

Influența compoziției, concentrației și temperaturii unor biolichide asupra comportării la coroziune a titanului

RODICA POPESCU¹, DANIELA IONIȚĂ¹, FLORIN MINCULESCU²

¹ Universitatea Politehnică București, Facultatea de Chimie Aplicată și Ingineria Materialelor, Str. Gh. Polizu, Nr. 1, 011061, București, România

² Universitatea Politehnică București, Facultatea de Ingineria Materialelor, Str. Gh. Polizu, Nr. 1, 011061, București, România

In order to investigate the corrosion behaviour of titan in aqueous solutions of lactic acid (1, 3 and 4% w) and albumin (2 and 10 % w) the cyclic polarization curves in potentiodynamic conditions were used. The corrosion parameters were estimated and their values were discussed as a function of acid lactic and albumin concentration and temperature. The stability of titan in investigated biological liquids was interpreted by involvement of the adsorption of either lactic acid or albumin onto the passive layer, a process which is favoured by moderate temperatures (as 37°C - the human body temperature) as well as by low concentrations of lactic acid and albumin, respectively.

Keywords: titan electrodes, corrosion, adsorption, oxide films, albumin, lactic acid, implants

Cunoașterea proceselor care au loc în urma introducerii în organism a unor elemente de protezare metalice (în ortopedie, chirurgie dentară) este o preocupare permanentă, având în vedere importanța medicală, socială și chiar economică în îmbunătățirea calității vieții. Fenomene de degradare pot apare în cazul implanturilor chiar și în cazul unor materiale metalice foarte stabile, cum este titanul, dar care, spre deosebire de alte metale cu rezistență ridicată la coroziune, nu are afectată stabilitatea de operațiunile de prelucrare la cald și de sudură [1]. Rezistența la coroziune a titanului și aliajelor sale se datorează fenomenului de pasivare în contact cu mediul complex corosiv din organism, oxidul format instantaneu pe suprafață fiind stabil pe un interval larg de potențiale. Este cunoscut că biofluidele conțin cationi (de sodiu, potasiu, calciu și magneziu), anioni (clorură), albumină, fibrinogen, aminoacizi, enzime sau gaze dizolvate (cum ar fi oxigen, dioxid de carbon, azot). Datorită acestui mediu complex, filmul de oxid și modifică compoziția în timp, încorporând ioni sau molecule [2,3]. În primele momente, grosimea acestuia atinge circa 2-5 nm [4], putând crește la 6-10 nm într-o secundă [5]. Stratul de oxid conține în principal TiO₂, devenind o barieră pentru oxigen. În general, rezistența la agenții chimici este remarcabilă, deși acidul fluorhidric acționează asupra electrodului de titan chiar la temperaturi scăzute și în soluții mai diluate [6], în timp ce o soluție saturată de fluorură de sodiu îl poate coroda cu o viteză de 8 μm/an [7]. Titanul prezintă coroziune în pitting și în crevase doar dacă în soluția apoasă există ioni de fluor, la un pH mai mic de 3,5 [8]. În medii organice, titanul nu poate fi pasivat prin polarizare anodică decât în prezența unor mici cantități de apă [9].

În afară de titan, mai sunt utilizate cu succes aliajele acestuia cu aluminiu, cum ar fi Ti-6Al-7Nb, Ti-5Al-2,5Fe sau Ti-6Al-4V. Acest ultim aliaj este folosit pentru implanturi de lungă durată, cu toate că vanadiul este suspectat de citotoxicitate [10], dacă se folosește în cantități mari.

Coroziunea electrozilor de titan la diferite temperaturi a constituit subiectul unor lucrări recente, în care fie a fost simulat mediul biolichid (cum este cazul soluției de ser fiziologic, soluția Ringer [11], soluții de albumină sau

fibrinogen [12]), fie experimentele au fost efectuate *in vivo* [13]. Deși titanul este destul de scump, datorită proprietăților mecanice foarte bune și stabilității în medii agresive [14-17] este recomandat în mod special ca biomaterial metalic implantabil. Este însă de remarcat că datele experimentale în prezența compușilor organici sunt insuficiente, ceea ce justifică studiul de față, al stabilității titanului în soluții apoase de acid lactic sau de albumină.

Partea experimentală

Pentru măsurătorile electrochimice s-a utilizat o celulă standard, în care electrodul de lucru a fost o bară cilindrică din titan (de proveniență IMNR București), de compoziție prezentată în tabelul 1. Prin izolarea suprafeței laterale, suprafața expusă electrolitului a fost discul de la bază (0,78 cm²), pregătit în prealabil prin mirgheluire cu hârtie abrazivă cu granulație 150, 213, 254, 1200, după care a urmat o decapare cu soluție concentrată de HNO₃, degresare cu metil-etil-cetonă timp de 3 minute și clătire cu apă distilată. Electroful de referință a fost electrodul Ag/AgCl, iar contraelectrodul a fost o placă de platină cu suprafață mare (4 cm²).

Tabelul 1
COMPOZIȚIA CHIMICĂ A ELECTRODULUI DE TITAN

Component	O	N	Fe	Al	Ti
% greut.	0,056	0,045	0,095	0,05	99,75

Soluțiile au fost preparate prin dizolvarea în apă bidistilată a următorilor reactivi :

- acid lactic (Merck) - cu care s-au preparat soluții de concentrații 1% ; 3% ; 4% (procente de masă);
- albumină serică bovină (Merck) - pentru soluții de concentrații 2% ; 10%.

Toate măsurătorile au fost făcute la temperaturi în intervalul 310-343 K, folosind o baie de apă termostată.

Curbele de polarizare ciclică au fost trasate cu un potențostat Princeton Applied Research Model 173, cuplat la calculator, pentru achiziționarea și stocarea datelor.

* email: md_ionita@yahoo.com

Domeniul de baleiere a potențialului a fost între -800 mV și 4500 mV (vs. Ag/AgCl). Viteza de scanare a fost menținută constantă, la 2 mV/s. Datele au fost tratate statistic cu programul MedCalc [18].

S-au mai realizat determinări complementare de microscopie electronică de baleiaj, pentru caracterizarea morfologiei și de analiză compozițională a suprafeței de titan. S-a folosit un echipament ESEM (Environmental Scanning Electron Microscope) FEI/Philips XL30, prevăzut cu analizor chimic pe bază de dispersie a energiei razelor X (EDAX). Într-o serie de experimente s-au analizat soluțiile de albumină după trasarea fiecărei curbe de polarizare, folosind analizorul automat Olympus (Germania), specializat pentru analize biochimice, prin spectroscopie UV-VIS. În acest mod, s-au determinat concentrațiile de albumină, permițându-se estimarea cantității de albumină adsorbită pe electrod.

Rezultate și discuții

Comportarea titanului în soluții de acid lactic

Comportarea Ti în soluții de acid lactic, respectiv de albumină, a fost studiată prin metoda curbelor de polarizare ciclică, ceea ce a permis calcularea unor parametri de coroziune ce oferă informații importante privind mecanismul și cinetica procesului de degradare a titanului. Curbele potențiodinamice obținute pentru titan în soluția de acid lactic 1%, la temperaturi cuprinse între 310 K și 343 K (fig. 1 a-d), sugerează că biomaterialul nu prezintă susceptibilitate la coroziunea locală, domeniul larg de pasivare și curenții mici de coroziune indicând stabilitatea crescută a filmului pasiv format pe electrodul de titan.

Cu creșterea temperaturii, se constată o scădere a domeniului pasiv și deplasarea potențialului de coroziune spre valori mai electronegative, asociate cu creșterea curentului de coroziune. Diminuarea domeniului pasiv nu este semnificativă și nici nu au fost puse în evidență fenomene de coroziune în pitting sau crevase.

În studiul comportării la coroziune a titanului în soluția de acid lactic de concentrație 3% (fig. 2 a-d), se înregistrează de asemenea o micșorare a domeniului de pasivare cu creșterea temperaturii, rămânând însă un palier de potențiale suficient de larg, astfel încât degradarea metalului să nu prezinte pericol pentru organismul uman [19].

Deoarece concentrația de acid lactic crește în timpul efortului fizic, se justifică dezvoltarea unor studii interesante, prezentate în această lucrare, privind stabilitatea filmului protector format pe titan la concentrații mai mari ale acidului lactic. Exemple de curbe de polarizare ciclice pentru Ti în soluții de acid lactic 4% sunt redată în figurile 3 a-d.

Compararea cu figurile anterioare arată că mărirea temperaturii și concentrației soluției conduc în acest caz la îngustarea domeniului de pasivare, deși nu apar fenomene de coroziune locală; rezultatele confirmă faptul că și la o concentrație de 4% acid lactic se pot utiliza implanturi de titan fără risc de degradare prin coroziune.

În tabelul 2 sunt prezentate centralizat valorile domeniului de potențiale în starea pasivă, densității curentului de coroziune I_{cor} și potențialului de coroziune E_{cor} , rezultate din analiza figurilor 1-3.

De menționat că, utilizând valorile densității curentului de coroziune, s-au obținut pentru toate sistemele Ti/soluție de acid lactic viteze de coroziune (exprimate ca indice de penetrare) de ordinul 10^{-3} mm/an, ceea ce înseamnă o stabilitate excelentă a titanului în acest biofluid, materialul metallic încadrându-se în clasa "perfect stabil" de rezistență la coroziune. În plus, s-a observat că viteza de coroziune nu prezintă o creștere semnificativă cu temperatura și concentrația acidului lactic.

Considerând pentru densitatea curentului de coroziune o dependență de temperatură de formă exponențială (de tip Arrhenius [20]), din datele experimentale la cele patru temperaturi s-au calculat valorile energiei de activare pentru procesul corosiv, pentru fiecare sistem Ti/soluție

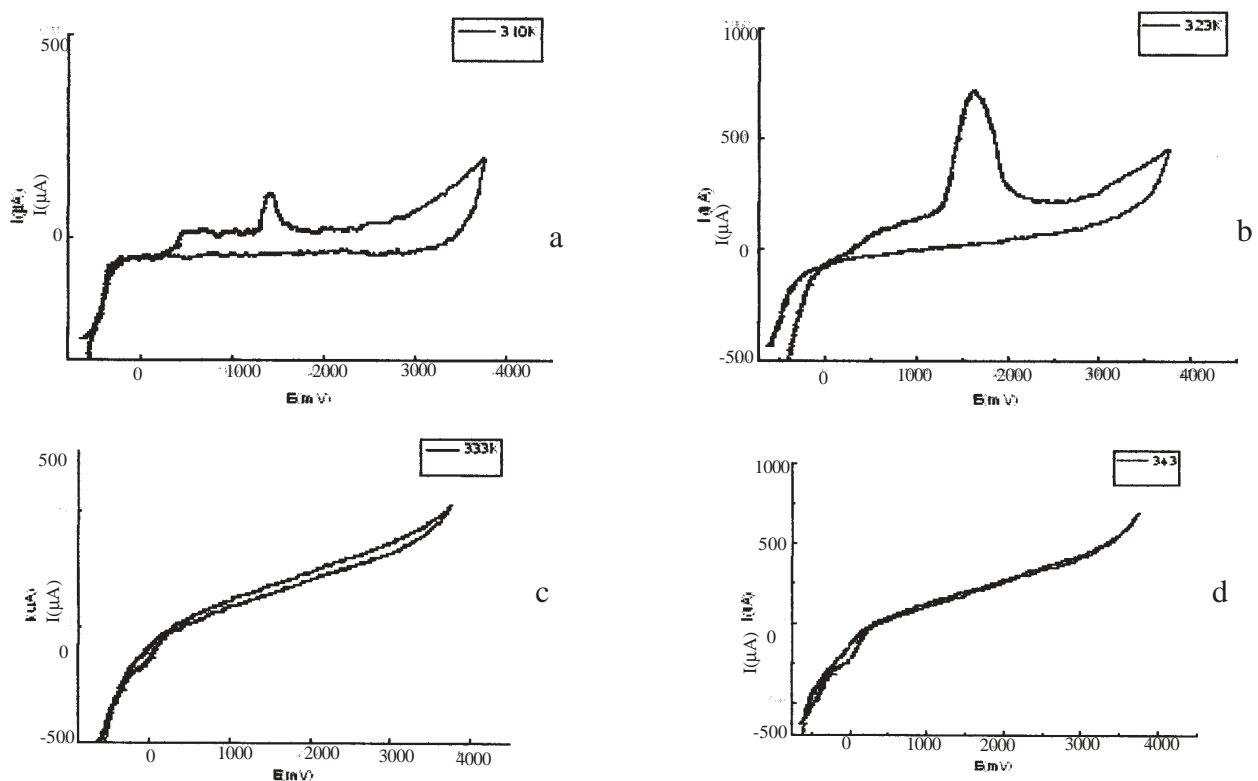


Fig.1. Curbele de polarizare ciclică ale titanului ($s=0,78\text{cm}^2$) în soluție 1% acid lactic la temperaturile: 310K (a), 323K (b), 333K (c) și 343K (d)

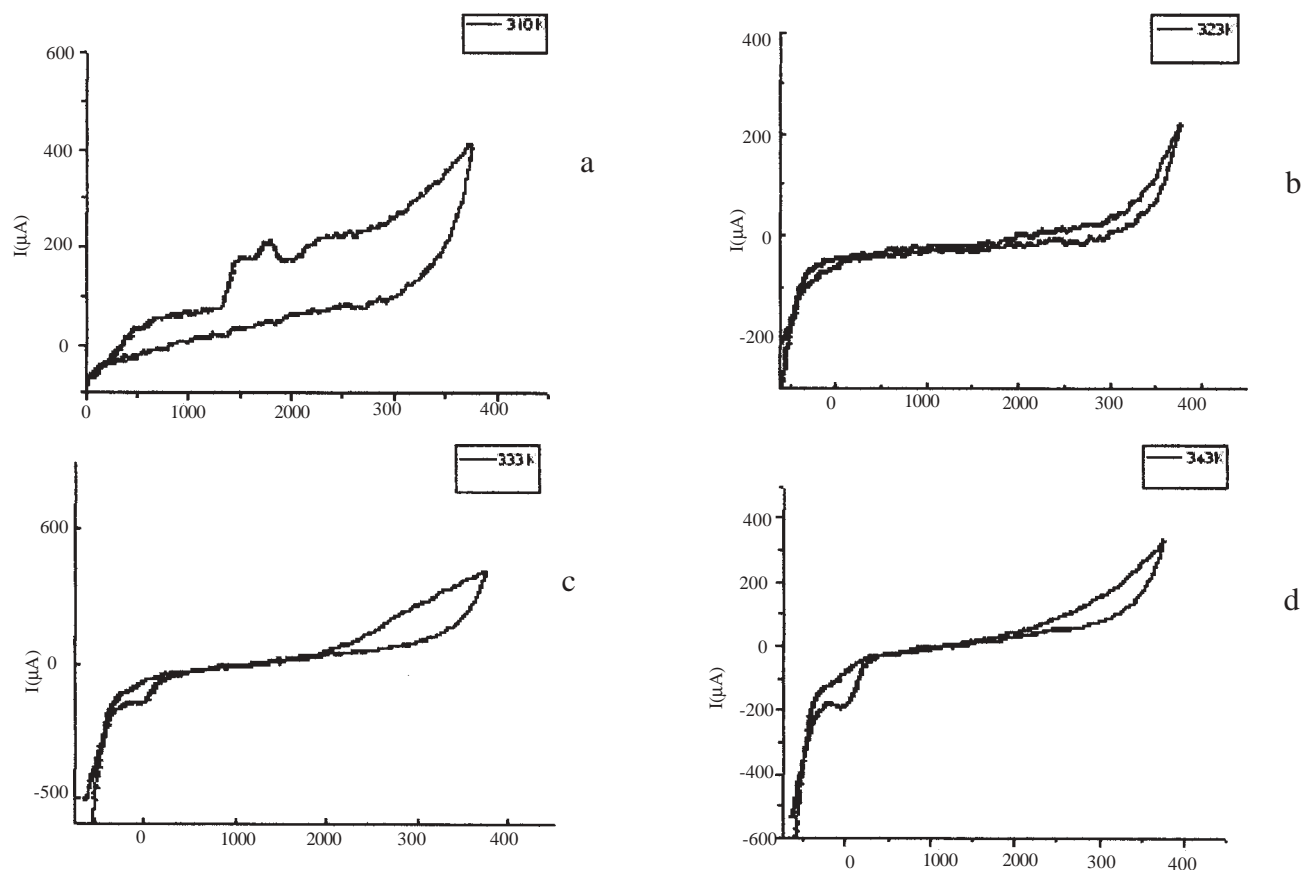


Fig.2. Curbele de polarizare ciclică ale titanului ($s=0,78\text{cm}^2$) în soluție 3% acid lactic la temperaturile: 310K (a), 323K (b), 333K (c) și 343K (d)

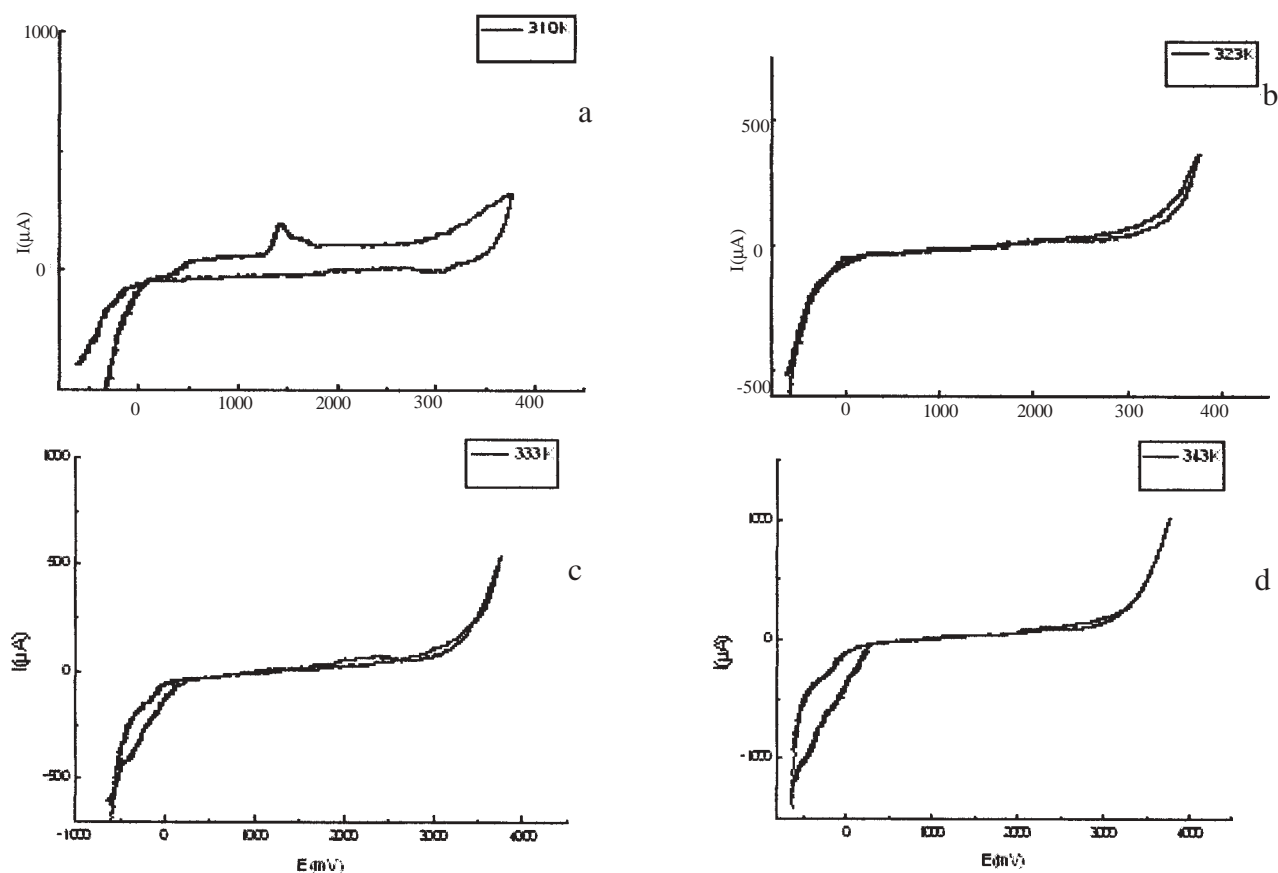


Fig.3. Curbele de polarizare ciclică ale titanului ($s=0,78\text{cm}^2$) în soluție 4% acid lactic la temperaturile: 310K (a), 323K (b), 333K (c) și 343K (d)

de acid lactic 1, 3 și 4%. Rezultatele indică energii de activare în domeniul 63-69 kJ/mol. Datele experimentale obținute sunt în bună concordanță cu cele raportate de G. Mabileau și colaboratorii, într-un studiu recent [21].
REV. CHIM. (București) ♦ 59 ♦ Nr. 1 ♦ 2008

În figurile 4-6 sunt prezentate comparativ imaginile de microscopie SEM și spectrele de dispersie a energiei radiației X (EDAX), pentru electrodul de Ti imersat la temperatura de 37°C (temperatura corpului uman), în cele

Soluția	Temperatura (K)	Domeniul de pasivare (mV)	I_{cor} ($\mu A/cm^2$)	E_{cor} (vs. Ag/AgCl) (mV)
Ac. lactic 1 %	310	3497	0,62	615
	323	3287	0,70	487
	333	2930	0,80	379
	343	2683	0,91	330
Ac. lactic 3 %	310	2900	0,77	421
	323	2770	0,83	371
	333	2498	0,90	285
	343	2470	0,98	236
Ac. lactic 4 %	310	2714	0,69	310
	323	2631	0,91	285
	333	2514	1,10	212
	343	2384	1,21	175

Tabelul 2
PARAMETRII PROCESULUI DE COROZIUNE A
TITANULUI ÎN SOLUȚII
DE ACID LACTIC

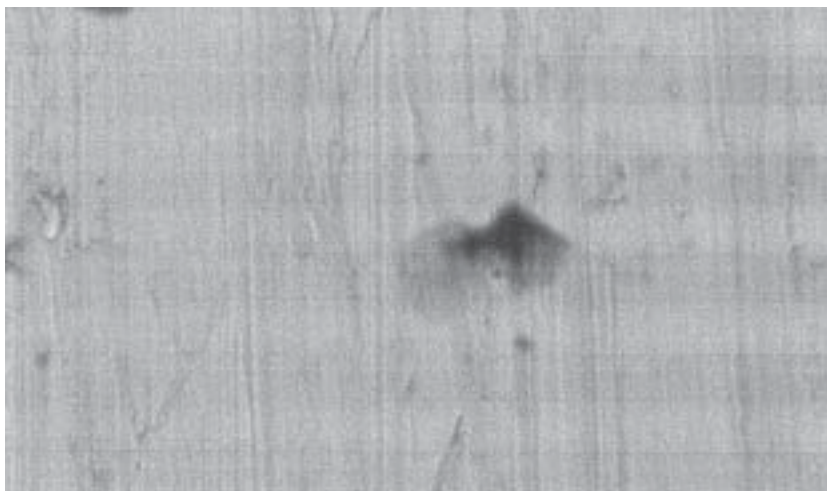


Fig. 4a. Imaginea SEM pentru titan după polarizarea în soluția 1% acid lactic

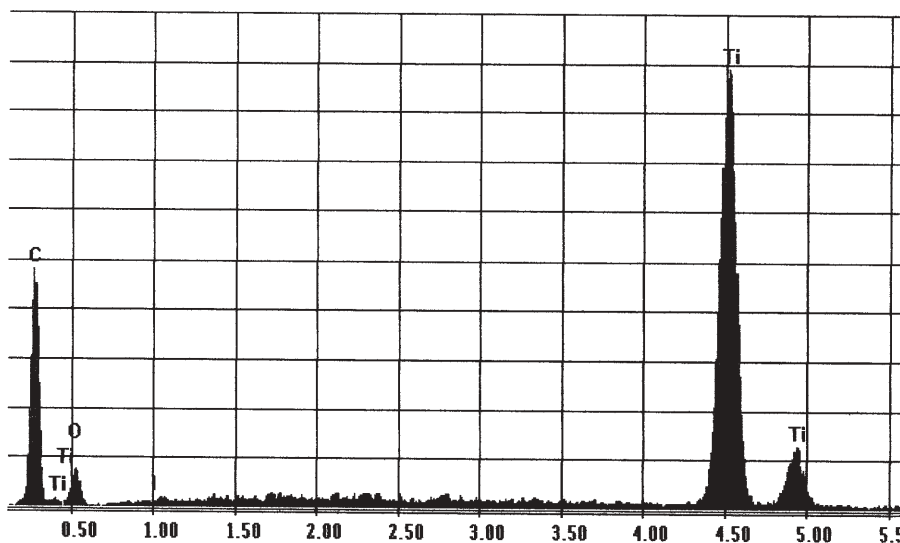


Fig. 4b. Spectrul EDAX pentru stratul format pe titan în soluție 1% acid lactic

trei soluții de acid lactic investigate. Aspectul morfologic al suprafeței prin microscopie SEM (fig. 4a, 5a și 6a) susține concluziile cercetărilor electrochimice, nefiind puse în

evidență procese de degradare a suprafeței biomaterialului. Prelucrarea spectrelor EDAX în coordonatele: intensitatea semnalului – energie, în eV (fig. 4b, 5b și 6b),

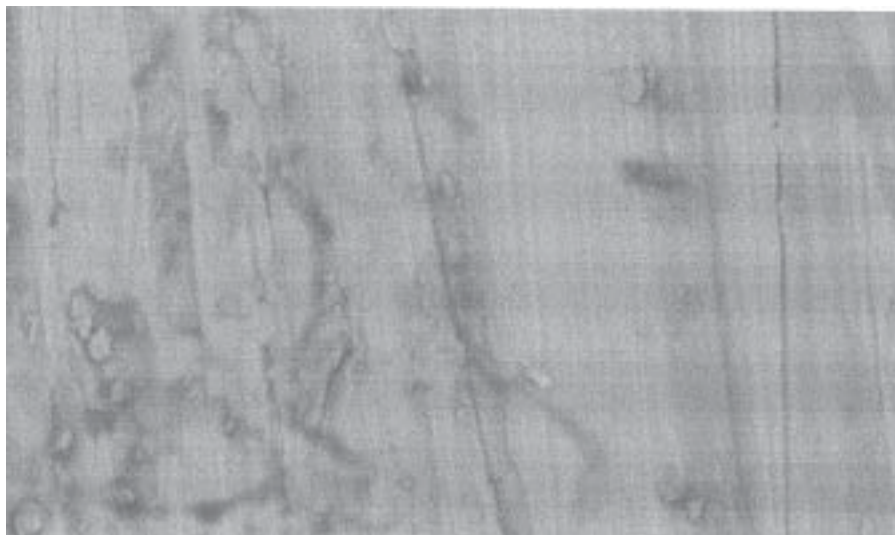


Fig. 5a. Imaginea SEM pentru titan după polarizarea în soluția 3% acid lactic

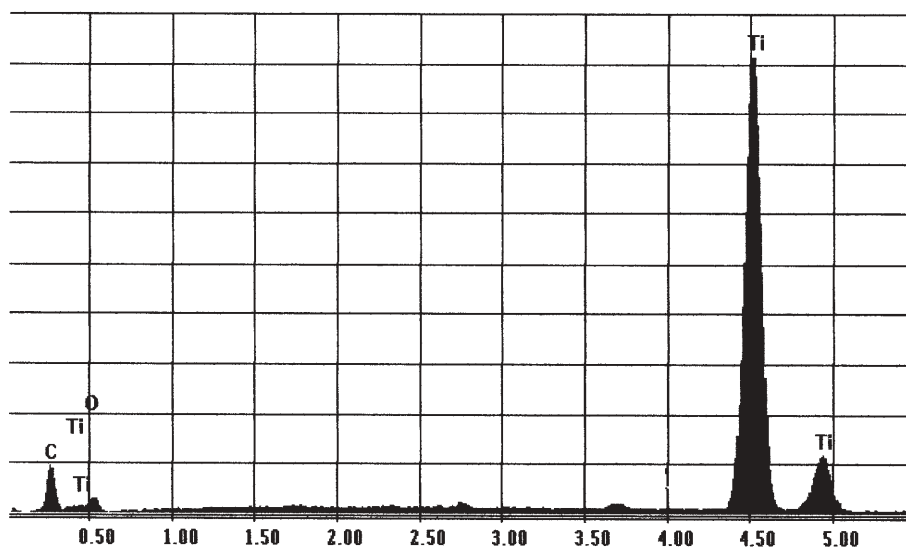


Fig.5b. Spectrul EDAX pentru stratul format pe titan în soluție 3% acid lactic

a permis obținerea datelor de compoziție a stratului pasiv format pe electrodul de titan după polarizarea în soluțiile de acid lactic, prezentate în tabelul 3.

Analizând acest tabel, se poate observa că la creșterea concentrației de acid lactic prezent în soluție au loc modificări importante ale compoziției stratului pasiv pe electrod, care ar fi de așteptat să fie constituit în principal din oxizi de titan (justificând procentele pentru speciile Ti și O). Scăderea treptată a conținutului în oxigen în strat poate fi determinată de atacul corosiv al soluției, prin creșterea acidității realizându-se reducerea chimică a oxizilor la Ti metallic și deci micșorarea grosimii stratului. Acest fapt face dificil de explicat și scăderea drastică a conținutului în carbon al stratului pasiv (la același timp de imersie a electrodului și la temperatură constantă), care poate fi corelată cu diminuarea proceselor de adsorbție/absorbție cu participarea unor specii chimice (ioni de lactat sau molecule de acid lactic nedisociat) prezente la interfața Ti/mediu biologic [22-25].

Comportarea titanului în soluții de albumină

Similar cu studiile în soluții de acid lactic, a fost investigată comportarea electrodului de titan în soluții apoase de albumină, la două concentrații și patru temperaturi. Curbele potențiodinamice ciclice pentru titan în soluția 2% albumină la temperaturile de 310, 323, 333 și 343 K sunt prezentate în figura 7 și nu prezintă o alură diferită față de curbele de polarizare în soluțiile de acid lactic; s-a constatat experimental că nici în acest caz titanul nu prezintă coroziune locală (pitting sau crevase).

Potențialele de coroziune E_{cor} au valori mai puțin pozitive decât în cazul acidului lactic, fiind deplasate în direcție negativă cu creșterea temperaturii (de la 271 mV la 310 K, până la 157 mV la 343 K). De asemenea, extinderea domeniului de pasivitate este din ce în ce mai scăzută cu creșterea temperaturii.

Polarizarea ciclică a titanului în soluția 10% albumină la trei temperaturi a condus la curbele prezentate în figura 8, din care se observă o diminuare a domeniului de pasivare față de soluția cu 2% albumină. De remarcat că, prin mărirea semnificativă a concentrației albuminei și a temperaturii, stabilitatea soluției în timp se deteriorează; astfel, la temperatura de 343K se produce coagularea albuminei sub formă de flocoane în mai puțin de 20 de minute de experimentare.

În tabelul 4 sunt prezentate valorile domeniului de potențiale în starea pasivă, densității curentului de coroziune I_{cor} și potențialului de coroziune E_{cor} , rezultate din analiza curbelor de polarizare ciclică a titanului în cele două soluții de albumină.

Deși nu se poate face o comparație relevantă între comportarea titanului în soluțiile de albumină și degradarea Ti în soluțiile de acid lactic (din cauza concentrațiilor diferite), în aceleași condiții de temperatură pentru sistemele Ti/soluții de albumină 2 și 10% domeniul de pasivare este mai îngust, iar potențialul de coroziune este în general mai puțin electropozitiv. Valorile curenților de coroziune între 0,8 și 1,1 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ sunt în concordanță cu literatura de specialitate [26] arătând că la temperatura camerei prezența albuminei în soluții fiziologice

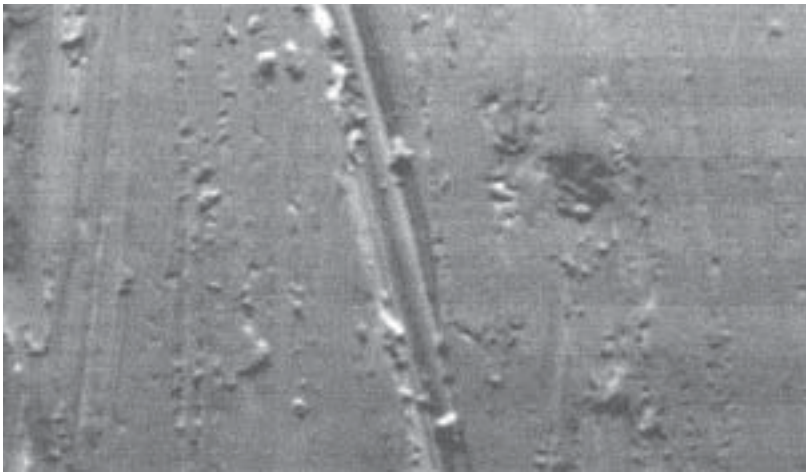


Fig. 6a. Imaginea SEM pentru titan după polarizarea în soluția 4% acid lactic

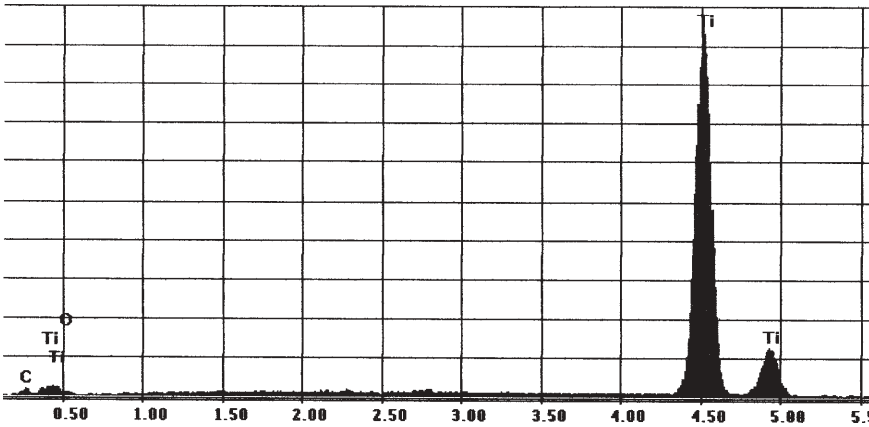


Fig. 6b. Spectrul EDAX pentru stratul format pe titan în soluție 4% acid lactic

Element	Titan în acid lactic 1%		Titan în acid lactic 3%		Titan în acid lactic 4%	
	%greut.	%at.	%greut.	%at.	%greut.	%at.
C	48,49	71,43	21,21	51,61	4,74	19,08
O	12,34	14,72	9,9	11,21	5,73	9,44
Ti	39,17	13,85	68,89	37,18	89,53	71,48

Tabelul 3
COMPOZIȚIA CHIMICĂ A
STRATULUI PASIV PE TITAN ÎN
SOLUȚIILE DE ACID LACTIC

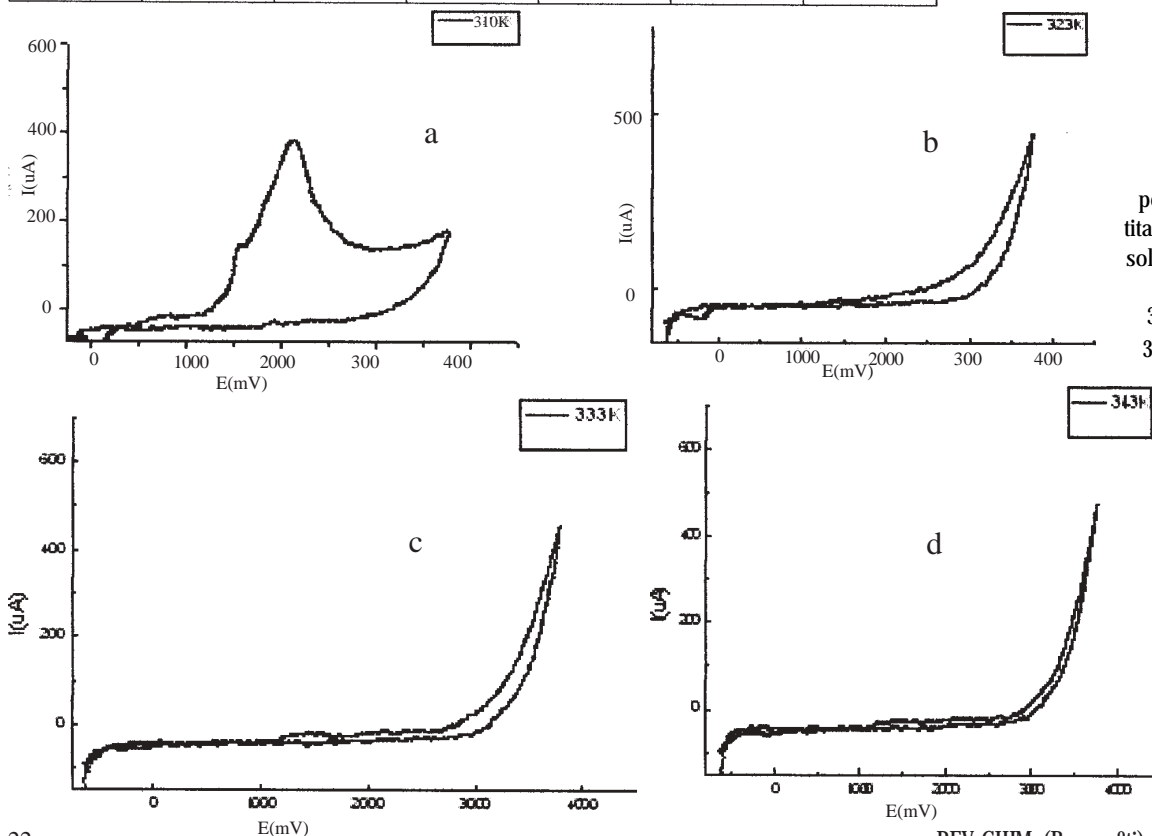


Fig.7. Curbele de polarizare ciclică ale titanului ($s=0,78\text{cm}^2$) în soluție 2% albumină la temperaturile: 310K (a), 323K (b), 333K (c) și 343K (d)

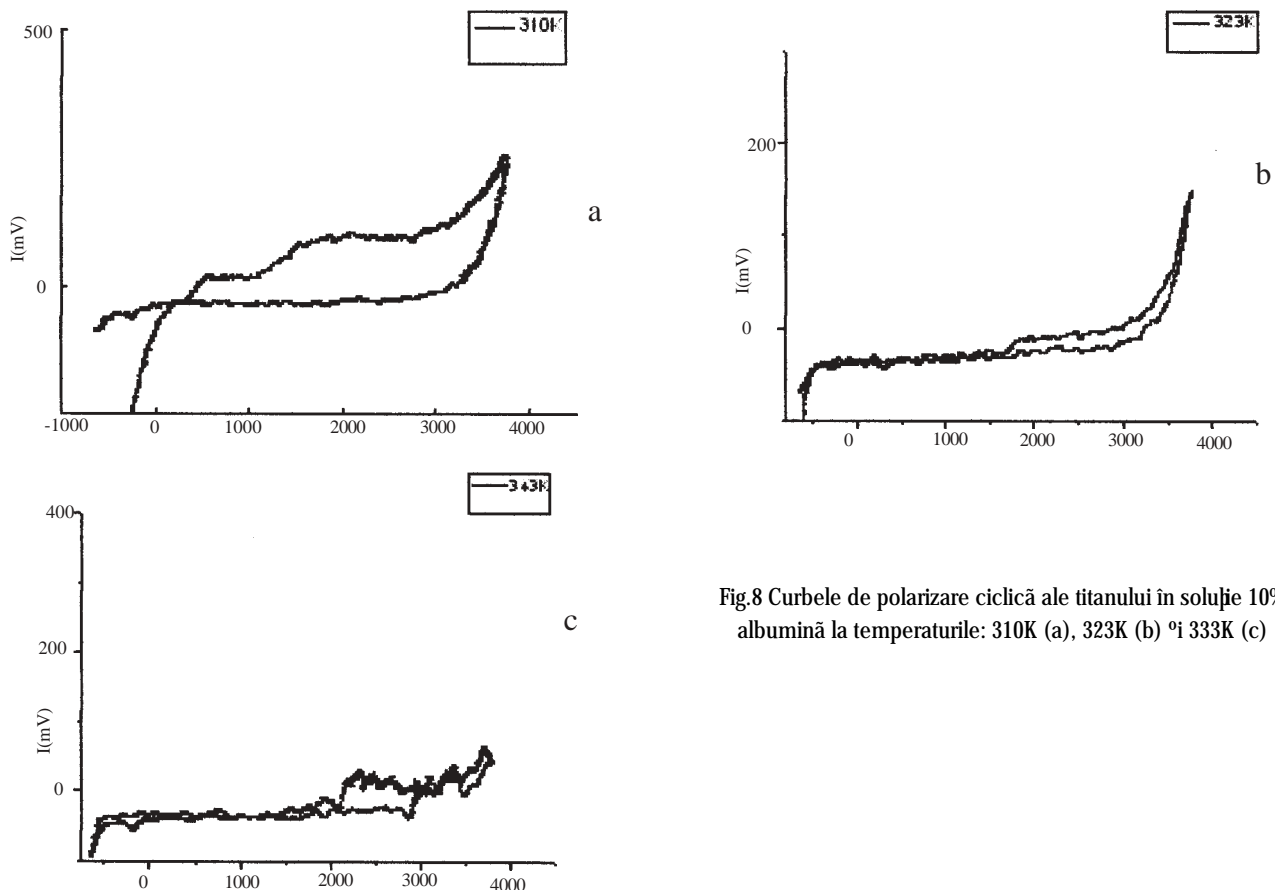


Fig.8 Curbele de polarizare ciclică ale titanului în soluție 10% albumină la temperaturile: 310K (a), 323K (b) și 333K (c)

Tabelul 4
PARAMETRII PROCESULUI DE COROZIUNE A TITANULUI
ÎN SOLUȚII DE ALBUMINĂ

Soluția	Temperatura (K)	Domeniul de pasivare (mV)	I _{cor} (μA/cm ²)	E _{cor} (mV)
Albumină 2 %	310	2946	0,84	271
	323	2775	0,90	247
	333	2685	0,97	183
	343	2596	1,02	157
Albumină 10 %	310	2870	0,88	382
	323	2613	0,94	247
	333	2475	1,10	60
	343	Coagularea albuminei	-	-

favorizează stabilitatea titanului. Modificările parametrilor de coroziune la creșterea concentrației de albumină nu sunt atât de semnificative încât să inducă apariția fenomenului de coroziune locală. Variația vitezei de coroziune (calculată, ca și în cazul investigării în acid lactic, din I_{cor} determinat din curbele de polarizare) are aceeași tendință de creștere cu concentrația albuminei și cu temperatura, fiind de asemenea de același ordin de mărime, 10^{-3} mm/an, ca viteza de coroziune a Ti în soluții de acid lactic. Energiile de activare pentru procesul de coroziune în acest mediu au valori practic identice pentru cele două concentrații de albumină (46 și 47,8 kJ/mol pentru 2% și, respectiv, 10%).

Analiza concentrației de albumină în soluții înainte și după trasarea curbei de polarizare ciclică (experiment potențiodinamic cu o durată de circa 1 h) a relevat diminuarea conținutului de substanță organică în soluție: se ajunge la concentrația de 1-1,6% în soluția de concentrație inițială 2% albumină și la concentrația de 8,5-9,2% când se folosește soluția 10% albumină. Consumul de compus organic este atribuit participării speciilor de albumină (molecule, ioni) la oxidarea electrochimică pe electrodul de titan în decursul perioadei de polarizare anodică, dar și adsorbției pe stratul pasiv (acest din urmă proces se poate produce pe întreg ciclul de polarizare, respectiv și la polarizare anodică și la revenirea potențialului). Adsorbția fiind un proces de echilibru, nu

este exclusă nici desorbția, mai ales după îngroșarea filmului pasiv prin înglobarea albuminei. Se poate aprecia că în timpul electroлізу, gruparea amino (-NH₂) a proteinei devine mai sensibilă la oxidare electrochimică decât gruparea acidă (-COOH). Faptul că temperatura a influențat destul de puțin consumul de albumină din soluție, în general prin creșterea consumului, dovedește că procesele cu participarea albuminei (sau a altor specii ionice sau moleculare ale acesteia) în formarea și îngroșarea stratului pasiv pe electrodul de Ti sunt complexe, implicând pe lângă etapa electrochimică și procese fizico-chimice opuse.

Concluzii

Curbele ciclice de polarizare potențiodinamică ale titanului în cele două medii biologice simulate au relevat în toate cazurile că domeniul de pasivare, atât în cazul soluțiilor de acid lactic cât și în cazul soluțiilor de albumină, se micșorează cu creșterea concentrației substanței organice și a temperaturii. Nu s-au înregistrat efecte de coroziune localizată (pitting sau crevase).

A fost pusă în evidență tendința de creștere a densității de curent de coroziune I_{cor} (și corespunzător a vitezei de coroziune V_{cor} , exprimată ca indice de penetrare) cu concentrația soluției și cu temperatura. Considerând o dependență de tip Arrhenius, au rezultat energii de activare pentru procesul corosiv de ordinul zecilor de kJ/mol, respectiv 62-69 kJ/mol (Ti/soluție de acid lactic) și 46-48 kJ/mol (Ti/soluție de albumină). Datorită valorilor scăzute ale vitezelor de coroziune, se poate concluziona că titanul este "perfect stabil" în ambele biofluide.

Informații despre procesele simultane - electrochimice, chimice și de adsorbție/desorbție, s-au obținut din aspectul microgرافیilor SEM și datele de analiză chimică (rezultate din spectre de dispersie a energiei razelor X, EDAX) a stratului pasiv format pe electrodul de titan la polarizarea în soluții conținând acid lactic. Analizele concentrației de albumină din soluție prin spectroscopie UV-VIS, înainte și după trasarea curbei de polarizare ciclică, au oferit informații suplimentare despre consumul de albumină; a fost confirmată implicarea albuminei (proteinei) în procesele de oxidare electrochimică și de adsorbție/desorbție. Se relevă faptul că înglobarea în stratul pasiv a acidului lactic sau albuminei este favorizată de temperaturi moderate (cum este temperatura de 37°C -temperatura normală a organismului) și defavorizată de concentrații mari ale soluțiilor de acid lactic sau de albumină.

Bibliografie

- HANAWA, T., Corrosion Engineering, **49**, 2000, p. 687
- LOTAN, N., Biomaterials, **21**, 2001, p. 1854
- SUNDGREN, J.E., BODO, J., LUNDSTROM, L.J., Colloid Interface Sci., **110**, 1986, p. 9
- KALAMBOKIS, G., KITSANOU, M., KALOGERA, C., KOLIOS, G., SEFARIADIS, K., TSIANOS, E.S., Clinical Chemistry, **48**, 2002, p. 2076
- LAUTHENSLANGER, E.P., MONAGHAN, P., Int. Dent., **43**, 1993, p. 245
- SAWASE, T., WENNERBEG, A., BABA, K., TSUBOI, Z., SENNEBY, L., ALBREKTSSON, J.T., Clin. Implant. Dent. Relat. Res., **3**, 2001, p. 221
- BOCKRIS, J.O.M., CONWAY, B.E., WHITE, R.E., Modern Aspects in Electrochemistry, **14**, Plenum Press, New York, 1982, p. 87
- CRAIG, B.D., Handbook of Corrosion Data, **1**, 1989, p. 89
- ANAUD, J.P., Hip. International, **11**, 2001, p. 1
- KOBAYASHI, E., WANG, T.J., DOI, H., YONEYAMA, T., HAMANAKA, H., J. Materials Science. Materials in Medicine, **9**, 1998, p. 567
- VASILESCU, E., POPA, M.V., DROB, P., ANGHEL, M., VASILESCU, C., Rev. Chim. (București), **52**, nr. 8, 2004, p. 644
- PIMENOVA, N.V., STARR, T.L., Electrochim. Acta, **51**, 2006, p. 2042
- CIOLAC, S., VASILESCU, E., DROB, P., POPA, M.V., ANGHEL, M., Rev.Chim. (București), **51**, nr. 1, 2000, p. 36
- POPESCU, R., DEMETRESCU, I., Rev. Chim. (București), **56**, nr. 12, 2005, p. 1238
- TUTUNARU, B., SAMIDE, A., PREDĂ, M., Rev. Chim. (București), **56**, nr. 10, 2005, p. 934
- KOIKE, M., FUJII, H., Biomaterials, **22**, 2001, p. 2931
- HANAWA, T., Corrosion Review, **21**, 2003, p. 161
- POPESCU, B., IONESCU, D., DEMETRESCU, I., U.P.B. Sci.Bull. Series B, **63**, 2001, p. 157
- RECLARU, L., MAZER, J.M., Biomaterials, **19**, 1998, p. 85
- BADEA, T., CIURA, G.E., COJOCARU, A., Coroziunea și controlul coroziunii, Matrix București, 2000, p. 83
- MABILLEAU, G., BOURDON, S., JOLY-GUILLOU, M.L., FILMON, R., BASLE, M.F., CHAPPARD, D., Acta Biomaterialia, **2**, 2006, p. 121
- PULEO, D.A., NANJI, A., Biomaterials, **20**, 1999, p. 2311
- SCHIFF, N., GROSGOGEAT, B., LISSAC, M., Biomaterials, **23**, 2002, p. 1995
- DOUGLAS, R.J., OMANOVIC, S., ROSCOE, S.G., Langmuir, **16**, 2000, p. 5449
- WRIGHT, J.E., COSMAN, N., FATIH, K., OMANOVIC, S., ROSCOE, S.G., J. Electronal. Chem., **564**, 2004, p. 185
- IDE, K., HATTORI, M., YOSHINARI, M., KAWADA, E., ODA, J., Dent. Mater. J., **22**, 2003, p. 359

Intrat în redacție: 11.05.2007