

CC-ITES

Competences Center for Interfaces – Tribocorrosion and Electrochemical Systems

www.cc-ites.ugal.ro

RAPORT ȘTIINȚIFIC INTERMEDIAR

Perioada: 01/01/2015 – 31/12/2015

Titlul proiectului:

Noi funcționalizări hibride (anorganic – organic) a suprafețelor biomaterialelor (metale, aliaje) cu molecule bioactive prin tehnici electrochimice.

Acronim:

HyBioElect

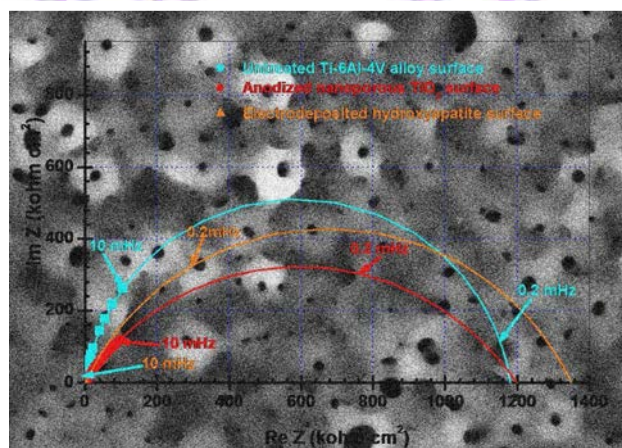
Contract: 10 / 30-08-2013

Cod proiect: PN-II-ID-PCE-2012-4-0370

Site web: <http://www.hybioelect.ugal.ro>

Director proiect:

Prof. dr. chi. Lidia BENEĂ



2015

REZUMATUL ETAPEI

În această etapă s-au continuat obiectivele și activitățile din etapele precedente pentru actualizarea cunoștințelor și datelor experimentale în domeniu și s-au realizat în întregime obiectivele și activitățile aferente etapei anului 2015. Astfel s-au achiziționat micile echipamente necesare proiectului. Au fost realizate și organizate întâlniri de lucru la care au participat membrii echipei de cercetare. Au fost realizate mobilitățile și participările la conferințele internaționale și naționale prevăzute. O participare deosebită a fost prezentarea a două postere de către directorul de proiect (Lidia Benea și tânărul cercetător (Eliza Dănăilă) cu realizări în domeniul nanomaterialelor și nanotehnologiilor la **Conferința EuroNano Forum 2015** ([ENF 2015](http://www.enf2015.eu)), care a avut loc în perioada **10-12 iunie 2015** la Riga, Letonia, hotel Radisson Blu Latvija. Evenimentul a fost promovat și de către UEFISCDI și a fost organizat sub auspiciile președinției letonea UE în cooperare cu **Direcția Generală a Comisiei Europene pentru Cercetare și Inovare**. **ENF2015**, care a făcut o sinteză a stadiului de dezvoltare a tehnologiei europene în nanotehnologii și materiale avansate și au fost discutate cele mai recente progrese în **nanostiință și nanotehnologii**, precum și contribuția lor la inovare în procesul de fabricație în toate sectoarele industriale.

http://www.cc-ites.ugal.ro/Anunt_EuroNanoForum_7.pdf

<http://euronanoforum2015.eu/poster-sessions>

Au fost obținute rezultate experimentale privind: cinetica codepunerii electrochimice a UHMWPE cu cobaltul pentru obținerea suprafețelor funcționale hibride Co/UHMWPE; elaborarea modelelor de funcționalizare precum și realizarea de protocoale experimentale cu parametrii definiți; caracterizarea morfologică și structurală a suprafețelor electro-codepuse cu fază dispersă de UHMWPE în matrice metalică de cobalt; evaluarea biocompatibilității straturilor hibride compozite prin testarea rezistenței la coroziune în fluide biologice specifice.

Se pot obține straturi hibride compozite în matrice metalică de cobalt având ca fază dispersă polimerul biomedical ultra-high molecular weight polyethylene (UHMWPE) prin metode electrochimice, cu posibile aplicații biomedicale.

Rezultatele obținute în cadrul etapei proiectului au fost publicate sau sunt evaluate și acceptate spre publicare în reviste ISI, BDI sau volume ale conferințelor indexate.

I. OBIECTIVELE ETAPEI: 01/01/2015 - 31/12/2015

I. Obiectivele prevăzute în Planul de realizare al proiectului pentru etapa intermediară III (01/01/2015 – 31/12/2015) au fost realizate în proporție de 100 %, conform descrierii următoare.

Obiectivul 1 - Managerierea cu succes a proiectului

Managementul proiectului corespunzător etapei intermediare III (01/01/2015 – 31/12/2015), a fost asigurat prin realizarea următoarelor activități:

S-au planificat activitățile membrilor echipei.

S-au planificat reuniunile echipei.

S-au planificat și coordonat activitățile experimentale și au fost elaborat protocoale experimentale pe etape și activități de obținere a suprafețelor funcționale și de caracterizare a lor (confidențiale pentru membrii echipei).

S-a realizat gestionarea tehnică, contractuală, financiară și administrativă aferentă perioadei de raportare.

S-a realizat gestionarea cunoștințelor și managementul de diseminare a rezultatelor (publicații și participări conferințe).

Rezultatul acestui obiectiv pentru etapa intermediară III (01/01/2015 – 31/12/2015) a proiectului conform planului de realizare a proiectului îl reprezintă asigurarea unui management de calitate al proiectului, fiind realizate toate activitățile menționate. Rezultatele acestor activități sunt confidențiale pentru membrii echipei și au constatat în: planificarea activităților membrilor echipei, planificarea reuniunilor echipei, planificarea și coordonarea activităților experimentale, de mobilități și diseminare precum și elaborarea de protocoale experimentale pe etape și activități de obținere a suprafețelor funcționale și de caracterizare a lor.

Obiectivul 2 - Cercetări experimentale privind mecanismul și cinetica de obținere a suprafețelor biofuncționale hibride cu molecule biocompatibile de polietilena de masă moleculară ridicată (UHMWPE)

Activități planificate pentru realizarea obiectivului:

2.1. Experimentări in- situ și ex- situ pentru mecanismul și cinetica electro-co-depunerii moleculelor biocompatibile de UHMWPE în matrice metalică pe materialele suport.

2.2. Experimentări in- situ și ex- situ pentru mecanismul și cinetica de obținere a noilor suprafețe biofuncționale hibride cu molecule biocompatibile de polietilenă de masă moleculară ridicată (UHMWPE).

2.3. Corelarea parametrilor de operare cu cinetica și mecanismul de obținere a suprafețelor complexe biofuncționalizate cu molecule biocompatibile de polietilena de masă moleculară ridicată (UHMWPE).

Rezultatele acestui obiectiv sunt confidențiale pentru membrii echipei și au fost concretizate prin elaborarea unui raport experimental, interpretarea datelor experimentale și elaborarea modelelor de funcționalizare precum și realizarea de protocoale experimentale cu parametri definiți pentru obținerea de suprafețe hibride biofuncționale cu UHMWPE.

Este în curs de scriere și editare a unui articol pentru publicare.

Obiectivul 3 - Obținerea de noi suprafețe funcționale hibride prin tehnici electrochimice de

electro-co-depunere de molecule biocompatibile de polietilena de masă moleculară ridicată (UHMWPE)

Activități planificate pentru realizarea obiectivului:

- 3.1. Optimizarea parametrilor de electro-co-depunere a particulelor disperse în matricea metalică.
- 3.2. Optimizarea parametrilor de electrodepunere a moleculelor biocompatibile de polietilena de masă moleculară ridicată (UHMWPE).
- 3.3. Obținerea filmelor compozite în matrice metalică cu fază dispersă pe materialele suport.
- 3.4. Obținerea suprafețelor biofuncționalizate cu molecule biocompatibile de polietilena de masă moleculară ridicată (UHMWPE), pe materialele suport la parametri optimi pentru realizarea testelor specifice în mediile de lucru (coroziune, tribocoroziune).
- 3.5. Studii privind efectul sinergic al moleculelor de UHMWPE pe substratul metalic al noilor suprafețe hibride.
- 3.6. Studii experimentale a proceselor care au loc la interfața suprafețelor hibride biofuncționale cu UHMWPE / mediile de lucru.

Rezultatele acestui obiectiv sunt confidențiale pentru membrii echipei și au fost materializate prin: realizarea unei sinteze privind stabilirea parametrilor optimi de electro-codepunere a fazei disperse de UHMWPE și elaborarea unui raport privind rezultatele experimentale de obținere a suprafețelor funcționale cu fază dispersă de UHMWPE. De asemenea rezultatele experimentale au fost sistematizate și prelucrate, întocmindu-se astfel un raport al rezultatelor experimentale de obținere a suprafețelor funcționale cu fază dispersă de UHMWPE, inclus în raportul anual al proiectului. A fost de asemenea caracterizat efectul sinergic al moleculelor de UHMWPE pe suprafețele funcționale întocmindu-se astfel un raport sintetic al rezultatelor inclus în raportul anual al proiectului.

În cadrul obiectivului 9 - Activități suport pentru diseminarea rezultatelor, activitatea 9.6. privind raportarea intermediară a proiectului sunt descrise realizările științifice aferente acestei etape (01/01/2015 – 31/12/2015). Câteva rezultate obținute privind obținerea de noi suprafețe funcționale hibride prin tehnici electrochimice de electro-codepunere de molecule biocompatibile de polietilena de masă moleculară ridicată (UHMWPE) sunt sintetizate în cadrul obiectivului cu numărul 9 - Activități suport pentru diseminarea rezultatelor, activitatea 9.6. – Raportarea intermediară a proiectului.

Obiectivul 4 - Investigatii a proprietăților de suprafață structurale și mecanice prin tehnici avansate a noilor suprafețe electro-co-depuse cu fază dispersă de molecule biocompatibile de polietilena de masă moleculară ridicată (UHMWPE)

Activități planificate pentru realizarea obiectivului:

- 4.1. Caracterizarea suprafețelor electro-codepuse cu fază dispersă de UHMWPE în matrice metalică.
- 4.2. Caracterizarea filmului complex pasiv de pe noile suprafețe funcționalizate hibride cu UHMWPE.
- 4.3. Caracterizarea suprafețelor funcționalizate cu UHMWPE a biomaterialelor (grosime, compoziția suprafeței).
- 4.4. Caracterizarea aderenței, a rugozității și a microdureității (AFM, nanoidentare) a noilor suprafețe hibride cu molecule biocompatibile de polietilena de masă moleculară ridicată (UHMWPE).
- 4.5. Investigarea morfologiilor suprafețelor și compoziționale, caracterizarea structurală a noilor suprafețe biofuncționalizate hibride cu UHMWPE (SEM, XRD, ToF-SIMS, X-Ray, microtopografie de rezoluție ridicată).

Rezultatele acestui obiectiv sunt confidențiale pentru membrii echipei și au fost materializate prin: realizarea unei sinteze privind caracterizarea proprietăților de suprafață structurale și mecanice prin tehnici avansate a noilor suprafețe electro-codepuse cu fază dispersă de molecule biocompatibile de polietilena de masă moleculară ridicată (UHMWPE).

De asemenea rezultatele experimentale au fost sistematizate și prelucrate, întocmindu-se astfel un raport al rezultatelor experimentale de obținere a suprafețelor funcționale cu fază dispersă de UHMWPE.

Este în curs de scriere și editare a unui articol pentru publicare care cuprinde rezultatele obiectivelor 2-5.

Obiectivul 5 - Investigatii experimentale a proprietăților de rezistență la coroziune a noilor suprafețe electro-codipuse cu fază dispersă de UHMWPE.

Activități planificate pentru realizarea obiectivului:

- 5.1. Experimentări de comportare la coroziune în diferite medii specifice și soluții ce simulează fluidele din corpul uman (SBF) prin metode electrochimice în curent continuu: E(t), LP, PD, Rp a suprafețelor electro-co-dipuse cu fază dispersă de UHMWPE în matrice metalică.
- 5.2. Experimentări de comportare la coroziune în diferite medii specifice și soluții ce simulează fluidele din corpul uman (SBF) prin metode electrochimice în curent alternativ: E(t), LP, PD, Rp a suprafețelor electro-co-dipuse cu fază dispersă de UHMWPE în matrice metalică.
- 5.3. Studiul modificărilor de suprafață ale probelor supuse testelor de coroziune.
- 5.4. Analiza, prelucrarea și interpretarea datelor experimentale de comportare la coroziune a suprafețelor electro-co-dipuse cu fază dispersă de UHMWPE în matrice metalică.

Rezultatele acestui obiectiv sunt confidențiale pentru membrii echipei și au fost materializate prin: realizarea unei sinteze privind caracterizarea rezistenței la coroziune. Raport științific al rezultatelor experimentale de comportare la coroziune a suprafețelor electro-codipuse cu fază dispersă de UHMWPE în matrice metalică este confidențial pentru membrii echipei. O sinteză a rezultatelor de comportare la coroziune inclus în raportul anual al proiectului.

Obiectivul 6 - Investigatii experimentale de lungă durată în solutii specifice pentru studiul biocompatibilitatii suprafetelor functionalizate obtinute in proiect in conditii specifice.

Activități planificate pentru realizarea obiectivului:

- 6.1. Teste de lunga durata in solutii specifice pentru studiul biocompatibilitatii suprafetelor functionalizate obtinute in proiect in conditii specifice.

Rezultatele acestui obiectiv sunt confidențiale pentru membrii echipei și au fost materializate prin: realizarea unei sinteze privind caracterizarea rezistenței la coroziune în teste de imersie de lungă durată.

Obiectivul 7 - Corelarea parametrilor de operare cu proprietățile suprafețelor funcționalizate obținute.

Activități planificate pentru realizarea obiectivului:

- 7.1. Corelarea parametrilor de operare cu proprietățile morfologice, structurale, compoziționale, rezistență la coroziune și mecanice a suprafețelor electro-codipuse cu fază dispersă de UHMWPE în matrice metalică.

Rezultatele acestui obiectiv sunt confidențiale pentru membrii echipei și au fost materializate prin: Diagrame de corelare a rezultatelor experimentale a suprafețelor funcționale hibride cu UHMWPE.

Obiectivul 8 - Mobilități

Activități planificate pentru realizarea obiectivului:

- 8.1. Mobilități interne.
- 8.2. Mobilități externe pentru activitatea complementară experimentală, planul detaliat de activitate experimentală periodică, reuniuni tehnice și științifice.
- 8.3. Mobilități externe pentru diseminarea rezultatelor. Conferințe. Congrese.

Rezultatele acestui obiectiv sunt concretizate astfel:

Pentru activitatea de mobilitate internă și externă au beneficiat tinerii cercetători dr. ing. Eliza DĂNĂILĂ (angajată pe proiect pe poziția de cercetare post doctorală), Iulian BOUNEGRU (angajat pe proiect pe poziția de student doctorand - timp parțial) și Valentin Dumitrașcu (angajat pe proiect pe poziția de student doctorand - timp parțial). Aceștia au participat cu interes la lucrările prezentate în

diferitele secțiuni din cadrul conferințelor internaționale și naționale din anul 2015. Pentru aceste conferințe au fost plătite taxe de participare precum și diurna și cazarea aferente deplasării conform raportării financiare. În cadrul acestor conferințe membrii echipei și directorul de proiect au prezentat lucrări orale sau postere cu câteva rezultate obținute în cadrul acestei etape a proiectului de cercetare sau rezultate adiacente domeniului de cercetare al proiectului care s-au interconectat. Participarea acestor tineri cercetători din cadrul echipei, cât și a directorului de proiect la diferitele lucrări prezentate în cadrul acestor conferințe internaționale și naționale a condus la consolidarea noțiunilor științifice în domeniul temei de cercetare, iar temele de interes au vizat printre altele *Surface Engineering, Nanomaterials, Biomaterials, Advanced Materials and Coatings, Corrosion, Tribology, Tribochemistry, Biotribology*, domenii de interes complementare prezentului proiect de cercetare.

În ceea ce privește mobilitățile externe efectuate în scopul activității complementare experimentale au fost desfășurate deplasări externe scurte. Prima deplasare a fost efectuată de către directorul de proiect prof. univ. dr. Lidia BENEĂ, în perioada 15 martie – 29 martie 2015 și 30 septembrie – 04 octombrie 2015 la Katholieke Universiteit Leuven – Belgia. Cea de a doua deplasare a fost realizată de tânărul cercetător dr. ing. Eliza DĂNĂILĂ (angajată pe proiect pe poziția de cercetare post doctorală) în perioada 15 martie – 29 martie 2015 și 30 septembrie – 04 octombrie 2015 la Katholieke Universiteit Leuven – Belgia. În cadrul deplasărilor externe efectuate în scopul activității complementare experimentale au fost derulate experimentări de caracterizare morfologică și structurală cu ajutorul microscopului electronic cu baleiaj (SEM-EDX), au fost determinate rugozitățile (prin ultra-high microtopografie optică) și microduritățile (prin metoda Vickers realizată cu ajutorul unui Micro-tester de tip LECA M-400-H1) probelor elaborate în cadrul Centrului de Competențe Interfețe – Tribocoroziune și Sisteme Electrochimice (CC-ITES).

O participare deosebită a fost prezentarea a două postere de către directorul de proiect (Lidia Benea și tânărul cercetător (Eliza Dănăilă) cu realizări în domeniul nanomaterialelor și nanotehnologiilor la **Conferința EuroNano Forum 2015** ([ENF 2015](http://www.euronanoforum2015.eu)), care a avut loc în perioada **10-12 iunie 2015** la Riga, Letonia, hotel Radisson Blu Latvija. Evenimentul a fost promovat și de către UEFISCDI și a fost organizat sub auspiciile președinției letonea UE în cooperare cu **Direcția Generală a Comisiei Europene pentru Cercetare și Inovare. ENF2015**, care a făcut o sinteză a stadiului de dezvoltare a tehnologiei europene în nanotehnologii și materiale avansate și au fost discutate cele mai recente progrese în **nanostiință și nanotehnologii**, precum și contribuția lor la inovare în procesul de fabricație în toate sectoarele industriale.

http://www.cc-ites.ugal.ro/Anunt_EuroNanoForum_7.pdf

<http://euronanoforum2015.eu/poster-sessions>

Atât directorul de proiect cât și tânărul cercetător post doctoral au participat la discuții cu reprezentanți ai altor instituții de cercetare, universitare sau economice în sistemul pentru stabilirea de colaborări viitoare în domeniul **Electrochemical nanotechnologies to improve the surface properties of biomaterials for biomedical applications**, în care grupul proiectului să producă prin metode electrochimice suprafețe nanostructurate prin metode electrochimice, cu aplicabilitate în domeniul biomedical și parteneri externi să participe cu caracterizarea lor prin metode avansate și specifice (activități complementare).

Toate mobilitățile s-au finalizat cu rapoarte de activitate de mobilitate internă sau externă cu datele experimentale ale activității complementare desfășurate sau prezentările realizate la sesiunile conferințelor. Confidențiale pentru membrii echipei.

Obiectivul 9 - Activități suport pentru diseminarea rezultatelor

Activități planificate pentru realizarea obiectivului:

- 9.1. Publicații comune.
- 9.2. Participări la conferințe.
- 9.3. Rapoarte științifice intermediare ale tezei de doctorat.
- 9.4. Rapoarte intermediare PostDoc
- 9.5. Pagină web interactivă.
- 9.6. Raportarea intermediară a proiectului.

Rezultatele obținute se concretizează astfel:

9.1. Articole publicate.

Rezultate: 9.1.1. Publicații în reviste internaționale indexate ISI – 1 articol.

1. Lidia BENEĂ, Eliza DANAILA, Pierre PONTIAUX.
Effect of titania anodic formation and hydroxyapatite electrodeposition on electrochemical behavior of Ti-6Al-4V alloy under fretting conditions for biomedical applications.
Corrosion Science, 91 (2015) 262 - 271, ISSN: 0010-938X.
Accession Number: WOS:000345520000069
DOI:10.1016/j.corsci.2014.11.026
<http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0010938X14005472>
https://apps.webofknowledge.com/full_record.do?product=UA&search_mode=GeneralSearch&qid=1&SID=N2IBSTS4EJAwGMM6Bem&page=1&doc=1
Impact Factor (2014) = 4.422

Rezultate: 9.1.2. Publicații sau articole evaluate și acceptate spre publicare în reviste incluse în baze de date internaționale recunoscute (BDI) 5 articole

1. Valentin DUMITRAȘCU, Lidia BENEĂ.
Influence of the anodic oxidation treatment on the corrosion behaviour of aluminium and aluminium alloys.

The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati, Fascicle IX - Metallurgy and Materials Science, Vol. 3, 2015, ISSN 1453-083X, (lucrare acceptată, în curs de publicare).

http://uefiscdi.gov.ro/userfiles/file/IC6%202011/Reviste%20romanesti%20recunoscute%20de%20CNC SIS-%20categoria%20B_plus.pdf

2. Georgeta TODERAȘCU, Valentin DUMITRAȘCU, Lidia BENEĂ, Alexandru CHIRIAC.
Corrosion behaviour and biocompatibility of 316 stainless steel as biomaterial in physiological environment.

The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati, Fascicle IX - Metallurgy and Materials Science, Vol. 4, 2015, ISSN 1453-083X, (lucrare acceptată, în curs de publicare).

http://uefiscdi.gov.ro/userfiles/file/IC6%202011/Reviste%20romanesti%20recunoscute%20de%20CNC SIS-%20categoria%20B_plus.pdf

3. Alina CIUBOTARIU, Lidia BENEĂ, Wolfgang SAND.
Surface roughness and topography of Ni / micro-SiC layers: Influence of current density on electrodeposition process.

The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati, Fascicle IX - Metallurgy and Materials Science, Vol. 4, 2015, ISSN 1453-083X, (lucrare acceptată, în curs de publicare).

http://uefiscdi.gov.ro/userfiles/file/IC6%202011/Reviste%20romanesti%20recunoscute%20de%20CNC SIS-%20categoria%20B_plus.pdf

4. Adrian DIACONU, Cătălin SOLOMON, Lidia BENEĂ, Valentin DUMITRAȘCU, Laurențiu MARDARE.

Corrosion resistance of zinc coated steel in sea water environment.

The Annals of "Dunarea de Jos" University of Galati, Fascicle IX - Metallurgy and Materials Science, Vol. 3, 2015, ISSN 1453-083X, (lucrare acceptată, în curs de publicare).

http://uefiscdi.gov.ro/userfiles/file/IC6%202011/Reviste%20romanesti%20recunoscute%20de%20CNC SIS-%20categoria%20B_plus.pdf

5. Alina Crina CIUBOTARIU, Lidia BENEĂ, Wolfgang SAND.

Effects of sulphate reducing bacteria on thermosetting polymers/Zn composite coatings.

Scientific Bulletin "Mircea cel Batran" Naval Academy, Volume XVIII – 2015 – Issue 1, pag. 162 – 166, ISSN: 1454-864X, Proceedings of 1st International Conference SEA-CONF 2015, 15-16 May, Constanta, România.

http://www.anmb.ro/buletinstiintific/buletine/2015_Issue1/MES/162-166.pdf

The journal is indexed in: PROQUEST SciTech Journals, PROQUEST Engineering Journals, PROQUEST Illustrata: Technology, PROQUEST Technology Journals, PROQUEST Military Collection PROQUEST Advanced Technologies & Aerospace.

Rezultate: 9.1.3. Publicații sau articole evaluate și acceptate spre publicare în reviste indexate care conțin Proceedings Volume Conferințe indexate baze de date internaționale.

Un număr de 10 articole evaluate și acceptate în curs de publicare.

Patru (4) articole aflate în evaluare, trimise spre a fi publicate în **Advanced Materials Research** - Proceedings of the International Conference on Sustainable Materials Science and Technology - SMST15, Université Paris 8, 15 – 17 Iulie 2015, Paris, Franța.

<http://www.smatsscitech.com/>

<http://www.smatsscitech.com/index.php/congress-information/congress-journals>

Advanced Materials Research, ISSN: 1662-8985.

Indexing: indexed by

Index Copernicus Journals Master List www.indexcopernicus.com.

Google Scholar scholar.google.com.

Chemical Abstracts (CAS) www.cas.org.

Cambridge Scientific Abstracts (CSA) www.csa.com.

Inspecc (IET, Institution of Engineering Technology) www.theiet.org.

SCImago Journal & Country Rank (SJ) www.scimagojr.com.

ProQuest www.proquest.com.

EBSCO www.ebsco.com.

Thomson Reuters (WoS), all volumes are submitted and selected ones will be indexed.

1. Lidia BENEĂ, Eliza DĂNĂILĂ, Iulian BOUNEGRU.

Characterization and corrosion-resistance performance of hybrid Co/UHMWPE composite biocoatings.

Paper ID: MR092.

Advanced Materials Research, ISSN: 1662-8985.

2. Lidia BENEĂ, Eliza DĂNĂILĂ, Valentin Marian DUMITRAȘCU.

Vegetable extracts as inhibitors of carbon steel corrosion in acidic environment. Paper ID: MR093.

Advanced Materials Research, ISSN: 1662-8985.

3. Eliza DĂNĂILĂ, Lidia BENEĂ.

Comparative tribocorrosion resistance in physiological solution of untreated and modified Ti-6Al-4V alloy surface by electrodeposition of hydroxyapatite coatings into nanoporous titania layers.

Paper ID: MR094.

Advanced Materials Research, ISSN: 1662-8985.

4. Lidia BENEĂ, Valentin DUMITRAȘCU, Eliza DĂNĂILĂ, Iulian BOUNEGRU.

Electrochemical behavior of cobalt - chromium alloy as biomaterial in different pH environments.

Paper ID: SM036.

Advanced Materials Research, ISSN: 1662-8985.

Trei (3) articole corectate și acceptate spre publicare în Proceedings of the 3th International Conference on Polymeric Processing in Engineering (PPE 2015) - **Key Engineering Materials**, 24 – 26 Septembrie 2015, Universitatea "Dunărea de Jos", din Galați, România.

<http://www.if.ugal.ro/PPE2015/>

Key Engineering Materials, ISSN: 1662-9795.

Indexing:

Indexed by Elsevier: SCOPUS www.scopus.com. Index
 Copernicus Journals Master List www.indexcopernicus.com.
 Google Scholar scholar.google.com.
 Ei Compendex (CPX) www.ei.org/.
 Chemical Abstracts (CAS) www.cas.org.
 Cambridge Scientific Abstracts (CSA) www.csa.com.
 Inspec (IET, Institution of Engineering Technology) www.theiet.org.
 SCImago Journal & Country Rank (SJCR) www.scimagojr.com.
 ProQuest www.proquest.com.
 EBSCO www.ebsco.com.
 CiteSeerX citeseerx.ist.psu.edu.
 Thomson Reuters (WoS), all volumes are submitted and selected ones will be indexed.

1. Lidia BENEĂ, Eliza DĂNĂILĂ.

Electrochemical codeposition of UHMWPE biopolymer into cobalt matrix for biomedical applications.

Paper ID: 978-3-03835-557-1_140.

Key Engineering Materials, ISSN: 1662-9795.

<http://www.if.ugal.ro/PPE2015/Authors.htm>

<http://www.scientific.net/Participant/Papers/4127>

2. Alina Crina CIUBOTARIU, Lidia BENEĂ, Pierre PONTIAUX.

Phenol – Formaldehyde Resin to Improve Corrosion Resistance of Zinc Layers, Paper.

ID: 978-3-03835-557-1_150.

Key Engineering Materials, ISSN: 1662-9795.

<http://www.if.ugal.ro/PPE2015/Authors.htm>

<http://www.scientific.net/Participant/Papers/4127>

3. Laurentiu MARDARE, Lidia BENEĂ, Eliza DĂNĂILĂ, Valentin DUMITRAȘCU.

Polymeric coatings used against marine corrosion of naval steel EN32.

Paper ID: 978-3-03835-557-1_160.

Key Engineering Materials, ISSN: 1662-9795.

<http://www.if.ugal.ro/PPE2015/Authors.htm>

<http://www.scientific.net/Participant/Papers/4127>

Trei (3) articole acceptate spre a fi publicate în Proceedings of the **5th IEEE International Conference on E-Health and Bioengineering - EHB 2015**, Universitatea de Medicină și Farmacie Grigore T. Popa, Iași, 19 – 21 Noiembrie 2015, Iași, Romania.

<http://www.ehbconference.ro/>

Titlu volum conferință:

2015 E-Health and Bioengineering Conference (EHB)

https://www.ieee.org/conferences_events/conferences/conferencedetails/index.html?Conf_ID=36716

Denumire conferință:

Challenging Issues for Health and Biomedical Technologies.

E-Health and Bioengineering Conference (EHB).

Indexed in:

IEEE Xplore® data base,

submitted to Thomson-Reuters for Conference Proceedings citation Index (ISI-Proceedings),

SCOPUS and

INSPEC data bases.

1. Lidia BENEĂ, Eliza DĂNĂILĂ, Valentin Marian DUMITRAȘCU, Pierre PONTIAUX.

The effect of anodic oxidation treatment of Ti-10Zr alloy on tribocorrosion behavior in a simulated physiological solution.

Paper ID 60.

E-Health and Bioengineering - EHB 2015.

IEEE copyright notice: 978-1-4673-7545-0/15/\$31.00 ©2015 IEEE.

<http://www.ehbconference.ro/Submission.aspx>

<https://easychair.org/conferences/submission.cgi?a=9821051;submission=2475971>

2. Eliza DĂNĂILĂ, Lidia BENEĂ, Pierre PONTIAUX.

Tribocorrosion performance of Co/UHMWPE composite biocoatings compared to pure Co coatings in a simulated physiological solution.

Paper ID 61.

E-Health and Bioengineering - EHB 2015.

IEEE copyright notice: 978-1-4673-7545-0/15/\$31.00 ©2015 IEEE.

<http://www.ehbconference.ro/Submission.aspx>

<https://easychair.org/conferences/submission.cgi?submission=2475973;track=138896;a=9821051>

3. Eliza DĂNĂILĂ, Lidia BENEĂ.

The Effect of Surface Roughness on Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V Alloy in Saliva Solution.

Paper ID 277.

E-Health and Bioengineering - EHB 2015.

IEEE copyright notice: 978-1-4673-7545-0/15/\$31.00 ©2015 IEEE.

<http://www.ehbconference.ro/Submission.aspx>

<https://easychair.org/conferences/submission.cgi?track=138896;submission=2518923;a=9821051>

9.2. Participări la conferințe.

Rezultate: 9.2.1. Participări la 9 conferințe internaționale

TOTAL 26 lucrări prezentate din care: 21 - prezentări orale și 5 - postere.

O (1) lucrare la: **5th Virtual Nanotechnology Poster Conference**, 13 – 19 Aprilie 2015.

<http://www.nanopaprika.eu/video/nanoposter-2015>

1. Lidia BENEĂ, Eliza DĂNĂILĂ, Iulian BOUNEGRU.

Nanoporous TiO₂ thin layer formed by electrochemical methods to improve the surface properties of titanium alloy in bio-simulated solutions.

Poster ID: P15-30.

Poster presentation:

5th Virtual Nanotechnology Poster Conference, 13 – 19 Aprilie 2015.

<http://www.nanopaprika.eu/group/nanoposter/page/p15-30>

Două (2) lucrări prezentate la: **7th EuroNanoForum Conference**, 10 – 12 Iunie 2015, Riga, Letonia.

<http://www.euronanoforum2015.eu>

1. Lidia BENEĂ, Eliza DĂNĂILĂ, Iulian Bounegru.

Nanoporous TiO₂ thin layer formed by electrochemical methods on titanium alloy to improve the corrosion resistance of implants in physiological solutions.

Session: **Nanotechnologies and health.**

Poster ID: 2D-207.

Poster presentation.

http://euronanoforum2015.eu/wp-content/uploads/2015/03/Abstract_Benea.pdf

<http://euronanoforum2015.eu/poster-sessions/>

2. Eliza DĂNĂILĂ, Lidia BENEĂ, Valentin DUMITRAȘCU, Pierre PONTIAUX.

Effects of nano-TiC content on morphology, hardness and tribological properties of Ni/TiC nanocomposite coatings.

Session: **Modelling and characterisation at nanoscale.**

Poster ID: 1B-113

Poster presentation.

http://euronanoforum2015.eu/wp-content/uploads/2015/03/Abstract_Danaila.pdf

<http://euronanoforum2015.eu/poster-sessions/>

Două (2) lucrări prezentate la **15th International Balkan Workshop on Applied Physics**, Ovidius University of Constanța, 2 – 4 Iulie 2015, Constanța, România.

<http://www.ibwap.ro/2015/>

1. Lidia BENEĂ, Eliza DĂNĂILĂ, Valentin DUMITRAȘCU.

Influence of electro-codeposition parameters on TiO₂ nanoparticles inclusion into nickel matrix: structure, morphology and corrosion resistance.

Oral presentation.

Session I: Materials Physiscs, S1 O3. pg. 29–30 – Book of Abstracts.

<http://www.ibwap.ro/2015/uploads/template/List%20of%20titles.pdf>

2. Lidia BENEĂ, Eliza DĂNĂILĂ, Nadege CARON, Olivier RAQUET.

Fretting-corrosion behavior of Ni/WC hybrid coating system fabricated by electrodeposition.

Oral presentation.

Session I: Materials Physiscs, S1 O5, pg. 31–32 – Book of Abstracts.

<http://www.ibwap.ro/2015/uploads/template/List%20of%20titles.pdf>

Patru (4) lucrări prezentate la: International Conference on Sustainable Materials Science and Technology - SMST15, Université Paris 8, 15 – 17 Iulie 2015, Paris, Franța.

<http://www.smatscitech.com/>

1. Lidia BENEĂ, Eliza DĂNĂILĂ, Iulian BOUNEGRU.

Characterization and corrosion-resistance of hybrid Co/UHMWPE composite biocoatings.

Oral presentation:

Session: **Materials in research**, pg. 68 – Book of Abstracts.

ISBN: 978-84-944311-0-4.

<http://www.smatscitech.com/index.php/scientific-program>

2. Eliza DĂNĂILĂ, Lidia BENEĂ.

Comparative tribocorrosion resistance in physiological solution of untreated and modified Ti-6Al-4V alloy surface by electrodeposition of hydroxyapatite coatings into nanoporous titania layers.

Oral presentation:

Session: **Materials in research**, pg. 70 – Book of Abstracts.

ISBN: 978-84-944311-0-4.

<http://www.smatscitech.com/index.php/scientific-program>

3. Valentin Marian DUMITRAȘCU, Lidia BENEĂ, Eliza DĂNĂILĂ.

Vegetable extracts as inhibitors of carbon steel corrosion in acidic environment.

Poster presentation:

Session: **Materials in research**, pg. 69 – Book of Abstracts.

ISBN: 978-84-944311-0-4.

<http://www.smatscitech.com/index.php/scientific-program>

4. Lidia BENEĂ, Eliza DĂNĂILĂ, Iulian BOUNEGRU.

Electrochemical behavior of cobalt-chromium alloy as biomaterial in different pH environments.

Poster presentation:

Session: **Materials in research**, pg. 208 – Book of Abstracts.

ISBN: 978-84-944311-0-4.

<http://www.smatscitech.com/index.php/scientific-program>

Două (2) lucrări prezentate la: **International Seminar - Scientific Approach in Research Methodology & Universe of Biomaterials.**

Organized in the frame of Research Project PNII-PCE - *New hybrid (inorganic-organic) functionalization of biomaterials (metals alloys) surfaces with functional molecules by electrochemical techniques.* Acronym: *HyBioElect*. Contract 10 / 30-08-2013 (2013-2016) – UEFISCDI.

<http://www.cc-ites.ugal.ro/Anunturi/International%20Seminar%202015.pdf>

1. Prof. dr. ir. Jean-Pierre CELIS, Katholieke Universiteit Leuven (KULeuven), Belgium.

Bio- and nanomaterials in mechanical joints operated in dry and wet environments from friction, wear and corrosion to lubrication.

Oral presentation.

<http://www.cc-ites.ugal.ro/Anunturi/International%20Seminar%202015.pdf>

2. Prof. dr. Pierre PONTIAUX, Ecole Centrale Paris (ECP), France.

Scientific Approach in Research Methodology.

<http://www.cc-ites.ugal.ro/Anunturi/International%20Seminar%202015.pdf>

Două (2) lucrări prezentate la: European Corrosion Congress **EUROCORR 2015 - Earth, Water, Fire, Air, Corrosion happens everywhere**, Stadthalle Graz, 6 – 10 Septembrie 2015, Graz, Austria.
<http://eurocorr2015.org/>

1. Lidia BENEĂ, Eliza DĂNĂILĂ, Pierre PONTIAUX.

Tribocorrosion performances of Co/nano-CeO₂ bio-coatings in physiological solutions.

Oral presentation:

Session: Tribocorrosion, pg. 35 – Scientific Programme.

http://eurocorr2015.org/downloads/Eurocorr2015_Programme.pdf

Aportul acestei lucrări în actualul proiect de cercetare este de 30% iar restul de 70% fiind atribuit proiectului POSDRU/159/1.5/S/138963 – Perform.

Taxa de participare la conferință și diurna pentru această deplasare au fost suportate din prezentul proiect de cercetare, iar cheltuielile de transport și cazare au fost suportate din proiectul POSDRU/159/1.5/S/138963 – Perform.

2. Lidia BENEĂ, Pierre PONTIAUX, Eliza DĂNĂILĂ, Nadege CARON, Olivier RAQUET.

Wear-corrosion performance of Ni/WC nano-structured composite coatings obtained by electrochemical deposition.

Oral presentation:

Session: Nuclear Corrosion, pg. 49 – Scientific Programme.

http://eurocorr2015.org/downloads/Eurocorr2015_Programme.pdf

Aportul acestei lucrări în actualul proiect de cercetare este de 50% iar restul de 50% fiind atribuit Universității "Dunărea de Jos", din Galați.

Taxa de participare la conferință a fost suportată din prezentul proiect de cercetare, iar cheltuielile privind deplasarea (transport, cazare și diurnă) au fost suportate din venituri proprii ale Universității "Dunărea de Jos", din Galați.

Trei (3) lucrări prezentate la: The **3th International Conference on Polyemers Processing in Engineering - PPE 2015**, 24 – 26 Septembrie 2015, Universitatea "Dunărea de Jos", din Galați, România.

<http://www.if.ugal.ro/PPE2015/>

1. Lidia BENEĂ, Eliza DĂNĂILĂ.

Electrochemical codeposition of UHMWPE biopolymer into cobalt matrix for biomedical applications.

Oral presentation:

Session 1: Polymers, Functional Surface and Interfaces I, PPE2015-32.

<http://www.if.ugal.ro/PPE2015/Program.htm>

2. Alina Crina CIUBOTARIU, Lidia BENEĂ, Pierre PONTIAUX.

Phenol-Formaldehyde resin to improve corrosion resistance of zinc layers.

Oral presentation:

Symposium 3, Session 2: Polymers, Functional Surface and Interfaces II, PPE2015-34.

<http://www.if.ugal.ro/PPE2015/Program.htm>

3. Laurențiu MARDARE, Lidia BENEĂ, Valentin DUMITRAȘCU, Eliza DĂNĂILĂ.

Polymeric coatings used against marine corrosion of naval steel EN32.

Oral presentation:

Symposium 3, Session 2: Polymers, Functional Surface and Interfaces II, PPE2015-35.

<http://www.if.ugal.ro/PPE2015/Program.htm>

Șapte (7) lucrări prezentate la: The **3rd International Conference of Young Researchers - New Trends in Environmental and Material Engineering - TEME 2015**, 21 - 23 Octombrie 2015, Universitatea "Dunărea de Jos", din Galați, România.

<http://www.teme.ugal.ro/>

1. Eliza DĂNĂILĂ, Lidia BENEĂ, Jean-Pierre CELIS.

Advanced materials and biomedical applications – improving the corrosion and wear resistance of titanium alloy surfaces by controlled growth of porous oxide film.

Oral presentation.

<http://www.teme.ugal.ro/Program%20TEME%202015.pdf>

2. Eliza DĂNĂILĂ, Lidia BENEĂ, Nadege CARON, Olivier RAQUET, Pierre PONTIAUX.

Advanced materials and energy applications – improving the tribocorrosion behavior of coatings by electro-codeposition of WC nano-dispersed particles with nickel matrix.

Oral presentation.

<http://www.teme.ugal.ro/Program%20TEME%202015.pdf>

3. Laurențiu MARDARE, Valentin DUMITRAȘCU, Lidia BENEĂ.

Advanced materials and coatings for marine corrosive environment – improving the corrosion resistance of naval steel by polymeric coatings.

Oral presentation.

<http://www.teme.ugal.ro/Program%20TEME%202015.pdf>

4. Valentin DUMITRAȘCU, Lidia BENEĂ, Eliza DĂNĂILĂ.

Advanced materials for aerospace applications – influence of anodic oxidation treatment on the corrosion behavior of aluminium and aluminium alloys.

Oral presentation.

<http://www.teme.ugal.ro/Program%20TEME%202015.pdf>

5. Georgeta TODERAȘCU, Lidia BENEĂ, Eliza DĂNĂILĂ.

Corrosion behavior and biocompatibility of 316 stainless steel SS as biomaterial in physiological solutions.

Oral presentation.

<http://www.teme.ugal.ro/Program%20TEME%202015.pdf>

6. Cătălin SOLOMON, Adrian DIACONU, Lidia BENEĂ, Eliza DĂNĂILĂ.

Corrosion resistance of zinc coated steel in sea water environment.

Oral presentation.

<http://www.teme.ugal.ro/Program%20TEME%202015.pdf>

7. Alina Crina CIUBOTARIU, Lidia BENEĂ, Wolfgang SAND.

Roughness and topography surfaces of SiC/Ni layers: Influence of current density on electrodeposition process.

Poster presentation.

Poster ID–P35.

<http://www.teme.ugal.ro/Program%20TEME%202015.pdf>

Trei (3) lucrări prezentate la: The 5th IEEE International Conference on E-Health and Bioengineering - EHB 2015, Universitatea de Medicină și Farmacie Grigore T. Popa, Iași, 19 – 21 Noiembrie 2015, Iași, Romania.

<http://www.ehbconference.ro/>

1. Lidia BENEĂ, Eliza DĂNĂILĂ, Valentin Marian DUMITRAȘCU, Pierre PONTIAUX.

The effect of anodic oxidation treatment of Ti-10Zr alloy on tribocorrosion behavior in a simulated physiological solution.

Oral presentation.

<http://www.ehbconference.ro/Program.aspx>

2. Eliza DĂNĂILĂ, Lidia BENEĂ, Pierre PONTIAUX.

Tribocorrosion performance of Co/UHMWPE composite biocoatings compared to pure Co coatings in a simulated physiological solution.

Oral presentation.

<http://www.ehbconference.ro/Program.aspx>

3. Eliza DĂNĂILĂ, Lidia BENEĂ.

The Effect of Surface Roughness on Corrosion Behavior of Ti-6Al-4V Alloy in Saliva Solution.

Oral presentation.

<http://www.ehbconference.ro/Program.aspx>

Rezultate: 9.2.2. Participări la 3 conferințe naționale**TOTAL 6 Lucrări din care: 4 - prezentări orale și 2 - postere.**

O (1) lucrare prezentată la: Sesiunea Națională de Comunicări Științifice Studentești Anghel Saligny, Ediția a VII-a, 20 - 21 Mai 2015, Facultatea de Inginerie, Universitatea "Dunărea de Jos", din Galați, România.

http://ing.ugal.ro/Resurse/MENUS/Studenti/Sesiuni/Sesiune_ASaligny/2015/index.html

1. Oral presentation: Coroziunea oțelului zincat în apa de mare. Studenți: **Cătălin SOLOMON, Adrian DIACONU**, Coordonatori Științifici: **prof. univ. dr. Lidia BENEĂ, dr. ing. Eliza DĂNĂILĂ**, Sesiunea Națională de Comunicări Științifice Studentești Anghel Saligny, Ediția a VII-a, Secțiunea 5: Ingineria și Protecția Mediului în Industrie, 20 - 21 Mai 2015, Facultatea de Inginerie, Universitatea "Dunărea de Jos", din Galați, România.

http://ing.ugal.ro/Resurse/MENUS/Studenti/Sesiuni/Sesiune_ASaligny/2015/pages/Program_2015.pdf

Trei (3) lucrări prezentate la: *Scientific Conference organized by the Doctoral Schools of "Dunărea de Jos" University of Galați (CSSD-UDJG 2015)*, Third Edition of Scientific Conference of Doctoral Schools from UDJ Galați, 4 - 5 Iunie 2015, Galați, România.

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/>

1. Eliza DĂNĂILĂ, Lidia BENEĂ, Iulian BOUNEGRU, Pierre PONTIAUX, Jean Pierre CELIS.

Importance of tribocorrosion in biomedical applications: Overview and some results.

Oral presentation.

Session 3 & UGALnano5: Functional Materials & Nanotechnologies, O.P. 3.3, pg. 76 – Book of Abstract.

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/abstracts>

2. Iulian BOUNEGRU, Lidia BENEĂ, Eliza DĂNĂILĂ, Alexandru CHIRIAC. **Electrodeposition of chitosan thin films on nanoporous titanium surface for biomedical applications.**

Oral presentation.

Session 3 & UGALnano5: Functional Materials & Nanotechnologies, O.P. 3.3, pg. 77 – Book of Abstract.

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/abstracts>

Această lucrare a primit premiul II la Secțiunea 3 – Materiale Funcționale și Nanotehnologii.

3. Valentin Marian DUMITRAȘCU, Lidia BENEĂ, Eliza DĂNĂILĂ.

Electrodeposition of nanocomposite coatings – advantages and challenges.

Oral presentation.

Session 3 & UGALnano5: Functional Materials & Nanotechnologies, O.P. 3.3, pg. 81 – Book of Abstract, 4 - 5 Iunie 2015, Galați, România.

<http://www.cssd-udjg.ugal.ro/index.php/abstracts>

Această lucrare a primit premiul III la Secțiunea 3 – Materiale Funcționale și Nanotehnologii.

Două (2) lucrări prezentate la: *UGAL INVENT, The first event supporting innovation promoted by "Dunărea de Jos", University of Galați*, 7 - 9 Octombrie 2015, Galați, Romania.

www.invent.ugal.ro

1. Eliza DĂNĂILĂ, Lidia BENEĂ, Pierre PONTIAUX, Nadège CARON, Olivier RAQUET. **Advanced coatings for energy applications – Improving tribocorrosion behaviour by electro-codeposition of TiC nano – dispersed particles with nickel matrix.**

Poster presentation.

www.invent.ugal.ro

Această lucrare a primit premiul The Best Woman Inventor Award - UGAL INVENT 2015.

http://www.invent.ugal.ro/docs/listaPremii_EN_20102015.pdf

2. Lidia BENEĂ, Eliza DĂNĂILĂ.

Nanoporous TiO₂ thin film formed by electrochemical technique to improve the biocompatibility of titanium alloy in physiological environment.

Poster presentation.

www.invent.ugal.ro

Această lucrare a primit o mențiune de onoare.

http://www.invent.ugal.ro/docs/listaPremii_EN_20102015.pdf

Rezultate: 9.3. Rapoarte științifice intermediare ale tezei de doctorat.

Rezultatul acestui obiectiv este confidențial pentru membrii echipei și a fost materializat prin elaborarea și prezentarea a trei (3) rapoarte științifice de către doctorandul Valentin DUMITRAȘCU, care este coordonat științific de către prof univ dr Lidia Benea. Aceste raport științific fac parte din teza de doctorat a studentului doctorand.

Rezultate: 9.4. Raporte intermediare PostDoc.

Rezultatul acestui obiectiv este confidențial pentru membrii echipei și a fost concretizat într-un raport științific de cercetare privind activitatea cercetătorului postdoctoral, Dr. Eliza Dănăilă, activitate aferentă proiectului de cercetare.

Rezultate: 9.5. Pagină web interactivă.

Rezultatul acestui obiectiv îl reprezintă realizarea unei pagini web publice a proiectului care se poate accesa la următoarele adrese web:

Pe site-ul **Centrului de Cercetare (Competențe): Interfețe – Tribocoroziune și Sisteme Electrochimice (CC-ITES)**

<http://www.cc-ites.ugal.ro/>

<http://www.cc-ites.ugal.ro/proiecte.htm>

http://www.cc-ites.ugal.ro/in_derulare.htm

Pe site-ul facultății de **Inginerie:**

<http://www.ing.ugal.ro/>

Pe site-ul **Universității Dunărea de Jos din Galați.**

<http://www.hybioelect.ugal.ro>

9.6. Raportarea intermediară a proiectului.

Rezultatul acestui obiectiv îl reprezintă realizarea unei sinteze care cuprinde descrierea rezultatelor științifice de cercetare obținute aferente acestei etape intermediare cuprinse între: **01/01/2015 – 31/12/2015.**

10. Rezultate alte activități:

- 1 Seminar International.
- 1 Teză de Doctorat finalizată.
- 1 Teză de Disertație Master finalizată.
- 2 Teze de Licență finalizate.

Un (1) Seminar International:

International Seminar: Scientific Approach in Research Methodology & Universe of Biomaterials.

Organized in the frame of Research Project PNII-PCE - New hybrid (inorganic-organic) functionalization of biomaterials (metals alloys) surfaces with functional molecules by electrochemical techniques. Acronym: **HyBioElect** Contract 10 / 30-08-2013 (2013-2016) - UEFISCDI.

Period: July 23, 2015.

<http://www.hybioelect.ugal.ro>

Participare internațională:

Prof. dr. ir. Jean-Pierre CELIS - Katholieke Universiteit Leuven (KULeuven), Belgium.

Prof. dr. Pierre PONTIAUX - Ecole Centrale Paris (ECP), France.

Scientific Committee & Organizing Committee:

Prof. Dr. Lidia BENEĂ - Dunărea de Jos University of Galați: Lidia.Benea@ugal.ro

Prof. Dr. Alexandru CHIRIAC - Dunărea de Jos University of Galați: Alexandru.Chiriac@ugal.ro

Prof. Dr. Minodora RIPA - Dunărea de Jos University of Galați: Ripa.Minodora@ugal.ro

Dr. Eliza DĂNĂILĂ: Eliza.Mardare@ugal.ro

Drd. Ec. Valentin DUMITRASCU: Valentin.Dumitrascu@ugal.ro

<http://www.cc-ites.ugal.ro/Anunturi/International%20Seminar%202015.pdf>

O (1) teză de doctorat finalizată (PhD Thesis):

1. Drd. Farm. Iulian BOUNEGRU,

Titlul tezei de doctorat:

Obținerea și caracterizarea suprafețelor funcționale prin metode electrochimice pentru aplicații biomedicale.

Preparation and characterization of functional surfaces for biomedical applications using electrochemical methods.

Data susținerii publice: 23 Iulie 2015,

Conducător doctorat: **Prof. univ. dr. Lidia BENEĂ.**

Domeniul de doctorat: **Ingineria Materialelor.**

Comisie doctorat:

Președinte: Prof. univ. dr. ing. Cătălin FETECĂU - Decan Facultatea de Inginerie.

Conducător de doctorat: Prof. univ. dr. Lidia BENEĂ

Referent oficial: Prof. univ. dr. ing. Jean Pierre CELIS - Katholieke Universiteit Leuven (KULeuven), Belgium.

Referent oficial: Prof. univ. dr. ing. Pierre PONTIAUX - Ecole Centrale Paris (ECP), France.

Referent oficial: Prof. univ. dr. ing. Alexandru CHIRIAC - Prodecan - Facultatea de Medicină și Farmacie.

O teză Disertație Master finalizată:

1. Student masterand: Ing. Bogdan – Sorin BAȘA.

Titlul lucrării de disertație:

Electrodeposition and fretting corrosion resistance of nickel composite coatings containing nanosized WC particles.

Conducător științific: Prof. univ. dr. Lidia BENEĂ.

Sesiunea: iulie 2015.

Domeniul: Ingineria Mediului.

Specializarea: **Sustainable development and safety in industry** (Dezvoltare Durabilă și Securitate în Industrie).

Limba: Engleză.

Două (2) Lucrări de licență finalizate:**1. Student Marius SOCOLA.**

Titlul lucrării de licență:

Evaluarea coroziunii a tablelor zincate pe platforma Arcelor Mittal Galati.

Conducător științific: Prof. univ. dr. Lidia BENEĂ.

Sesiunea: iulie 2015.

Domeniul **Ingineria Materialelor**.Specializarea: **Știința Materialelor**.**2. Student Gigi BORDEIANU.**

Titlul lucrării de licență:

Purificarea apelor uzate prin metode electrochimice.

Conducător științific: Prof. univ. dr. Lidia BENEĂ.

Sesiunea iulie 2015,.

Domeniul: Ingineria Mediului.

Specializarea: Ingineria și Protecția Mediului în Industrie.

II. DESCRIEREA REALIZĂRILOR ȘTIINȚIFICE OBȚINUTE

Cinetica și parametrii electro-codepuneri

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

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

În această etapă s-au stabilit parametrii optimi pentru obținerea pe cale electrochimică a unor **straturi compozite în matrice de cobalt cu fază dispersă de UHMWPE** (ultra-high molecular weight polyethylene) de dimensiuni micrometrice (diametrul mediu de aproximativ 10 micrometri) și caracterizarea proprietăților fizico-chimice și mecanice ale acestora, în scopul obținerii unor suprafețe cu uz biomedical.

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

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

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

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

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

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

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

Toate aceste tipuri de polietilene sunt comercializate în prezent și se deosebesc prin densități și a.m.u (unități de masă atomice) astfel: polietilenă de joasă densitate, radicalică (LDPE), are

densitatea și masa moleculară în domeniul $0,915 - 0,930 \text{ g/cm}^3$ și $50.000 - 200.000 \text{ a.m.u}$ (unități de masă atomice); polietilenă de joasă densitate, liniară (LLDPE) are densitatea și masa moleculară în domeniul $0,960 - 0,970 \text{ g/cm}^3$ și $50.000 - 500.000 \text{ a.m.u}$ (unități de masă atomice) și grupul de polietilene cu mase moleculare ridicate, mai exact polietilenă de înaltă densitate (HDPE) are masa moleculară în domeniul $0,960 - 0,970 \text{ g/cm}^3$ și $500.000 - 1000.000 \text{ a.m.u}$ (unități de masă atomice) și polietilenă cu masă moleculară ridicată (UHMWPE) are masa moleculară mai mare de $1.000.000 \text{ a.m.u}$ (unități de masă atomice are masa moleculara)

În Fig. 1 este reprezentată schematic reacția chimică de formare a UHMWPE.

Polimerul de UHMWPE, sub formă de particule, folosit în cadrul experimentărilor este produs de TICONA – Germania, prezentându-se ca o pulbere albă, granulară cu diametru mediu de aproximativ $10 \mu\text{m}$, conform figurii 1.

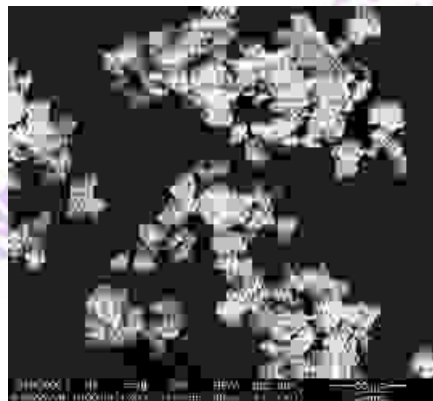


Fig. 1. Morfologia SEM a pudrei de UHMWPE

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

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

Electrodepunerea metalelor este un proces care constă în depunerea electrochimică a metalelor cu sau fără faze disperse într-o soluție cu o compoziție bine stabilită. Parametrii de electroliză (compoziția băii, pH-ul, temperatura, densitatea de curent catodic și viteza de agitare) și caracteristicile de particule (tip, dimensiune medie și concentrația în baie) determină, în general, cantitatea de încorporare a particulelor, și, în consecință proprietățile straturilor compozite. Procesul de co-depunere a materialelor ceramice cu metale și polimeri a creat oportunități în prepararea de noi materiale și anume, compozite și nanostructuri care nu pot fi obținute prin alte metode. Procesul electrodepunerii straturilor compozite constă din înglobarea particulelor solide, aflate în suspensie într-o baie de electrodepunere, în metalul care electrocristalizează și care constituie matricea metalică.

Aceste particule sunt considerate insolubile. Încorporarea de particule solide în timpul electrodepunerii metalului este o metodă bună pentru a îmbunătăși proprietățile straturilor, cu ar fi proprietățile mecanice, uzură bună și rezistență la coroziune mare. Includerea de nanoparticule în timpul electrodepunerii este influențată de compoziția electrolitului și concentrația de particule în baie, densitatea de curent și agitația controlată.

În figurile 2 și 3 se prezintă schematic formarea stratului hibrid compozit Co/UHMWPE și celula electrochimică cu electrozii și electrolitul cu faza dispersă.

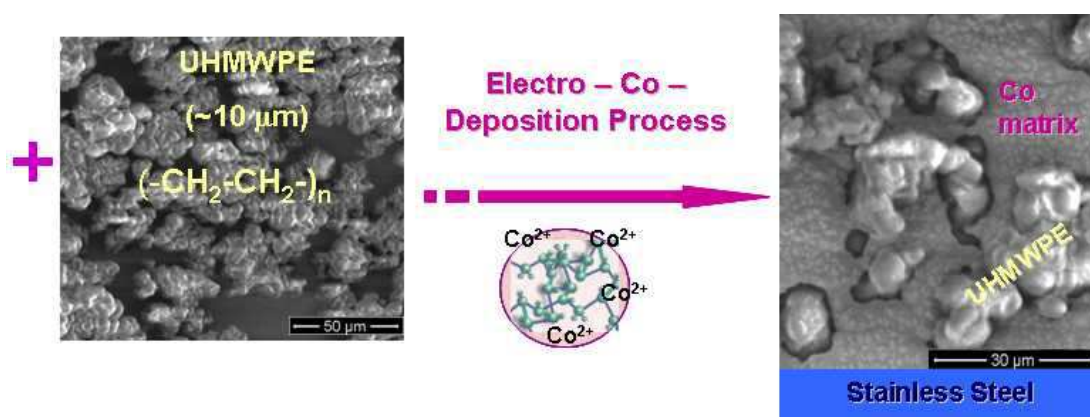


Fig. 2. Prezentarea schematică a procesului de obținere a stratului compozit hibrid Co/UHMWPE

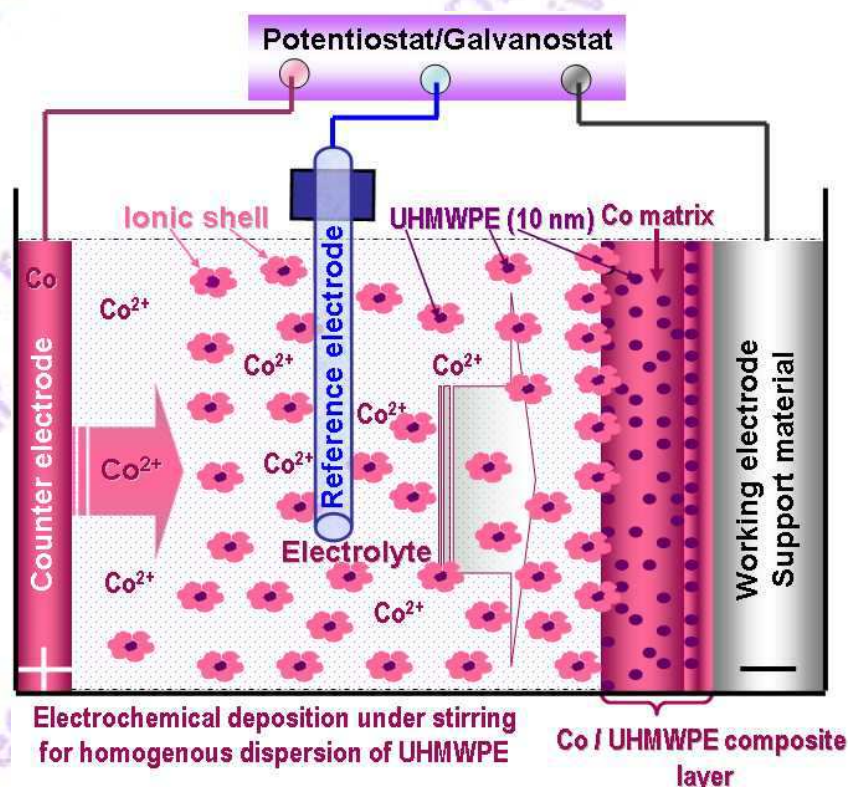


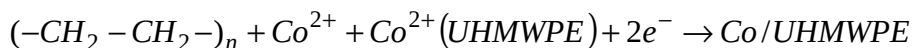
Fig. 3. Celula electrochimică pentru electro-codepunerea straturilor hibride Co/UHMWPE

Înainte de începerea procesului de electrodepunere s-au stabilit parametrii optimi de lucru prin calcul în funcție de grosimea teoretică propusă, de capacitatea potențimetrului de a impune o intensitate de curent, în funcție de suprafața suportului, timpul de depunere și densitatea cobaltului.

Următoarea etapă a constat din pregătirea electrolitului, a suportului pe care a avut loc electrodepunerea, după care s-a pregătit celula electrochimică, cu contactele, electrolitul și electrozii acesteia.

S-au calculat și stabilit parametrii optimi pentru a obține straturi de la 30 μm la 60 μm, calculul făcându-se în funcție de grosimea dorită, densitatea cobaltului pur și de capacitatea potențimetrului de a impune o intensitate de curent în funcție de suprafață, apoi s-a calculat timpul și densitatea de curent aferentă intensității și suprafeței depuse. Astfel, au rezultat cinci densități de curent 24 mA/cm²; 48 mA/cm²; 72 mA/cm²; 97 mA/cm²; 120 mA/cm² și mai mulți timpi pentru depunere (15 min; 22 min; 30 min; 45 min; 60 min; 90 min; 120 min).

Înglobarea particulelor de UHMWPE în depozitul metalic, odată cu procesul de codepunere are loc conform ecuației:



hybrid composite biocoating

Pe suprafața catodului la depunerea cobaltului în spațiile în care este prezent Co^{2+} la trecerea în Co^0 are loc și includerea particulelor de UHMWPE în matricea metalică.

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

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

Ideea electro-codepunerii UHMWPE cu cobalt pentru a obține straturi hibride Co/UHMWPE cu posibile aplicații ca biostraturi (aplicații biomedicale) este nouă, negăsind încă referiri în literatura de specialitate și prezintă o adevărată provocare pentru un expert în electrodepuneri.

Grosimea straturilor electrodepuse funcție de densitatea de curent

Densitatea de curent este un parametru important de obținere a straturilor compozite prin procesul de co-depunere. Mărind densitatea de curent obținem straturi cu structură fină ca urmare a înmulțirii germenilor de cristalizare de pe catod. Această influență a densității de curent se explică prin creșterea suprafeței active a catodului, germenii cristalini formându-se pe porțiuni inactive ale catodului sau mai puțin active anterior.

În urma experimentărilor s-a observat că grosimile straturilor codepuse cresc cu creșterea densității de curent, această tendință de creștere este obținută pentru toate tipurile de straturi codepuse. De asemenea grosimea straturilor crește și cu creșterea concentrației de particule de UHMWPE în soluția de electrolit.

După cum s-a observat din experimentări, valorile grosimilor straturilor măsurate prin microscopie electronică (SEM) în secțiune transversală, sunt aproximativ egale cu cele obținute prin cântărire, confirmând valabilitatea și a acestei metode în evaluarea grosimilor straturilor electrodepuse. În figurile 4 și 5 sunt prezentate grosimile straturilor de cobalt pur și a straturilor hibride Co/UHMWPE la diferite densități de curent obținute prin cântărire înainte și după depunerea stratului. Rezultatele grosimilor de strat obținute prin cântărire, în funcție de timpul de codepunere și densitatea de curent a straturilor de cobalt pur și a straturilor hibride compozite cu fază dispersă de microparticule de UHMWPE arată o creștere cu creșterea densității de curent.

Curbe de voltametrie ciclică (CV) în timpul procesului de electro-codepunere

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

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

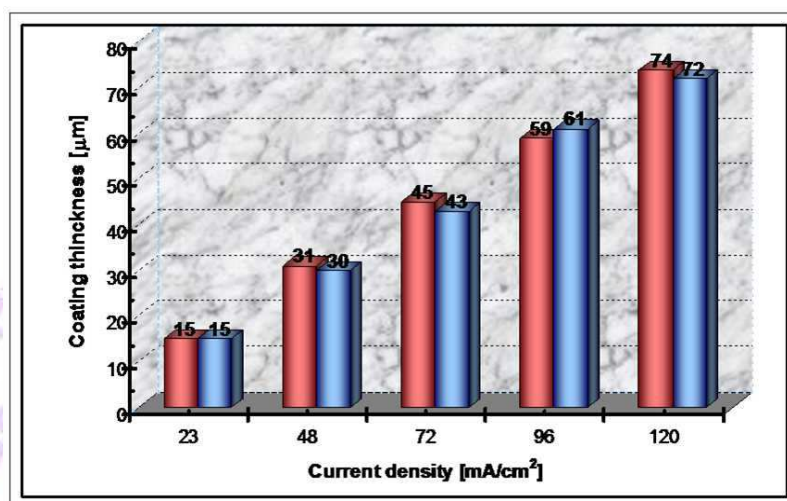


Fig. 4. Grosimi straturi funcție de densitatea de curent:

- (■) Pure Co coating thickness versus current density, at deposition time of 30 min
 (■) UHMWPE/Co (20 g/L) composite coating thickness versus current density, at deposition time of 30 min.

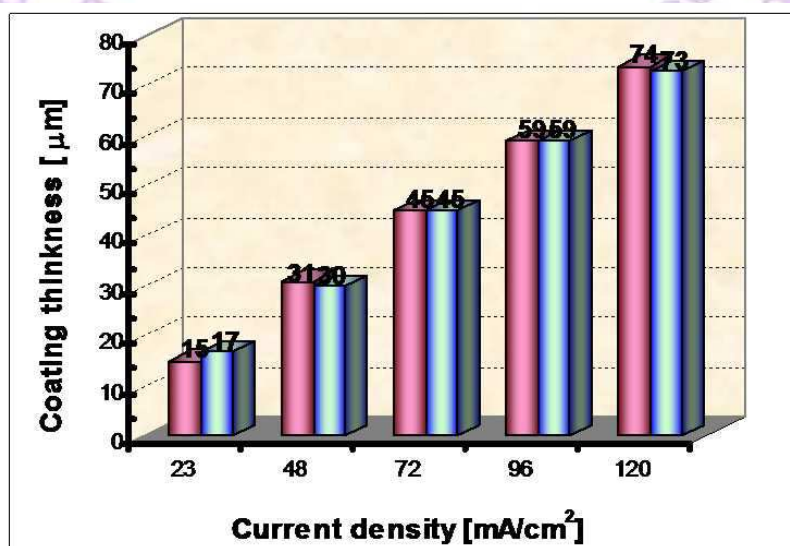


Fig. 5. Grosimi straturi funcție de densitatea de curent:

- (■) Pure Co coating thickness versus current density, at deposition time of 30 min
 (■) UHMWPE/Co (30 g/L) composite coating thickness versus current density, at deposition time of 30 min.

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

În figura 6 sunt prezentate curbele de voltametrie ciclică trasate la un potențial catodic cu și fără fază dispersă de UHMWPE cu concentrații de 20, 30 și 50 gL⁻¹. Cu ajutorul acestor măsurători s-a urmărit variația densității de curent cu potențialul de reducere al metalului.

Conform curbelor din figura 6 prezența microparticulelor de UHMWPE în concentrații diferite în electrolit (20 gL⁻¹, 30 gL⁻¹ și 50 gL⁻¹) au efect diferit, astfel curbele asociate sistemelor compozite (Co/UHMWPE) prezintă o deplasare la potențiale mai pozitive comparativ cu diagrama corespunzătoare sistemului de cobalt pur.

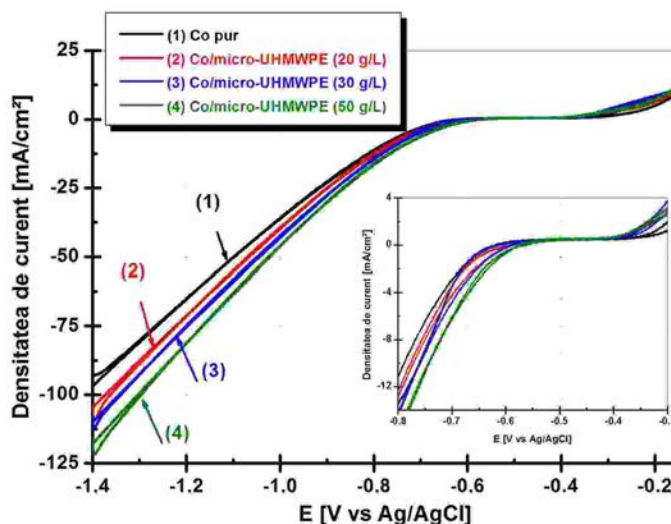


Fig. 6. Curbe de voltametrie ciclică comparative pentru: (negru) - Co/UHMWPE (0 gL^{-1}), (roșu) - Co/UHMWPE (20 gL^{-1}), (albastru) Co/UHMWPE (30 gL^{-1}), (verde) Co/UHMWPE (50 gL^{-1}),

Luând în considerare o valoare constantă a potențialului catodic de $-1,2 \text{ V}$ (vs Ag/AgCl), din figura 3.1 se observă că densitatea de curent are valoarea cea mai mare pentru stratul de Co pur respectiv $-64,7 \text{ mA/cm}^2$ ($t = 40 \text{ sec}$). Pentru stratul de Co/micro-UHMWPE (20 gL^{-1}) valoarea densității de curent crește la $-70,4 \text{ mA/cm}^2$ ($t = 40 \text{ sec}$), pentru stratul de Co/micro-UHMWPE (30 gL^{-1}) valoarea densității de curent crește la $-74,1 \text{ mA/cm}^2$ ($t = 40 \text{ sec}$) și crește și mai mult pentru stratul de Co/micro-UHMWPE (50 gL^{-1}) valoarea densității de curent ajungând la $-80,7 \text{ mA/cm}^2$ ($t = 40 \text{ sec}$).

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

Diagrame de spectroscopie de impedanță electrochimică (EIS)

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

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

Curbele EIS au fost procesate sub forma diagramelor în reprezentări Nyquist (componenta imaginară a impedanței în funcție de componenta reală). În planul Nyquist, diagrama EIS este reprezentată ca un arc de cerc, iar valorile R_s (rezistența soluției) și R_{ct} (rezistența de transfer de sarcină) sunt deduse prin extrapolarea arcului cu axa OX așa cum este redat în figura 7b. O astfel de diagramă a impedanței corespunde circuitului electric echivalent redat în Fig. 7a, în care R_s este în

serie cu un subcircuit format dintr-un element de fază constantă (CPE- caracterizarea capacitivă a stratului dublu-electric de la interfața probă-electrolit), care este în paralel cu R_{ct} .

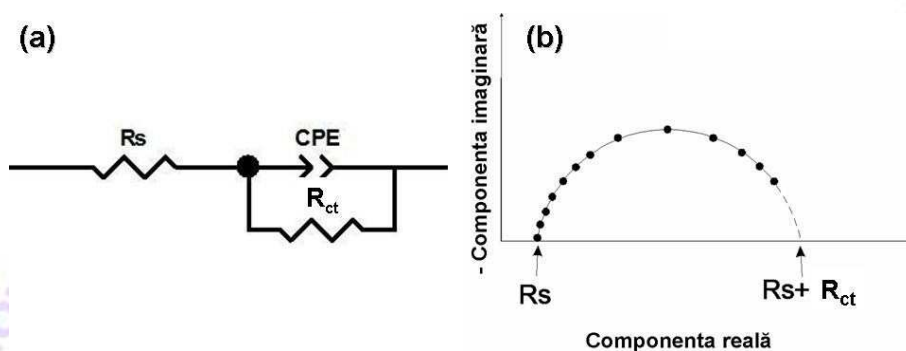


Fig. 7. a)-Circuit echivalent folosit la simularea datelor EIS pentru calcularea rezistenței de transfer de sarcină, b)-Reprezentarea diagramei de impedanță în plan Nyquist

Considerând cel mai simplu circuit echivalent conform figurii 7a și evaluând valoarea impedanței la intersecția cu OX, la un potențial de reducere de $-0,7\text{ V}$ (vs Ag/AgCl) în figura 8 cea mai mare rezistență de transfer de sarcină este pentru *Co pur* de $26\ \Omega \cdot \text{cm}^2$, scade la $23\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ pentru *Co/UHMWPE* (20 gL^{-1}), scade apoi la $21\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ pentru *Co/UHMWPE* (30 gL^{-1}) și scade și mai mult la valoarea de $18\ \Omega \cdot \text{cm}^2$ pentru *Co/UHMWPE* (50 gL^{-1}).

Scăderea rezistenței de transfer de sarcină se realizează odată cu creșterea concentrației de microparticule în electrolit conform diagramelor de impedanță din figura 8, în timpul co-depunerii confirmând efectul lor de activare a electroreducerii matricei de Co.

Din analiza ultimelor diagrame din figura 8 se poate concluziona că microparticulele de UHMWPE au efect de scădere a rezistenței de transfer de sarcină în domeniul de concentrații de la 20 la 50 gL^{-1} . Influența particulelor asupra diagramelor de impedanță în timpul electrodepunerii este de reducere a rezistenței de transfer de sarcină și poate confirma presupunerea că particulele sporesc transportul ionic la suprafața catodului prin stratul lor ionic adsorbit.

Se poate considera că prin scăderea rezistenței de transfer de sarcină, particulele pot activa reducerea cobaltului.

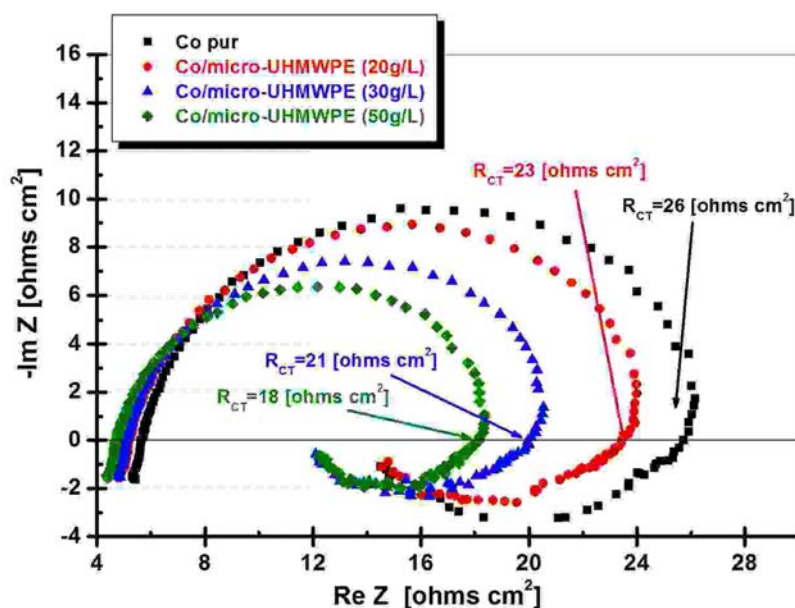


Fig. 9. Reprezentarea diagramelor EIS la potențialul catodic $E = -0,7\text{ V}$ vs Ag/AgCl, pentru curbele de (negru) - *Co/UHMWPE* (0 gL^{-1}), (roșu) - *Co/UHMWPE* (20 gL^{-1}), (albastru) - *Co/UHMWPE* (30 gL^{-1}), (verde) - *Co/UHMWPE* (50 gL^{-1}).

Scăderea rezistenței de transfer de sarcină se realizează odată cu creșterea concentrației de microparticule în electrolit conform diagramelor de impedanță din figura 9, în timpul co-depunerii confirmând efectul lor de activare a electroreducerii matricei de Co.

Grosimi straturi prin microscopie optică

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

Conform mai multor experimentări creșterea densității de curent duce la creșterea conținutului de Co al straturilor obținute.

Această creștere a grosimii straturilor de Co pur obținută la densitățile de curent cuprinse între 24 și 97 mA/cm² și timpii de codepunere cuprinși între 15 și 120 de minute, este pusă în evidență și prin imaginile obținute cu ajutorul microscopiei optice în secțiune transversală prezentate în figura 9.

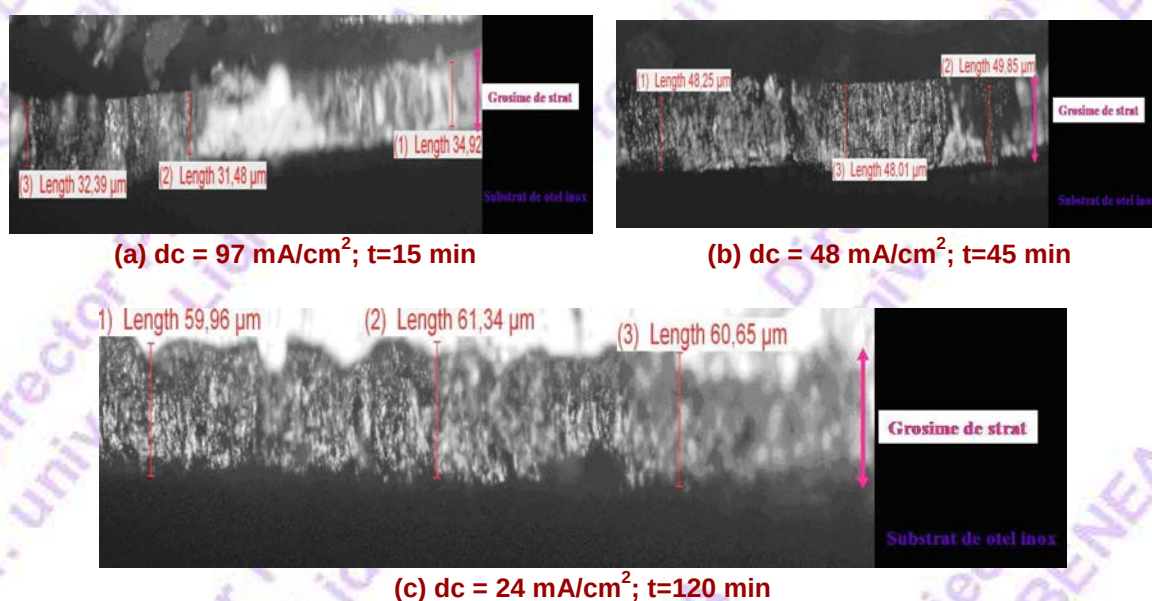
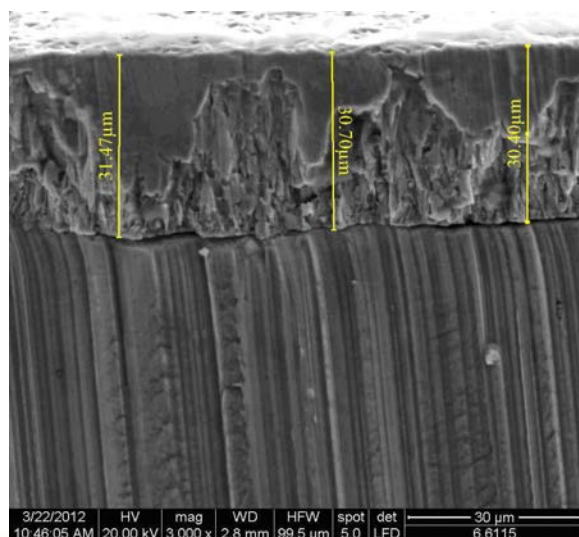
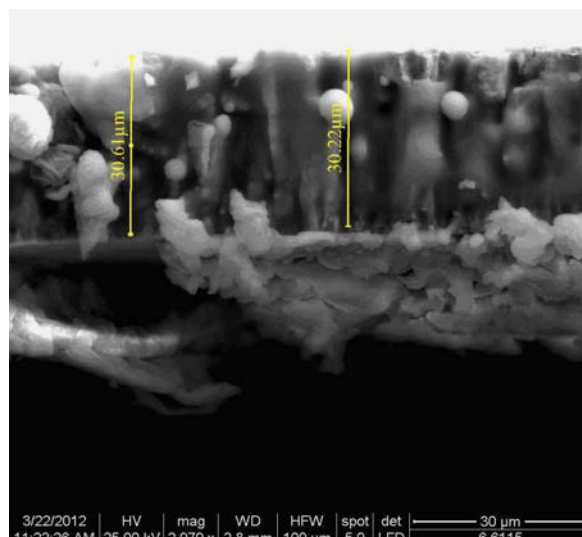
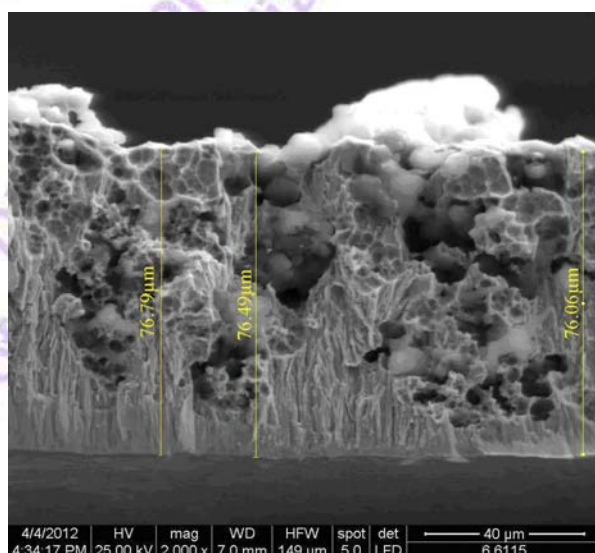
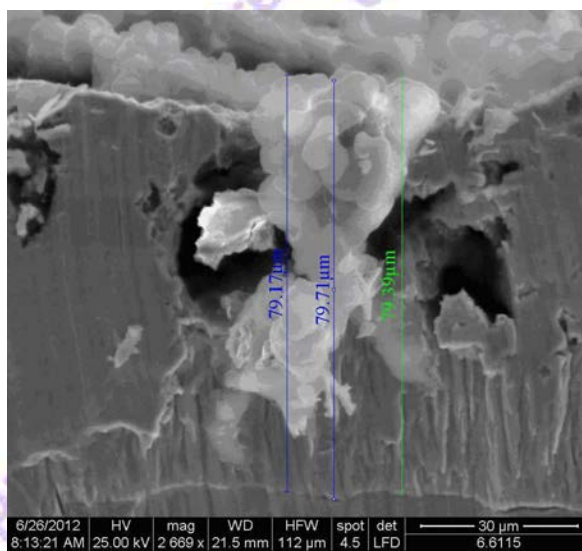


Fig. 9. Studiul grosimii de strat prin microscopie optică pentru straturile de Co pur obținute la timp și densități de curent diferite (a) $D_c = 97 \text{ mA/cm}^2$, $t=15 \text{ min}$; (b) $D_c = 48 \text{ mA/cm}^2$, $t=45 \text{ min}$; (c) $D_c = 24 \text{ mA/cm}^2$, $t=120 \text{ min}$.

Verificarea calculului grosimii de strat prin microscopie electronică pe probe în secțiune transversală.

Această creștere a grosimii straturilor de Co pur și a straturilor compozite de Co/UHMWPE (50 gL⁻¹) obținute la densitatea de curent de 24 mA/cm² și timpii de codepunere de 60 de minute, este pusă în evidență și prin imaginile obținute cu ajutorul microscopiei electronice (SEM) în secțiune transversală prezentate în figura 10.

Analizând micrografiile din figurile 10 și 11 observăm că înglobarea particulelor de UHMWPE este clar vizibilă și că concentrația de particule de UHMWPE din electrolit este un parametru foarte important în obținerea grosimii de strat.

(a) Co/UHMWPE (0 gL⁻¹)(b) Co/UHMWPE (50 gL⁻¹)**Fig. 10.** Micrografii SEM în secțiune transversală a straturilor de:(a) - Co/UHMWPE (0 gL⁻¹) și(b) - Co/UHMWPE (50 gL⁻¹) la densitatea de curent de 24 mA/cm² cu timpul de co-depunere de 60 min(a) Co/UHMWPE (30 gL⁻¹)(b) Co/UHMWPE (50 gL⁻¹)**Fig. 11.** Micrografii SEM în secțiune transversală a straturilor de:(a) - Co/UHMWPE (30 gL⁻¹) și(b) - Co/UHMWPE (50 gL⁻¹) la densitatea de curent de 97 mA/cm² cu timpul de co-depunere de 30 min

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

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

Microscopia de forță atomică (AFM) este dovedită a fi un instrument util în identificarea

suprafeței topografie și proprietățile electrice locale ale acoperirilor polimerice. Imaginile AFM indică prezența schimbărilor care apar pe suprafața analizată.

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

Aspectul microtopografic al suprafețelor straturilor compozite Co/UHMWPE obținute prin procesul de electro-codepunere este prezentat în figurile 12, 13 și 14, prin imagini 3D obținute la măsurarea rugozității suprafețelor cu ajutorul microscopiei de forță atomică.

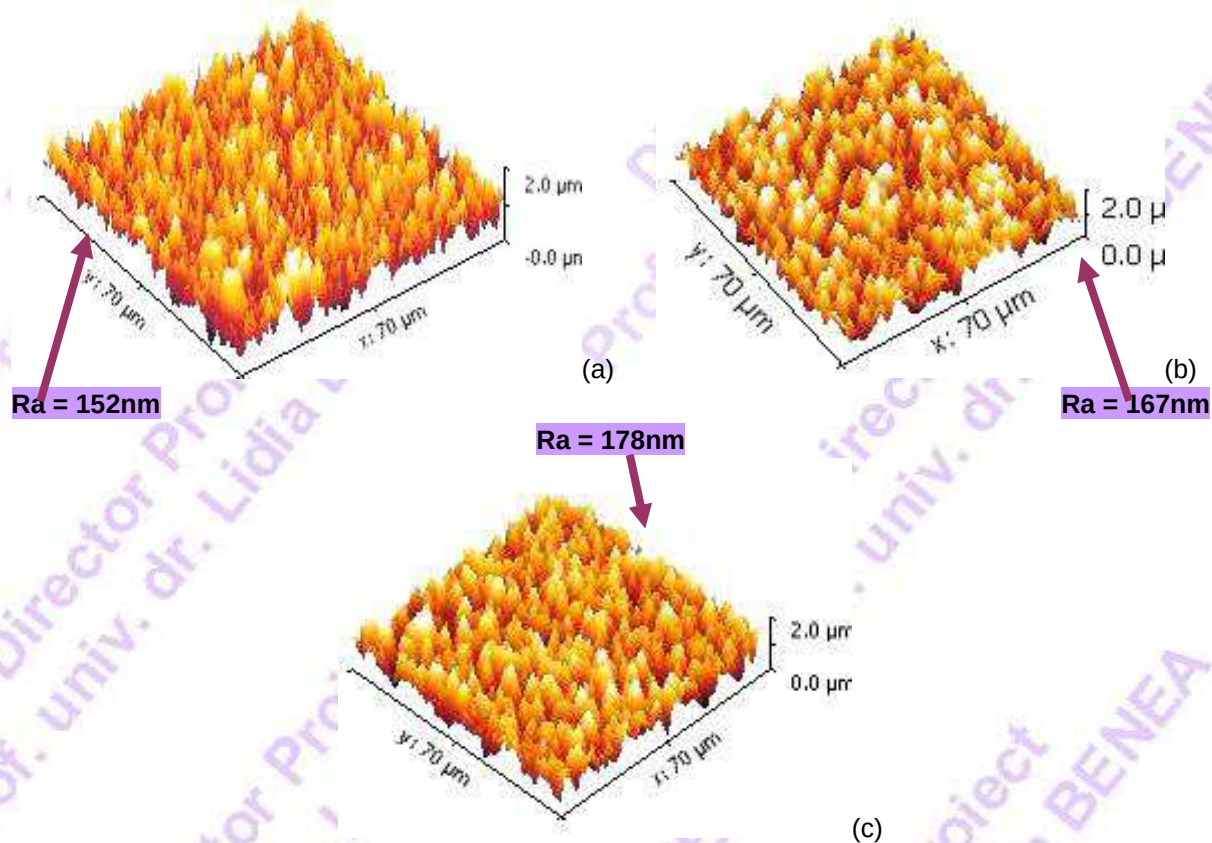


Fig. 12. Imagini microtopografice AFM - 3D ale suprafeței stratului de: a) Co/UHMWPE (0 gL^{-1}), b) Co/UHMWPE (20 gL^{-1}) și c) Co/UHMWPE (30 gL^{-1}), la densitatea de curent de 24 mA/cm^2 și timpul de co-depunere de 30 min.

Analiza AFM a imaginilor 3D a co-depunerilor de strat analizate în figura 13 indică că topografia cobaltului pur este diferită față de Co/UHMWPE (20 gL^{-1}) și Co/UHMWPE (30 gL^{-1}), printr-o microtopografie structurală mult mai bine definită pentru stratul compozit care conține microparticule de UHMWPE.

La schimbarea densității de curent de la 24 la 48 mA/cm^2 , pentru straturile compozite cu același timp de co-depunere dar concentrația de UHMWPE de 20 și 30 gL^{-1} , structura straturilor analizate se modifică considerabil, astfel de la o granulație cu aspect fin și neomogen se obține o granulație mai rugoasă și omogenă. Acest lucru se poate observa în figura 13.

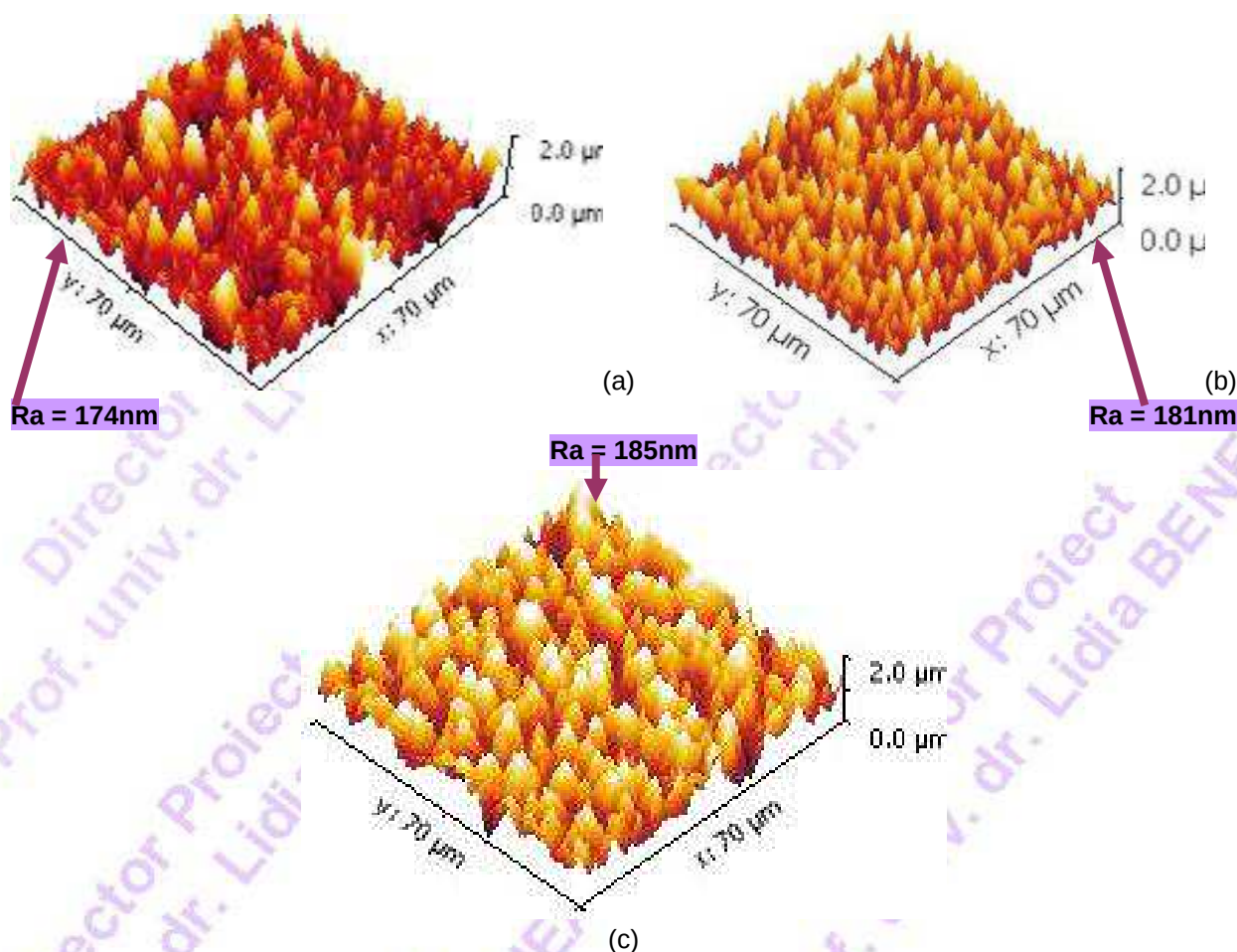


Fig. 13. Imagini microtopografice AFM - 3D ale suprafeței stratului de :
a) Co/UHMWPE (0 gL^{-1}), b) Co/UHMWPE (20 gL^{-1}) și c) Co/UHMWPE (30 gL^{-1}),
la densitatea de curent de 48 mA/cm^2 și timpul de co-depunere de 30 min.

Mărind densitatea de curent la 97 mA/cm^2 microtopografiile evidențiază și mai bine, omogenitatea și creșterea rugozității straturilor compozite. Această afirmație este confirmată de microtopografiile din figura 15.

Evaluarea imaginilor microtopografice 3D din figurile 12 și 14 confirmă schimbarea parametrilor de lucru, mai exact densitatea de curent și prezența microparticulelor de UHMWPE în concentrații diferite.

Rugozitatea suprafețelor electrodepuse

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

Testul de rugozitatea s-a analizat pentru straturile de cobalt pur în comparație cu straturile compozite de Co/UHMWPE cu concentrații în electrolit de 30 gL^{-1} UHMWPE. Măsurătorile s-au realizat cu programul soft Nova 1138, NT-MDT Ltd, conform figurii 15 care reprezintă măsurarea schematică a rugozității.

File Format: ASCII

Created by Nova, NT-MDT Inc.,
11/03/2009, 6:09:34

File:

C:\Nova_113\Ascans\Paula\Marilena Co/
UHMWPE(30 gL⁻¹), dc=24mA/cm²;
t: 30min

Start of Data:

Amount of sampling

Max 1481,43 nm

Min 0 nm

Peak-to-peak, Sz 1481,43 nm

Ten point height, Sz 740,561 nm

Average 604,158 nm

Average Roughness, Sa 184,968 nm

Second moment

Root Mean Square, Sq 230,938 nm

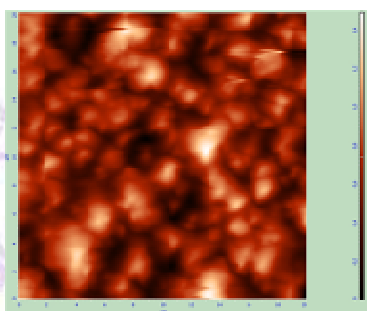
Surface skewness, Ssk 0,378403

Coefficient of kurtosis, Sku 0,2575504

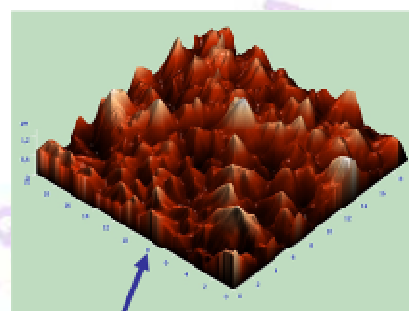
Entropy 1,27765

Redundance 0,213136

Imagine 2D



Imagine 3D

 $R_a = 184,968 \text{ nm}$ Fig. 15. Măsurarea schematică a rugozității (R_a)

În figura 16 sunt reprezentate rugozitățile suprafețelor de cobalt pur și a straturilor compozite de Co/UHMWPE (20 și 30 gL⁻¹), obținute la cele trei densități de curent folosite la codepunere (24, 48 și 97 mA/cm²).

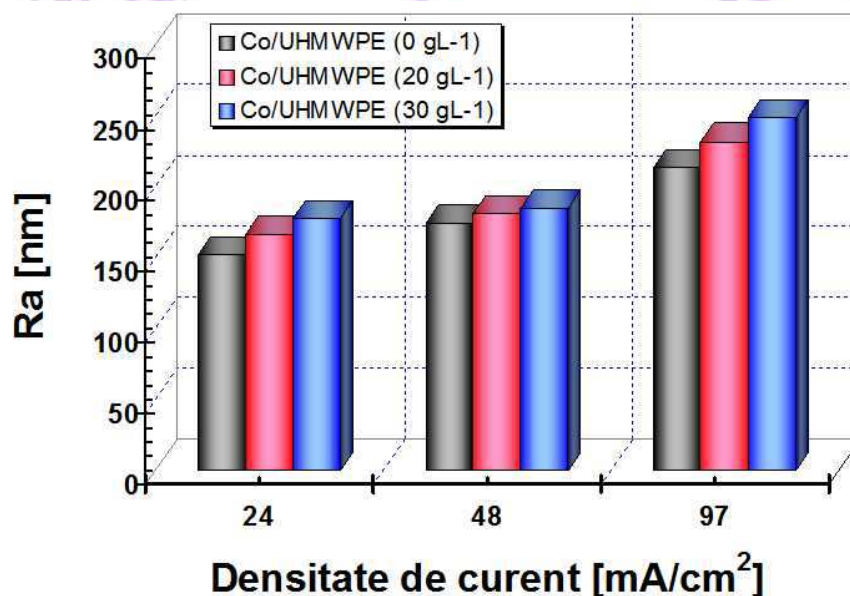


Fig. 16. Rugozitatea straturilor codepuse la un timp de codepunere de 30 min: (negru) - Co/UHMWPE(0 gL⁻¹), (roșu) - Co/UHMWPE (20 gL⁻¹) și (albastru) - Co/UHMWPE (30 gL⁻¹).

Pentru straturile de cobalt pur parametrii de rugozitate cresc de la $R_a = 152 \text{ nm}$ (24 mA/cm²) la $R_a = 214 \text{ nm}$ (97 mA/cm²). Pentru straturile compozite Co/UHMWPE 20 gL⁻¹, rugozitatea crește de la $R_a = 167 \text{ nm}$ (24 mA/cm²) la $R_a = 232 \text{ nm}$ (97 mA/cm²). Și pentru straturile compozite Co/UHMWPE 30 gL⁻¹, rugozitatea crește de la $R_a = 178 \text{ nm}$ (24 mA/cm²) la $R_a = 249 \text{ nm}$ (97 mA/cm²). Tot din această figură 5.5 se observă și efectul prezenței microparticulelor de UHMWPE în concentrații diferite prin creșterea rugozității straturilor compozite comparativ cu a straturilor de cobalt pur. De asemenea, se observă același efect de creștere ușoară a rugozității la fiecare densitate de curent în parte pentru straturile compozite comparativ cu straturile de cobalt pur.

Valorile rugozității din figura 17 sunt dependente de densitatea de curent și de procentul de fază dispersă de UHMWPE.

Evaluarea rezistenței la coroziune a straturilor hibride compozite

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

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

Potențiostat / galvanostat utilizat a fost VoltaLab PGZ 100.

Electrolitii de testare a probelor au fost de tipul celor care simulează fluidele din organism (SBF) și anume: Hank cu un pH de 7.4, unul care a avut la bază hidroxiapatita (HA) cu un pH de 4.24 și Hank cu un pH de 3 obținut din soluția inițială Hank prin ajustare cu HCl 0,5 M.

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

Evoluția rezistenței de polarizare a straturilor electrodepuse evaluată din trasarea diagramelor de spectroscopie de impedanță electrochimică

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

Datele din curbele de spectroscopie de impedanță electrochimică efectuate la potențialul de coroziune (potențial în circuit deschis), aplicând un semnal sinusoidal de 10 mV, cu balierea frecvențelor între 10^5 și 10^{-2} Hz, în cele trei tipuri de electroliti au fost procesate sub forma diagramelor în reprezentări Nyquist (componenta imaginară a impedanței în funcție de componenta reală). Se folosesc aceste reprezentări Nyquist pentru a deduce rezistența la polarizare care este echivalentă cu rezistența la coroziune, din diametrele semicercurilor obținute prin simulare folosind modelele de circuit echivalent reprezentate în figura 18 pentru sistemul Co/UHMWPE 0 gL^{-1} și în figura 19 pentru sistemele compozite Co/UHMWPE 20, 30 și 50 gL^{-1} .

În Fig. 17. R_s reprezintă rezistența soluție, care este în serie cu un subcircuit format dintr-un element de fază constant (Q_{Co} - caracterizarea capacitivă a stratului dublu-electric de la interfața probă - electrolit), care este în paralel cu rezistența de polarizare (R_{Co}) asociate stratului de Co pur. În Fig. 18 R_{UHMWPE} și Q_{UHMWPE} reprezintă rezistența și elementul de fază constantă asociate straturilor de compozit Co/UHMWPE în concentrații de 20, 30 și 50 gL^{-1} .

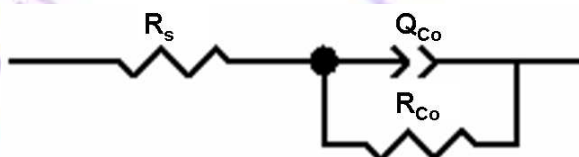


Fig.17. Circuit echivalent folosit la simularea datelor de impedanță electrochimică pentru a deduce rezistența la polarizare la sistemul Co/UHMWPE 0 gL^{-1} .

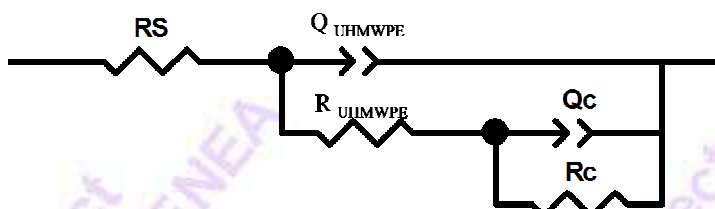


Fig.18. Circuit echivalent folosit la simularea datelor de impedanță electrochimică pentru a deduce rezistența la polarizare a sistemelor Co/UHMWPE 20, 30 și 50 gL⁻¹

Evoluția rezistenței de polarizare a straturilor electroduse în soluția Hank cu un pH de 7.4

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

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

În figura 19 se prezintă sinteza experimentărilor realizate pentru evaluarea biocompatibilității prin evoluția rezistenței de polarizare în fluide biologice în timp, prin măsurarea diagramei de spectroscopie de impedanță electrochimică la timpul de imersie de 1 oră.

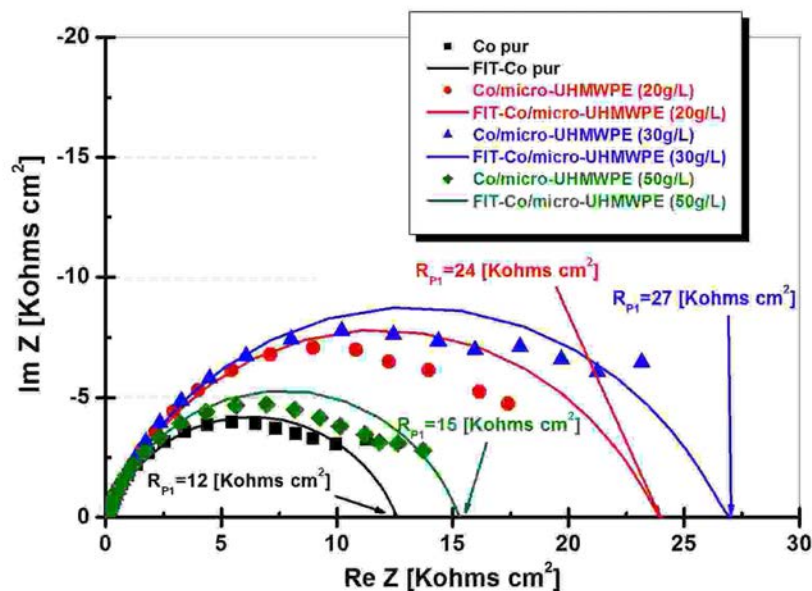


Fig. 19. Reprezentarea Nyquist a diagramei EIS pentru toate straturile analizate în soluția Hank cu pH = 7.4 la: 60 min de imersie pentru:

(■ - negru) - Co/UHMWPE (0 gL⁻¹), (● - roșu) - Co/UHMWPE (20 gL⁻¹),
(▲ - albastru) - UHMWPE (30 gL⁻¹), (◆ - verde) - UHMWPE (50 gL⁻¹)

În figura 20 se prezintă sinteza experimentărilor realizate pentru evaluarea biocompatibilității prin evoluția rezistenței de polarizare în fluide biologice în timp, prin măsurarea diagramei de spectroscopie de impedanță electrochimică la timpul de imersie de 168 de ore.

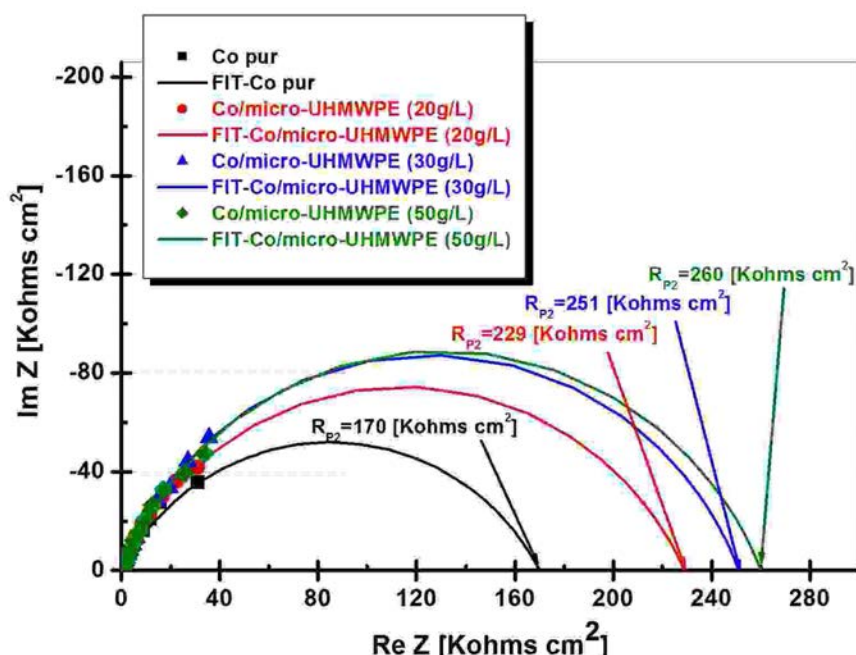
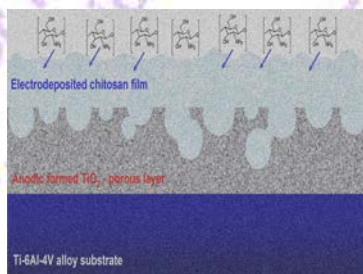


Fig. 20. Reprezentarea Nyquist a diagramelor EIS pentru toate straturile analizate în soluția Hank cu pH = 7.4 după 168 h dela imersie pentru:

(■- negru) - Co/UHMWPE (0 gL^{-1}), (●- roșu) - Co/UHMWPE (20 gL^{-1}).
 (▲ - albastru) - UHMWPE (30 gL^{-1}), (◆ - verde) - UHMWPE (50 gL^{-1})

Conform figurilor 19 și 20 putem concluziona că rezistența de polarizare, care este direct proporțională cu rezistența la coroziune, crește în timp foarte mult în special pentru straturile compozite Co/UHMWPE (20, 30 și 50 gL^{-1}) comparativ cu stratul de Co pur, la imersarea în soluția Hank cu pH de 7.4. Punctele reprezintă datele experimentale, în timp ce liniile continue reprezintă fitarea (Fit) acestora cu ajutorul circuitelor echivalente prezentate figurile 18 și 19. Menționăm faptul că simularea datelor experimentale cu circuite echivalente ale interfeței studiate conduce la aprecierea mai corectă a valorilor rezistențelor de polarizare.

Datele experimentale parțiale prezentate în acest raport sunt originale și este interzisă reproducerea, copierea sau multiplicarea lor fără acordul scris al directorului de proiect cu nr. 10 din 30.08.2013, cod proiect: PN-II-ID-PCE-2012-4-0370.



Director proiect
 Prof. univ. dr. Lidia BENEĂ

--//--