

Comportamentul electrochimic al aliajelor dentare pe bază de Ni, Cr, Co, Mo
și elemente rare



Universitatea POLITEHNICA din București

Facultatea de Inginerie Chimică și Biotehnologii
Departamentul de Chimie Generală

TEZĂ DE DOCTORAT - REZUMAT

Comportamentul electrochimic al aliajelor dentare pe bază de Ni, Cr, Co, Mo și elemente rare

Conducător de doctorat:

Prof. Dr. Ioana DEMETRESCU

Student-doctorand:

Florentina Gina IONAȘCU

București 2022

CUPRINS

LISTA NOTAȚII ȘI ABREVIERI UTILIZATE	Error! Bookmark not defined.
MULȚUMIRI.....	Error! Bookmark not defined.
INTRODUCERE	6
Importanța și motivația alegerii temei	6
A. CERCETAREA BIBLIOGRAFICĂ.....	Error! Bookmark not defined.
CAPITOLUL I. Dinamica cunoașterii domeniului aliajelor dentare pe bază de Ni, Cr, Co, Mo	Error! Bookmark not defined.
Motivația temei alese și selecția acesteia în cadrul dezvoltării cunoașterii domeniului aliajelor dentare pe baza de Ni, Co, Cr Mo și a regulamentelor eu	Error! Bookmark not defined.
CAPITOLUL II. Metode de investigare în cercetarea comportării aliajelor dentare pe baza de Ni, Cr, Co, Mo	Error! Bookmark not defined.
2.1 Metode de analiză morfologică a suprafeței aliajelor	Error! Bookmark not defined.
2.2 Metode de analiză structurală.....	Error! Bookmark not defined.
2.3 Metode de analiză compozițională.....	Error! Bookmark not defined.
2.3.1. Difrakția de raze X - Analiză XRD	Error! Bookmark not defined.
2.3.2. Analiză elementală EDX.....	Error! Bookmark not defined.
2.4 Echilibrul hidrofil-hidrofob și măsurarea umectării	Error! Bookmark not defined.
2.5 Metode electrochimice de investigație (măsuratori de potențial în circuit deschis, măsuratori potențiodinamice, spectroscopie electrochimică de impedanță)	Error! Bookmark not defined.
2.6 Măsurarea cantității de ioni eliberați (ICP-MS) ..	Error! Bookmark not defined.
2.7 Oxidări anodice: realizare și mecanism	Error! Bookmark not defined.

B. PARTEA EXPERIMENTALĂ ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE 7

CAPITOLUL III. Materiale și Metode utilizateError! Bookmark not defined.

3.1. Selecția și pregătirea materialelor.....**Error! Bookmark not defined.**

3.2. Compoziția aliajelor**Error! Bookmark not defined.**

3.2.1. Rolul elementelor componente..... **Error! Bookmark not defined.**

3.2.2. Proprietăți fizico-chimice **Error! Bookmark not defined.**

3.2.3. Indicațiile aliajelor de tip NiCr în medicina dentară **Error! Bookmark not defined.**

3.3. Electroliți**Error! Bookmark not defined.**

3.4. Metode**Error! Bookmark not defined.**

3.4.1. Procedurile electrochimice **Error! Bookmark not defined.**

3.4.2. Analiza suprafeței și eliberarea ionilor..... **Error! Bookmark not defined.**

3.4.3. Analiză morfologică și structurală a suprafeței **Error! Bookmark not defined.**

3.4.4. Electropolimerizarea PPy și PPy-Indo pe aliaje de CoCr ... **Error! Bookmark not defined.**

3.4.5. Studii de eliberare a medicamentului **Error! Bookmark not defined.**

CAPITOLUL IV. STUDIUL Comportării electrochimice a aliajelor pe bază de NiCr în saliva umană și artificială.....Error! Bookmark not defined.

4.1. Teste de polarizare potențiodinamică**Error! Bookmark not defined.**

4.2. Studii de spectroscopie de impedanță electrochimică**Error! Bookmark not defined.**

4.3. Concluzii parțiale.....**Error! Bookmark not defined.**

CAPITOLUL V. Investigație comparativă electrochimică și morfologică asupra comportamentului aliajelor dentare NiCr și CoCr la diferite temperaturi ...Error! Bookmark not defined.

5.1. Introducere.....**Error! Bookmark not defined.**

5.2. Caracterizarea electrochimică**Error! Bookmark not defined.**

Comportamentul electrochimic al aliajelor dentare pe bază de Ni, Cr, Co, Mo
și elemente rare

- 5.2.1. Măsurarea potențialului în circuit deschis..... **Error! Bookmark not defined.**
- 5.2.2. Teste de spectroscopie de impedanță electrochimică **Error! Bookmark not defined.**
- 5.2.3. Teste potențiodinamice **Error! Bookmark not defined.**
- 5.2.4. Calculul parametrilor cinetici de coroziune din energiile de activare **Error! Bookmark not defined.**
- 5.2. **Bookmark not defined.**
- 5.2. Caracterizarea suprafeței **Error! Bookmark not defined.**
- 5.3. Evaluarea unghiului de contact..... **Error! Bookmark not defined.**
- 5.4. Eliberarea ionilor estimați prin măsurători ICP-MS **Error! Bookmark not defined.**
- 5.5. Concluzii parțiale..... **Error! Bookmark not defined.**

CAPITOLUL VI. O strategie combinată pentru a îmbunătăți performanța aliajelor dentare utilizând un nou aliaj CoCrNbMoZr cu Mn și Si acoperite printr-o procedură de oxidare anodică **Error! Bookmark not defined.**

- 6.1. Introducere..... **Error! Bookmark not defined.**
- 6.2. Anodizarea aliajului CoCrNbMoZr..... **Error! Bookmark not defined.**
- 6.3. Caracterizarea morfologică și structurală **Error! Bookmark not defined.**
 - 6.3.1. Măsurători de microscopie electronică de scanare (SEM) **Error! Bookmark not defined.**
 - 6.3.2. Măsurători XRD **Error! Bookmark not defined.**
- 6.2. Evaluarea unghiului de contact..... **Error! Bookmark not defined.**
- 6.3. Caracterizarea electrochimică..... **Error! Bookmark not defined.**
 - 6.3.1. Teste potențiale în circuit deschis **Error! Bookmark not defined.**
 - 6.3.2. Teste de spectroscopie de impedanță electrochimică..... **Error! Bookmark not defined.**
 - 6.3.3. Teste potențiodinamice **Error! Bookmark not defined.**
- 6.4. Concluzii parțiale **Error! Bookmark not defined.**

**CAPITOLUL VII. Electrodepunerea polipirolului pe diferite aliaje de CoCr din
lichide ionice cu încorporarea simultană a indometacinului.....Error! Bookmark not defined.**

- 7.1. Introducere.....**Error! Bookmark not defined.**
- 7.2. Prepararea electrochimică a acoperirilor PPy și PPy-Indo**Error! Bookmark not defined.**
- 7.3. Caracterizarea morfologică și structurală a acoperirilor de PPy dopate cu indometacin**Error! Bookmark not defined.**
- 7.3.1. Măsurători de microscopie electronică de baleiaj (SEM) ... **Error! Bookmark not defined.**
- 7.3.2. Măsurătorile FTIR..... **Error! Bookmark not defined.**
- 7.3.3. Evaluarea unghiului de contact **Error! Bookmark not defined.**
- 7.4. Caracterizarea electrochimică.....**Error! Bookmark not defined.**
- 7.4.1. Teste de potențial de circuit deschis..... **Error! Bookmark not defined.**
- 7.4.2. Măsurătorile de spectroscopie de impedanță electrochimică**Error! Bookmark not defined.**
- 7.4.3. Încercări potențiodinamice..... **Error! Bookmark not defined.**
- 7.5. Eliberarea indometacinului din matricea de polipirol**Error! Bookmark not defined.**
- 7.6. Concluzii parțiale.....**Error! Bookmark not defined.**

CAPITOLUL VIII. CONCLUZII FINALE..... 9

CAPITOLUL IX. Elementele de originalitate 12

ANEXE 14

A1. LISTA PUBLICAȚIILOR 14

BIBLIOGRAFIE..... 15

INTRODUCERE

Importanța și motivația alegerii temei

Teza are ca scop descrierea studiului asupra contribuției și noutăților aduse în domeniul stomatologiei.

În ultimii ani, au fost revoluționate noi proceduri și tehnologii, care, completate cu apariția materialelor avansate, au ajutat la introducerea noilor metodologii, vizând producerea de noi proteze și restaurări dentare. Combinația tehnologiei avansate, atât în tehnicile digitale, cât și în sistemele automate de fabricație integrate computerizate, a condus la un salt înainte în domeniul stomatologiei sub numele de „Stomatologie digitală”, ținând cont și de factori-cheie, cum ar fi: calitatea finisării suprafeței, precizia marginală, proprietățile mecanice, rezistența la coroziune, comportamentul de eliberare a ionilor și, desigur, biocompatibilității.

Comportamentul electrochimic al aliajelor dentare pe bază de Ni, Cr, Co, Mo și elemente rare

Cercetările realizate de-a lungul timpului cu ajutorul metodelor și a experimentelor asupra aliajelor, au ca scop realizarea de noi dispozitive medicale performante și minimizarea apariției riscurilor de orice natură.

Începând cu anul 2016, pe baza studiilor și a rezultatelor experimentale obținute, teza de față are în vedere adaptarea din mers a tendințelor de investigare și de utilizare, prevăzute în cadrul provocărilor lansate de cerințele EU, privitor la dispozitivele medicale realizate din aliajele care pot conduce la un posibil risc toxicologic. În acest context, pe lângă experimentele pe aliajele clasice de tip NiCr și CoCr, au fost studiate proprietățile microstructurii mecanice și calitățile anticorozive ale unui nou aliaj CoCrNbMoZr comparativ cu aliajul comercial pe bază de CoCrMo.

În cadrul investigațiilor întreprinse pe noul aliaj, care cuprinde elemente rare în diferite procente, având un grad de biocompatibilitate foarte ridicată, s-a constatat că, acestea au abilitatea de a crește nivelul de utilizare în siguranță și corespund reglementărilor recente. Teza cuprinde și un alt aspect al strategiilor alternative pentru atingerea acestui deziderat, și anume, acoperirea noului aliaj, care menține conținutul inițial al cercetării propuse pentru realizarea tezei. Rezultatele obținute și publicate se încadrează în tendințele actuale ale perioadei de tranziție pentru utilizarea biomaterialelor cu Cr, Co, Ni, etc., în dispozitive medicale care își găsesc o deplină motivație și utilitate.

B. PARTEA EXPERIMENTALĂ ȘI CONTRIBUȚII PERSONALE

Inceputul secolului în desfășurare care a extins și aprofundat nanotehnologia și materialele ei a adus și o nouă dezvoltare pentru biomateriale inclusiv pentru biomaterialele dentare. Chiar dacă o parte din materialele dentare metalice sunt cele cunoscute din secolul trecut, modul lor de prelucrare și exploatare poartă pecetea unor tehnologii noi care luptă pentru performanță și siguranță.

Lucrarea este echilibrat construită atât ca mod de organizare a părții de literatură cât și ca prezentare, cuprinzând două capitole de trecere în revista a literaturii existente pe domeniu și alte 5 capitole de cercetare experimentală originală. Concluziile finale și o bogată bibliografie cu titluri atent selectate și incluzând și propriile contribuții completează teza care menționează și separat încheierea și o listă de lucrări cu citările aferente.

Comportamentul electrochimic al aliajelor dentare pe bază de Ni, Cr, Co, Mo și elemente rare

In ceea ce priveste continutul detaliat si organizarea materialului din lucrare sunt de remarcat comentariile care urmeaza.

In total teza are noua capitole dintre care doua cuprind partea de literatura si sapte reprezinta contributiile originale. Primele doua capitole din partea experimentală respectiv capitolele 3 si 4 sunt destinate materialelor si metodelor de lucru, trecand in revista foarte succint compozitia aliajelor a electrolitilor de lucru, sinteza acoperirilor realizate si procedeele lor de caracterizare atat electrochimice cat si de suprafata. Urmatoarele trei capitole de baza pentru partea experimentală, capitolele 5, 6 si 7 introduc principalele aspecte investigate respectiv dependenta comportarii aliajelor NiCr si CoCr de temperatura in capitolul 5 si aspecte recente de abordare a biomaterialelor in lumina directivelor EU privitoare la riscul toxicologic (Regulation (EU) 2017/745) in capitolele 6 si 7. Capitolul șase abordează o strategie combinată pentru a îmbunătăți performanța aliajelor dentare utilizând un nou aliaj CoCrNbMoZr și o acoperire de oxidare anodică. Capitolul caracterizat de o multitudine de date care include caracterizarea morfologica si structurala a stratului anodic depus si o cuprinzătoare caracterizare electrochimica (determinări de potențial în circuit deschis, polarizare potențiodinamică și studii de impedanță electrochimică) este succint și bine organizat finalizând cu o serie de concluzii parțiale. Capitolul șapte este intitulat Electrodepunerea polipirolului pe diferite aliaje de CoCr din lichide ionice cu încorporarea simultană a indometacinului, prezinta complexitate atât la nivelul depunerii polimerice din lichide ionice cuplata cu incorporarea simultana de medicament cat si la nivel de caracterizare a stratului depus. Si acest capitol se încheie cu o serie de concluzii parțiale care combinate alături de cele existente la finalul celorlalte capitole reprezintă capitolul opt.

Pe baza datelor din capitolele cu date experimentale doctoranda a publicat 3 lucrări in reviste cotate ISI cu factor de impact cumulat de 9, 20 precum si o lucrare publicata in volum indexat ISI din BULL. UPB Seria B. Aceste articolele precum si citările pe care le-au obținut într-un timp relativ scut sunt o cheazășie a multor elemente de originalitate pe care teza de fata le propune si care sunt detaliate in capitolul 9 si menționate in cele ce urmează:

- Testarea aliajelor studiate în saliva naturala colectată de la pacienți cu respectarea cerințelor de etica .
- Identificarea compozițiilor unor de aliaje noi respectiv aliajul CoCrNbMoZr cât și combinarea utilizării acestui aliaj cu metode de modificare a suprafeței pentru

Comportamentul electrochimic al aliajelor dentare pe bază de Ni, Cr, Co, Mo și elemente rare

reducerea riscului de toxicitate prin creșterea rezistenței la coroziune respectiv reducerea cantității de ioni eliberați. Modificarea suprafeței a folosit procedeul de oxidarea anodică.

- Electrodepunerea simultană de polipirol și încorporarea unui medicament pe aliajele comerciale de CoCr frecvent folosite respectiv Wirobond și Hearenium. Medicamentul înglobat a fost indometacinul și s-a stabilit și cinetica de eliberare prin selectarea modelelor existente în literatura de specialitate.

CAPITOLUL VIII. CONCLUZII FINALE

Pentru prima dată, comportamentul a două aliaje dentare comerciale pe bază de NiCr, Niadur și I-Bond, a fost investigat în salivă naturală utilizând teste de polarizare potențiodinamică și de spectroscopie de impedanță electrochimică.

Pe baza datelor experimentale s-a stabilit că viteza de coroziune în saliva umană naturală este mai mare decât în saliva artificială de tip Ericsson. Parametrii cinetici calculați utilizând două metode: extrapolarea pantelor Tafel și rezistența la polarizare, reconfirmă că saliva naturală colectată de la pacienții de sex masculin este un mediu mai coroziv decât cealaltă salivă naturală.

Comportamentul electrochimic al aliajelor dentare pe bază de Ni, Cr, Co, Mo și elemente rare

S-a constatat, de asemenea că, o creștere a temperaturii salivei artificiale conduce la o scădere a rezistenței la polarizare pentru ambele aliaje pe bază de NiCr, indicând o creștere a vitezei de coroziune. Testele EIS au confirmat datele obținute din testele de polarizare potențiodinamică.

Rezultatele electrochimice indică o creștere a vitezei de coroziune a fiecărui biomaterial studiat în saliva artificială Fusayama – Meyer odată cu creșterea temperaturii. SEM împreună cu măsurătorile EDS au evidențiat același comportament; temperatura favorizează apariția fenomenelor de coroziune, din cauza cărora filmele de oxid de pe suprafața biomaterialului metalic tind să se rupă după temperatura de 310 K. Rezultatele ICP-MS arată că odată cu creșterea temperaturii, cantitățile de ioni eliberați din ambele aliaje dentare cresc, de asemenea, rămânând în ordinea a câteva zeci de ppm, în perfectă conformitate cu rezultatele obținute de studiile electrochimice.

În această lucrare a fost discutată o acoperire pe un nou aliaj dentar CoCrNbMoZr care utilizează o procedură de oxidare anodică. S-a făcut o comparație între o probă de aliaj neanodizat și trei probe anodizate ale aceluiași aliaj la trei potențiale de 1 V, 1,05 V și 1,1 V. Am demonstrat că procedura de anodizare este o modalitate ușoară și ieftină de a obține suprafețe cu proprietăți anticorozive superioare.

Din determinările SEM am stabilit morfologia eșantioanelor și din analiză XRD au fost identificați oxizii existenți în stratul protector.

Pentru toate cele trei probe, din aliaje anodizate, procentul de oxigen care a apărut în spectrul EDX a fost mai mare de 32 la. %.

Prezența Cr_2O_3 și MoO_3 în filmul pasiv a dus la o rezistență semnificativă la transferul de ioni metalici prin filmul pasiv. Unghiul de contact a arătat că anodizația conferea o scădere a caracterului hidrofil al probei anodizate la 1,05 V, în timp ce anodizarea la 1 V și 1,1 V determină o creștere a hidroficității de suprafață.

Din studiile electrochimice am observat că toate cele trei tipuri de acoperiri formate pe probele anodizate studiate au protejat aliajul de coroziune în saliva artificială de tip Ericsson. Pentru toate cele trei tipuri de probe anodizate, s-au obținut valori mai mici ale densității curentului de coroziune comparativ cu aliajul neanodizat. Cele mai bune proprietăți anticorozive au fost obținute pentru proba S3, anodizată la 1,05 V. Rezistența la coroziune în funcție de potențialul de anodizare este rezultatul efectului combinat al diferitelor caracteristici ale

Comportamentul electrochimic al aliajelor dentare pe bază de Ni, Cr, Co, Mo și elemente rare

suprafeței. Rezistența ridicată la coroziune în saliva de tip Ericsson a probelor oxidate a fost revelată în rezultatele cuantificate experimental ale măsurătorilor electrochimice și s-a datorat prezenței unui amestec de toți oxizii identificați în experiențele XRD (Cr_2O_3 , MoO_3 , CoO , NbO).

Încorporarea simultană a indometacinului în timpul electrosintezei polipirolului din lichide ionice pe bază de clorură de colină a fost realizată pentru prima dată pe diferite aliaje comerciale de CoCr. În comparație cu electroliții apoși, acest tip de electrolit permite o mai mare solubilitate pentru indometacin.

Micrografiile SEM ale acoperirilor PPy și PPy-Indo au evidențiat o morfologie de suprafață granulară și niciun precipitat insolubil de molecule de medicament. Prin adăugarea de Indo în PPy, dimensiunea clusterelor crește de la 200 nm la 500 nm, suprafața aliajelor fiind uniform acoperită de filmul PPy-Indo. Prezența indometacinului în stratul de polipirolul a fost confirmată prin spectrele FTIR înregistrate.

Sporirea caracteristicilor hidrofiele atunci când aliajele de CoCr studiate au fost acoperite cu PPy sau PPy-Indo a fost determinat prin măsurarea unghiului de contact.

De asemenea, acoperirea aliajelor comerciale de CoCr studiate cu pelicule de polimer sau cu filme de polimer cu medicamente încorporate au condus la îmbunătățirea proprietăților anticorozive ale probelor în saliva artificială Tani-Zuchi.

Testele de eliberare a indometacinului au arătat că acoperirile PPy-Indo pot elibera medicamentul pentru perioade mai lungi de 460 h în cazul substratului din aliaj Hera. În cazul stratului de polimer dopat cu medicament electrosintetizat pe aliajul WBC, jumătate din cantitatea de medicament încorporată în stratul de polimer este eliberată în aproximativ 40 h. Cantitatea maximă eliberată a fost determinată la aproximativ 99,8 %, ceea ce indică faptul că straturile de polipirol au funcționat ca un rezervor eficient pentru indometacin. S-a stabilit un comportament non-Fickian ca fiind un mecanism pentru profilurile de eliberare a indometacinului din stratul de polimer.

CAPITOLUL IX. ELEMENTELE DE ORIGINALITATE

Elementele de originalitate și contribuțiile novatoare introduse de prezenta lucrare sunt identificate în partea a doua a tezei de doctorat, după cum urmează:

a. Conceptul de testare și apreciere a aliajelor de CoCr și NiCr având în vedere cadrul de reglementare al UE, clasificarea și riscurile toxicologice (Regulation (EU) 2017/745 of the European Parliament and of the Council of 5 April 2017 on Medical Devices) conform cărora biomaterialele utilizate în dispozitive medicale care conțin Co,Cr și Ni nominalizate ca elemente de risc alergic și toxicologic urmau să aibă limitări de folosire după Mai 2020. Chiar dacă pandemia a oferit o perioadă de grație până în 2025 tendința de utilizare de strategii alternative pe care teza a promovat-o este un element novator al lucrărilor elaborate în cadrul prezentei teze.

b. Ca urmare a conceptului de identificare și promovare a strategiilor alternative de utilizare a aliajelor de mai sus teza a identificat atât compoziții de aliaje noi respectiv aliajul CoCrNbMoZr cât și combinarea utilizării acestui aliaj cu procedee de modificare a suprafeței pentru reducerea riscului de toxicitate prin creșterea rezistenței la coroziune respectiv reducerea cantității de ioni eliberați. Drept metodă de modificare a suprafeței pentru obținerea de rezultate sinergice în reducerea riscului de utilizare a fost folosită oxidarea anodică.

c. Ținând seama de larga utilizare a acestor aliaje în domeniul stomatologic unde variațiile de temperatură sunt și frecvente și pe un domeniu mai larg de temperaturi decât în cazul altor biomateriale metalice utilizate în restaurări, s-a investigat comportarea electrochimică a aliajelor NiCr și CoCr în diferite salive artificiale a căror compoziție a fost realizată în laborator.

d. Testarea aliajelor investigate în saliva naturală colectată de la pacienți cu respectarea cerințelor a reprezentat un alt element de noutate.

Comportamentul electrochimic al aliajelor dentare pe bază de Ni, Cr, Co, Mo și elemente rare

e. Obținerea straturilor de acoperire protectivă prin depunere electrochimică din lichide ionice a căpătat caracter original în lucrarea de față prin electrodepunerea simultană de polipirol și încorporarea unui medicament . Aliajele suport au fost selectate dintre aliajele comerciale de CoCr frecvent folosite respectiv Wirobond C și Hearenium CE. Medicamentul înglobat a fost indometacinul și s-a urmărit și cinetica sa de eliberare.

ANEXE

A1. LISTA PUBLICAȚIILOR

Articole ISI Publicate

1. Florentina Golgovici, Florentina Gina Ionașcu, “Electrochemical behavior of NiCr based alloys in human and artificial saliva”, University Politehnica of Bucharest Scientific Bulletin Series B - Chemistry and Materials Science, ISSN 1454-2331, 79 (4), 157-166, 2017, WOS: 000424134600015.
2. Florentina Golgovici, Mariana Prodana, Florentina Gina Ionașcu, Ioana Demetrescu, “A comparative electrochemical and morphological investigation on the behavior of NiCr and CoCr dental alloys at various temperatures “, *Metals*, 2021, 11(2), pp. 1–14, Article number 256, DOI: 10.3390/met11020256, WOS: 000622787800000, Impact Factor 2021: 2,695.
3. Florentina Gina Ionașcu, Mariana Prodana, Florentina Golgovici, Ioana Demetrescu, “ Combined Strategy to Improve the Performance of Dental Alloys Using a New CoCrNbMoZr Alloy with Mn and Si Coated via an Anodic Oxidation Procedure“, *Metals* 2021, 11(7), Article Number 1017, DOI:10.3390/met11071017,WOS: 000676238700001, Impact Factor 2021: 2,695.
4. Florentina Golgovici, Florentina Gina Ionașcu, Mariana Prodana, Ioana Demetrescu, “Simultaneously Embedding Indomethacin and Electrodeposition of Polypyrrole on Various CoCr Alloys from Ionic Liquids “, *Materials* 2022, 15(13), Article Number 4714, doi: 10.3390/ma15134714, WOS: 000825596800001, Impact Factor 2021: 3,748.

Total Impact Factor: 9,138

BIBLIOGRAFIE

1. D.D. Derrick (1986) - Dentistry: An illustrated history, J. Dent., Vol.14, 6, 271–272.
doi: 10.1016/0300-5712(86)90044-8
2. S.R. Kandavalli; Q. Wang; M. Ebrahimi; C. Gode; F. Djavanroodi; S. Attarilar and S. Liu. A Brief Review on the Evolution of Metallic Dental Implants: History, Design and Application, Front. Mater., 13 May 2021 | <https://doi.org/10.3389/fmats.2021.646383>
3. X. Sheng; A. Wang; Z. Wang, H. Liu, J. Wang & C. Li (2022). Advanced Surface Modification for 3D-Printed Titanium Alloy Implant Interface Functionalization. Frontiers in bioengineering and biotechnology, 10, 850110
4. Y.S. Al Jabbari. Physico-mechanical properties and prosthodontic applications of COCr dental alloys: A review of the literature. J. Adv. Prosthodont. 2014, vol.6, pag.138-14
5. R. Galo; L.A. Rocha; C.A. Faria; R.R. Silveira; R.F. Ribeiro; M.G. Chiarello de Mattos, 2014. Influence of the Casting Processing Route on the Corrosion Behavior of Dental Alloys. Materials Science and Engineering: 1 December 2014, pages 519-523
6. B. Scharf; C.C. Clement; V. Zolla; G. Perino; B. Yan; S.G. Elci; E. Purdue; S.R. Goldring; F. Macaluso; N. Cobelli, et al. Molecular analysis of chromium and cobalt-related toxicity. Sci. Rep. 2015, 4, 5729
7. I. Duarte; J.R. Amorim; E.F. Perázzio; R. Schmitz Junior. Metal contact dermatitis: Prevalence to nickel, cobalt and chromium. An. Bras. Dermatol. 2005, 80, 137–142
8. Masterand: F.G. Ionascu, Coordonator stiintific: Dr. Ing. F.Golgovici, Comportarea la coroziune in băuturi pe bază de cafea a unor aliaje dentare de tip NiCr, Lucrare disertatie, Bucuresti 2015
9. P.Chen; H. Liu; M.Niinomi; Z. Horita; H. Fujii; T. Hanawa. Fatigue property and cyto compatibility of a biomedical COCrMoalloy subjected to a high-pressure torsion and a subsequent short time annealing, Mater, Trans, 2020, 61, 361–367

10. A.L. Ramírez-Ledesma; P. Roncagliolo; M.A. Alvarez-Perez; H.F. Lopez; J.A. Juárez-Islas. Corrosion assessment of an implantable dental COCr alloy in artificial saliva and biocompatibility behavior, *Mater J., Eng. Perform* 2020, 29, 1657–1670

11. H. Matusiewicz. Potential release of in vivo trace metals from metallic medical implants in the human body: From ions to nanoparticles -A systematic analytical review, *Acta Biomaterialia*. 2014, vol.10, pag.2379–2403

12. L.Reclaru; R.E. Unger; C.J. Kirkpatrick; C.Susz; P.Y. Eschler; M.H. Zuercher; I. Antoniac H. Luthy Ni–Cr based dental alloys; Ni release, corrosion and biological evaluation 2012 *Materials Science and Engineering: C* 32 (6), 1452-1460

13. M. Niculescu; D. Laptoiu; F. Miculescu; V.I. Antoniac. Metal allergy and other adverse reactions in patients with total hip replacement, 2015, *Advanced Materials Research* 1114, 283-287

14. M. Baker. European standards developed in support of the European union nickel directive, In *Metal Allergy*, J.K. Chen, J.P. Thyssen, Eds.; Springer: Berlin, Germany, 2018; pp. 23–29

15. L. Reclaru and L. C. Ardelean. Corrosion Susceptibility and Allergy Potential of Austenitic Stainless Steels *Materials* 2020, 13(18), 4187; <https://doi.org/10.3390/ma13184187>

16. K. Heim; D. Basketter. Metal exposure regulations and their effect on allergy prevention. In *Metal Allergy*; Chen, J.K., Thyssen, J.P., Eds.; Springer: Berlin, Germany, 2018; pp. 39–54.

17. D. Williams. Revisiting the definition of biocompatibility. *Med Device Technol.* 2003 Oct;14(8):10-

18. D.F. Williams. On the mechanisms of biocompatibility. *Biomaterials.* 2008 Jul;29(20):2941-53

19. L. Mertz. What is biocompatibility: a new definition based on the latest technology. *IEEE Pulse.* 2013 Jul;4(4):14-5.:

20. G. S Duffo; E.Quezada Castillo. Development of an Artificial Saliva Solution for Studying the Corrosion Behavior of Dental Alloys Development of an Artificial Saliva Solution for Studying the Corrosion Behavior of Dental Alloys, *Corrosion*, 60, 2004, 594

21. F. Golgovici; F.G. Ionascu. Electrochemical behavior of NiCr based alloys in human and artificial saliva, *U.P.B. Sci. Bull., Series B*, Vol. 79, Iss. 4, 2017

22. Publication Office of the European Union. European parliament and council directive 94/27/EC of 30 June 1994: Amending for the 12th time directive 76/769/EEC on the approximation of the laws, regulations and administrative provisions of the member States relating to restrictions on the marketing and use of certain dangerous substances and preparations. Off. J. Eur. Commun. 1994

23. Publication Office of the European Union. Commission communication in the framework of the implementation of regulation (EC) No 1907/2006 of the European parliament and of the council concerning the registration, evaluation, authorisation and restriction of chemicals (REACH). Off. J. Eur. Union 2012, C142, 8

24. Regulation (EU) 2017/745 of the European Parliament and of the Council of 5 April 2017 on Medical Devices. Available online: <http://data.europa.eu/eli/reg/2017/745/>

25. J. Loch; A. Łukaszczyk; J. Augustyn-Pieniżek and H. Krawiec - Electrochemical behaviour of COCr and NiCr dental alloys Solid State Phenomena Vol. 227 (2015) pp 451-454 © (2015) Trans Tech Publications, Switzerland doi:10.4028/www.scientific.net/SSP.227.451

26. X. Han; T. Sawada; C. Schille; E. Schweizer; L. Scheideler; J. Geis-Gerstorfer; F. Rupp; S. Spintzyk. Comparative Analysis of Mechanical Properties and Metal-Ceramic Bond Strength of COCr Dental Alloy Fabricated by Different Manufacturing Processes: Materials (Basel), 2018 22;11(10):1801, doi: 10.3390/ma11101801. PMID: 30249000; PMCID: PMC6213922

27. V. Hancu; R. Comăneanu; C. Cotruț. In vitro Studies Regarding the Corrosion Resistance of NiCr and CoCr Types Dental Alloys, Published 2014, Corpus ID: 32424879, Semantic scholar

28. D. Mareci; R. Chelariu; S. Iacoban; C. Munteanu; G. Bolat and D. Sutiman, The Estimation of Localized Corrosion Behavior of Ni-Based Dental Alloys Using Electrochemical Techniques, 2012 Journal of Materials Engineering and Performance, 21,7, 1431–1439

29. L.V Costea; M.L. Dan; E. Savencu; L. Porojan, Study on the Corrosion Resistance of CAD/CAM and Conventional Processed COCr Dental Alloys in NaCl Solutions, Timișoara, Romania, 7th International Conference on Advanced Materials and Structures - AMS 2018, IOP Publishing IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering 416 (2018) 012047 doi:10.1088/1757-899X/416/1/012047

30. R. Galo; R.F. Ribeiro; R.C. Silveira; Rodrigues; L.A. Rocha; M.G. Chiarello de Mattos Effects of chemical composition on the corrosion of dental alloys. *Braz. Dent. J.* 2012, 23 [6] 141-148
31. T.Puskar; D. Jevremovic; R.J. Williams; D.Eggbeer ; D. Vukelic and I.Budak. A Comparative Analysis of the Corrosive Effect of Artificial Saliva of Variable pH on DMLS and Cast COCrMoDental Alloy, *Materials (Basel)*. 2014 Sep; 7(9): 6486–6501
32. E. Moslehifard; S. Ghasemzadeh; F.Nasirpouri. Influence of pH level of artificial saliva on corrosion behavior and nickel ion release of a NiCrMoalloy: an in vitro study, *Anti-Corrosion Methods and Materials*, 2019, Vol. 66, No. 6, pp. 746-756
33. E. Gatin; D. Pirvu; R.R. Cara. Biocompatibility and sensitization to nickel related corrosion process of Ni–Cr dental metal alloys, *Digest Journal of Nanomaterials and* 2011, Vol. 6, No 3, 1333-1342
34. A.Vaicelyte; C.Janssen; M. Le Borgne; B.Grosgeat. Cobalt–Chromium Dental Alloys: Metal Exposures, Toxicological Risks, CMR Classification, and EU Regulatory Framework, *Crystals* 2020, 10, 1151. <https://doi.org/10.3390/cryst10121151>
35. RAC Opinion on Cobalt, ECHA Document Published on 22 September 2017, Available online: <https://echa.europa.eu/documents/10162/b7316b11-ae65-1dd0-2e64-bb6ad3efbd82>
36. Table of Harmonised Entries in annex VI to CLP, Available online: https://echa.europa.eu/documents/10162/13626/annex_vi_clp_table_atp14_en.xlsx/c767afd2-4d53-b8d5-de2b-0820680cac95
37. K. Sonofuchi; Y. Hagiwara; Y. Koizumi; A. Chiba; M. Kawano; M. Nakayama, K. Ogasawara; Y. Yabe,;E. Itoi. Quantitative in vivo biocompatibility of new ultralow-nickel cobalt-chromium-molybdenum alloys, *J. Orthop. Res.* 2016, 34, 1505–1513
38. D.Upadhyaya; M,Panchal; R.S. Dubey; V.K. Srivastava. Corrosion of alloys used in dentistry: A review, *Mat. Sci. Eng.A*, vol. 432, 2006, pp. 1–11. (din UPB)
39. W. Yu; C. Qian; W. Weng; S. Zhang. Effects of lipopolysaccharides on the corrosion behavior of NiCr and COCr alloys, *J.Prosthet. Dent.*, vol. 116, no 2, 2016, pp. 286-291, (din UPB)
40. R.Padrós; M.Punset; M. Molmeneu; A. Brizuela Velasco; M. Herrero-Climent;

E. Rupérez; F.J. Gil. Mechanical Properties of CoCr Dental-Prosthesis Restorations Made by Three Manufacturing Processes. Influence of the Microstructure and Topography, *Metals* 2020, 10, 788, doi:10.3390/met10060788

41. T. Dikova. Properties of COCr Dental Alloys Fabricated Using Additive Technologies, February 2018, Publisher: InTechOpen

42. R. Padrós; L. Giner-Tarrida; M. Herrero-Climent; M. Punset and F. J. Gil. Corrosion Resistance and Ion Release of Dental Prosthesis of CoCr Obtained by CAD-CAM Milling, Casting and Laser Sintering, *Metals* 2020, 10(6), 27; <https://doi.org/10.3390/met10060827>

43. A.J. Fernandes Neto; H. Panzeri; F. D. Neves; R. Alves do Prado; G. Mendonça. Bond Strength of Three Dental Porcelains to NiCr and COCr-Ti Alloys, Accepted, June 4, 2005

44. C. Wylie; R. Shelton; G.J.P. Fleming; A.J. Davenport. Corrosion of nickel-based dental casting alloys, *Dent. Mater.*, vol. 23, 2007, pp. 714–723. (din UPB)

45. S. Mercieca; M. Caligari Conti; J. Buhagiar. Assessment of corrosion resistance of cast cobalt-and nickel-chromium dental alloys in acidic environments, *Journal of Applied Biomaterials & Functional, Materials* 2018, Vol. 16(1) 47–54

46. H.R. Kim; S.H. Jang; Y.K. Kim; J.S. Son; B.K. Min; K.H. Kim and T.Y. Kwon. Microstructures and Mechanical Properties of COCr Dental Alloys Fabricated by Three CAD/CAM-Based Processing Techniques, *Materials (Basel)*. 2016 Jul; 9(7): 596.

47. J.R.O. Bauer; A.D. Loguercio; A. Reis; L. E.R. Filho. Microhardness of NiCr alloys under different casting conditions, *Dental Materials • Braz. oral res.* 2006, 20 (1) 40-46

48. O.N. Senkov; J.D. Miller; D.B. Miracle; C. Woodward. Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases, *Nature Communications*, volume 6, Article number: 6529 (2015)

49. T. Nuoh; J. Andre Mars; N. Thovhogi; D. Gihwala; A.A. Baleg; M. Maaza. Influence of temperature and pH on corrosion resistance of NiCr and COCr dental alloys on oral environment, *J. Dent Oral Health*, 2015, 22, 1–9

50. A. Čairović; I. Djordjevic; M. Bulatović; M. Mojić; M. Momčilović; Stanislava Stošić-Grujičić; V. Maksimovic; D. Maksimovic-Ivanic; S.A. Mijatovic; D. Stamenkovic. In vitro assessment of NiCr and COCr dental alloys upon recasting: Cellular compatibility, *Digest Journal of Nanomaterials and Biostructures*, Vol. 8, No. 2, April - June 2013, p. 877 – 89

51. F. Alifui-Segbaya. In vitro' tensile tests and corrosion analyses of a rapid manufacture-produced cobalt-chromium alloy compared to cast cobalt-chromium alloys, Thesis 2011, Cardiff School for Health Science Centre for Dental technology

52. C.Ambili; B.S. Keshava Prasad. The era of future dentistry: Recent advances and future perspectives of restorative dentistry: A literature review, *Int. J. Appl. Dent. Sci*, 2019, 5, 111-116

53. L. Lugovic-Mihic; I. Ilić; J. Budimir; N.Pondeljak; M.Mrvak Stipetić. Common allergies and allergens in oral and perioral diseases, *Acta Clin. Croat*, 2020, 59, 318–328, doi:10.20471/acc.2020.59.02.16

54. L. Ramírez-Ledesma; P. Roncagliolo; M.A. Alvarez-Perez; H.F. Lopez; J.A. Juárez-Islas. Corrosion assessment of an implantable dental COCr alloy in artificial saliva and biocompatibility behavior, *J. Mater. Eng. Perform*, 2020, 29, 1657–1670, doi:10.1007/s11665-020-04711-2

55. R.Padrós; L. Giner-Tarrid; M. Herrero-Climent; M. Punset; F.J. Francisco Gil. Corrosion resistance and ion release of dental prosthesis of CoCr obtained by CAD-CAM Milling, Casting and Laser Sintering. *Metals* 2020, 10, 827

56. K. Sonofuchi; Y. Hagiwara; Y.Koizum; A.Chiba; M.Kawano; M.Nakayama;K. Ogasawara; Y.Yabe; E.Itoi. Quantitative in vivo biocompatibility of new ultralow-nickel cobalt-chromium-molybdenum alloys. *J. Orthop. Res.* 2016, 34, 1505–1513

57. J.Jiao; S.Zhang; X. Qu; B.Yue. Recent Advances in Research on Antibacterial Metals and Alloys as Implant Materials, *Front Cell Infect Microbio*,. 2021;11:693939. Published 2021 Jul 2. doi:10.3389/fcimb.2021.693939

58. M.A.Mezour; Y.Oweis; A.A. El-Hadab; S. Algizani; F. Tamimi; M. Cerruti. Surface modification of CoCr alloys by electrochemical reduction of diazonium salts. *RSC Adv.* 2018, 8, 23191-23198

59. F.Golgovici; M.S.Cârlan; A.G.Popescu; L.Anicai. Electrochemical Synthesis of Polypyrrole and Polypyrrole-Indomethacin Coatings on NiCr Alloys Involving Deep Eutectic Solvents. *Metals* 2020, 10 (9),1130. doi:10.3390/met10091130.;

60. D.Aggarwal; V. Kumar; S. Sharma. Drug-loaded biomaterials for orthopedic applications: A review. *J. Controlled Release* 2022, 344, 113-133. doi: 10.1016/j.jconrel.2022.02.029 }

61. R.Caparica; A.Julio; A.R.Baby; M.E. Machado Araujo; A.S. Fernandes; J.G.Costa; T.Santos de Almeida. Choline-amino acid ionic liquids as green functional excipients to enhance drug solubility. *Pharmaceutics* 2018, 10, 288. <https://doi.org/10.3390/pharmaceutics10040288>.

62. F.Golgovici; L.Anicai; A.Florea; T.Visan. Electrochemical synthesis of conducting polymers involving deep eutectic solvents *Curr. Nanosci.* 2020, 16, 478–494. <https://doi.org/10.2174/1573413715666190206145036>.

63. S.A.A.Shah; M.Firlak; S.R.Berrow; N.R.Halcovitch; S.J.Baldock; B.M.Yousafzai; R.M.Hathout; J.G.Hardy. Electrochemically enhanced drug delivery using polypyrrole films. *Materials* 2018, 11, 1123. <https://doi.org/10.3390/ma110711232018>.

64. Q. Zhang; K.De Oliveira Vigier; S.Royer; F.Jerome. Deep eutectic solvents: Syntheses, properties and applications. *Chem. Soc. Rev.* 2012, 41, 7108–7146. <https://doi.org/10.1039/c2cs35178a>

65. S.Farah. Protective layer development for enhancing stability and drug-delivery capabilities of DES surface-crystallized coatings. *ACS Appl. Mater. Interfaces* 2018, 10, 9010–9022. <https://doi.org/10.1021/acsami.7b18733>.

66. Z.Zhou; J.Seta; D.C.Markel; W.Song; S.M.Yurgelevic; X.W.Yu; W.Ren. Release of vancomycin and tobramycin from polymethylmethacrylate cements impregnated with calcium polyphosphate hydrogel. *J. Biomed. Mater. Res. B Appl. Biomater.* 2017, 106, 2827–2840. <https://doi.org/10.1002/jbm.b.34063>.

67. D.Ionita; M.Grecu; C.Ungureanu; I.Demetrescu. Antimicrobial activity of the surface coatings on TiAlZr implant biomaterial. *J. Biosci. Bioeng.* 2011, 112, 6630–6634. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2011.07.022>.

68. A.Lyndon; B.J.Boyd; N.Birbilis. Metallic implant drug/device combinations for controlled drug release in orthopaedic applications. *J. Control. Release* 2014, 179, 63–75. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2014.01.026>.

69. A.R.Johnson; S.P.Forster; D.White; G.Terife; M.Lowinger; R.S.Teller; S.E.Barrett. Drug eluting implants in pharmaceutical development and clinical practice. *Expert Opin. Drug Deliv.* 2021, 18, 577–593. <https://doi.org/10.1080/17425247.2021.1856072>.

70. S.I. Drob; C. Vasilescu; M. Andrei; J.M. Calderon Moreno; I. Demetrescu. Microstructural, mechanical and anticorrosion characterisation of new CoCrNbMoZr alloy, *Mater, Corros*, 2015, 67, 739–747. doi:10.1002/maco.201508608

Comportamentul electrochimic al aliajelor dentare pe bază de Ni, Cr, Co, Mo
și elemente rare

71. F. Golgovici; M. Prodana; M.D. Ionita. Metode avansate de caracterizare a biomaterialelor (Advanced methods for biomaterials characterization), Editura Printech, București, 2011, ISBN 978-606-521-692-1

72. Ghid: Metode de caracterizare a suprafețelor și interfețelor bazate pe spectroscopii și difracție de electroni. Alte tehnici în știința suprafețelor, <https://infim.ro/wp-content/uploads/2018/12/Ghidul-specialistului-in-stiinta-suprafetelor-interfetelor-si-spectroscopii-de-fotoelectroni.pdf>

73. P.Osiceanu, Metode de analiza a suprafețelor, interfețelor și straturilor subțiri
http://www.icf.ro › lab04 › XPS_ESCA_book2009

74. Spectrometrie de masă ionică secundară – Enciclopedie,
https://wikicro.icu/wiki/Secondary_ion_mass_spectrometry

75. N.M. Lohan Tehnici de analiza și caracterizare a materialelor – Suport de curs pentru uzul studenților

76. MICROSCOPIA OPTICĂ - Rasfoiesc.com,
<https://www.rasfoiesc.com/educatie/biologie/biofizica/MICROSCOPIA-OPTICA14.php>.

77. Microscopie electronică de transmisie - frwiki.wiki
https://ro.frwiki.wiki/wiki/Microscopie_%C3%A9lectronique_en_transmission

78. Expertiza Microscopie de forță atomică.pdf – INCDTIM, Creșterea capacității de transfer tehnologic și de cunoștințe a INCDTIM Cluj în domeniul bioeconomiei, Parteneriate pentru transfer de cunoștințe, e Proiect cofinanțat din Fondul European de Dezvoltare Regională prin Programul Operațional Competitivitate 2014–2020 <http://www.itim-cj.ro/poc/ttc>, Parteneriate pentru transfer de cunoștințe, https://www.itim-cj.ro/poc/ttc/index_files/Expertiza%20Microscopie%20de%20forță%20atomică.pdf

79. B. Herman. Fundamental optics of microscopy in Fluorescence Microscopy, BIOS Scientific Publishers-Spinger, Oxford, United Kingdom, 1998, 17.

80. D.J. Stokes. Principles and Practice of Variable Pressure Environmental Scanning Electron Microscopy (VP-ESEM). Chichester John Wiley & Sons, 2008

81. C. Giacovazzo-Fundamentals of Crystallography. Oxford: Oxford University Press. 1992

82. J. Goldstein-Scanning Microscopy and X-Ray Microanalysis Springer. ISBN 978-0-47292 Analiza elementală EDX, 2003

83. Z. Chen; S. Feng; E. H.N. Pow; O. L.T. Lam; S. Mai; H. Wang. Organic anion composition of human whole saliva as determined by ion chromatography, *Clin. Chim. Acta*, vol. 438, 2015, pp. 231–235

84. M.Szala; K. Beer-Lech; K. Gancarczyk; O.Baran Kilic; P. Peđrak; A. Ozer; A. Skic. Microstructural characterisation of COCrMocasting dental alloys. *Adv. Sci. Technol. Res. J.* 2017, 11, 76–82, doi:10.12913/22998624/80901

85. D. Ionita; F. Golgovici; A. Mazare; M. Badulescu; I. Demetrescu. Corrosion and antibacterial characterization of Ag-DLC coating on a new CoCrNbMoZr dental alloy, *Mater. Corros.* 2018, 69, 1403–1411, doi:10.1002/maco.201810147

86. M.Andrei; B. Galateanu; A.Hudita; M. Costache; P. Osiceanu; J.M.C. Moreno; I. Demetrescu. Electrochemical comparison and biological performance of a new CoCrNbMoZr alloy with commercial CoCrMo alloy, *Mater. Sci, Eng, C* 2016, 59, 346–355

87. J.Bauer; J.F.Costa; C.N. Carvalho; R.H. Grande; A.D. Loguercio; A. Reis. Characterization of two NiCr dental alloys and the influence of casting mode on mechanical properties, *J. Prosthodont. Res.* 2012, 56, 264–271, doi:10.1016/j.jpor.2012.02.004

88. S.Rao; R. Chowdhary. Evaluation on the corrosion of the three NiCr alloys with different composition, *Int. J. Dent.* 2011, 397029, doi:10.1155/2011/397029

89. H. Al-Imam; A.R. Benetti; E.B. Øzhayat; A.M.L. Pedersen; J.D. Johansen; J. Thyssen; M.S. Jellesen; K. Gotfredsen. Cobalt release and complications resulting from the use of dental prostheses, *Contact Dermat.* 2016, 75, 377–383, doi:10.1111/cod.12649

90. A. Kozbial; Z. Li; C. Conaway; R. McGinley; S. Dhingra; V. Vahdat; F. Zhou, B. D’Urso; H. Liu; L. Li. Study on the surface energy of graphene by contact angle measurements, *Langmuir* 2014, 30, 8598–8606, doi:10.1021/la5018328

91. M.Katsikogianni; Y.F. Missirlis. Concise review of mechanisms of bacterial adhesion to biomaterials and of techniques used in estimating bacteria-material interactions, *Eur Cell Mater.* 2004, 8, 37–57, doi:10.22203/ecm.v008a05

92. F. Golgovici; M.S. Cărlan; A.G. Popescu; I. Anicai. Electrochemical synthesis of polypyrrole and polypyrrole-indomethacin coatings on NiCr alloys involving deep eutectic solvents. *Metals* 2020, 10, 1130. <https://doi.org/10.3390/met10091130>

93. G.G. Duffo; E. Quezada Castillo. Development of an artificial saliva solution for studying the corrosion behavior of dental alloys. *Corrosion* 2004, 60, 594–602. <https://doi.org/10.5006/1.3287764>
94. M. Dilea; A. Mazare; D. Ionita; I. Demetrescu. Comparison between corrosion behaviour of implant alloys Ti6Al7Nb and Ti6Al4Zr in artificial saliva, *Mater. Corros.*, vol 64, no 6, 2013, pp 493–499
95. C. Lu; Y. Zheng; Q.Zhong. Corrosion of dental alloys in artificial saliva with *Streptococcus mutans*, *PLoS ONE* 2017, 12, e0174440, doi:10.1371/journal.pone.0174440
96. M.A. Ammer; E. Khamis; A. Al-Motlag. Electrochemical behavior of recasting NiCr and COCr non-precious dental alloys, *Corros. Sci.*, 2004, 46, 2825–2836
97. C. Yfantis; D. Yfantis; J. Anastassopoulou; T. Theophanides. Analytical and electrochemical evaluation of the in vitro corrosion behavior of nickel-chrome and cobalt-chrome alloys for metal-ceramic restorations, *Eur. J. Prosthodont, Rest, Dent*, 2007, 15, 33–40
98. A.C. Lloyd; J.J. Noel; S. McIntyre; D.W. Shoesmith. Cr, Mo and W alloying additions in Ni alloys and their effect on passivity, *Electrochim. Acta* 2004, 49, 3015–3027, doi:10.1016/j.electacta.2004.01.061
99. J. Silva; L. Sousa; R. Nakazato; E. Codaro; H. Felipe. Electrochemical and microstructural study of NiCrMoalloys used in dental prostheses, *Mater. Sci. Appl.* 2011, 2, 42–48, doi:10.4236/msa.2011.2100
100. A.Musa; A.B. Mohamad; A.A.H. Kadhum; E.P.Chee. Galvanic corrosion of aluminum alloy (Al2024) and copper in 1.0 m nitric acid, *Int. J. Electrochem, Sci*, 2011, 6, 5052–5065
101. C.Vallance. *An introduction to Chemical Kinetics*, Morgan & Claypool Publishers: Bristol, England, 2017
102. S. Viennot; F.Dalard; M. Lissac; B. Grosgeat. Corrosion resistance of cobalt-chromium and palladium-silver alloys used in fixed prosthetic restorations, *Eur. J. Oral Sci*, 2005, 113, 90–95, doi:10.1111/j.1600-0722.2005.00190.x
103. F.C.Giacomelli; C. Giacomelli; A.Spinelli. Behavior of a COCrMobiomaterial in simulated body fluid solutions studied by electrochemical and surface analysis techniques, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2004, 15, 54–547

104. W.Geurtsen. Biocompatibility of dental casting alloys, *Crit. Rev. Oral Biol. Med.*, 2002, 13, 71–84, doi:10.1177/154411130201300108
105. T.T.Paterlini; L.F.B. Nogueira; C.B.Tovani; M.A.E. Cruz; R. Derradi, A.P. Ramos. The role played by modified bioinspired surfaces in interfacial properties of biomaterials, *Biophys Rev*, 2017, 9, 683–698, doi:10.1007/s12551-017-0306-2
106. T.P. Chaturvedi. Allergy related to dental implant and its clinical significance, *Clin. Cosmet. Investig. Dent.*, 2013, 5, 57–61, doi:10.2147/CCIDE.S35170
107. E. Zhang et al Antibacterial metals and alloys for potential biomedical implants, *Bioactive materials*, Volume 6, Issue 8, August 2021, Pages 2569-2612
108. C.M. Garcia-Falcon; T. Gil-Lopez; A. Verdu-Vazquez; J.C. Mirza-Rosca. Electrochemical characterization of some cobalt base alloys in Ringer solution, *Mat.Chem.Phys.* 2021, 260, 124164, doi:10.1016/j.matchemphys.2020.124164
109. M.G.Tsegay; H.G. Gebretinsae; Z.Y. Nuru. Structural and optical properties of green synthesized Cr₂O₃ nanoparticle, *Materials Today Proceedings* 2021, 36, 587–590
110. Q.Guo; X. Guo; Q. Tian. Optionally ultra-fast synthesis of CoO/Co₃O₄ particles using CoCl₂ solution via a versatile spray roasting method. *Adv. Powder Technol.*, 2010, 21, 529–533, doi:10.1016/j.appt.2010.02.003
111. J.Li; W.W. Liu; H.M. Zhou; Z.Z. Liu; B.R. Chen; W.J. Sun. Anode material NbO for Li-ion battery and its electrochemical properties, *Rare Met.* 2018, 37, 118–122, doi:10.1007/s12598-014-0423-z
112. D. Wu; R. Shen; R. Yang; W. Ji; M. Jiang; W. Ding; L. Peng. Mixed Molybdenum Oxides with Superior Performances as an Advanced Anode Material for Lithium-Ion Batteries, *Sci. Rep.*, 2017, 7, 44697
113. T. Benedetti; V. Gonçales; D. Petri; S.Córdoba de Torresi; R. Torresi. Macroporous MnO₂ electrodes obtained by template assisted electrodeposition for electrochemical capacitors, *J.Braz.Chem.Soc.* 2010, 21, 1704–1709, doi:10.1590/S0103-50532010000900016
114. G. Zhou; C. Xu; W. Cheng; Q. Zhang; W. Nie. Effects of Oxygen Element and Oxygen-Containing Functional Groups on Surface Wettability of Coal Dust with Various Metamorphic Degrees Based on XPS Experiment, *J. Anal. Methods Chem.* 2015, 2015, 467242, doi:10.1155/2015/467242

115. Milosev; H.H.Strehblow. The composition of the surface passive film formed on CoCrMo alloy in simulated physiological solution. *Electrochim. Acta.* 2003; 48, 2767–2774

116. E.Vasilescu; P. Drob; D. Raducanu; E. Cinca; D. Mareci; J.M.Calderon Moreno; M. Popa; C. Vasilescu; J.C. Mirza Rosca. Effect of thermo-mechanical processing on the corrosion resistance of Ti6Al4V alloys in biofluids, *Corros. Sci.* 2009, 51, 2885–2896, doi:10.1016/j.corsci.2009.08.014

117. ISO 8044/2000, Corrosion of metals and alloys, Basic terms and definitions Status: Revised, Withdrawn Published: April 2000, Replaced By: BS EN ISO8044:2020

118. C.Valero Vidal; A.Igual Muñoz. Electrochemical characterisation of biomedical alloys for surgical implants in simulated body fluids, *Corros. Sci.* 2008, 50, 1954–1961, doi:10.1016/j.corsci.2008.04.002

119. L.Yang; Q.Zhu; X. Xie; X.Cao; Y. Wu; S. Chen; J. Qu. Electrochemical behavior of CoCrMo alloy for dental applications in acidic artificial saliva containing albumin, *Colloids Surf. B: Biointerfaces* 2019, 184, 110492, doi:10.1016/j.colsurfb.2019.110492

120. E. Garfias-García; M. Romero-Romo; M.T. Ramírez-Silva; J. Morales; M. Palomar-Pardavé. Electrochemical nucleation of polypyrrole onto different substrates. *Int. J. Electrochem. Sci.* 2010, 5, 763–773.

121. J.M. Pringle; J. Efthimiadis; P.C. Howlett; D.R. MacFarlane; A.B. Chaplin; S.B. Hall; D.L. Officer; G.C. Wallace; M. Forsyth. Electrochemical synthesis of polypyrrole in ionic liquids. *Polymer* 2004, 45, 1447–1453. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2004.01.006>.

122. K.R.L. Castagno; V. Dalmoro; D.S. Azambuja. Characterization and corrosion of polypyrrole/sodium dodecylbenzene sulfonate electropolymerised on aluminum alloy 1100. *Mater. Chem. Phys.* 2011, 130, 721–726.

123. D.O. Flamini; M.I. Valle; M.J. Sandoval; V.L. Massheimer; S.B. Saidman. Electrodeposition study of polypyrrole-heparin and polypyrrole-salicylate coatings on Nitinol. *Mater. Chem. Phys.* 2018, 209, 76–85.

124. B.D. Anderson. Predicting solubility/miscibility in amorphous dispersions: It is time to move beyond regular solution theories. *J. Pharm. Sci.* 2018, 107, 24–33. <https://doi.org/10.1016/j.xphs.2017.09.030>.

125. I.M. Ibrahim; S. Yunus; M.A. Hashim. Relative performance of isopropylamine, pyrrole and pyridine as corrosion inhibitors for carbon steels in saline water at mildly elevated temperatures. *Int. J. Eng. Res.* 2013, 4, 1–12.

126. M. Omastova; M. Trchova; J. Kovarova; J. Stejskal. Synthesis and structural study of polypyrroles prepared in the presence of surfactants. *Synth. Met.* 2003, 138, 447–455. [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(02\)00498-8](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(02)00498-8).

127. T.X. Xiang; B.D. Anderson. Molecular dynamics simulation of amorphous indomethacin. *Mol. Pharm.* 2013, 10, 102–114. <https://doi.org/10.1021/mp3000698>.

128. A. Ewing; G. Clarke; S.Kazarian. Stability of indomethacin with relevance to the release from amorphous solid dispersions studied with ATR-FTIR spectroscopic imaging. *Eur. J. Pharm. Sci.* 2014, 60, 64–71. <https://doi.org/10.1016/j.ejps.2014.05.001>.

129. H. Dong; Q. Li; C. Tan; N. Bai; P. Cai. Bi-directional controlled release of ibuprofen and Mg²⁺ from magnesium alloys coated by multifunctional composite. *Mater. Sci. Eng. C* 2016, 68, 512–518. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.06.035>.

130. Y. Cho; R.B. Borgens. Biotin-doped porous polypyrrole films for electrically controlled nanoparticle release. *Langmuir* 2011, 27, 6316–6322. <https://doi.org/10.1021/la200160q>.

131. M. Khan; E. Cantu; S. Tonello; M. Serpelloni; N. Lopomo; E. Sardini. A Review on biomaterials for 3D conductive scaffolds for stimulating and monitoring cellular activities. *Appl. Sci.* 2019, 9, 961. <https://doi.org/10.3390/app9050961>.

132. S. Kim; Y. Jang; M. Jang; A. Lim; J. Hardy; H. Park; J.Y. Lee. Versatile biomimetic conductive polypyrrole films doped with hyaluronic acid of different molecular weights. *Acta Biomater.* 2018, 80, 258–268. <https://doi.org/10.1016/j.actbio.2018.09.035>.

133. M. Stern; A.L. Geary. Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. *J. Electrochem. Soc.* 1957, 104, 56–63.

134. ASTM Standard G59-97; Standard Test Method for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements. ASTM International: West Conshohocken, PA, USA, 1997.

135. I.M. Aroso; R. Craveiro; A. Rocha; M. Dionisio; S. Barreiros; R.L. Reis; A. Paiva; A.R.C. Duarte. Design of controlled release systems for THEDES—Therapeutic deep eutectic

solvents, using supercritical fluid technology. *Int. J. Pharm.* 2015, 492, 73–79.
<https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2015.06.038>.

136. X. Chen; H. Li; W. Lu; Y. Guo. Antibacterial porous coaxial drug-carrying nanofibers for sustained drug-releasing applications. *Nanomaterials* 2021, 11, 1316.
<https://doi.org/10.3390/nano11051316>.

137. P. Costa; J.M.S. Lobo. Modeling and comparison of dissolution profiles. *Eur. J. Phar. Sci.* 2001, 13, 123–133. [https://doi.org/10.1016/s0928-0987\(01\)00095-1](https://doi.org/10.1016/s0928-0987(01)00095-1).

138. R. Korsmeyer; R. Gurny; E. Doelker; N. Peppas. Mechanisms of solute release from porous hydrophilic polymers. *Int. J. Pharm.* 1983, 15, 25–3

Comportamentul electrochimic al aliajelor dentare pe bază de Ni, Cr, Co, Mo
și elemente rare