

## SINTEZA PCCE 248/2010

### ETAPA III DECEMBRIE 2012

#### NOI CONCEPTE SI STRATEGII PENTRU DEZVOLTAREA CUNOASTERII UNOR NOI STRUCTURI BIOCOMPATIBILE IN BIOINGINERIE

Corespunzator temei propuse pentru anul 2012, etapa unică, obiectivele împreună cu activitățile la care a participat P4 în această etapă sunt listate mai jos :

**Obiectivul 1** Obținerea de noi structuri suport 3-D destinate cultivării de osteoblaste și celule stem din măduva osoasă umană (hMSC), în vederea obținerii de construcții celule-suport caracterizate arhitectural și mecanic, utilizabile în ingineria țesutului osos;

**Activități 1.4. Procesarea unor aliaje metalice în vederea creșterii biocompatibilității lor**

. Determinarea biocompatibilității electrozilor modificați pe baza aliaj Titan prin capacitatea de a forma fosfați în soluție SBF

- pentru structuri de nanotub [P4]
- pentru acoperiri polimerice hibride [P4]
- pentru electrozi modificați prin ablație laser [P4]
- pentru suprafețe modificate prin adaos de nanoparticole

**Obiectivul 3** Studiul efectelor cultivării în sistem 3-D și a factorilor de creștere asupra diferențierii condrogenice a celulelor ADAS în vederea obținerii unor modele de investigare a potențialului lor de regenerare a țesutului cartilajinos

**Activitate 3.5 Caracterizarea avansată a suporturilor selectate pe baza criteriului de biocompatibilitate**

Caracterizarea rugozității prin AFM [P4] și Evaluarea caracterului hidrofил/ hidrofob [P4]

**Activități generale** Dezvoltarea resursei umane prin pregătire doctorală în țară

Achiziționarea unui echipament de măsurarea sarcinii la suprafață și . *Măsurarea potențialului zeta la suprafața aliajelor de titan*

Contribuția partenerului P4 în etapa decembrie 2012 a constat în realizarea în totalitate a activităților corespunzătoare obiectivului derivat 1.4 conform planului de mai jos și prin susținerea prin analize IR și de unghi de contact a obiectivului 1.3 la solicitarea partenerilor

**Diseminare** Publicarea rezultatelor în reviste ISI a căror factor de impact cumulativ corespunzător membrilor echipei să depășească valoarea 4. S-a realizat un factor de impact cumulativ peste 8.

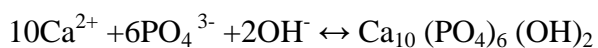
- **Introducere** Determinarea biocompatibilitatii electrozilor modificati pe baza aliaj Titan prin capacitatea de a forma fosfati in solutie SBF are la baza conceptul Kokubo asupra bioactivitatii materialelor si metodele de testare utilizate in acest concept. Avand in vedere ca in ultimii ani conceptul a fost revizuit de insusi Kokubo in urma a numeroase teste si investigatii, raportul face o trecere in revista a lucrarilor care au stat la baza conceptului si a revizuirii sale pentru a putea aborda activitatile prezentei etape la nivelul anului 2012

- **Conceptul Kokubo asupra abilitatii de a forma fosfat in SBF**

In 1990 a aparut in J. Biomed. Research 24, 6, 721 lucrarea [1] "Solutions able to reproduce *in vivo* surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W3T. Autori Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro. Aceasta lucrare care reprezinta cauza a numeroase controverse dar si a unui numar urias de investigatii care au condus la progres stiintific si clinic a fost citata de aproximativ 2000 de ori deoarece isi bazeaza concluziile pe un experiment simplu si rapid care consta in imersarea unor ceramici bioactive in diferite solutii apoase care contin ioni de concentratii diferite. In lucrarea initiala, imersarea a avut loc pe o perioada de 7 si 30 de zile si a condus la schimbari structurale care au investigate prin FTIR, XRD, SEM, care au fost comparate cu schimbarile structurale care au loc *in vivo*.

Autorii au conchis ca asa numita solutie buffer Tris reprezentata de apa pura tamponata cu trishydroxymethyl-aminomethane, si utilizata drept solutie de simulare a lichidelor din corpul uman, nu reproduce schimbarile structurale ce au loc *in vivo* la suprafata, respectiv formarea de apatita. Ei au propus o alta solutie cu valori de concentratii si pH egale cu cele din plasma umana care sa poata reproduce mai precis schimbarile structurale in vivo. Compozitia acestei solutii este: Na<sup>+</sup>142.0, K<sup>+</sup>5.0, Mg<sup>2+</sup>1.5, Ca<sup>2+</sup>2.5, Cl<sup>-</sup> 148.8, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> 4.2 and PO<sub>4</sub><sup>2-</sup> 1.0 mM si este tamponata cu trishydroxymethyl aminomethane la pH 7.25. O concluzie importanta a lucrarilor din 1990 a grupului Kokubo [1,2] este aceea ca pentru experimentele in vitro este necesara o selectie atenta a solutiilor care simuleaza lichidele din corpul uman (**SBF**).

Lucrarile ulterioare [3-8] ale acestui grup de cercetatori au indicat si reactia chimica de formare a apatitei la suprafata ceramicii vitroase prin reactia chimica dintre ionii Ca<sup>2+</sup>, HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, si OH<sup>-</sup> aflati in fluidele corpului uman



Formarea apatitei este atribuita efectului catalytic al gruparilor Si-OH care apar la suprafata [3] materialelor ceramice imersate in SBF si nucleaza apatita. Pe langa aceste grupari existente in ceramica cercetarile experimentale in SBF au dovedit ca si gruparile Ti-OH, Zr-OH, Ta-OH si Nb-OH pot fi eficiente in procesele de inducere a apatitei alaturi de grupe functionale -COOH, -H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> care exista in SBF [4,7].

Toate aceste grupari sunt incarcate cu sarcini negative la pH injur de 7,40. Microscopia de transmisie (TEM) si analiza de raze X (XRD) au aratat ca inducerea de apatita nu are loc direct, ci se petrece prin intermediul compusilor amorfi de tip fosfati de calciu, caracterizati de un raport atomic Ca/P scazut .

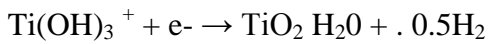
Fluidele din corpul uman se considera in conditii normale suprasaturate in apatita precipitata in prezenta tesutului osos. Acest lucru se datoreste faptului ca bariera energetica de nucleere a apatitei este foarte ridicata si se poate cobori doar in vecinatatea tesutului osos atunci cand exista grupari functionale eficiente in producerea nucleerii la suprafata unui material artificial [8]. Odata acesti nuclei formati, ei vor creste in mod spontan consumand calciu si fosfatul din biolichidele corpului. S-a speculat ca nu toate gruparile Si-OH ori Ti-OH au eficienta egala in nucleerea apatitei si s-au propus aranjamente specifice de eficienta sporita a acestui proces. Experimente cu gel de TiO<sub>2</sub> au aratat ca eficiente sunt formatiunile cristaline de tip anatas sau rutil, structuri care asigura un aranjament structural specific gruparilor Ti-OH. Investigatiile ulterioare au ierarhizat si eficienta formatiunilor anatas si rutil, stabilind ca eficienta superioara in formarea gruparilor Ti-OH apartine formei anatas [7].

Aceste observatii au dus la dezvoltarea materialelor bioactive care pot functiona ca substitut osos pe baza acestei proprietati de a forma strat apatitic asemanator cu cel din structura osului care dupa cum se stie este un compozit natural format din hidroxiapatita si colagen. Astfel de materiale de structura asemanatoare vor avea capacitate de legare de os prin acest strat de suprafata initiind proces de oseointegrare. Materialele ceramice au insa prin comparatie cu osul cortical rezistenta slaba la fracturare si modul de elasticitate mai ridicat si acest impediment a fost indepartat prin tratamente de bioactivare initiate pe materiale cu proprietati mecanice superioare

Tratamentul chimic propus pentru metale si ceramici cu rezistenta ridicata la fracturare si care include etapa de tratare cu NaOH urmata de tratament termic s-a aplicat pe titan si aliajele sale [5,6] precum si pe tantal si pe zirconie tetragonala tratata cu H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Rezultatele au condus la conceptul de metal bioactiv [9-11,] care s-a aplicat titanului in ciuda conceptiei clasice care include metalele in categoria materialelor bioinerte

In aceasta abordare a transformarii metalelor din bioinerte in bioactive prin tratamente de suprafata, titanul si aliajele sale care au rezistenta mare la fracturare formeaza un strat de titanat de sodiu la suprafatalor dupa imersare in solutie 5 M-NaOH la 60°C pentru 24 h, urmata de calcinare la 600°C pentru 1 ora [5,6].

Daca urmarim pas cu pas schimbarile care au loc la suprafata in timpul tratamentului chimic in NaOH remarcam ca au loc simultan atat atacul coroziv asupra TiO<sub>2</sub> [6] prin reactia  $TiO_2 + OH^- \rightarrow HTiO_3^-$  cat si hidratarea Ti prin reactiile :  $Ti + 3OH^- \rightarrow Ti(OH)_3 + 4e^-$



$\text{Ti}(\text{OH})_3^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{Ti}(\text{OH})_4$  Un atac tarziu asupra formei hidratate anterior produce forma hidratata incarcata negativ  $\text{TiO}_2 \cdot n\text{H}_2\text{O} + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{HTiO}_3^- \cdot n\text{H}_2\text{O}$  care se combina cu sodiu si formeaza titanatul .Urmarind schimbarile de la suprafata spre interior se obseva ca la o distanta de 1 micron de suprafata, titanatul de sodiu este inlocuit gradual cu metalul. Este de remarcat ca proprietatile mecanice ale materialului metalic nu sunt afectate de tratamentul chimic si termic in urma caruia se elibereaza la suprafata in biofluidul inconjurator ioni de  $\text{Na}^+$  printr-o reactie de schimb ionic cu ioni  $\text{H}_3\text{O}^+$ . Aceasta reactie genereaza numeroase grupari Ti-OH.care initial se combina cu ioni  $\text{Ca}^{2+}$  pentru a forma un titanat de calciu amorf . Acesta din urma se combina cu ionii fosfat pentru a conduce la un fosfat de calciu amorf. In situatia in care fosfatul de calciu amorf se transforma intr-o apatita de structura osului, fosfatul de calciu se transforma in apatita si Ti care vor fi in timp scurt legate de osul viu printr-un strat apatitic. Acest proces de ooseintegrare ca urmare a tratamentului aplicat se semnaleaza in literatura a se fi incercat inca din 2004 in clinici la proteza totala de sold [6]. Tantalul s-a dovedit capabil de a suferi acelasi tip de tratament cu acelasi tip de rezultat, formand un strat initial de tantalat de Na care reprezinta etapa initiala de inducere a stratului apatitic Un aspect important in comportarea materialelor imersate in SBF este legat de potentialul la suprafata care este puternic negativ [10] la introducerea materialului in SBF dar se deplaseaza spre valori pozitive pana la o valoare maxima. Dupa atingerea unui maxim potentialul de suprafata descreste si se stabilizeaza la o valoare constanta negativa.

Aceste etape de variatie a sarcinii la suprafata reprezinta etapele diferitelor reactii chimice dupa cum urmeaza:

- (1) formarea gruparilor Ti-OH incarcate negativ prin schimbarea ionului Na din titanat cu ionul de hidroniu  $\text{H}_3\text{O}^+$  din fluid;
- (2) formarea unui strat de titanat de calciu amorf incarcat pozitiv prin combinarea gruparilor negative Ti-OH cu cele pozitive de  $\text{Ca}^{2+}$ ;
- (3) formarea unui fosfat de calciu amorf prin combinarea titanatului de calciu incarcat pozitiv cu ionul negativ de fosfat;
- (4) formarea si stabilizarea apatitei cristaline incarcate negativ prin transformarea fosfatului de calciu .In acest fel pe baza etapelor enumerate mecanismul de formare a apatitei poate fi interpretat in termenii interactiei electrostatice dintre metal si ionii din fluidul inconjurator [10]. Concomitent cu intelegerea mecanismului de formare spontana de apatita la suprafata metalelor tratate chimic si termic s-a propus utilizarea acestora ca os artificial [12], deoarece s-a vazut ca rezista si in conditii de puternica tensionare si au rezistenta foarte buna la fracturare. S-a extins procedeul de acoperire a metalului cu fosfat de calciu utilizand solutia SBF, desi apar observatii privind compozitia acesteia

care indica un raport molar Ca/P de 2,50 și un pH fiziologic la 25 and 37°C. De fapt *Kokubo-SBF* și *Tas-SBF* sunt versiuni îmbogățite ale soluțiilor *Hanks'* și *Earle's* (în termeni de concentrații de  $Ca^{2+}$  și  $HPO_4^{2-}$ ). Soluția Hank și Earl au rapoarte molare Ca/P de 1.62 și respectiv 1.80. *Kokubo-SBF* este însă departe de valoarea concentrației ionilor carbonat din plasma umană (27 mM), deoarece este reprezentată de o valoare egală cu 4.2 mM. (au apărut și variante suplimentare de compoziție propuse atât de grupul Kokubo cât și de alți cercetători [13-16]. Noua soluție propusă [15] ține cont de faptul că o parte din calciu și magneziu fiind legată de proteine nu poate participa la precipitarea apatitei și susține scăderea cantității acestor cationi cu 40% și respectiv 33%.

Anul 2006 aduce consacrarea în revista *Biomaterials* [16] a unui test simplu și convenabil de evaluarea a abilității de legare cu osul a unui material, în condițiile în care principala proprietate necesară unui biomaterial pentru a funcționa ca și substitut osos este considerată această capacitate. Testul nu include experimente pe animale care și la nivelul anului 2006 erau restricționate și necesitau facilități speciale și costisitoare. Principiul se putea aplica oricărui material și conducea la un rezultat clar după o perioadă scurtă de timp. Este de remarcat că biomaterialele metalice din familia titanului și a aliajelor sale datorează parțial extinderea dezvoltării lor acestui principiu.

Testul este confirmat de cercetări pe diferite tipuri de materiale care sunt exploatate eficient în condițiile legării lor de os și se conchide la nivelul anului 2006 că SBF Kokubo este soluția ce poate evalua bioactivitatea unui material pe baza capacității de a induce formarea de strat apatitic in vitro. Această propunere este înregistrată ca standard [17] intitulat . **Implants for surgery — In vitro evaluation ISO 2007 for apatite-forming ability of implant Materials**, la numărul ISO 23317 standard (Kokubo & Takadama 2006). Standardul stipulează însă necesitatea testării finale a bioactivității prin experimente pe animale. În următorii ani testarea cu rezultat pozitiv a creșterilor celulare pe o serie de materiale ceramice [18-20] precum  $Al_2O_3$ ,  $ZrO_2$ ,  $TiO_2$ , and  $Mg_2SiO_4$  considerate bioinerte deoarece nu pot induce formarea de apatită, ridică semne de întrebare asupra posibilității de utilizarea a standardului ca metodă generală [21,22]. Aderința, proliferarea și diferențierea celulară considerată o altă metodă de testare a bioactivității câștigă teren și lucrările care critică testul [21-23] Kokubo se înmulțesc. Mergând spre 2 concluzii, prima fiind aceea că : testul nu este concludent, ținând cont numai de formarea de apatită din soluții suprasaturate și neluând în seamă procesul biologic [23]. Conform autorilor [23] predicția bioactivității trebuie realizată numai indicând comportamentul osteoblastelor, fie in vitro, fie in vivo [23]. A doua concluzie indică utilizarea testului cu mare grijă, indicație care încadrează și varianta îndrumării cercetărilor spre folosirea ambelor metode [21]. Răspunsul grupului Kokubo nu a întârziat și se poate spune că ultimile lor investigații lucrări [24] răspund pozitiv controverselor iscate în anii 2009-2011. Astfel pentru a elucida principalul factor care guvernează capacitatea de formare a

apatitei pe Ti, acesta a fost tinut in solutii HCl sau NaOH de pH diferit care a variat de la 0 la 14 si ulterior a fost tratat termic la 600°C.

S-a observat formare de apatita pe suprafata metalului in SBF, numai in conditiile in care Ti a fost expus solutiilor cu un pH mai mic decat 1.1 ori mai mare decat 13.6; in cazul experimentelor efectuate cu solutii cu valori intermediare de pH, nu s-a observat formare de apatita. Formarea de apatita numai in cazul solutiilor puternic acide sau puternic alcaline a fost atribuita de catre autori valorii pozitive sau respectiv negative ale sarcinii la suprafata. Pentru pH-uri intermediare la care sarcina la suprafata este neutra, s-a constatat absenta fenomenului de formare apatita. Valoarea si semnul sarcinii la suprafata este deci rezultatul efectului unor ioni ce induc aciditate sau alcalinitate asupra Ti.

Ca o concluzie, putem spune ca investigatiile recente limiteaza aria de utilizare a testului Kokubo pe care il vom privi prin prisma efectului de imbunatatire a efectului protector a stratului format. Pentru materiale precum Ti specificam ca legarea Ti de os depinde de pH-ul solutiei in care acesta este expus si de sarcina la suprafata.

### **Determinarea sarcinii la suprafata biomaterial / lichid**

Sarcina la interfata biomaterial / mediu biologic reprezinta una din caracteristicile importante ale suprafetei biomaterialelor si poate juca un rol determinant in interactia suprafetei cu mediul biologic.

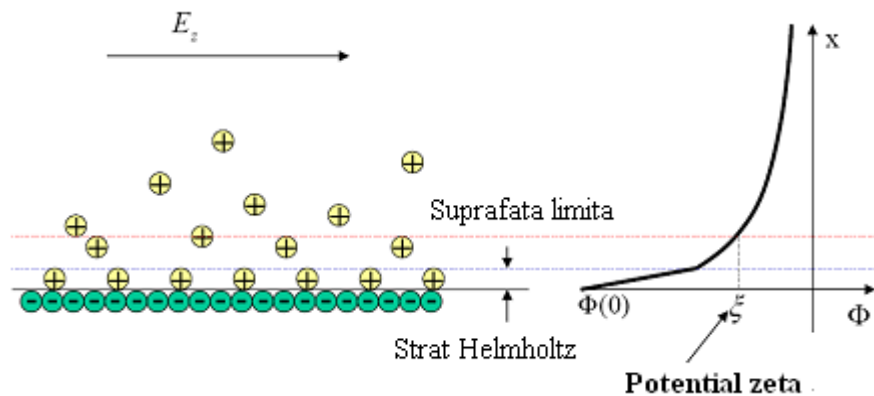
Studiul relatiei dintre chimia suprafetei, sarcina la suprafata si absorbtia de proteine este esentiala pentru intelegerea mecanismului de integrare biologice si imbunatatire a calitatii biomaterialelor.

Potențialul zeta sau potențialul electrocinetic este rezultatul acumulării de sarcini electrice la interfața solid / lichid fiind influențat de proprietățile suprafeței solide dar și de cele ale mediului înconjurător.

Materialele solide în contact cu un lichid prezintă o sarcină electrică diferită față de faza solidă sau cea lichidă. Sarcina electrică acumulată astfel se numește strat dublu electric, și este orientat către faza lichidă fiind divizat într-un strat intern ferm imobil unde purtătorul de sarcină electrică este fixat pe interfața solid/ lichid, și un strat difuz mobil în care purtătorii de sarcină sunt implicați într-o mișcare de agitație termică.

La mișcarea fazelor care sunt în contact, de exemplu deplasarea lichidului de-a lungul fazei solide, speciile chimice din stratul dublu compact al lichidului vor rămâne legate de suprafața solidă, în timp ce lichidul cu partea difuză a stratului dublu se va deplasa, antrenând astfel cu sine o parte din sfera difuză de ioni.

În acest caz sistemul nu mai poate fi neutru din punct de vedere electric, ci încărcat la un potențial  $\xi$ . Acest potențial care ia naștere la mișcarea sistemului, poartă numele de **potențial electrocinetic** sau **potențial zeta**.



Acumularea de sarcină la interfața lichid-solid (formarea stratului dublu electric) se bazează pe:

- Disocierea grupelor de molecule de la suprafață
- Adsorbția ionilor componenților activi ca surfactanți sau polielectroliți pe suprafața solidă
- Disocierea ionilor din structura de rețea a solidelor anorganice.

Formarea stratului dublu electric, mărimea și semnul potențialului zeta sunt determinate de aceste proprietăți ale solidului respectiv lichidului.

Mărimea și semnul potențialului zeta oferă indicații asupra:

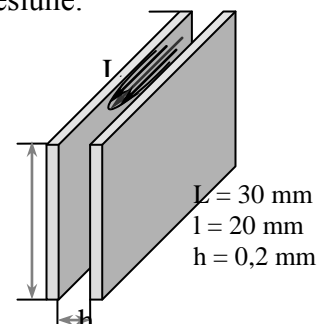
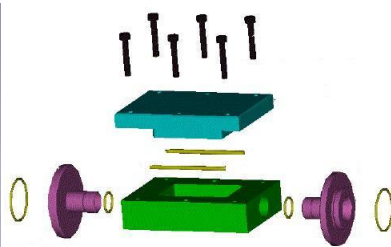
- structura fizico-chimică a suprafeței solide
- compoziția soluției electrolitice
- interacțiunea dintre componentele suprafeței solide și a lichidului.

Principali factori care influențează potențialul zeta sunt: pH-ul soluției, conductivitatea și concentrația, astfel ca informațiile despre valoarea potențialului zeta trebuie să fie însoțite și de valorile acestor parametri.

### ***Măsurarea potențialului zeta la suprafața aliajelor de titan***

#### *Principiu metodei de măsurare*

Cele două probe de aliaj de titan cu dimensiunea de  $2 \times 3 \text{ cm}^2$  sunt așezate paralel, la o distanță de ordinul sutelor de micrometri. Probele sunt plasate într-o celulă, care permite unui electrolit specific să curgă între cele două probe prin aplicarea unei diferențe de presiune.



Măsurarea potențialului electric în întreaga celulă, în funcție de diferența de presiune aplicată, este utilizată pentru a determina potențialul de debit și deducere a potențialului zeta de suprafață.

Determinarile au fost realizate cu un echipament de tip ZETACAD dotat cu doi electrozi de referinta Ag / AgCl plasati la intrarea și ieșirea din celulă.

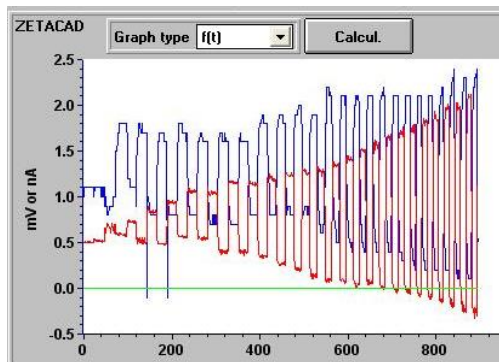
Dispozitivul măsoară diferența de potențial între intrarea și ieșirea din zona de curgere. Potențialul zeta este calculat în mod automat folosind formula clasică a Helmholtz - Smoluchowski:

$$\xi = \frac{E}{P} \cdot \frac{(\eta \cdot \lambda)}{(\varepsilon \cdot \varepsilon_0)}$$

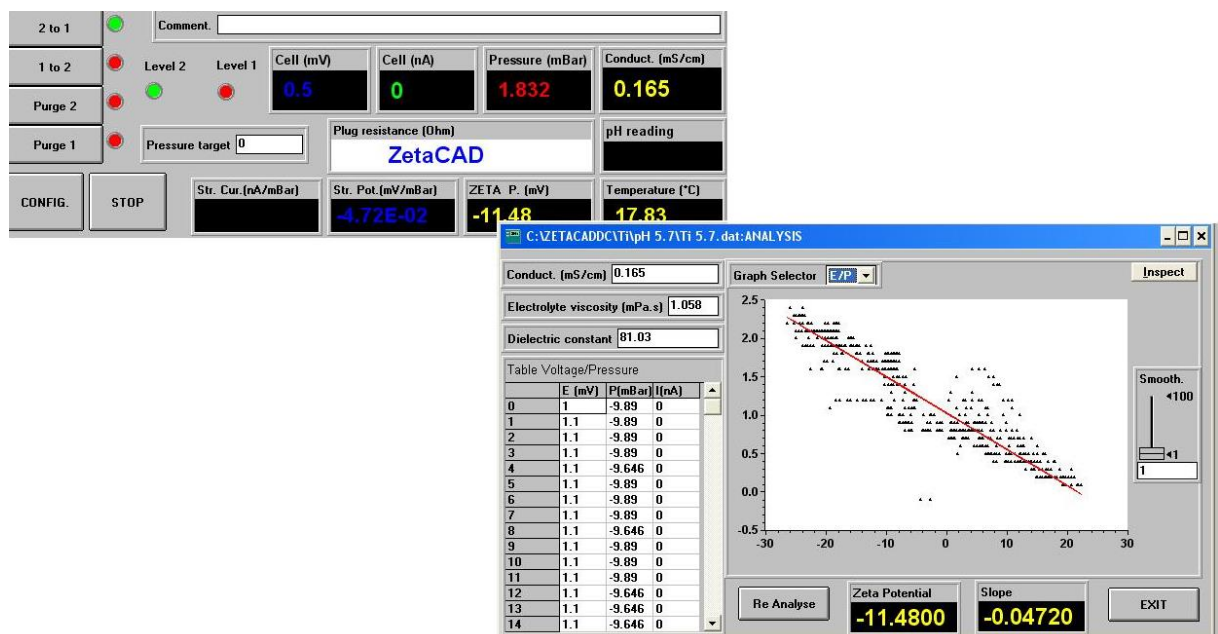
unde  $\xi$  este potentialul zeta, E – potentialul de streaming,  $\eta$  – viscozitatea dinamica,  $\lambda$  conductivitatea solutiei de electrolit, P – diferenta de presiune,  $\varepsilon$  – permitivitatea solutiei,  $\varepsilon_0$  – permitivitatea vidului.

Potențialul zeta a fost înregistrat într-o soluție  $10^{-3}$  M KCl, pe un domeniu de pH între 1.4 la 10.5. Aciditatea a fost ajustata cu acid clorhidric 0,1 M și hidroxid de potasiu 0,1 M

Pentru toate valorile de pH testate s-a înregistrat graficul potential – timp și presiune – timp pentru toate valorile crescatoare de presiune aplicata.

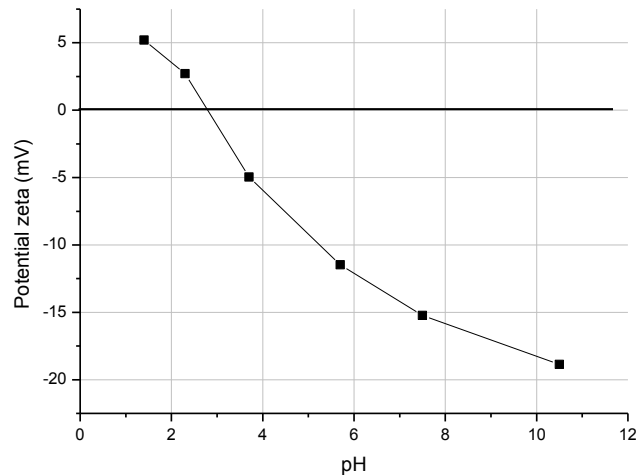


Pe baza parametrilor înregistrati s-a determinat potentialul zeta pentru fiecare solutie cu pH diferit.





S-a obtinut un grafic ce reprezinta variatia potentialului zeta cu pH-ul,  $\xi = f(\text{pH})$ , pe domeniul de pH studiat.



Variatia potentialului zeta,  $\xi$ , functie de pH

A fost determinat punctul izoelectric la pH 2.8.

Punctul izoelectric (pI), este pH-ul la care sarcina de suprafata este nula.

Probele de aliaj de titan testate au suprafata nemodificata in sa in cazul unei modificari a suprafetei in sensul imbunatatirii biocompatibilitatii este de asteptat ca stratul adsorbit / format sa influenteze valoarea pI.

### Bibliografie

- 1. T. Kokubo, H. Kushitani, S. Sakka, T. Kitsugi, T. Yamamuro Solutions able to reproduce *in vivo* surface-structure changes in bioactive glass-ceramic A-W3T. *J. Biomed. Research* 1990,24,6,721
- 2. Kokubo T. Surface chemistry of bioactive glass-ceramics *J. Non-crystalline Solids*, 120, 138-151, 1990
- 3. L Li P, Ohtsuki C, Kokubo T, Nakanishi K, Soga N, Nakamura T, Yamamuro T, de Groot K. The role of hydrated silica, titania and alumina in inducing apatite on implant. *J Biomed Mater Res* 1994;28:7-15.
- 4 Kim HM, Miyaji F, Kokubo T, Nakamura T. Preparation of bioactive Ti and its alloy via simple chemical surface treatment. *Biomed Mater Res* 1996;32:409-417.
- 5 Kim HM, Miyaji F, Kokubo T, Nakamura TJ Effect of heat treatment on apatite-forming ability induced by alkali treatment. *J Mater Sci Mater Med* 1997;8:341-347.
- 6 F . Miyaji, X. Zhang, T. Yao, T. Kokubo, C. Ohtsuki, T. Kitsugi, T. Yamamuro, and T. Nakamura, "Chemical treatment of Ti metal for inducing its bioactivity," in *Bioceramics Vol. 7*, O. H. Andersson, R.-P. Happonen, and A. Yli-Urpo (eds.), Butterworth-Heinemann, Oxford, 1994, pp. 119-125.
- 7. T. Kokubo, H.-M. Kim, M. Kawashita and T. Nakamura Process of calcification on artificial materials *Zeitschrift für Kardiologie* Volume 90, Number 15 (2001), III 86-III 91

- 8 Masaki Uchida, Hyun-Min Kim, Tadashi Kokubo, Shunsuke Fujibayashi, Takashi Nakamura Structural dependence of apatite formation on titania gels in a simulated body fluid *Journal of Biomedical Materials Research Part A*. Volume 64A, 1, DEC 2002
- 9 Kokubo T, Kim HM, Kawashita M *Biomaterials* Novel bioactive materials with different mechanical properties. . 2003 Jun;24(13):2161-75
- 10 Kim HM, Himeno T, Kawashita M, Lee JH, Kokubo T, Nakamura T Surface potential change in bioactive Ti the process of apatite formation in SBF .2003 *J Biomed Mater Res* 67A,1305
- 11 Kokubo T, Kim HM, Kawashita M, Nakamura T. Bioactive metals: preparation and properties. *J Mater Sci Mater Med*. 2004 Feb;15(2):99-107.
- 12. Tadashi Kokubo Fumiaki Miyaji, Hyun-Min Kim, Takashi Nakamura Spontaneous Formation of Bonelike Apatite Layer on Chemically Treated Titanium Metals *Journal of the American Ceramic Society* Volume 79, Issue 4, pages 1127–1129, April 1996
- 13. A.C. Tas Synthesis of biomimetic Ca-hydroxyapatite powders at 37 °C in synthetic body fluids *Biomaterials*, 21 (2000), pp. 1429–1438
- 14 H.M. Kim, T. Miyazaki, T. Kokubo, T. Nakamura Revised simulated body fluid *Key Eng Mater*, 192–195 (2001), pp. 47–50
- 15 A. Oyane, H.M. Kim, T. Furuya, T. Kokubo, T. Miyazaki, T. Nakamura □ Preparation and assessment of revised simulated body fluids *J Biomed Mater Res A*, 65 (2003), pp. 188–195
- 16 Kokubo, T; Takadama, H How useful is SBF in predicting in vivo bone bioactivity? *Biomaterials*, 27 (15): 2907-2915 2006
- 17 ISO 23317 standard Kokubo T & Takadama H. 2006 *Implants for surgery — In vitro evaluation for apatite-forming ability of implant Materials*,
- 18 Manicone PF, Rossi Iommetti P, Raffaelli L. An overview of zirconia ceramics: basic properties and clinical applications. *J Dent*. 2007;35(11):819–26.
- 19 . Manicone PF, Rossi Iommetti P, Raffaelli L, Paolantonio M, Rossi G, Berardi D, et al. Biological considerations on the use of zirconia for dental devices. *Int J Immunopathol Pharmacol*. 2007;20(1 Suppl 1):9–12.
- 20 Ni SY, Chou L, Chang J. Preparation and characterization of forsterite (Mg<sub>2</sub>SiO<sub>4</sub>) bioceramics. *Ceram Int*. 2007;33(1):83–8.
- 21 Chengtie Wu and Yin Xiao Evaluation of the In Vitro Bioactivity of Bioceramics *Bone and Tissue Regeneration Insights* 2009;2 25–29
- 22 Bohner M, Lemaître J. Can bioactivity be tested *in vitro* with SBF solution? *Biomaterials*. 2009;30(12):2175–9.
- 23. Haobo Pan, Xiaoli Zhao, Brian W. Darvell, William W. Lu **Apatite-formation ability – Predictor of “bioactivity”?** *Acta Biomaterialia* 6 (2010) 4181–4188
- 24 D. K. Pattanayak, S. Yamaguchi, T. Matsushita, T. Kokubo and T. Nakamura, "Apatite-forming ability of titanium in terms of pH of the exposed solution", *J.R. Soc. Interface*, Published online: 14 March 2012

[25] Bozzini B, Carlino P, Mele C. Electrochemical behaviour and surface characterisation of Zr exposed to an SBF solution containing glycine, in view of dental implant applications. *J Mater Sci Mater Med.* 2011 Jan;22(1):193-200.

[26] Anca Mazare, Mirela Dilea, Daniela Ionita, Ioana Demetrescu, Effect of TiO<sub>2</sub> nanotubes morphology on corrosion performance of Ti6Al7Nb alloy in simulated body fluid trimes spre publicare

## **1 Determinarea biocompatibilitatii electrozilor aliaj Titan prin capacitatea de a forma fosfati in solutie SBF ( pentru electrozi modificati prin formare structuri de nanotub)**

1.1 Exemple de modificare a condițiilor de anodizare pentru a obține o morfologie specifică

**Ti6Al7Nb – electrolit Glicerol:H<sub>2</sub>O (60:40 vol. %) + 0.5 wt.% NH<sub>4</sub>F, parametrii doriți: d~78nm, L~1μm**

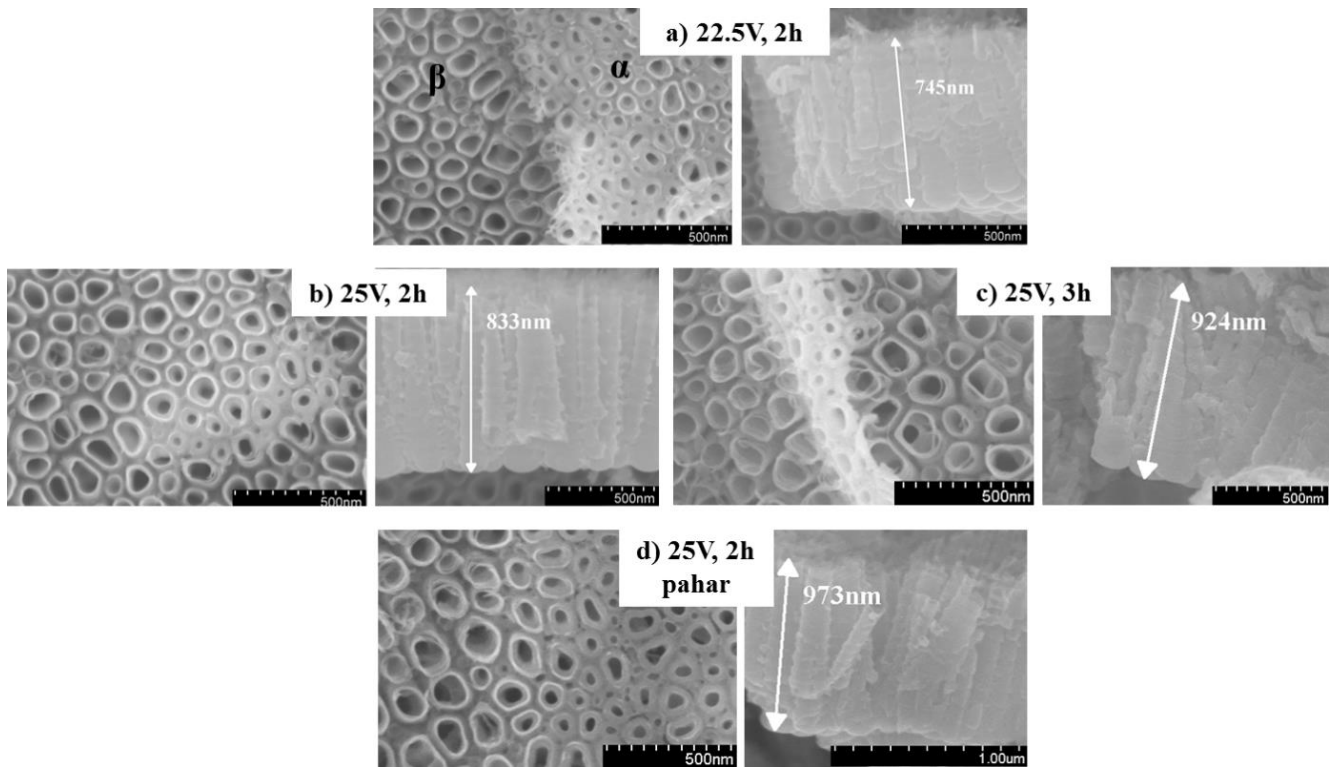
Datorita faptului ca obtinerea de nanotuburi pe Ti ca sistem de referinta a fost realizata in etape anterioare de lucru [1,2], s-a incercat obtinerea pe aliaj Ti6Al7Nb de nanotuburi similare cu ce s-a obtinut anterior pe Ti în cazul conditiilor de anodizare reprezentate de tensiune 20V si timp de 2h., situatie cand morfologia obtinuta a fost caracterizata de nanotuburi cu diametrul de 78nm si lungime de 1μm. Fiind un aliaj cu compozitie bifazica  $\alpha + \beta$ , ar trebui discutate dimensiunile nanotuburilor pe ambele faze, dar faza  $\beta$  se exclude din comparație, deoarece nu este posibil să se obțină simultan același diametru pe ambele faze. Diametrele pe faza  $\beta$  fiind tot timpul mai mici în comparație cu cele de pe faza  $\alpha$ , aceste diametre vor fi comparate cu cele de pe Ti [3,4].

Considerând experimentele făcute pe Ti6Al7Nb în același electrolit și faptul că la 20V, 2h se obține o lungime de 0.7μm și un diametru pe faza  $\alpha$  de 65 nm, este evident că un prim pas constă în modificarea potențialului de anodizare (pentru a mări diametrul) și în cazul în care lungimea obținută pentru un timp de anodizare de 2h nu este satisfăcătoare, trebuie mărit și timpul de anodizare.

Prima incercare a constat în mărirea potențialului la 22.5V (5). Diametrele acestor nanotuburi au o valoare medie de 71nm pe faza  $\alpha$ , iar lungimea nanotuburilor este de 745nm. Ținând cont că atât diametrele și lungimea nanotuburilor sunt mai mici decât cele dorite, s-a mărit din nou potențialul de anodizare la 25V și timpul a rămas de 2h (5). Diametrele nanotuburilor obținute au o valoare medie de 78.5nm (aproape similară cu cea dorită) – dar lungimea acestora este în continuare mai mică față de cea dorită.

Drept urmare, potențialul aplicat de 25V este cel necesar, dar mărim timpul de anodizare la 3h (Figura .1c) și se obțin nanotuburi cu o lungime de 924nm – o valoare apropiată de cea dorită de noi. Totuși, s-a făcut o anodizare la 25V, 2h dar într-un pahar (astfel suprafață imersată este mai

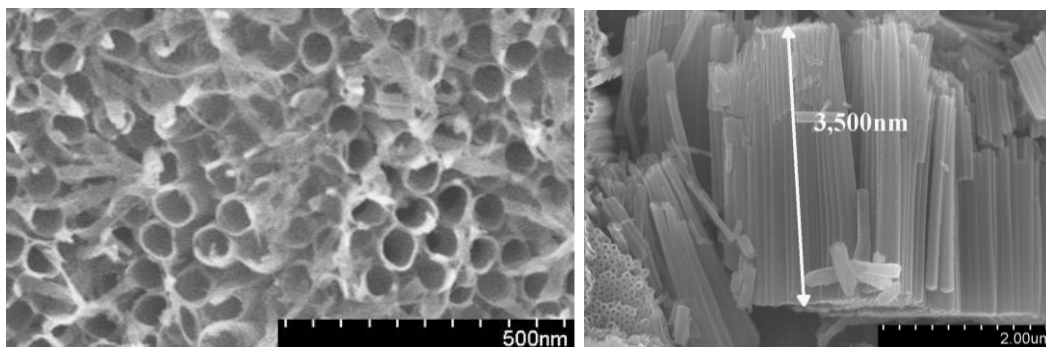
mare,) și nanotuburile obținute au tot app. 78.5 nm în diametru și o lungime de aproape 1 μm – acestea fiind condițiile de anodizare alese.



**Figura 1.1** Morfologii obținute pentru adaptarea nanotuburilor obținute pe Ti6Al7Nb la  $d_{faza \alpha} = 78 \text{ nm}$ ,  $L = 1 \mu\text{m}$

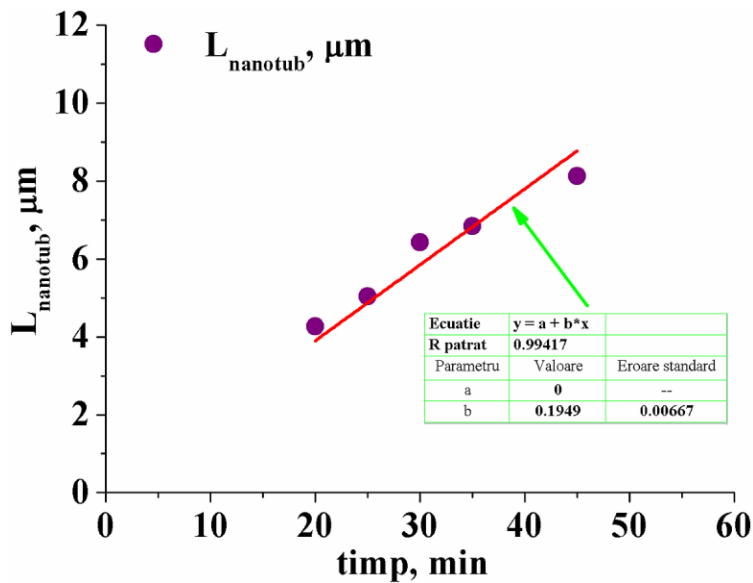
**Ti– electrolit Etilen glicol + 0.5 wt.% NH<sub>4</sub>F + 2M H<sub>2</sub>O, parametrii doriți:  $d \sim 55 \text{ nm}$ ,  $L \sim 3.5 \mu\text{m}$**

O caracteristică a nanotuburilor obținute în acest electrolit este faptul că pereții nanotuburilor sunt netezi și că pot ajunge la lungimi destul de mari. În toate experimentele făcute anterior lungimile obținute au fost destul de mari ( $> 4.3 \mu\text{m}$ ). Din acest motiv, s-a dorit obținerea unor nanotuburi cu o lungime de app. 3.5 μm.



**Figura 1.2.** Morfologia obținută pe Ti, anodizat la 50V, 15min

Pe baza experimentelor executate pana in prezent s-a determinat o ecuație de regresie pentru variația lungimii în funcție de timpul de anodizare pentru potențialul de 50V , dependenta redată de figura 1.3



**Fig.1.3 Dependenta lungimii nanotuburilor de timpul de anodizare ..**

Din aceasta figura reiese că pentru a obține o lungime de 3.5  $\mu\text{m}$ , timpul de anodizare trebuie sa fie de 17 min. Experimentele au fost efectuate la 15 min și imaginile SEM sunt prezentate în Figura 1.2.

**Ti6Al7Nb – electrolit Etilen glicol + 0.5 wt.%  $\text{NH}_4\text{F}$  + 2M  $\text{H}_2\text{O}$ , parametrii doriți: diametre mici in jur de 30 nm.**

În ceea ce privește morfologia nanotuburilor pe acest aliaj, s-a incercat si obținerea de diametre mici, în jur de 30nm – cel puțin pe faza  $\alpha$ . Potențialul de 20V a fost ales tocmai din acest motiv – i) dacă la 50V am obținut pe Ti în acest electrolit nanotuburi cu diametre de 55nm (m arătat că pe Ti6Al7Nb anodizat în aceleași condiții ca și titanul, diametrele sunt mai mici pe Ti6Al7Nb (la 30V pe Ti în acest electrolit s-au obținut diametre de 38nm, este evident că potențialul trebuie să fie mai mic de 30 V. Imaginile SEM cu nanotuburile obținute la 20V la timpi de anodizare de 25 min și 45 min (Figura1.4) arată diametre de ~30nm pe faza  $\alpha$  și lungimi de ~550nm și respectiv 850nm.

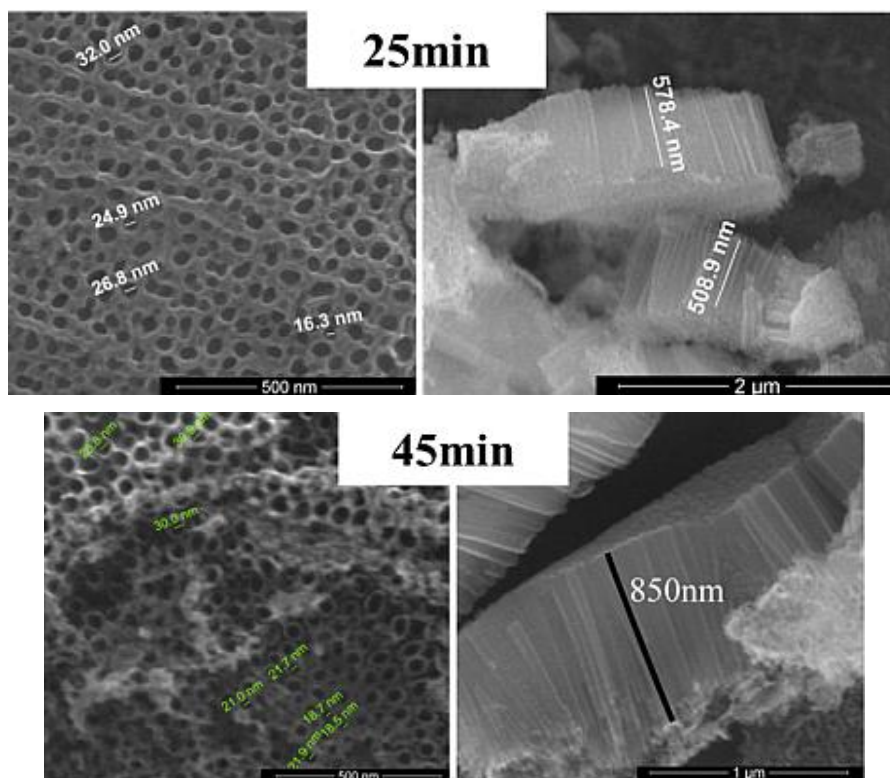


Figura 1.4 Imagini SEM cu nanotuburi obținute pe Ti6Al7Nb, anodizat la 20V

### Ti/Ti6Al7Nb – nanotuburi multistrat

#### Nanotuburi multistrat

O noutate a incercarilor si realizarii din aceasta etapa o constituie obtinerea de straturi multiple de nanotuburi, prin anodizări succesive. Procesul este reprezentat schematic in Fig.1.5 Cei mai importanti parametri pentru a obține acest tip de nanotuburi constau în parametrii de anodizare: electroliți folosiți (daca în cele două anodizări se folosește același electrolit sau electroliți diferiți) și potențialele la care se efectuează experimentele (același potențial sau potențial mai mare/mai mic în pasul 1).

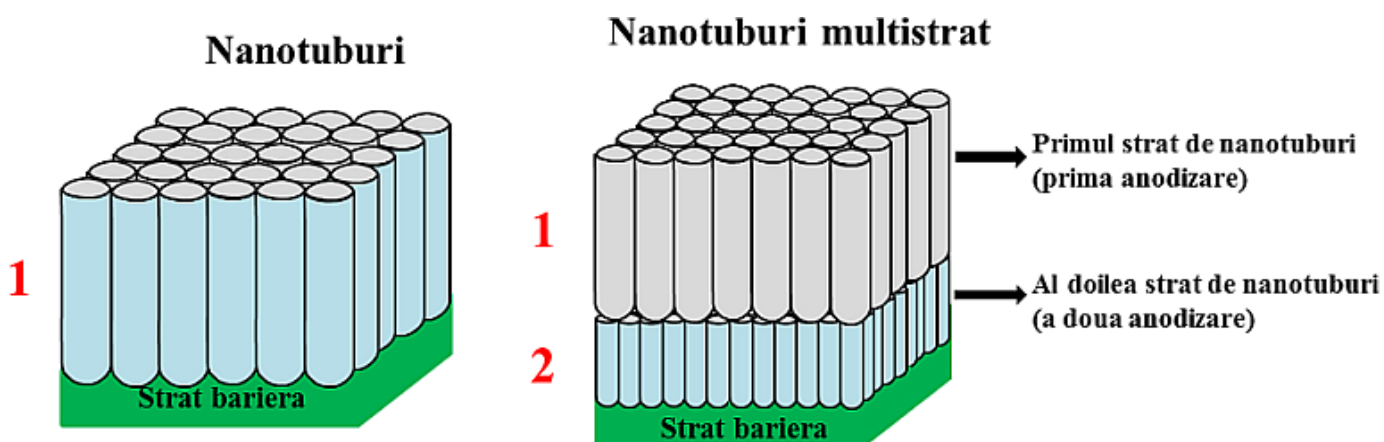


Figura 1.5 Schema nanotuburi multistrat

### Același electrolit pentru pasul 1 și pasul 2

În cazul când se folosește același electrolit există trei posibilități: a) potențialul din pasul 1 este mai mic decât potențialul din pasul 2 – vezi Figura 1.6., b) potențialul din pasul 1 este mai mare decât cel din pasul 2 – vezi Figura 1.6., c) se folosește același potențial în ambele anodizări – situație când delimitarea dintre cele doua straturi nu este bine stabilită.

Situația de la a), menționată anterior a fost exemplificată prin următoarele condiții de anodizare: 10V timp de o oră (pasul 1) apoi la 20V timp de 45min (pasul 2), electrolit Glicerol:H<sub>2</sub>O(60:40 vol. %) + 0.5 wt.% NH<sub>4</sub>F. Morfologia obținută este prezentată în Figura 5.18 A și se observa diametre de ~40nm pe primul strat, și de ~ 55nm pe al doilea strat. Evoluția densității de curent cu timpul de anodizare (Figura 1.6.) indică faptul că în cadrul celui de-al doilea pas curenții de anodizare sunt mult mai mici decât în primul pas, fapt ce se coroborează și cu datele din literatură [6].

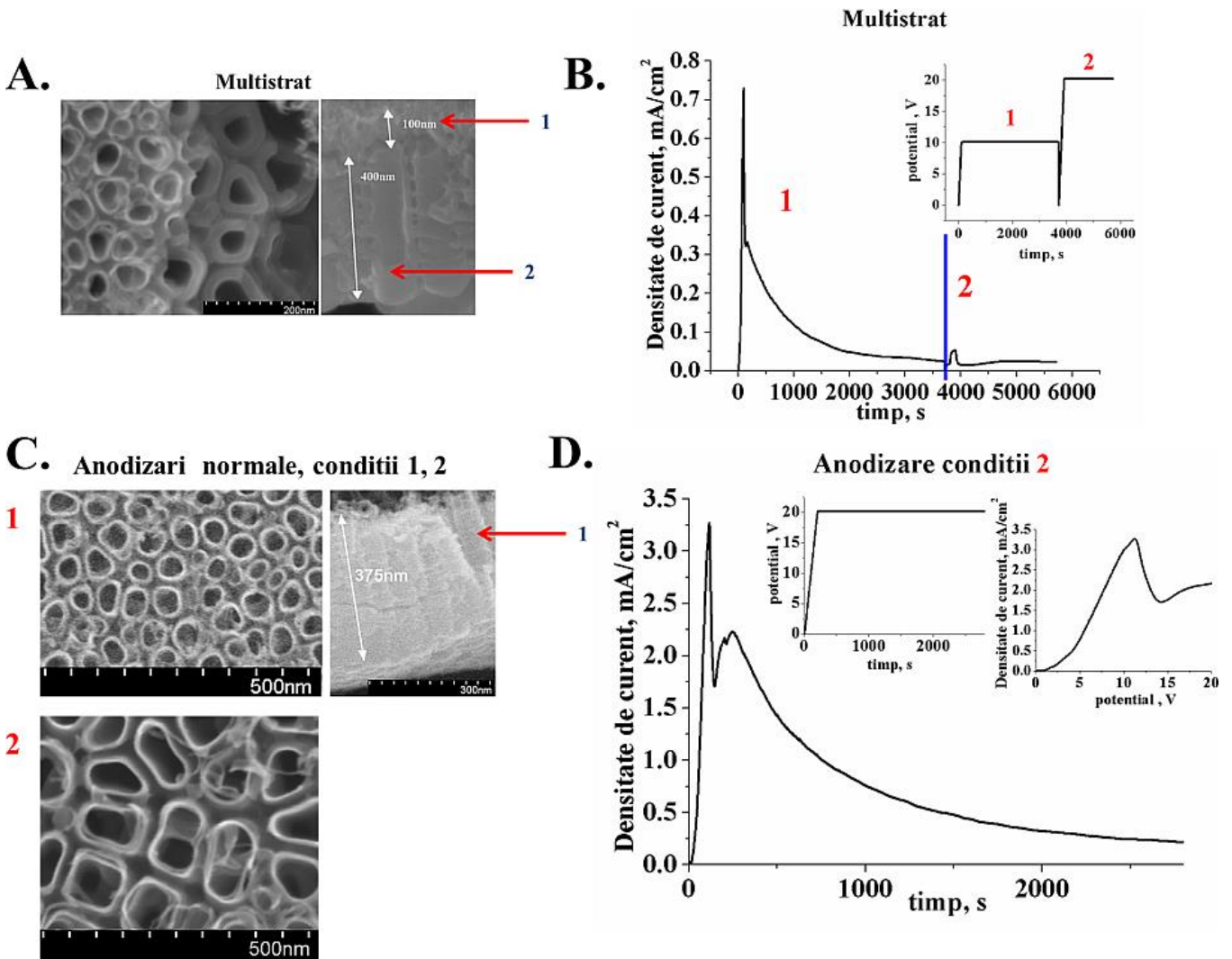
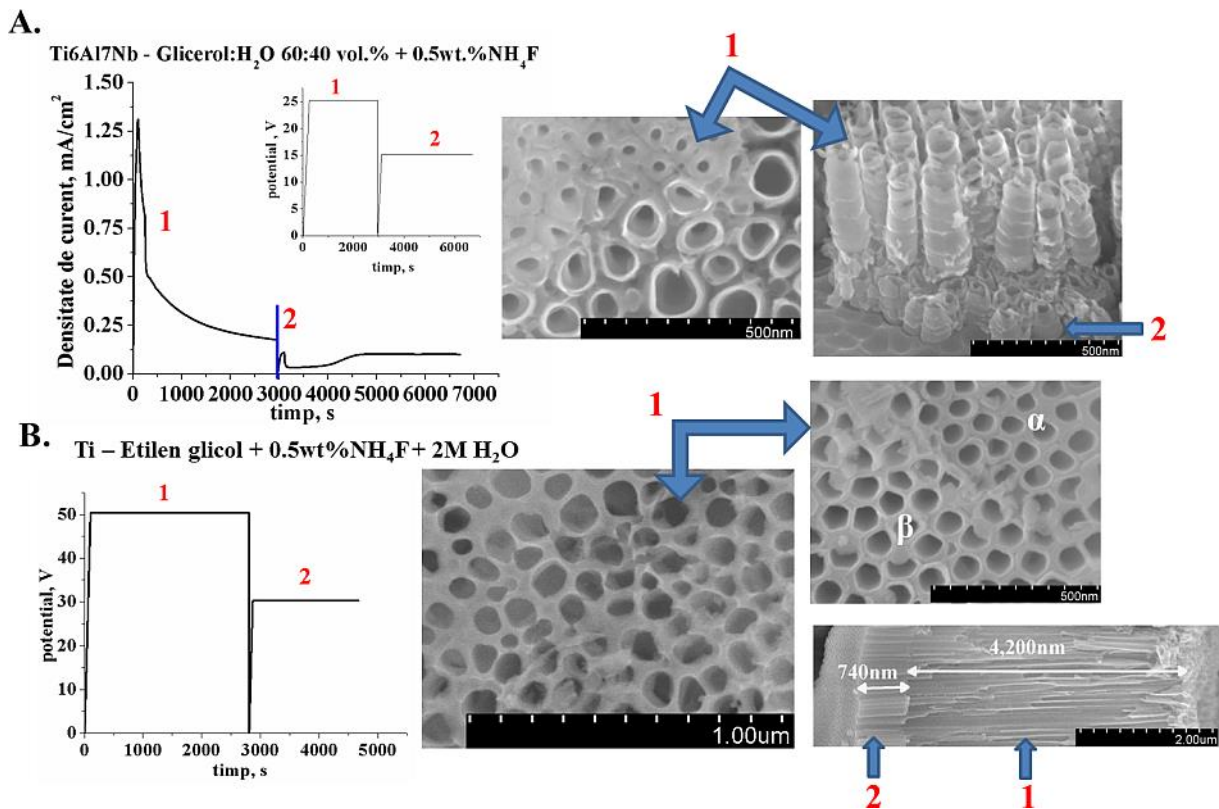


Figura 1.6. Condiții de anodizare pe substrat de Ti – 10V, 1h și 20V, 45min:

- A. Morfologie nanotuburi multistrat; B. Evoluția densității de curent pe parcursul timpului de anodizare pentru nanotuburile de la A., inset: variația potențialului de anodizare în timp;
- C. Morfologie nanotuburi obținute în condițiile de la fiecare pas;
- D. Evoluția densității de curent pe parcursul timpului de anodizare pentru anodizare la condițiile din pas 2 (20V, 45 min), inset: variația potențialului de anodizare în timp și variația densității de curent cu potențialul pe intervalul 0-20V cu viteza de 0.1V/s

### Electroliti diferiți pentru pasul 1 și pasul 2

Atunci când se folosesc electroliți diferiți, de obicei primul electrolit este unul din Generația I sau Generația 2 (electrolit apos cu adaos de HF sau  $\text{NH}_4\text{F}$ ) ce produce o intensitate mai mare a câmpului electric și are o viteză mare de dizolvare chimică, iar pentru pasul 2 este necesar un electrolit cu o intensitate scăzută a câmpului electric și o viteză mai mică de dizolvare chimică [6-8].



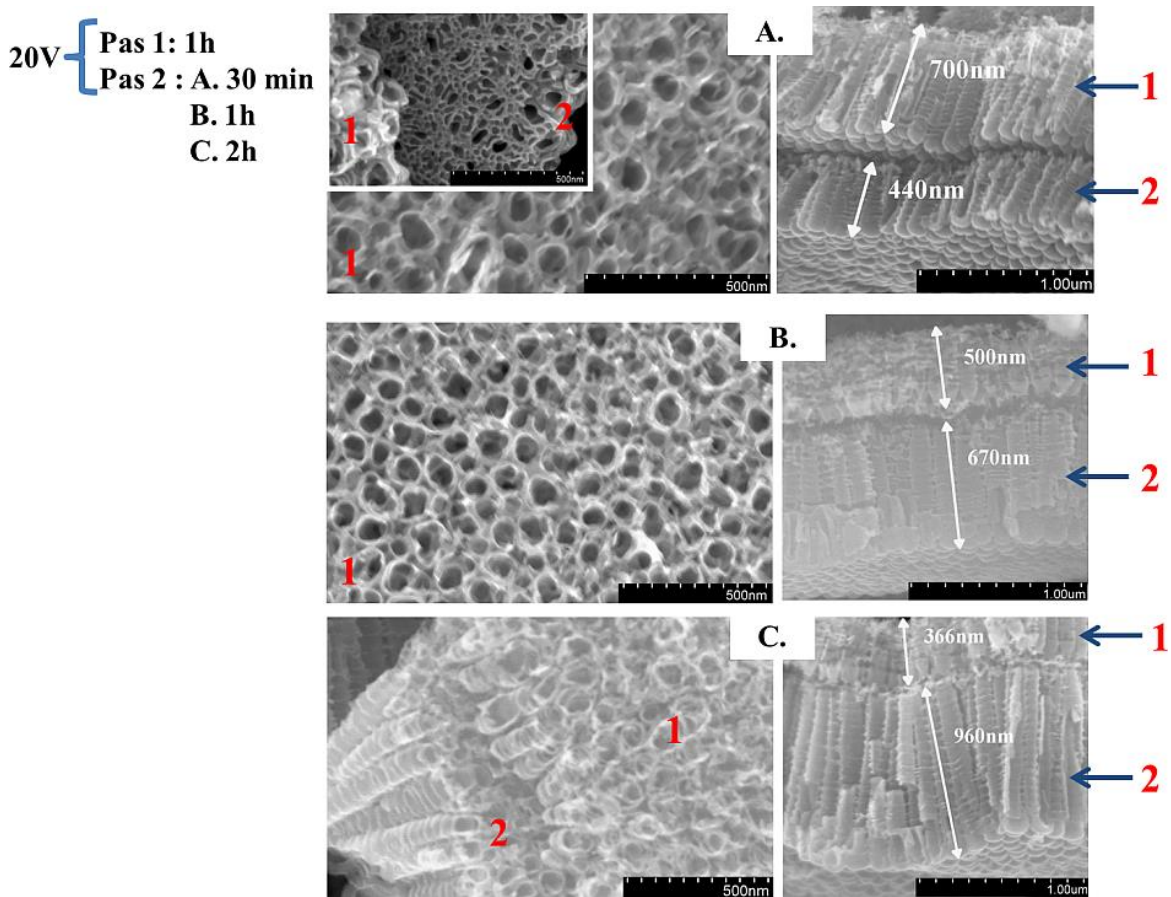
**Figura 1.7** Substrat de  $\text{Ti6Al7Nb}$ : A. Evoluția densității de curent pe parcursul timpului de anodizare, inset: variația potențialului de anodizare în timp și imagini SEM de suprafață și cross-sectiune pentru nanotuburi multistrat; Substrat de Ti: B. Variația potențialului de anodizare în timp și imagini SEM de suprafață la vârful stratului 1 și aproape de vârf strat 1, precum și în cross-sectiune.

Din acest motiv pentru primul pas am ales electrolitul  $1\text{M Na}_2\text{SO}_4 + 0.5 \text{ wt. \% NaF}$ , iar pentru pasul 2  $\text{Glicerol:H}_2\text{O} (60:40 \text{ vol. \%}) + 0.5 \text{ wt. \% NH}_4\text{F}$ . Experimentele au fost efectuate pe



Ti iar potențialul de anodizare a fost de 20V atât în pasul 1 cât și în pasul 2. Timpul de anodizare pentru pasul 1 a fost de 1h, iar pentru pasul 2 timpul de anodizare a fost de 30min, 1h și 2h. Imaginile SEM ale acestor nanotuburi multistrat sunt prezentate în Figura 1.8A., B. și respectiv C.

Considerând lungimea stratului 1 și 2 în toate cele trei cazuri se observă faptul că pe măsură ce timpul de anodizare din pasul 2 crește lungimea stratului 1 scade (datorita dizolvării chimice a acestuia). Modificând timpul de anodizare pentru pasul 2 se poate controla lungimea stratului 2. Mecanismul de formare al celui de-al doilea strat constă în formarea de canale foarte mici și găuri în bazele nanotuburilor din primul strat, iar dizolvarea are loc preferențial la baza nanotubului [6]; interfața dintre cele doua straturi este prezentată în inset-ul din Figura 1.8 A.



**Figura 1.8 Substrat de Ti: Nanotuburi multistrat obținute în electroliți diferiți prin anodizare la 20V - timp de 1h (pasul 1) apoi pentru pasul 2 s-a variat timpul de anodizare astfel A. 30min, B. 1h, C. 2h**

Condițiile de anodizare folosite pe aliajul Ti6Al7Nb pentru a obține nanotuburile supuse imersării în SBF sunt enumerate în Tabelul 1. iar parte dintre acestea au fost exemplificate în cele de mai sus. Morfologia nanotuburilor obținute este exemplificată prin imagini SEM de suprafață și în cross-secțiune, pentru toate tipurile de nanotuburi alese în Figura 1.9.

**Tabel 1.1 Electroliți folosiți și condiții de anodizare**

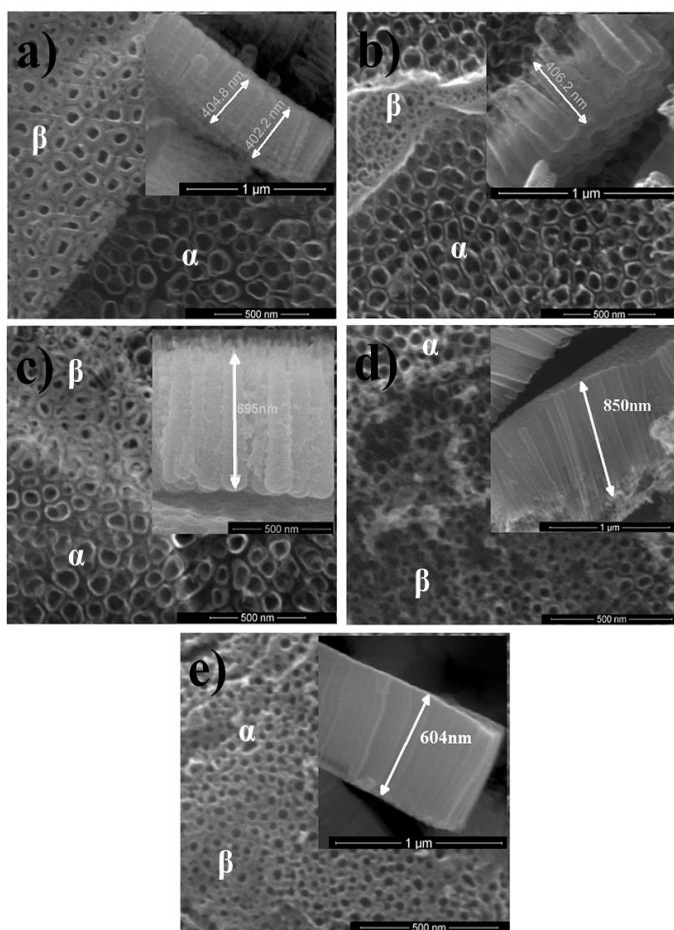
<b>Probă</b>	<b>Electrolit</b>	<b>Voltaj</b>	<b>Timp</b>
<b>S1</b>	1M H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> + 0.5wt% HF	20V	2h
<b>S2</b>	CH <sub>3</sub> COOH:H <sub>2</sub> O 1:7 vol.% + 0.5wt% HF	20V	2h
<b>S3</b>	Glycerol:H <sub>2</sub> O 60:40 vol.% + 0.5wt% NH <sub>4</sub> F	20V	2h
<b>S4</b>	Ethylene glycol + 0.5wt% NH <sub>4</sub> F + 2M H <sub>2</sub> O	20V	45min
<b>S5</b>	Glycerol+ 0.5wt% NH <sub>4</sub> F + 2M H <sub>2</sub> O	20V	45min

Morfologia nanotuburilor, determinată din imaginilor SEM este prezentată în Tabelul 2

**Tabel 1.2 Morfologia nanotuburilor – diametre și lungime**

<b>Probă</b>	<b>Diametru, nm</b>		<b>Lungime, μm</b>
	Faza α	Faza β	
<b>S1</b>	70	30-40	0.4
<b>S2</b>	60	20-30	0.4
<b>S3</b>	65	30-40	0.7
<b>S4</b>	30	18-22	0.85
<b>S5</b>	30	20-24	0.6

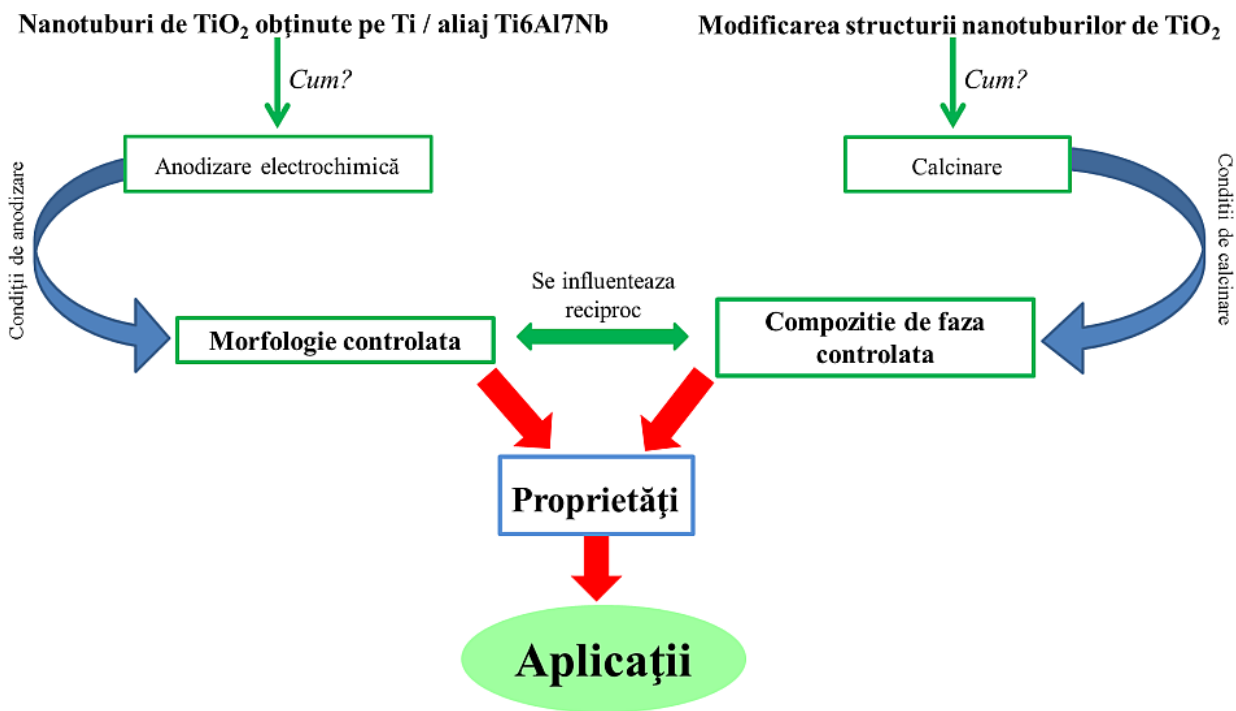
Se observă că pentru toate tipurile de nanotuburi, diametrele nanotuburilor de pe faza β sunt mai mici decât cele de pe faza α). Electroliți aleși pentru obținerea nanotuburilor S1-S5 se încadrează în generațiile de electroliți astfel: electrolitul folosit pentru S1 este de Generație I (electrolit apos cu adădire de HF); S2 – tot Generația I dar cu adădire de acid acetic pentru a obține nanotuburi mai robuste din punct de vedere mecanic; S3 – un electrolit mixt ce aparține generației II și III ; S4 și S5 sunt probe realizate în electroliti diferiți de generație III.



**Figura 1.9. Imagini SEM de suprafață și de cross-secțiune (inset) pentru: a) S1, b) S2 , c) S3 , d) S4, e) S5**

Electrolitul folosit a influențat morfologia nanotuburilor obținute, după cum se vede și în imaginile SEM: spațierea dintre nanotuburi și suprafața pereților de-a lungul lungimii nanotuburilor. În cazul electrolizilor apoși sau care conțin apă de-a lungul lungimii nanotuburilor se observă încrețituri iar în cazul electrolizilor care au un conținut scăzut de apă pereții nanotuburilor sunt netezi, dar anodizările prelungite pot determina dizolvarea nanotuburilor și formarea de „nano-iarbă” pe suprafață. Pentru a evita acest lucru, pentru probele S4 și S5 timpul de anodizare a fost micșorat la 45 min, și în această situație lungimea nanotuburilor S4 și S5 este mai mare sau egală cu lungimea probelor S1-S3.

În ceea ce privește diametrul nanotuburilor, pentru toate probele, nanotuburile obținute pe faza  $\alpha$  sunt uniforme în timp ce nanotuburile de pe faza  $\beta$  au diametre mai mici și pereți mai groși – după cum s-a menționat și în literatură. Totuși, pe faza  $\beta$  a S2 nanostructura obținută este mai degrabă nanoporoasă. S4 și S5 sunt nanotuburile cu cele mai mici diametre, pe ambele faze, dar pe suprafața probei S4 mai există strat de inițiere rămas din faza de creștere a nanotuburilor. În mod schematic putem prezenta principalii factori care determină morfologia nanotuburilor conform schemei :



- Testarea electrochimică s-a realizat în SBF de compoziție: NaCl – 7.996 g/L, NaHCO<sub>3</sub> – 0.350g/L, KCl – 0.224 g/L, K<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O – 0.228 g/L, MgCl<sub>2</sub>·6H<sub>2</sub>O – 0.305 g/L, HCl – 1mol/cm<sup>3</sup>, CaCl<sub>2</sub> – 0.278 g/L, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 0.071 g/L, (CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>CNH<sub>2</sub> – 0.057 g/L

Graficele Tafel obținute la 0h imersie în SBF sunt prezente în Figura 1.8. Pe baza acestora s-au obținut parametrii de coroziune ce sunt listați în Tabelul 1.3. Conform parametrilor electrochimici obținuți, precum și a altor date de literatură în acest mediu [9,10] toate probele studiate corespund unui comportament foarte stabil pe scala stabilității. Totuși, este evident că dintre aceste probe cea mai bună rezistență la coroziune (cea mai mică viteză de coroziune) aparține probei S5 – obținută într-un electrolit ce nu conține apă, și care are cele mai mici diametre pe ambele faze (comparând cu probele S1-S4). În funcție de viteza de coroziune se poate stabili o scală de stabilitate crescătoare:

$$S4 < S2 < S3 < S1 < S5$$

Deși proba S4 are diametre mai mici decât probele S1-S3, este mai puțin stabilă și acest fapt se datorează probabil stratului de inițiere rămas pe suprafața nanotuburilor. Motivul pentru care proba S2 este mai puțin stabilă decât S1 (lungime similară, diametre puțin mai mici pe faza  $\alpha$ ) poate fi structura nanoporoasă de pe faza  $\beta$ . Rezistența mărită la coroziune a probei S5 se poate explica prin omogenitatea crescută și gradul mare de regularitate al acestor nanotuburi față de celelalte probe studiate.

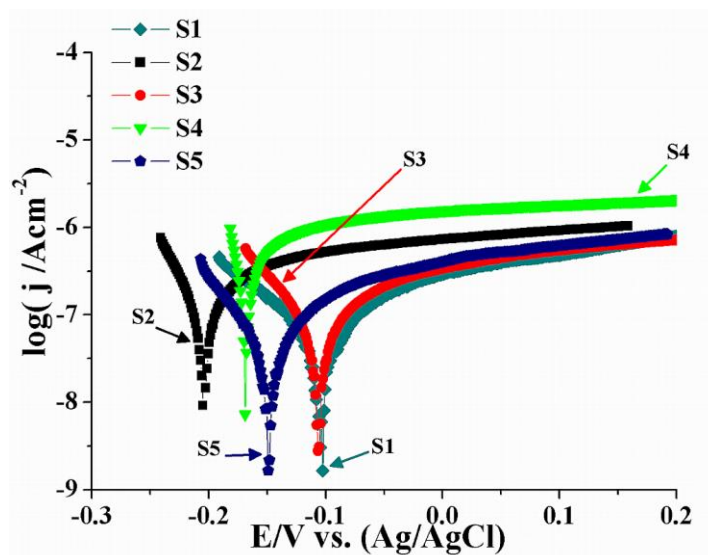


Figura 1.8 Grafice Tafel pentru nanotuburile de TiO<sub>2</sub>: a) S1 b) S2 , c) S3 , d) S4 , e) S5

Tabel 1.3 Parametrii de coroziune pentru S1, S2, S3, S4 și S5

Probă	$E_{\text{corr}} / \text{V}$	$j_{\text{corr}} / \text{Acm}^{-2}$	$v_{\text{corr}} / \text{mm}$
S1	-0.1043	$0.2017 \cdot 10^{-6}$	$0.4183 \cdot 10^{-4}$
S2	-0.2035	$0.3865 \cdot 10^{-6}$	$0.8014 \cdot 10^{-4}$
S3	-0.1060	$0.2383 \cdot 10^{-6}$	$0.4941 \cdot 10^{-4}$
S4	-0.1685	$0.4430 \cdot 10^{-6}$	$0.9184 \cdot 10^{-4}$
S5	-0.1487	$0.1514 \cdot 10^{-6}$	$0.3138 \cdot 10^{-4}$

Curbele de voltametrie ciclică pentru probele S1-S5 sunt prezentate în Figura 1.9, probele fiind stabile și nefiind observat nici un fenomen de rupere a filmului pe domeniul de potențial studiat. Curbele de voltametrie ciclică în SBF ale probelor studiate manifestă un curent constant în domeniul de potențial 300-1100mV (vs. Ag/AgCl) (corespunzând prezenței oxidului) și un curent în creștere după 1100mV (vs. Ag/AgCl) (ce corespunde evoluției oxigenului de pe suprafața acoperită în oxid). Cel mai întins domeniu de pasivitate este observat pentru S5 (1.4V) urmat de S3 (1.38V) și S2 (1.3V), S1 (1.14V) și S4 (1.05V).

Spectroscopia de impedanță electrochimică și graficele Nyquist corespunzătoare au fost evaluate cu softwareul Autolab NOVA, iar graficele Nyquist împreună cu modelul circuitului echivalent sunt arătate în Figura 1.11.

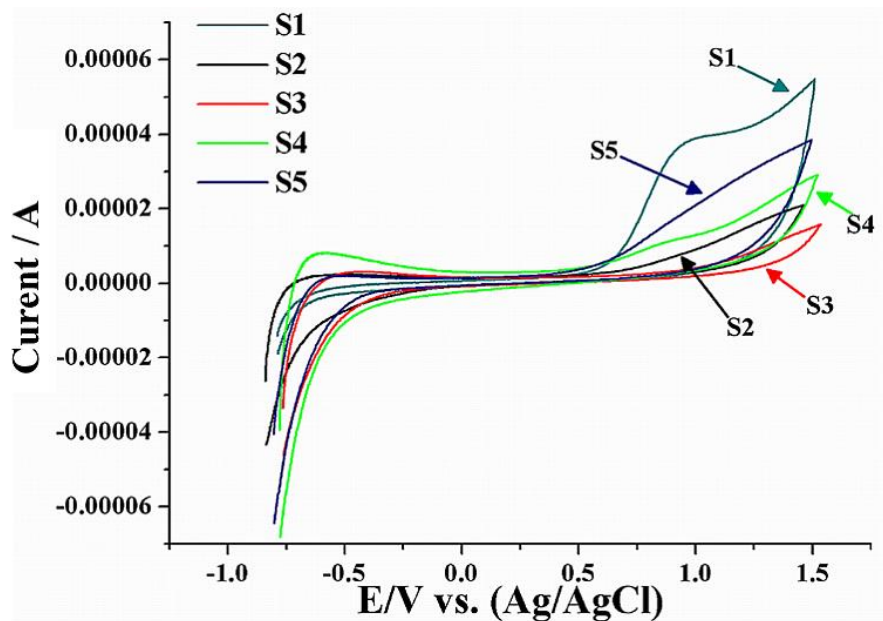


Figura 1.10 Curbe de voltametrie ciclică pentru nanotuburile de  $\text{TiO}_2$  S1-S5

Pentru toate probele S1-S5 modelul circuitului echivalent indică două constante de timp, ce corespund unui strat barieră și unui strat poros. Parametrii circuitului electric echivalent au fost enumerați anterior în cadrul acestui capitol și parametrii obținuți prin fitarea datelor sunt listați în Tabelul 1.4, parametrii  $n$  indicând un caracter pseudo-capacitic al stratului poros de oxid și al stratului barieră..

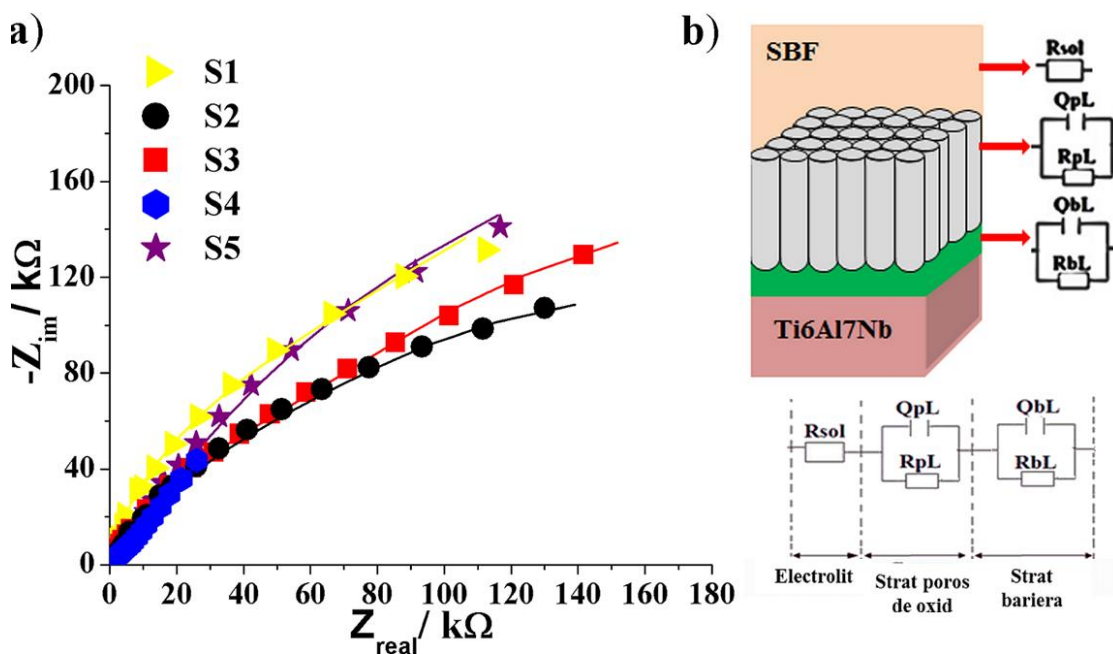


Figura 1.11 a) Curbe Nyquist pentru probele S1-S5, b) circuitul electric echivalent

**Tabel 1.4 Parametrii circuitului electric echivalent pentru probele S1-S5**

Probă	$R_{sol} / \Omega\text{cm}^2$	$R_{pl} / \Omega\text{cm}^2$	$Z_{pl} / \Omega^{-1}\text{cm}^2$	$n_{pl}$	$R_{bl} / \Omega\text{cm}^2$	$Z_{bl} / \Omega^{-1}\text{cm}^2$	$n_{bl}$
S1	133	70800	$8.93 \cdot 10^{-6}$	0.790	385000	$13.00 \cdot 10^{-6}$	0.843
S2	134	58000	$15.49 \cdot 10^{-6}$	0.745	172000	$11.80 \cdot 10^{-6}$	0.853
S3	123	63000	$14.22 \cdot 10^{-6}$	0.802	269000	$12.22 \cdot 10^{-6}$	0.856
S4	113	51800	$23.6 \cdot 10^{-6}$	0.715	130000	$9.20 \cdot 10^{-6}$	0.846
S5	146	73700	$7.4 \cdot 10^{-6}$	0.819	457000	$18.01 \cdot 10^{-6}$	0.861

Din datele prezentate în Tabelul 1.4, se observă că valorile  $R_{bl}$  sunt mai mari decât cele  $R_{pl}$ . În consecință, se poate concluziona că stratul intern determină rezistența la coroziune a biomaterialului. Valorile  $R_{pl}$  sunt mai mari pentru proba S5 în comparație cu S1-S4, indicând că filmul format pe aliaj este mai gros și/sau are o porozitate mai mică. Această ipoteză referitor la filmul format pe S5 pare rezonabilă, deoarece valorile  $Q_{pl}$  sunt mai mici în acest caz. Valorile  $n_{pl}$  sunt mai mari pentru S5.

Investigarea comportamentului electrochimic al nanotuburilor în SBF a pus în evidență importanța morfologiei nanotuburilor cât și a electrolitului de imersare acestora asupra rezistenței la coroziune. În toate cazurile studiate, nanotuburile de  $\text{TiO}_2$  sunt formate dintr-un strat de oxid dublu strat constând în stratul de nanotuburi și stratul barieră – cel din urmă asigurând protecția la coroziune și putând fi modificat prin tratamente. Imersarea pe perioade diferite în SBF duce la strate de protecție diferite și poate constitui un tratament de sine statator.

Indiferent de morfologia nanotubulară studiată, s-a observat că tratamentele de calcinare (s-au efectuat încercări preliminare pentru aceste activități care constituie etapa 2013 a proiectului), și implicit prezența structurii cristaline (în diverse rapoarte anatas/rutil) mărește rezistența la coroziune a nanotuburilor de  $\text{TiO}_2$ , cu atât mai mult cu cât nanotuburile conțin mai mult rutil fapt ce implică modificări în morfologia nanotubulară ce afectează rezistența stratului barieră și stratului poros de oxid.

*Testele de biocompatibilitate au fost efectuate pe aceste probe în cadrul Institutului de Biologie Celulară și Patologie „Nicolae Simionescu” folosind linia de celule MG63 și urmărind morfologia celulară și expresia genică a markerilor specifici osului obținute din Reverse Transcription Polymerase Chain Reaction (RT-PCR). Studiile de morfologie a celulelor crescute pe aceste probe au demonstrat faptul că pe nanotuburi și nanotuburi calcinate celulele au o densitate mai mică dar nu cresc în multistrat (ca pe  $\text{Ti6Al7Nb}$ ) și prezintă o rețea complexă de fibre de actină peste tot în citoplasmă, fibrele de actină fiind orientate paralel una de alta și de-a lungul axei celulelor. Datele*



RT-PCR au arătat o creștere dublă a expresiei osteocalcin în celulele MG63 crescute pe nanotuburile calcinate în comparație cu cele crescute pe nanotuburi amorfe. Nu s-a observat nici o diferență semnificativă în expresia osteonectin.

### Concluzii privind comportamentul electrochimic al nanotuburilor de $TiO_2$ în SBF

În Figura 1.11 sunt prezentate circuitele electrice echivalente și contribuția fiecărui strat (atât pentru substratul metalic cât și pentru nanotuburile de  $TiO_2$ ).

De asemenea morfologia nanotuburilor are o influență asupra vitezei de coroziune, observându-se că aceasta variază invers proporțional față de mărimea diametrelor nanotuburilor.

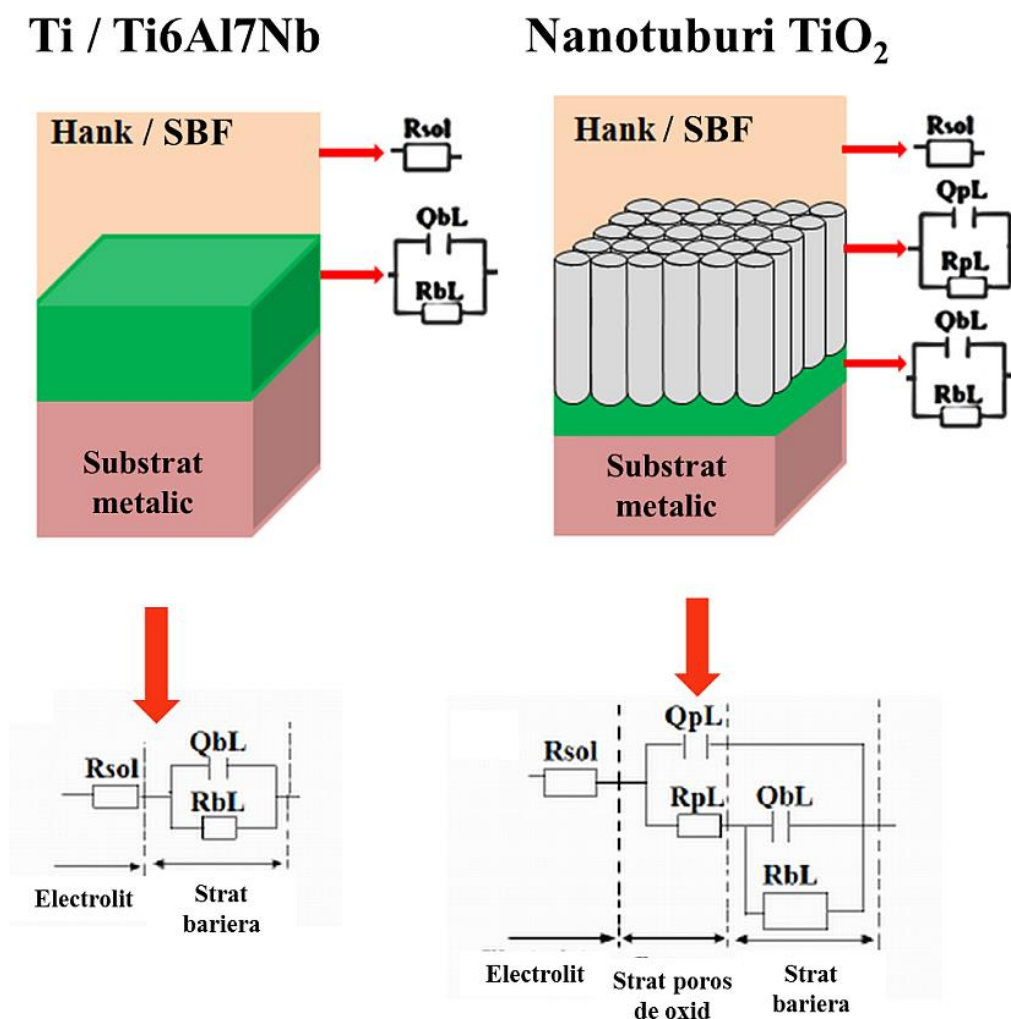


Figura 1.12. Circuitele electrice echivalente și contribuția fiecărui strat.

Datele electrochimice au permis o ierarhizare a stabilitatii nanoarhitecturilor tip nanotub in SBF in functie de stabilitatea acestora, ierarhizare exprimata de inegalitatea de mai jos

$$S4 < S2 < S3 < S1 < S5$$

### Bibliografie

- 1.D. Ionita, A. Mazare, D. Portan, I. Demetrescu, Aspects Relating to Stability of Modified Passive Stratum on TiO<sub>2</sub> Nanostructure, *Metals and Materials International*, Vol. 17, No. 2 (2011), pp. 321-327;
- 2.D. Ionita, A. Mazare, C. Pirvu, I. Demetrescu, Electrochemical procedures in modifying Ti surface electrodes at micro and nanolevel in order to enhance performance in biointeractions, *Current Topics in Electrochemistry*, Vol.15, 2010, pp. 1-15;
- 3.Andrei Ghicov and Patrik Schmuki, "Self-ordering electrochemistry: a review on growth and functionality of TiO<sub>2</sub> nanotubes and other self-aligned MO<sub>x</sub> structures," *Chemical Communications*, no. 20, pp. 2791-2808, 2009.
4. P. Roy, S. Berger, and P. Schmuki, "TiO<sub>2</sub> Nanotube: Synthesis and Application," *Angewandte Chemie International Edition*, vol. 50, pp. 2904-2939, 2011.
5. Anca Mazare, Mirela Dilea, Daniela Ionita, Ioana Demetrescu, Effect of TiO<sub>2</sub> nanotubes morphology on corrosion performance of Ti<sub>6</sub>Al<sub>7</sub>Nb alloy in simulated body fluid trimes spre publicare
- 6 J.M. Macak et al., "Multilayer TiO<sub>2</sub>-Nanotube Formation by Two-Step Anodization," *Electrochemical and Solid-State Letters*, vol. 10 (7), pp. K28-K31, 2007.
- 7.X. Wang, S. Zhang, and L. Sun, "A Two-Step anodization to grow high-aspect-ratio TiO<sub>2</sub> nanotubes," *Thin Solid Films*, no. 519, pp. 4694-4698, 2011
- 8.Y. Yang, X. Wang, and L. Li, "Synthesis and growth mechanism of graded TiO<sub>2</sub> nanotubes arrays by two-step anodization," *Materials Science and Engineering B*, no. 149, pp. 58-62, 2008
- 9 A. Choubeyl, B. Basu, and R. Balasubramaniam, "Electrochemical Behavior of Ti-Based Alloys in Simulated Human Body Fluid Environment," *Trends in Biomaterials and Artificial Organs*, vol. 18 (2), pp. 64-72, 2005.
- 10 C. Vasilescu et al., "Characterisation and corrosion resistance of the electrodeposited hydroxyapatite and bovine serum albumin/hydroxyapatite films on Ti-6Al-4V-1Zr alloy surface," *Corrosion Science*, vol. 53 (3), pp. 992-999, 2011.

## **2.Determinarea biocompatibilitatii electrozilor aliaj Titan prin capacitatea de a forma fosfati in solutie SBF ( pentru electrozi modificati prin ablatie laser) . Modificarea aliajului de Ti<sub>6</sub>Al<sub>7</sub>Nb prin ablatie laser și caracterizarea noilor structuri obtinute la timpul initial si dupa 28 zile imersie in SBF**

### **Pregătirea electrozilor**

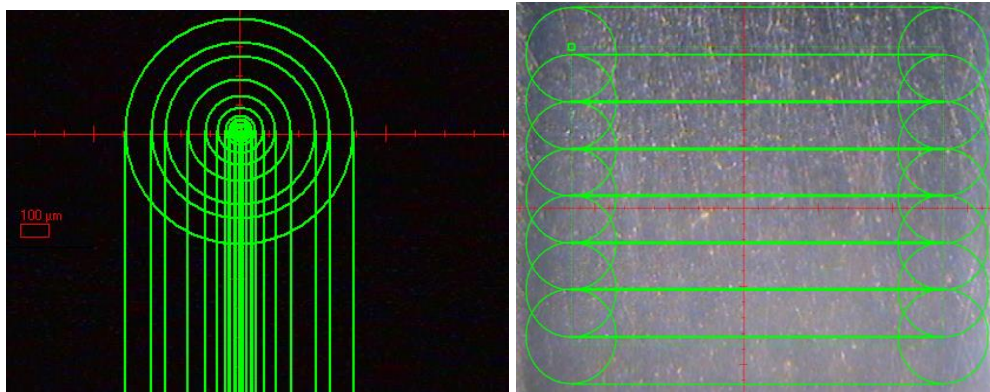
Aliajul de Ti<sub>6</sub>Al<sub>7</sub>Nb, înainte de modificarea suprafeței prin ablatie laser, a fost pregătit astfel:

- s-au îndepărtat cele mai mici asperități ale suprafeței prin șmirgheluire cu hârtie metalografică de la cea mai grosieră (granulație de ordinul 320) și până la cea mai fină (granulație de ordinul 4000), astfel încât să i se dea un luciu de oglindă;

- s-a imersat în acetona și lasat sub agitare la ultrasonicare timp de 10 minute;

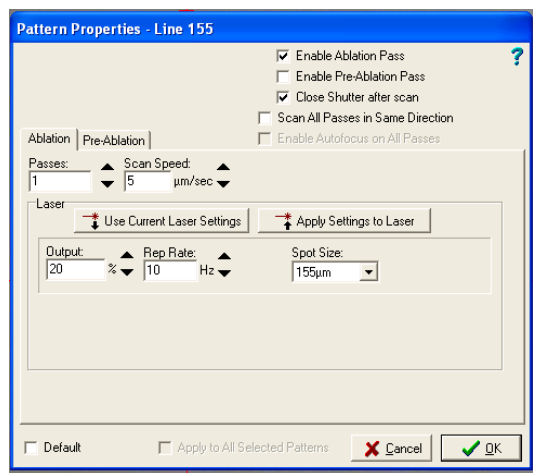
Pentru modificarea suprafeței aliajului Ti6Al7Nb s-a folosit un sistem de ablație laser Nd:YAG, utilizând următoarele protocoale de lucru:

- pe aliajul Ti6Al7Nb s-a delimitat suprafața de ablatizat prin trasarea unor linii concentrice (spoturi) cu dimensiuni de 155 μm, pe o suprafață de 16 mm<sup>2</sup>.



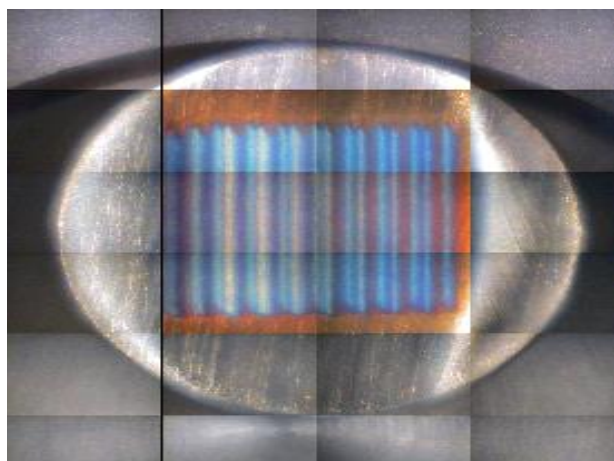
**Fig.2 1.** Delimitarea suprafeței de ablatizat pe aliajul Ti6Al7Nb

- s-au stabilit parametrii de lucru ai laserului (Fig. 2.), astfel:  
**condiția A:** viteza de scanare a suprafeței de: 10 μm/sec; capacitate de: 30%; s-au realizat două scanări a suprafeței delimitate cu o frecvență de 10 Hz.  
**condiția B:** viteza de scanare a suprafeței de: 5 μm/sec; capacitate de: 20%; s-au realizat două scanări a suprafeței delimitate cu o frecvență de 10 Hz.
- energia laserului în ambele cazuri este < de 2 J/puls pentru a se evita arderea aliajului,



**Fig.2. 2.** Stabilirea parametrilor laserului

În urma procesului fizic de ablație laser pe suprafața aliajului Ti6Al7Nb s-a obținut următoarea imagine a oxidului, Fig. 3.



**Fig. 2.3.** Modificarea suprafeței aliajului Ti6Al7Nb prin ablație laser

### **Metode de caracterizare**

#### ***A. Metode de caracterizare a suprafeței***

**1) Microscopia de Forță Atomică (AFM)** s-a folosit pentru caracterizarea topografică și morfologică a suprafețelor electrozilor în regim Contact, folosind dispozitivul A100 – SGSAFM, versiunea 081 achiziționat de la A.P.E.Research Italia.

**2) Analiza spectrofotometrică în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR)** cu care s-a caracterizat structura moleculară a acoperirilor cu apatita (Hidroxiapatita) de pe aliajul Ti6Al7Nb tratat și netratat, folosind spectrofotometrul Perkin Elmer FTIR 100, în tehnica Spectroscopia în Infraroșu cu Reflectanță Totală Atenuată (ATR/FT-IR), cu accesoriu de diamant.

**3) Analiza unghiului de contact** a condus la determinarea caracterului hidofil / hidrofob al suprafețelor studiate cu ajutorul microscopului optic de tip KSV Instruments LTD dotat cu o cameră CAM100.

**4) Microscopia Electronică de Baleiaj (SEM)** a permis evaluarea modificărilor de suprafață și anume în topografia și distribuția constituenților chimici cu ajutorul unui Environmental Scanning Electron Microscope FEI/Phillips XL30 ESEM dotat cu modulul EDAX (energy-dispersive X-ray microanalysis) la presiune de 0,7 Torr.

## ***B. Metode electrochimice de caracterizare***

Electrozii au fost caracterizați din punct de vedere electrochimic, în scopul determinării stabilității la coroziune. S-au folosit următoarele metode: trasarea curbelor Tafel pentru calcularea principalilor parametri de coroziune, trasarea curbelor de Voltametrie Ciclică (VC) și metoda spectroscopiei de impedanță electrochimică (EIS) pentru stabilirea fenomenelor de interfață.

**1) Metoda polarizării potentiodinamice** a constat în trasarea curbelor de polarizare ciclică obținute cu ajutorul dispozitivului Autolab PGSTAT 302 N dotat cu soft electrochimic. S-a trasat atât curba de polarizare anodică cât și curba de polarizare catodică. Trasarea curbelor ciclice pentru electrozii Ti6Al7Nb tratați și netratați s-a realizat între  $-0,8 \div 4$  V, cu o viteză de scanare de 2 mV/s.

Toate determinările electrochimice s-au efectuat într-o celulă electrochimică de sticlă cu trei electrozi, folosind ca electrod de lucru aliajul Ti6Al7Nb netratat și modificat în mod specific, ca electrod auxiliar electrodul din platină, iar ca electrod de referință electrodul de Ag/AgCl, NaCl sat.

**2) Metoda de Spectroscopie de Impedanță Electrochimică (EIS)** s-au realizat cu ajutorul potențostatului de tip Autolab PGSTAT 302 N dotat cu soft electrochimic, conectat la aceeași celulă electrochimică (cu trei electrozi). Toate măsurătorile s-au efectuat în soluția SBF folosită pentru studiul rezistenței la coroziune la potențialul de echilibru al electrodului în soluție. Domeniul de frecvență studiat a fost cuprins între 100 kHz și 100 mHz, iar amplitudinea a fost de  $\pm 10$  mV. Rezultatele EIS sunt prezentate sub formă de diagrame Nyquist. Spectrele EIS obținute au fost fitate cu ajutorul programului Nova.

**3) Diagramele Tafel** au fost obținute cu ajutorul potențostatului de tip Autolab PGSTAT 302 N dotat cu soft electrochimic; s-au trasat curbele anodice și catodice de polarizare în domeniul de  $\pm 150$  mV față de potențialul staționar ( $i = 0$ ), iar prin extrapolarea acestor curbe s-au obținut parametri cantitativi de coroziune.

### **Mediul fiziologic folosit:**

Probele de Ti6Al7Nb tratate prin ablatie laser în cele două condiții, precum și proba netratată, au fost caracterizate din punct de vedere electrochimic în soluția fiziologică SBF cu compoziție chimică indicată în Tabelul 2.1 [1]. De asemenea, probele au fost imersate în SBF și s-a urmărit modificările de pe suprafață în funcție de timpul de imersare în SBF.

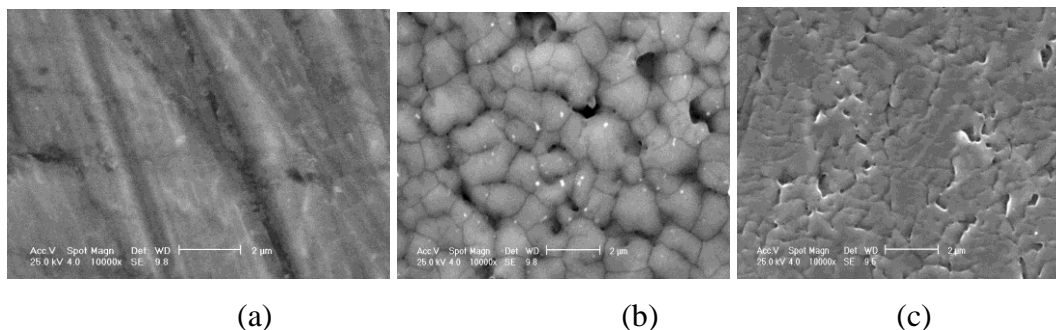
Table 1  
Reagents for preparing SBF (pH 7.40, 1 L)

Reagent	Amount	Order
NaCl	7.996 g	1
NaHCO <sub>3</sub>	0.350 g	2
KCl	0.224 g	3
K <sub>2</sub> HPO <sub>4</sub> ·3H <sub>2</sub> O	0.228 g	4
MgCl <sub>2</sub> ·6H <sub>2</sub> O	0.305 g	5
1 M-HCl	35–40 ml	6
CaCl <sub>2</sub>	0.278 g	7
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0.071 g	8
NH <sub>2</sub> C(CH <sub>2</sub> OH) <sub>3</sub>	6.057 g	9

### Caracterizarea morfologica si topografica a suprafetei aliajului Ti6Al7Nb modificata prin metoda ablatiei laser

#### Microscopia Electronică de Baleiaj (SEM)

În figura 4 sunt prezentate rezultatele caracterizării morfologice a suprafețelor aliajelor de Ti6Al7Nb cu suprafața netratată și tratată înainte de imersare în SBF:



**Fig.2.4.** Imaginile SEM pentru aliajul Ti6Al7Nb a) netratat; b) cu suprafața tratată prin ablatie laser in conditiile A și c) cu suprafața tratată prin ablatie laser in conditiile B

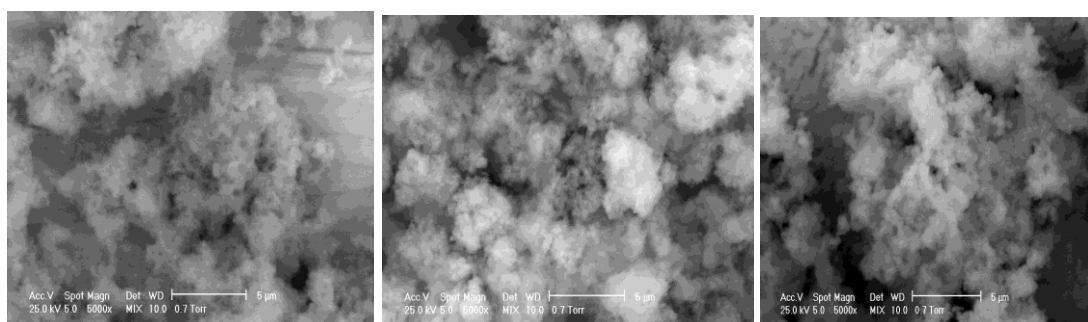
În Tabelul 2 sunt prezentate rezultatele EDAX (emission in X-rays module for chemical constituents distribution).

**Tabel 2.2.** Rezultatele EDAX înainte de imersare în SBF

Material	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> , Wt%	Nb <sub>2</sub> O <sub>5</sub> , Wt%	TiO <sub>2</sub> , Wt%
Ti6Al7Nb Netratat	3.7	10.3	86.01
Ti6Al7Nb tratat prin ablatie laser in conditiile A	3.03	10.03	86.94
Ti6Al7Nb tratat prin ablatie laser in conditiile B	3.13	9.33	87.55

In urma procesului de ablatizare cantitatea de oxizi nu s-a modificat, asa cum se observa din tabelul 2. 2, dar conform figurii 4 prin acest tratament se modifica morfologia si topografia oxidului de pe suprafata aliajului. In urma tratamentul A, structura oxidului este granulata, grauntii au dimensiuni mari alcatuiti prin aglomerarea de graunti de dimensiuni mai mici. Nu acelasi lucru se poate spune despre tratamentul B, in urma caruia oxidul formeaza o pelicula destul de compacta pe suprafata aliajului, uniformizand suprafata, pe alocuri se observa pori de dimensiuni mici.

În figura 2.55 sunt prezentate rezultatele caracterizării morfologice a suprafețelor aliajelor de Ti6Al7Nb cu suprafața netratată și tratată după 13 zile imersare în SBF:



**Fig.2.5.** Imaginile SEM pentru aliajul Ti6Al7Nb a) netratat; b) cu suprafața tratată prin ablatie laser in conditiile A și c) cu suprafața tratată prin ablatie laser in conditiile B, după 13 zile imersare in SBF

**Tabel 2.3.** rezultatele EDAX după 13 zile imersare in SBF

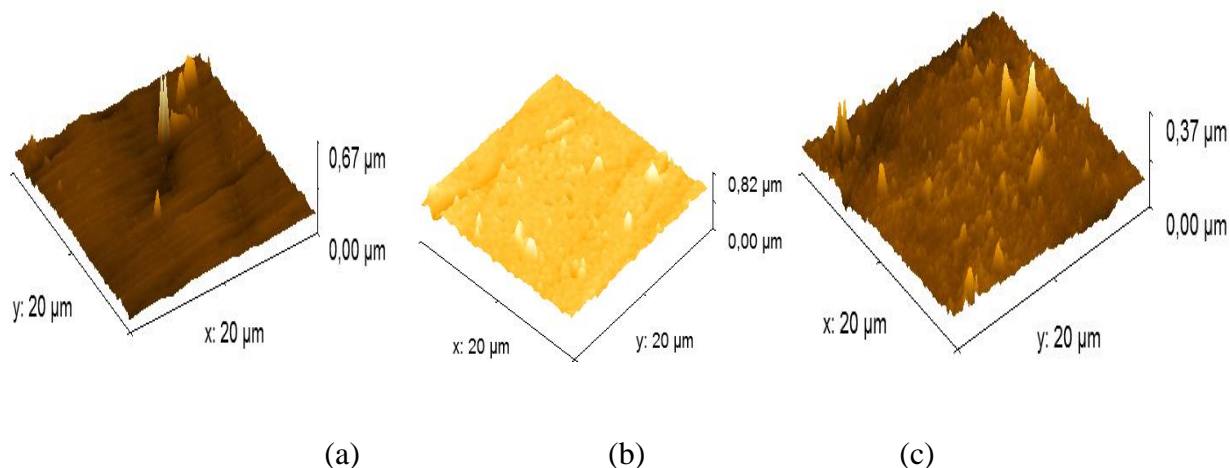
<b>EDAX elements determination (Wt %)</b>	Ti6Al7Nb Netratat	Ti6Al7Nb tratat prin ablatie laser in conditiile A	Ti6Al7Nb tratat prin ablatie laser in conditiile B
O	27.06	31.37	25.97
Al	1.66	0.99	1.32
P	4.61	7.18	5.97
Nb	4.98	4.36	4.9
Ca	5.34	8.98	7.79
Ti	45.31	38.25	45.18

Dupa 13 zile imersare in SBF cele trei suprafete studiate prezinta structuri caracteristice apatitei. In cazul aliajului tratat in conditiile A, gradul de acoperire a suprafetei cu apatita este mai mare fata de suprafata tratata in conditiile B, iar suprafata aliajului netratat are gradul de acoperire cu apatita cel mai redus. Acest lucru este sustinut si de datele EDAX, tabelul 2. 3, unde valoarea

cea mai ridicata a cantitatii in (Wt %) de Ca si P s-a inregistrat in cazul aliajului tratat in conditiile A, urmata de conditiile B si apoi de aliajului netratat.

### *Microscopia de Forță Atomică (AFM)*

În figura 2. 6 sunt prezentate imaginile tri-dimensionale AFM pentru aliajul Ti6Al7Nb netratat și tratat înainte de imersare in SBF:



**Fig.2.6.** Imaginile tri-dimensionale ale aliajului Ti6Al7Nb a) netratat; b) cu suprafața tratată prin ablatie laser in conditiile A și c) cu suprafața tratată prin ablatie laser in conditiile B, scanat la scală de  $20 \mu\text{m}^2$

Cu ajutorul programului Gwyddion s-a calculat valorile rugozităților  $R_a$  (rugozitatea medie) și  $R_{ms}$  (rugozitatea medie pătratică), indicate în tabelul următor:

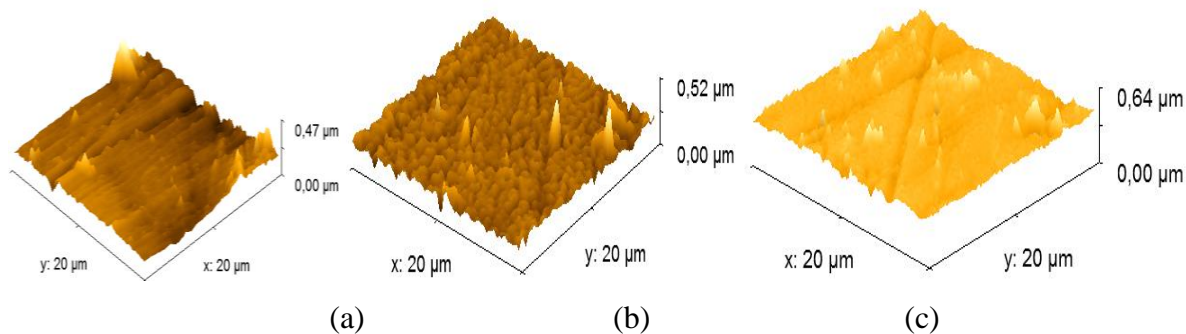
**Tabel. 2.4.** Rugozitatea suprafețelor aliajului Ti6Al7Nb netratat și tratat

<b>Materiale</b>	<b><math>R_a</math> (nm)</b>	<b><math>R_{ms}</math> (nm)</b>
Ti6Al7Nb netratat	27,6	40,3
Ti6Al7Nb tratat prin ablatie laser in conditiile A	63	79,6
Ti6Al7Nb tratat prin ablatie laser in conditiile B	18,3	24,4

Imaginile AFM ale suprafețelor tratate prin ablatie laser (Figura 6) sustin datele SEM. In urma tratamentului cu ablatie laser suprafata aliajului este modificata la nivel morfologic, oxidul are structura granulara in cazul aliajului tratat in conditiile A si structura partial granulara, mai mult compacta, in cazul aliajului tratat in conditiile B. Rugozitatea suprafeței este marita in conditiile A si micsorata in conditiile B comparativ cu aliajul netratat.

În figura 2.7 sunt prezentate imaginile tri-dimensionale AFM pentru aliajul Ti6Al7Nb netratat și tratat dupa 1 zi imersare in SBF:





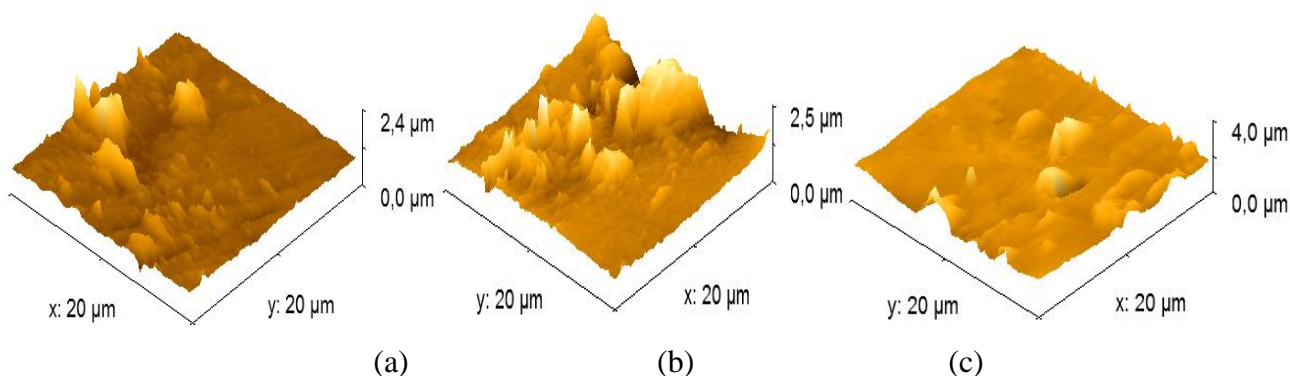
**Fig.2. 7.** Imaginile tri-dimensionale dupa **1 zi imersie** in SBF ale aliajului Ti6Al7Nb a) netratat; b) cu suprafața tratată prin ablatie laser in conditiile A și c) cu suprafața tratată prin ablatie laser in conditiile B, scanat la scală de  $20 \mu\text{m}^2$

La nivel morfologic, dupa 1 zi imersare in SBF, nu se observa mari modificari, dar rugozitatea este marita in toate cazurile (Tabel 5), datorita formarii si depunerii de apatita pe suprafetele tratate si netratata ale aliajului Ti6Al7Nb.

**Tabel.2. 5.** Rugozitatea suprafețelor aliajului Ti6Al7Nb netratat și tratat dupa 1 zi imersare in SBF

<b>Material</b>	<b>R<sub>a</sub> (nm)</b>	<b>R<sub>ms</sub> (nm)</b>
Ti6Al7Nb netratat	32,7	47,2
Ti6Al7Nb tratat prin ablatie laser in conditiile A	84,8	100,4
Ti6Al7Nb tratat prin ablatie laser in conditiile B	127	147,4

In figura 2.8 sunt prezentate imaginile tri-dimensionale AFM pentru aliajul Ti6Al7Nb netratat și tratat dupa 2 zile imersare in SBF:



**Fig.2. 8.** Imaginile tri-dimensionale dupa **2 zile imersie** in SBF ale aliajului Ti6Al7Nb a) netratat; b) cu suprafața tratată prin ablatie laser in conditiile A și c) cu suprafața tratată prin ablatie laser in conditiile B, scanat la scală de  $20 \mu\text{m}^2$

**Tabel. 2 6.** Rugozitatea suprafețelor aliajului Ti6Al7Nb netratat și tratat după 2 zile imersare în SBF

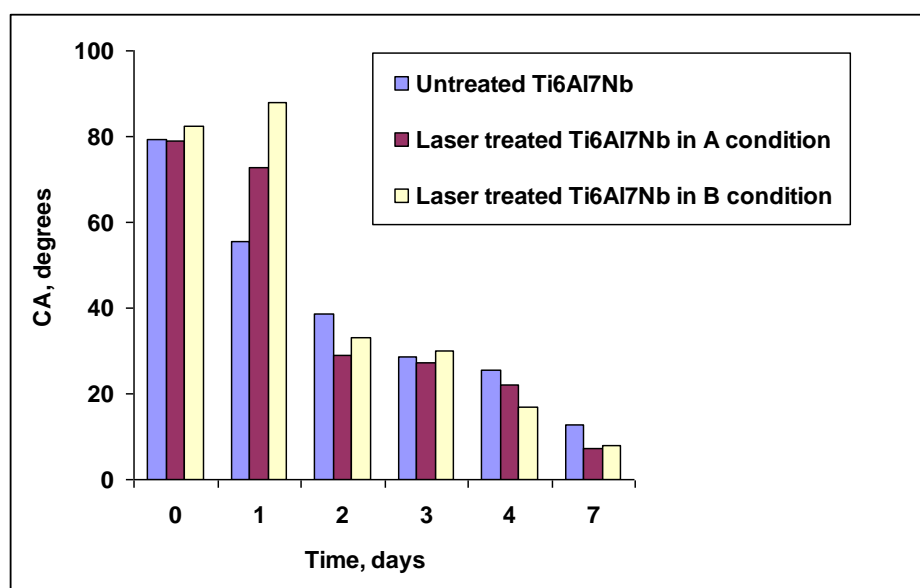
<b>Materiale</b>	<b>R<sub>a</sub> (nm)</b>	<b>R<sub>ms</sub> (nm)</b>
Ti6Al7Nb netratat	248	312
Ti6Al7Nb tratat prin ablatie laser în condițiile A	300	433
Ti6Al7Nb tratat prin ablatie laser în condițiile B	276	492

Din tabelul 6 se observa că dacă timpul de imersie al probelor în SBF crește, factorul de rugozitate crește și el, indicând formarea apatitei pe anumite zone de nucleere de pe suprafețele tratate și netratate a aliajului.

Așa cum s-a arătat și în imaginile SEM, suprafața cu un grad de acoperire cu apatita ridicat a fost înregistrat în cazul aliajului tratat în condițiile A, unde s-a obținut și valoarea cea mai ridicată a rugozității ( $R_a = 300$  nm).

#### ***Măsurători ale unghiului de contact***

Variația unghiului de contact cu timpul de imersie în SBF este prezentată în figura 2.9.

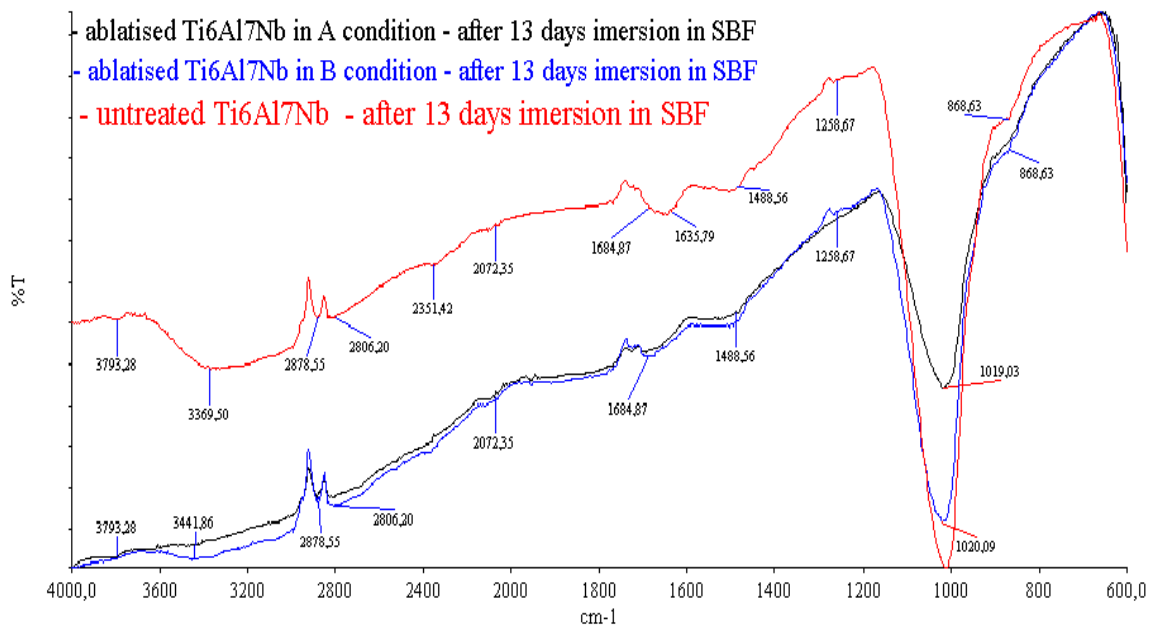


**Fig.2.9** Variația unghiului de contact cu timpul de imersie în SBF

La momentul inițial, înainte de imersare în SBF, valorile unghiului de contact indică un caracter mai mult hidrofob, mai ales în cazul B unde structura filmului de oxid este mai compact, iar cu creșterea timpului de imersare în SBF, valoarea unghiului de contact scade în toate cazurile, indicând un caracter hidrofob datorat filmului de apatita care acoperă suprafețele tratate și netratate ale

aliajului. Suprafata aliajului tratat in conditiile A, dupa 7 zile imersie in SBF, are valoarea unghiului de contact cea mai mica, ceea ce indica faptul ca stratul de apatita se formeaza in cantitate mai ridicata in acest caz, fapt sustinut si de analizele SEM si AFM.

### *Caracterizare prin Spectrometrie în Infraroșu cu Transformata Fourier (FT-IR)*



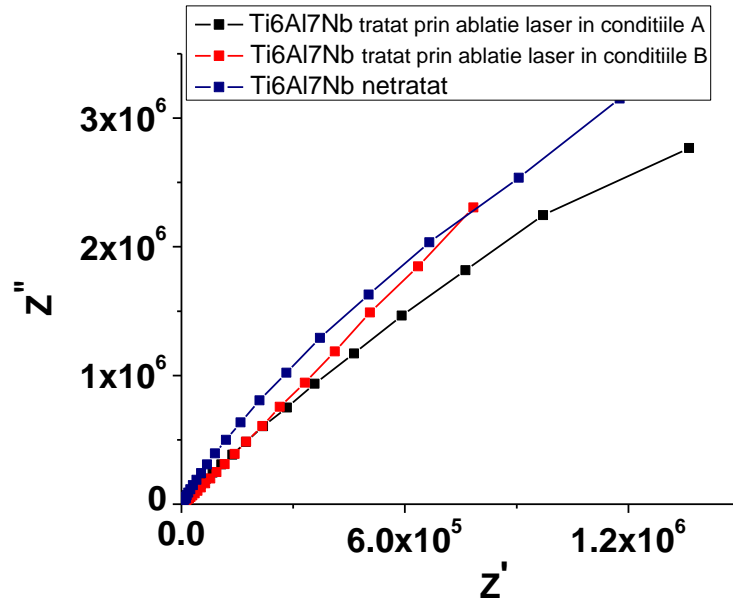
**Fig.2. 10.** Spectrele ATR/FT-IR dupa 13 zile imersie in SBF

In toate spectrele FT-IR se observa benzi corespunzatoare gruparii **hidroxil** la  $\sim 2878 \text{ cm}^{-1}$ , ionilor **carboxil** in regiunea  $1700 \div 1300 \text{ cm}^{-1}$ , picuri datorate ionului carbonat de vibratie  $\nu_3$  si picul de la  $\sim 866 \text{ cm}^{-1}$  corespunzator vibratiei  $\nu_2$ . De asemenea, au fost inregistrate picuri corespunzatoare ionilor **fosfat** la  $\sim 1013.23 \text{ cm}^{-1}$ .

### **Caracterizarea electrochimică**

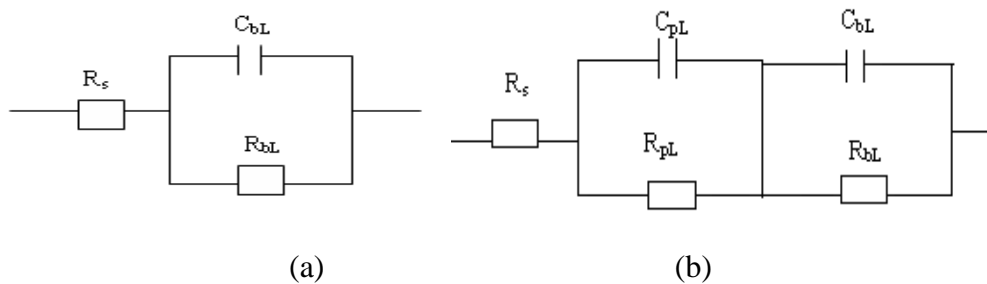
#### *Spectroscopia de Impedanță Electrochimică*

Diagramele Nyquist pentru sistemele Ti6Al7Nb tratate prin ablatie laser si netrate inainte de imersare in SBF sunt arătate în figura 2.11.



**Fig.2.11.** Diagramele Nyquist în soluție SBF pentru Ti6Al7Nb netratat și modificat prin ablatie laser, la timpul inițial de imersie în soluție SBF

În cazul aliajului Ti6Al7Nb netratat și modificat prin ablatie laser în condițiile B, Figura 2.12 a, circuitul electric echivalent folosit la fitarea rezultatelor EIS este alcătuit din: rezistența soluției SBF ( $R_s$ ), rezistența de transfer de sarcină ( $R_{bL}$ ) legată în paralel cu elementul de fază constantă atribuit stratului dublu electric sau filmului de oxid bariera ( $CPE_{bL}$ ). Spre deosebire de aliajul tratat în condițiile B, în cazul celui modificat prin ablatie laser în condițiile A, având o structură a oxidului granulară și nu compactă ca în primele cazuri, digramele Nyquist conține 2 constante de timp, ceea ce înseamnă că circuitul electric, Figura 12b, are încă două elemente de circuit  $R_{pL}$  și  $C_{pL}$ , care reprezintă rezistența stratului modificat prin ablatie laser în condițiile A și respectiv, elementul de fază constantă corespunzător filmului de oxid modificat.



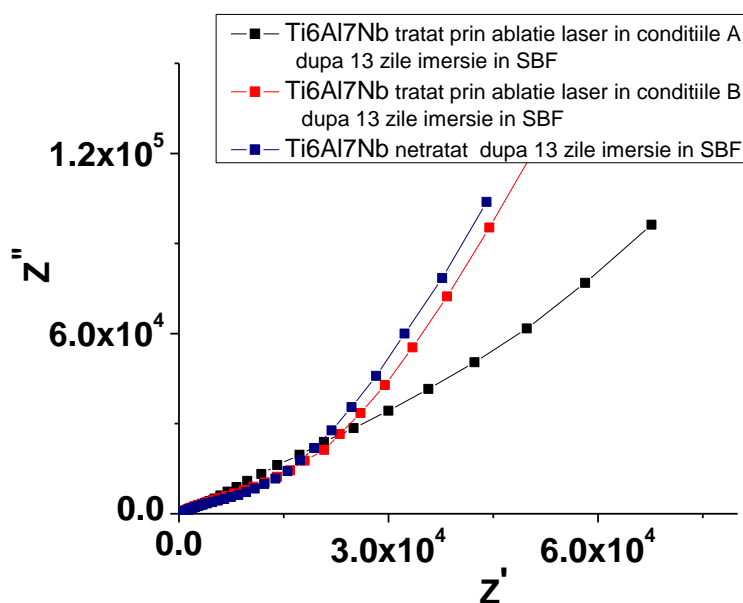
**Fig.2. 12.** Circuitele echivalente electrice pentru: a) aliajul Ti6Al7Nb netratat și tratat prin ablatie laser în condițiile B b) aliajul Ti6Al7Nb tratat prin ablatie laser în condițiile A

Rezultatele procesului de fitare sunt prezentate în tabelul următor.

**Tabel 2.7.** Parametrii electrici obținuți în urma fitării rezultatelor experimentale ale testelor EIS pentru aliajul Ti6Al7Nb netratat și tratat

Parametrii	Ti6Al7Nb netratat	Ti6Al7Nb tratat prin ablatie laser in condițiile A	Ti6Al7Nb tratat prin ablatie laser in condițiile B
$R_s (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	259	206	217
$C_{pL} (\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	-	$13.4 \cdot 10^{-6}$	-
$n_1$	-	0,719	-
$R_{pL} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	-	$9.47 \cdot 10^{+3}$	-
$C_{bL} (\text{F} \cdot \text{cm}^2)$	$2.91 \cdot 10^{-6}$	$3.63 \cdot 10^{-6}$	$3.09 \cdot 10^{-6}$
$n_2$	0,832	0,790	0,849
$R_{bL} (\Omega \cdot \text{cm}^2)$	$12.9 \cdot 10^{+6}$	$300 \cdot 10^{+6}$	$32.5 \cdot 10^{+6}$

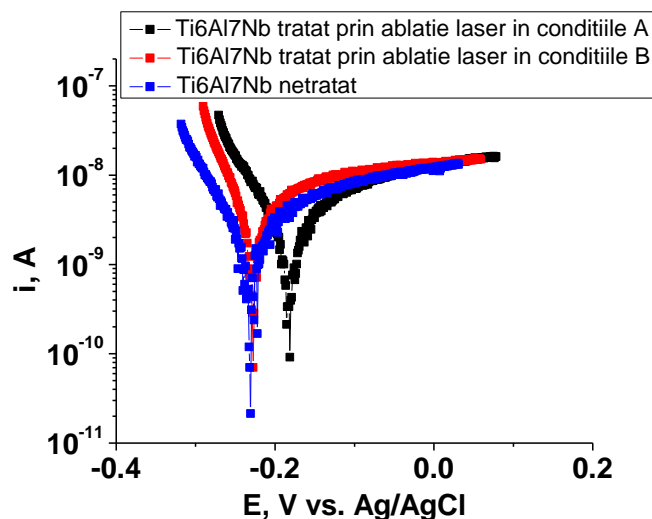
Datele din tabelul 7 indica faptul ca in urma tratamentului de ablatie, in ambele conditii, rezistenta filmului de oxid este imbunatatita, modificarea morfologica a acestuia in urma tratamenului laser induce formarea unei structuri mai stabile electrochimic. Valoarea cea mai ridicata a rezistentei de transfer de sarcină ( $R_{bL}$ ) este inregistrata in cazul aliajului tratat in conditiile A, iar valorile lui n indica un caracter capacitiv, in toate cazurile, ale filmului de oxid de pe suprafata aliajului Ti6Al7Nb.



**Fig.2.13.** Diagramele Nyquist în soluție SBF pentru Ti6Al7Nb netratat si modificat prin ablatie laser, dupa 13 zile imersare in SBF

## Diagrame Tafel

În figura 14 sunt prezentate diagramele Tafel ale electrodului Ti6Al7Nb netratat și tratat, la timpul inițial de imersie în soluție SBF.



**Fig.2.14.** Diagramele Tafel la momentul inițial de imersie în SBF pentru electrozul Ti6Al7Nb netratat și tratat

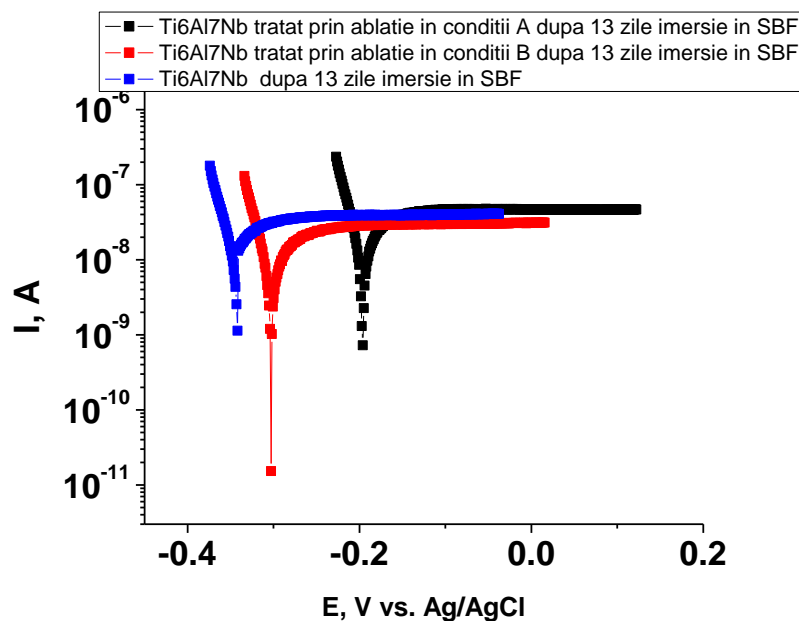
În urma tratamentului de ablatie laser, modificarea morfologică a oxidului de pe suprafața aliajului de titan în cele două condiții A și B, duce la deplasarea potențialului de coroziune spre valori mai puțin electronegative față de aliajul netratat.

În tabelul 2.8. sunt prezentați parametrii de coroziune obținuți din diagramele Tafel:

**Tabel 2.8.** Parametrii de coroziune

Parametrii	Ti6Al7Nb netratat	Ti6Al7Nb tratat prin ablatie laser în condițiile A	Ti6Al7Nb tratat prin ablatie laser în condițiile B
$I_{cor}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$1.81 \cdot 10^{-8}$	$3.43 \cdot 10^{-8}$	$2.98 \cdot 10^{-8}$
$E_{cor}$ (V)	-0,233	-0,183	-0,227
$R_p$ (Ω·cm <sup>2</sup> )	$10.05 \cdot 10^{+6}$	$7.82 \cdot 10^{+6}$	$5.12 \cdot 10^{+6}$
$V_{cor}$ (mm/an)	$1.54 \cdot 10^{-4}$	$2.93 \cdot 10^{-4}$	$2.55 \cdot 10^{-4}$

Valorile densităților de curent și a vitezelor de coroziune din tabelul 2.8, sunt de același ordin de mărime în toate cazurile studiate.



**Fig.2.15 .** Diagramele Tafel dupa 13 zile imersie in SBF pentru electrodul Ti6Al7Nb netratat și tratat

### **Obținerea structurilor de polipirol (PPy) pe substratul Ti6Al7Nb și caracterizarea lor la timpul initial si dupa 28 zile imersie in SBF**

Conform conceptului de imbunatatire a stratului protector pe aliaj de Ti prin imersare in SBF in conditiile indicate de testul KOKUBO, in aceasta s-a urmarit comportarea electrochimica a stratului de polimer conductor obtinut pe aliaj Ti. Pentru aceasta la sinteza polipirolului (PPy) pe **aliajul românesc Ti6Al7Nb** s-au folosit următoarele materiale:

- **Monomer de pirol (Py)** achiziționat de la Aldrich, care a fost distilat și depozitat la întuneric la  $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$  înainte de utilizare.

- **Electrolit suport - Acid oxalic ( $\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$ ) ( $\geq 99\%$ , Aldrich)** de concentrație 0.2 M în soluție apoasă.

Electrodepunerile se realizează pe probe sub formă de discuri cu diametrul de 1 cm și 2 cm grosime.

Suprafața electrodului se polisează cu hârtie abrazivă de carbură de siliciu de 1200  $\mu\text{m}$  rugozitate și se spală în baie cu ultrasunete. Pentru obținerea unui strat de polipirol aderent pe suprafața electrodului de Ti6Al7Nb, după șmirgheluire, probele au fost tratate chimic cu soluție apoasă de NaOH 0.5 M și  $\text{H}_2\text{O}_2$  1 M [2].

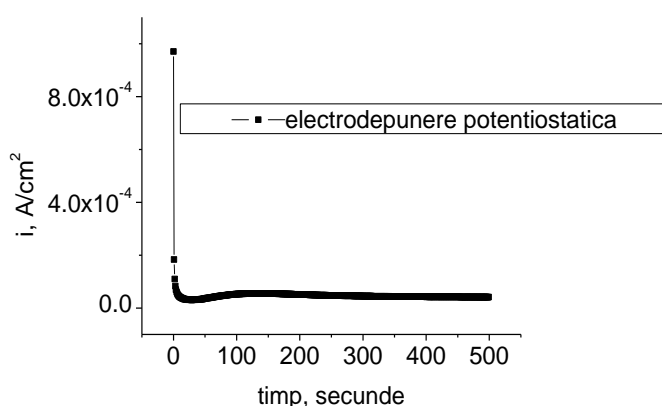
Electrodepunerea de PPy se face prin folosirea unei celule electrochimice alcătuite din trei electrozi (electrodul de lucru de Ti6Al7Nb, electrodul de referință Ag/AgCl, KCl și un contraelectrod de platină), o soluție de monomer, un solvent apropiat și un electrolit suport (dopantul) și se aplica o tensiune de 0.9 V vs. Ag/AgCl timp de 500 sec. Celula electrochimică este conectată la un potențiostat Autolab PGSTAT 302 N dotat cu sistem software electrochimic general – GPES și Nova.



**Fig. 2.16.** Celula electrochimica folosita la depunerea filmelor de PPy si potențiostatul Autolab PGSTAT 302 N

Variația curentului în timp obținută la electrodepunerea potențiostatică de PPy din soluție apoasă de 0.2 M Py în 0.2 M acid oxalic pe un electrod de Ti6Al7Nb la tensiunea aplicată de 0.9 V vs. Ag/AgCl [3] este prezentată în figura 2.17.

Cronoamperograma este divizată în două domenii. La început, densitatea de curent scade datorită formării stratului de oxid, urmată de o perioadă de inducție scurtă în care densitatea de curent crește liniar în timp, datorită formării nucleilor și creșterii numărului de nucleii. Se atinge maximumul la  $i_{\max} = 0.8 \cdot 10^{-4} \text{ A/cm}^2$ , după care densitatea de curent scade, atingând starea de stabilitate corespunzătoare creșterii stratului de polimer



**Fig. 2.17.** Curba cronoamperometrică din timpul electropolimerizării potențiostatice a 0.2 M Py în 0.2 M acid oxalic soluție apoasă pe un electrod de Ti6Al7Nb la tensiunea aplicată de 0.9 V vs. Ag/AgCl

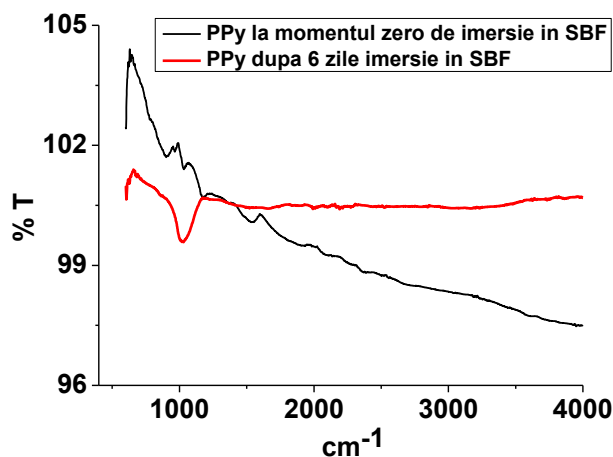
Sarcina totală folosită pentru polimerizarea potențiostatică a pirolului în soluție apoasă de 0.2 M acid oxalic este de 94 mC.



## Caracterizarea structurala a suprafetei aliajului Ti6Al7Nb /PPy / apatita

### Caracterizare prin Spectrometrie în Infraroșu cu Transformata Fourier (FT-IR)

Analizele ATR/FT-IR pentru filmul de PPy obținut din soluție apoasă de acid oxalic 0.2 M prin metoda potențiostatică, sunt ilustrate în figura 2.18.



**Fig. 2.18.** Spectrele ATR/FT-IR pentru filmele de PPy la timpul zero și după 6 zile imersie în SBF comparativ cu Ti6Al7Nb neacoperit cu PPy

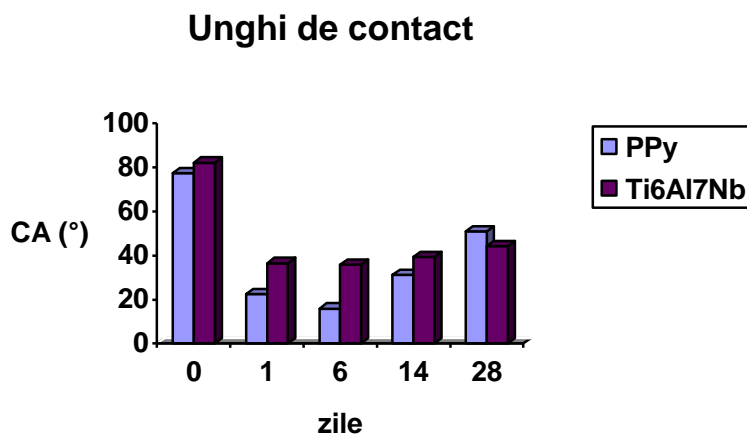
În cazul filmului de PPy obținut prin metoda potențiostatică spectrul FTIR prezintă următoarele benzi caracteristice: banda de întindere N-H corespunzătoare piroulului apare la aproximativ 3421.38 cm<sup>-1</sup>. Benzile de intensitate mică evidențiate în regiunea 2930 - 2000 cm<sup>-1</sup> corespund vibrației de întindere a legăturii C-H [4-6]. Benzile prezente în domeniul 1600 - 1100 cm<sup>-1</sup> sunt caracteristice absorbției polipirolului. Spectrul înregistrat pentru filmul de PPy obținut prin metodele potențiostatică prezintă banda de absorbție la 1623.21 cm<sup>-1</sup> atribuită întinderii dublei legături C=C din inelul piroulului. Vibrațiile fundamentale N-H corespunzătoare polipirolului se observă la 1542.07 cm<sup>-1</sup> [7,8]. Picurile de la 1128.83 cm<sup>-1</sup>, 1179 cm<sup>-1</sup> și 1133 cm<sup>-1</sup> sunt caracteristice întinderii C-C. Spectrele înregistrate la 1030.32 cm<sup>-1</sup> sunt benzi de absorbție corespunzătoare vibrației plane =C-H [9]. De asemenea, picurile de la 965.28 cm<sup>-1</sup> corespund vibrației în afara planului a legăturii C-C.

După 6 zile imersie în SBF a aliajului de Ti6Al7Nb neacoperit și acoperit cu PPy, spectrele FT-IR conțin benzi caracteristice apatitei: banda de întindere a grupării hidroxil la 3178 și 3000 cm<sup>-1</sup>; benzi corespunzătoare ionilor carbonați la picurile din regiunea 1700 ÷ 1300 cm<sup>-1</sup> datorate vibrației  $\nu_3$  și picul la 866 cm<sup>-1</sup> corespunzător vibrației  $\nu_2$ ; precum și benzi

corespunzatoare ionilor fosfat la  $1013.23\text{ cm}^{-1}$ , ceea ce indica faptul ca intreaga suprafata de PPy si aliaj au fost acoperite cu un film de apatita.

### *Unghiul de contact*

Masuratori ale unghiului de contact s-au realizat la timpi diferiti de imersie in SBF, cu scopul de a se urmarii influenta filmului de apatita format pe suprafata aliajului netratat si acoperit cu PPy asupra caracterului hidrofil/hidrofob.



**Fig. 2.19.** Variatia unghiului de contact cu timpul de imersie in SBF

La timpul initial de imersie in SBF prezenta filmului de PPy imbunatateste caracterul hidrofilic al suprafetei prin micșorarea valorii unghiului de contact de la  $82,05^{\circ}$  cat corespunde aliajului Ti6Al7Nb netratat la  $77,36^{\circ}$ .

Pana la 6 zile imersie in SBF ambele suprafete prezinta o scadere pronuntata a unghiului de contact, ceea ce indica faptul ca pe suprafata aliajului netratat si tratat cu PPy se depune un film de apatita care imbunatateste caracterul hidrofilic.

Dupa 6 zile imersie in SBF se observa o usoara crestere a valorii unghiului de contact in ambele cazuri, deoarece pe suprafata nou formata apatita creste neregulat pe zone specifice de nucleere, ceea ce duce la variatia unghiului de contact si a rugozitatii.

### **Caracterizarea electrochimica a suprafetei electrozilor Ti6Al7Nb / PPy si Ti6Al7Nb / PPy / apatita**

Pentru a studia efectul prezentei apatitei de pe suprafata filmului de PPy asupra stabilitatii electrochimice a filmului polimeric, se realizeaza caracterizarea electrochimica prin metodele de voltametrie ciclica, diagrame Tafel si EIS la momentul initial si dupa 28 de zile imersie in solutie SBF.

### Voltametrie Ciclica

Voltamogramele ciclice obținute pe electrozii Ti6Al7Nb / PPy în domeniul de potențial de  $-0.5 \div 0.5$  V, cu viteza de scanare de 0.05 V/sec, 10 cicluri, la momentul initial si dupa 28 de zile imersie in solutie SBF, sunt prezentate în figurile urmatoare.

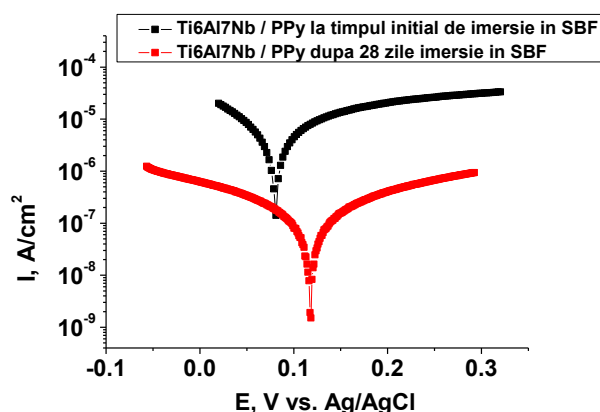


**Fig. 2.20.** Voltamogramele ciclice obtinute la timpul initial de imersie si dupa 28 zile imersie in SBF pentru Ti6Al7Nb/PPy,  $-0.5 \div 0.5$  V, 0.05 V/sec, 10 cicluri.

Se observa ca filmele de PPy si PPy/apatita prezintă un comportament capacitiv, mai ales dupa 28 zile imersie in SBF datorita prezentei apatitei pe suprafata, unde cele 10 curbe se suprapun, indicând o stabilitate ridicată a filmului de polimer format.

### Diagrame Tafel

Se trasează diagramele Tafel pentru electrozii Ti6Al7Nb / PPy la momentul initial si dupa 28 de zile imersie in solutie SBF. Pentru determinarea parametrilor electrochimici se extrapolează curbele catodice și anodice de polarizare Tafel.



**Fig.2. 21.** Diagramele Tafel la momentul initial si dupa 28 de zile imersie in solutie SBF pentru filmul de PPy obținut din soluție apoasă de **0.2 M Py și 0.2 M acid oxalic**

Comparând diagramele obținute la cei doi timpi de imersie în SBF se poate observa un comportament anticoroziv mai bun pentru filmul de PPy după 18 zile imersie în SBF datorită formării apatitei pe filmul de PPy deșus pe aliajul de titan, acest lucru reflectându-se din parametrii de coroziune mai buni, indicați în tabelul de mai jos.

**Tabel 2.10.** Parametrii de coroziune obținuți din diagramele Tafel

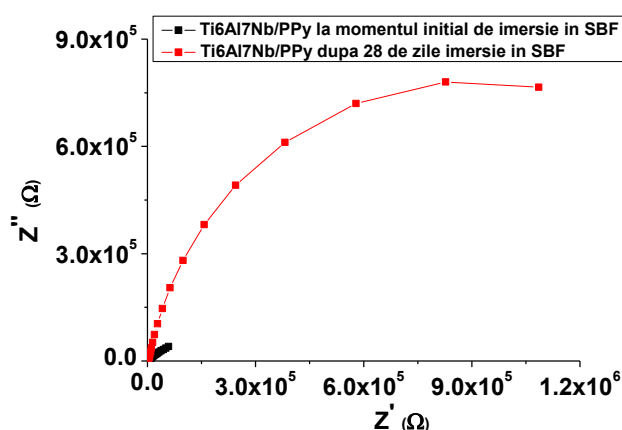
Electrozi	$i_{cor}$ (A/cm <sup>2</sup> )	$R_p$ (Ω/cm <sup>2</sup> )	$E_{cor}$ (V)	$V_{cor}$ (mm/year)
TiAlNb/PPy	$2.108 \cdot 10^{-6}$	$4.184 \cdot 10^{+3}$	0.08V	$5.913 \cdot 10^{-2}$
TiAlNb/PPy/apatita	$4.316 \cdot 10^{-7}$	$1.647 \cdot 10^{+6}$	0.117	$3.68 \cdot 10^{-3}$

După 28 de zile imersie în soluție SBF toți parametrii de coroziune sunt îmbunătățiți, din tabel se poate observa că rezistența de polarizare ( $R_p$ ) este mărită cu două ordine de mărime după 28 de zile în SBF față de timpul inițial, de asemenea potențialul de coroziune ( $E_{cor}$ ) este deplasat în domeniu mai electropozitiv, iar densitatea de curent ( $i_{cor}$ ) și viteza de coroziune ( $V_{cor}$ ) sunt mai mici după 28 de zile imersie în SBF.

#### *Spectroscopia de Impedanță Electrochimică*

În figurile următoare sunt prezentate spectrele Nyquist corespunzătoare filmului de PPy la timpul inițial și după 28 de zile imersie în soluție SBF.

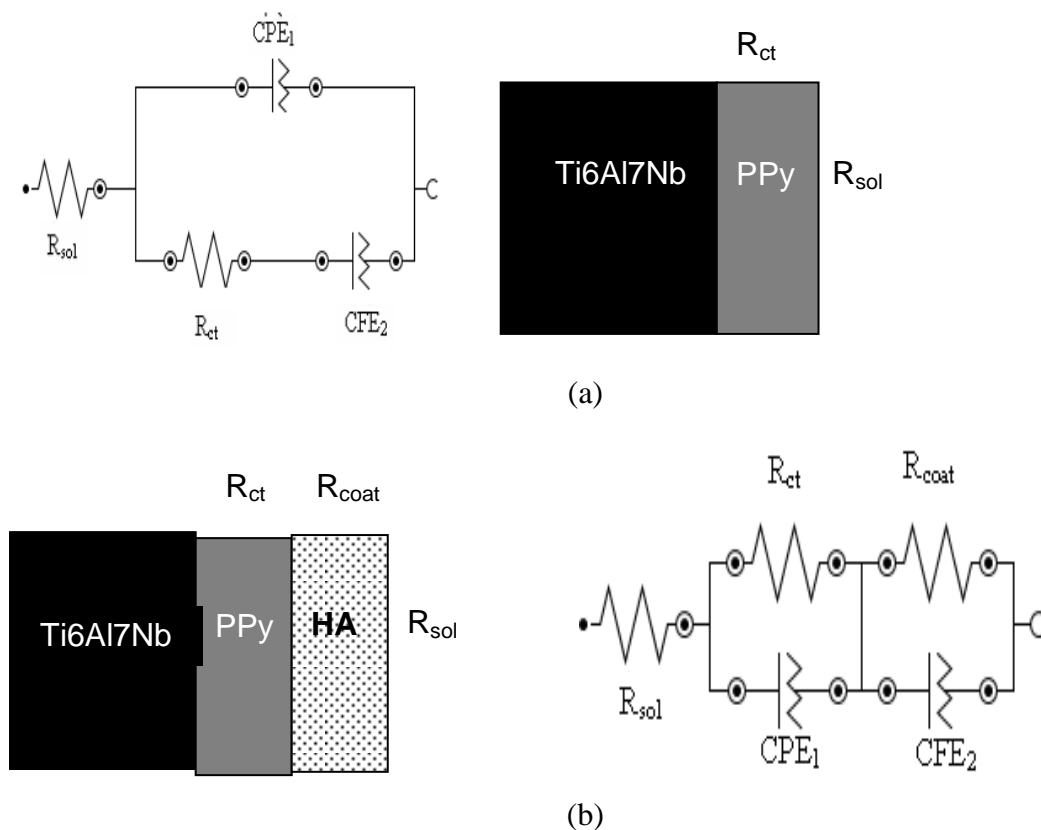
În toate cazurile studiate spectrele de impedanță au fost realizate la potențialul de echilibru în soluție SBF.



**Fig. 2.22.** Diagramele Nyquist în soluție SBF la momentul inițial și după 28 de zile imersie ale filmului de PPy

Dupa 28 de ore imersie in SBF valoarea impedantei corespunzatoare filmului de PPy este mai ridicata datorita formarii apatitei pe suprafata stratului de polimer, obtinandu-se un film cu stabilitate imbunatatita.

Circuitele electrice utilizate la fitarea datelor EIS obtinute la timpul initial si dupa 28 de zile imersie a filmului de PPy in SBF contine  $R_s$  rezistența soluției SBF,  $R_{ct}$  rezistența de transfer de sarcină și  $CPE_1$  este un element de fază constantă corespunzător stratului dublu electric de la interfața electrod / soluție de electrolit,  $R_{coat}$  este rezistenta filmui format din PPy + apatita si  $CFE_2$  este elementul de fază constantă corespunzător filmului de PPy [10].



**Fig.2 23.** Circuitele electrice echivalente folosite la fitarea datelor EIS (a) corespunzatoare filmului de PPy la timpul initial de imersie in SBF si (b) corespunzatoare filmului de PPy+apatita dupa 28 zile imersie in SBF

Parametrii electrici obtinuti in urma fitarii datelor EIS sunt prezentati in tabelul urmator.

**Tabel 2.11.** Parametrii electrici obținuți pentru filmul de PPy la timpul initial si dupa 28 de zile imersie in SBF

Electrozi	$R_{sol}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$CPE_1$ ( $F \text{ cm}^{-2}$ )	$n_1$	$R_{ct}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )	$CFE_2$ ( $F \text{ cm}^{-2}$ )	$n_2$	$R_{coat}$ ( $\Omega \text{ cm}^2$ )
TiAlNb/PPy	233	$1.77 \cdot 10^{-5}$	0.434	$6.10 \cdot 10^{+3}$	$1.22 \cdot 10^{-6}$	0.859	-
TiAlNb/PPy/apatita	223	$4.51 \cdot 10^{-6}$	0.871	$1.94 \cdot 10^{+6}$	$9.36 \cdot 10^{-6}$	0.749	$9.36 \cdot 10^{+3}$

Valorile rezistentelor de transfer de sarcina obtinute din masuratori EIS sunt de acelasi ordin de marime cu rezistentele de polarizare obtinute din diagramele Tafel.

Valorile lui  $n$  indica un caracter capacitiv al filmului de PPy in ambele cazuri. Filmul de PPy+apatita format dupa 28 de zile imersie in SBF are stabilitate ridicata, valoarea rezistentei de transfer de sarcina fiind mai mare cu doua ordine de marime fata de cea obtinuta la timpul initial de imersie.

## Concluzii

1. Morfologia si topografia oxidului de pe suprafata aliajului de Ti6Al7Nb a fost modificata prin aplicarea a doua conditii de ablatizare laser, obtinandu-se doua structuri diferite cu stabilitate electrochimica diferita. Astfel, filmul de oxid modificat prin metoda A are o structura granulara, grauntii au dimensiuni mari alcatuiti prin aglomerarea de graunti de dimensiuni mai mici cu rugozitate ridicata si unghi de contact mai hidrofил fata de filmul de oxid modificat prin tratamentul B care are o structura compacta, avand pe alocuri pori de dimensiuni mici, cu rugozitate mai mica si caracter hidrofobic mai pronuntat.
2. Caracterizarea electrochimica a structurilor de oxid noi formate prin ablatie laser, in ambele conditii, arata o imbunatatire a rezistenta filmului de oxid, modificarea morfologica a acestuia in urma tratamenului laser induce formarea unei structuri mai stabile electrochimic. Valoarea cea mai ridicata a rezistentei de transfer de sarcina ( $R_{bL}$ ) este inregistrata in cazul aliajului tratat in conditiile A, iar valorile lui  $n$  indica un caracter capacitiv al filmului de oxid, in toate cazurile.
3. Dupa 13 zile imersare in SBF suprafata aliajului de Ti6Al7Nb netratat si tratat prin cele doua tratamente de ablatie laser prezinta formarea unor structuri caracteristice apatitei. Aliajul tratat prin conditiile A prezinta un grad de acoperire cu apatita a suprafetei mai mare fata de suprafata tratata in conditiile B, iar suprafata aliajului netratat are gradul de acoperire cu apatita cel mai redus.
4. Valoarea rugozitatii creste cu timpul de imersie in SBF in toate cazurile studiate, iar unghiul de contact indica o imbunatatire al caracterului hidrofил al suprafetelor, datorita formarii apatitei pe suprafetele tratate prin ablatie laser si netratate, fapt sustinut si de datele FTIR care contin picuri caracteristice gruparilor din apatita.
5. De asemenea, pe aliajul de Ti6Al7Nb s-a depus electrochimic un film de PPy prin metoda electrochimica potentiostatica.
6. Dupa 28 de zile imersie in solutie SBF, pe filmul de PPy s-a format un strat de apatita

care duce la imbunatatirea caracterului electrochimic al filmului de polimer prin obtinerea unui film compozit cu rezistenta de polarizare mai ridicata si caracter hidrofilic mai pronuntat fata de filmul de PPy fara apatita.

### Determinarea biocompatibilitatii pentru suprafete modificate prin adaos cu nanoparticule

Nanoparticulele care au fost adaugate pe suporturi pe baza de Ti si a caror biocompatibilitate a fost urmarita in aceasta etapa au fost cele de Ag care au si efect antibacterian. In acest scop s-a adaugat hidroxiapatita pe suport de TiAlZr si apoi au fost introduse nanoparticulele de Ag. Acoperirea obtinuta a fost analizata prin TEM, SEM, FT-IR si electrochimic. In figura 2.24 sunt imaginile TEM si In 2.25 imaginile SEM

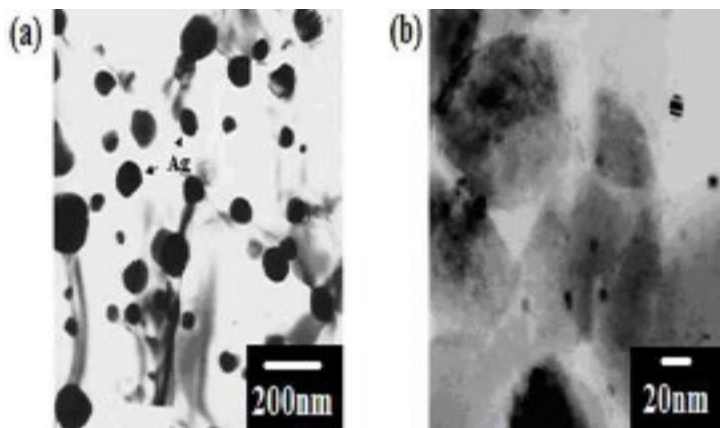


Figura 2.24 Imagini TEM ale stratului format de hidroxiapatita si dopat cu nanoparticule Ag.

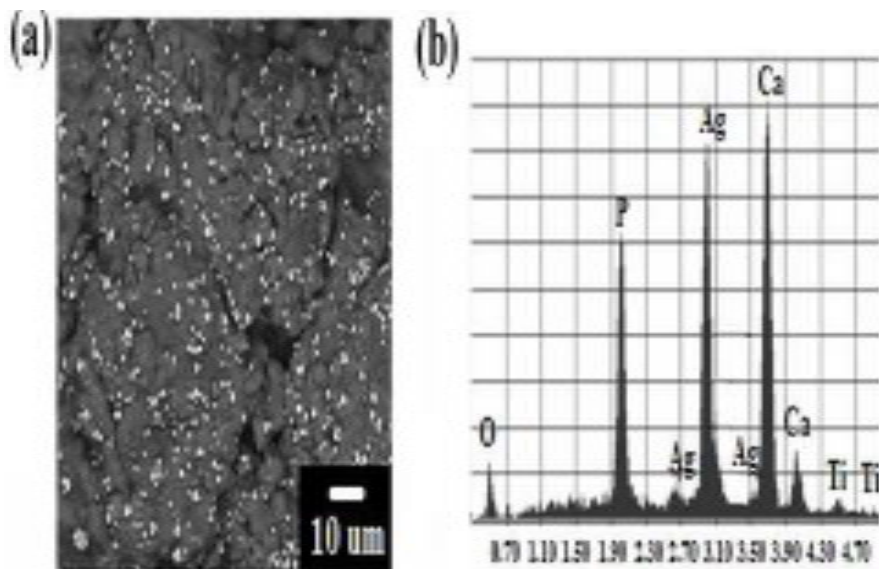


Figura 2.25 Imagine SEM si analiza EDAX pentru stratul format de hidroxiapatita si dopat cu nanoparticule Ag.

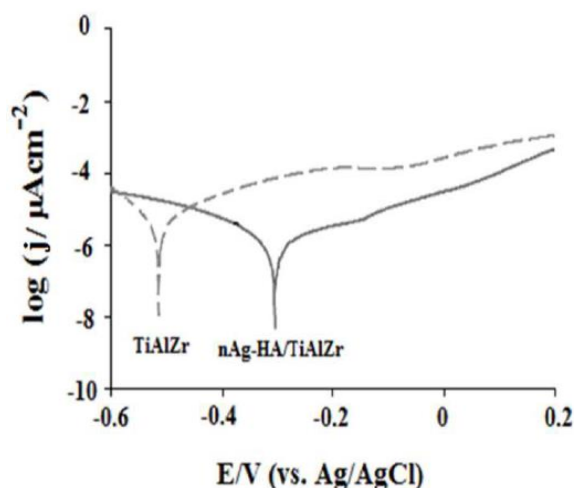


Figura 2.26 Curba potentiodinamica a stratului depus de nAg-HA

Concomitent s-a urmarit efectul antibacterian in contextul incercarii de optimizare a bioperfromantelor. Investigatia a fost deosebit de complexa si a constituit continutul articolului publicat la Journal of Nanoparticles Research . Cercetarile au subliniat meritele si nemeritele in performanta acestor noi tipuri de acoperiri nAg-HA datorita prezentei HA si a nanoparticulelor de Ag.

Aspectele de merit sunt legate de cresterea stabilitatii in biofluide si de cresterea efectului antibacterian. De asemenea s-a remarcat adeziunea celulelor osteoblaste de tip MG-63 cells. Aspectele de nemerit consta in inducerea unei descresteri a viabilitatii si a activitatii osteogenice a acestui tip de celule datorita prezentei nanoparticulelor de Ag. S-a propus o descrestere a procentului de Ag in limitele in care literatura de specialitate mentioneaza ca Ag nu prezinta citotoxicitate

### Bibliografie

1. Guochao Q, Sam Zhang, K.A. Khor, Chunming Liu, Xianting Zeng, Wenjian Weng, Min Qian, In vitro effect of magnesium inclusion in sol-gel derived apatite, Thin Solid Films 516 (2008) 5176-5180.
2. Earley S. T., Dowling D. P., Lowry J. P., Breslin C. B., *Formation of adherent polypyrrole coatings on Ti and Ti-6Al-4V alloy*, Synthetic Metals, 2005. 148: p. 111.
3. Mîndroiu M., Pîrvu C., Popescu S., Demetrescu I., *Polypyrrole as conducting polymer coating on Ti6Al7Nb allo.*, Materiale Plastice, 2009. 4(46): p. 394.
4. Lim Mei Yee, Anuar Kassim, Ekramul Mahmud H.N.M, Atan Mohd Sharif, Md Jelas Haron, *Preparation and characterization of conducting polymer composite film: polypyrrole and polyethylene glycol*, The Malaysian Journal of Analytical Sciences, 2007. 11(1): p. 133.



5. Lim Mei Yee, Ekramul Mahmud H.N.M, Anuar Kassim, Wan Mahmood Mat Yunus, , *Polypyrrole-polyethylene glycol conducting polymer composite films: Preparation and characterization*. Synthetic Metals, 2007. 157: p. 386.
6. Anuar Kassim, Ekramul Mahmud H.N.M, Lim Mei Yee, Nurain Hanipah, , *Electrochemical preparation and characterization of polypyrrole-polyethylene glycol conducting polymer composite films*. The Pacific Journal of Science and Technology, 2006. 7(2): p. 103.
7. Vishnuvardhan T.K., Kulkarni V.R., Basavaraja C., Raghavendra S.C., *Synthesis, characterisation and a.c. conductivity of polypyrrole/Y2O3 composites*, Bull. Mater. Sci., 2006. 29(1): p. 77.
8. Youyi Xia, Yun Lu, *Fabrication and properties of conductive conjugated polymers/silk fibroin composite fibers*, Composites Science and Technology, 2008. 68: p. 1471.
9. Lu X.F., Cao D.M., Jingyu Chen, Zhang W.J., Yen Wei, *Preparation and characterization of inorganic/organic hybrid nanocomposites based on Au nanoparticles and polypyrrole*, Mater Lett, 2006. 60: p. 2851.
10. S. Tamilselvi et al, *Electrochimica Acta*, 52, 2006, 839-846.

**Activitati generale** P4 Ca si activitati generale P4 a contribuit la dezvoltarea resursei umane prin pregatire doctorala in tara a 4 doctoranzi dintre care 3 au sustinut teza de doctorat in aceasta perioada (1 in cotutela cu echipa INTP Toulouse ) si a participat la diseminarea rezultatelor obtinute. Formarea profesionala a tinerilor s-a desfasurat cu precadere la nivelul doctoranzilor dar tinerii masteranzi de la programul de Master „Substante , materiale si sisteme biocompatibile” au beneficiat indirect prin accesul la cunostinte de ultima generatie si grad inalt de originalitate obtinute in cadrul proiectului de totii partenerii.

**Activitatea de diseminare realizata a depasit cu mult ceea ce s-a prognozat in acest domeniu.**

In ceea ce priveste activitatea de diseminare, aceasta a depasit angajamentul P4 privitor la factorul de impact si scorul de influenta cumulat si a relevat si aspectul interdisciplinar al activitatilor, implicand partenerul P1 si P2. Diseminarea prin publicare a condus la urmatoarele articole:

1. Mazare, A., Dilea, M., Ionita, D., Titorencu, I., Trusca, V., Vasile, E., *Changing bioperformance of TiO<sub>2</sub> amorphous nanotubes as an effect of inducing crystallinity*, *Bioelectrochemistry*, 2012 doi:10.1016/j.bioelechem.2012.01.002 factor impact 3,75;
2. M. Mîndroiu, C. Pîrvu, A. Cîmpean, Demetrescu I., *Corrosion and biocompatibility of PPy/PEG coating electrodeposited on Ti6Al7Nb alloy*, *Materials and Corrosion*, 2012, 63,. DOI: 10.1002/maco.201106480, factor impact FI: 1. 077; SRI: 1.40476
3. Ungureanu, C., Pîrvu, C., Mîndroiu, M., Demetrescu, I. *Antibacterial polymeric coating based on polypyrrole and polyethylene glycol on a new alloy*

- TiAlZr, *Progress in Organic Coatings*, Volume 75, Issue 4, 2012, pp. 349-355, factor impact 1,977;
4. Ionita, D. , Dilea, M. Titorencu, I. Demetrescu I., Merit and demerit effects of silver nanoparticles in the bioperformance of an electrodeposited hydroxyapatite: Nanosilver composite coating, *Journal of Nanoparticle*, (2012) 14:1152 DOI 10.1007/s11051-012-1152-6, factor impact 3,287;
  5. M. Dilea, A. Mazare, D. Ionita, I. Demetrescu, Comparison between corrosion behaviour of implant alloys Ti6Al7Nb and Ti6Al4Zr in artificial saliva. *Materials and Corrosion*, doi: 10.1002/maco.201206526. 2012. (FI: 1. 077; SRI: 1.40476).

Diseminarea datelor la conferinte a permis la numerosi doctoranzi si postdoctoranzi sa prezinte rezultate ale proiectului. Este de semnalat ca doctoranzii au avut deplasarea asigurata din program de RESURSE UMANE POSDRU, iar proiectul de fata a sustinut cercetarile care vor fi parte integranta a tezei de doctorat si taxele de participare. Mentionam urmatoarele manifestari prestigioase la care au participat membrii echipei de cercetare, partener P4 in proiect:

**63rd Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry Praga**

1. **Mirela Dilea**, Daniela Ionita and Ioana Demetrescu, *Electrochemical Deposition of Organic – Inorganic Coating on Ti6Al4Zr for Medical Application*.
2. **Anca Mazare**, Daniela Ionita, Ioana Demetrescu, *Influence of anodizing conditions on morphology and stability of Ti6Al7Nb TiO<sub>2</sub> nanotubes obtained in organic electrolytes*.
3. **Sabina Grigorescu, Camelia Ungureanu**, Ioana Demetrescu, Patrick Schmuki *Antibacterial Activity of TiO<sub>2</sub> Nanotubes Formed Via Anodizing in Two Steps on TiZr Surface*.
4. **Camelia Ungureanu**, Daniela Ionita, Madalina Caposi, Ioana Demetrescu, *Corrosion aspect of TiNi in oral cavity*.
5. **Mihaela Mindroiu**, Cristian Pirvu, Ioana Demetrescu, *The apatite formation in SBF solution on TiAlNb alloys after surface modification with laser ablation*.
6. **Claudiu Constantin Manole**, Cristian Pirvu, Francis Maury, Ioana Demetrescu, *Hybrid organic/inorganic thin film of TiO<sub>2</sub>/PPy grown through a single-step electrochemical process*
7. **Andrei Bogdan Stoian**, Daniela Ionita, Mirela Dilea, Anca Mazare, Mihaela Mindroiu, Cristian Pirvu, Camelia Ungureanu, *Processing implant metal alloy for a better antibacterial activity*

**XIV IME & XVII MPES Electrochemistry & Meeting of the Portuguese Electrochemical Society, 11-14 aprilie 2012, Funchal, Portugalia**

1. Mirela Dilea, Anca Mazare, Daniela Ionita and Ioana Demetrescu **Title:** “IMPLANT DENTAL ALLOYS STABILITY AS A FUNCTION OF ORAL ENVIRONMENT”.(POSTER )

2.A. Mazare, M. Dilea, D. Ioniță, I. Demetrescu, Prezentare orală: *Influence of anodizing conditions and morphology on the electrochemical behaviour of Ti6Al7Nb TiO<sub>2</sub> nanotubes*

**Nanomaterials for Biomedical Technologies 2012, 6 – 7 martie 2012, Frankfurt, Germania.**

1.A. Mazare, M. Dilea, D. Ioniță, *Characterization of thermal treated TiO<sub>2</sub> nanotubes on TiAlNb*, NANOBIO MED 2012: Third Regional Symposium on Electrochemistry South-East Europe, 13-17 mai, 2012 Bucharest, ROMANIA.

2.A. Mazare, M. Dilea, D. Ionita, I. Demetrescu, Prezentare orală: *Cristallinity influence on the behaviour of tio<sub>2</sub> nanotubes obtained on TI6AL7NB*..

**Workshop organizat in cadrul Proiectului PCCE 248 in luna Iulie 2012 Bucuresti**

1 Ioana Demetrescu Daniela Ionita, Pirvu Cristian, Anca Mazare, Dilea Mirela, Mihaela Mindroiu, Dionisie Bojin, Bogdan Stoian si Camelia Ungureanu .About ability to built phoshate on metallic biomaterials : old and new approaches

2. Anca Mazare, Daniela Ionita ,Dilea Mirela, V. Trusca, I. Titorencu, V. Pruna Changing Bioperformance of TiO<sub>2</sub> Amorphous Nanotubes..

**BiomMedD'12, 28 august-1septembrie 2012, Constanța, România**

1.Mazăre, M. Dilea, D. Ioniță, I. Demetrescu, Prezentare orală: *About stability in simulated body fluid of controlled diameter TIO<sub>2</sub> nanotubes*, International Conference "Biomaterials, Tissue Engineering & Medical Devices "BiomMedD'2012, 29 august- 01 septembrie 2012, Constanța, România

2.M. Dilea, D. Ionita, C. Ungureanu and I. Demetrescu, *Performance of CoCrMo alloy coated with hydroxyapatite and/or silver nanoparticles*, International Conference "Biomaterials, Tissue Engineering & Medical Devices "BiomMedD'2012, 29 august- 01 septembrie 2012, Constanța, România