



**UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ DIN BUCUREȘTI**  
**ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR**  
**DEPARTAMENTUL DE ȘTIINȚA MATERIALELOR METALICE,**  
**METALURGIE FIZICĂ**



# **Rezumatul tezei de doctorat**

**Acoperiri de conversie cu fluor pe aliaje  
biodegradabile Mg-Nd-Y-Zn-Zr**

**Doctorand: Ing. PHAM HONG QUAN**

**Coordonator științific: Prof. Univ.Habil.Dr.Ing. Antoniac Vasile Iulian**

**București 2022**



**UNIVERSITATEA POLITEHNICĂ DIN BUCUREȘTI**  
**ȘCOALA DOCTORALĂ ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR**  
**DEPARTAMENTUL DE ȘTIINȚA MATERIALELOR METALICE,**  
**METALURGIE FIZICĂ**



# **Rezumatul tezei de doctorat**

**ACOPERIRI DE CONVERSIE CU FLUOR PE ALIAJE  
BIODEGRADABILE Mg-Nd-Y-Zn-Zr**

**FLUORIDE CONVERSION COATINGS ON  
BIODEGRADABLE Mg-Nd-Y-Zn-Zr ALLOYS**

**Doctorand: Ing. PHAM HONG QUAN**

**Coordonator științific: Prof. Univ.Habil.Dr.Ing. Antoniac Vasile Iulian**

**București 2022**

## Contents

Rezumat .....	4
<b>Chapter 1. Stadiul actual privind aliajele de magneziu pentru implanturi traumatice .....</b>	<b>5</b>
1.1. Biomateriale pentru implanturi de traumatologie .....	5
1.1.1. Biomateriale neresorbabile .....	9
1.1.2. Biomateriale resorbabile.....	16
1.2. Magneziu și aliaje de magneziu ca biomateriale .....	18
1.2.1. Aspecte generale despre magneziu și aliaje de magneziu .....	18
1.2.2. Rolul elementelor de aliere în aliajele de magneziu .....	23
1.2.3. Aliaje specifice de magneziu ca potențiale biomateriale .....	28
1.3. Coroziunea aliajelor de magneziu .....	35
1.4. Testarea pe animale și potențialele aplicații clinice .....	44
1.5. Acoperiri pe aliaje biodegradabile de magneziu .....	49
<b>Capitolul 2. Obiectivele tezei de doctorat .....</b>	<b>60</b>
<b>Capitolul 3. Materiale, metode și echipamente utilizate în cercetarea experimentală .....</b>	<b>62</b>
3.1. Materiale experimentale .....	62
3.2. Metode utilizate pentru modificarea suprafeței materialelor experimentale .....	66
3.3. Metode și echipamente experimentale utilizate pentru caracterizare și testare .....	69
<b>Capitolul 4. Caracterizarea și testarea aliajelor Mg-Nd-Y-Zn-Zr .....</b>	<b>77</b>
4.1. Caracterizarea materialelor – analiza structurală și de suprafață .....	77
4.2. Rezistența la coroziune .....	84
4.2.1. Coroziunea electrochimică .....	84
4.2.2. Evaluarea comportamentului la coroziune prin teste de imersie .....	88
4.3. Proprietăți mecanice prin evaluarea la încercarea de tracțiune .....	94
<b>Capitolul 5. Caracterizarea și testarea aliajelor Mg-Nd-Y-Zn-Zr după diferitele tratamente de suprafață .....</b>	<b>99</b>
5.1. Evaluarea structurală a straturilor de suprafață prin difracție de raze X (XRD) .....	99
5.2. Evaluarea morfologică a straturilor de suprafață prin microscopie electronică cu scanare ...	101
5.3. Evaluarea umectabilității straturilor de suprafață prin metoda unghiului de contact.....	102
5.4. Rezistența la coroziune a probelor experimentale după diferitele tratamente de suprafață .....	105
5.4.1. Comportamentul la coroziune electrochimică .....	105
5.4.2. Evaluarea comportamentului la coroziune prin teste de imersie .....	110
<b>Capitolul 6. Concluzii, contribuții personale și direcții viitoare de cercetare .....</b>	<b>121</b>
6.1. Concluzii .....	121
6.2. Contribuții personale .....	126
6.3. Direcții viitoare de cercetare .....	128
6.4. Diseminarea rezultatelor obținute .....	129
Lista figurilor .....	131
Lista tabelelor .....	135
Lista abrevierilor .....	136
Bibliografie .....	137

## Rezumat

Pornind de la faptul că magneziu și aliajele pe bază de magneziu sunt alegeri viabile pentru producerea de implanturi biodegradabile datorită biocompatibilității lor excelente și ținând cont de faptul că utilizarea lor este încă în cercetare din cauza ratei prea mari de dizolvare, a rezistenței și a ductilității, această teză de doctorat și-a propus investigarea a două compoziții diferite ale biomaterialului Mg-Nd-Y-Zn-Zr, propunând ca element de noutate modificarea suprafeței acestora în trei moduri, rezultând astfel șase noi tipuri de biomateriale.

Obiectivul principal al tezei de doctorat a fost obținerea și testarea viabilității a acestor șase noi materiale biodegradabile, dintre care patru cu acoperiri de conversie cu acid fluorhidric pe suprafața aliajelor biodegradabile Mg-Nd-Y-Zn-Zr și două sablate, testate corespunzător a verifica dacă îndeplinesc cerințele specifice într-un mediu biologic impus de utilizarea acestora.

Pentru îndeplinirea obiectivului principal al prezentei teze de doctorat au fost parcurse trei etape: în primul etapă au fost analizate probele originale, fără influența suprafeței, în a doua etapă suprafața aliajelor investigate a fost modificată prin metode fizico-chimice. Suprafața primului set de probe a fost modificată prin tratarea lor cu acid fluorhidric. Suprafața celui de-al doilea set de probe a fost modificată prin sablare cu aluminiu. Suprafața celui de-al treilea set de probe a fost inițial modificată prin sablare și apoi tratată cu acid fluorhidric, suferind astfel două tratamente de suprafață. După aceea, toate probele au fost investigate prin microscopie optică, XRD, EDS și SEM. Ulterior s-a evaluat gradul de umectare și s-au efectuat testele de rezistență la coroziune și s-au evaluat proprietățile mecanice prin încercarea de tracțiune. Pentru a observa comportamentul de biodegradare s-a efectuat testul de imersie în SBF pentru toate probele și s-a calculat pierderea de masă. Ulterior, morfologia suprafeței și compoziția produselor de coroziune au fost examinate prin SEM și EDS.

Cercetările experimentale au arătat că tratamentul cu acid fluorhidric este o modalitate de îmbunătăți proprietățile biofuncționale necesare aliajelor de magneziu analizate care ar fi folosite ca implanturi ortopedice.

În concluzie, studiul arată că tratamentul cu acid fluorhidric este o modalitate avantajoasă de a îmbunătăți proprietățile biofuncționale necesare pentru ca aliajele Mg de tip Mg-Nd-Y-Zn-Zr să fie utilizate ca biomateriale pentru fabricarea implanturilor ortopedice.

**Cuvinte cheie:** aliaje pe bază de magneziu, materiale biodegradabile; acoperiri de magneziu; tratament cu acid fluorhidric, modificări ale suprafeței

# PREZENTAREA SINTETICA A CAPITOLULLOR TEZEI DE DOCTORAT

## Capitolul 1. Stadiul tehnicii privind aliajele de magneziu pentru implanturi de traumatologie

Biomaterialele utilizate pentru implanturile ortopedice pentru osteosinteza pot fi de două categorii: neresorbabile sau resorbabile. Metalele biodegradabile sunt metale care se corodează progresiv în organismul gazdă, care răspund în mod adecvat la produsele de coroziune, dizolvându-se ulterior în organism după vindecare. Prin urmare, componenta majoră a metalelor biodegradabile sunt elementele metalice esențiale, care pot fi absorbite de organism. Metalele biodegradabile trebuie să ofere suportul mecanic legat de susținerea procesului de vindecare. Problema majoră este corelarea ratei de biodegradare cu necesitatea funcțională impusă fiecărui tip de implant.

Utilizarea materialelor resorbabile pentru execuția implanturilor ortopedice reprezintă o nouă direcție, cu avantaje majore atât pentru pacient, cât și pentru medic. Scopul acestui tip de implant bioresorbabil este de a susține regenerarea și vindecarea țesuturilor, resorbindu-se complet la atingerea scopului său, fiind caracterizat prin capacitatea de biodegradare și biocompatibilitate, principala facilitate fiind eliminarea unei noi intervenții chirurgicale ulterioare, în vederea extragerii implantului.

Aliajele de Mg și Mg sunt biomateriale încurajatoare pentru producerea de implanturi biodegradabile datorită biocompatibilității lor excelente. Cu toate acestea, utilizarea aliajelor de Mg este încă în curs de cercetare din cauza dezavantajelor semnificative, cum ar fi viteza mare de dizolvare, rezistența scăzută și ductilitatea. Aliajele pe bază de magneziu au devenit o clasă importantă de materiale care atrag atenția datorită potențialului lor ridicat de a fi utilizate ca implanturi temporare [1–7]. Pentru adaptarea proprietăților, se cercetează unele sisteme de aliaje specifice pentru aplicații biomedicale mai multe tipuri de aliaje pe bază de magneziu [8].

Caracteristicile și funcționalitatea implanturilor pe bază de Mg sunt direct influențate de tehnicile de fabricație utilizate pentru a le crea. La nivel industrial, turnarea, metalurgia pulberilor și tehnologia de fabricație aditivă bazată pe lasere sunt cele trei procese convenționale principale utilizate.

Procesele de acoperire ale aliajelor de magneziu reprezintă modificări ale suprafeței acestora cu scopul de a preveni contactul direct între substratul aliajului de magneziu și mediul uman, astfel încât fenomenele de coroziune să fie inhibitate sau întârziate, ele reprezintă o modalitate foarte atractivă de îmbunătățire a rezistenței la coroziune a aliaje de magneziu. În general, acoperirile pot fi împărțite în două clase: acoperiri de conversie și acoperiri depuse.

## Capitolul 2. Obiectivele tezei de doctorat

Obiectivul principal al tezei de doctorat este obținerea și testarea viabilității a șase noi materiale biodegradabile, dintre care patru cu acoperiri de conversie a fluorului pe aliaje biodegradabile Mg-Nd-Y-Zn-Zr și două sablate, testate corespunzător pentru a îndeplini cerințele dorite într-un mediu impus biologic de utilizarea lor.

Pentru a îndeplini obiectivul principal al tezei de doctorat, au fost parcurse trei etape:

În prima etapă, probele originale au fost analizate, fără a influența suprafața. Pentru realizarea celei de-a doua etape, suprafața aliajelor investigate a fost modificată prin metode fizico-chimice. Suprafața primului set de probe a fost modificată prin tratarea lor cu acid fluorhidric. În cazul celui de-al doilea set de probe, suprafața a fost modificată prin sablare cu aluminiu. Suprafața celui de-al treilea set de probe a fost inițial modificată prin sablare și apoi tratată cu acid fluorhidric, suferind astfel 2 straturi de suprafață. Pentru caracterizarea structurală, probele au fost analizate prin XRD. Au fost efectuate teste EDS pentru a obține compoziția elementară. Pentru a obține morfologia suprafețelor, imaginile au fost obținute prin SEM. Ulterior s-a determinat gradul de umectare prin metoda unghiului de contact și s-au efectuat testele de rezistență la coroziune și s-au evaluat proprietățile mecanice prin încercarea de tracțiune.

Pentru a observa comportamentul de biodegradare a probelor tratate în condiții de laborator, după modificări de suprafață, în următorul studiu s-a realizat testul de imersie în fluid corporal simulat pentru toate probele. Testarea probelor a constat în scufundarea probelor experimentale, la o temperatură de 37°C, în recipiente care conțin clorură de sodiu la pH 7,0. La un interval de 1, 3, 5, 7 și 14 zile, soluția de NaCl a fost schimbată pentru probe, acestea au fost cântărite (după spălare și uscare prealabilă) și s-a calculat pierderea în greutate. Ulterior, morfologia suprafeței și compoziția produselor de coroziune au fost examinate prin SEM și EDS.

## Capitolul 3. Materiale, metode și echipamente utilizate în cercetarea experimentală

### 3.1. Materiale experimentale

Materialele investigate sunt MRI 201S – denumit Proba 1 și MRI 202S – denumit Proba 2. Aceste materiale au fost furnizate de compania DSM (Beersheva, Israel). Compoziția chimică a probelor investigate este prezentată în tabelul 3.

Tabelul 3. Compozițiile chimice ale probelor experimentale

Nr.	Proba	Zn (%)	Zr (%)	Y (%)	Nd (%)	Fe (%)	Si (%)	Ni (%)	Cu (%)	Others each, max (%)	Mg (%)
1	Proba 1	0.3	0.6	2.10	3.2	0.005	0.01	0.001	0.001	0.01	Bal.
2	Proba 2	0.3	0.4	0.21	3.1	0.004	0.01	0.001	0.001	0.01	Bal.

Pentru a efectua experimente de modificare a suprafeței aliajelor de Mg prin metoda sablare, s-au pregătit eșantioane din proba 1 și proba 2 parcurgând mai multe etape și anume: tăierea, șlefuirea, lustruirea și curățarea probelor.

Au fost obținute opt noi probe experimentale din două aliaje de magneziu de bază, după cum urmează:

1. Proba 1 – originala netratată
2. Proba 2 – originala netratată
3. Proba 1 - tratată cu fluorhidric
4. Proba 2 - tratată cu fluorhidric
5. Proba 1 - sablata
6. Proba 2 - sablata
7. Proba 1 – tratament de suprafață combinat - (întai sablate și ulterior tratate cu HF)
8. Proba 1 – tratament de suprafață combinat - (întai sablate și ulterior tratate cu HF)

Probele originale au fost analizate, fără a influența suprafața. Pentru caracterizarea structurală, probele au fost analizate prin microscopie optică și XRD. Au fost efectuate teste EDS pentru a obține compoziția elementară. Pentru a obține morfologia suprafețelor, imaginile au fost obținute prin SEM. Ulterior, gradul de umectare a fost determinat prin metoda unghiului de contact, s-au efectuat testele de rezistență la coroziune, iar proprietățile mecanice au fost evaluate prin testul de tracțiune.

### 3.2. Metode utilizate pentru modificarea suprafeței materialelor experimentale

Pentru realizarea următoarei cercetari experimentale a tezei, suprafața aliajelor investigate a fost modificată prin metode fizico-chimice.

Suprafața primului set de probe a fost modificată prin tratarea lor cu acid fluorhidric. În cazul celui de-al doilea set de probe, suprafața a fost modificată prin sablare cu aluminiu. Suprafața celui de-al treilea set de probe a fost inițial modificată prin sablare și apoi tratată cu acid fluorhidric, suferind astfel 2 straturi de suprafață.

Pentru caracterizarea structurală, probele au fost analizate prin XRD. Au fost efectuate teste EDS pentru a obține compoziția elementară. Pentru a obține morfologia suprafețelor, imaginile au fost obținute prin SEM. Ulterior s-a determinat gradul de umectare prin metoda unghiului de contact și s-au efectuat testele de rezistență la coroziune.

### 3.3. Metode și echipamente experimentale utilizate pentru caracterizare și testare

Probele originale au fost analizate, fără a influența suprafața. Pentru caracterizarea structurală, probele au fost analizate prin microscopie optică și XRD. Au fost efectuate teste de spectroscopie cu raze X cu dispersie de energie (EDS) pentru a obține compoziția elementară. Pentru a obține morfologia suprafețelor, imaginile au fost obținute prin microscopie electronică cu scanare (SEM). Ulterior, gradul de umectare a fost determinat prin metoda unghiului de contact, s-au efectuat testele de rezistență la coroziune, iar proprietățile mecanice au fost evaluate prin Testul de tracțiune.

Tabelul 3.3. Metode de caracterizare a probelor obținute

Investigatii de laborator	Metoda de caracterizare
Caracterizare chimică	Spectroscopie cu raze X cu dispersie de energie (EDS)
Caracterizare structurală	Microscopie optică (OM)
	Microscopie electronică de baleiaj (SEM)
Caracterizare fizico-chimică și mecanică	Difracția cu raze X (XRD)
	Umectare
	Test de imersiune
	Coroziunea electrochimică
	Încercarea de tracțiune

**Microscopia optică** - Caracterizarea structurală a fost efectuată prin microscopie optică folosind un microscop Olympus BX51.

**Difracție cu raze X** - Aspectele structurale ale probelor experimentale au fost determinate cu ajutorul unui difractometru Panalytical X-Pert PRO.

**SEM cuplat cu EDS** - Compoziția elementară și morfologia suprafeței probelor înainte și după testarea cu imersiune au fost examinate la un microscop electronic cu scanare Philips XL 30 ESEM

TMP cuplat cu un sistem de spectroscopie dispersivă cu raze X de energie (EDS, EDAX Sapphire Spectrometer).

**Stereomicroscopia** - Un stereomicroscop IOR-MS200X a fost folosit pentru a evidenția unele aspecte de relief ale suprafeței probelor experimentale după rezistența la tracțiune.

**Unghi de contact** - Am folosit un sistem de analiză a formei picăturii KRÜSS DSA30. Imaginile au fost procesate prin alinierea tangentei la profilul picăturii sesile în punctul de contact cu suprafața. Toate măsurătorile au fost făcute în trei exemplare și s-a calculat o valoare medie.

**Teste electrochimice** - Tehnica aleasă pentru determinarea rezistenței la coroziune a fost cea de polarizare liniară la  $37 \pm 0,5^\circ\text{C}$  în NaCl. Testele de evaluare a rezistenței la coroziune au fost efectuate cu un potențostat/galvanostat (model PARSTAT 4000), iar curbele potențiodinamice au fost achiziționate cu software-ul VersaStudio [9]. Toate măsurătorile au fost realizate conform standardului ASTM G5-14e1 [10].

**Test de imersiune** - Testarea probelor a constat în scufundarea probelor experimentale, la o temperatură de  $37^\circ\text{C}$ , în recipiente care conțin clorură de sodiu la pH 7,0. La un interval de 1, 3, 5, 7 și 14 zile, soluția de NaCl a fost schimbată pentru probe și acestea au fost cântărite (după spălare și uscare prealabilă). Morfologia suprafeței probelor experimentale după testarea prin imersiune și compoziția produselor de coroziune au fost testate de către Sem cu EDS.

**Rezistență la tracțiune** - Testele au fost efectuate pe o mașină de testare mecanică, modelul INSTRON 3382. Principalii parametri de lucru, care au intervenit în încercările de tracțiune, au fost: temperatura de încercare –  $23^\circ\text{C}$  și viteza de deplasare a traversei mobile (viteza de încercare) – 2 mm/min.

## **Chapter 4. Characterization and testing of Mg-Nd-Y-Zn-Zr alloys**

### **4.1. Caracterizarea materialelor – analiză structurală și de suprafață**

Prima cercetare experimentală a tezei constă în investigarea probelor originale, care au fost analizate, fără a influența suprafața. Pentru caracterizarea structurală, probele au fost analizate prin microscopie optică și XRD. Au fost efectuate teste EDS pentru a obține compoziția elementală. Pentru a obține morfologia suprafețelor, imaginile au fost obținute prin SEM. Ulterior, gradul de umectare a fost determinat prin metoda unghiului de contact, s-au efectuat testele de rezistență la coroziune, iar proprietățile mecanice au fost evaluate prin încercarea de tracțiune.

#### **4.1.1. Microscopia optică**

Se poate observa că faza icosaedrică de forma  $(\text{Mg})_3(\text{Y})_1(\text{Mg}, \text{Zn})_6$  [11] aliată tot cu Nd, este prezentă în mecanismele de solidificare. Această fază contribuie substanțial la creșterea caracteristicilor mecanice ale materialului, precum și la cele de prelucrabilitate. Figura 35 prezintă micrografiile optice corespunzătoare aliajelor Mg-Nd-Y-Zn-Zr - proba 1, la diferite mărimi. Structura este alcătuită din granule poliedrice fine și uniforme de  $\alpha$ -Mg, în care se precipită faze secundare, cu morfologii diferite, de la acicular la globular, distribuția în boabe fiind uniformă, precum și o fază separată la limita granulelor, cel mai probabil un compus intermetalic multicomponent.

Figura 4.3. prezintă micrografiile optice corespunzătoare probei 2, la diferite mărimi. Structura este alcătuită din graunți poliedrice fine și uniforme de  $\alpha$ -Mg, în care se precipită faze secundare, cu morfologii diferite, de la acicular la globular, distribuția în boabe fiind uniformă, precum și o fază separată la limita granulelor, cel mai probabil un compus intermetalic multicomponent. Eutectic nu a fost identificat, ceea ce este de asemenea de așteptat, dacă luăm în considerare faptul că aliajul



are doar 0,3% Zn și 0,6% Zr, ci 2,1% Y și respectiv 3,25 Nd, ceea ce este practic dublarea sumei Elemente de aliere Y+Nd comparativ cu aliajele Mg-Nd-Y-Zn-Zr – proba 2.

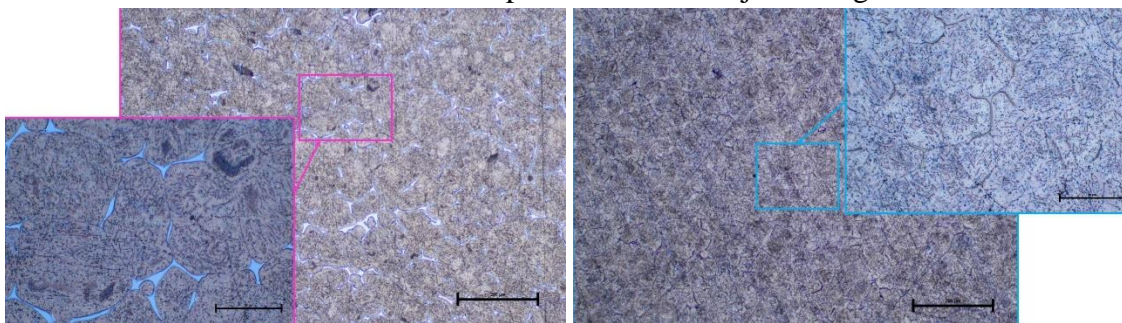
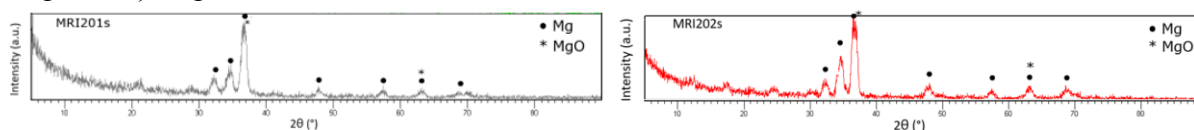


Figura 4.3 și 4.4. Micrografiile optice corespunzătoare tipului de aliaj aliaje Mg-Nd-Y-Zn-Zr corespunzătoare compoziției chimice a probelor ambulate

#### 4.1.2. XRD

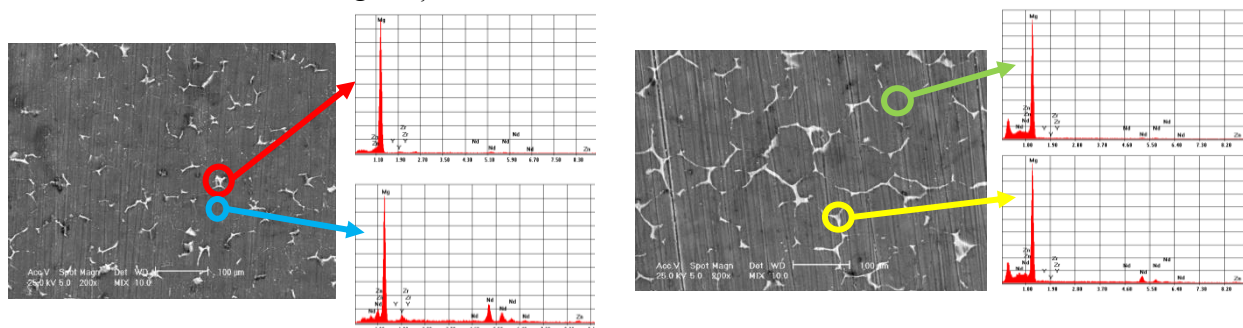
Spectrele XRD obținute pe toate probele experimentale de aliaje de magneziu sunt prezentate în figurile 4.5 și 4.6. Probele 1 și 2 din aliajele originale de magneziu relevă prezența fazelor de magneziu și MgO.



Figurile 4.5 și 4.6. Modele de difracție XRD pe Probele 1 și 2 netratate și tratate

#### 4.1.3. SEM-EDS înainte de testul de imersie

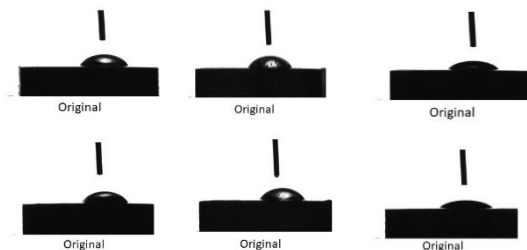
Pentru aliajele originale de magneziu Proba 1 și Proba 2, imaginile SEM arată precipitarea unei faze secundare la limita granulelor. O distribuție mai uniformă a fazei secundare la limita granulelor se observă în cazul aliajului Proba 2. Se observă că tratamentul ambelor probe experimentale de aliaj (Proba 1 și Proba 2) cu HF conduce la o suprafață similară mai netedă fără a modifica morfologia substratului. Stratul de MgF<sub>2</sub> format la suprafață este foarte subțire, ceea ce permite o vizualizare clară a granițelor.



Figurile 4.7. și 4.8. Imagini SEM-EDX obținute în urma analizei de suprafață a Probei 1 netratate, evidențiind compuşii la limita granulelor (roșu) și compoziția suprafeței (albastru) și compuşii la limita granulelor (galben) și compoziția suprafeței (verde) (proba 2)

#### 4.1.4. Unghi de contact.

După cum se poate observa în figurile de mai sus, unghiul de contact scade în cazul tuturor probelor cu suprafață tratată cu HF, de la 61° la 20° pentru aliajul Proba 1 și de la 55° la 16° pentru aliajul Proba 2 [63]. Rezultatele obținute pentru probele sablate au arătat că hidrofobitatea a crescut și își pierde caracterul hidrofil.



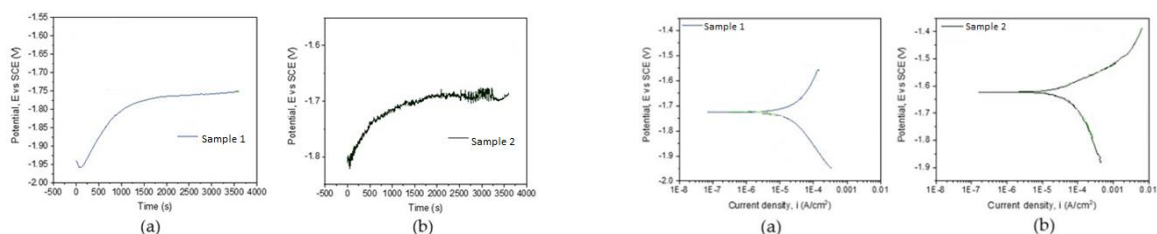
**Figura 41.** Măsurătorile unghiurilor de contact pentru fiecare tip de Probă 1 cu trei lichide (diiodometan, etilen glicol și apă)

**Figure 42.** Măsurătorile unghiurilor de contact pentru fiecare tip de Probă 2 cu trei lichide (diiodometan, etilen glicol și apă)

## 4.2. Rezistență la coroziune

### 4.2.1. Coroziunea electrochimică

Se știe că aliajele de magneziu se degradează în mediile apoase prin reacții de coroziune electrochimică care produc hidroxid de magneziu și hidrogen [3]. Unele studii demonstrează că în cazul testării coroziunii prin metode electrochimice sau testelor de imersie a unor aliaje de magneziu biodegradabile după tratarea cu fluorură, concentrația de HF este importantă, deoarece s-a obținut un strat de acoperire mai uniform, mai dens și mai gros la o concentrație mai mare, în experiment s-a utilizat o concentrație de 40% de HF [36,37,40].

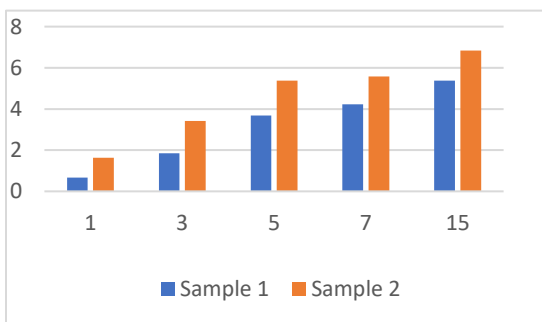


În Figurile 4.11 și 4.12 sunt prezentate curbele de potențial în circuit deschis și în Figurile 32 diagramele Tafel ale aliajelor de magneziu în soluție de NaCl.

### 4.1.6. Evaluarea comportamentului la coroziune prin teste de imersie

#### Determinarea pierderii în greutate

Evoluția ratei de degradare evaluată prin determinarea pierderii în greutate este prezentată în figura 4.15.

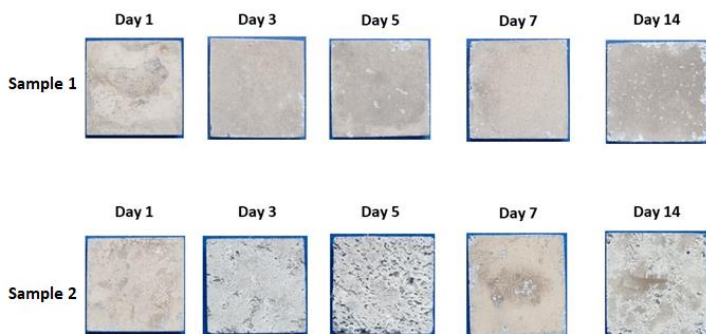


**Figura 4.15.** Pierdere în greutate a probelor netratate și tratate din Proba 1 și Proba 2 după 1, 3, 5, 7 și 14 zile de imersie în soluție de NaCl

Viteza de degradare a aliajelor din Probele 1 și 2 netratate este mai mare datorită existenței unei concentrații mari de ioni Cl<sup>-</sup> în mediul de testare. Coroziunea aliajelor de magneziu din Proba 1 și Proba 2 este un proces redox de oxidare a magneziului, un

proces cuplat cu reducerea și formarea hidrogenului atât din ionii de hidrogen, cât și/sau atomul de hidrogen din molecula de apă [46, 47]. +Ionii de  $\text{Cl}^-$  prezenți în mediul de testare transformă stratul de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  format la suprafață (conform ecuației 3.8) în  $\text{MgCl}_2$ , un precipitat solubil în soluție [48, 49].

Acest proces determină o creștere a ionilor de hidroxid ( $\text{OH}^-$ ) în apropierea suprafeței probei, ceea ce duce la o creștere a pH-ului soluției. Procesul de coroziune are loc până când stratul de coroziune ( $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ) care se formează în aceste regiuni atinge un punct de saturație, la o valoare a pH-ului de cel puțin 10.4.



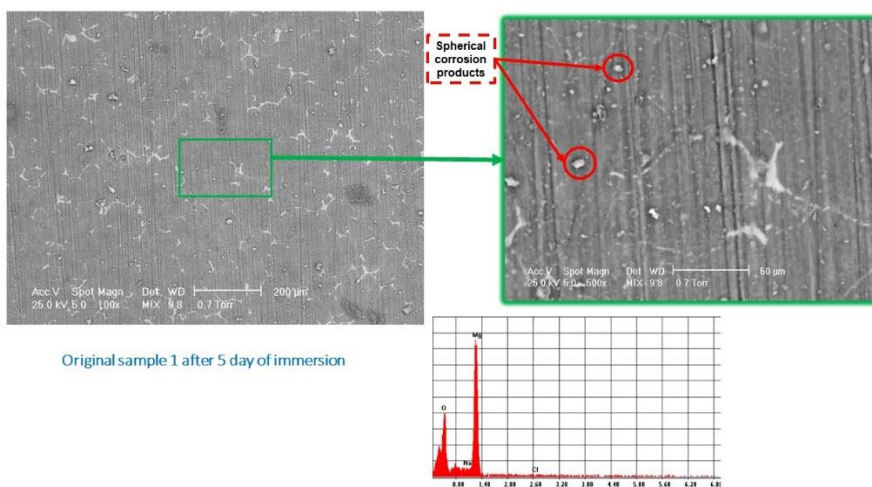
**Figura 46.** Aspectul macroscopic al probelor experimentale netratate după 1, 3, 5, 7 și 14 zile de imersie în soluție de clorură de sodiu

Analizând cele două aliaje inițiale de Mg, se poate observa că probele 2 sunt mai degradate. Acest lucru se datorează probabil cantității mai mari de Y din compoziția chimică a aliajului de Mg.

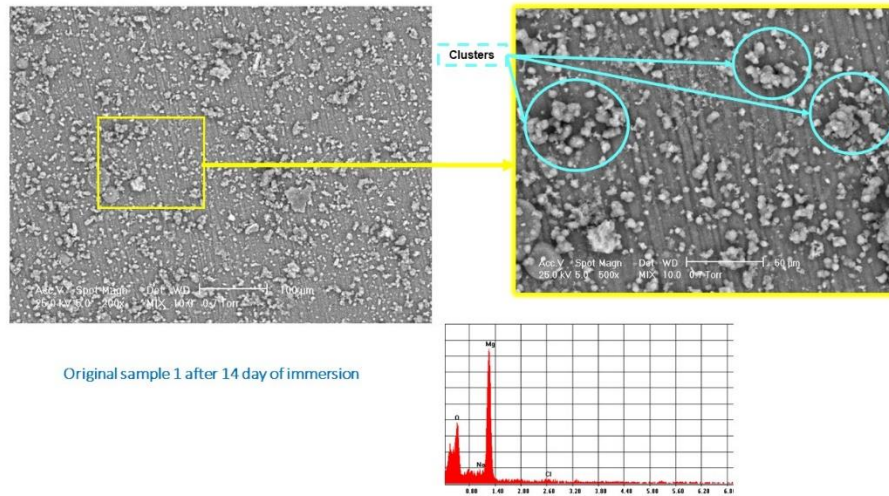
Acest element conferă o omogenitate mai mare a graunților din microstructură.

#### 4.1.7. SEM-EDS după testul de imersie

În imaginile SEM de pe Proba 1, investigată după 5 zile de imersie (Figura 4.18), se poate observa formarea la suprafață a unor produse de coroziune sferice dense. După scufundarea în NaCl timp de 14 zile, pe suprafețele probelor a apărut un strat de produse de coroziune cu un număr mare de clustere. Prezența acestui strat la 14 zile de imersie sugerează că procesul de schimb de material este rapid, dar fără formarea de fisuri pe suprafața probelor care ar produce un proces de coroziune agresiv.



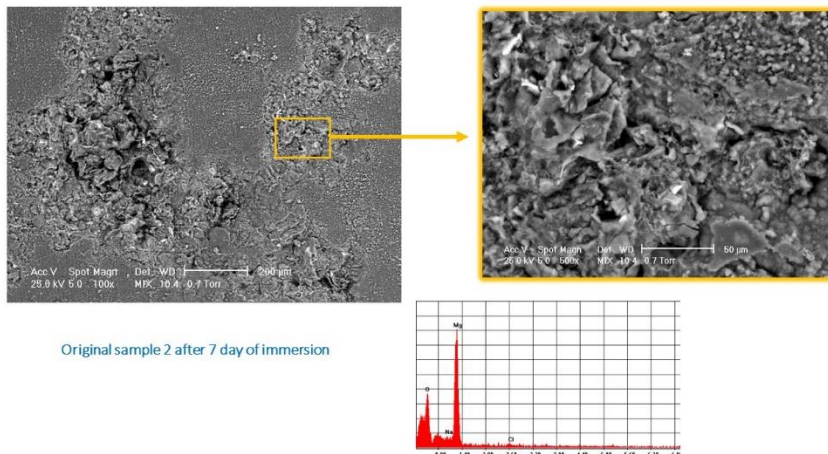
**Figura 4.18.** Morfologiile suprafeței probei experimentale originale Proba 1 după 5 zile de imersie în soluție de clorură de sodiu – cu evidențierea produselor de coroziune sferice



Original sample 1 after 14 day of immersion

**Figura 4.19.** Morfologiile de suprafață ale probei experimentale originale Proba 1 după 14 zile de imersie în soluție de clorură de sodiu – cu evidențierea clusterelor

Pentru Proba 2 procesul este mai intens după ce obținerea unui strat dens de produse de coroziune este vizibilă după 7 zile de imersie în NaCl.



Original sample 2 after 7 day of immersion

**Figura 4.20.** Morfologiile suprafeței probei experimentale originale Proba 2 după 7 zile de imersie în soluție de clorură de sodiu – cu evidențierea produselor de coroziune

### 4.3. Proprietăți mecanice prin evaluarea încercărilor de tracțiune

#### Analiza formei și aspectului specimenului după rupere

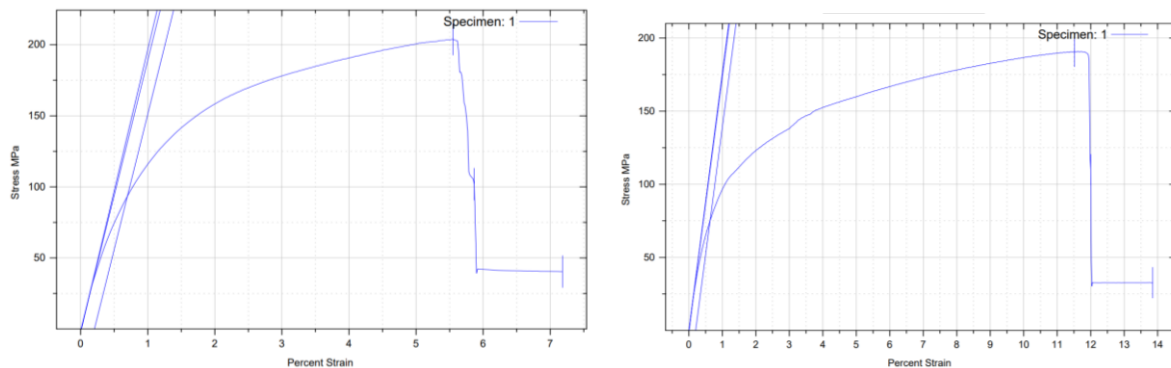
Ruperea unui material poate fi ductilă, fragilă sau mixtă. În cazul ruperii ductile, materialul permite deformații plastice puternice, iar în cazul ruperii fragile fisura se propagă brusc, nu există o deformare globală a unei zone a materialului, ci doar o microdeformare locală pe suprafața ruperii.

În cazul epruvetelor la tracțiune, fractura fragilă produce o secțiune de separare normală pe axă. Acest tip de ruptură apare brusc, fără nicio manifestare prealabilă, iar secțiunea de ruptură are o structură granuloasă. Piesele de testare din materiale foarte plastice (aur, plumb) capătă o gatuire mare, iar în momentul ruperii secțiunii pot ajunge chiar la un punct.

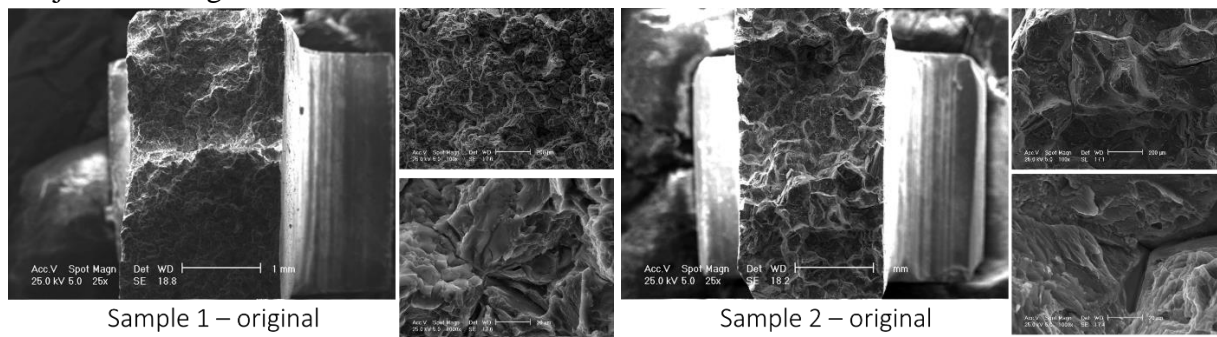
Materialele cu ductilitate medie au, înainte de rupere, o gatuire destul de pronunțată. În acestea, rupura începe din centrul secțiunii de probă și se propagă de-a lungul direcțiilor tensiunilor tangențiale maxime (la 45°), aspectul suprafeței de rupere fiind denumit „con-crater”.

În cazul probelor 1 și 2, caracteristicile materialelor sunt evidențiate atât prin rupere bruscă, cu o manifestare prealabilă a dimensiunilor reduse, cât și prin prezența structurii granulare a materialului în secțiunea de rupere (conform figurilor 4.24 și 4.25).

Diagramele arată natura materialelor și solicitarea maximă la care poate suporta fiecare dintre cele două materiale analizate, respectiv o solicitare maximă de 203.914 MPa pentru proba 1 și o solicitare maximă de 187.228 MPa pentru proba 2.



**Figurile 4.24 și 4.25** Diagramele tensiuni-tensiune care evidențiază proprietățile mecanice ale aliajelor investigate.



**Figura 4.26.** Imagini SEM obținute după testarea rezistenței la tracțiune pentru probele originale netratate pentru ambele probe.

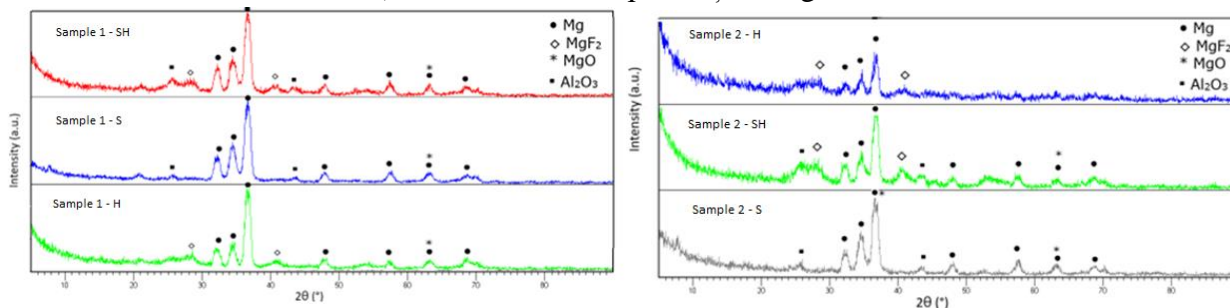
## Capitolul 5. Caracterizarea și testarea aliajelor biodegradabile Mg-Nd-Y-Zn-Zr după diferite tratamente de suprafață

Pentru realizarea celei de-a doua părți a programului experimental, suprafața aliajelor investigate a fost modificată prin metode fizico-chimice. Au rezultat trei noi tipuri de aliaje Mg-Nd-Y-Zn-Zr. Suprafața primului set de probe a fost modificată prin tratarea acestora cu acid fluorhidric (probe denumite Proba 1 – H și Proba 2 – H). În cazul celui de-al doilea set de probe, suprafața a fost modificată prin sablare cu aluminiu (probe denumite Proba 1 – S și Proba 2 – S). Suprafața celui de-al treilea set de probe a fost inițial modificată prin sablare și apoi tratată cu acid fluorhidric, suferind astfel 2 straturi de suprafață (probele denumite Proba 1 – SH și Proba 2 – SH). Pentru caracterizarea structurală, probele au fost analizate prin XRD. Au fost efectuate teste EDS pentru a obține compoziția elementară. Pentru a obține morfologia suprafețelor, imaginile au fost

obținute prin SEM. Ulterior s-a determinat gradul de umectare prin metoda unghiului de contact și s-au efectuat testele de rezistență la coroziune și s-au evaluat proprietățile mecanice prin încercarea de tracțiune.

### 5.1. Evaluarea structurală a straturilor de suprafață prin difracție de raze X (XRD)

Spectrele XRD obținute pe toate probele experimentale de aliaje de magneziu sunt prezentate în figurile 5.1. și 5.12. În comparație cu aliajele originale de magneziu Proba 1 și Proba 2, care au evidențiat prezența fazelor de magneziu și MgO, în aliajele tratate cu HF (Proba 1-H, Probă 1-SH, Proba 2-H, Proba 2-SH) se observă prezența  $MgF_2$  în stratul de conversie.



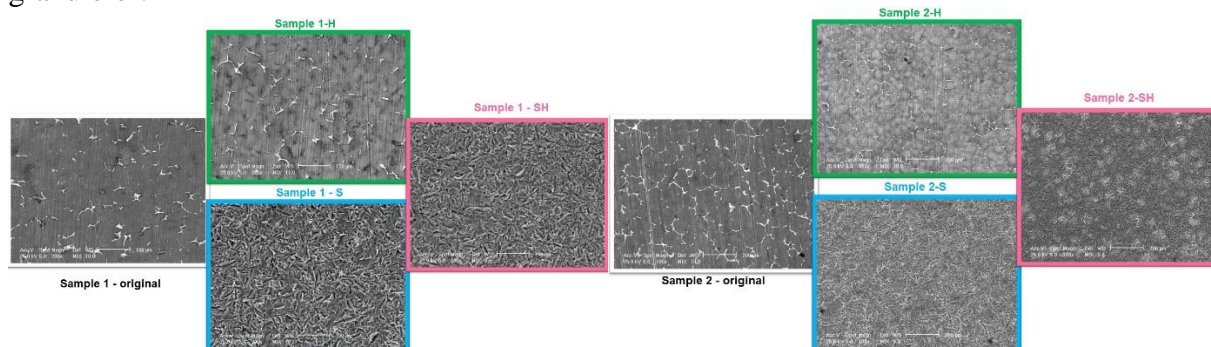
**Figura 54.** Modele de difracție XRD pe Proba 1 și 2 tratată

În modelele XRD pentru probele de suprafață tratată cu sablare, a fost detectată faza  $Al_2O_3$ , indicând particule reziduale după tratamentul de sablare. În toate modelele XRD pentru aliajele de magneziu tratate se observă faza Mg, fază din substrat care este prezentă datorită stratului subțire format la suprafață.

### 5.2. Evaluarea morfologică a straturilor de suprafață prin microscopie electronică cu scanare

Imaginile SEM obținute în urma analizei de suprafață a celor trei tipuri de probe tratate (cu HF, sablate și modificate inițial prin sablare și apoi tratate cu acid fluorhidric), sunt prezentate în figurile de mai jos.

O distribuție mai uniformă a fazei secundare la limita granulelor se observă în cazul aliajului Proba 2. Se observă că tratamentul ambelor probe experimentale de aliaj (Proba 1 și Proba 2) cu HF conduce la o suprafață similară mai netedă fără a modifica morfologia substratului. Stratul de  $MgF_2$  format la suprafață este foarte subțire, ceea ce permite o vizualizare clară a limitelor granulelor.



**Figurile 5.3 și 5.4** Exemplul 1 – Imagini SEM pentru suprafețele originale și amenințate

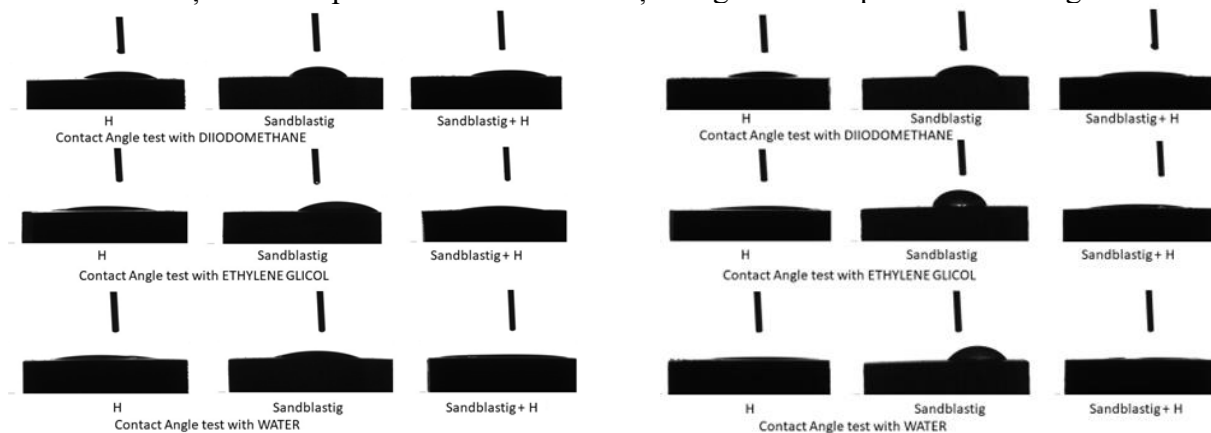
În cazul probelor sablate, imaginea SEM pentru cele două aliaje a studiat multe cavități adânci pe toată suprafața. Observăm că rugozitatea suprafeței probelor a crescut odată cu procesul de sablare.

Ca urmare, suprafața unde există contact cu mediul de coroziune crește, ceea ce generează o scădere a rezistenței la coroziune a probelor în comparație cu probele tratate cu acid fluorhidric.

### 5.3. Evaluarea umectabilității straturilor de suprafață prin unghi de contact.

Având în vedere că un unghi mic de contact, deci o suprafață hidrofilă, va îmbunătăți aderența celulară, în timp ce o suprafață hidrofobă poate afecta aderența celulară și denaturarea proteinelor, ducând la respingerea materialului implantabil, s-a testat și unghiul de contact pentru probele amenințate fizico-chimic.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 5.1 și imaginile corespunzătoare în Figurile 5.5 și 5.6



**Figurile 5.5 și 5.6.** Măsurătorile unghiurilor de contact pentru probele 1 și 2 tratate fizico-chimic, testate cu trei lichide (diiodometan, etilen glicol și apă)

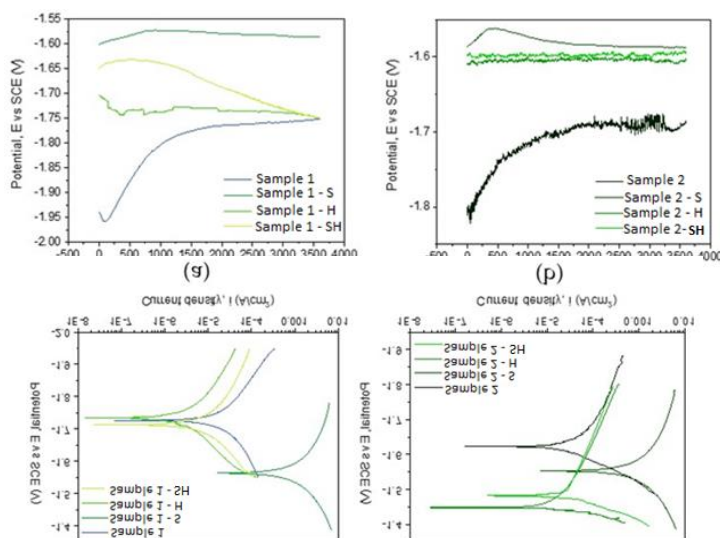
După cum se poate observa în figurile de mai sus, unghiul de contact scade în cazul tuturor probelor cu suprafață tratată cu HF, de la  $61^\circ$  la  $20^\circ$  pentru Proba 1 și de la  $55^\circ$  la  $16^\circ$  pentru Proba 2 [63]. Rezultatele obținute pentru probele sablate au arătat că hidrofobicitatea a crescut și își pierde caracterul hidrofil.

### 5.4. Rezistența la coroziune a probelor experimentale după diferite tratamente de suprafață

#### 5.4.1. Comportamentul la coroziune electrochimică

Unele studii demonstrează că în cazul testării coroziunii prin metode electrochimice sau testelor de imersie a unor aliaje de magneziu biodegradabile după tratarea cu fluorură, concentrația de HF este importantă, deoarece s-a obținut un strat de acoperire mai uniform, dens și mai gros la o concentrație mai mare de HF, drept urmare s-a utilizat o concentrație de 40% HF [36,37,40]. Testele electrochimice demonstrează că stratul de fluor determină o creștere a rezistenței la coroziune, dar sunt prezente mai multe puncte de coroziune.

În urma analizelor microstructurale și a testelor clasice de coroziune, s-a concluzionat că densitatea curentului de coroziune este redusă la  $0,6 \mu\text{A}/\text{cm}^2$  și rezistența la transferul de sarcină crește cu două ordine de mărime, pH-ul probei cu dublu acoperit scade și s-a observat o putere mare de aderență. Testele de imersie demonstrează că stratul compozit de sticlă CaP/MgF<sub>2</sub> oferă o protecție ridicată la coroziune pentru substratul de Mg și este foarte potrivit pentru utilizare pentru implanturi, deoarece este biodegradabil. Reza Bakhsheshi-Rad și colab. [57] a aplicat un tratament cu fluor în cazul unui aliaj binar Mg-Ca, dar pe un aliaj Mg-0,5Ca și concluzionează că Mg-0,5Ca tratat cu 40% HF prezintă o cinetică de degradare scăzută și o biocompatibilitate ridicată.



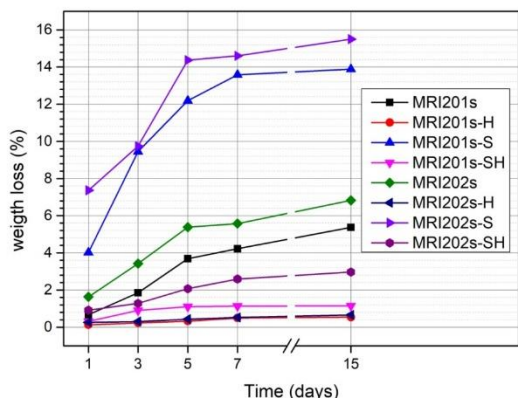
În Figurile 5.7, 5.8, 5.9 și 5.10 sunt prezentate curbele comparative de potențial în circuit deschis și graficele comparative Tafel ale aliajelor de magneziu în soluție de NaCl.

Conform rezultatelor obținute prezentate în Tabelul 10 se poate observa că, după sablare, aliajele au o rezistență scăzută la coroziune, iar tratamentul cu HF a îmbunătățit comportamentul electrochimic al probelor de aliaje de magneziu investigate, indiferent de tratamentul de suprafață.

Rezultatele electrochimice arată că, după tratarea chimică cu soluție HF a ambelor aliaje de magneziu investigate, acestea prezintă cea mai scăzută densitate de curent la coroziune, cea mai mare rezistență la polarizare și o rezistență la coroziune de aproape 10 ori mai mare pentru aliajul proba 1-H și de aproape patru ori mai mare pentru proba de aliaj 2-H comparativ cu aliajele de magneziu netratate. În raport cu aliajele netratate, pentru probele 1-S și 2-S, rezultatele electrochimice au relevat degradarea stratului de suprafață și o scădere a rezistenței la coroziune cauzată de sablare inițială a probelor. În plus, după testul de imersie, ratele de degradare pentru ambele probe sablate sunt semnificativ crescute, în principal datorită rugozității mari a suprafeței și cavităților adânci formate la suprafațe, care cresc activitatea substratului.

#### 4.2.5. Evaluarea comportamentului la coroziune prin teste de imersie

##### Determinarea pierderii în greutate



**Figura 5.11.** Pierderea în greutate a probei 1

și a probei 2 netratate și tratate după 1, 3, 5, 7 și 14 zile de imersie în soluție de NaCl

În cazul ambelor aliaje experimentale (Proba 1 și Proba 2), tratamentul cu HF induce o reducere a procesului de degradare chiar dacă probele au fost sablate anterior sau nu.

Pierderea în greutate a probei 1-H și a probei 2-H (tratată cu HF) și, respectiv, a probei 1-SH și a probei 2-SH (sablată și tratată cu HF) a fost mai mică decât

în cazul probelor netratate pentru întreaga etapă. Acest lucru se datorează stratului de MgF<sub>2</sub> format pe probe care acționează ca un inhibitor și le protejează de coroziune.

Rezultatele obținute pentru probele sablate indică o creștere semnificativă a pierderii în greutate față de probele originale. În general, rata de degradare a aliajelor a crescut cu o rugozitate mai mare a suprafeței [50-52]. Sablarea suprafeței aliajelor de magneziu induce o densitate mare de dislocare și formarea de cavități adânci, care cresc activitatea substratului [63].



Morfologiile de suprafață ale probelor experimentale după 1, 3, 5, 7 și 14 zile de imersie în soluție de clorură de sodiu sunt prezentate în Figura 33.

Tabelul 12 - Valorile măsurate ale pierderii în greutate

Proba 1 - Original	m <sub>0</sub> (g)	Ziua 1		Ziua 3		Ziua 5		Ziua 7		Ziua 14	
		M <sub>1</sub> (g)	pH	M <sub>3</sub> (g)	pH	M <sub>5</sub> (g)	pH	M <sub>7</sub> (g)	pH	M <sub>14</sub> (g)	pH
M <sub>III-1i</sub>	2.0433	2.0459	10.50								
M <sub>III-3i</sub>	2.1312			2.1362	10.15						
M <sub>III-5i</sub>	2.0462					2.0483	10.50				
M <sub>III-7i</sub>	2.0546							2.0580	10.56		
M <sub>III-14i</sub>	2.0113									2.0117	10.46

Table 13 - Weight loss measurements values

Proba 1 - Original	m <sub>0</sub> (g)	Ziua 1		Ziua 3		Ziua 5		Ziua 7		Ziua 14	
		M1 (g)	pH	M3 (g)	pH	M5 (g)	pH	M7 (g)	pH	M14 (g)	pH
M <sub>IV-1i</sub>	1.7834	1.7766	10.49								
M <sub>IV-3i</sub>	1.7238			1.7169	10.55						
M <sub>IV-5i</sub>	1.8544					1.7555	10.48				
M <sub>IV-7i</sub>	1.7197							1.7128	10.47		
M <sub>IV-14i</sub>	1.7440									1.7360	10.43

Analizând cele două aliaje inițiale de Mg, se poate observa că probele 2 sunt mai degradate. Acest lucru se datorează probabil cantității mai mari de Y din compoziția chimică a acestui aliaj, care conferă o omogenitate mai mare a granulelor din microstructură.

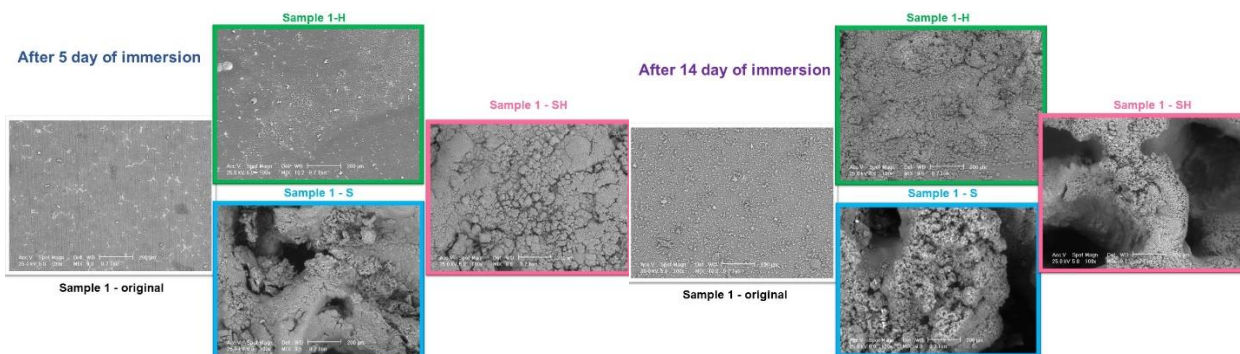
Diferența dintre comportamentul celor două aliaje se menține în cazul probelor tratate cu HF, dar se egalizează după aplicarea tratamentului de sablare sau după sablare și tratare cu HF.

În ceea ce privește tratamentele de modificare a suprafeței aplicate pe aliajele inițiale, este evident că tratamentul de sablare la suprafața duce la o degradare mai accentuată a probelor sablate, indiferent de compoziția aliajului. În același timp, suprafața are o topografie mai rugoasă și favorizează interacțiunea biomaterial-țesut. Acest efect pozitiv indus de sablare se menține și în cazul probelor experimentale care au fost tratate cu HF după sablare, dar ușor atenuate.

Investigațiile macroscopice ale suprafeței probelor experimentale după testul de imersie demonstrează că probele experimentale sablate și tratate ulterior cu HF au cele mai bune proprietăți de suprafață în ceea ce privește interacțiunea biomaterial-țesut.

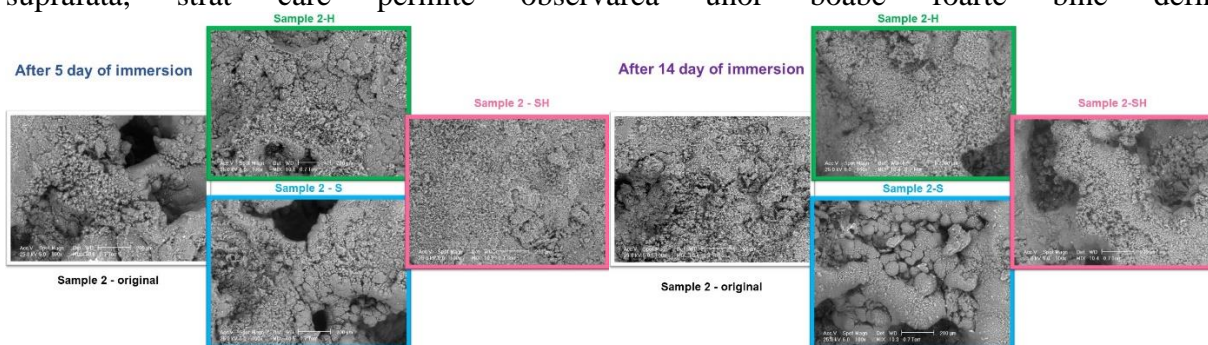
### SEM-EDS după testul de imersie

Imaginile SEM obținute în urma testului de imersie a tuturor probelor (originale, amenințate cu HF, sablate și modificate inițial prin sablare și apoi tratate cu acid fluorhidric), sunt prezentate în figurile de mai jos.



**Figura 5.18 si 5.19** Aspectul imaginilor SEM a probelor experimentale 1 după 5 zile de imersie în soluție de clorură de sodiu și după 14 zile (dreapta)

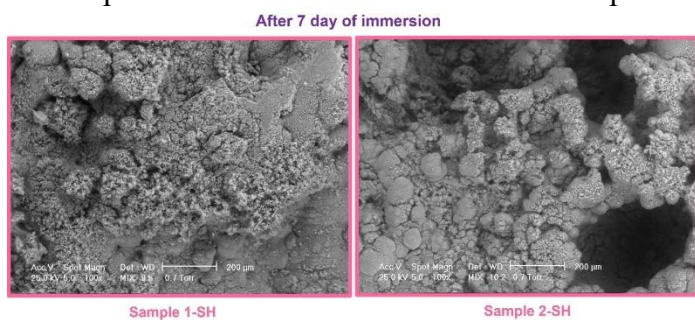
Este de observat că tratamentul tuturor probelor cu acid fluorhidric conduce la o suprafață similară mai netedă, fără a modifica morfologia substratului. Se observa un strat foarte subtire de MgF<sub>2</sub> la suprafata, strat care permite observarea unor boabe foarte bine definite.



**Figura 5.19 si 5.20** Aspectul imaginilor SEM a probelor experimentale 2 după 5 zile de imersie în soluție de clorură de sodiu

În cazul tuturor probelor sablate, ambele aliaje prezintă o mulțime de cavități adânci pe toată suprafața. Evident, rugozitatea suprafeței probelor a crescut odată cu procesul de sablare. Pentru probele sablate (S– evidențiate cu albastru), suprafața de contact cu soluția SBF crește, generând implicit o scădere a rezistenței lor la coroziune față de probele tratate cu acid fluorhidric (evidențiate cu verde).

Suprafața relativ netedă a probelor tratate cu acid fluorhidric sugerează că stratul de conversie chimică al fluorurii de magneziu este mai dens decât cel al probelor netratate și sablate, ceea ce explică rezistența la coroziune mai bună. După 5 zile de scufundare în NaCl, pe suprafața probelor tratate cu HF nu se observă prezența fisurilor de coroziune, în timp ce în cazul probelor sablate apar fisuri relativ mici ceea ce indică un proces de coroziune mai intens.



**Figura 5.22** Aspectul imaginilor SEM a probelor 1 și 2 tratate cu HF după 7 zile de imersie în soluție de clorură de sodiu.

Suprafețele probei sablate devin neuniforme cu produse de coroziune grosieră în cluster. Formarea fisurilor de coroziune se observă și în cazul probelor sablate cu tratate cu HF la 5 și 7 zile de imersie în NaCl.

## Capitolul 6. Concluzii, contribuții personale și direcții viitoare

### 6.1. Concluzii

Lucrarea cu titlul „Acoperiri de conversie fluorură pe aliaje biodegradabile Mg-Nd-Y-Zn-Zr” începe cu analiza stadiului actual al cercetării științifice privind obținerea de noi aliaje de magneziu biodegradabile cu suprafețe modificate corespunzător pentru a satisface cerințele funcționale ale biodegradării. Într-un mediu biologic impus de utilizarea lor în execuția de implanturi ortopedice temporare.

Cercetările teoretice și experimentale au fost canalizate astfel încât să genereze contribuții majore precum:

1. Contribuții privind oportunitatea abordării temei în conținutul cercetării întreprinse la nivel mondial și național privind aliajele de magneziu biodegradabile cu suprafețe modificate utilizate pentru execuția de implanturi ortopedice temporare.

2. Contribuții privind stabilirea programului experimental și a protocoalelor de cercetare în conformitate cu standardele în vigoare și cu solicitările Uniunii Europene.

3. Contribuții privind trecerea de la teorie la realizarea și modificarea caracteristicilor aliajelor de magneziu biodegradabile.

4. Contribuții privind noile aliaje de magneziu cu suprafețe modificate.

5. Partea de sinteză teoretică cuprinde câteva contribuții originale ale autorului tezei de doctorat constând în integrarea problemei studiate în cadrul mai larg al cunoștințelor din domeniul ingineriei medicale.

Rezultatele au demonstrat că probele originale - netratate au fost influențate semnificativ de SBF, în timp ce probele tratate cu acid fluorhidric au arătat o rezistență mai bună la coroziune. Straturile de conversie cu fluor pe aliaje biodegradabile Mg-Nd-Y-Zn-Zr prin imersare în acid fluorhidric produc o suprafață mai uniformă, netedă, fără modificări importante în morfologia substratului, ceea ce generează o mai bună protecție a substratului.

De asemenea, am investigat efectul tratamentului de sablare a ambelor aliaje de tip Mg-Nd-Y-Zn-Zr folosind particule de alumina, asupra comportamentului de degradare în soluția SBF.

În literatura de specialitate se precizează că o suprafață mai hidrofilă, cu un unghi de contact mai mic, prezintă o aderență mai bună, o umectabilitate crescută și o energie liberă mai mare a suprafeței solide [63]. Având în vedere faptul că aliajele investigate în această teză de doctorat se adresează domeniului ortopedic, în special pentru biomaterialele utilizate în osteosinteză, ele trebuie să prezinte astfel de caracteristici tocmai pentru a îmbunătăți aderența celulară. Dimpotrivă, o suprafață hidrofobă nu stimulează aderența celulară și duce la denaturarea proteinelor, generând posibile eșecuri ale operațiilor prin respingerea materialului de către organism [63]. Rezultatele obținute arată că atât probele a căror suprafață a fost tratată cu acid fluorhidric (proba H) cât și probele care au fost mai întâi sablate și ulterior tratate cu acid fluorhidric (probele SH) au prezentat un unghi de contact scăzut și un caracter mai hidrofil, în timp ce probele care au fost sablate doar cu aluminiu (Probele S) și-au pierdut hidrofilitatea, crescându-și hidrofobicitatea [63].

Caracteristicile straturilor generate pe suprafața aliajelor biodegradabile Mg-Nd-Y-Zn-Zr influențează semnificativ comportamentul lor la coroziune.

În concluzie:

- tratarea aliajului biodegradabil Mg-Nd-Y-Zn-Zr cu acid fluorhidric influențează pozitiv procesul de coroziune, oferind o bună protecție împotriva mediului în care au fost scufundate

- sablare cu aluminiu a unui aliaj biodegradabil de tip Mg-Nd-Y-Zn-Zr influențează negativ procesul de coroziune

- toate probele investigate au avut o scădere în greutate mai accelerată în primele 5 zile, după care a scăzut în intensitate. Ceea ce înseamnă că după aceste prime zile, pe suprafața biomaterialelor se formează un strat stabil de Mg(OH)<sub>2</sub>.

- Tratamentul HF este o modalitate benefică de a îmbunătăți proprietățile funcționale care urmează să fie utilizate ca biomateriale pentru fabricarea implanturilor de osteosinteză [63]

- pentru a obține o mai bună interacțiune între aliajele de magneziu și țesutul înconjurător, considerăm că sablare cu aluminiu urmată de tratarea cu acid fluorhidric a aliajelor biodegradabile de tip Mg-Nd-Y-Zn-Zr permite obținerea unor proprietăți de suprafață optime [63].

În urma testelor de coroziune electrochimică, s-a constatat că probele acoperite cu soluție de acid fluorhidric - pentru ambele aliaje de tip Mg-Nd-Y-Zn-Zr - au prezentat cea mai mică densitate de curent la coroziune, concomitent cu rezistența la polarizare mai mare. De asemenea, aliajele 1-H au generat o rezistență la coroziune de 9 ori mai mare, în timp ce cele 2-H au generat și o rezistență la coroziune de 4 ori mai mare comparativ cu aliajele originale de magneziu.

Pentru probele de aliaj de tip Mg-Nd-Y-Zn-Zr sablate, testele electrochimice au evidențiat degradarea stratului superficial și implicit scăderea rezistenței la coroziune datorită acestui tip de acoperire. Totodată, testele de imersie au arătat creșteri semnificative ale ratelor de degradare, în general datorită rugozității suprafeței și cavităților formate pe suprafața probelor sablate, care generează o creștere a activității substratului.

Umectarea suprafeței are un rol semnificativ în biocompatibilitatea biomaterialelor. Aceasta este cuantificată prin determinarea valorilor unghiului de contact. Conform literaturii de specialitate, pe suprafețele aspre - cum ar fi probele sablate - picătura de lichid nu va adera la suprafață.

De asemenea, se știe că o suprafață mai hidrofilă, cu un unghi de contact mai mic, reflectă o bună aderență, o bună umectabilitate și o energie liberă mai mare a suprafeței solide. Astfel, dacă vorbim despre osteointegrare, un unghi de contact mic, deci o suprafață hidrofilă, va îmbunătăți aderența celulară în timp ce o suprafață hidrofobă poate afecta aderența celulară și denaturarea proteinelor, ducând la respingerea materialului implantabil. Chengyu Xu și colab. [58] au arătat că suprafața induce diferite tipuri de răspunsuri celulare. Fibroblastele preferă suprafețele mai netede, celulele epiteliale atașate numai la cele mai netede suprafețe, în timp ce celulele osteoblastice preferă suprafețele mai aspre.

Conform literaturii de specialitate [54, 55], rezistența la coroziune a unui material există atunci când sunt îndeplinite toate următoarele:

- un potențial de coroziune mai electropozitiv ( $E_{corr}$ ),
- o densitate scăzută a curentului de coroziune ( $i_{corr}$ ) și
- o rezistență de polarizare mai mare ( $R_p$ ).

După testele de coroziune, ambele probe tratate cu acid fluorhidric au înregistrat cea mai mică  $i_{corr}$  (Proba 1-H unde  $i_{corr} = 4,203 \mu A/cm^2$  și Proba 2-H unde  $i_{corr} = 14,87 \mu A/cm^2$ ), dar unde valoarea  $R_p$  este mai mare (Proba 1-H unde  $R_p = 8,997 k\Omega \times cm^2$  și Proba 2-H unde  $R_p = 0,727 k\Omega \times cm^2$ ).

Rezultatele testelor de coroziune conduc la concluzia că:

- Sablarea ambelor probe din aliajele studiate de tip Mg-Nd-Y-Zn-Zr a dus la scăderea rezistenței la coroziune;
- Acoperirea probelor cu acid fluorhidric din ambele aliaje investigate de tip Mg-Nd-Y-Zn-Zr a generat cea mai mică densitate de curent de coroziune.
- Acoperirea probelor cu acid fluorhidric din ambele aliaje investigate de tip Mg-Nd-Y-Zn-Zr a generat cea mai mare rezistență la polarizare.
- La acoperirea probelor cu acid fluorhidric după sablare anterioară, rezistența la coroziune este mult îmbunătățită pentru ambele aliaje de tip Mg-Nd-Y-Zn-Zr.

Formarea stratului subțire de  $MgF_2$  pe suprafețele aliajelor de tip Mg-Nd-Y-Zn-Zr care au fost scufundate doar în acid fluorhidric, dar și pe suprafața aliajelor de tip Mg-Nd-Y-Zn-Zr care au fost inițial scufundate în acid fluorhidric și ulterior sablate au dus la o scădere a vitezei de coroziune,

cele mai bune valori fiind obținute pentru Proba 1-H unde  $CR = 0,094$  mm/a și Proba 1-SH,  $CR = 0,342$  mm/an.

Atât stabilitatea filmului subțire de  $MgF_2$ , cât și porozitatea, compoziția chimică și uniformitatea generează o influență importantă asupra comportamentului la coroziune a tuturor probelor investigate.

Astfel, pentru ambele probe de aliaje  $Mg-Nd-Y-Zn-Zr$ , acoperirea cu acid fluorhidric a îmbunătățit rezistența la coroziune, reducând procesul de coroziune, în timp ce sablare nu a generat acest obiectiv.

De asemenea, se observă că compoziția chimică a aliajelor de tip  $Mg-Nd-Y-Zn-Zr$  investigate nu influențează semnificativ procesul de degradare. Astfel, toate probele - indiferent de acoperirile suferite - au avut o evoluție similară.

Pierderea în greutate a tuturor probelor este mai accelerată în primele cinci zile, după care intensitatea procesului este mult redusă, ceea ce înseamnă că la suprafață se formează stratul stabil și protector de  $Mg(OH)_2$ .

De asemenea, investigațiile SEM au relevat faptul că, după 14 zile de imersie în soluția de  $NaCl$ , ambele probe tratate cu acid fluorhidric au evidențiat formarea unui strat de produse de coroziune aglomerate (clusters), dar și a unui strat dens de produse de conversie  $MgCl_2$ , în timp ce probele care au fost doar sablate, dar și cele care au fost anterior sablate și tratate ulterior cu acid fluorhidric au prezentat fisuri de coroziune.

În concluzie, studiul nostru dezvăluie că - tratamentul cu acid fluorhidric este o modalitate utilă de îmbunătățire a proprietăților funcționale pentru a fi utilizate ca biomateriale pentru aliajele de magneziu de tip  $Mg-Nd-Y-Zn-Zr$  pentru a fi utilizate ca biomateriale pentru fabricarea implanturilor ortopedice .

## 6.2. Contribuții personale

Contribuțiile originale și cele mai semnificative rezultate sunt:

1. O sinteză complexă a documentației științifice a condus la numeroase rezultate și interpretări noi cu privire la oportunitatea abordării temei în conținutul cercetărilor întreprinse la nivel mondial și național privind aliajele de magneziu biodegradabile cu suprafețe modificate utilizate pentru execuția implanturilor ortopedice temporare.

2. Sinteza din literatura de specialitate coroborată cu rezultatele experimentale obținute în urma protocolului de lucru a permis formularea unor concluzii originale privind noțiunile de acoperiri, biocompatibilitate și biofuncționalitate.

3. Au fost obținute noi probe experimentale din două aliaje de magneziu de bază, după cum urmează:

- Proba 1 – originala netratată
- Proba 2 – originala netratată
- Proba 1 - tratată cu fluorhidric
- Proba 2 - tratată cu fluorhidric
- Proba 1 - sablată
- Proba 2 - sablată
- Proba 1 – tratament de suprafață combinat - (întai sablate și ulterior tratate cu HF)
- Proba 1 – tratament de suprafață combinat - (întai sablate și ulterior tratate cu HF)

4. Pentru caracterizarea structurală, probele au fost analizate prin Microscopie Optică și XRD.

5. Au fost efectuate teste EDS pentru a obține compoziția elementară.

6. Pentru a obține morfologia suprafețelor s-au obținut imagini SEM.

7. Gradul de umectare a fost stabilit prin metoda unghiului de contact.

8. Au fost efectuate testele de rezistență la coroziune.
9. A fost realizat un studiu al degradării probelor în mediu fiziologic simulat.
10. Proprietățile mecanice au fost evaluate prin încercarea de tracțiune.

Se menționează că partea experimentală s-a desfășurat în principal în cadrul Facultății de Știința și Ingineria Materialelor, Catedra de Știința Materialelor și Metalurgie Fizică, dar determinări experimentale s-au efectuat și în alte laboratoare din cadrul Universității Politehnice din București.

Fără a pretinde că a acoperit toate studiile existente în literatura de specialitate actuală în domeniul aliajelor de magneziu biodegradabile cu aplicabilitate medicală, lucrarea aduce o contribuție teoretică și practică modestă, deschizând totodată noi perspective pentru cercetările viitoare în acest domeniu și nu numai.

### 6.3. Direcții viitoare de cercetare

Cercetările viitoare se vor concentra pe determinarea biocompatibilității atât in vitro pe linii celulare, cât și in vivo pe un model animal și prin studierea produselor chimice eliberate din coroziunea materialelor de tip Mg-Nd-Y-Zn-Zr pentru a stabili efectele acestora asupra corpului uman.

### 6.4. Diseminarea rezultatelor obtinute

#### Articole:

**1. Articol prim autor** - *Fluoride Treatment and In Vitro Corrosion Behavior of Mg-Nd-Y-Zn-Zr Alloys Type / revista MATERIALS (Q1)* - <https://www.webofscience.com/wos/woscc/full-record/WOS:000757583600001>, **Quan, PH**; Antoniac, I; Miculescu, F; Antoniac, A; Manescu, V; Robu, A; Bitu, AI; Miculescu, M; Saceleanu, A; Bodog, AD; Saceleanu, V, *15*, 2, 266, **DOI10.3390/ma15020566**

**2. Articol prim autor** - *Potential of Biodegradable Magnesium Alloys for Medical Applications / revista Key Engineering Materials (BDI), DOI: 10.4028/p-r405h8* <https://www.scientific.net/KEM.931.55>, **Quan, PH**, Paltanea V.M., Paltanea G., Antoniac I., Nemoianu I.V.,

**3. Review** - *Magnesium-Based Alloys Used in Orthopedic Surgery / revista MATERIALS (Q1)*, -

**[https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35161092/#:~:text=Magnesium%20\(Mg\)%2Dbased%20alloys,nondegradable%20metals%20implants%20in%20orthopedics](https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/35161092/#:~:text=Magnesium%20(Mg)%2Dbased%20alloys,nondegradable%20metals%20implants%20in%20orthopedics)** Antoniac, I; Miculescu, M; Manescu, V; Stere, A; Quan, PH; Paltanea, G; **Robu, A**; Earar, K. Magnesium-Based Alloys Used in Orthopedic Surgery, *Materials*, **2022**, *15*, 1148, **<https://doi.org/10.3390/ma15031148>**

**4. Articol** - *The effects of Machine parameters to surface roughness when cutting WEDM alloy steel by Taguchi method and ANOVA*, **Pham Hong Quan**, pp 35 – 39, Vol. 29.2015, Journal of science & Technology, Vietnam

5. **Articol** - *Evaluating the effects of technological parameters of cutting process WEDM on surface roughness using Taguchi's method and ANOVA*, **Pham Hong Quan**, pp 87- 92, Vol. 10.2015, Vietnam mechanical engineering Journal, Vietnam.
6. **Articol** - *Design of experiments using Taguchi's method for research the effects of cutting regime on surface roughness molds of die sinking EDM process*, **Pham Hong Quan**, pp 8 – 14, Vol. 8 December 2015, Journal of science and Technology, Vietnam.

**Participari la conferinte:**

1. *Evaluation of release Biodegradability and Corrosion for Biodegradable Magnesium alloys containing Silver*, Iulian Antoniac 1, **Pham Hong Quan 1\***, Izabela Ciuntuc 1, Claudia Milea 1, Vicentiu Saceleanu 2, in 7th International Conference on Materials Science and Technologies, November 15th-18th 2018, Bucharest Romania
2. *Evaluation of release Biodegradability and Corrosion for some Biodegradable Magnesium alloys with Antibacterial Properties after Hydroxyapatite Coatings*, Iulian Antoniac 1, **Pham Hong Quan 1\***, Izabela Ciuntuc 1, Claudia Milea 1, Simona Cavalu 2, Vicentiu Saceleanu 3, in 8th International Conference Biomaterials, Tissue Engineering & Medivices, September 27th-29th 2018, Cluj-Napoca Romania
3. *Characterization and biodegradation evaluation of the hydroxyapatite coatings deposited by magnetron sputtering on biodegradable magnesium alloys type Mg-Zn-Zr-Ag*, C. Milea 1, I. Antoniac 1, A. Antinoac 1, E. Ploeanu 1, **P.h Quan 1**, C. Cotrut 1, E. Vasile 1, A. Vladescu 2, V. Saceleanu 3, in 11th International Conference on Materials Science and engineering, Marth 13th-16th 2019, Brasov Romania
4. *Performing and Characterization of Biodergadable Magnesium Alloys Type Mg-Zn-Zr-Ag Coated with Hydroxiapatite*, Elena Grosu 1, Claudia Milea 1, Aurora Antioniac 1, **Pham Hong Quan 1**, Alina Vladescu 2, Eugeniu Vasile 1, iunian Antoniac1, in Internatinal Conference on Innovative Research, May 16th-17th 2019, Iasi Romania

## Lista de figuri

- Figure 1.1.** Bone structure [1]  
**Figure 1.2** Types of fractures of bones [3]  
**Figure 1.3** Microscopic aspects highlighting the osseointegration of a metallic implant: macroscopic image (a) and microscopic image (b) [5]  
**Figure. 1.4.** Examples of different metallic trauma implants  
**Figure 1.5.** Trauma implants made by stainless steel [11]  
**Figure 1.6.** Application of bioresorbable materials  
**Figure 1.7** Total magnesium consumption in 2021 in the world [17].  
**Figure 1.8.** The main six Mg-based binary alloys for orthopedical applications [4]  
**Figure 1.9.** Methods used for the evaluation of the biodegradable Mg alloys for temporary orthopedic implants.  
**Figure 1.10.** Mg-Zn binary phase diagram [138].  
**Figure 1.11.** Biodegradation mechanism of metals [65]  
**Figure 1.12.** The corrosion mechanisms in Mg-based alloys in SBF solution [68].  
**Figure 1.13** Schematic representation of corrosion types  
**Figure 1.14.** Magnesium pH-potential equilibrium according to Pourbaix (adapted from [76]):  
**Figure 1.15.** Degradation behavior of Mg-based temporary implants in bone fracture healing process, in ideal conditions (adapted after [50]).  
**Figure 1.16.** Correlation between degradation and the mechanical integrity in the healing period of time [80,90,91]  
**Figure 1.17.** Small and large animal models and associated tested geometries.  
**Figure 1.18.** Absorption phenomenon and excretion equilibrium of Mg in the human body system [4].  
**Figure 1.19.** Coatings scheme for biodegradable magnesium alloys [174].  
**Figure 1.20.** Coatings effects on a magnesium alloy  
**Figure 1.21.** Mg alloys with phosphate-based conversion coatings.  
**Figure 3.1.** Ingots of (a) Proba 1 and (b) Proba 2 magnesium alloys  
**Figure 3.2.** Proba 1 and (b) Proba 2 magnesium alloys and the cutting machine (Bernardo MBS 2800G)  
**Figure 3.3.** Experimental Probas after cutting  
**Figure 3.4.** Experimental Probas after grinding and polishing– Proba 1 type  
**Figure 3.5.** Experimental Probas after grinding and polishing– Proba 2 type  
**Figure 3.6.** Experimental probes for mechanical testing – Proba 1 type  
**Figure 3.7.** Experimental probes for mechanical testing – Proba 2 type  
**Figure 3.8.** – Probas after the sandblasting process - Proba 1  
**Figure 3.9.** – Probas after the sandblasting process – Proba 2  
**Figure 3.10** – The Probas after the HF treatment – Proba 1  
**Figure 3.11** – The Probas after the HF treatment – Proba 2  
**Figure 3.12** – The Probas after the Sandblasting + HF treatment – Proba 1  
**Figure 3.13** – The Probas after the Sandblasting + HF treatment – Proba 2  
**Figure 3.14.** Optical microscope structure  
**Figure 3.15.** Schematic Representation on the Working Principles of X-ray Diffraction  
**Figure 3.16.** Schematic diagram of EDS system  
**Figure 3.17.** Two basic stereo microscope principles: a) the telescope or CMO principle b) the Greenough principle  
**Figure 3.18.** – The Probas after Immersion test  
**Figure 4.1.** Area of interest in the Mg-Zn binary diagram [222]



**Figure 4.2.** Detail regarding the eutectic transformation from the Mg-Zn binary diagram [222].

**Figure 4.3.** The optical micrographs corresponding to the type of alloy Mg-Nd-Y-Zn-Zr alloys corresponding to the chemical composition of Proba 1

**Figure 4.4.** The optical micrographs corresponding to the type of alloy Mg-Nd-Y-Zn-Zr alloys corresponding to the chemical composition of Proba 2

**Figure 4.5.** XRD diffraction patterns on untreated and treated Proba 1 alloys

**Figure 4.6.** XRD diffraction patterns on untreated Proba 2 alloys

**Figure 4.7.** SEM-EDX images obtained after the surface analysis of the untreated Proba 1 alloy, highlighting the compounds at the grain boundary (red) and the surface composition (blue).

**Figure 4.8.** SEM-EDX images obtained after the surface analysis of the untreated Proba 2 alloy, highlighting the compounds at the grain boundary (yellow) and the surface composition (green).

**Figure 4.9.** The contact angles measurements for each type of Proba 1 Proba with three liquids (diiodomethane, ethylene glycol and water)

**Figure 4.10.** The contact angles measurements for each type of Proba 2 Proba with three liquids (diiodomethane, ethylene glycol and water)

**Figure 4.11** The open circuit potential curves of magnesium alloys: Proba 1

**Figure 4.12** The open circuit potential curves of Proba 2 of alloys investigated

**Figure 4.13** The Tafel plots of Proba 1 of the alloys investigated

**Figure 4.14** The Tafel plots of Proba 3 of the alloys investigated

**Figure 4.15.** Weight loss of untreated and treated Proba 1 and Proba 2 Probas after 1, 3, 5, 7 and 14 days of immersion in NaCl solution

**Figure 4.16.** Macroscopic aspect of the untreated alloys investigated of the Probas 1 after 1, 3, 5, 7 and 14 days of immersion in sodium chloride solution

**Figure 4.17.** Macroscopic aspect of the untreated alloys investigated of the Probas 2 after 1, 3, 5, 7 and 14 days of immersion in sodium chloride solution

**Figure 4.18.** Surface morphologies of the original experimental Proba Proba 1 after 5 days of immersion in sodium chloride solution – with the highlighting of the spherical corrosion products

**Figure 4.19.** Surface morphologies of the original experimental Proba Proba 1 after 14 days of immersion in sodium chloride solution – with the highlighting of the clusters

**Figure 4.20** Surface morphologies of the original experimental Proba Proba 2 after 7 days of immersion in sodium chloride solution – with the highlighting of the corrosion products

**Figure 4.21.** Schematic of tensile test showing elongation of tensile specimen at different strains.

**Figure 4.22** Photos of Proba 1 after the tensile test

**Figure 4.23.** Photos of Proba 2 after tensile test

**Figure 4.24** The tensile stress-stress diagrams highlighting the mechanical properties of the alloys investigated.

**Figure 4.25** The tensile stress-stress diagrams highlighting the mechanical properties of the alloys investigated.

**Figure 4.26.** SEM images obtained after tensile strength testing for original untreated for bought Probas.

**Figure 5.1.** X-ray Diffraction (XRD) diffraction patterns on treated Proba 1 alloys

**Figure 5.2.** X-ray Diffraction (XRD) diffraction patterns on treated Proba 2 alloys

**Figure 5.3.** Proba 1 – SEM images for the original and threated surfaces

**Figure 5.4.** Proba 2 – SEM images for the original and threated surfaces

**Figure 5.5.** The contact angles measurements for Probas 1 threated physic-chemical with three liquids (diiodomethane, ethylene glycol and water)

**Figure 5.6.** The contact angles measurements for Probas 2 threated physic-chemical with three liquids (diiodomethane, ethylene glycol and water)

**Figure 5.7.** The open circuit potential curves of the Proba 1 investigate alloy  
**Figure 5.8.** The open circuit potential curves of the Proba 2 investigate alloy  
**Figure 5.9.** The Tafel plots of the Proba 1 investigate alloy  
**Figure 5.10.** The Tafel plots of the Proba 2 investigate alloy  
**Figure 5.11.** Weight loss of untreated and treated Proba 1 and Proba 2 after 1, 3, 5, 7 and 14 days of immersion in NaCl solution  
**Figure 5.12.** Macroscopic aspect of the experimental Probas treated with hydrofluoric acid after 1, 3, 5, 7, and 14 days of immersion in sodium chloride solution  
**Figure 5.13.** Macroscopic aspect of the experimental Probas treated with hydrofluoric acid after 1, 3, 5, 7, and 14 days of immersion in sodium chloride solution  
**Figure 5.14.** Macroscopic aspect of the sandblasted experimental Probas after 1, 3, 5, 7, and 14 days days of immersion in sodium chloride solution – for Proba 1  
**Figure 5.15.** Macroscopic aspect of the sandblasted experimental Probas after 1, 3, 5, 7, and 14 days days of immersion in sodium chloride solution – for Proba 2  
**Figure 5.16.** Macroscopic aspect of the sandblasted and treated with HF experimental Probas 1 after 1, 3, 5, 7, and 14 days of immersion in sodium chloride solution  
**Figure 5.17.** Macroscopic aspect of the sandblasted and treated with HF experimental Probas 2 after 1, 3, 5, 7, and 14 days of immersion in sodium chloride solution  
**Figure 5.18.** SEM images aspect of the experimental Probas 1 after 5 days of immersion in sodium chloride solution  
**Figure 5.19.** SEM images aspect of the experimental Probas 1 after 14 days of immersion in sodium chloride solution  
**Figure 5.20.** SEM images aspect of the experimental Probas 2 after 5 days of immersion in sodium chloride solution  
**Figure 5.21.** SEM images aspect of the experimental Probas 2 after 14 days of immersion in sodium chloride solution  
**Figure 5.22.** SEM images aspect of the sandblasted with HF-treated Probas 1 and 2 after 7 days of immersion in sodium chloride solution

### **Lista de tabelle**

**Table 1.1.** Temporary fixation devices for different fracture types in human and animal models [4].  
**Table 1.2** Classification of biomaterials [1]  
**Table 1.3** Compositions of various grades of stainless steels acceptable as metallic grade surgical steel [12]  
**Table 1.4.** Mechanical properties of biomedical titanium alloys  
**Table 1.5.** Physiological and toxicological characteristics of the impurities in Mg-based alloys [59].  
**Table 1.6.** Physiological and toxicological characteristics of the alloying elements in Mg-based alloys [59].  
**Table 1.7.** Chemical composition of some biodegradable magnesium alloys for medical applications.  
**Table 1.8.** Examples with different animal models and Mg-based implants used in the studies.  
**Table 2.1.** Research methodology. Stages of the experimental program.  
**Table 2.2.** Methods of characterization of the obtained Probas  
**Table 3.1.** The chemical compositions of the experimental Probas  
**Table 3.2.** Coding of experimental Probas  
**Table 3.3.** Methods of characterization of the obtained Probas

**Table 4.1.** Contact angle measurements values for Proba 1

**Table 4.2.** Contact angle measurements values for Proba 2

**Table 4.3.** Main obtained electrochemical parameters

**Table 4.4.** Weight loss measurements values

**Table 5.1.** Contact angle measurements values for Probas 1

**Table 5.2.** Contact angle measurements values for Probas 2

**Table 5.3.** Main obtained electrochemical parameters

### **Lista de abrevieri**

SBF solution – simulated bodily fluid solution

Mg-RE alloys – Magnesium Rare earths alloys

RE - Rare earths

Ca-P - calcium phosphate

HA – hydroxyapatite

HF - hydrofluoric acid

MgF<sub>2</sub> - Magnesium fluoride

DCP – di-calcium phosphate

EDTA - Ethylenediaminetetraacetic acid

PEO = MAO - Plasma electrolytic oxidation

PVD - Physical Vapor Deposition

CPT - Co-precipitation - refers to the simultaneous precipitation of multiple substances that are typically dissolved in solution

LDH coatings - Layered Double Hydroxide coatings

ED - Electrolytic deposition

PLA - Polylactic acid

XRD – X-ray diffraction analysis

EDS – Energy Dispersive Spectroscopy

SEM – Scanning Electron Microscopes

MRI 201S – Proba 1

MRI 202S – Proba 2

SiC - silicon carbide abrasive papers

E<sub>OC</sub> - open circuit potential

E<sub>corr</sub> - corrosion potential

i<sub>corr</sub> - corrosion current density

β<sub>c</sub> - cathodic Tafel slope

β<sub>a</sub> - anodic Tafel slope

SH – sandblasted and treated with HF Proba

H – treated with HF Proba

S - sandblasted Proba

### **Bibliografie**

1. Omema, U.; Khalid, H.; Chaudhry, A.A. Magnesium-Substituted Hydroxyapatite. In *Handbook of Ionic Substituted Hydroxyapatites*; Elsevier, 2020; pp. 197–216.
2. Antoniac, I.; Miculescu, M.; Mănescu, V.; Stere, A.; Quan, P.H.; Păltânea, G.; Robu, A.; Earar, K. Magnesium-Based Alloys Used in Orthopedic Surgery. *Materials* **2022**, *15*, doi:10.3390/ma15031148.

3. Xu, L.; Liu, X.; Sun, K.; Fu, R.; Wang, G. Corrosion Behavior in Magnesium-Based Alloys for Biomedical Applications. *Materials* **2022**, *15*, 2613, doi:10.3390/ma15072613.
4. Chakraborty Banerjee, P.; Al-Saadi, S.; Choudhary, L.; Harandi, S.E.; Singh, R. Magnesium Implants: Prospects and Challenges. *Materials* **2019**, *12*, 136, doi:10.3390/ma12010136.
5. Gu, X.-N.; Li, S.-S.; Li, X.-M.; Fan, Y.-B. Magnesium Based Degradable Biomaterials: A Review. *Front Mater Sci* **2014**, *8*, 200–218, doi:10.1007/s11706-014-0253-9.
6. Esmaily, M.; Svensson, J.E.; Fajardo, S.; Birbilis, N.; Frankel, G.S.; Virtanen, S.; Arrabal, R.; Thomas, S.; Johansson, L.G. Fundamentals and Advances in Magnesium Alloy Corrosion. *Prog Mater Sci* **2017**, *89*, 92–193, doi:10.1016/j.pmatsci.2017.04.011.
7. Hornberger, H.; Virtanen, S.; Boccaccini, A.R. Biomedical Coatings on Magnesium Alloys – A Review. *Acta Biomater* **2012**, *8*, 2442–2455, doi:10.1016/j.actbio.2012.04.012.
8. Antoniac, I.; Miculescu, M.; Mănescu, V.; Stere, A.; Quan, P.H.; Păltânea, G.; Robu, A.; Earar, K. Magnesium-Based Alloys Used in Orthopedic Surgery. *Materials* **2022**, *15*.
9. Quan, P.H.; Antoniac, I.; Miculescu, F.; Antoniac, A.; Manescu, V.; Robu, A.; Bița, A.-I.; Miculescu, M.; Saceleanu, A.; Bodog, A.D.; et al. Fluoride Treatment and In Vitro Corrosion Behavior of Mg-Nd-Y-Zn-Zr Alloys Type. *Materials* **2022**, *15*, doi:10.3390/ma15020566.
10. ASTM G5-14.
11. Shao, G.; Varsani, V.; Fan, Z. Thermodynamic Modelling of the Y–Zn and Mg–Zn–Y Systems. *Calphad* **2006**, *30*, 286–295, doi:10.1016/j.calphad.2006.03.005.
12. <https://www.teachpe.com/anatomy-physiology/structure-of-bones>.
13. <https://www.britannica.com/facts/fracture-of-bone>.
14. <http://michaldrozdowski.pl/biocompatibility-and-osteointegration-of-dental-implants/?lang=en>.
15. <https://compartirmateriales.blogspot.com/2019/04/de-que-material-son-los-tornillos.html>.
16. <https://www.stainless.eu/en/products/cobalt-alloys/>.
17. *MAGNESIUM METAL Defined as Primary Production + Secondary Production from Old Scrap + Imports-Exports + Adjustments for Industry Stock Changes. 3 Source: S&P Global Platts Metals Week. 4 Defined as Imports-Exports + Adjustments for Industry Stock Changes;*
18. Han, H.-S.; Loffredo, S.; Jun, I.; Edwards, J.; Kim, Y.-C.; Seok, H.-K.; Witte, F.; Mantovani, D.; Glyn-Jones, S. Current Status and Outlook on the Clinical Translation of Biodegradable Metals. *Materials Today* **2019**, *23*, 57–71, doi:10.1016/j.mattod.2018.05.018.
19. Xu, L.; Liu, X.; Sun, K.; Fu, R.; Wang, G. Corrosion Behavior in Magnesium-Based Alloys for Biomedical Applications. *Materials* **2022**, *15*, 2613, doi:10.3390/ma15072613.
20. Zheng, Y.F.; Gu, X.N.; Witte, F. Biodegradable Metals. *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2014**, *77*, 1–34, doi:10.1016/j.mser.2014.01.001.
21. Hermawan, H. Updates on the Research and Development of Absorbable Metals for Biomedical Applications. *Prog Biomater* **2018**, *7*, 93–110, doi:10.1007/s40204-018-0091-4.
22. Yin, Z.-Z.; Qi, W.-C.; Zeng, R.-C.; Chen, X.-B.; Gu, C.-D.; Guan, S.-K.; Zheng, Y.-F. Advances in Coatings on Biodegradable Magnesium Alloys. *Journal of Magnesium and Alloys* **2020**, *8*, 42–65, doi:10.1016/j.jma.2019.09.008.
23. Wagner, D.C.; Chai, X.; Tang, X.; Kou, S. Liquation Cracking in Arc and Friction-Stir Welding of Mg-Zn Alloys. *Metallurgical and Materials Transactions A* **2015**, *46*, 315–327, doi:10.1007/s11661-014-2606-5.