studierea proprietăților mecanice ale straturilor compozite de UHMWPE comparativ cu cobaltul pur electrodepus.

În ultimul capitol al VIII-lea – **CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE**, sunt enumerate contribuțiile personale aduse prin prezenta teză de doctorat în domeniul elaborării și caracterizării straturilor compozite în matrice de cobalt cu fază dispersă de UHMWPE precum și realizările științifice prin participarea la manifestările științifice naționale, internaționale și publicații.



## CAPITOLUL I

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

### 1.1. Generalități privind biomaterialele

Subiectul acestei lucrări este relativ nou în literatura de specialitate internațională nefiind analizat până în prezent, și ca urmare rezultatele obținute s-au comparat cu straturile compozite de Co și ca faze dispersate alți polimeri biocompatibili.

#### 1.1. Biomaterialele

Fără îndoială, biomaterialele au avut un impact major asupra medicinei contemporane atât din punct de vedere economic, precum și privind îmbunătățirea calității vieții a oamenilor și a animalelor. Practica modernă a biomaterialelor deține în continuare avantajul de evoluție a tradiționalului, în domeniul materialelor nonmedicale, dar de asemenea, este mai mult ca oricând conștientă și preocupată de biocompatibilitatea și biofuncționalitatea implanturilor.

Datorită nevoilor practice continue și în continuă expansiune a medicinei și a asistenței de îngrijire, există în prezent pe piață mii de dispozitive medicale, produse de diagnosticare, preparate farmaceutice, consumabile medicale, sisteme de livrare inteligente a medicamentelor, culturi de țesuturi, țesuturi proiectate și organe hibride. În figura 1.1. sunt redată câteva aplicații ale biomaterialelor destinate utilizării în organismul uman.

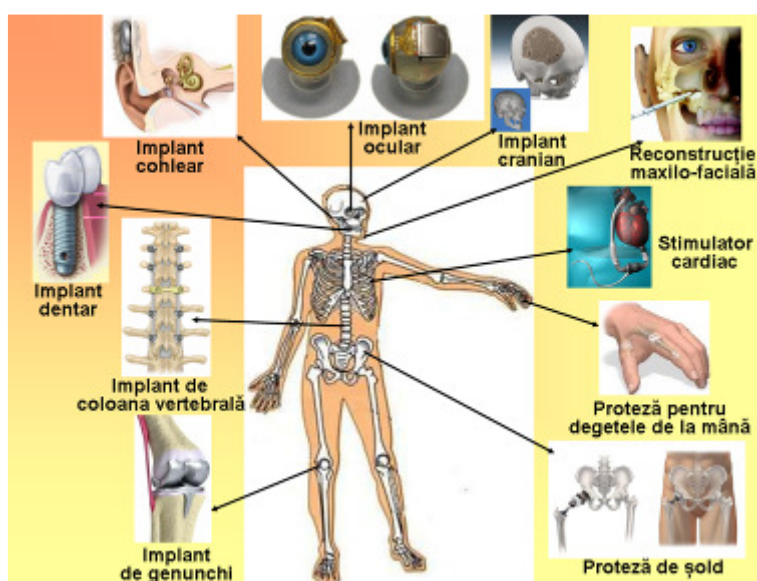


Fig. 1.1. Aplicații ale biomaterialelor în organismul uman

## 1.2. Obținerea de straturi compozite prin mecanismul de electrodepunere

Co-depunerea electrochimică de particule inerte într-o matrice metalică este o tehnică potrivită pentru a produce materiale compozite. În special în domeniul acoperirii oferă o bună alternativă la alte tehnici și permite producerea de compozite cu proprietati unice. Mecanismul pentru co-depunere, care este, în general acceptat, implică transportul particulelor la catod prin agitarea electrolitului și încorporarea în matricea metalică prin reducerea ionilor adsorbiți [34].

Procesul de electrodepunere, care implică trecerea unui curent printr-o celulă electrochimică, de la o sursă externă (depunerea electrolitică) a fost invenția lui Alessandro Volta în 1800 [35]. La începutul anilor 1950 și sfârșitul anilor 1960, elaborarea acoperirilor compozite prin procedeul de electrodepunere a avut o tendință de dezvoltare progresivă. Pe parcursul anilor 1970 și 1980, investigațiile s-au axat pe necesitatea de a produce acoperiri cu proprietăți mecanice, de coroziune și tribologice bine consolidate [36].

Electrodepunerea metalelor este un proces care constă în depunerea electrochimică a metalelor cu sau fără faze disperse într-o soluție cu o compoziție bine stabilită. Parametrii de electroliză (compoziția băii, pH-ul, temperatura, densitatea de curent catodic și viteza de agitare) și caracteristicile de particule (tip, dimensiune medie și concentrația în baie) determină, în general, cantitatea de încorporare a particulelor, și, în consecință proprietățile straturilor compozite. Procesul de co-depunere a materialelor ceramice cu metale și polimeri a creat oportunități în prepararea de noi materiale și anume, compozite și nanostructuri care nu pot fi obținute prin alte metode. Procesul electrodepunerii straturilor compozite constă din înglobarea particulelor solide, aflate în suspensie într-o baie de electrodepunere, în metalul care electrocristalizează și care constituie matricea metalică. Aceste particule sunt considerate insolubile. Încorporarea de particule solide în timpul electrodepunerii metalului este o metodă bună pentru a îmbunătăși proprietățile straturilor, cu ar fi proprietățile mecanice, uzură bună și rezistență la coroziune mare [37 - 40]. Includerea de nanoparticule în timpul electrodepunerii este influențată de compoziția electrolitului și concentrația de particule în baie, densitatea de curent și agitația controlată [41].

Procesul de electrodepunere a straturilor compozite constă din înglobarea particulelor solide, aflate într-o baie de electrodepunere, în metalul care electrocristalizează și care constituie matricea metalică [42].

Conform literaturii de specialitate [42 - 44, 49], obținerea straturilor compozite prin metoda electrochimică, este posibilă prin trei procese de includere a particulelor disperse în matricea metalică:

- *electroforeza* – este fenomenul prin care particulele încărcate aflate în suspensie într-o soluție, migrează sub influența unui câmp electric aplicat;

- *inclușdere mecanică* - constă în includerea particulelor în stratul compozit, ca efect al agitării electrolitului, fără interacțiuni chimice sau electrochimice a fazelor disperse cu electrolitul sau suprafața catodului;

- *adsorbție de particule pe suprafața catodului* - se datorează forțelor de atracție Van der Waals dintre particule și suprafața catodului, particulele fiind incluse în matricea metalică pe care se depune [42].

Mecanismul de codepunere a particulelor dispersate în matricea metalică decurge în paralel cu electrodepunerea metalului conform următoarelor etape [42, 44-47]:

- un strat dublu de specii absorbite se formează în jurul fiecărei particule în volumul electrolitului;

- particulele sunt transportate, prin agitare, la limita stratului hidrodinamic;

- particulele încărcate pozitiv, sub influența unui câmp electric, migrează spre suprafața catodului;



- speciile electroactive libere sau adsorbite pe particule sunt reduse la catod;
- la reducerea speciilor ionice adsorbite, particula este înglobată în matricea metalică.

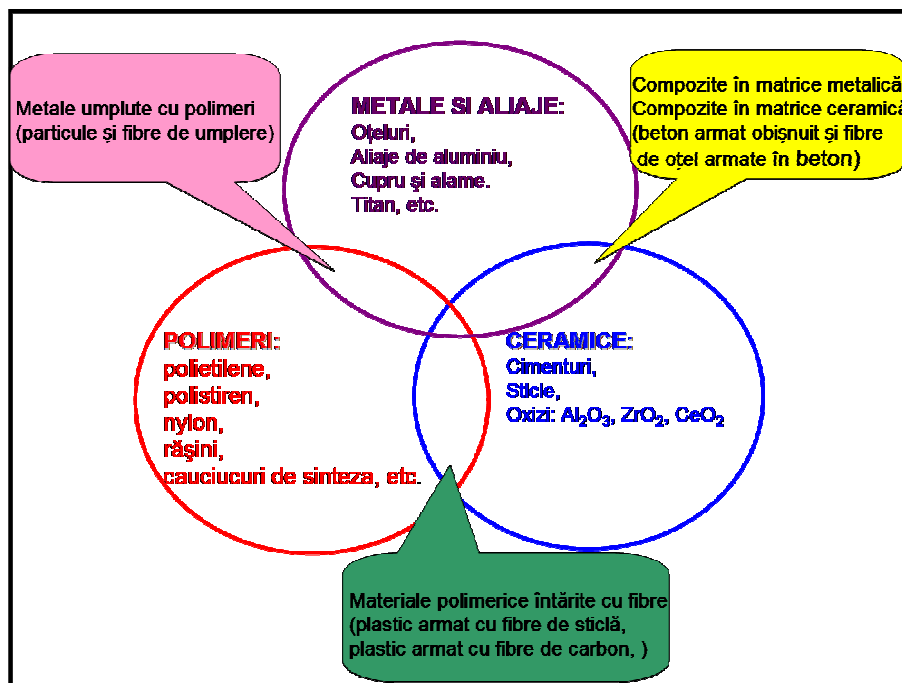
În 1972 Guglielmi [48] consideră că procesul de depunere reprezintă succesiunea a două faze: o fază de adsorbție electrochimică slabă și o fază puternic chimică.

În prima fază are loc o ușoară adsorbție fizică a particulelor ce ajung la suprafața electrozudului de lucru (working electrode – WE). Particulele ușor adsorbite sunt acoperite cu un strat subțire de ioni adsorbiți și molecule de solvent blochează semnificativ interacțiunile particulă - electrozud.

În cea de-a doua fază, care are loc într-un câmp electric și care este de natură electrochimică, particulele devin puternic adsorbite la electrozud datorită câmpului electric aplicat. În final, particulele puternic adsorbite sunt încorporate în matricea metalică în formare.

Electrodepunerea este un proces constituit din cel puțin două etape succesive: depunerea ionului metalic în rețeaua cristalină a metalului și cristalizarea, respectiv creșterea tridimensională a cristalului. Electrodepunerea presupune dehidratarea ionului, urmată de reducerea lui și încorporarea ulterioară în rețeaua metalică [45, 49].

În figura 1.2. este redată evoluția compozitelor reprezentată prin relațiile dintre clasele de materiale ingineresti.



**Fig. 1.2.** Evoluția compozitelor reprezentată prin relațiile dintre clasele de materiale

Tipul și cantitatea de armatură determină proprietățile finale ale compozitului, dar de asemenea este important și aranjamentul armăturii în compozit (distribuția, dimensiunea, forma, și orientarea). Ramforsările destinate construirii unui material compozit se pot găsi în diferite forme și dimensiuni: fibre, mustăți, plăci, panouri de tip sandwich, fulgi, umpluturi, particule și sfere cu dimensiuni micro sau nanometrice (figura 1.3).



**Fig. 1.3.** Tipuri de ramforsări folosite la proiectarea materialelor compozite

Principalele avantaje ale acestor materiale compozite sunt următoarele: proprietăți mecanice ridicate, flexibilitatea opțiunilor de design, proces ușor de fabricație, rezistențe la coroziune, rezistențe la impact, rezistență excelentă la oboseală și nu în ultimul rând greutatea scăzută. Aceste caracteristici nu numai că au asigurat utilizarea pe scară din ce în ce mai largă a materialelor compozite, dar au stimulat și cercetările pentru descoperirea unor noi tipuri de materiale compozite cu proprietăți îmbunătățite.

O parte din problemele pe care le întâmpină această clasă de materiale sunt: eșecul datorită mecanismelor fragile, costuri ridicate pentru achiziționarea materialelor și cele de producție, limitări de temperatură, proprietățile mecanice reale nu sunt întotdeauna la fel de bune ca cele așteptate și proprietățile mecanice sunt foarte dependente de procesul de obținere.

#### 1.4. Obiectivele principale ale prezentei teze de doctorat

Realizarea unui studiu din literatura de specialitate actuală, în domeniul biomaterialelor cu privire în special, la obținerea straturilor compozite cu uz biomedical.

Studii privind polietilena de masa moleculară ridicată (UHMWPE) utilizată ca biomaterial în implanturile umane.

Obținerea straturilor compozite în matrice de cobalt prin metoda electrochimică, folosind ca fază dispersă un biomaterial polimeric (UHMWPE).

Optimizarea compoziției electroliților pentru obținerea pe cale electrochimică a straturilor compozite Co / UHMWPE și a straturilor de cobalt.

Studiul influenței parametrilor de electrodepunere (densitate de curent, timp de electrodepunere, viteza de agitare a electrolitului, concentrația particulelor în soluția de electrolit și dimensiunea acestora) asupra electrodepunerii fiecărui strat compozit.

Caracterizarea depunerilor realizate prin măsurarea grosimi stratului depus cu ajutorul microscopiei optice, măsurarea microdureții și a rugozității.

Interpretarea compoziției chimice a straturilor obținute prin analiza spectrelor EDX.

Caracterizarea morfologică structurală a depunerilor realizate prin microscopie electronică cu baleiaj (SEM-EDX) și caracterizarea topografică cu microscopie de forță atomică (AFM), efectele structurii suprafețelor asupra proprietăților acestora, respectiv efectul co-depunerii particulelor asupra electrocristalizării cobaltului.

Studii privind comportarea la coroziune a straturilor compozite comparativ cu straturi de cobalt pur prin teste de coroziune realizate cu ajutorul metodelor electrochimice (impedanță electrochimică, etc.) utilizând ca mediu coroziv o soluție care simulează fluidele din corpul uman (SBF).

**Ideea este nouă, negăsind încă referiri în literatura de specialitate, după cunoștința noastră.**

## 1.5. Program de cercetare experimentală

### *Cercetări experimentale realizate în cadrul laboratorului centrului de cercetare CC-ITES, Universitatea "Dunărea de Jos" din Galați*

- ◆ Prepararea soluțiilor: electroliți, soluții de decapare, de degresare, de coroziune.
- ◆ Pregătirea suportului folosit pentru co-depunere (oțel inox): tăiere, curățare, degresare, decapare, izolare, cântărire etc.
- ◆ Studiul mecanismului electrodepunerii a fazei disperse de UHMWPE în matricea metalică de cobalt.
- ◆ Optimizarea parametrilor: volumul de electrolit în celula electrochimică, distanța dintre anod și catod, pH-ul soluțiilor de electroliți, temperatura de lucru, densitatea de curent aplicată, concentrația de particule, viteza de agitare, etc.
- ◆ Depuneri compozite și de straturi de cobalt pur obținute prin procesul de co-depunere Co/UHMWPE obținute la variabile concentrații de UHMWPE, diferite densități de curent, diferiți timpi de co-depunere.
- ◆ Caracterizarea comportării la coroziune a straturilor compozite în soluții care simulează fluidele din corpul uman (SBF) prin măsurători electrochimice (OCP, EIS, PD) la intervale de timp bine stabilite.
- ◆ Interpretarea datelor obținute.

### *Cercetări experimentale realizate în cadrul laboratorului centrului de cercetare al "Politecnico di Milano, Dept. of Chemistry, Materials and Chemical Engineering „Giulio Natta”, Milano, Italy”*

- ◆ Caracterizarea structurală și proprietățile mecanice a depunerilor compozite obținute prin procesul de electrodepunere în laboratorul (CC-ITEC-UDJG/Romania).
- ◆ Rugozitate (microtopografie 2D și 3D).
- ◆ Microduritate straturilor.
- ◆ Structura și morfologia suprafețelor straturilor compozite comparativ cu straturile de cobalt pur.

## 1.6. Justificarea cercetării

Posibilitatea de a obține electrochimic noi materiale compozite cu utilizare pentru aplicații în domeniul biomaterialelor

. Atât cobaltul ca și aliaj cât și UHMWPE sunt biomateriale folosite în implanturile medicale. Împreună pot forma un material compozit cu proprietăți superioare.

Tema acestei teze este nouă nemaifiind analizată până în prezent, și ca urmare rezultatele obținute s-au comparat cu straturile de Co pur electrodepuse în aceleași condiții.





## Capitolul II

### MATERIALE, METODEDE ȘI TEHNICI EXPERIMENTALE

#### 2.1. Materiale

##### 2.1.1. Polietilena cu masă moleculară ridicată - Ultra High Molecular Weight polyethylene (UHMWPE)

Polietilena se utilizează la fabricarea diferitelor tuburi, la izolarea cablurilor electrice și telefonice, la fabricarea diferitelor obiecte casnice, a foliilor pentru ambalaj etc. [74].

În funcție de condițiile de polimerizare se pot obține diferite tipuri de polietilenă:

- polietilenă de joasă densitate, radicalică (LDPE);
- polietilenă de joasă densitate, liniară (LLDPE);
- polietilenă de înaltă densitate (HDPE);
- polietilenă cu masă moleculară ridicată (UHMWPE).

Toate aceste tipuri de polietilene sunt comercializate în prezent și se deosebesc prin densități și a.m.u (unități de masă atomice) astfel: polietilenă de joasă densitate, radicalică (LDPE), are densitatea și masa moleculară în domeniul  $0,915 - 0,930 \text{ g/cm}^3$  și  $50.000 - 200.000$  a.m.u (unități de masă atomice); polietilenă de joasă densitate, liniară (LLDPE) are densitatea și masa moleculară în domeniul  $0,960 - 0,970 \text{ g/cm}^3$  și  $50.000 - 500.000$  a.m.u (unități de masă atomice) și grupul de polietilene cu mase moleculare ridicate, mai exact polietilenă de înaltă densitate (HDPE) are masa moleculară în domeniul  $0,960 - 0,970 \text{ g/cm}^3$  și  $500.000 - 1000.000$  a.m.u (unități de masă atomice) și polietilenă cu masă moleculară ridicată (UHMWPE) are masa moleculară mai mare de  $1.000.000$  a.m.u (unități de masă atomice are masa moleculara) [75, 76].

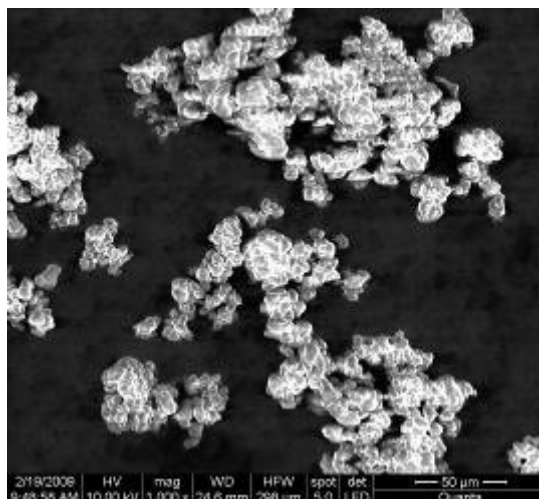
Conceptul și dezvoltarea polietinei în formele sale variate sunt bine studiate, totuși polimerul Ultra High Molecular Weight polyethylene (UHMWPE) are cele mai bune proprietăți ca biomaterial pentru a fi utilizat la construirea cupelor acetabulate, pentru protezele de sold și genunchi. Propunerea utilizării acestui material în aplicațiile ortopedice a fost făcută de Sir John Charnley în 1960 și aplicarea acestuia în medicină, mai exact în ortopedie, a început în 1962 [73,77].

Polimerul de UHMWPE folosit în prezenta lucrarea este produs de TICONA – Germania, prezentându-se ca o pulbere albă, granulară cu diametru mediu de aproximativ  $10 \mu\text{m}$ , conform figurii 2.1.

Folosirea UHMWPE pentru aplicații biomedicale, în special ortopedice a fost posibilă datorită proprietăților sale caracteristice [75, 79, 86, 92-94]:

- coeficient de frecare mic;
- rezistență la uzura mare;
- bună rezistență chimică;
- rezistență la rupere sub tensiune în diferite medii;
- păstrarea dimensiunilor pe un domeniu de temperatură larg;
- rezistență la impact;
- capacitate de absorbție a șocurilor mecanice.





**Fig. 2.1.** Morfologia SEM a pudrei de UHMWPE, primită de la Ticona - Germania

### 2.1.2. Matricea metalica de Cobalt

Cobaltul este unul dintre metalele de tranziție, găsiindu-se în sistemul periodic între fier și nichel. Simbolul chimic din sistemul periodic și proprietățile atomice generale sunt:

- Simbol chimic           Co
- Numărul atomic        27
- Masa atomică           58.9332.

Cobaltul se găsește în mod natural în roci, sol, apă, plante, animale și de obicei în cantități mici și în majoritatea cazurilor sub formă de combinații chimice – minerale, arsenuri (smaltina-arsenura de cobalt ( $\text{CoAs}_2$ ), sulfuri (linneit, cobaltopirita etc.), cobaltina (sulfoarsenura de cobalt -  $\text{CoArS}$ ); fluorescențe cobaltice etc. Aceste minerale se găsesc adeseori împreună cu minereurile de argint, nichel și cupru; având aceeași culoare ele sunt greu de deosebit. Cobaltul se găsește și în meteoriți, conținutul de cobalt nu depășește 2 % Co. Cobaltul este un metal greu, gri-argintiu, dar cu toate acestea, cobaltul se găsește de obicei în mediu combinat cu alte elemente, precum oxigenul, sulfurul și arseniu [97-98].

### Obținerea cobaltului

Cobaltul se obține foarte greu datorită faptului că se găsește de obicei în concentrații foarte mici în minereuri. În laborator cobaltul se poate obține prin reducerea oxidului de cobalt sau clorurii de cobalt cu hidrogen la  $250^\circ\text{C}$ ; prin descompunerea oxalatului în hidrogen sau prin precipitarea cobaltului din soluții apoase de săruri ale acizilor slabi cu magneziu metallic, zinc etc.

Cobaltul tehnic se obține de obicei în cuptoare electrice, prin reducerea oxidului de cobalt cu cocs sau cu cărbune de lemn, în prezență de carbonat de calciu care se adaugă pentru a lega sulfurul. Cobaltul obținut prin această metodă conține până la 12% carbon. La obținerea cobaltului prin reducerea oxidului cu aluminiu sau cu alt metal, reducătorul impurifică cobaltul [97].

Cobaltul metalic se mai poate obține prin electroliza soluțiilor sărurilor sale.

## Proprietățile Cobaltului

Cobaltul posedă un set unic de proprietăți, care face ca acest metal să fie de neînlocuit în anumite domenii cu noi tehnologii. În special, domeniile asociate cu dezvoltarea de magneți permanenți puternici, dispozitive digitale de stocare a informațiilor, catalizatori industriali, sisteme micro-electro-mecanice (MEMS), și anumite dispozitive medicale. [96]

Cobaltului se poate stabiliza în două varietăți:

Co- $\alpha$  - cu structura hexagonală cu aranjament compact este stabilă după diferiți cercetători până la 360 - 492°C,

Co- $\beta$  - cu rețea cubică centrată în spațiu este stabilă la temperaturi mai mari de 500°C

### Caracteristicile și proprietățile cobaltului

- ✚ Structura cristalină Hexagonală
- ✚ Densitatea 8,9 g cm<sup>-3</sup>
- ✚ Rezistivitate electrică 6,34  $\mu\Omega$  cm
- ✚ Coeficientul de expansiune 12,5 x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>
- ✚ Conductivitate termică 100 W m<sup>-1</sup> K<sup>-1</sup>
- ✚ Temperatura specifică 456 J K<sup>-1</sup> kg<sup>-1</sup>.

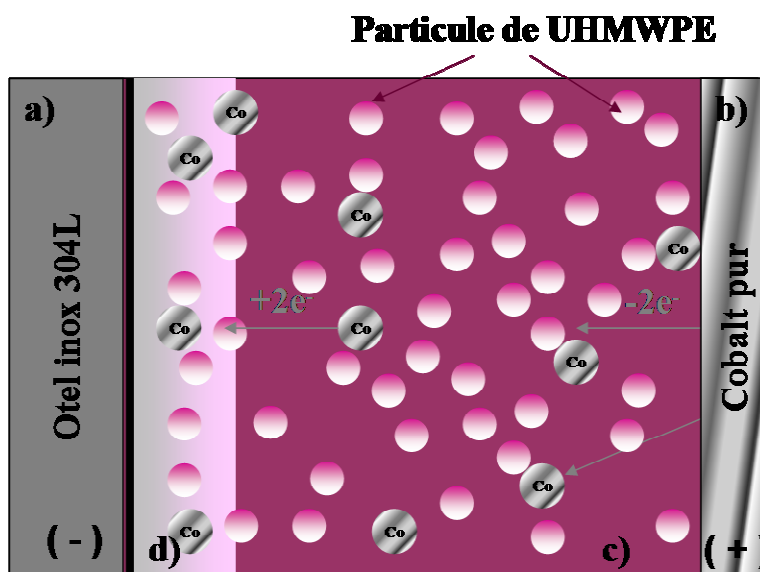
Cobaltul utilizat în lucrarea prezentă, utilizat pentru obținerea straturilor compozite de UHMWPE în matrice de Co, a fost procurat din Franța și are o puritate de 99,90%.

### 2.1.3. Descrierea modului de obținere a straturilor compozite de Co/UHMWPE

Pentru a observa mai bine evoluția rezistenței (metal + UHMWPE), durabilitatea, grosimea stratului, rugozitatea prin intermediul analizelor la SEM, EDX, AFM, în această lucrare de cercetare am folosit trei concentrații de UHMWPE de 20 gL<sup>-1</sup> UHMWPE; 30 gL<sup>-1</sup> UHMWPE și 50 gL<sup>-1</sup> UHMWPE.

Schema reprezentativă de co-depunere a microparticulelor disperse de UHMWPE în matrice metalică de cobalt la obținerea acoperirilor biocompozite de Co/UHMWPE este redată în figura 2.2 [71].





**Fig. 2.2.** Schema reprezentativă de co-depunere a microparticulelor disperse de UHMWPE cu cobalt la obținerea acoperirilor biocompozite de Co/UHMWPE: (a) catodul celulei electrochimice formată din oțelul inoxidabil 304L; (b) anodul celulei electrochimice format de foițele de cobalt pur; (c) electrolitul cu ioni de cobalt și microparticulele de UHMWPE disperse; (d) electrodepunerea compozitului de Co/UHMWPE [71]

În soluții apoase, cobaltul este prezent sub formă de ioni bivalenți de cobalt cu coordonare octaedrică, având patru ecuatoriale și două site-uri axiale de coordonare, fiecare ocupate de moleculele de apă. Prin adăugarea microparticulelor de UHMWPE în electrolit, ionii de cobalt sunt absorbiți pe suprafața lor, transportați în electrolit și în continuare blocați în creșterea acoperirilor co-depuse de cobalt.

Procesul de co-depunere este specific pentru fiecare metal ce se depune și depinde de natura particulelor disperse cât și de o serie de parametri de lucru caracteristicile suportului, condițiile de temperatură, pH-ul electrolitului, viteza de agitare, concentrațiile substanțelor chimice utilizate în electrolit etc.

## 2.2.2. Protocoale experimentale

### 2.2.2.1. Protocolul experimental utilizat la obținerea straturilor co-depuse:

Pentru desfășurarea experimentală a lucrării de cercetare prezente, în procesul de co-depunere a straturilor compozite de Co/UHMWPE următoarele:

a) *Substanțele chimice necesare în procesul de electrodepunere au fost:*

- ✱ **Pudra de UHMWPE,**
- ✱ **Săruri pentru prepararea electrolitului:  $\text{CoSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  (sulfat de cobalt);  $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (clorura de cobalt);  $\text{H}_3\text{BO}_3$  (acid boric);  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SO}_4\text{Na}$  (dodecyl sulfat de sodiu).**

Pudra de UHMWPE utilizată în această lucrare de cercetare a fost procurată de la Ticona - Germania, diametrul mediu al particulelor fiind de 10  $\mu\text{m}$ .

Sărurile pentru prepararea electrolitului au fost procurate din România și au o înaltă puritate.

b) *Alte materiale:*

- ✱ **Plăcuțe de oțel inoxidabil (suport pentru electrodepunere),**
- ✱ **Cobalt pur.**

Marca oțelului inox este 304L, acesta fiind folosit ca și suport pentru depunerea straturilor compozite a fost procurat din România.

Cobaltul utilizat în lucrarea prezentă, utilizat pentru obținerea straturilor compozite de UHMWPE în matrice de Co, a fost procurat din Franța și are o puritate de 99,9%.

c) *Aparatura necesară pentru efectuarea determinărilor experimentale a fost constituită din:*

- **Potențiomtru cu interfață achiziții date pe calculator,**
- **Contacte electrice din cupru,**
- **Analizor de frecvență,**
- **Celulă electrochimică,**
- **Electrod de referință,**
- **Agitator magnetic cu încălzire,**
- **Hârtie de filtru,**
- **Hârtie de pH,**
- **Uscător cu aer cald,**
- **pH-metru,**
- **Sticlărie de laborator,**
- **Balanță electronică,**
- **AFM,**
- **SEM – EDS,**
- **Microduritmetru.**

Obținerea straturilor metalice de Co pur și a straturilor compozite de Co/UHMWPE s-a realizat într-o soluție de electrolit, care are compoziția chimică în tabelul 2.1.

**Tabelul 2.1.** *Compoziția soluției de electrolit utilizat la depunerea straturilor compozite de Co/UHMWPE*

Nr. crt.	Tipul de reactiv	Concentrația de reactiv [g/L]
1.	CoSO <sub>4</sub> •7H <sub>2</sub> O	300
2.	CoCl <sub>2</sub> •6H <sub>2</sub> O	50
3.	H <sub>3</sub> BO <sub>3</sub>	30
4.	C <sub>12</sub> H <sub>25</sub> SO <sub>4</sub> Na	0,7

În electrolit a fost adăugat și aditivul dodecyl sulfat de sodiu 0,7 g/L, având rolul de a dispersa particulele de UHMWPE în electrolit. Electrolitul rezultat a avut un pH de 4. S-au folosit trei concentrații diferite de UHMWPE, mai exact de 20 gL<sup>-1</sup>, 30 gL<sup>-1</sup> și respectiv 50 gL<sup>-1</sup> UHMWPE.



Electrodepunerea straturilor compozite de Co/UHMWPE s-a realizat cu ajutorul echipamentului electrochimic VoltaLab PGP 201, conectat la PC, într-o celulă electrochimică cilindrică, cu volumul util de 500 cm<sup>3</sup>. Celula electrochimică a asigurat o uniformitate foarte bună a acoperirii straturilor metalice și a straturilor compozite, necesară în studiul co - depunerii și caracterizării proprietăților straturilor rezultate. Contactele dintre potențiostat și anodul și respectiv catodul celulei electrochimice au fost din cupru. În timpul depunerii, catodul a reprezentat suportul pe care s-a depus stratul compozit, mai exact oțelul inox 304L și anodul a fost cel care a emis ionii de Co, mai exact plăcuța de Co pur (99,90% puritate).

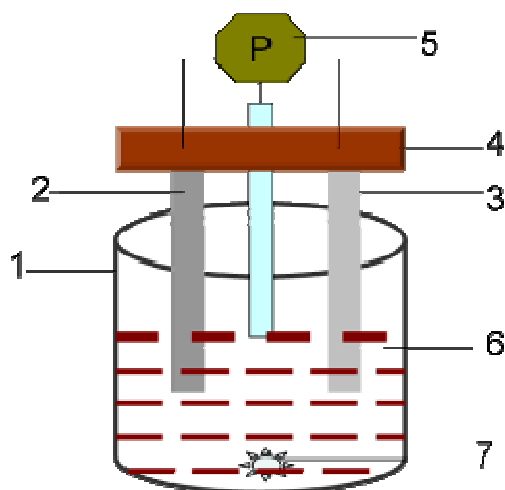
Plăcuțele din oțel au fost mai întâi supuse pregătirii suprafeței prin: curățare cu hârtie abrazivă, degresate în soluție de NaOH 0,5 M și decapate cu soluție de HCl 1:1, spălate cu apă, cu alcool etilic absolut (H<sub>3</sub>C-CH<sub>2</sub>-OH) și apoi uscate. Forma suportului a fost dreptunghiulară și suprafața activă a fost de 4 cm<sup>2</sup>, iar izolarea suprafețelor făcându-se cu rășină.

Electrodul de cobalt a fost fixat paralel cu cel de oțel cu ajutorul șurubului de prindere de pe contactul electric din cupru și s-a introdus în celula electrochimică pentru o suprafață maximă în soluție, după care s-au făcut legăturile la potențiometru.

Menținerea particulelor de UHMWPE în suspensie în electrolit s-a realizat prin agitare magnetică la 600 rpm. Înaintea depunerii ne-am asigurat că agitarea electrolitului este uniformă și că particulele de UHMWPE sunt incluse în totalitate în electrolit. Parametrii de lucru necesari pentru obținerea straturilor compozite de Co/UHMWPE și straturile metalice de Co pur, au fost: densități de curent de 24, 48 și 97 mA/cm<sup>2</sup>; timpii folosiți pentru depunere au variat de la 15 la 120 min; temperatura de lucru a fost temperatura mediului ambiant 22 – 24°C.

Electrodul de referință (RE) utilizat a fost Ag/AgCl, cu soluție saturată de KCl având - E = -199 mV vs electrodul normal de hidrogen (NHE).

În figura 2.3 este prezentată schema celulei pentru obținerea straturilor compozite Co/UHMWPE.



**Fig. 2.3.** Schema celulei pentru obținerea straturilor compozite Co/UHMWPE  
1.Celulă electrochimică, 2.Anod (Co), 3.Catod (oțel inox 304L), 4.Contact electric din cupru,  
5.Potențiostat, 6.Electrolitul și suspensia de fază dispersă, 7.Agitatorul.

Toți parametrii de lucru sunt importanți în procesul co-depunerii electrochimice. Orice variație a oricărui parametru poate conduce la modificări structurale ale straturilor compozite și de asemenea poate modifica și mecanismul de includere al fazei disperse în matricea metalică, contribuind astfel la modificarea proprietăților mecanice și anticorozive ale acestora.

Această etapă a lucrării a fost realizată în cadrul Centrului de Competențe (Cercetare): Interfețe – Tribocoroziune – Sisteme Electrochimice (CC-ITES) și au fost obținute următoarele straturi:

- straturi de cobalt pur definite -  $Co/UHMWPE (0 \text{ gL}^{-1})$ ;
- straturi compozite cu o concentrație de  $20 \text{ gL}^{-1}$  microparticule de UHMWPE în soluția de electrodepunere definite -  $Co/UHMWPE (20 \text{ gL}^{-1})$ ;
- straturi compozite cu o concentrație de  $30 \text{ gL}^{-1}$  microparticule de UHMWPE în soluția de electrodepunere definite -  $Co/UHMWPE (30 \text{ gL}^{-1})$ ;
- straturi compozite cu o concentrație de  $50 \text{ gL}^{-1}$  microparticule de UHMWPE în soluția de electrodepunere definite -  $Co/UHMWPE (50 \text{ gL}^{-1})$ ;

### 2.2.2.2. Protocolul experimental utilizat la studiul efectul particulelor de UHMWPE în procesul electrocristalizării cobaltului:

- Pregătirea catodului (WE):
  - probă cilindru din oțel inox folosită ca probă de lucru;
  - suprafața de  $2,1 \text{ cm}^2$  și cu contact electric;
  - suprafața care se studiază, bine definită, iar celelalte suprafețe izolate;
  - înainte de imersare în soluția de electrolit, proba a fost curățată mecanic, decapată și degresată chimic, spălată foarte bine cu apa distilată, apoi uscată cu aer cald.
- Pregătirea anodului (CE):
  - probă cilindru din Co pur cu contact electric;
  - înainte de imersare în soluția de electrolit, proba a fost degresată cu alcool și spălată cu apă distilată, apoi uscată cu aer cald.
- Electrod de referință (RE):
  - $Ag/AgCl$ , cu soluție saturată de  $KCl$  având -  $E = -199 \text{ mV vs NHE}$ .
- Celula electrochimică utilizată la studiul cineticii electro-co-depunerii este ilustrată în figura 2.4:
  - conține cei trei electrozi (WE, CE, RE);
  - volum de  $180 \text{ mL}$  de soluție;
  - sistem de agitare electromagnetic;
  - poziționarea electrozilor la aceeași distanță pentru fiecare măsurătoare.



**Fig. 2.4.** Celula utilizată la studiul cineticii electro-co-depunerii

■ Parametrii de lucru:

- pH = 4.0;
- agitare magnetică = 600 rpm.

■ Măsurători electrochimice:

- curbe de voltametrie ciclică (în absența și în prezența fazei disperse);
- curbe de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) la potențial catodic (în absența și în prezența fazei disperse);
- cantitatea de curent în funcție de timp (Q) la potențial catodic (în absența și în prezența fazei disperse).

### c) Protocolul experimental utilizat la studiul rezistenței de coroziune a straturilor compozite Co/UHMWPPW

▶ Pregătirea catodului (WE):

- proba de lucru – proba care s-a obținut în timpul co-depunerii;
- suprafața de  $0,64 \text{ cm}^2$  și cu contact electric;
- suprafața care se studiază, bine definită, iar celelalte suprafețe izolate;
- înainte de imersare în soluția de electrolit, proba a fost curățată prin degresată chimic cu NaOH 20% și spălată foarte bine cu apa distilată, apoi uscată cu aer cald.

▶ Pregătirea anodului (CE):

- proba în formă cilindrică din rețea Pt-Rh cu contact electric folosită ca matrice metalică;
- înainte de imersare în soluția de electrolit, proba a fost degresată cu alcool și spălată cu apă distilată, apoi uscată cu aer cald.

▶ Electrode de referință (RE):

- Ag/AgCl, soluție saturată KCl,  $E = -199 \text{ mV vs. NHE}$  la  $25^\circ\text{C}$ .

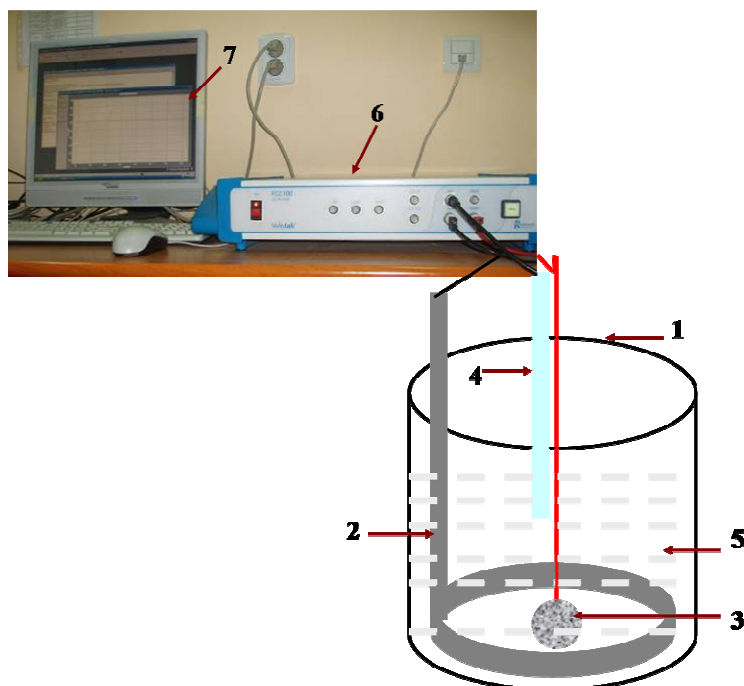
▶ Celula de electroliză:

- conține cei trei electrozi (WE, CE, RE);
- volum de 45 mL de soluție;
- poziționarea electrozilor la aceeași distanță pentru fiecare măsurătoare.

S-a folosit o celulă electrochimică din material plastic, cu un volum de soluție de 45 mL care conține trei electrozi: electrod de lucru (WE) fiind proba testată pe a cărei suprafață este de  $0,64 \text{ cm}^2$ , contraelectrodul (CE) grilă de Pt - Rh circulară, electrodul de referință Ag/AgCl (soluție saturată de KCl) care are valoarea stabilă a potențialului de  $+199 \text{ mV}$  față de electrodul normal de hidrogen (NHE). Schematic celula electrochimică este ilustrată în figura 2.5.







**Fig. 2.5** Schema celulei utilizate pentru evaluarea rezistenței la coroziune a straturilor compozite. 1. Celulă electrochimică, 2. Anodă (Pt Rh), 3. Catodă (Co/UHMWPE), 4. electrod de referință, 5. electrolitic tip SBF, 6. Potențiostat, 7. Calculator.

Soluția corozivă de testare utilizată a fost de tip Hank cu un pH de 7,4 [123] (fiind considerată una din cele mai corozive medii apoase de tip SBF datorită conținutului ridicat de cloruri) dar și cu pH-ul de 3, ajustat cu HCL 0,5 M.

Compoziția chimică a electrolitului de tip Hank utilizată la testul de coroziune este redată în tabelul 2.5.

**Tabelul 2.5.** Compoziția soluției de electrolit tip Hank (SBF)

Nr. crt.	Tipul de reactiv	Concentrația de reactiv [g/L]
1.	NaCl	8,80
2.	KCl	0,40
3.	CaCl <sub>2</sub>	0,14
4.	NaHCO <sub>3</sub>	0,35
5.	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub> O <sub>6</sub> (glucoză)	1,00
6.	MgCl <sub>2</sub> x 6H <sub>2</sub> O	0,10
7.	MgSO <sub>4</sub> x 7H <sub>2</sub> O	0,20
8.	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub> x H <sub>2</sub> O	0,10
9.	Na <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> x 7H <sub>2</sub> O	0,06
<b>pH = 7.4 și ajustat la pH = 3</b>		

## 2.3. Metode și tehnici de caracterizare a straturilor electrodepeuse

### 2.3.1 Grosimea straturilor electrodepeuse determinate prin trei metode: cântărire,



- *microscopie electronică cu scanare în secțiune transversală,*
- *analiza la microscopul optic.*

### 2.3.1.1. Grosimea straturilor electrodepușe determinate prin cântărire

Pentru determinarea grosimii stratului obținut în urma depunerilor, am folosit balanța electronică de tipul KERN, cu o capacitate de max 220 g, redată în figura 2.6.



**Fig. 2.6.** Balanța electronică tip KERN

Analiza grosimii straturilor electrodepușe s-a realizat prin cântărirea probelor folosind formulele 2.20 și 2.21 pentru calcul:

$$G = \frac{m_d}{S} \quad (2.20)$$

$$\Delta G = \frac{G}{\rho_{Co}} \times 10^4 \quad (2.21)$$

unde:

- G** - grosime strat ( $\text{g/cm}^2$ );
- m<sub>d</sub>** - masa depusă (g);
- S** - suprafața activă ( $\text{cm}^2$ );
- ΔG** - grosime strat ( $\mu\text{m}$ );
- ρ<sub>Co</sub>** - densitatea cobaltului ( $\text{g/cm}^3$ ).

### 2.3.1.2. Grosimea straturilor prin microscopie electronică cu scanare în secțiune transversală

În figura 2.7 este prezentat principiul analizei microscopiei electronice de scanare aparținând Departamentul de Chimie, Fizica și Mediu (Departamentul de Știința Mediului) de la Universitatea Dunărea Jos, Galați, România.

**Principiul general de funcționare.** Formarea imaginii se efectuează cu ajutorul unui fascicul fin și îngust de electroni „sonda electronică” care mătura (baleiază) suprafața probei. Fasciculul de electroni este generat de un tun electronic a cărui tensiune de accelerare este cuprinsă între 5 și 50 kV, iar proba este pusă la potențial zero.



Principala condiție impusă probelor examinate prin microscopie electronica cu baleiaj este ca suprafața acestora să fie conductoare.



**Fig. 2.7.** Microscopul cu scanare electronică, model Quanta 200 produs de FEI

Măsurătorile efectuate în secțiune transversală (SEM-EDX) au pus în evidență pe de o parte grosimea straturilor electrodepusă obținute dar și distribuția particulelor de UHMWPE în stratul co-depus.

### 2.3.1.3. Determinarea grosimilor de strat compozit prin analiza la microscopul optic

La microscopul optic s-au verificat depunerile de strat doar pentru Co pur pentru a ne asigura că nu există diferență între grosimea teoretică, grosimea obținută prin cântărire și grosimea găsită la microscopul optic. Rezultatele au confirmat că nu sunt diferențe între metodele de determinare a grosimii.

Determinarea grosimilor de cobalt s-a realizat la Microscopul Optic de tip Olympus, ilustrat în figura 2.8.



**Fig. 2.8.** Microscop optic Olympus și sistem computerizat de fotografiere (1000x)

### ➤ 2.3.3. Caracterizarea microtopografică prin microscopie de forță atomică (AFM) a suprafețelor straturilor electrodepuse

Microscopia de forță atomică este utilizată pentru caracterizarea topografică și morfologică a suprafețelor, măsurarea rugozității suprafețelor prin imagini 2D și 3D. Analiza suprafețelor se poate realiza prin trei moduri [112]:

- modul prin *contact* în care apar forțe de frecare și de adeziune care pot distruge proba;
- modul de scanare în *non-contact* când se obțin imagini de rezoluție scăzută;
- modul de scanare prin *tapping* elimină forțele de frecare prin contactul cu suprafața, cantiliverul oscilând cu o amplitudine suficientă, astfel încât să fie prevenită adeziunea vârfului prin intermediul forțelor de adeziune din stratul de contaminare de la suprafața probei.

Microscopul de forță atomică (AFM) este deasemenea un instrument important pentru caracterizarea morfologiei polimerilor semicristalini [113].

Analiza suprafețelor cu ajutorul AFM s-a efectuat în cadrul „Facultății de Chimie, Ingineria Materialelor și Inginerie Chimică, Universitatea Politehnică „Giulio Natta” din Milano, Italia, cu ajutorul AFM –ului de tip *Navitar Nova (ROCHESTER SUA)*, ilustrat în figura 2.9. Măsurătorile au fost efectuate în modul prin contact.



Fig. 2.9. AFM tip *Navitar Nova (ROCHESTER SUA)*

### 2.3.4. Determinarea rugozității suprafețelor electrodepuse

Rugozitatea suprafețelor analizate s-a determinat cu ajutorul AFM –ul de tip *Navitar Nova (ROCHESTER SUA)*, ilustrat în figura 2.15. de rezoluție ridicată, și analiza intensității acestuia, transformată apoi în imagine 3D sau 2D.

### 2.3.5. Determinarea microdurității suprafețelor electrodepuse

Duritatea se definește ca rezistența de pătrundere a unui corp dur în suprafața materialului și este o mărime care caracterizează comportarea suprafețelor straturilor analizate, la procesul de penetrare prin aplicarea unei forțe cu un corp dur [116-117].



Analiza microdurității straturilor de cobalt și a compozitelor a fost realizată cu ajutorul microduritmentrului de tip Fischerscope HCU, ilustrat în figura 2.10 aparținând „Facultății de Chimie, Ingineria Materialelor și Inginerie Chimică, Universitatea Politehnică „Giulio Natta” din Milano, Italia.



**Fig. 2.10.** *Microduritmetru tip FISCHER HCU*

Determinarea s-a realizat în cinci puncte diferite de pe suprafața analizată iar o diagramă rezultată în urma analizei se poate observa și pe monitorul din imaginea de mai sus.

Concentrația de particule în electrolit influențează microduritatea straturilor obținute, astfel cu cât concentrația de particule este mai mare în procesul de co-depunere cu atât microduritatea crește [102, 119].

### 2.3.6. Metode de evaluare a rezistenței la coroziune

Pentru caracterizarea comportării la coroziune a straturilor electro-depuse s-a folosit un potențostat / galvanostat de tip VoltaLab PGZ 100 din cadrul Centrului de Competențe (Cercetare) CC-ITES (figura 2.11).



**Fig. 2.11.** *Set-up utilizat la comportarea la coroziune compus din potențostatul VoltaLab PGZ100 conectat la un calculator*

Sistemul este conectat la computer pentru a înregistra datele experimentale dotat cu un



program de lucru (Voltmaster) și un soft de analiză a datelor (Origin). Probele de analizat au fost izolate cu rășină și spălate cu soluție de NaOH 20%, pentru degresare și clătite cu apă distilată înainte de imersarea în soluția de testare.

Experimentele s-au desfășurat la temperatura camerei,  $25 \pm 2$  °C.

Sistemul este conectat la computer pentru a înregistra datele experimentale dotat cu un program de lucru (Voltmaster) și un soft de analiză a datelor (Origin). Probele de analizat au fost izolate cu rășină și spălate cu soluție de NaOH 20%, pentru degresare și clătite cu apă distilată înainte de imersarea în soluția de testare.

Tehnicile de investigare conform protocolului de lucru au constat din:

- evoluția potențialului liber  $E(t) \rightarrow$  variația în timp a potențialului de electrod (WE) în circuit deschis (OCP1 – 60min și OCP 2 – 30min);
- determinarea rezistenței de polarizare,  $R_p$ , și a coroziunii  $\rightarrow$  polarizare liniară în jurul OCP  $\pm 40$  mV;
- trasarea diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS)  $\rightarrow$  la potențial liber, în curent alternativ cu  $A = 10$  mV, cu frecvența de la 100 kHz la 10 mHz.

## 2.4. Concluzii parțiale

Echipamentele de lucru și metodele de investigare folosite în prezenta lucrare de cercetare pentru analiza sistemelor elaborate din punct de vedere al obținerii, al studiului mecanismului cineticii, al caracterizării structurale, morfologice, topografice și mecanice și de asemenea al comportamentului coroziv s-au dovedit a fi foarte eficiente.



## CAPITOLUL III

### EFECTUL PARTICULELOR DE UHMWPE ÎN PROCESUL ELECTROCRISTALIZĂRII COBALTULUI

Acest studiu constă în realizarea de electrodepuneri în matrice de cobalt în care se includ microparticule de UHMWPE în concentrații de 20, 30 și 50 gL<sup>-1</sup> în electrolitul prezentat în capitolul II. Studiul urmărește influența fazelor disperse de UHMWPE prin metode electrochimice cum sunt curbele de voltametrie ciclică, curbele de spectroscopie de impedanță electrochimică și tranziente ale curentului în funcție de timpul impus.

Toate aceste măsurări au fost realizate în cadrul Centrului de Cercetare (Competențe): Interfețe – Tribocoroziiune – Sisteme Electrochimice (CC-ITES), Universitatea „Dunărea de Jos” din Galați.

#### 3.1. Curbele de voltametrie ciclică (CV)

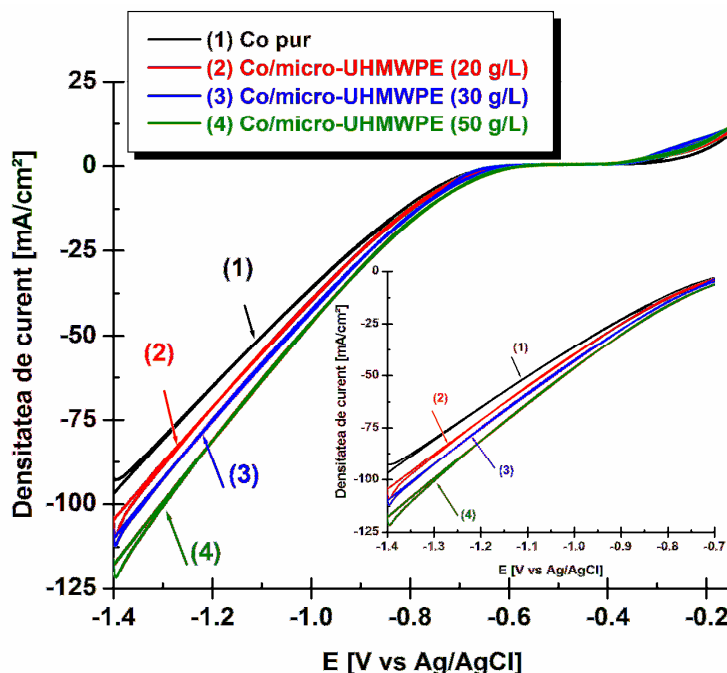
Voltametria ciclică este una dintre cele mai utilizate metode electrochimice de investigare în procesul electrocristalizării unui material metalic, oferind informații despre speciile electroactive implicate în procesele electrochimice (intermediari, produși) despre cuplarea etapelor chimice cu etape electrochimice, despre fenomenele de electrosorbție, precum și date cinetice privind procesul studiat.

Cu ajutorul acestei metode se controlează potențialul de electrod, parametrul măsurat fiind curentul care circulă prin electrod. Cu ajutorul potențiostatului se aplică electrodului de lucru un potențial controlat care este măsurat față de un electrod de referință. În voltametrie, electrozi între care circulă curentul sunt: electrodul de lucru și electrodul auxiliar. De asemenea, voltametria ciclică ne poate arăta modul de creștere și structurile diferite ale a straturilor co-depuse [126-128].

Pentru studiul prin voltametrie ciclică, la bornele circuitului a fost aplicată o tensiune ce a pornit de la un potențial de electrod de -1,4 V (vs Ag/AgCl), a atins valoarea de -0,15 V (vs Ag/AgCl) și apoi s-a întors tot la valoarea potențialului de -1,4 V (vs Ag/AgCl). Variația potențialului impus a fost făcută pentru o viteză de baleiere egală cu 5 mV/sec.

În figura 3.1 sunt prezentate curbele de voltametrie ciclică trasate la un potențial catodic cu și fără fază dispersă de UHMWPE cu concentrații de 20, 30 și 50 gL<sup>-1</sup>. Cu ajutorul acestei măsurători s-a urmărit variația densității de curent cu potențialul de reducere al metalului.





**Fig. 3.1.** Curbe de voltametrie ciclică comparative de: (negru) - Co/UHMWPE ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), (roșu) - Co/UHMWPE ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ), (albastru) Co/UHMWPE ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ), (verde) Co/UHMWPE ( $50 \text{ gL}^{-1}$ ),

Conform curbelor din figura 3.1 prezența microparticulelor de UHMWPE în concentrații diferite în electrolit ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ,  $30 \text{ gL}^{-1}$  și  $50 \text{ gL}^{-1}$ ) au efect diferit, astfel curbele asociate sistemelor compozite (Co/UHMWPE) prezintă o deplasare la potențiale mai pozitive comparativ cu diagrama corespunzătoare sistemului de cobalt pur. Luând în considerare o valoare constantă a potențialului catodic de  $-1,2 \text{ V}$  (vs Ag/AgCl), din figura 3.1 se observă că densitatea de curent are valoarea cea mai mare pentru stratul de Co pur respectiv  $-64,7 \text{ mA/cm}^2$  ( $t = 40 \text{ sec}$ ). Pentru stratul de Co/micro-UHMWPE ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ) valoarea densității de curent crește la  $-70,4 \text{ mA/cm}^2$  ( $t = 40 \text{ sec}$ ), pentru stratul de Co/micro-UHMWPE ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ) valoarea densității de curent crește la  $-74,1 \text{ mA/cm}^2$  ( $t = 40 \text{ sec}$ ) și crește și mai mult pentru stratul de Co/micro-UHMWPE ( $50 \text{ gL}^{-1}$ ) valoarea densității de curent ajungând la  $-80,7 \text{ mA/cm}^2$  ( $t = 40 \text{ sec}$ ).

Rezultatele obținute confirmă activarea procesului de electroreducere a matricei de Co în prezența microparticulelor disperse de UHMWPE. Acest comportament demonstrează că una din etapele intermediare a co-depunerii particulelor este adsorbția ionilor metalici pe suprafața lor și migrarea acestora pe suprafața catodului, efectul fiind activarea întregului proces de electroreducere a cobaltului. Schimbarea potențialului de reducere poate fi atribuit creșterii în suprafața activă datorită microparticulelor adsorbite pe catod și a unei posibile creșteri a transportului ionic prin microparticule cu straturile ionice adsorbite.

### 3.2. Diagrame de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS)

Interpretarea curbelor de impedanță electrochimică (EIS) necesită simularea impedanței sistemului studiat, aceasta fiind o variabilă dependentă între frecvența curentului și potențialul de electrod. Este nevoie de un circuit echivalent care să poată fi asimilat sistemului studiat. Acesta se obține prin legarea în serie a unor combinații de rezistențe și capacități legate în paralel, toate fiind legate în serie cu rezistența ohmică a electrolitului. Stabilirea circuitului

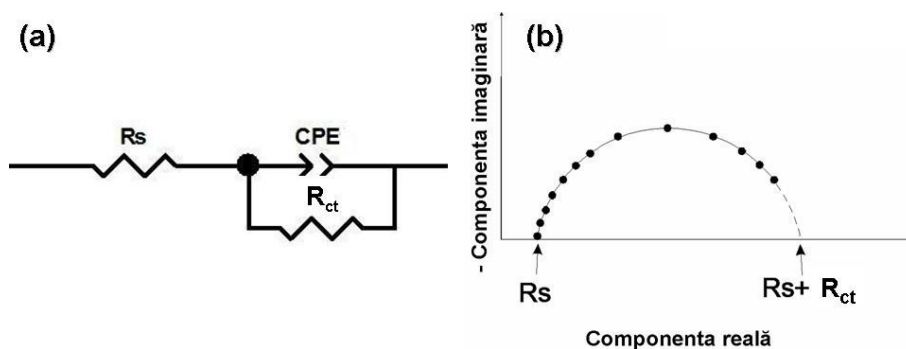




echivalent implică o serie de etape schematizate [130].

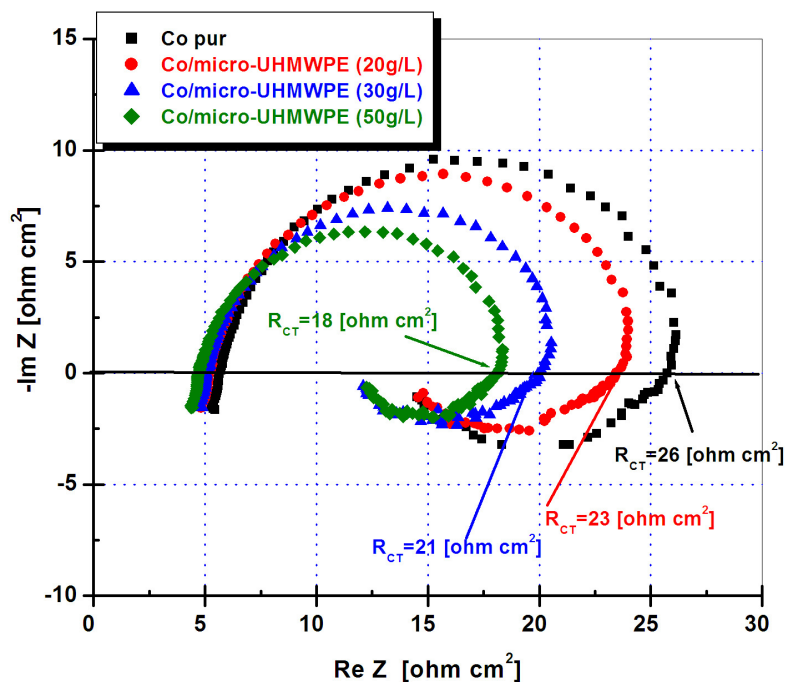
Măsurătorile de spectroscopie de impedanță electrochimică au fost efectuate în electrolitul care a avut aceeași compoziție chimică ca și în cazul co-depunerii, aplicând trei măsurători de EIS pentru toate cele patru sisteme, Co/UHMWPE ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), Co/UHMWPE ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ), UHMWPE ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ) și UHMWPE ( $50 \text{ gL}^{-1}$ ). Măsurătorile de EIS au fost efectuate la următoarele potențiale catodice : ( $-700 \text{ mV}$ ), ( $-850 \text{ mV}$ ) și ( $-1000 \text{ mV}$ ).

Curbele EIS au fost procesate sub forma diagramelor în reprezentări Nyquist (componenta imaginară a impedanței în funcție de componenta reală). În planul Nyquist, diagrama EIS este reprezentată ca un arc de cerc, iar valorile  $R_s$  (rezistența soluției) și  $R_{ct}$  (rezistența de transfer de sarcină) sunt deduse prin extrapolarea arcului cu axa OX așa cum este redat în figura 3.2-b. O astfel de diagramă a impedanței corespunde circuitului electric echivalent redat în Fig. 3.2-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  $R_{ct}$  [128, 129].



**Fig. 3.2.** a)-Circuit echivalent folosit la simularea datelor EIS pentru calcularea rezistenței de transfer de sarcină, b)-Reprezentarea diagramei de impedanță în plan Nyquist [128]

Considerând cel mai simplu circuit echivalent conform figurii 3.2-a și evaluând valoarea impedanței la intersecția cu OX, la un potențial de reducere de  $-0,7 \text{ V}$  (vs Ag/AgCl) în figura 3.3 cea mai mare rezistență de transfer de sarcină este pentru *Co pur* de  $26 \Omega \cdot \text{cm}^2$ , scade la  $23 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pentru *Co/UHMWPE* ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ), scade apoi la  $21 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pentru *Co/UHMWPE* ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ) și scade și mai mult la valoarea de  $18 \Omega \cdot \text{cm}^2$  pentru *Co/UHMWPE* ( $50 \text{ gL}^{-1}$ ).



**Fig. 3.3.** Reprezentarea diagramelor EIS la potențialul catodic  $E = -0,7 \text{ V vs Ag/AgCl}$ , pentru curbele de (negru) - Co/UHMWPE ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), (roșu) - Co/UHMWPE ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ), (albastru) - Co/UHMWPE ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ), (verde) - Co/UHMWPE ( $50 \text{ gL}^{-1}$ ).

Scăderea rezistenței de transfer de sarcină se realizează odată cu creșterea concentrației de microparticule în electrolit conform diagramelor de impedanță din figura 3.3, în timpul co-depunerii confirmând efectul lor de activare a electroreducerii matricei de Co.

Aceeași tendință de scădere a rezistenței de transfer de sarcină se menține și la potențialul de  $-0,8$  și  $1 \text{ V vs Ag/AgCl}$ , diferențele fiind și în acest caz insesizabile se poate concluziona că microparticulele de UHMWPE au efect de scădere a rezistenței de transfer de sarcină în domeniul de concentrații de la  $20$  la  $50 \text{ gL}^{-1}$ . Influența particulelor asupra diagramelor de impedanță în timpul electrodepunerii este de reducere a rezistenței de transfer de sarcină și poate confirma presupunerea că particulele sporesc transportul ionic la suprafața catodului prin stratul lor ionic adsorbit. Se poate considera că prin scăderea rezistenței de transfer de sarcină, particulele pot activa reducerea cobaltului.

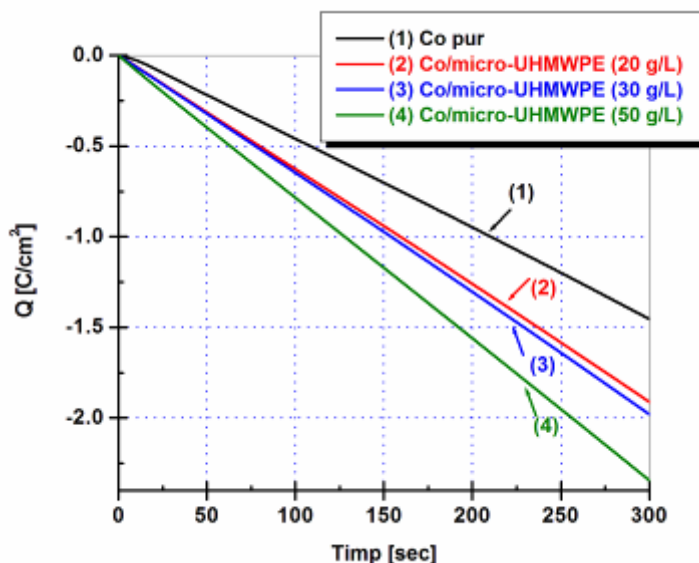
Conform măsurătorilor de spectroscopie de impedanță electrochimică, buclele inductive la frecvență joasă în reprezentarea Nyquist sunt mai mari pentru reducerea cobaltului pur comparativ cu cele compozite de Co/micro-UHMWPE.

### 3.3. Cantitatea de curent în funcție de timp (Q).

Variația cantității de curent (Q) în funcție de timp este prezentată în figurile 3.4 și 3.5 la potențialele catodice de  $-0.7 \text{ V}$  și respectiv  $-1 \text{ V vs Ag/AgCl}$  pentru sistemele: Co/UHMWPE ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), Co/UHMWPE ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ), Co/UHMWPE ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ) și Co/UHMWPE ( $50 \text{ gL}^{-1}$ ).

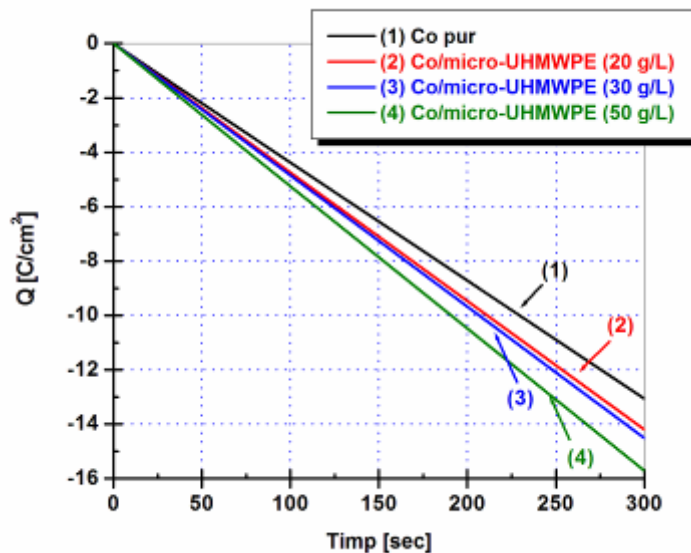
Conform figurii 3.4, la potențialul catodic de  $-0.7 \text{ V vs Ag/AgCl}$ , cea mai mică cantitate de electricitate este consumată de sistemul Co pur, fiind de  $-1.49 \text{ C/cm}^2$ , iar sistemele cu microparticule de UHMWPE ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ,  $30 \text{ gL}^{-1}$  și  $50 \text{ gL}^{-1}$ ) având o cantitate de electricitate de  $-1.8 \text{ C/cm}^2$ ,  $-1,9 \text{ C/cm}^2$  și respectiv  $-2.8 \text{ C/cm}^2$  la același timp de 300 secunde. Creșterea cantității de electricitate în timpul co-depunerii microparticulelor disperse poate fi explicată prin mărirea suprafeței active și deci a rugozității suprafeței.





**Fig. 3.4.** Cantitatea de curent ( $Q$ ) vs. timp la potențial catodic ( $E = -0,7$  V vs Ag/AgCl) pentru curbele de: (negru) - Co/UHMWPE ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), (roșu) - Co/UHMWPE ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ), (albastru) - Co/UHMWPE ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ), (verde) - Co/UHMWPE ( $50 \text{ gL}^{-1}$ ).

Conform figurii 3.5, la potențialul catodic de  $-1$  V (vs Ag/AgCl), cea mai mică cantitate de electricitate este consumată de sistemul Co pur fiind de  $-13,05 \text{ C/cm}^2$ , iar sistemele cu microparticule de UHMWPE ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ,  $30 \text{ gL}^{-1}$ ,  $50 \text{ gL}^{-1}$ ) având o cantitate de electricitate de  $-14,19 \text{ C/cm}^2$ ,  $-14,51 \text{ C/cm}^2$  și respectiv  $-15,7 \text{ C/cm}^2$  la același timp de 300 secunde.



**Fig. 3.5.** Cantitatea de curent ( $Q$ ) vs. timp la potențial catodic  $E = -1$  V vs Ag/AgCl pentru curbele de: (negru) - Co/UHMWPE ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), (roșu) - Co/UHMWPE ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ), (albastru) - Co/UHMWPE ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ), (verde) - Co/UHMWPE ( $50 \text{ gL}^{-1}$ ).

Din măsurătorile de columetrie prezentate s-a observat că densitatea de curent crește în prezența co-depunerii particulelor disperse de UHMWPE, de la o concentrația cea mai mică la cea mai mare, de particule analizate, confirmând și prin aceste măsurători creșterea centrelor de nucleere (tabelul 3.1).

**Tabel 3.1.** Densitățile de curent vs. timp la potențialele catodice studiate ( $E = -0,7 \text{ V vs Ag/AgCl}$ ,  $E = -0,8 \text{ V vs Ag/AgCl}$  și  $E = -1 \text{ V vs Ag/AgCl}$ )

Stratul compozit	Densitatea de curent [mA/cm <sup>2</sup> ] vs. timp la potențialul catodic de $E = -0,7 \text{ V vs Ag/AgCl}$	Densitatea de curent [mA/cm <sup>2</sup> ] vs. timp la potențialul catodic de $E = -0,8 \text{ V vs Ag/AgCl}$	Densitatea de curent [mA/cm <sup>2</sup> ] vs. timp la potențialul catodic de $E = -1 \text{ V vs Ag/AgCl}$
Co/UHMWPE (0 gL <sup>-1</sup> )	5,16	22,4	43,3
Co/UHMWPE (20 gL <sup>-1</sup> )	6,6	24,5	47,3
Co/UHMWPE (30 gL <sup>-1</sup> )	6,8	25,5	48,4
Co/UHMWPE (50 gL <sup>-1</sup> )	7,9	27,6	52,4

Conținutul cel mai mare de metal care se co-depune în prezența fazelor disperse, este cauzat de speciile metalice electroactive care sunt adsorbite sau se formează pe suprafața particulelor și care se reduc la catod. În creșterea grosimii stratului metalic care se electrodepune și care este rezultatul competiției între etapa de nucleere și creșterea cristalelor, particulele acționează ca și catalizatori ai reducerii metalului, crescând numărul centrelor active de nucleere [130].

### 3.4. Concluzii parțiale

- Din curbele de voltametrie ciclică se observă cum prezența microparticulelor de UHMWPE induce o deplasare a curbilor spre valori mai pozitive ale potențialelor. La o valoare constantă a potențialului catodic de 1,2 V vs. Ag/AgCl rezultatele au arătat că stratul de Co pur are densitatea de curent cu valoarea cea mai mică, având o tendință de creștere pentru straturile compozite odată cu creșterea concentrației de UHMWPE în electrolit.
- Rezultatele prezentate confirmă activarea procesului de electroreducere a matricei de Co în prezența fazei disperse de microparticule de UHMWPE.
- Conform măsurătorilor de spectroscopie de impedanță electrochimică în reprezentarea Nyquist s-a arătat că buclele inductive la frecvență joasă sunt mai mari pentru reducerea cobaltului pur comparativ cu sistemele Co/UHMWPE (20 gL<sup>-1</sup>), UHMWPE (30 gL<sup>-1</sup>) și UHMWPE (50 gL<sup>-1</sup>).
- Conform datelor de impedanță trasate la potențialele catodice de -0,7 V vs Ag/AgCl, de -0,8 V vs Ag/AgCl și de -1 V vs Ag/AgCl cea mai mare rezistență de transfer de sarcină s-a înregistrat pentru toate sistemele studiate la potențialul catodic de -0,7 V vs. Ag/AgCl.
- La potențialul catodic de -1 V vs Ag/AgCl au fost înregistrate cele mai mici valori  $R_{ct}$  pentru toate sistemele analizate comparativ cu 0,7 V (vs Ag/AgCl).
- Prin scăderea rezistenței de transfer de sarcină microparticulele de UHMWPE activează procesul de electroreducere a cobaltului.
- Din măsurătorile de columetrie prezentate s-a observat că densitatea de curent crește în prezența co-depunerii microparticulelor disperse de UHMWPE, confirmând și prin aceste măsurători creșterea centrelor de nucleere.



## CAPITOLUL IV

# INFLUENȚA PARAMETRILOR ELECTRODEPUNERII (CO-DEPUNERII) ASUPRA PROPRIETĂȚILOR STRATURILOR OBTINUTE

Acest capitol are la bază studiul grosimii straturilor compozite de Co/UHMWPE cu concentrații diferite de UHMWPE, comparativ cu grosimea straturilor de Co pur obținute în funcție de parametrii de electrodepunere, cum ar fi: timpul de co-depunere, densitatea de curent și concentrația de microparticule din soluția de electrolit.

Mulți parametri experimentali interdependenți influențează procesul co-depunerii. O imagine clară a efectului exact pentru fiecare parametru este dificil să se obțină, deoarece de multe ori rezultatele sunt diferite, chiar contradictorii, și sunt raportate de către diferiți autori și anume concentrația particulelor în baie, densitatea de curent și viteza de agitare a electrolitului. Investigațiile sugerează că mecanismul de creștere a metalului joacă un rol important dar acest lucru trebuie să fie investigat în continuare [34, 131].

### 4.1. Influența timpului de co-depunere asupra grosimii straturilor obținute

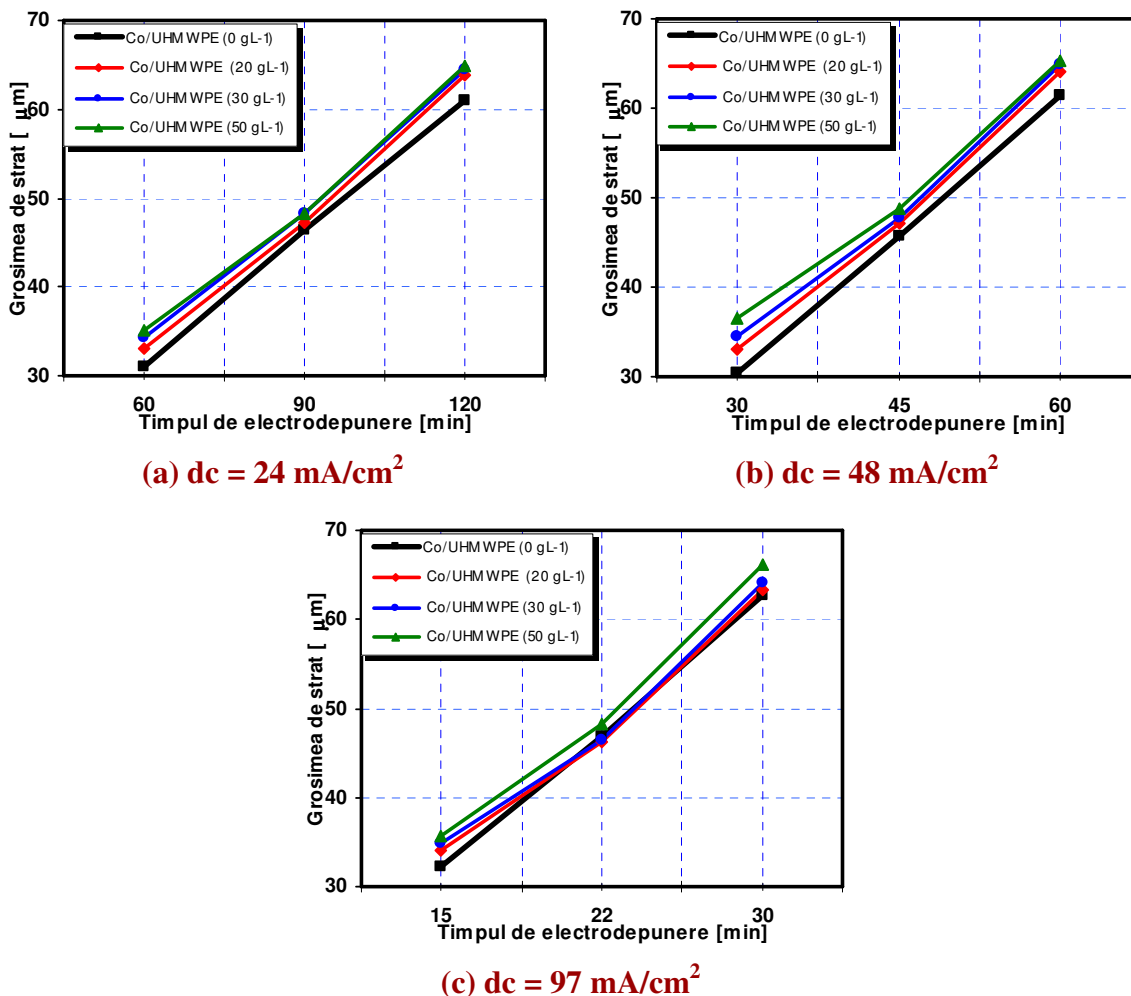
În lucrarea prezentă s-a urmărit obținerea de grosimi, pentru straturile compozite de Co pur și Co cu diferite concentrații de microparticule de UHMWPE (20, 30 și 50 gL<sup>-1</sup>), cu valori de 30, 45 și 60 μm. Pentru acest aspect am aplicat legea lui Faraday variind timpul și densitatea de curent. După co-depunere, straturile obținute au fost cântărite și s-a calculat grosimea obținută.

Rezultatele grosimilor de straturi compozite, prin cântărire, de Co/UHMWPE, cu concentrații de microparticule de 0, 20, 30 și 50 gL<sup>-1</sup> UHMWPE, obținute în urma procesului de co-depunere cu cei doi parametri, timpul de electrodepunere și densitatea de curent, sunt prezentate în tabelul 4.2.

Conform rezultatelor obținute se poate observa că o dată cu creșterea timpului de co-depunere grosimea stratului obținut crește, când densitatea de curent și viteza de agitare se mențin constante.

Interpretarea grafică a rezultatelor grosimii straturilor funcție de timpul de co-depunere și în funcție de concentrația de microparticule de UHMWPE din electroilit sunt prezentate în figura 4.1. Aceste rezultate confirmă includerea microparticulelor de UHMWPE în matricea de cobalt.





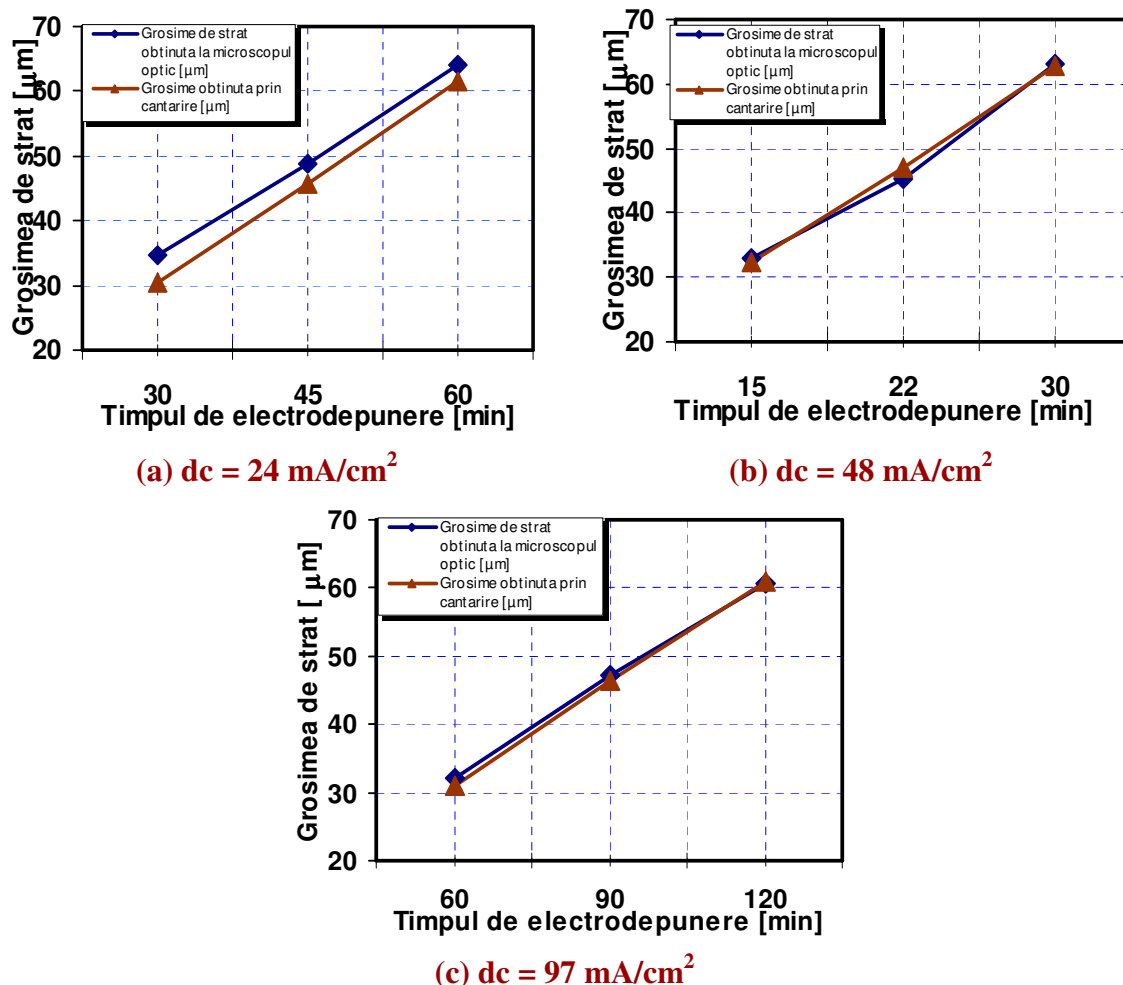
**Fig. 4.1.** Variația grosimii straturilor electrodepuse funcție de timpul de co-depunere prin cântărire: (■- negru) - Co/UHMWPE ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), (◆- roșu) - Co/UHMWPE ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ), (●- albastru) – Co/UHMWPE ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ), (▲- verde) – Co/UHMWPE ( $50 \text{ gL}^{-1}$ ).

Din figura 4.1 se observă că măbind timpul de electrodepunere și densitatea de curent crește și grosimea stratului electrodepus. Se observă o creștere liniară a grosimii de strat odată cu creșterea densității de curent și timpul de co-depunere. Acest aspect este confirmat și de către alți autori în obținerea de straturi compozite în matrice de cobalt cu fază dispersată de pudră de SiC [132], straturi compozite în matrice de Ni cu fază dispersată de SiC [118], în testele de tracțiune observate în creșterea depunerilor de Ag și de Co odată cu creșterea densității de curent [133] precum și obținerea nanocompozite Ni-TiO<sub>2</sub> [134].

#### 4.1.1. Verificarea calculelor grosimii de strat prin microscopie optică pentru probe pregătite în secțiune transversală.

După ce am determinat grosimile straturilor de cobalt pur, în funcție de densitatea de curent și de timpul de co-depunere, rezultatele prin cântărire le-am comparate cu rezultatele obținute la microscopul optic, pentru a ne convinge că grosimile obținute prin cântărire sunt aproximativ egale cu acestea. Rezultatul comparațiilor sunt redată în figurile 4.2 (a), (b) și (c).





**Fig. 4.2.** Compararea grosimii de strat funcție de timpul de co-depunere prin cântărirea și microscopie optică a straturilor de Co/UHMWPE ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ) la densitățile de curent de (a)  $24 \text{ mA/cm}^2$ , (b)  $48 \text{ mA/cm}^2$  și (c)  $97 \text{ mA/cm}^2$

Grosimea straturilor de cobalt pur în funcție de cei doi parametri de electrodepunere: timpul de electrodepunere și densitatea de curent conform cu figura 4.2 au fost:

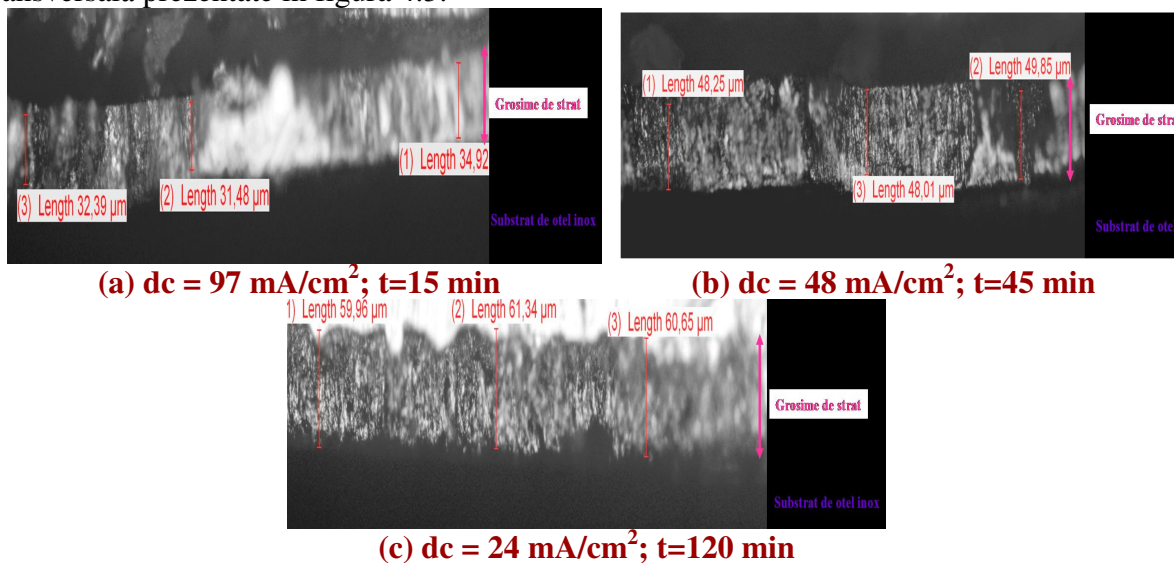
- la un timp de 15 minute →  $32,9 \pm 0,2 \text{ }\mu\text{m}$  la o densitate de curent de  $97 \text{ mA/cm}^2$
- la un timp de 22 minute →  $45,4 \pm 0,2 \text{ }\mu\text{m}$  la o densitate de curent de  $97 \text{ mA/cm}^2$
- la un timp de 30 minute →  $63,1 \pm 0,2 \text{ }\mu\text{m}$  la o densitate de curent de  $97 \text{ mA/cm}^2$
- la un timp de 30 minute →  $33,4 \pm 0,2 \text{ }\mu\text{m}$  la o densitate de curent de  $48 \text{ mA/cm}^2$
- la un timp de 45 minute →  $46,8 \pm 0,2 \text{ }\mu\text{m}$  la o densitate de curent de  $48 \text{ mA/cm}^2$
- la un timp de 60 minute →  $63,7 \pm 0,2 \text{ }\mu\text{m}$  la o densitate de curent de  $48 \text{ mA/cm}^2$
- la un timp de 60 minute →  $32,6 \pm 0,2 \text{ }\mu\text{m}$  la o densitate de curent de  $24 \text{ mA/cm}^2$
- la un timp de 90 minute →  $47,1 \pm 0,2 \text{ }\mu\text{m}$  la o densitate de curent de  $24 \text{ mA/cm}^2$
- la un timp de 120 minute →  $61,7 \pm 0,2 \text{ }\mu\text{m}$  la o densitate de curent de  $24 \text{ mA/cm}^2$

Se observă o creștere liniară a grosimii de strat odată cu creșterea densității de curent și timpul de co-depunere.

Conform mai multor autori creșterea densității de curent duce la creșterea conținutului de Co al straturilor obținute [132, 133].

Această creștere a grosimii straturilor de Co pur obținută la densitățile de curent cuprinse între  $24$  și  $97 \text{ mA/cm}^2$  și timpilor de co-depunere cuprinși între 15 și 120 de minute, este pusă în evidență și prin imaginile obținute cu ajutorul microscopiei optice în secțiune

transversală prezentate în figura 4.3.

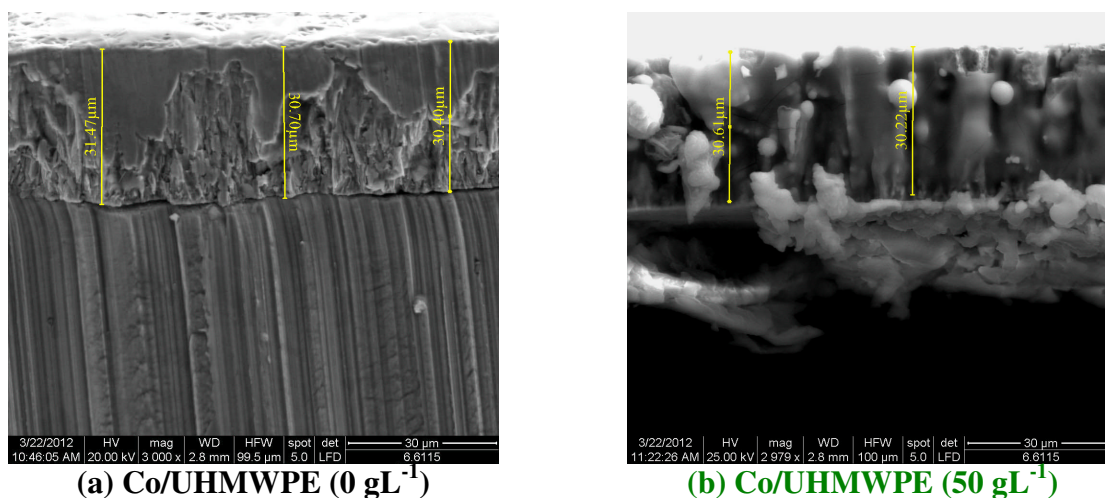


**Fig. 4.3.** Studiul grosimii de strat prin microscopie optică pentru straturile de Co pur obținute la timpuri și densități de curent diferite (a)  $dc = 97 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t=15 \text{ min}$ ; (b)  $dc = 48 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t=45 \text{ min}$ ; (c)  $dc = 24 \text{ mA/cm}^2$ ,  $t=120 \text{ min}$ .

#### 4.1.2. Verificarea calculelor grosimii de strat prin microscopie electronică pe probe în secțiune transversală.

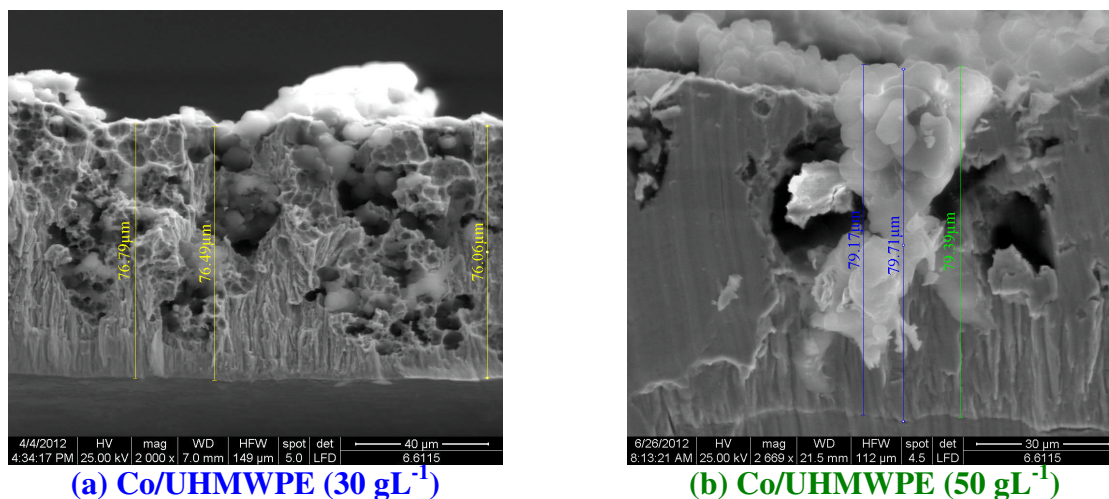
Această creștere a grosimii straturilor de Co pur și a straturile compozite de Co/UHMWPE ( $50 \text{ gL}^{-1}$ ) obținute la densitatea de curent de  $24 \text{ mA/cm}^2$  și timpii de co-depunere de 60 de minute, este pusă în evidență și prin imaginile obținute cu ajutorul microscopiei electronice (SEM) în secțiune transversală prezentate în figura 4.4.

Analizând micrografiile din figurile 4.4, 4.5 și 4.6 observăm că înglobarea particulelor de UHMWPE este clar vizibilă și că concentrația de particule de UHMWPE din electrolit este un parametru foarte important în obținerea grosimii de strat. Acest lucru se poate observa și grafic în fig. 4.7.

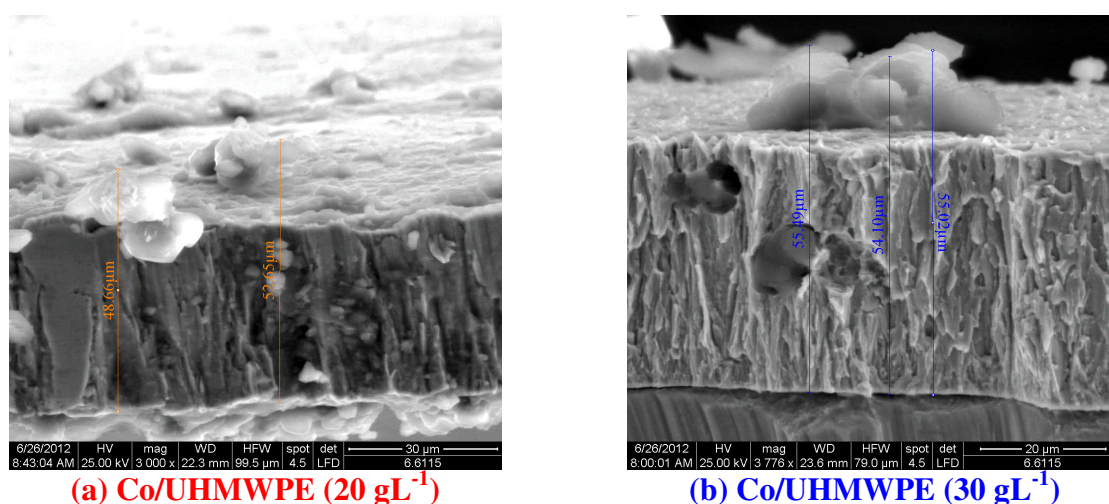


**Fig. 4.4.** Micrografiile SEM în secțiune transversală a straturilor de (a) - Co/UHMWPE ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ) și (b) - Co/UHMWPE ( $50 \text{ gL}^{-1}$ ) la densitatea de curent de  $24 \text{ mA/cm}^2$  cu timpul de co-depunere de 60 min





**Fig. 4.5.** Micrografii SEM în secțiune transversală a straturilor de (a) - Co/UHMWPE ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ) și (b) - Co/UHMWPE ( $50 \text{ gL}^{-1}$ ) la densitatea de curent de  $97 \text{ mA/cm}^2$  cu timpul de co-depunere de 30 min



**Fig. 4.6.** Micrografii SEM în secțiune transversală a straturilor de (a) Co/UHMWPE ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ) și (b) Co/UHMWPE ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ) la densitatea de curent de  $48 \text{ mA/cm}^2$  cu timpul de co-depunere de 45 min

Toate cele trei metode de determinare a grosimii stratului co-depus au indicat valori aproximativ egale, confirmând valabilitatea acestor metode de folosire la măsurarea grosimii straturilor electro-co-depuse.

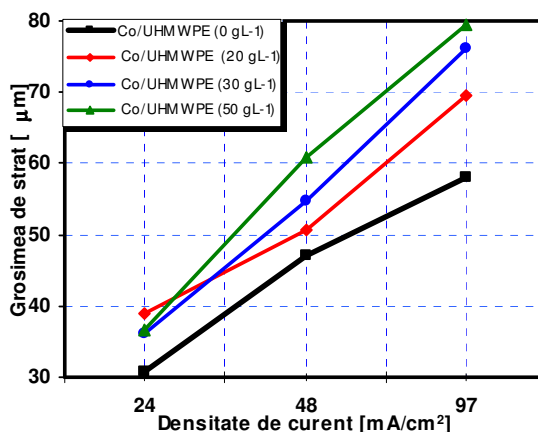
## 4.2. Influența densității de curent asupra grosimii straturilor electrodepuse

Densitatea de curent este un parametru important de obținere a straturilor compozite prin procesul de co-depunere. Mărind densitatea de curent obținem straturi cu structură fină ca urmare a înmulțirii germeilor de cristalizare de pe catod. Această influență a densității de curent se explică prin creșterea suprafeței active a catodului, germeii cristalini formându-se

pe porțiuni inactive ale catodului sau mai puțin active anterior [135].

În lucrarea prezentă grosimile straturilor co-depuse cresc cu creșterea densității de curent, această tendință de creștere este obținută pentru toate tipurile de straturi co-depuse. De asemenea grosimea straturilor crește și cu creșterea concentrației de particule de UHMWPE în soluția de electrolit.

După cum se observă din figura 4.7, valorile grosimilor straturilor măsurate prin microscopie electronice (SEM) în secțiune transversală, sunt aproximativ egale cu cele obținute prin cântărire, confirmând valabilitatea și acestei metode în evaluarea grosimilor straturilor electrodepuse.



**Fig. 4.7.** Variația grosimii straturilor electrodepuse funcție de densitatea de curent obținute la SEM: (■- negru) - Co/UHMWPE (0 gL<sup>-1</sup>), (♦- roșu)- Co/UHMWPE (20 gL<sup>-1</sup>), (●- albastru) – Co/UHMWPE (30 gL<sup>-1</sup>), (▲ - verde) - Co/UHMWPE (50 gL<sup>-1</sup>).

Din graficele prezentate se poate concluziona: creșterea densității de curent și a concentrației particulelor în soluția de electrolit 20 gL<sup>-1</sup>, 30 gL<sup>-1</sup> și respectiv 50 gL<sup>-1</sup> determină o creștere a grosimii straturilor compozite de Co/UHMWPE.

Se poate remarca faptul că, pentru același tip de depunere, creșterea densității de curent favorizează creșterea grosimii straturilor. Această remarcă confirmă faptul că microparticulele de polymer UHMWPE au acțiune catalitică asupra reacției de reducere a cobaltului.

În concluzie, orice modificare a densității de curent cât și a altor condiții de formare de straturi cu microparticule de UHMWPE duce la variația compoziției și a proprietăților straturilor compozite obținute prin procesul de co-depunere.

### 4.3. Microduratea straturilor obținute electrochimic

Proprietățile mecanice ale suprafațelor funcționale sunt un factor important pentru folosirea acestora în procesele industriale. Determinarea microduratei este de multe ori o metodă simplă de măsurare, pentru că este relativ ieftină, ușor de utilizat și aproape non-distructivă.

Pentru acest test de microdurate s-au folosit cele trei densități de curent de 24, 48 și 97 mA/cm<sup>2</sup>, concentrațiile de UHMWPE de 0, 20 și 30 gL<sup>-1</sup> și doar un timp de co-depunere de 30 de minute. Valorile microduratei sunt prezentate în tabelul 4.1.



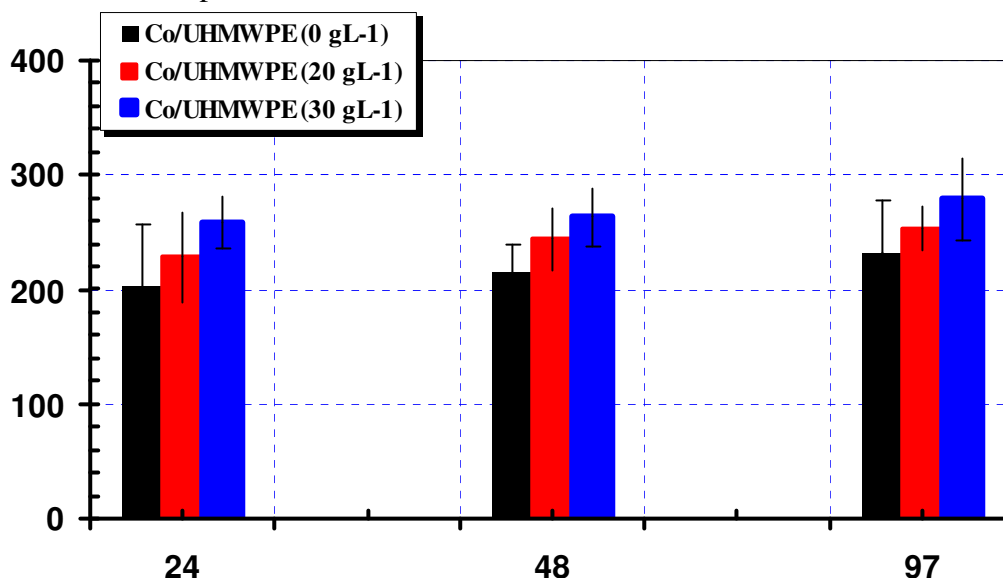
**Tabel 4.1.** Valorile microdurițărilor pentru straturile compozite cu concentrații de 0, 20 și 30 gL<sup>-1</sup> UHMWPE

Stratul compozit	Densitate de curent [mA/cm <sup>2</sup> ]	Microdurițarea [HV]	Deviația standard
Co/UHMWPE (0 gL <sup>-1</sup> )	24	203	43
	48	214	25
	97	233	23
Co/UHMWPE (20 gL <sup>-1</sup> )	24	228	40
	48	244	27
	97	253	19
Co/UHMWPE (30 gL <sup>-1</sup> )	24	258	23
	48	263	48
	97	279	56

Din tabelul 4.1 se poate observa clar că creșterea concentrației microparticulelor de polimer UHMWPE în electrolit conduce la creșterea microdurițărilor sub aceleași densități de curent utilizate pentru obținerea sistemelor studiate.

Prezența microparticulelor de UHMWPE în straturile compozite este evidențiată de valorile microdurițărilor straturilor compozite, conform figurii 4.8. Se poate observa cum microdurițarea crește odată cu creșterea densității de curent pentru straturile compozite analizate.

Prezența microparticulelor în straturile compozite este evidențiată de valorile microdurițărilor straturilor compozite, figura 4.8. Microdurițarea crește odată cu creșterea densității de curent astfel pentru sistemul Co/UHMWPE 0 gL<sup>-1</sup> microparticule de UHMWPE în electrolit, microdurițarea crește de la 203 HV pentru densitatea de curent 24 mA/cm<sup>2</sup> până la 233 HV pentru densitatea de curent 97 mA/cm<sup>2</sup>. Aceeași tendință se păstrează și pentru celelalte sisteme studiate astfel pentru sistemul Co/UHMWPE 30 gL<sup>-1</sup> microparticule de UHMWPE în electrolit, microdurițarea crește de la 258 HV pentru densitatea de curent 24 mA/cm<sup>2</sup> până la 279 HV pentru densitatea de curent 97 mA/cm<sup>2</sup>.



**Fig. 4.8.** Variația microdurițărilor pentru straturile compozite funcție de densitatea de curent la un timp de electrodepunere de 30 min (■- negru) - Co/UHMWPE (0 gL<sup>-1</sup>), (♦- roșu)- Co/UHMWPE (20 gL<sup>-1</sup>), (●- albastru) - UHMWPE (30 gL<sup>-1</sup>).



#### 4.4. Concluzii parțiale

- Obținerea straturilor de Co pur, a straturilor compozite de Co/UHMWPE s-a realizat prin metoda co-depunerii, metodă care asigură un control ferm al grosimii de strat, al eficienței de depunere și a uniformității.
- S-au realizat depuneri de cobalt pur pentru a stabili condițiile optime de lucru pentru obținerea unor straturi cu grosime relativ mare precum și pentru a realiza un studiu comparativ între calitățile straturilor de cobalt pur și calitățile straturilor compozite obținute folosind microparticule de UHMWPE.
- S-au studiat următorii parametri de electrodepunere: densitatea de curent, timpul de electrodepunere și concentrația particulelor în soluția de electrolit.
- Datele prezentate prin cântărirea straturilor și analiza cu ajutorul microscopiei electronice (SEM) în secțiune transversală și a microscopiei optice confirmă creșterea grosimii de strat odată cu creșterea timpului de co-depunere, a densității de curent și a concentrației de particule din electrolit pentru straturile compozite.
- S-a confirmat cu ajutorul microgرافیilor SEM includerea particulelor de UHMWPE în matricea de cobalt.
- Microduratea crește odată cu creșterea densității de curent și cu creșterea concentrației de microparticule în electrolit.
- Studiul și experimentele realizate confirmă importanța tuturor parametrilor în timpul procesului de co-depunere pentru a obține straturi compozite cu grosimi de strat bine definite și cu o bună aderență.



## CAPITOLUL V

# CARACTERIZAREA TOPOGRAFICĂ, MORFOLOGICĂ ȘI STRUCTURALĂ A SUPRAFETELOR FUNCȚIONALE

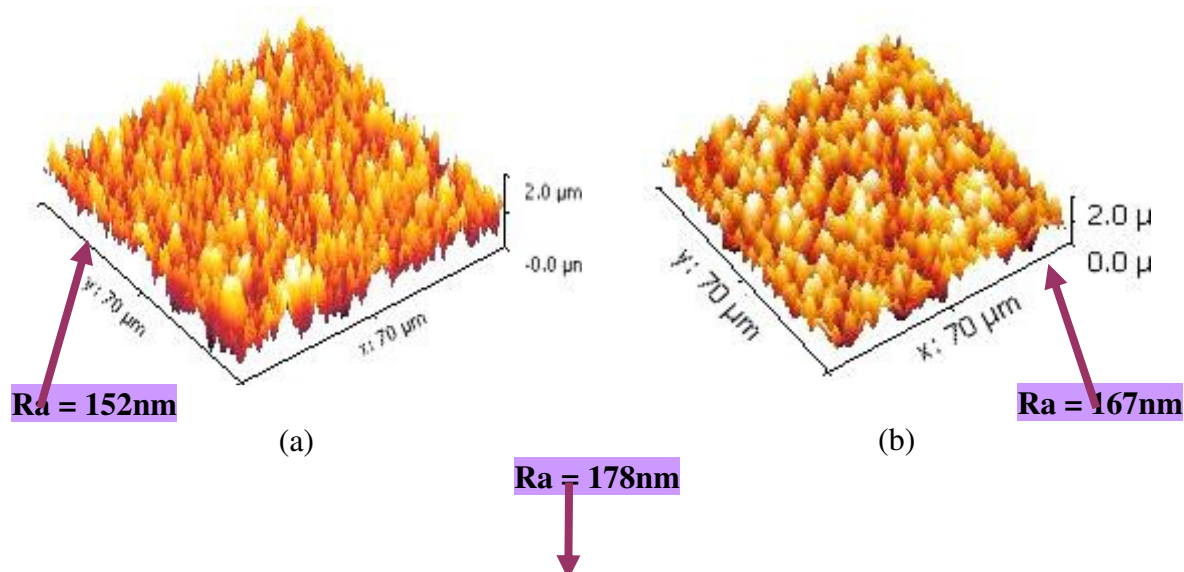
Acest capitol urmărește caracterizarea suprafețelor straturilor compozite de Co/UHMWPE cu concentrațiile de 20, 30 și 50gL<sup>-1</sup> microparticule de UHMWPE, comparativ cu straturile de Co pur din punct de vedere morfologic-compozițional SEM-EDX și microtopografic AFM..

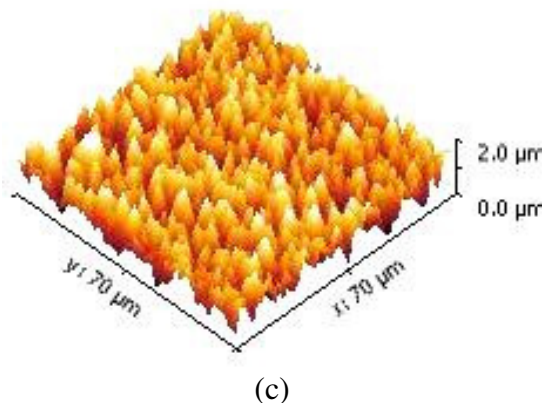
### 5.1. Analiza microtopografică prin microscopie de forță atomică (AFM) a suprafețelor straturilor electrodepuse

Straturile analizate în acest subcapitol au fost Co/UHMWPE (0 gL<sup>-1</sup>), Co/UHMWPE (20 gL<sup>-1</sup>) și Co/UHMWPE (30 gL<sup>-1</sup>) obținute electrochimic la densitățile de curent de 24, 48 și 97 mA/cm<sup>2</sup> și timpi de co-depunere de 30 min și 60 min. Măsurătorile microtopografice s-au interpretat cu ajutorul programul soft Gwyddion versiunea 2.

Aspectul microtopografic al suprafețelor straturilor compozite Co/UHMWPE obținute prin procesul de co-depunere este prezentat în figurile 5.1, 5.2 și 5.3, prin imagini 3D obținute la măsurarea rugozității suprafețelor cu ajutorul microtopografiei de înaltă rezoluție.

Analiza prin microscopia de forță atomică (AFM) a oferit informații privind microstructura straturilor pe o suprafață de 70 μm x 70 μm.

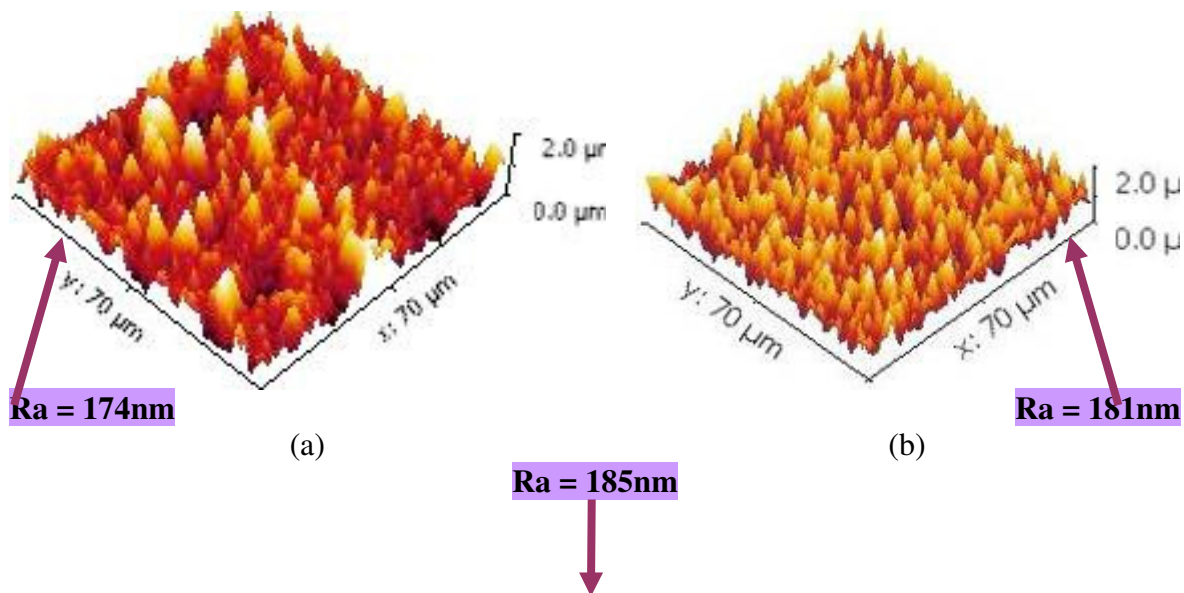


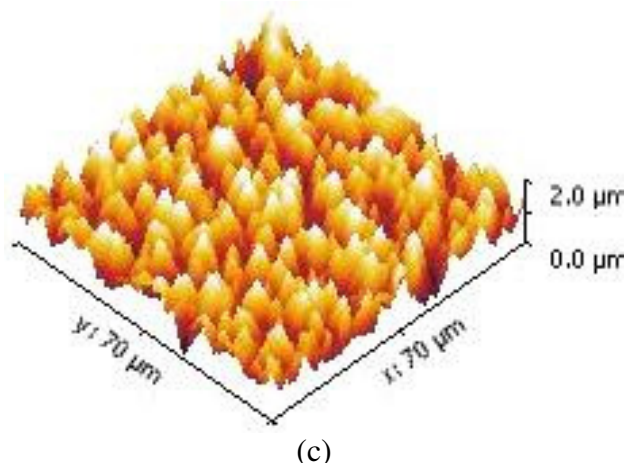


**Fig. 5.1.** Imagini microtopografice AFM - 3D ale suprafeței stratului de: a) Co/UHMWPE ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), b) Co/UHMWPE ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ) și c) Co/UHMWPE ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ), la densitatea de curent de  $24 \text{ mA/cm}^2$  și timpul de co-depunere de 30 min.

Analiza AFM a imaginilor 3D a co-depușurilor de strat analizate în figura 5.1 indică că topografia cobaltului pur este diferită față de Co/UHMWPE ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ) și Co/UHMWPE ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ), printr-o structură mult mai bine definită pentru stratul compozit care conține microparticule de UHMWPE.

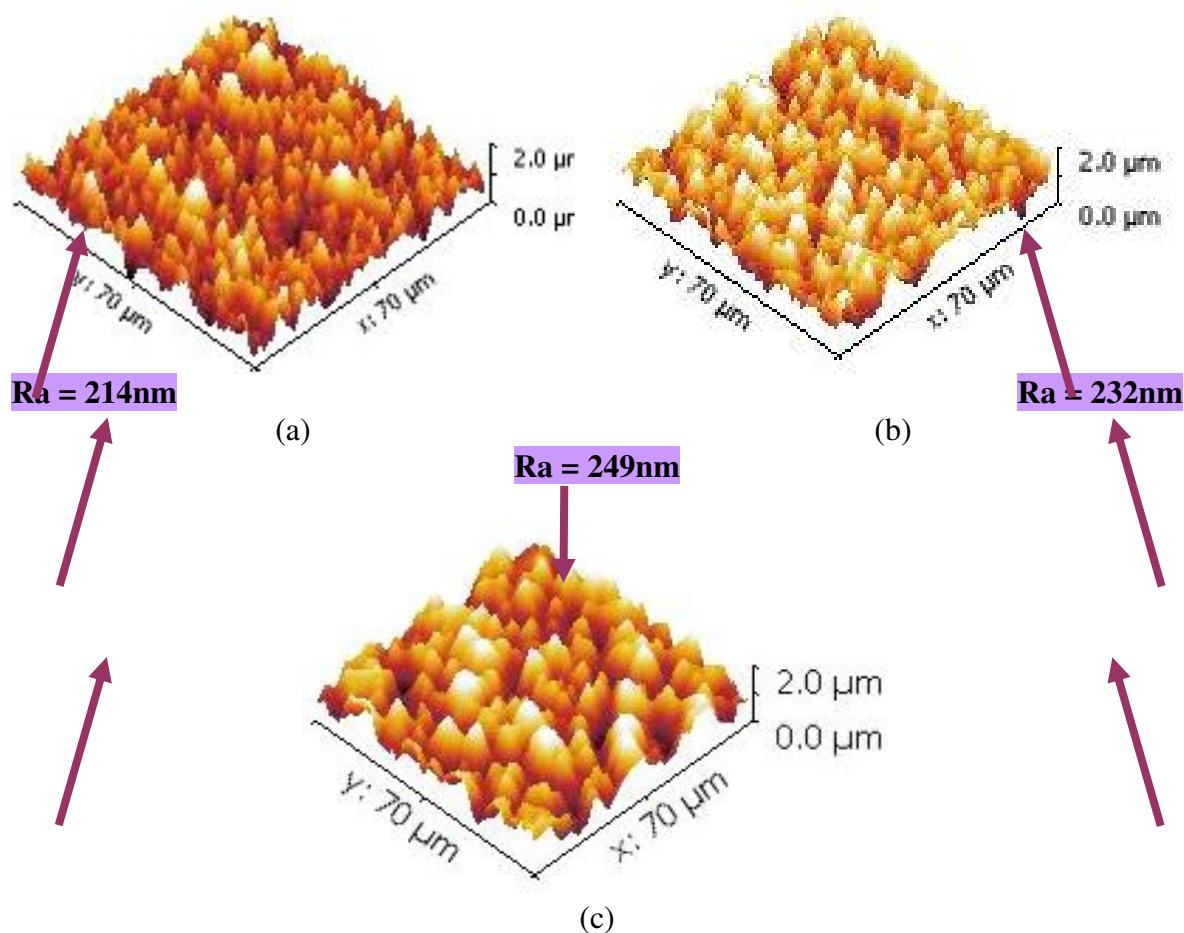
La schimbarea densității de curent de la  $24$  la  $48 \text{ mA/cm}^2$ , pentru straturile compozite cu același timp de co-depunere dar concentrația de UHMWPE de  $20$  și  $30 \text{ gL}^{-1}$ , structura straturilor analizate se modifică considerabil, astfel de la o granulație cu aspect fin și neomogen se obține o granulație mai rugoasă și omogenă. Acest lucru se poate observa în figura 5.2.





**Fig. 5.2.** Imagini microtopografice AFM - 3D ale suprafeței stratului de :  
 a) Co/UHMWPE ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), b) Co/UHMWPE ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ) și c) Co/UHMWPE ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ),  
 la densitatea de curent de  $48 \text{ mA/cm}^2$  și timpul de co-depunere de 30 min.

Mărind densitatea de curent la  $97 \text{ mA/cm}^2$  microtopografiile evidențiază și mai bine, omogenitatea și creșterea rugozității straturilor compozite. Această afirmație este confirmată de microtopografiile din figura 5.3.



**Fig. 5.3.** Imagini microtopografice AFM - 3D ale suprafeței stratului de :  
 a) Co/UHMWPE ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), b) Co/UHMWPE ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ) și c) Co/UHMWPE ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ),  
 la densitatea de curent de  $97 \text{ mA/cm}^2$  și timpul de co-depunere de 30 min.

Evaluarea imaginilor microtopografice 3D din figurile 5.1, 5.2 și 5.3 confirmă schimbarea parametrilor de lucru, mai exact densitatea de curent și prezența microparticulelor de UHMWPE în concentrații diferite.

## 5.2. Rugozitatea suprafețelor electrodepuse

Cel mai frecvent parametru de rugozitatea utilizat pentru materialele destinate implantării este  $R_a$ , care reprezintă valoarea medie aritmetică a deviațiilor unui profil rugos în raport cu linia medie a profilului, pe întreaga lungime măsurată.

Testul de rugozitatea s-a analizat pentru straturilor de cobalt pur în comparație cu straturile compozite de Co/UHMWPE cu concentrații în electrolit de  $30 \text{ gL}^{-1}$  UHMWPE. Măsurătorile s-au realizat cu programul soft Nova 1138, NT-MDT Ltd, conform figurii 5.4 care reprezintă măsurarea schematică a rugozității.

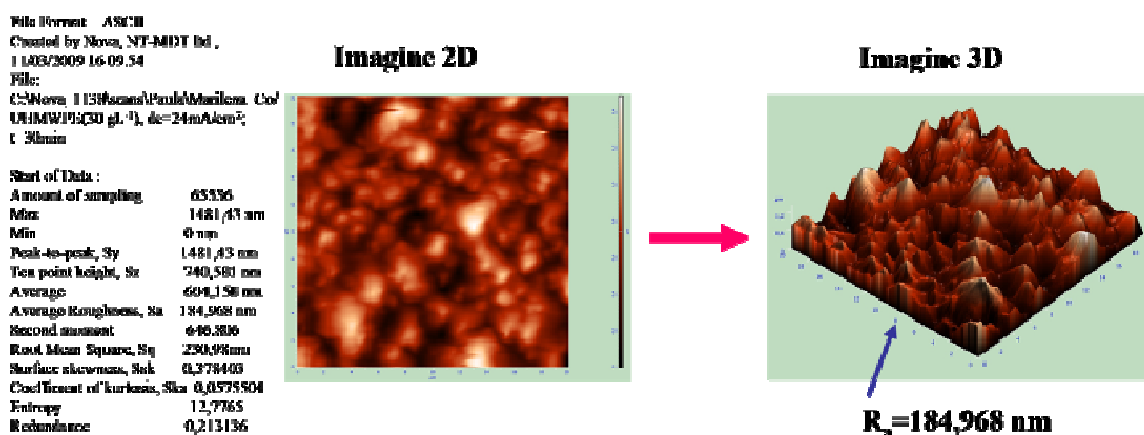


Fig. 5.4. Măsurarea schematică a rugozității ( $R_a$ )

În figura 5.5 sunt reprezentate rugozitățile suprafețelor de cobalt pur și a straturilor compozite de Co/UHMWPE ( $20$  și  $30 \text{ gL}^{-1}$ ), obținute la cele trei densități de curent folosite la co-depunere ( $24$ ,  $48$  și  $97 \text{ mA/cm}^2$ ).

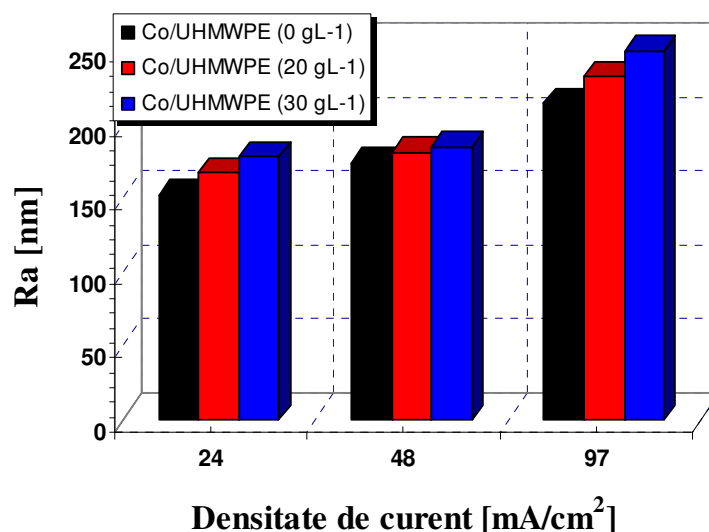


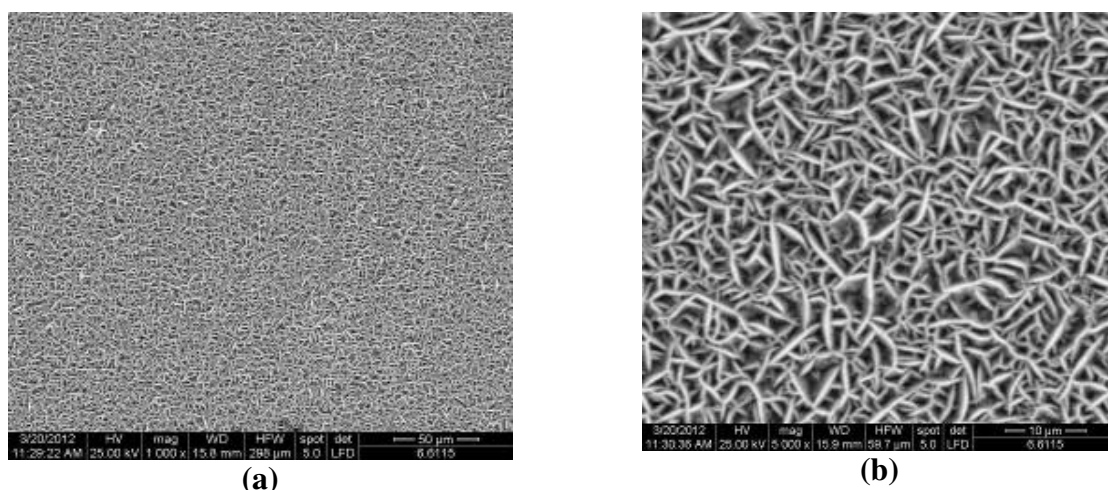
Fig. 5.5. Rugozitatea straturilor co-depuse la un timp de co-depunere de 30 min: (negru) - Co/UHMWPE ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), (roșu) - Co/UHMWPE ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ) și (albastru) - Co/UHMWPE ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ).



Pentru straturile de cobalt pur parametrii de rugozitate cresc de la  $R_a=152$  nm ( $24$  mA/cm<sup>2</sup>) la  $R_a=214$  nm ( $97$  mA/cm<sup>2</sup>). Pentru straturile compozite Co/UHMWPE  $20$  gL<sup>-1</sup>, rugozitatea crește de la  $R_a=167$  nm ( $24$  mA/cm<sup>2</sup>) la  $R_a=232$  nm ( $97$  mA/cm<sup>2</sup>). Și pentru straturile compozite Co/UHMWPE  $30$  gL<sup>-1</sup>, rugozitatea crește de la  $R_a=178$  nm ( $24$  mA/cm<sup>2</sup>) la  $R_a=249$  nm ( $97$  mA/cm<sup>2</sup>). Tot din această figură 5.5 se observă și efectul prezenței microparticulelor de UHMWPE în concentrații diferite prin creșterea rugozității straturilor compozite comparativ cu a straturilor de cobalt pur. De asemenea, se observă același efect de creștere ușoară a rugozității la fiecare densitate de curent în parte pentru straturile compozite comparativ cu straturile de cobalt pur.

### 5.3. Analiza morfologică a suprafețelor straturilor electrodepuse de Co/UHMWPE (0, 20, 30 și 50 gL<sup>-1</sup>) prin microscopie electronică (SEM)

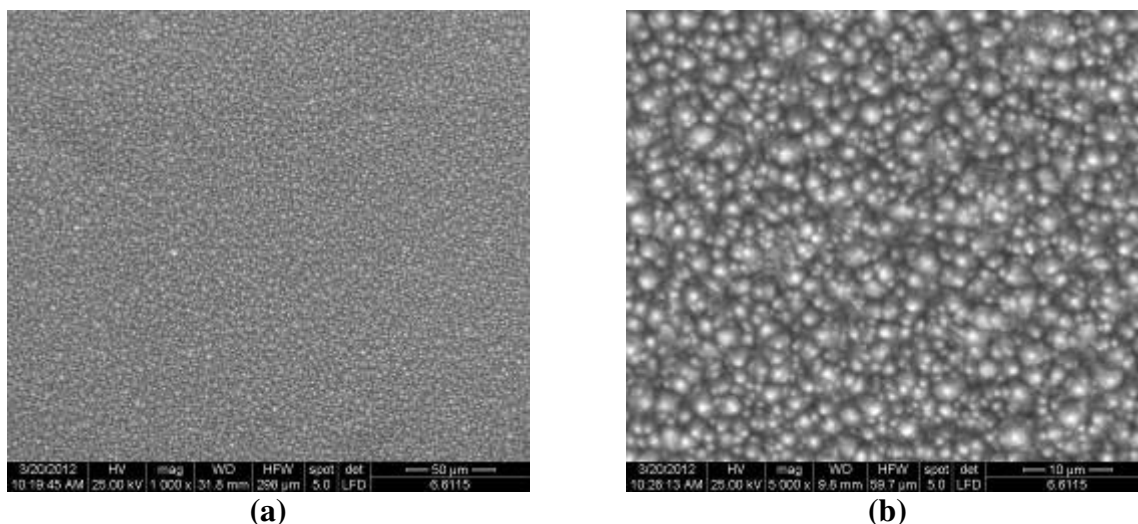
Analiza straturilor electrodepuse, cu ajutorul microscopului electronic, evidențiază diferențe morfologice ale suprafețelor compozite comparativ cu cobaltul pur co-depus. Micrografiile SEM analizate pe straturile de Co pur și pe straturile compozite de Co/UHMWPE obținute în aceleași condiții de electrodepunere prezintă morfologii diferite în funcție de densitatea de curent, de timpul de co-depunere și de concentrația de microparticule de UHMWPE din soluția de electrolit.



**Fig. 5.6.** Micrografiile SEM la mărimi diferite pentru straturile Co/UHMWPE ( $0$  gL<sup>-1</sup>) obținute la  $24$  mA/cm<sup>2</sup> și un timp de co-depunere de  $60$  min: (a)  $50$  μm și (b)  $10$  μm

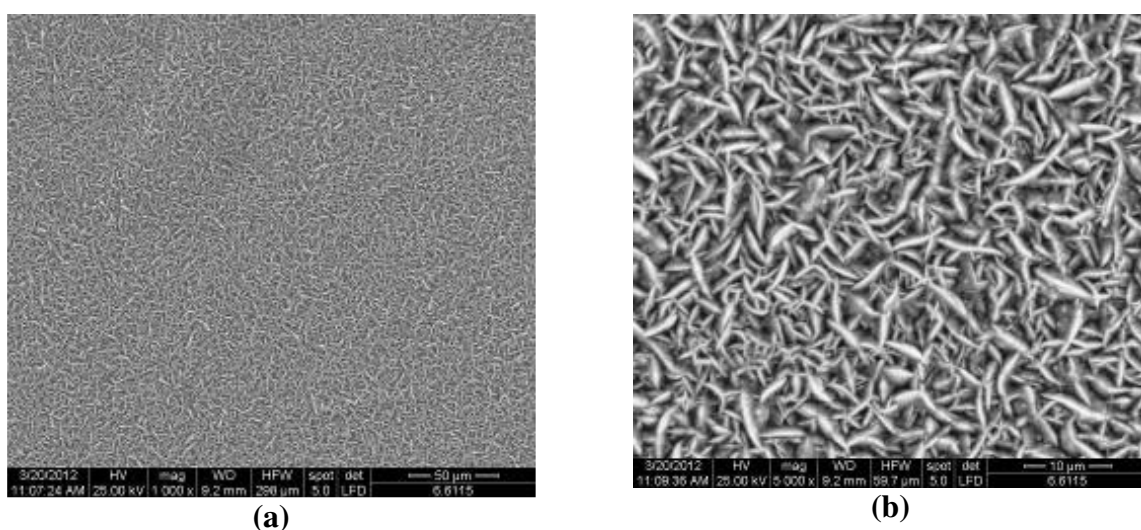
Straturile de cobalt pur obținute prezintă cristale fine alungite, care cresc unele peste altele. Micrografiile, cu diferite mărimi, din figura 5.6 reprezintă straturi de Co pur obținute la densitatea de curent  $24$  mA/cm<sup>2</sup> și un timp co-depunere de  $60$  min.

Aplicând o densitate de curent de  $97$  mA/cm<sup>2</sup> și un timp de  $30$  min., morfologia cobaltului se schimbă radical, asemănându-se unor cristale hexagonale fine, sub formă de piramidă, care cresc unele peste altele. Acest lucru este evidențiat în figura 5.7.



**Fig. 5.7.** Micrografii SEM la mărimi diferite pentru straturile Co/UHMWPE ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ) obținute la  $97 \text{ mA/cm}^2$  și un timp de co-depunere de 30 min.: (a)  $50 \mu\text{m}$  și (b)  $10 \mu\text{m}$

Nu se întâmplă același lucru dacă aplicăm o densitate de curent de  $48 \text{ mA/cm}^2$  și un timp de 45 min., morfologia cobaltului asemănându-se cu straturile obținute la o densitate de curent de  $24 \text{ mA/cm}^2$  și un timp de 60 min. Acest lucru este evidențiat în figura 5.8.

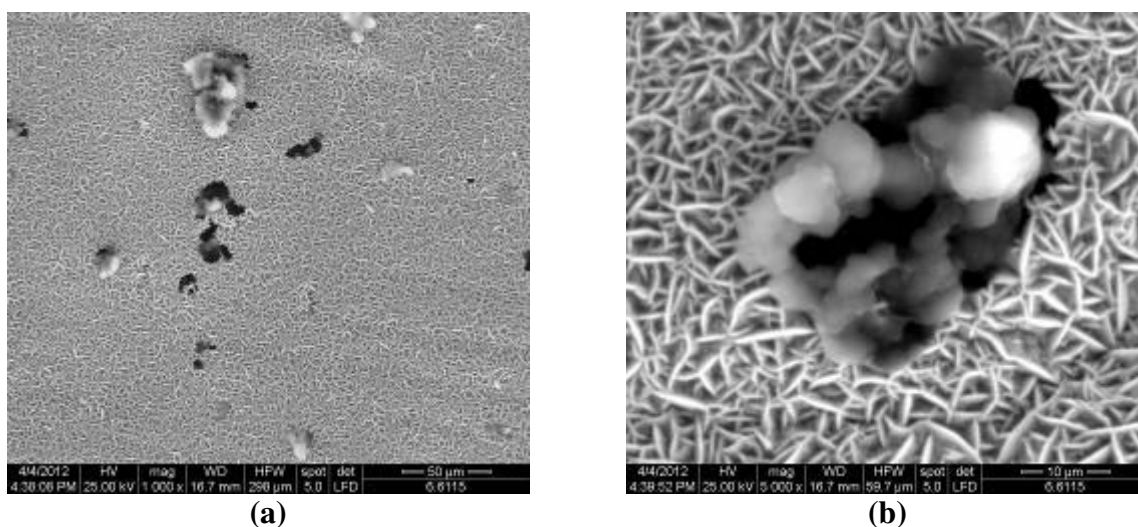


**Fig. 5.8.** Micrografii SEM la mărimi diferite pentru straturile Co/UHMWPE ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ) obținute la  $48 \text{ mA/cm}^2$  și un timp de co-depunere de 45 min.: (a)  $50 \mu\text{m}$  și (b)  $10 \mu\text{m}$

Straturile compozite Co/UHMWPE obținute prin co-depunere în condițiile stabilite în capitolul al II-lea, prezintă o structură diferită a suprafeței comparativ cu co-depunerile de cobalt pur. Morfologia straturilor compozite Co/UHMWPE se diferențiază semnificativ datorita parametrilor de lucru, mai exact densitatea de curent, timpul de co-depunere dar și concentrația de microparticule de UHMWPE din electrolit.

Din figurile 5.9 – 5.14, se observă morfologia straturilor compozite Co/UHMWPE, care se diferențiază semnificativ între ele în funcție de concentrația de microparticule de UHMWPE, astfel că cu cât concentrația este mai mare cu atât stratul conține mai mult microparticule de UHMWPE. Modificările morfologice funcție de variația timpului de co-depunere și a concentrației de particule în soluția de electrolit se observă în figurile 5.9 – 5.14.

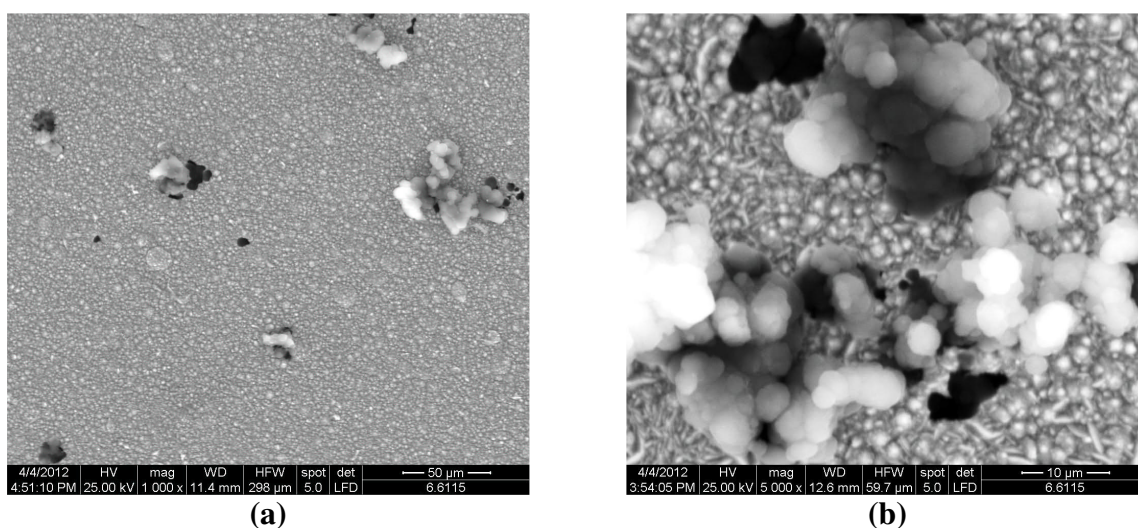
Micrografiile SEM la diferite mărimi obținute pentru straturile compozite Co/UHMWPE ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ), la densitatea de curent de  $24 \text{ mA/cm}^2$  și un timp de co-depunere de 60 min. sunt redată în figura 5.9.



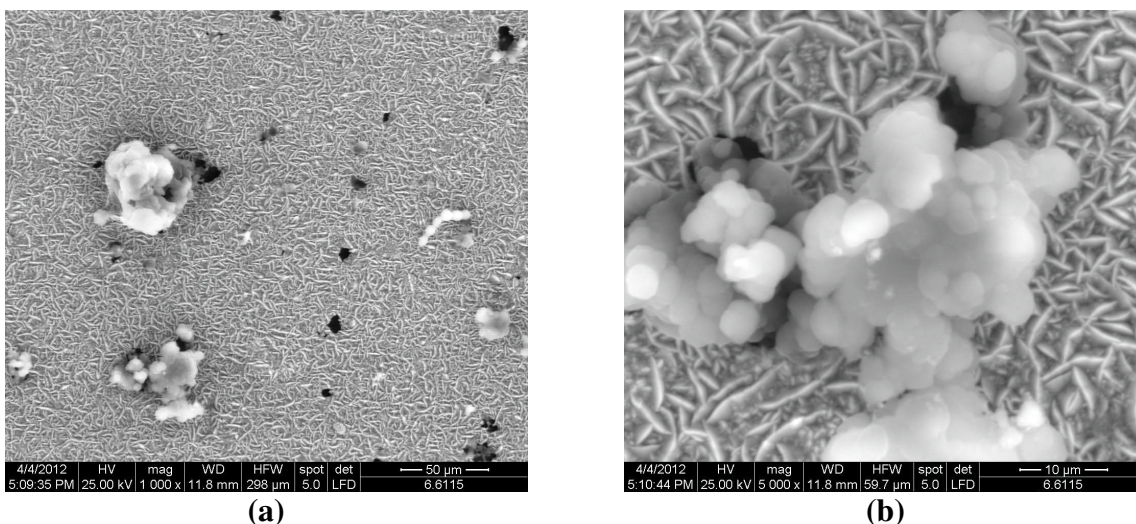
**Fig. 5.9.** Micrografii SEM la mărimi diferite pentru straturile Co/UHMWPE ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ) obținute la  $24 \text{ mA/cm}^2$  și un timp de co-depunere de 60 min.: (a)  $50 \mu\text{m}$  și (b)  $10 \mu\text{m}$

Micrografiile SEM la diferite mărimi obținute pentru straturile compozite Co/UHMWPE ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ), la densitatea de curent de  $97 \text{ mA/cm}^2$  și un timp de co-depunere de 30 min. sunt redată în figura 5.10.

Micrografiile SEM la diferite mărimi obținute pentru straturile compozite Co/UHMWPE ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ), la densitatea de curent de  $48 \text{ mA/cm}^2$  și un timp de co-depunere de 45 min. sunt redată în figura 5.11.

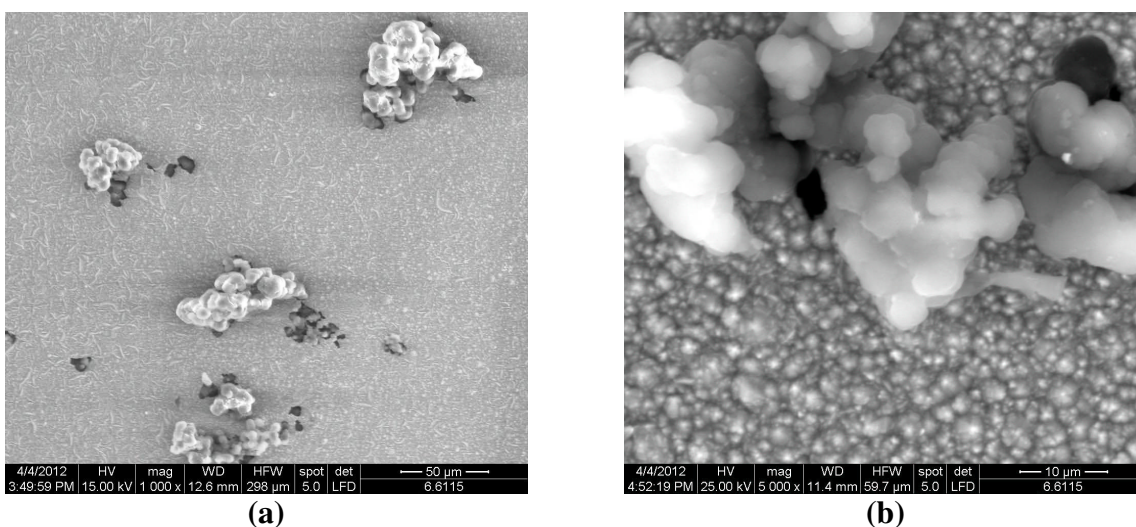


**Fig.5.10.** Micrografii SEM la mărimi diferite pentru straturile Co/UHMWPE ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ) obținute la  $97 \text{ mA/cm}^2$  și un timp de co-depunere de 30 min.: (a)  $50 \mu\text{m}$  și (b)  $10 \mu\text{m}$



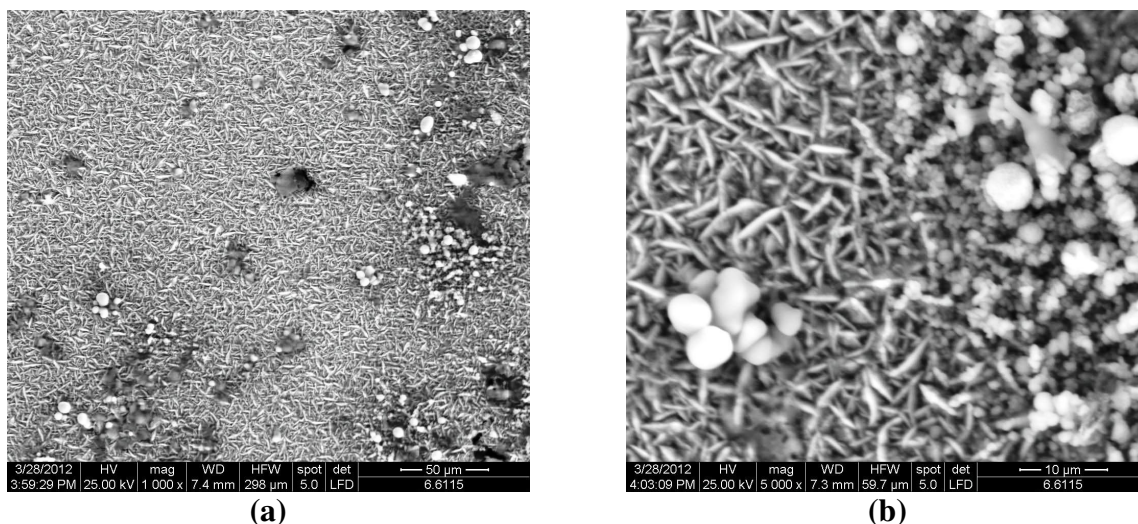
**Fig.5.11.** Micrografii SEM la mărimi diferite pentru straturile Co/UHMWPE ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ) obținute la  $48 \text{ mA/cm}^2$  și un timp de co-depunere de 45 min.: (a)  $50 \mu\text{m}$  și (b)  $10 \mu\text{m}$

Micrografiile SEM la diferite mărimi obținute pentru straturile compozite Co/UHMWPE ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ), la densitatea de curent de  $97 \text{ mA/cm}^2$  și un timp de co-depunere de 30 min. sunt redate în figura 5.12.



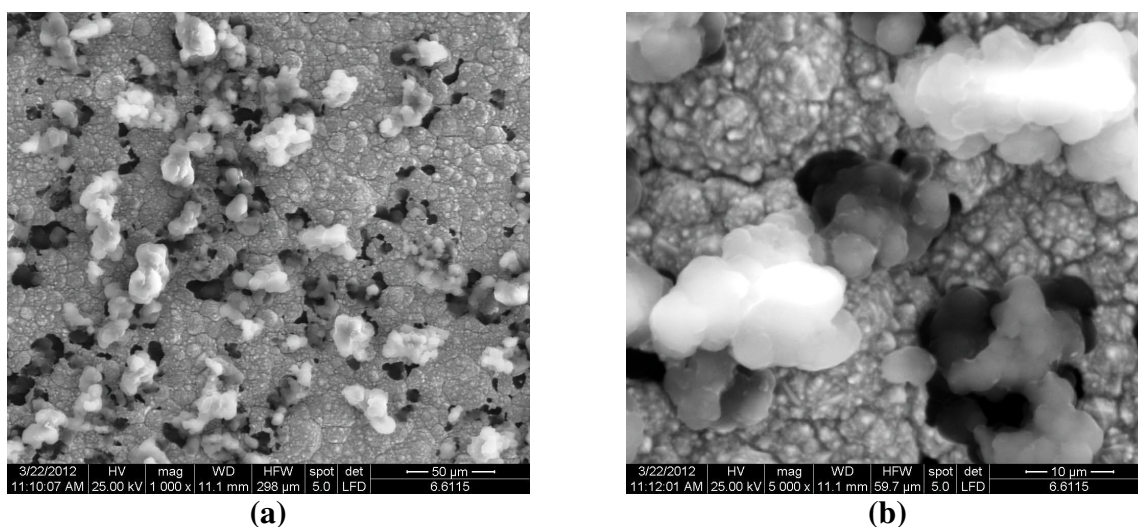
**Fig.5.12.** Micrografii SEM la mărimi diferite pentru straturile Co/UHMWPE ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ) obținute la  $97 \text{ mA/cm}^2$  și un timp de co-depunere de 30 min.: (a)  $50 \mu\text{m}$  și (b)  $10 \mu\text{m}$

Micrografiile SEM la diferite mărimi obținute pentru straturile compozite Co/UHMWPE ( $50 \text{ gL}^{-1}$ ), la densitatea de curent de  $24 \text{ mA/cm}^2$  și un timp de co-depunere de 60 min. sunt redate în figura 5.13.



**Fig.5.13.** Micrografii SEM la mărimi diferite pentru straturile Co/UHMWPE ( $50 \text{ gL}^{-1}$ ) obținute la  $24 \text{ mA/cm}^2$  și un timp de co-depunere de 60 min.: (a)  $50 \mu\text{m}$  și (b)  $10 \mu\text{m}$

Micrografiile SEM la diferite mărimi obținute pentru straturile compozite Co/UHMWPE ( $50 \text{ gL}^{-1}$ ), la densitatea de curent de  $97 \text{ mA/cm}^2$  și un timp de co-depunere de 30 min. sunt redată în figura 5.14.



**Fig.5.14.** Micrografii SEM la mărimi diferite pentru straturile Co/UHMWPE ( $50 \text{ gL}^{-1}$ ) obținute la  $97 \text{ mA/cm}^2$  și un timp de co-depunere de 30 min.: (a)  $50 \mu\text{m}$  și (b)  $10 \mu\text{m}$

În cazul straturilor obținute la densitatea de curent mai mică, de  $24 \text{ mA/cm}^2$ , încorporarea microparticulelor de UHMWPE este mai scăzută și neuniformă comparativ cu straturile obținute la densitate de curent de  $97 \text{ mA/cm}^2$ . Acest lucru este evidențiat în figurile 5.13 și 5.14.

Analizând micrografiile SEM din figurile 5.9 până la 5.14 se observă că odată cu creșterea concentrației de fază dispersă în soluția de electrolit, morfologia este mult mai fină, omogenă, cristalele de cobalt micșorându-se.

#### 5.4. Analiza compozițională a straturilor electrodepuse de Co/UHMWPE (0, 20, 30 și 50 gL<sup>-1</sup>) cu analizatorul de raze X prin dispersia energiei (EDX)

Determinarea includerii microparticulelor de UHMWPE în matricea de cobalt se poate realiza astfel:

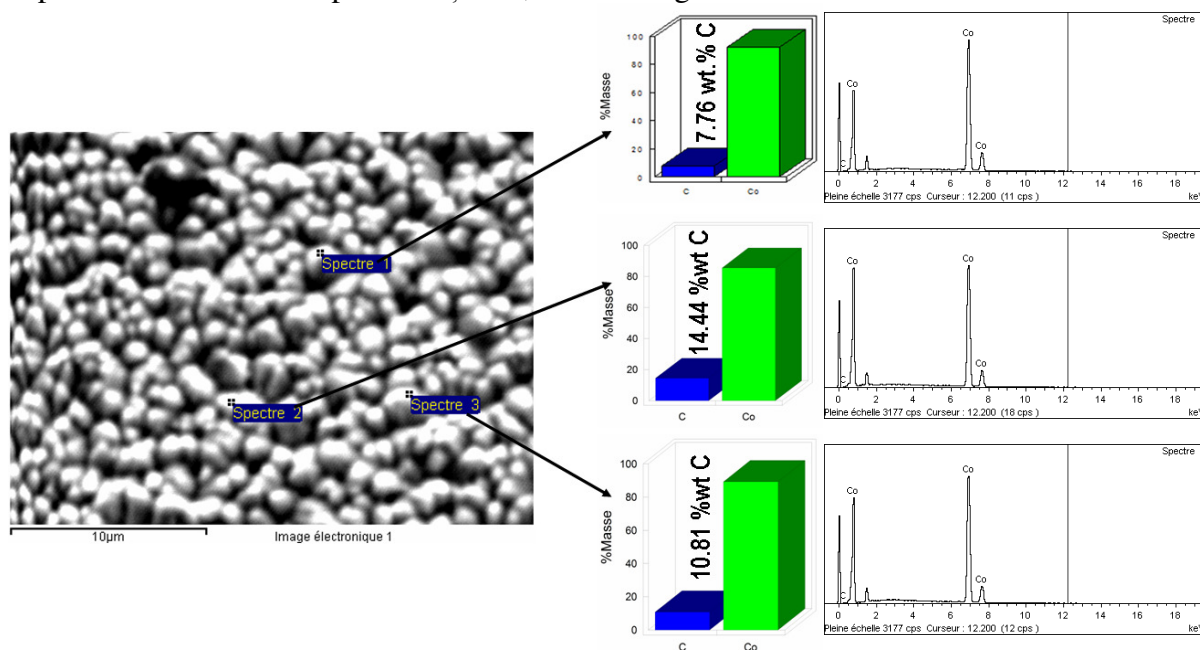
(a) prin analiza procentului de masă al carbonului (wt% C) de pe suprafață investigată cu ajutorul SEM – ului prin analize zonale (10 / 10 μm) și analize generale pe toată suprafața investigată.

(b) transformarea procentului de carbon în Unitate de Masa Moleculara (U.M.M. – monomer).

$$\left(-H_2C-CH_2-\right)_n$$

U.M.M. .... 87.5 wt % C

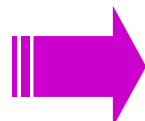
Prezența microparticulelor de UHMWPE în matricea metalică de cobalt este evidențiată de semnalul caracteristic pentru carbon în spectrul de analize de raze X (EDX). Prezența microparticulelor de UHMWPE a fost pusă în evidență prin teste EDX (analiza razelor X dispersate) și SEM (microscopie electronică cu baleiaj). Cu ajutorul EDX prin analize punctuale se determină prezența, atât calitativă cât și cantitativă a UHMWPE în stratul co-depușilor de microcompozite obținute, conform figurii 5.15.



**Fig. 5.15.** Analize punctuale SEM - EDX pentru stratul microcompozi de Co/UHMWPE (20 gL<sup>-1</sup>) obținut la 24 mA/cm<sup>2</sup> și un timp de co-depunere de 30 min.

Trasformarea în U.M.M. a UHMWPE este data de relația de mai jos:

**Media = 11 wt % C**



**12.5 wt % U.M.M.**

Includerea microparticulelor de UHMWPE crește ușor cu creșterea concentrației de microparticule UHMWPE în soluția de electrolit.

Conform exemplului de transformare a C de pe suprafața SEM-EDX în U.M.M. la concentrația de 20 g/L<sup>-1</sup> UHMWPE am obținut următoarele valori și pentru concentrațiile de

30 și 50 gL<sup>-1</sup> UHMWPE cu timpi de co-depunere de 45 min pentru 30 gL<sup>-1</sup> UHMWPE și respectiv 30 min pentru 50 gL<sup>-1</sup> UHMWPE.

**20 gL<sup>-1</sup> UHMWPE în electrolit**

**11.00 wt.% C în matricea de Co,**

**30 gL<sup>-1</sup> UHMWPE în electrolit**

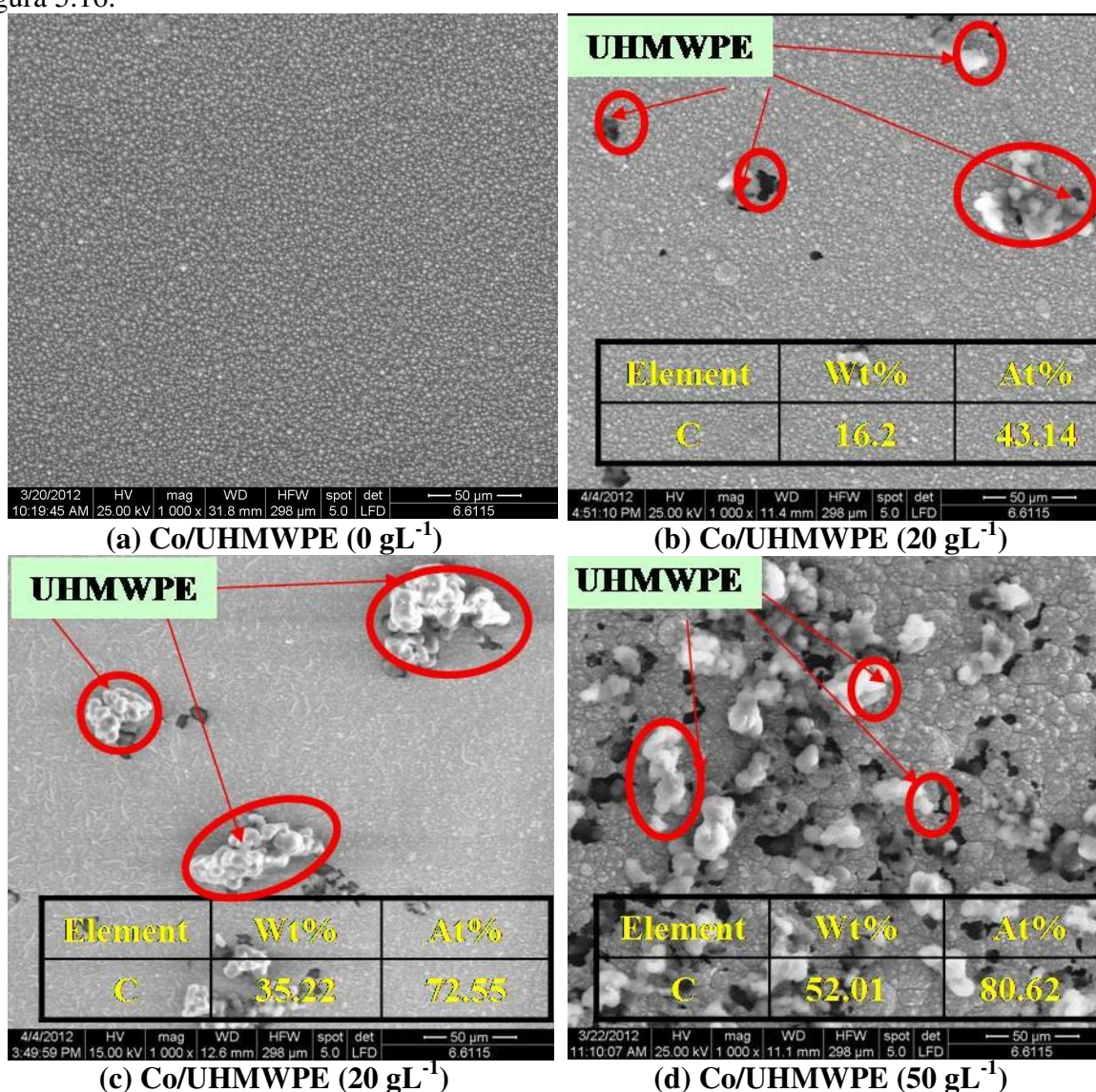
**17.30 wt.% C în matricea de Co,**

**50 gL<sup>-1</sup> UHMWPE în electrolit**

**18.50 wt.% C în matricea de Co.**

Analiza straturilor electrodepuse a pus în evidență diferențe morfologice ale suprafețelor compozite comparativ cu stratul de Co pur depus. Micrografiile SEM pe probele de cobalt pur obținute în aceleași condiții de electrodepunere ca și cele pentru straturile Co/UHMWPE (20, 30 și 50 gL<sup>-1</sup>) confirmă efectele microparticulelor de UHMWPE în diferența morfologiei straturilor compozite obținute.

Rezultatele obținute prin analize SEM-EDX la suprafață au pus în evidență creșterea conținutului de carbon odată cu creșterea concentrației microparticulelor de UHMWPE din straturile obținute în urma depunerii electrochimice, acest conținut de C fiind evidențiat în figura 5.16.



**Fig. 5.16** Micrografii SEM – analize generale EDX:

a) Co/UHMWPE (0 gL<sup>-1</sup>), (b)- Co/UHMWPE (20 gL<sup>-1</sup>), (c) - Co/UHMWPE (30 gL<sup>-1</sup>), (d) - Co/UHMWPE (50 gL<sup>-1</sup>), la densitatea curent 97 mA/cm<sup>2</sup>, timp co-depunere de 30 min.

## 5.5. Concluzii parțiale

- Evaluarea imaginilor microtopografice 3D confirmă schimbarea parametrilor de lucru, mai exact densitatea de curent și prezența microparticulelor de UHMWPE.
- În ceea ce privește rugozitatea straturilor compozite funcție de timpul de co-depunere, se observă că valorile rugozității cresc funcție de timpul de co-depunere pentru toate sistemele.
- Morfologia depunerilor se diferențiază funcție de densitatea de curent, de timpul de co-depunere și de concentrația de UHMWPE din soluția de electrolit.
- Prezența microparticulelor de UHMWPE modifică creșterea cristalelor de cobalt, conducând la formarea depozitelor fine, compacte și continue. Imaginile SEM- EDX pun în evidență prezența și includerea fazei disperse de microparticule de UHMWPE în matricea metalică de cobalt.
- Micrografiile SEM în secțiune transversală confirmă că straturile compozite prezintă o foarte bună aderență la substrat, evidențiind posibilitatea obținerii suprafețelor funcționale Co/UHMWPE.
- Straturile compozite sunt compacte, continue, având microparticulele de UHMWPE uniform distribuite atât pe suprafață cât și în strat.
- Din studiile analizate în acest capitol concluzionăm influența tuturor factorilor în procesul de co-dunere a microparticulelor de UHMWPE cu matricea de cobalt, un rol important avându-l densitate de curent, timpul de co-depunere dar și concentrația de microparticule de UHMWPE în soluția de electrolit.





## CAPITOLUL VI

### STUDIUL REZISTENȚEI LA COROZIUNE ÎN SBF

Pentru investigarea procesului de coroziune au fost analizate suprafețele obținute electrochimic la densitatea de curent de  $24 \text{ mA/cm}^2$  și un timp de 30 min pentru toate sistemele și anume: *Co/UHMWPE* ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), *Co/UHMWPE* ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ), *UHMWPE* ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ) și *UHMWPE* ( $50 \text{ gL}^{-1}$ ).

Testele de coroziune s-au realizat în cadrul Centrului de Cercetare (Competențe): Interfețe – Tribocoroziune – Sisteme Electrochimice, al Universității „Dunărea de Jos”, Galați.

Potențostat / galvanostat utilizat a fost VoltaLab PGZ 100.

Electrolizii de testare a probelor au fost de tipul celor care simulează fluidele din organism (SBF) și anume: Hank cu un pH de 7.4 și Hank cu un pH de 3 obținut din soluția inițială Hank prin ajustare cu HCl 0,5 M.

În acest capitol s-a analizat evoluția în timp a potențialului liber (OCP) pentru sistemele *Co/UHMWPE* ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), *Co/UHMWPE* ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ), curbe de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS) pentru sistemele *Co/UHMWPE* ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), *Co/UHMWPE* ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ), *UHMWPE* ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ) și *UHMWPE* ( $50 \text{ gL}^{-1}$ ) și curbe de polarizare în regim potențiodinamic (PD) pentru sistemele *Co/UHMWPE* ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ) și *Co/UHMWPE* ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ).

#### 6.1. Evoluția potențialului liber (OCP)

Potențialul de electrod în circuit deschis este o metodă electrochimică utilizată ca un criteriu de comportare la coroziune. Această metodă oferă informații despre starea materialului, de exemplu, ne oferă informații despre starea activă sau pasivă a acestuia. Informațiile măsurătorilor OCP sunt limitate și depind de cinetica reacțiilor de suprafață și totodată indică tendința de oxidare electrochimică a unui material într-un mediu coroziv. Metoda de măsurare a OCP-ului redă informații despre potențial, care se va deplasa în funcție de starea de suprafață a materialului testat, fie că este vorba de reacții anodice (de exemplu, dizolvarea metalului) sau reacții catodice (de exemplu, reducerea de hidrogen sau oxigen dizolvat) [144-145]. După o perioadă de imersare acesta se stabilizează în jurul unei valori staționare. Acest potențial poate varia cu timpul, deoarece apar modificări la suprafața electrodului (oxidare, formarea stratului pasiv sau de o imunitate).

Pasivarea este un proces electrochimic și/sau chimic care constă în scăderea vitezei de coroziune la valori foarte mici datorită modificării calitative a interfeței metal/agent coroziv. Această modificare se poate datora formării unei pelicule de oxid sau de sare greu solubilă sau a unui strat de oxigen chemosorbit, aderent, lipsit de discontinuități care acționează ca o barieră cinetică și care împiedică oxidarea și solvatarea ionilor formați.

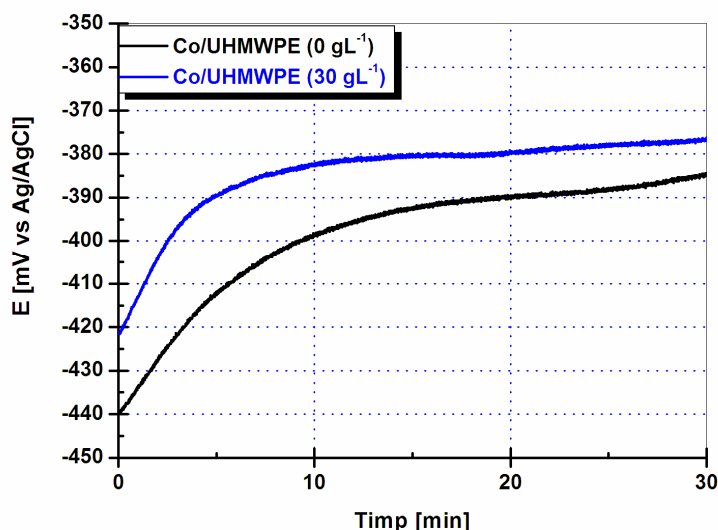
##### 6.1.1. Evoluția potențialului liber (OCP) la imersie în soluția Hank cu un pH de 7.4

Testele de coroziune au fost inițiate cu monitorizarea potențialului liber (open circuit potențial – OCP) după imersarea probelor în soluția de testare SBF de tip Hank cu un pH de



7.4. Sistemele analizate pentru acest test au fost *Co/UHMWPE* ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ) și *Co/UHMWPE* ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ). Evoluția potențialului liber a fost monitorizată timp de 30 min pentru fiecare suprafață supusă analizei.

Din figura 6.1 se observă că potențialul liber tinde spre valori mai pozitive pentru straturile compozite cu  $30 \text{ gL}^{-1}$  UHMWPE comparativ cu straturile de Co pur, sugerând faptul că pe suprafața sa se formează un film protector care îi îmbunătățește rezistența la coroziune. Valorile potențialului liber pentru sistemul *Co/UHMWPE* ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ) au plecat de la valoarea de  $-439 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$  și au ajuns până la valoarea de  $-385 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ . De asemenea, din aceeași Fig. 6.1 se observă faptul că pentru sistemul *Co/UHMWPE* ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ) valorile potențialului liber au plecat de la  $-421 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$  și au ajuns la  $-374 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ . Este vizibil că potențialul liber pentru sistemele cu microparticule de polimer crește spre valori mai pozitive, ceea ce înseamnă că se confirmă o rezistență mai bună la coroziune a straturilor cu microparticule de UHMWPE față de cobaltul pur.



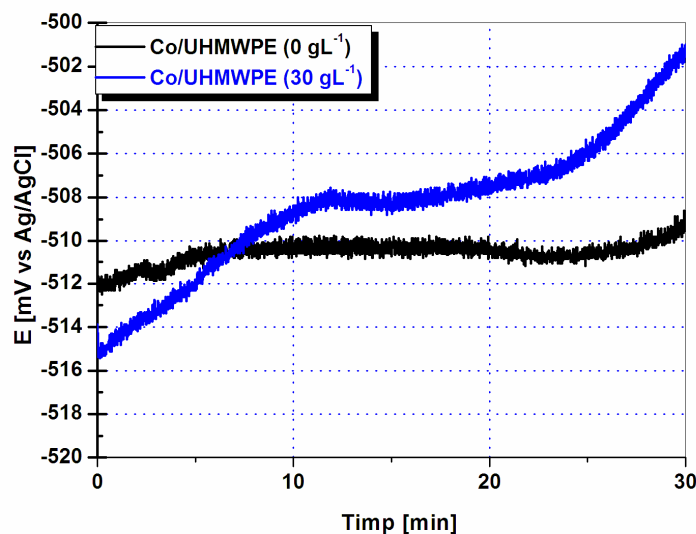
**Fig. 6.1.** Variația potențialului liber în timp al straturilor electrodepușe funcție de concentrația de UHMWPE în soluția de electrolit,  $24 \text{ mA/cm}^2$  și imersate în SBF Hank cu un pH de 7.4, (negru) - *Co/UHMWPE* ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ) și (albastru) - *Co/UHMWPE*( $30 \text{ gL}^{-1}$ ).

### 6.1.2. Evoluția potențialului liber (OCP) la imersie în soluția Hank cu un pH de 3

În figura 6.2 se observă o creștere a potențialului liber (OCP) la o valoare mai mare pentru sistemul cu  $30 \text{ gL}^{-1}$  UHMWPE comparativ cu sistemul de cobaltul pur, ceea ce indică o rezistență mai bună la coroziune a acestor straturi. Valoarea potențialului liber pentru sistemul *Co/UHMWPE* ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ) a plecat de la  $-512 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$  și a ajuns până la valoarea de  $-509 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ . Pentru sistemul *Co/UHMWPE* ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ) valoarea potențialului liber a plecat de la  $-515 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$  și a ajuns la valoarea de  $-501 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ .

Comparând figurile 6.1 și 6.2 se observă că ambele sistemele testate tind spre valori de potențial mai mari în soluția de tip Hank cu pH de 7.4 comparativ cu soluția de tip Hank cu pH de 3, ceea ce înseamnă o rezistență la coroziune mai bună. Această tendință poate fi explicată prin prisma faptului că soluția cu pH de 3 are un conținut mai mare de ioni de clor

comparativ cu soluția cu pH de 7.4.



**Fig. 6.2.** Variația potențialului liber în timp al straturilor electrodepuse funcție de concentrația de UHMWPE în soluția de electrolit,  $24 \text{ mA/cm}^2$  și imersate în SBF Hank cu un pH de 3, (negru) - Co/UHMWPE ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ) și (albastru) - Co/UHMWPE( $30 \text{ gL}^{-1}$ ).

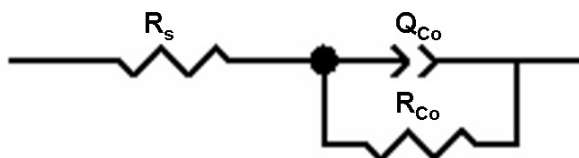
## 6.2. Evoluția rezistenței de polarizare a straturilor electrodepuse

Metoda spectroscopiei de impedanță electrochimică (EIS) este o metodă de studiu în curent alternativ a proceselor de electrod. Metoda de impedanță electrochimică, comparativ cu alte metode electrochimice de testare la coroziune, precum metoda de polarizare în regim potențiodinamic care determină o modificare a suprafeței electrodului prin impunerea unor valori de potențial, păstrează starea de echilibru la interfața solid-soluție, aplicând un semnal sinusoidal cu valoare mică (5-10 mV, pentru a obține un răspuns linear) și a se observa modul în care electrodul revine la starea staționară și deasemenea prin balierea frecvențelor într-un domeniu larg ( $10^5$  și  $10^{-2}$  Hz). De aceea, această metodă este de preferat pentru a studia cinetica electrochimică a interfețelor supuse coroziunii și în plus oferă cele mai multe informații asupra proceselor ce decurg iar datele rezultate sunt mai realiste.

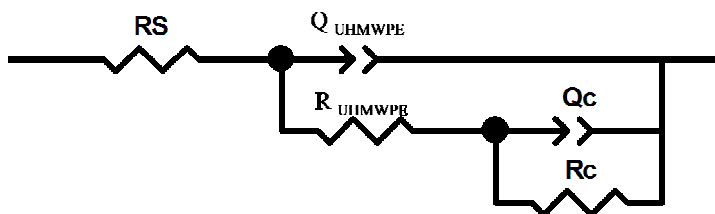
Datele din curbele de spectroscopie de impedanță electrochimică efectuate la potențialul de coroziune (potențial în circuit deschis), aplicând un semnal sinusoidal de 10 mV, cu balierea frecvențelor între  $10^5$  și  $10^{-2}$  Hz, în cele trei tipuri de electroliti au fost procesate sub forma diagramelor în reprezentări Nyquist (componenta imaginară a impedanței în funcție de componenta reală). 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 modelele de circuit echivalent reprezentate în figura 6.3 pentru sistemul Co/UHMWPE  $0 \text{ gL}^{-1}$  și în figura 6.4 pentru sistemele compozite Co/UHMWPE 20, 30 și  $50 \text{ gL}^{-1}$  [146 - 148].

În Fig. 6.3.  $R_s$  reprezintă rezistența soluție, care este în serie cu un subcircuit format dintr-un element de fază constant ( $Q_{Co}$  - caracterizarea capacitivă a stratului dublu-electric de la interfața probă - electrolit), care este în paralel cu rezistența de polarizare ( $R_{Co}$ ) asociate stratului de Co pur. În Fig. 6.4  $R_{UHMWPE}$  și  $Q_{UHMWPE}$  reprezintă rezistența și elementul de fază constantă asociate straturilor de compozit Co/UHMWPE în concentrații de 20, 30 și  $50 \text{ gL}^{-1}$ .





**Fig.6.3.** Circuit echivalent folosit la simularea datelor de impedanță electrochimică pentru a deduce rezistența la polarizare la sistemul Co/UHMWPE  $0\text{gL}^{-1}$ .



**Fig.6.4.** Circuit echivalent folosit la simularea datelor de impedanță electrochimică pentru a deduce rezistența la polarizare a sistemelor Co/UHMWPE 20, 30 și  $50\text{gL}^{-1}$

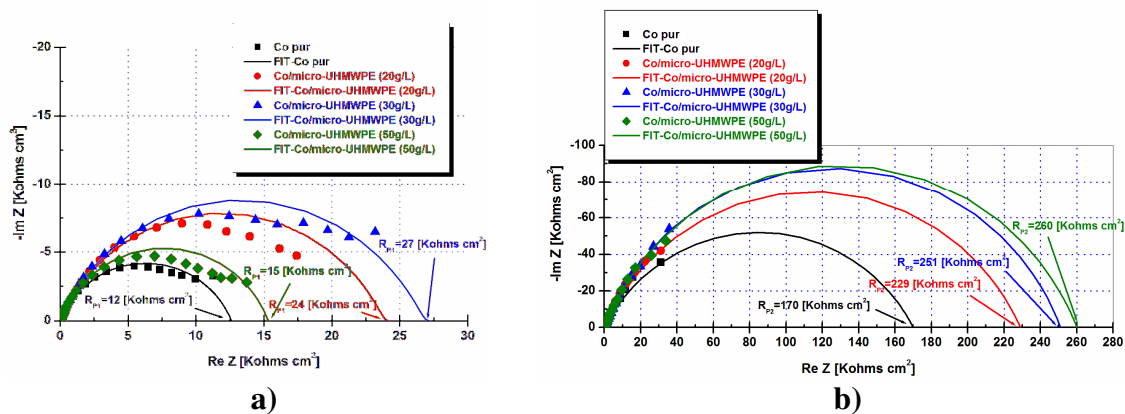
### 6.2.1. Evoluția rezistenței de polarizare a straturilor electrodepuse în soluția Hank cu un pH de 7.4

Rezistența de polarizare se folosește în metodele de laborator la: măsurători de impedanță electrochimică ( $R_p = Z_{\omega \rightarrow 0} - Z_{\omega \rightarrow \alpha}$ ) și măsurători de voltametrie ciclică de amplitudine mică, în jurul potențialului de coroziune. Impedanța reprezintă o descriere completă a funcției de transfer pentru răspunsul unui sistem la o perturbare, în raport cu metodele de curent continuu [148].

Pentru determinarea rezistenței de polarizare a straturilor electrodepuse la imersie în soluția Hank cu un pH de 7.4 în funcție de concentrația de microparticulelor de UHMWPE în strat, și a timpului de imersie au fost trasate diagramele de spectroscopie de impedanță electrochimică pentru sistemele de cobalt pur și microcompozite Co/UHMWPE cu concentrații de 20, 30 și  $50\text{gL}^{-1}$  de UHMWPE.

În figura 6.5 sunt redată reprezentările Nyquist a diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică în soluția Hank cu un pH de 7.4 la 60 min de la imersie, pentru sistemele studiate cu grosimea straturilor de  $\sim 60\ \mu\text{m}$ , densitatea de curent de  $24\ \text{mA/cm}^2$  și timpul de co-depunere de 120 min.

Punctele reprezintă datele experimentale, în timp ce liniile continue reprezintă fitarea (Fit) acestora cu ajutorul circuitelor echivalente prezentate figurile 6.3 și 6.4. Menționăm faptul că simularea datelor experimentale cu circuite echivalente ale interfeței studiate conduce la aprecierea mai corectă a valorilor rezistențelor de polarizare.

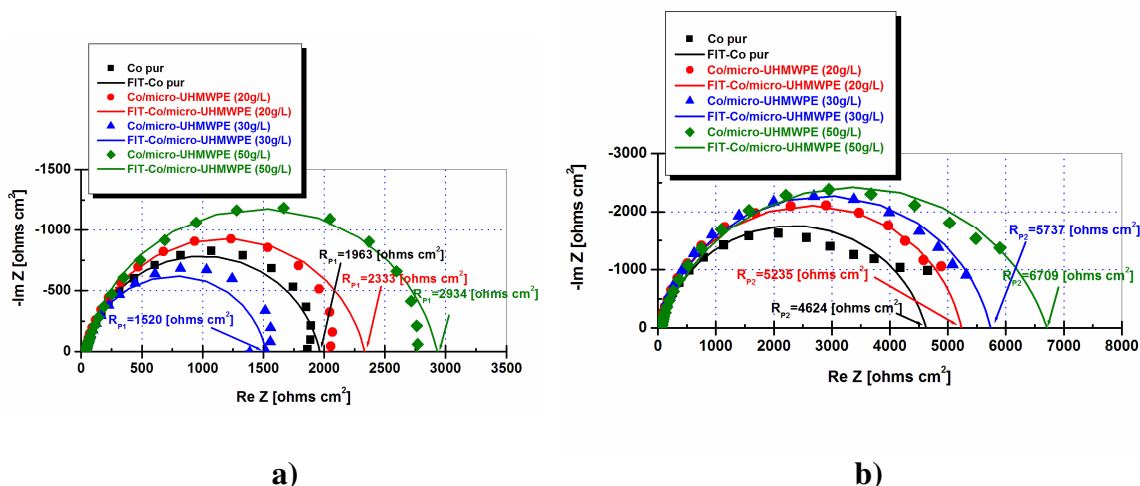


**Fig. 6.5.** Reprezentarea Nyquist a diagramelor EIS pentru toate straturile analizate în soluția Hank cu  $\text{pH} = 7.4$  la: (a) - 60 min de imersie și (b) după 168 h dela imersie (■- negru) - Co/UHMWPE ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), (●- roșu) - Co/UHMWPE ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ), (▲ - albastru) - UHMWPE ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ), (◆- verde) - UHMWPE ( $50 \text{ gL}^{-1}$ )

Conform figurei 6.5 putem concluziona că rezistența de polarizare, care este direct proporțională cu rezistența la coroziune, crește în timp foarte mult în special pentru straturile compozite Co/UHMWPE ( $20, 30$  și  $50 \text{ gL}^{-1}$ ) comparativ cu stratul de Co pur, la imersarea în soluția Hank cu  $\text{pH}$  de 7.4.

### 6.2.2. Evoluția rezistenței de polarizare a straturilor electrodepuse în soluția Hank cu un $\text{pH}$ de 3

În figurile 6.6 sunt redată reprezentările Nyquist a diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică în soluția Hank cu un  $\text{pH}$  de 3 la 60 min de la imersie, pentru sistemele studiate cu grosimea straturilor de  $\sim 60 \mu\text{m}$ , densitatea de curent de  $24 \text{ mA/cm}^2$  și timpul de co-depunere de 120 min.



**Fig. 6.6.** Reprezentarea Nyquist a diagramelor EIS pentru toate straturile analizate în soluția Hank cu  $\text{pH} = 3$  la: (a) - 60 min de imersie și (b) după 168 h dela imersie (■- negru) - Co/UHMWPE ( $0 \text{ gL}^{-1}$ ), (●- roșu) - Co/UHMWPE ( $20 \text{ gL}^{-1}$ ), (▲ - albastru) - UHMWPE ( $30 \text{ gL}^{-1}$ ), (◆- verde) - UHMWPE ( $50 \text{ gL}^{-1}$ )



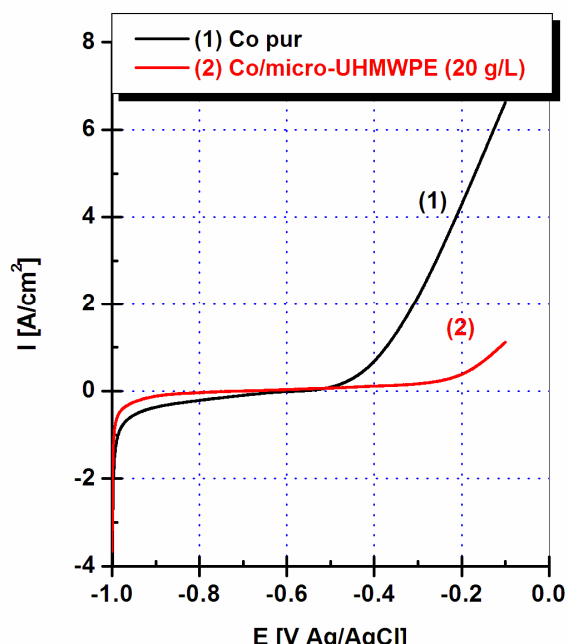
Conform figurai 6.6 putem concluziona cã rezistența de polarizare, care este direct proporționalã cu rezistența la coroziune, crește în timp foarte mult în special pentru straturile compozite Co/UHMWPE (20, 30 și 50 gL<sup>-1</sup>) comparativ cu stratul de Co pur, la imersarea în soluția Hank cu pH de 3.

### 6.3. Curbele de polarizare în regim potențiodinamic

Pentru evaluarea cineticii proceselor de coroziune, pentru straturile obținute electrochimic au fost înregistrate, deasemenea, curbe de polarizare în regim potențiodinamic (PD). Diagramele  $i = f(E)$  (curbe intensitate-potențial) trasate într-un domeniu larg de potențial, de la potențial catodic la potențial anodic, cu o vitezã de baleiaj constantã ne permit sã facem câteva previziuni asupra materialului și a mediului de testare [150]. În cadrul trasãrii acestor diagrame, se pot distinge 4 domenii:

- ▶ Domeniul catodic: în care filmul pasiv se distruge prin degajarea hidrogenului.
- ▶ Domeniul de activitate și domeniul de prepasivitate: filmul pasiv se formeazã în aceste domenii, în competiție cu dizolvarea metalului. Este un domeniu de instabilitate.
- ▶ Domeniul de pasivitate: în care filmul pasiv se formeazã. Lãrgimea acestui domeniu depinde de materialul studiat și de mediul coroziv.
- ▶ Domeniul de transpasivare: în care se produce o dizolvare prin filmul pasiv și o deteriorare a acestuia.

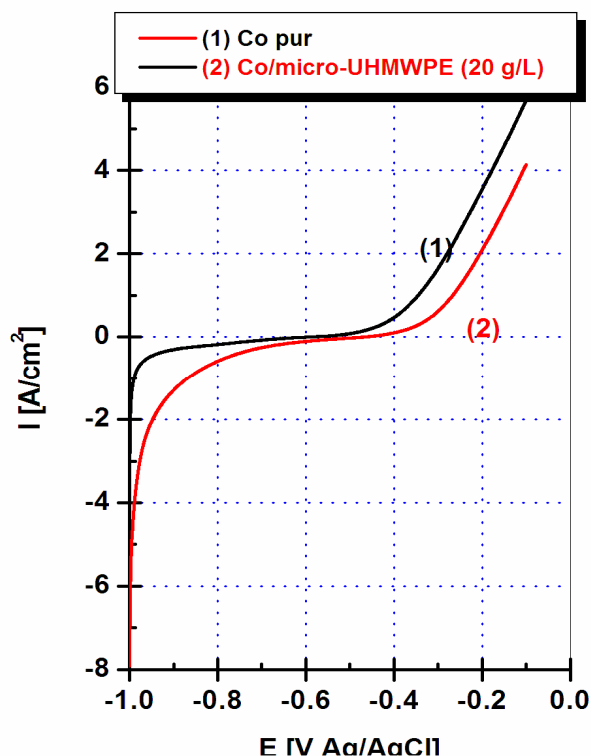
Din punct de vedere practic, lãrimea relativã a fiecãrui domeniu și valorile asociate, depind direct de interfața material / mediu. În figura 6.7 sunt trasate comparativ curbele de polarizare în regim potențiodinamic pentru sistemul Co pur și sistemul Co / UHMWPE (20 gL<sup>-1</sup>), înregistrate în soluția Hank cu pH de 7.4. Din figura 6.7 se observã cã stratul compozit relevã un domeniu de pasivitate mai extins decãt sistemul de Co pur, ceea ce indicã o imunitate la coroziune mai mare din punct de vedere electrochimic.



**Fig. 6.7.** Influența UHMWPE asupra curbelor de polarizare potențiodinamice asupra straturilor electrodepute obținute la 24 mA/cm<sup>2</sup> și 120 min, în soluția Hank cu pH 7.4 (— negru) (1) - Co/UHMWPE (0 gL<sup>-1</sup>), (— roșu) (2) - Co/UHMWPE (20 gL<sup>-1</sup>).



În figura 6.8 sunt trasate comparativ curbele de polarizare în regim potențiodinamic pentru sistemul Co pur și sistemul Co / UHMWPE (20 gL<sup>-1</sup>), înregistrate în soluția Hank cu pH de 3. Din figura 6.8 se observă că stratul compozit relevă un domeniu de pasivitate mai extins decât sistemul de Co pur, ceea ce indică o imunitate la coroziune mai mare din punct de vedere electrochimic.



**Fig. 6.8.** Influența UHMWPE asupra curbelor de polarizare potențiodinamice a straturilor electrodepuse obținute la 24 mA/cm<sup>2</sup> și 120 min, în SBFcu pH 3 Hank (— negru) (1)\_Co/UHMWPE (0 gL<sup>-1</sup>), (— roșu) (2)\_Co/UHMWPE (20 gL<sup>-1</sup>).

Datorită conținutului mai mare de ioni de clor în soluția Hank cu pH de 3, domeniile de pasivitate corespunzătoare ambelor sisteme studiate sunt mai mici comparativ cu soluția Hank cu pH de 7.4

## 6.4. Concluzii parțiale

- Evaluarea rezistenței la coroziune este un aspect foarte important în evaluarea proprietăților stratului de compozit.
- Rezistența la coroziune crește odată cu creșterea concentrației de UHMWPE dispersate în electrolit, așa cum a fost demonstrat prin diagramele de spectroscopie de impedanță și calculul rezistenței de polarizare.
- Rezultatele testelor de coroziune au indicat o creștere a rezistenței de polarizare din diagramele EIS pentru toate sistemele studiate odată cu timpul de la imersiune, confirmând o rezistență îmbunătățită la coroziune și în special prin adăugarea microparticulelor de UHMWPE în matricea de cobalt.



## CAPITOLUL VII

### CONCLUZII GENERALE ȘI PERSPECTIVE

#### 7.1. Concluzii generale

➡ Această lucrare de cercetare a avut ca obiective principale obținerea straturilor compozite cu fază dispersă de UHMWPE în matrice metalică de cobalt, obținute prin procesul de co-depunere, analizarea structurii și comportarea la coroziune în soluție ce simulează fluidele din corpul uman, comparativ cu straturile de cobalt pur.

➡ Prin intermediul acestei lucrări de cercetare putem concluziona următoarele:

- procesul de electro-co-depunere este un proces foarte avantajos din punct de vedere economic dar și practic de obținere a straturilor compozite;
- proprietățile analizate ale straturilor compozite (rugozitatea, microduritatea, rezistența la coroziune etc.) sunt net superioare față de materialele metalice obținute prin procese convenționale

➡ Cobaltul deține proprietăți deosebite dintre care putem aminti: caracteristici mecanice foarte bune atât la temperaturi ridicate cât și temperaturi scăzute, refractaritate și rezistență la coroziune, proprietăți magnetice (permeabilitate magnetică variabilă sau constantă pentru magneți permanenți), rezistență la uzură.

➡ Studiile din literatura de specialitate referitoare la UHMWPE a demonstrat rezultate încurajatoare datorită proprietăților sale caracteristice:

- coeficient de frecare mic
- rezistență la uzură mare
- bună rezistență chimică
- rezistență la rupere sub tensiune în diferite medii
- păstrarea dimensiunilor pe un domeniu de temperatură larg
- rezistență la impact
- capacitate de absorbție a șocurilor mecanice

Polietilena de masă moleculară ultra ridicată (UHMWPE) este acum materialul cel mai important folosit în înlocuirea artificială a șoldurilor și a genunchilor.

➡ Cei mai importanți factori care influențează calitatea straturilor compozite sunt: compoziția electrolitului și pH-ul acestuia, condițiile de electroliză (densitatea de curent, timpul de co-depunere, viteza de agitare) și concentrația fazei disperse.

➡ Co - depunerea straturi compozite s-au realizat pe suportul de oțel-inox (304L).

➡ Valorile densităților de curent au fost de 24 mA/cm<sup>2</sup>, 48 mA/cm<sup>2</sup>, și 97 mA/cm<sup>2</sup>,

➡ Concentrațiile de microparticule de UHMWPE în soluția de electrolit au fost de 0 gL<sup>-1</sup>, 20 gL<sup>-1</sup>, 30 gL<sup>-1</sup> respectiv 50 gL<sup>-1</sup>, la temperatură de 25±2 °C.





- ➡ Timpii de co-depunere au variat de la 15 min la 120 min
- ➡ Grosimile de strat compozit Co/UHMWPE cresc odată cu creșterea densității de curent. Grosimea stratului de strat compozit este dependentă de timp și de densitatea de curent.
- ➡ S-au putut obține straturi compozite de Co / UHMWPE cu grosimi de la 30  $\mu\text{m}$  la 60  $\mu\text{m}$ .
- ➡ Microduritatea straturilor compozite crește față de cea a straturilor de cobalt pur, astfel putem afirma că prezența UHMWPE schimbă semnificativ proprietățile acestora.
- ➡ Rugozitatea straturilor compozite crește comparativ cu cea a stratului de cobalt pur, o dată cu creșterea concentrației de microparticule de UHMWPE în soluția de electrolit.
- ➡ Micrografiile SEM analizate pe straturile de Co pur și pe straturile compozite de Co/UHMWPE obținute în aceleași condiții de electrodepunere prezintă morfologii diferite.
- ➡ Morfologia depunerilor se diferențiază funcție de densitatea de curent, de timpul de co-depunere și de concentrația de microparticule de UHMWPE în soluția de electrolit. La densitatea de curent de 24  $\text{mA}/\text{cm}^2$  și un timp de co-depunere de 60 min morfologia straturilor de cobalt pur obținute prezintă cristale fine alungite, care cresc unele peste altele. Aplicând o densitate de curent de 97  $\text{mA}/\text{cm}^2$  și un timp de 30 min., morfologia cobaltului se schimbă radical, asemănându-se unor cristale hexagonale fine, sub formă de piramidă, care cresc unele peste altele. Conținutul de fază dispersă de UHMWPE inclusă în matricea metalică de cobalt crește cu creșterea concentrației de fază dispersă în soluția de electrolit de la 20  $\text{gL}^{-1}$  la 50  $\text{gL}^{-1}$
- ➡ Particulele UHMWPE se includ foarte bine în matricea metalică de cobalt, lucru confirmat din analiza chimică și spectrele de raze X (EDX).
- ➡ Micrografiile SEM-EDX în secțiune transversală confirmă că straturile compozite dar și cele de cobalt pur prezintă o foarte bună aderență la substrat, concluzionând astfel că co-depunerea este un proces foarte bun de obținere a suprafețelor funcționale cu utilizări multiple în industrie și biomedicină.
- ➡ Analiza SEM-EDX arată că morfologia suprafeței de straturi compozite sunt modificate în raport cu straturile de pur cobalt.
- ➡ Prin analiza EDX pe suprafață și în secțiune transversală a acoperirilor compozite includerea de microparticule de UHMWPE a fost dovedită.
- ➡ Analizând densitățile de curent, cel mai mare grad de încorporare, de 58 % (procente de masă), s-a obținut la densitatea de curent de 97  $\text{mA}/\text{cm}^2$  pentru straturile compozite obținute la concentrația de 50  $\text{gL}^{-1}$  fază dispersă în electrolit.
- ➡ Studiile de coroziune s-au efectuat comparativ pentru straturile electrodepusse în soluție Hank (SBF), cu pH de 7,4 și ajustat apoi la pH de 3 cu HCl 0,5 M, utilizând pentru evaluarea rezistenței la coroziune metodele electrochimice *in-situ* (curbe de polarizare potențiodinamică și spectroscopie de impedanță electrochimică).



➡ Rezistența de polarizare pentru straturile compozite crește în funcție de timpul de imersie în soluția Hank și de pH-ul acestei soluții.

➡ Putem concluziona că rezistenței la coroziune a straturile compozite Co/UHMWPE sunt mult mai rezistente la atacul coroziv al soluției ce simulează fluidele din corpul uman comparativ cu straturile de cobalt pur obținute în aceleași condiții de co-depunere.

## 7.2. Perspective

Perspectivile și viitoarele direcții de cercetare privind obținerea compozitelor de Co/UHMWPE în scopul de a fi utilizat ca implanturi medicale sunt următoarele:

- ◆ Studiile de tribocoroziune în medii corozive (acide și bazice).
- ◆ Studiul proprietăților de polarizare și pasivare în diferite medii corozive (acide și bazice).
- ◆ Studiarea proprietăților mecanice ale straturilor compozite de UHMWPE comparativ cu cobaltul pur electrodepus.
- ◆ Studii de evaluare a coroziunii în medii naturale sau alte medii corozive (acide și bazice).
- ◆ Obținerea de straturi nanocompozite de Co/UHMWPE, analizarea acestora similar cu straturile compozite obținute în lucrarea prezentată și compararea acestora.



## CAPITOLUL VIII

### CONTRIBUȚII PERSONALE ȘI REALIZĂRI ȘTIINȚIFICE ÎN DOMENIUL TEMEI DE CERCETARE

**8.1. Contribuțiile proprii** aduse prin prezenta lucrare pot fi enumerate astfel:

- Obținerea de straturi compozite în matrice de cobalt cu microparticule de UHMWPE la diferite concentrații.
- Studii de cinetică electrochimică privind procesele de cristalizare, în special asupra compozitelor.
- Caracterizarea și compararea proprietăților fizico-chimice ale straturilor de cobalt pur cu straturile compozite Co/UHMWPE.
- Studiarea influenței microparticulelor de UHMWPE asupra straturilor co-depuse la coroziune în soluții de tip SBF.
- Teza poate fi considerată o etapă semnificativă în cadrul cercetărilor referitoare la caracterizarea straturilor compozite în matrice de cobalt pentru aplicații în biomedicină ca biomateriale pentru fabricarea de implanturi sau proteze.

#### Valorificarea rezultatelor din teza de doctorat prin lucrări publicate sau comunicate

### 8.2. Publicații în reviste ISI

1. Lidia Benea, Eliza Mardare-Danaila, **Marilena Mardare**, Jean-Pierre Celis, *Preparation of titanium oxide and hydroxyapatite on Ti-6Al-4V alloy surface and electrochemical behaviour in bio-simulated fluid solution*, Corrosion Science 80 (2014) 331–338, <http://dx.doi.org/10.1016/j.corsci.2013.11.059>,  
Impact Factor (2012) = 3.615,  
[http://ac.els-cdn.com/S0010938X13005416/1-s2.0-S0010938X13005416main.pdf?\\_tid=2173b852-7d30-11e3-aaeb-0000aab0f27&acdnat=1389713322\\_4bae0445fa583504ba8372](http://ac.els-cdn.com/S0010938X13005416/1-s2.0-S0010938X13005416main.pdf?_tid=2173b852-7d30-11e3-aaeb-0000aab0f27&acdnat=1389713322_4bae0445fa583504ba8372)



2. L. Benea, **M. Mardare-Pralea**, “*Electrodeposition of UHMWPE particles with cobalt for biomedical applications*”, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures. Volume 6, Number 3, July-September 2011. p. 1025-1034. ISSN 1842 – 3582, Impact Factor (2011) = 1,2  
[http://www.chalcogen.ro/1025\\_Benea.pdf](http://www.chalcogen.ro/1025_Benea.pdf)

**Factor de impact cumulat = 4,815**

## Publicații în reviste BDI

1. **Marilena Pralea – Mardare**, Lidia Benea, Eliza Dănăilă, *Effect of Electroplating Parameters on UHMWPE Co-deposition into Cobalt Matrix*, Published in: E-Health and Bioengineering Conference (EHB), 2013 ISBN 978-1-4799-2372-4, 978-1-4799-2373-1/13/\$31.00 ©2013 IEEE.  
<http://ieeexplore.ieee.org/xpl/articleDetails.jsp?arnumber=6707233>

2. Lidia Benea, **Marilena Mardare-Pralea**, Paula Cojocaru, “*Electrochemical deposition and SEM surface morphology of Co and UHMWPE/Co composite layers*”. The annals of “Dunarea de Jos” University of Galati, fascicle IX. Metallurgy And Materials Science, Year XXVII (XXXII), 2009, No. 1, p. 108-114, ISSN 1453-083X,  
<http://www.fimm.ugal.ro/new/index.php/annals/archive>

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

1. L. BENEĂ, B. TRIBOLLET, **M. MARDARE**

**Poster:** “*Effect of nano sized SiC particles on the electrochemical corrosion behaviour of nickel coatings*”, COST D33 - 2nd Workshop: “Nanoscale Electrochemical and Bio-Processes (Corrosion) at Solid-Aqueous Interfaces of Industrial Materials” OBERNAI (Bas-Rhin)– FRANCE, 14th–15th May 2008.

2. Lidia BENEĂ, Bernard TRIBOLLET, **M. MARDARE**

**Prezentare orală:** “*Electrochemical corrosion behaviour of nano SiC-Nickel composite coatings*”, International Conference of Physical Chemistry Romphyschem-13, Bucharest – ROMANIA, 3th – 5th September 2008.

3. **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, France, 4th–8th May 2009.

4. Lidia BENEĂ, Remus MIHAILA, **Marilena MARDARE**

**Poster:** “*ZrO<sub>2</sub>/Co Composite Coatings*”, COST 533 Training School Biotribology-Basics and trends in medicine and engineering and its societal impacts, Ecole Centrale Paris, France, 4th–8th May 2009.



5. **Marilena MARDARE**, Lidia BENEĂ, Paula COJOCARU

**Poster:** *“Influence of UHMWPE/Co composite coatings on biofilm formation, biocompatibility and degradation”*, COST D33 Nanoscale Electrochemical and Bioprocesses (Corrosion) at Solid-aqueous Interfaces of Industrial Materials, Final Workshop, Cluj – Napoca, Romania, 13th – 15th May 2009.

6. Lidia BENEĂ, **Marilena MARDARE**, Paula COJOCARU, Remus MIHAILA **Poster:** *“ZrO<sub>2</sub>/Co New functional bio composite coatings”*, COST D33 Nanoscale Electrochemical and Bioprocesses (Corrosion) at Solid-aqueous Interfaces of Industrial Materials, Final Workshop, Cluj – Napoca, Romania 13th – 15th May 2009.

7. Lidia BENEĂ, Pierre PONTIAUX, **Marilena MARDARE**, Jean Pierre CELIS **Prezentare orală:** *“Alternative materials – Cobalt / UHMWPE composite coatings”*, 533 Action on Materials for Improved Wear Resistance of Total Artificial Joints final meeting , 2nd International Workshop on Biotribology - Bridging Engineering and Medicine held in Guimaraes, Portugal, 25th-27th May 2009.

8. Lidia BENEĂ, **Marilena MARDARE**, Bernard TRIBOLLET

**Poster:** *“Dispersed nano-sized SiC in nickel to improve the corrosion properties of composite coatings”*, EUROCORR 2009 - The European Corrosion Congress, Symposium - Corrosion mechanisms & Methods (WP6&8), Nice, France, 6th – 10th September 2009.

9. L. BENEĂ, **M. MARDARE**, P.COJOCARU

**Prezentare orală:** *“Electrochemical deposition and SEM surface morphology of Co and UHMWPE/Co composite layers”*, International Scientific Conference, Advanced Materials and Technologies UgalMat 2009, Galati, Romania, 23th-24th October 2009.

10. **Marilena MARDARE**, Lidia BENEĂ, Eliza MARDARE, Paula COJOCARU

**Poster:** *“Co-Deposition of UHMWPE during Cobalt Electroplating Process”*, Workshop PhD Expert & Bilateral Project PHC Brancusi NanoSurf 02, Galati, România, 22th – 23th July 2010.

11. L. BENEĂ, **M. MARDARE-PRALEA**, E. MARDARE, P. COJOCARU

**Prezentare orală:** *“Study of UHMWPE inclusion in the cobalt matrix by electroplating co-deposition”*, Vth Corrosion And Anticorrosive Protection Conference, Cluj – Napoca, Romania, 16th – 18th September 2010.

12. 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, France, 21th -24th September 2010.

13. 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, France, 26th September – 1th October 2010.

14. **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”, (POSDRU 19524), “Dunarea de Jos” University, Galati, Romania, 13th-14th July 2011.

**15. Marilena MARDARE (PRALEA)**, Lidia BENEĂ, Lilia ILIE

**Prezentare orală:** “*Electro-co-deposition of UHMWPE biopolymer with cobalt to obtain functional coatings*”, Scientific Conference of Doctoral Schools from “Dunarea de Jos” University of Galati, Section 3: Functional materials & Nanotechnologies; 16th-17th May 2013.

**16. Marilena Pralea – Mardare**, Lidia Benea, Eliza Dănilă, Iulian Bounegru

**Prezentare orală:** „*Effect of Electroplating Parameters on UHMWPE Co-deposition into Cobalt Matrix*”, The 4th IEEE International Conference on E-Health and Bioengineering - EHB 2013, Grigore T. Popa University of Medicine and Pharmacy, Iași, Romania, 21 - 23 Noiembrie 2013.

#### 8.4. Stagii de specializare în străinătate

1.) **Short Term Scientific Mission** of granted by **EU Project COST D33 –Nanoscale Electrochemical and Bio-processes (Corrosion) at Solid-aqueous Interfaces of Industrial Materials** at Politecnico di Milano, Chemistry, Department of Materials and Chemical Engineering "Giulio Natta", Milano – Italy, in March 2009.

2.) Training school **Biotribology**: “*Basics and Trends in Medicine and Engineering and Its Social Impact*”, COST-School-533-00216, in the European project COST 533 at Ecole Centrale Paris, France, in May 2009.

3) International Cooperation – Bilateral Romania – France PHC – Brâncuși: 2009-2010. **Cod/19603-PC/2008 Etudes de dépôts composites nanostructures pour surfaces fonctionnelles.**



## BIBLIOGRAFIE

- [1] Gary Binyamin, Bilal M. Shafi, Carlos M. Mery, *Biomaterials: A primer for surgeons*, Seminars in Pediatric Surgery (2006) 15, 276-283.
- [2] David F. Williams, *On the nature of biomaterials*, Biomaterials 30 (2009) 5897–5909.
- [3] Karl-Heinz Frosch, Klaus Michael Stürmer, *Metallic Biomaterials in Skeletal Repair*, European Journal of Trauma (2006) 32, 149-159.
- [4] Marjan Bahrami Nasab, Mohd Roshdi Hassan, *Metallic Biomaterials of Knee and Hip - A Review*, Trends Biomater. Artif. Organs, (2010) 24, 69-82.
- [5] M Navarro, A Michiardi, O Castaño and J.A Planell, *Biomaterials in orthopaedics*, J. R. Soc. Interface (2008) 5, 1137-1158.
- [6] Raghuvir Singh, Narendra B. Dahotre, *Corrosion degradation and prevention by surface modification of biometallic materials*, J Mater Sci: Mater Med (2007) 18, 725-751.
- [7] G. Rostoker, J. Robin, O. Binet, J. Blamoutier, J. Paupe, M. Lessana-Leibowitch, J. Bedouelle, J. M. Sonneck, B. Garrel, P. Millet, *Dermatitis Due to Orthopaedic Implants - a review of the literature and report of three cases*, The Journal Of Bone And Joint Surgery (1987) 69-A, 1408-1412.
- [8] P. Banerjee, I.R. White, *Allergic contact dermatitis at the application site of an electrosurgical earthing plate occurring in a windscreen repairer*, Contact Dermatitis (2001) 44, 97-130.
- [9] R. Huiskes, H. Weinans, B. Van Rietbergen, *The Relationship Between Stress Shielding and Bone Resorption Around Total Hip Stems and the Effects of Flexible Materials*. Clin Orthop Relat Res 274 (1992) 124-134.
- [10]. T.B. Maurer, P.E. Ochsner, G. Schwarzer, M. Schumacher, *Increased loosening of cemented straight stem prostheses made from titanium alloys. An analysis and comparison with prostheses made of cobalt–chromium–nickel alloy*, Int Orthop (2001) 25, 77-80.
- [11] A. Schweizer, U. Riede, T.B. Maurer, P.E. Ochsner, *Ten-year follow-up of primary straight-stem prosthesis (MEM) made of titanium or cobalt chromium alloy*, Arch Orthop Trauma Surg (2003) 123, 353-356.
- [12] C. Pellengahr, W. Mayer, M. Maier, P.E. Müller, C. Schulz, H.R. Dürr, H. Trouillier, M. Steinborn, V. Jansson, H.J. Refior, *Resurfacing knee arthroplasty in patients with allergic sensitivity to metals*, Arch Orthop Trauma Surg (2003) 123, 139-143.
- [13] M. Geetha, A.K. Singh, R. Asokamani, A.K. Gogia, *Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review*, Progress in Materials Science 54 (2009) 397–425.
- [14] Mitsuo Niinomi, *Recent research and development in titanium alloys for biomedical applications and healthcare goods – Review*, Science and Technology of Advanced Materials (2003) 4, 445-454.
- [15] Michel Vert, *Polymeric biomaterials: Strategies of the past vs. strategies of the future*, Prog. Polym. Sci. (2007) 32, 755-761.
- [16] Alexandra Muñoz-Bonilla, Marta Fernández-García, *Polymeric materials with antimicrobial activity*, Progress in Polymer Science 37 (2012) 281 – 339.
- [17] Alina Sionkowska, *Current research on the blends of natural and synthetic polymers as new biomaterials: Review*, [Progress in Polymer Science](#) (2011) [36](#), 1254-1276.
- [18] Hoi-Yan Cheung, Kin-Tak Lau, Tung-Po Lu, David Hui, *A critical review on polymer-based bio-engineered materials for scaffold development*, Composites: Part B (2007) 38, 291-300.



- [19] Elena Maria Brach del Prever, Alessandro Bistolfi, Pierangiola Bracco, Luigi Costa, *UHMWPE for arthroplasty: past or future?*, J Orthopaed Traumatol (2009) 10, 1-8.
- [20] E. S. Lukin, S. V. Tarasova, A. V. Korolev, *Application of ceramics based on aluminum oxide in medicine (a review)*, Glass and Ceramics (2001) 58, 105-107.
- [21] Larry L. Hench, *Bioceramics*, J. Am. Ceram. Soc. (1998) 81, 1705–28.
- [22] C. Piconi, G. Maccauro, *Review - Zirconia as a ceramic biomaterial*, Biomaterials 20 (1999) 20, 1-25.
- [23] Jérôme Chevalier, *What future for zirconia as a biomaterial?*, Biomaterials (2006) 27, 535-543.
- [24] T. Traykova, C. Aparicio, M. Pau Ginebra, J.A. Planell, *Bioceramics as nanomaterials*, Nanomedicine (2006) 1, 91-106.
- [25] Huipin Yuan, Klaas De Groot, *Calcium phosphate biomaterials: an overview*, Learning from Nature How to Design New Implantable Biomaterials, (2004) 37-57.
- [26] Sergey V. Dorozhkin, *Review—Amorphous calcium (ortho)phosphates*, Acta Biomaterialia (2010) 6, 4457–4475.
- [27] F.C. Campbell, *Structural Composite Materials*, (2010) ASM International®, Materials Park, OH 44073-0002, ISBN-13: 978-1-61503-037-8.
- [28] Yongxiang Yanga, Rob Booma, Brijan Irion, Derk-Jan van Heerdenb, Pieter Kuiper, Hans de Wita, *Recycling of composite materials*, Chemical Engineering and Processing 51 (2012) 53– 68.
- [29] M.-S. Scholz , J.P. Blanchfield, L.D. Bloom, B.H. Coburn, M. Elkington, J.D. Fuller, M.E. Gilbert, S.A. Muflahi, M.F. Pernice, S.I. Rae, J.A. Trevarthen, S.C. White, P.M. Weaver, I.P. Bond, *The use of composite materials in modern orthopaedic medicine and prosthetic devices: A review*, Composites Science and Technology (2011) 71, 1791–1803.
- [30] Lakshmi S. Nair, Cato T. Laurencin, *Biodegradable polymers as biomaterials*, Prog. Polym. Sci. 32 (2007) 762–798.
- [31] A.D. Pye, D.E.A. Lockhart, M.P. Dawson, C.A. Murray, A.J. Smith, *A review of dental implants and infection*, Journal of Hospital Infection (2009) 72, 104-110.
- [32] John Charnley, *Anchorage of the femoral head prosthesis to the shaft of the femur*, J. Bone Joint Surg. (1960) 42B, 28-30.
- [33] Andrew W. Lloyd, Richard G.A. Faragher, Stephen P. Denyer, *Ocular biomaterials and implants*, Biomaterials (2001) 22, 769-785.
- [34] A. Hovestad, L. J. J. Janssen, *Electrochemical codeposition of inert particles in a metallic matrix*, Journal of Applied Electrochemistry 25 (1995) 519-527.
- [35] Walther Schwarzacher, *Electrodeposition: A Technology for the Future*, The Electrochemical Society Interface, Spring 2006, 32-35.
- [36] C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh, *Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit*, Surface & Coatings Technology (2006) 201, 371–383.
- [37] Alain Robin, Júlio Cesar Pinheiro de Santana, Antonio Fernando Sartori, *Co-electrodeposition and characterization of Cu–Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub> composite coatings*, Surface & Coatings Technology 205 (2011) 4596–4601.
- [38] D.P. Weston, Y.Q. Zhu, D. Zhang, C. Miller D.G. Kingerleya, C. Carpenter, S.J. Harris, N.J. Weston, *Co-electrodeposition of inorganic fullerene (IF-WS<sub>2</sub>) nano-particles with cobalt from a gluconate bath with anionic and cationic surfactants*, Electrochimica Acta 56 (2011) 6837– 6846
- [39] Jasmina Stevanovic´, Jasna Stajic´-Tros´ic´, Vladan Cosovic´, Vladimir Panic´ , Olivera Pesic´, and Branka Jordovic, *Electrodeposition of Co-Ni-Mo<sub>x</sub>O<sub>y</sub> Powders: Part I. The Influence of Deposition Conditions on Powder Composition and Morphology*, DOI: 10.1007/s11663-009-9305-4 (2009).





- [40] B. Bahadormanesh, A. Dolati, M.R. Ahmadi, *Electrodeposition and characterization of Ni-Co/SiC nanocomposite coatings*, Journal of Alloys and Compounds 509 (2011) 9406–9412.
- [41] Loubna Mentar, *A study of the electrodeposition of Co-Cu alloys thin films on FTO substrate*, Ionics (2012) 18:223–229.
- [42] L. Benea, *Electrodepuneri compozite în teorie și practică*, Ed. Porto-Franco, Galați, 1998, ISBN 973 557 490 X.
- [43] Anabela Gomes, Isabel Pereira, Beatriz Fernández and Rosario Pereiro, *Electrodeposition of Metal Matrix Nanocomposites: Improvement of the Chemical Characterization Techniques*, Advances in Nanocomposites - Synthesis, Characterization and Industrial Applications 502 – 525.
- [44] C. Buelens, J. P. Celis, J. R. Roos, *Electrochemical aspects of the codeposition of gold and copper with inert particles*, Journal of Applied Electrochemistry 13 (1983) 541-548.
- [45] Patrice BERÇOT, *Dépôts composites par électrolyse*, Techniques de l'Ingénieur, traité Matériaux métalliques M1 622 1-18.
- [46] J. P. Celis, J. R. Roos and C. Buelens, *A Mathematical Model for the Electrolytic Codeposition of Particles with a Metallic Matrix*, J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology (1987) 1402 – 1408.
- [47] C.T.J. Low, R.G.A. Wills, F.C. Walsh, *Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit*, Surface & Coatings Technology 201 (2006) 371–383.
- [48] N. Guglielmi, *Kinetics of the Deposition of Inert Particles from Electrolytic Baths*, J. Electrochem. Soc.: Electrochemical Science and Technology (1972) 1009-1012.
- [49] M. Paunovic, M. Schlesinger, *Fundamentals of electrochemical deposition*, A John Wiley Sons, Inc., 2006, ISBN 13: 978-0-471-71221-3 139-168
- [50] K.M. Sivaraman, O.Ergeneman, S.Pané, E.Pellicer, J.Sort, K.Shou, S.Suri~nachb, M.D. Baró, B.J.Nelson, *Electrodeposition of cobalt-yttrium hydroxide/oxide nanocomposite films from particle-free aqueous sbaths containing chloride salts*, Electrochimica Acta 56 (2011) 5142–5150.
- [51] Andreas Bund, Denny Thiemig, *Influence of bath composition and pH on the electrocodeposition of alumina nanoparticles and nickel*, Surface & Coatings Technology 201 (2007) 7092–7099.
- [52] F. Zhao, S. Franz, A. Vincenzo, P.L. Cavallotti 1, M. Sansotera,W. Navarrini, *Electrodeposition of nanostructured columnar cobalt for self-lubricant coatings*, Electrochimica Acta 56 (2011) 9644– 9651.
- [53] Hao Yu, Yi Wang, Yuan-Yuan Lian, Shi-Wen Song, Zhen-Ye Liu, Guang-Cai Qi, *Electrochemical preparation of cobalt hexacyanoferrate nanoparticles under the synergic action of EDTA and overoxidized polypyrrole film*, Electrochimica Acta 85 (2012) 650– 658.
- [54] E. Rudnik, L. Burzynska, W. Jakubowska, *Codeposition of SiC particles with cobalt matrix*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, 41 (1-2), 2010 195-199.
- [55] Mrinalini Mulukutla, Vamsi Karthik Kommineni, Sandip P. Harimkar, *Pulsed electrodeposition of Co-W amorphous and crystalline coatings*, Applied Surface Science 258 (2012) 2886– 2893.
- [56] I. Kosta, E. Vallés, E. Gómez, M. Sarret, C. Müller, *Nanocrystalline CoP coatings prepared by different electrodeposition techniques*, Materials Letters 65 (2011) 2849–2851.
- [57] S. Nineva, Ts. Dobrovolska, I. Krastev, *Properties of electrodeposited silver-cobalt coatings*, J Appl Electrochem (2011) 41:1397–1406.
- [58] I. Krastev, Ts. Dobrovolska, U. Lačnjevac, S. Nineva, *Pattern formation during electrodeposition of indium-cobalt alloys*, J Solid State Electrochem (2012) 16:3449–3456.



- [59] F. Lallemand, L. Ricq, E. Deschaseaux, L. De Vettor, P. Bercot, *Electrodeposition of cobalt-iron alloys in pulsed current from electrolytes containing organic additives*, Surface & Coatings Technology 197 (2005) 10–17.
- [60] G. Cârâc, A. Bund, D. Thiemig, *Electrocodeposition and characterization of cobalt lanthanide oxides composite coatings*, Surface & Coatings Technology 202 (2007) 403–411.
- [61] D. E. Rusu, A. Ispas, A. Bund, C. Gheorghies, G. Cârâc, *Corrosion tests of nickel coatings prepared from a Watts-type bath*, J. Coat. Technol. Res., 9 (1) 87–95, 2012.
- [62] M.B. Nasab, M.R. Hassan, *Metallic Biomaterials of Knee and Hip - A Review*, Trends Biomater. Artif. Organs, 24 (2010) 69-82.
- [63] S. Mischler, *Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation*, Tribology International 41 (2008) 573–583.
- [64] C. T. J. Low, R. G. A. Wills, F. C. Walsh, *Electrodeposition of composite coatings containing nanoparticles in a metal deposit*, Surface Coatings Technology, 201, 2006, 371–383.
- [65] Lidia Benea, *Electrodeposition of Zirconia Particles in a Copper Matrix*, Materials and Manufacturing Processes, Vol. 14, No. 2, 231-242, 1999.
- [66] Adriana Vlasa, Simona Varvara, Aurel Pop, Caius Bulea, Liana Maria Muresan, *Electrodeposited Zn–TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings and their corrosion behavior*, J Appl Electrochem (2010) 40:1519–1527.
- [67] H. Krawiec, V. Vignal, O. Heintz, P. Ponthiaux and F. Wengerc, *Local Electrochemical Studies and Surface Analysis on Worn Surfaces*, Journal of The Electrochemical Society, 155 (3) C127-C130 (2008).
- [68] B. del Amo, R. Romagnol, C. Deyáa, J.A. González, *High performance water-based paints with non-toxic anticorrosive pigments*, Progress in Organic Coatings 45 (2002) 389–397.
- [69] A.A. Ghoneim, A.M. Fekry, M.A. Ameer, *Electrochemical behavior of magnesium alloys as biodegradable materials in Hank's solution*, Electrochimica Acta 55 (2010) 6028–6035.
- [70] C. Valero Vidal, A. Igual Muñoz, *Electrochemical characterisation of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids*, Corrosion Science 50 (2008) 1954–1961.
- [71] L. BENEÀ, M. MARDARE-PRALEA, *Electrodeposition of uhmwpe particles with cobalt for biomedical applications*, Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures Vol. 6, No 3, July-September 2011, p. 1025-1034.
- [72] J.S. Santos, R. Matos, F. Trivinho-Strixino, E.C. Pereira, *Effect of temperature on Co electrodeposition in the presence of boric acid*, Electrochimica Acta 53 (2007) 644–649.
- [73] Shelain Pate, Fahad S Hossain, Fares S Haddad, *Focus On Bearing surfaces in lower limb total joint arthroplasty*, 2010 British Editorial Society of Bone and Joint Surgery.
- [74] Nenitescu, C.D. "Chimie Organică", vol.1, editia a VII-a, EDP, Bucuresti, 1973.
- [75] L. Costa, P. Bracco, E.M. Brach del Prever, *Physicochemical and mechanical properties of UHMWPE 45 years' experience*, Interact Surg (2007) 2: 169–173.
- [76] Norman Billingham, *Oxidation and Stabilisation of Polyethylene*, Department of Chemistry and Biochemistry, University of Sussex, Brighton, UK.
- [77] H. Minakawa, M. H. Stone, B. M. Wroblewski, J. G. Lancaster, E. Ingham, J. Fisher, *Quantification of third-body damage and its effect on UHMWPE wear with different types of femoral head*, J Bone Joint Surg [Br] 1998;80-B:894-9. Received 23 December 1997 ; Accepted after revision 3 July 1998.
- [78] Sandhya Ravichandran, Case Western Reserve University, *Mitigating Osteolysis in Clinical Total Hip Arthroplasty: The Role of Polyethylene Wear in Limiting the Life of Biomechanical Hip Implants*, <http://www.kon.org/urc/v5/ravichandran.html>.
- [79] M.C. Sobieraj, C.M. Rimmnac, *Ultra high molecular weight polyethylene: Mechanics*,



*morphology, and clinical behavior*, Journal of the mechanical behavior of biomedical materials 2 (2009) 433 - 443.

[80] Richard T. Kiok, Siddharth Fernandes, Sumit Gupta, Andrew James, *Sterilization Methods of Artificial Joint Prostheses*, <http://www.kiok.com/penn/be/uhmwpe/07degradation.html>.

[81] V. M. Egorov, E. M. Ivan'kova, V. B. Kulik, D. V. Lebedev, L. P. Myasnikova, V. A. Marikhin, E. I. Radovanova, M. A. Yagovkina, V. Seydewitz, S. Goerlitz, G. H. Michler, U. Nöchel, and F. J. Balta-Calleja, *Features of the Amorphous–Crystalline Structure of UHMWPE*, ISSN 1811-2382, Polymer Science, Ser. C, 2011, Vol. 53, No. 1, pp. 75–88.

[82] Martina Nevoralova, Josef Baldrian, Jan Pospisil, Ivan Chodak, Zdenek Horak, *Structure Modification of UHMWPE Used for Total Joint Replacements*, 2005 - Wiley InterScience.

[83] Steven M. Kurtz, Orhun K. Muratoglu, Mark Evans, Avram A. Edidin, *Advances in the processing, sterilization, and crosslinking of ultra-high molecular weight polyethylene for total joint arthroplasty*, Biomaterials 20 (1999) 1659-1688.

[84] Lei Xiong, Dangsheng Xiong, *The influence of irradiation dose on mechanical properties and wear resistance of molded and extruded ultra high molecular weight polyethylene*, Journal of the mechanical behavior of biomedical materials 9 (2012) 73 – 82.

[85] *Durasul® Highly Cross Linked Polyethylene, A breakthrough in long-lasting joint replacement*, 2012 Zimmer Netherlands B.V (Zimmer is a worldwide leader in joint replacement solutions for knee pain and hip pain <http://www.zimmer nederland.nl/producten/heup/alternative-bearing-solutions/durasul-highly-cross-linked-polyethylene/>)

[86] Steven M. Kurtz, UHMWPE – *Biomaterials Handbook*, second edition, Elsevier 2009

[87] Gladius Lewis, *Properties of crosslinked ultra-high-molecular-weight polyethylene*, Biomaterials 22 (2001) 371-401.

[88] Christian J. Schwartz Æ Shyam Bahadur, *Investigation of an Approach to Balance Wear Resistance and Mechanical Properties of Crosslinked UHMWPE*, Tribol Lett (2009) 34:125–131.

[89] P. Bracco, V. Brunella, M. Zanetti, M.P. Luda, L. Costa, *Stabilisation of ultra-high molecular weight polyethylene with Vitamin E*, Polymer Degradation and Stability 92 (2007) 2155-2162.

[90] Pierangiola Bracco MD, Ebru Oral PhD, *Vitamin E-stabilized UHMWPE for Total Joint Implants*, Clin Orthop Relat Res (2011) 469:2286–2293.

[91] *Vitamina E (tocoferol) – rol, carenta, exces*, October 4, 2013 By cesamancam.ro In Articole antioxidanți, Articole vitamine, Nutrienți, <http://cesamancam.ro/vitamina-e.html>

[92] Jevan Furmanski PhD, Clare M. Rimnac PhD, *Crack Propagation Resistance Is Similar Under Static and Cyclic Loading in Crosslinked UHMWPE*, Clin Orthop Relat Res (2011) 469:2302–2307.

[93] D. Barron, C. Birkinshaw, *Ultra-high molecular weight polyethylene – Evidence for a three-phase morphology*, Polymer 49 (2008) 3111–3115.

[94] K. Plumlee, C.J. Schwartz, *Investigating UHMWPE wear mechanisms by decomposing wear debris Distributions*, Wear 271 (2011) 2208– 2212.

[95] Jun Fu, Bassem W. Ghali, Andrew J. Lozynsky, Ebru Oral, Orhun K. Muratoglu, *Ultra high molecular weight polyethylene with improved plasticity and toughness by high temperature melting*, Polymer 51 (2010) 2721-2731.

[96] Anton H. Hosman, Sjoerd K. Bulstra, Jelmer Sjollema, Henny C. van der Mei, Henk J. Busscher, Danielle Neut, *The Influence of Co–Cr and UHMWPE Particles on Infection Persistence: An In Vivo Study in Mice*, Wiley Online Library (2011).



- [97] W. Betteridge, *The properties of metallic cobalt*, Progress in Materials Science, 24, 1979, 51-142.
- [98] From Wikipedia, the free encyclopedia, *Cobalt.*, <http://en.wikipedia.org/wiki/Cobalt>
- [99] D.C. Douglass, A.J.Cox, J.P. Bucher and L.A. Bloomfield, *Magnetic properties of cobalt and gadolinium clusters*, The American Physical Society (1993).
- [100] David R. Wilburn, *Cobalt Mineral Exploration and Supply From 1995 Through 2013*, Scientific Investigations Report 2011–5084.
- [101] E. GOMEZ and E. VALLES, *Thick cobalt coatings obtained by electrodeposition*, Journal of Applied Electrochemistry 32: 693–700, 2002.
- [102] O. Sadiku-Agboola, E.R. Sadiku, O.I. Ojo, O.L. Akanji, O.F. Biotidara, *Influence of Operation Parameters on Metal Deposition in Bright Nickel-plating Process*, Portugaliae Electrochimica Acta 2011, 29(2), 91-100.
- [103] Adriana Vlasiu, Simona Varvara, Aurel Pop, Caius Bulea, Liana Maria Muresan, *Electrodeposited Zn–TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings and their corrosion behavior*, J Appl Electrochem (2010) 40:1519–1527.
- [104] A. V. Krasikov and V. L. Krasikov, *Effect of the Composition of Pyrophosphate Electrolyte on the Kinetics of Cobalt Electrodeposition*, Russian Journal of Applied Chemistry, 2009, Vol. 82, No. 5, pp. 846–850.
- [105] Ali Karpuz, Hakan Kockar, Mursel Alper, Ozgur Karaagac, Mursel Haciismailoglu, *Electrodeposited Ni–Co films from electrolytes with different Co contents*, Applied Surface Science 258 (2012) 4005– 4010.
- [106] Luisa Peraldo Bicelli, Benedetto Bozzini, Claudio Mele, Lucia D'Urzo, *A Review of Nanostructural Aspects of Metal Electrodeposition*, Int. J. Electrochem. Sci., 3 (2008) 356 – 408.
- [107] Denny Thiemig, Andreas Bund, *Characterization of electrodeposited Ni–TiO<sub>2</sub> nanocomposite coatings*, Surface & Coatings Technology 202 (2008) 2976–2984.
- [108] Sunita P. Ho, Robert W. Carpick, Thomas Boland, Martine LaBerge, *Nanotribology of CoCr–UHMWPE TJR prosthesis using atomic force microscopy*, Wear 253 (2002) 1145–1155.
- [109] Mrinalini Mulukutla, Vamsi Karthik Kommineni, Sandip P. Harimkar, *Pulsed electrodeposition of Co–W amorphous and crystalline coatings*, Applied Surface Science 258 (2012) 2886– 2893.
- [110] Tatyana G. Kuznetsova, Maria N. Starodubtseva, Nicolai I. Yegorenkov, Sergey A. Chizhik, Renat I. Zhdanov, *Atomic force microscopy probing of cell elasticity*, Micron 38 (2007) 824–833.
- [111] Alfredo Calvimontes, Karina Grundke, Anett Müller and Manfred Stamm, *Advances for the Topographic Characterisation of SMC Materials*, Materials 2009, 2, 1084-1103; doi:10.3390/ma2031084.
- [112] John Ralston, Ian Larson, Mark W. Rutland, Adam A. Feiler, and Mieke Kleijn, *Atomic force microscopy and direct surface force measurements*, Pure Appl. Chem., Vol. 77, No. 12, pp. 2149–2170, 2005.
- [113] Q. Zia, H.-J. Radosch, and R. Androsch, *AFM study of the nanostructure of quenched isotactic polypropylene*, Microscopy: Science, Technology, Applications and Education A. Méndez-Vilas and J. Díaz (Eds.), 2010.
- [114] K. Darowicki, M. Szocinski, K. Schaefer, D.J. Mills, *Investigation of morphological and electrical properties of the PMMA coating upon exposure to UV irradiation based on AFM studies*, Progress in Organic Coatings 71 (2011) 65–71.
- [115] Xiaohong Gu, Lipin Sung, Bouchra Kidah, Mounira Oudina, Cyril Clerici, Haiqing Hu,



- Debbie Stanley, Walter E. Byrd, Jerry Y. C. Jean, Tinh Nguyen, Jonathan W. Martin, *Multiscale physical characterization of an outdoor-exposed polymeric coating system*, J. Coat. Technol. Res., 6 (1) 67–79, 2009.
- [116] Denny Thiemig, Andreas Bund, *Influence of ethanol on the electrocodeposition of Ni/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> nanocomposite films*, Applied Surface Science 255 (2009) 4164–4170.
- [117] Valeria Suci, Marcel Valeriu Suci, *Studiul Materialelor*, Editura Fair Partners 2008.
- [118] E.A. Pavlatou, M. Stroumbouli, P. Gyftou and N. Spyrellis, *Hardening effect induced by incorporation of SiC particles in nickel electrodeposits*, Journal of Applied Electrochemistry (2006) 36:385–394.
- [119] Z. Oksiuta, J.R. Dabrowski, A. Olszyna, *Co–Cr–Mo-based composite reinforced with bioactive glass*, Journal of materials processing technology 209 (2009) 978–985.
- [120] Christopher M. A. Brett, *On the electrochemical behaviour of aluminium in acidic chloride solution*, Corrosion Science, Vol. 33, No. 2, pp. 203-210, 1992.
- [121] S. Mischler, *Triboelectrochemical techniques and interpretation methods in tribocorrosion: A comparative evaluation*, Tribology International 41 (2008) 573-583.
- [122] P. Ponthiaux, F. Wenger, D. Drees, J.P. Celis, *Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes*, Wear 256 (2004) 459-468.
- [123] Yingwei Song, Dayong Shan, Rongshi Chen, Fan Zhang, En-Hou Han, *Biodegradable behaviors of AZ31 magnesium alloy in simulated body fluid*, Materials Science and Engineering C 29 (2009) 1039–1045.
- [124] Joon Park, *Bioceramics: properties, characterizations, and applications*, Springer Science + Business Media, LLC, (2008) 191-192, ISBN 978-0-387-09544-8.
- [125] 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.
- [126] I. Flis-Kabulska, *Electrodeposition of cobalt on gold during voltammetric cycling*, Journal of Applied Electrochemistry (2006) 36:131–137.
- [127] Liangliang Tian, Jincheng Xu, Chengwen Qiang, *The electrodeposition behaviors and magnetic properties of Ni–Co films*, Applied Surface Science 257 (2011) 4689–4694.
- [128] A. C. Ciubotariu, L. Benea, P. L. Bonora, *Corrosion studies of carbon steel X60 by electrochemical Methods*, Journal of optoelectronics and advanced materials, Vol. 12, No. 5, May 2010, p. 1170 – 1175.
- [129] Leandre Casaban Julian, Anna Igual Muñoz, *Influence of microstructure of HC CoCrMo biomedical alloys on the corrosion and wear behaviour in simulated body fluids*, Tribology International 44(2011)318–329.
- [130] W. D. Callister Jr., *Materials Science and Engineering: An Introduction*, Seventh Edition, John Wiley & Sons, Inc., 2007, ISBN-13: 978-0-471-73696-7.
- [131] Marco Musiani, *Electrodeposition of composites: an expanding subject in electrochemical materials science*, Electrochimica Acta 45 (2000) 3397–3402.
- [132] E. Rudnik, L. Burzyńska, W. Jakubowska, *Codeposition of SiC particles with cobalt matrix*, Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering, Volume 41 (2010).
- [133] S. Nineva, Ts. Dobrovolska, I. Krastev, *Properties of electrodeposited silver–cobalt coatings*, J Appl Electrochem (2011) 41:1397–1406.
- [134] M. S. Ali Eltoun, A. M. Baraka, M. Saber M. and Elfatih A. Hassan, *Electrodeposition and Characterization of Nickel-Titania Nanocomposite Coatings from Gluconate Baths*, International Journal of Multidisciplinary Sciences and Engineering, Vol. 2, No. 4, July 2011.
- [135] E. Grunwald, L. Mureşan, G. Vermeşan, H. Vermeşan, A. Culic, *Tratat de galvanotehnică*, Ed. Casa Cărţii de Ştiinţă, Cluj, 2005, ISBN 973-686-625-4.



- [136] Meenu Srivastava, V.K. William Grips, Anjana Jain, K.S. Rajam, *Influence of SiC particle size on the structure and tribological properties of Ni-Co composites*, Surface & Coatings Technology 202 (2007) 310–318.
- [137] M. Hajiali Fini, A. Amadeh, *Corrosion Resistance of AZ91 Magnesium Alloy with Pulse Electrodeposited Ni-SiC Nanocomposite Coating*, Journal of nano- and electronic physics Vol. 4 No 1, 01008(4pp) (2012).
- [138] Jennifer Scalf, Paul West, *Part I: Introduction to Nanoparticle Characterization with AFM*, Pacific Nanotechnology.
- [139] Witold Szmaja, Witold Kozłowski, Krzysztof Polanski, Józef Balcerski, Michał Cichomski, Jarosław Grobelny, Marek Zielinski, Ewa Miekos, *Investigation of thick cobalt films electrodeposited on gold substrates*, Chemical Physics Letters 542 (2012) 117–122.
- [140] Yongzhong Jin, Wei Wub, Li Li, Jian Chen, Jingyu Zhang, Youbing Zuo, Jun Fu, *Effect of sputtering power on surface topography of dc magnetron sputtered Ti thin films observed by AFM*, Applied Surface Science 255 (2009) 4673–4679.
- [141] J.H. Hafner, C.-L. Cheung, A.T. Woolley, C.M. Lieber, *Structural and functional imaging with carbon nanotube AFM probes*, Progress in Biophysics & Molecular Biology 77 (2001) 73–110.
- [142] Marco Salerno, Silvia Dante, Niranjana Patra, *Local increase in stiffness of agarose gel layer by patterning with polylysine measured via atomic force microscopy*, Journal of the mechanical behavior of biomedical materials 3 ( 2010 ) 425 ± 435.
- [143] V. M. Egorov, E. M. Ivankova, V. A. Marikhin, L. P. Myasnikova, and A. Drews, *On fine structure of nascent UHMWPE reactor powders*, Journal of macromolecular science Part B—Physics Vol. B41, Nos. 4–6, pp. 939–956, 2002.
- [144] P. Ponthiaux, F. Wenger, D. Drees, J.P. Celis, *Electrochemical techniques for studying tribocorrosion processes*, Wear 256 (2004) 459–468
- [145] S. Frangini, *Testing procedure to obtain reliable potentiodynamic polarization curves on type 310S stainless steel in alkali carbonate melts*, Materials and Corrosion 2006, 57, No. 4.
- [146] Mark E. Orazem, Bernard Tribollet, *Electrochemical impedance spectroscopy*, A JOHN WILEY & SONS, INC., publication (2008).
- [147] A. Lasia, *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications, Modern Aspects of Electrochemistry*, B. E. Conway, J. Bockris, and R.E. White, Edts., Kluwer Academic/Plenum Publishers, New York, 1999, Vol. 32, p. 143-248.
- [148] Gerald S. Frankel, *Electrochemical Techniques in Corrosion: Status, Limitations, and Needs*, Journal of ASTM International, Vol. 5, No. 2 (2008).
- [149] Ir. W. L. Sluijter and P. C. Kreijger, *Potential dynamic polarization curves and steel corrosion*, pg. 13-26.
- [150] R. G. Kelly, J. R. Scully, D. W. Shoesmith, R. G. Buchheit, *Techniques in Corrosion Science and Engineering*, ISBN: 0-8247-9917-8

