

## THIN FILMS FOR IMPROVING THE PROPERTIES OF TITANIUM IMPLANTS

## FILME SUBȚIRI PENTRU ÎMBUNĂȚĂȚIREA PROPRIETĂȚILOR IMPLANTURILOR DE TITAN

Laura Floroian

Universitatea Transilvania din Brașov

Autor corespondent: **Laura Floroian**, email [lauraf@unitbv.ro](mailto:lauraf@unitbv.ro)**Abstract**

*Introduction:* Biomaterials are currently widely used in the human body for various prostheses and orthopedic devices, and they must exhibit negligible dissolution rates in the body and have appropriate mechanical properties for specific uses.

*The main objective of the study:* Realization of coatings of titanium implants, with the help of advanced laser methods, which will increase their life span, prevent metal delamination, the penetration of metal ions into the body and the production of inflammatory effects.

*Results and discussion:* TiN thin films were deposited on Ti substrates, then evaluated from the structural, mechanical and electrochemical properties point of view.

*Conclusions:* Coating titanium implants with TiN thin films is a good method to increase the corrosion resistance and mechanical strength of Ti implants. The presence of films on the surface of Ti considerably diminishes the corrosion of the implants and the release of metal ions in the solution.

**Rezumat**

*Introducere:* Biomaterialele sunt în prezent utilizate pe scară largă în corpul uman pentru diverse proteze și dispozitive ortopedice și ele trebuie să prezinte viteze de dizolvare neglijabile în organism și să aibă proprietăți mecanice adecvate pentru utilizări specifice.

*Obiectivul principal al studiului:* Realizarea de acoperiri ale implanturilor de titan, cu ajutorul metodelor laser avansate, care să mărească durata lor de viață, să împiedice delaminarea metalului, pătrunderea ionilor metalici în organism și producerea de efecte inflamatorii.

*Rezultate și discuții:* Pe substraturi de Ti au fost depuse filme subțiri de TiN, evaluate apoi din punct de vedere structural, al proprietăților mecanice și electrochimice.

*Concluzii:* Acoperirea implanturilor de titan cu filme subțiri de TiN este o metodă bună de creștere a rezistenței la coroziune și a rezistenței mecanice a implanturilor de Ti. Prezența filmelor pe suprafața de Ti diminuează considerabil coroziunea implanturilor și eliberarea ionilor metalici în soluție.

**Key-words:** *thin layers; pulsed laser deposition; implants; mechanical properties; corrosion resistance*

**Cuvinte cheie** straturi subțiri; depunere cu laser pulsant; implanturi; proprietăți mecanice; rezistență la coroziune

**Introducere**

Biomaterialele sunt în prezent utilizate pe scară largă în corpul uman pentru diverse proteze și dispozitive ortopedice (Bauer, 2013). Astfel de biomateriale trebuie să fie biocompatibile, să prezinte viteze de dizolvare neglijabile în organism și să aibă proprietăți mecanice adecvate pentru utilizări specifice (Soundrapandian, 2011).

Titanul și aliajele pe bază de Ti sunt cele mai utilizate pentru proteze metalice și implanturi, deoarece sunt biocompatibile și posedă multe proprietăți chimice și mecanice

atractive (Du, 2022). Din păcate, Ti și aliajele sale au și câteva dezavantaje. În primul rând, aceste materiale au coeficienți de frecare destul de ridicății, rezultând o uzură substanțială pe durata anilor în care proteza este utilizată (Met, 2003). Unele dintre cristalite ar putea fi dislocate din proteză și pot provoca o reacție inflamatorie în țesutul din jur (Longo, 2010). De asemenea, s-a demonstrat că Ti are o rată de dizolvare scăzută, dar măsurabilă, în fluidele corporale (Joshi, 2021). Deoarece unele proteze sunt destul de mari, posedă o suprafață mare și cum ele rămân

în organism mulți ani, organele corpului sunt expuse la un nivel constant de ioni de Ti, care s-ar putea acumula în unele zone și pot cauza probleme de sănătate (Mohedano, 2014). Combinația dintre proprietățile mecanice slabe și viteza lentă de dizolvare limitează durata medie de viață a protezei la maximum 25 de ani (Holmberg, 2015). Mulți pacienți vor trebui supuși unei revizuirii chirurgicale în timpul vieții, ceea ce este atât costisitor, cât și riscant pentru pacienții mai în vârstă (Mary, 2015). Prin urmare, este esențial să extindem durata de viață a protezelor și a implanturilor, să reducem riscurile de inflamație și să micșorăm cantitatea de ioni de Ti eliberați în organism.

Deoarece aceste probleme sunt legate de suprafața Ti, cel mai eficient mod de a le evita este acoperirea protezei și a implanturilor cu biomateriale care posedă o rezistență mai bună la coroziune, osteointegrare, biocompatibilitate bune și viteză redusă de uzură (Guiñón Pina, 2015, Dalmaua, 2015).

Unul dintre cele mai utilizate materiale pentru acoperirile de protecție este TiN, care posedă proprietăți fizice și chimice excelente, fiind și biocompatibil (Gotman, 2014, Sedira, 2014, Shi, 2015). Depunerea cu laser pulsant (PLD) este o tehnică excelentă pentru a crește filme de înaltă calitate și a investiga proprietățile acestora odată ce problema picăturilor a fost minimizată (Fujioka, 2015) și se pot obține filme de TiN de înaltă calitate, care prezintă proprietăți mecanice foarte bune folosind această tehnică (Sugavaneshwar, 2018, Vura, 2022) Pentru a reduce dimensiunea granulelor și a evita oxidarea substratului de Ti, am depus filme de TiN la temperatura camerei pe probe de Ti pur și le-am investigat proprietățile mecanice și electrochimice în fluid corporal simulat (SBF). Rezultatele structurale, mecanice și electrochimice sunt raportate mai jos.

### Montajul experimental

Filmele au fost realizate într-un cadru experimental obișnuit PLD (Escalona, 2021). O țintă TiN de înaltă puritate a fost ablată cu un laser excimer KrF ( $\lambda = 248$  nm, durata pulsului  $\tau = 25$  ns).

Fluență de  $6 \text{ J/cm}^2$ , frecvență de repetiție a pulsurilor de 40 Hz, 40.000 de impulsuri) sub atmosferă de  $\text{N}_2$  de  $2 \times 10^{-3}$  Pa. Filmele au fost colectate pe substraturi de Si (100) sau Ti lustruit

ca o oglindă, păstrate la temperatura camerei.

Pentru a studia structura filmelor, incidența de pasaj și difracția de raze X simetrice (GIXRD și XRD) au fost efectuate investigații pe filme cu un instrument Empyrean (Panalytical) pus să lucreze în geometrie cu fascicul paralel, cu radiație Cu  $K\alpha$ . Densitatea de masă a filmelor și rugozitatea suprafeței au fost obținute din simulări ale curbelor XRR, achiziționate cu același instrument, folosind un software disponibil comercial (X'Pert Reflectivity). Pentru simulări a fost utilizat un model format din două straturi, nitrura depusă sau substratul de Ti și un strat subțire de contaminare a suprafeței (SCL) care este de fapt stratul de hidroxid/carbon ce apare accidental la suprafața cea mai de sus, atunci când probele au fost expuse la mediu. Imaginile topografice de suprafață au fost obținute folosind AFM, cu un microscop Nanonics MultiView 4000 (mod contact intermitent) care funcționează în feedback de fază. O lamelă acoperită cu Cr având o frecvență de rezonanță de 38 kHz și un factor de calitate 1920 a fost utilizată pentru a scana suprafața ( $5 \times 5$ )  $\mu\text{m}^2$ . Au fost efectuate mai multe scanări pe fiecare probă, pentru a obține o valoare medie a rugozității (RMS).

Proprietățile mecanice ale peliculei subțiri de TiN și ale substratului de titan (duritate, modul elastic) au fost investigate folosind un dispozitiv de nanoindentație produs de CSM Instruments (NHT-2) echipat cu un vârf de diamant Berkovich. Pentru a minimiza contribuțiile substratului, experimentele de indentare au fost efectuate controlând adâncimea de penetrare a indenterului. Adâncimea optimă de penetrare a fost determinată după teste preliminare, în modul multiciclu progresiv (PMC). Acest tip de măsurare permite mai multe indentări în același loc pe un eșantion, cu adâncimi de penetrare/încărcări crescânde. Rezultatul este o serie de valori de duritate, care, atunci când sunt reprezentate în funcție de adâncimea de penetrare, oferă o estimare a adâncimii optime de penetrare pentru măsurători ulterioare de nanoindentare la adâncime fixă. Măsurătorile PMC au fost efectuate cu următorul protocol: 25 de cicluri; prima adâncime de penetrare 10 nm; ultima adâncime de penetrare 200 nm; viteza de încărcare 5 mN/min; viteza de descărcare 50 mN/min. Măsurătorile de nanoindentație cu

adâncime fixă au fost efectuate cu aceleași rate de încărcare-descărcare și o adâncime de penetrare de 80 nm. Duritatea și modulul redus au fost determinate după modelul lui Oliver și Pharr (Chathapuram, 2003).

Aderența acoperirii TiN la substratul de titan a fost determinată folosind un Micro Scratch Tester (CSM Instruments) ce are un indenter cu vârf din oțel 100Cr6 cu o geometrie Rockwell (raza vârfului = 100 μm). Sarcina a fost aplicată progresiv cu o viteză de ~5 N/min. Lungimea testelor a fost stabilită la 3 mm. Testele de uzură uscată au fost efectuate la temperatura camerei, folosind un tribometru bilă pe disc de la CSM Instruments, în regim de rotație. S-a observat variația coeficientului de frecare dinamică față de o minge de safir cu diametrul de 6 mm (contact punct pe plat). Atât probele, cât și bilele au fost curățate cu ultrasunete într-o baie de etanol înainte de testele de uzură. Sarcina normală aplicată pe bila de safir a fost de 1 N. Condiția de oprire a fost stabilită la 20 m, pentru a observa variația coeficientului de frecare în funcție de distanță.

Comportamentul împotriva coroziunii a probelor de Ti goale și acoperite a fost evaluat prin analize electrochimice sensibile, în condiții care simulează interacțiunea cu corpul uman. Viteza de coroziune a probelor a fost determinată prin voltametrie cu baleiaj liniar (LSV) în SBF utilizând un potențostat Autolab PGSTAT100 (Eco Chemie), într-o configurație cu trei electrozi, cu un electrod de referință de calomel saturat (SCE) și un fir de platină ca și contraelectrod. SBF are o compoziție ionică identică cu plasma sanguină și a fost preparat prin amestecarea reactivilor, respectând ordinea și cantitățile indicate de formula Kokubo (Kokubo, 2017). Un lot de probe cu suprafața activă de 1 cm<sup>2</sup> a fost scufundat în SBF la 25° C și investigat după diferiți timpi de imersie. Există o relație liniară între viteza de dizolvare a metalului sau viteza de coroziune și densitatea curentului de coroziune  $i_{corr}$ , care a fost calculată folosind Tafel Slope Analysis și ecuația Butler-Volmer. Rezistența la polarizare,  $R_p$ , a fost, de asemenea, estimată și utilizată pentru a evalua rezistența metalului investigat împotriva coroziunii. Datele LSV au fost înregistrate cu potențial treaptă de 0,008 V, rata de scanare de 0,04 V/s, iar potențialul de lucru a fost variat de la -0,65 V la +0,15 V față de SCE.

## Rezultate și discuții

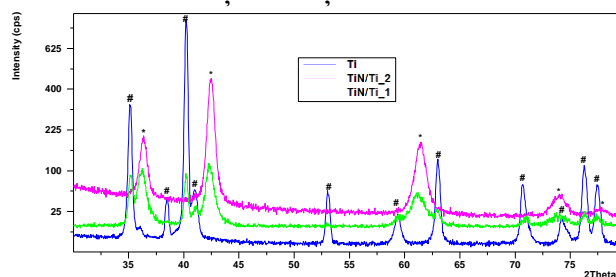


Fig. 1. Modele GIXRD înregistrate din probele de Ti și TiN/Ti; pentru probele TiN/Ti au fost utilizate două unghiuri de incidență de 2,0° (model verde) și 0,2° (model roz)

Figura 1 prezintă modele GIXRD dobândite din substratul gol de Ti și, respectiv, din probele de Ti acoperite cu TiN. Picurile de difracție înregistrate de pe substratul de Ti gol (notate cu # în Fig. 1) au fost identificate ca aparținând α-Ti (model de ref. ICCD 98-004-3733, grup spațial P 63/mmc, a = 2,9510 Å, c = 4,6850 Å) și un film superficial subțire de TiO<sub>2</sub> care prezintă o rețea hexagonală foarte asemănătoare (ICCD ref. model 00-004-4872, a = 2,9190 Å, c = 4,7130 Å).

Pentru proba de TiN/Ti, pe lângă vârfurile de Ti din substrat, un TiN cubic având parametrul rețelei a = 4,270 Å (notat cu \* în Fig. 1, model de ref. ICCD 00-065-8338, densitate calculată 5,28 g/cm<sup>3</sup>). Pentru un unghi de incidență de 0,2° s-a observat doar stratul de TiN, fără nicio interferență din partea substratului.

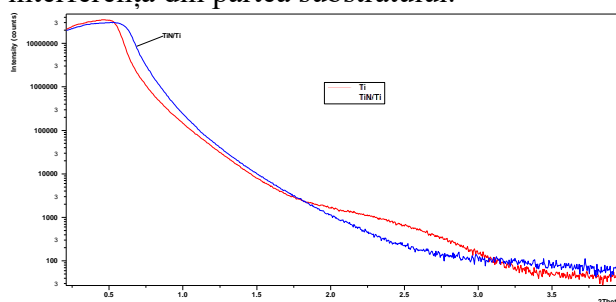


Fig. 2. Comparația curbelor XRR înregistrate din probele de Ti și TiN/Ti

Rezultatele simulărilor curbelor XRR sunt prezentate în Fig. 2. Dimensiunea grăunților și valorile microstresului estimate din diagramele Williamson Hall și analiza profilului liniei (folosind software-ul High Score Plus) pentru aceste probe sunt prezentate în Tabelul 1. Valorile estimate ale densității sunt mai mici decât valorile tabelate, probabil din cauza rugozității substratului, deoarece aceleași pelicule depuse pe plachetele de Si arată valori ale densităților apropiate de cele tabelate.

Proba	Structura	Densitate (g/cm <sup>3</sup> )	Grosime (nm)	Rugozitate (nm)	Dimensiunea grăunților (Å)	Microstresul (%)
Ti	SCL	3,21	3,30	1,10	455/318	0,20/0,28
	Ti metal	3,84	NA	0,43		
TiN/Ti	SCL	2,19	1,06	0,94	52/25	0,90/0,59
	TiN	5,12	NA	2,20		

Tabelul 1 - Rezultatele simulării XRR (SCL = strat de contaminare a suprafeței) și caracteristicile structurale estimate din diagramele Williamson-Hall și din analiza profilului liniei

Imaginile AFM înregistrate în cazul substratului de Ti lustruit au prezentat caracteristici morfologice cu goluri și dealuri, în timp ce valoarea medie RMS a fost de 4,1 nm și Ra = 3,29 nm (Fig. 3).

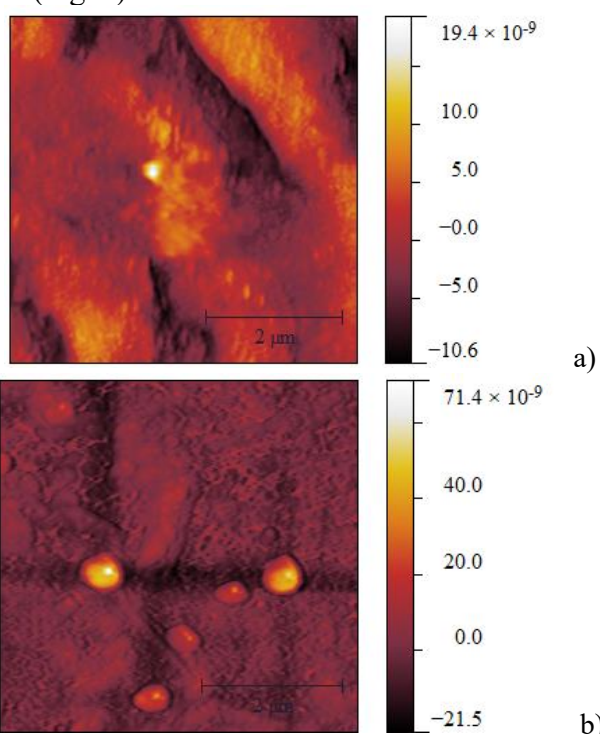


Fig. 3 Imagini tipice AFM ale substratului de Ti (a) și TiN/Ti (b)

Depunerea unui film subțire de TiN pe suprafața de Ti lustruit a crescut ușor valorile RMS la 7 nm și Ra = 4,55 nm. Mai mult, filmul TiN copiază topografia substratului. În plus, particule sferice distribuite aleatoriu, cu dimensiuni nanometrice (300–400 nm) au fost observate pe suprafața filmelor, cel mai probabil fiind generate în timpul procesului de ablație cu laserul.

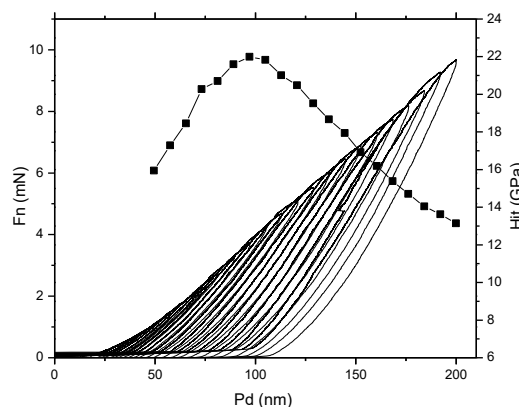


Fig. 4 – Curbele de încărcare-descărcare de nanoindentare progresivă în mod multiciclu și duritate, ambele în funcție de adâncimea de penetrare, obținute din proba de TiN.

Figura 4 prezintă cele 25 de curbe de încărcare-descărcare din măsurarea PMC (25 de cicluri) înregistrate din proba TiN/Ti, în funcție de adâncimea de penetrare. Fiecare valoare a durității din măsurătorile PMC a fost reprezentată grafic în funcție de adâncimea de penetrare. Dacă se analizează graficul din Fig. 4, se poate observa o creștere a durității până la un punct critic, urmată de o scădere constantă și semnificativă, spre, dar nu egală cu valorile reprezentative pentru substratul Ti. Adâncimea de penetrare relativ scăzută și efectul de întărire al filmelor rămase sunt responsabile pentru diferența dintre valorile durității (măsurate direct pe substrat și rezultate din testele PMC). Pentru adâncimi de penetrare mai mici (< 50 nm), pot fi obținute valori neconcludente de duritate, ca o consecință a efectului mărimii indentării (ISE). ISE este cauzat în general de rugozitatea suprafeței, de prezența straturilor de contaminare pe suprafața probei, sau de tocirea vârfului indenterului, mai degrabă decât de un efect al materialului real (Udalov, 2019). Mai mult, având în vedere că măsurătorile din timpul testului

PMC se fac în același loc, indentări consecutive ar introduce tensiuni în material, datorită deformării granulelor, rezultând valori mai mari de duritate. În consecință, am ajuns la concluzia că o adâncime optimă de penetrare pentru indentările cu adâncime fixă ar fi în intervalul 60–80 nm, evitând astfel atât efectele ISE, cât și întărirea legată de tensiune.

Rezultatele nanoindentării pentru filmul de TiN și substratul de titan, împreună cu sarcinile critice observate în urma testelor de aderență, și coeficientul de frecare rezultat din testele de uzură, sunt prezentate în Tabelul 2. Filmul de TiN este semnificativ mai dur, comparativ cu substratul de titan.

Proba	Nanoindentare		Aderența			Coeficient frecare
	Hit [GPa]	Eit [GPa]	Lc <sub>1</sub> [mN]	Lc <sub>2</sub> [mN]	Lc <sub>3</sub> [mN]	
<b>TiN</b>	26,81 ±1,92	236,81±19,18	–	404,12±80,09	1420,16±22,95	<b>0,16</b>
<b>Ti (substrat)</b>	2,66 ±0,18	157,94±6,39	–	–	–	<b>0,49</b>

Tabelul 2 - Rezultatele de nanoindentare și aderență pentru proba TiN/Ti

Testele de aderență au fost limitate la suprafața probelor de grosime relativ uniformă. Valorile de sarcină critică au fost obținute în urma analizei la microscop optic ale pistelor de uzură, iar acestea sunt definite astfel: Lc<sub>2</sub> – sarcina necesară pentru prima delaminare a filmului (unde suportul este vizibil); Lc<sub>3</sub> – sarcina necesară pentru îndepărtarea totală a filmului (Fig. 5). Luând în considerare strict valorile de încărcare critică din Tabelul 2, filmul de TiN prezintă o aderență relativ medie la substratul de titan. Acest factor ar putea fi îmbunătățit prin mai multe mijloace: modificarea anumitor parametri de depunere; utilizarea unui strat intermediar ca promotor de adeziune; creșterea rugozității suportului etc.

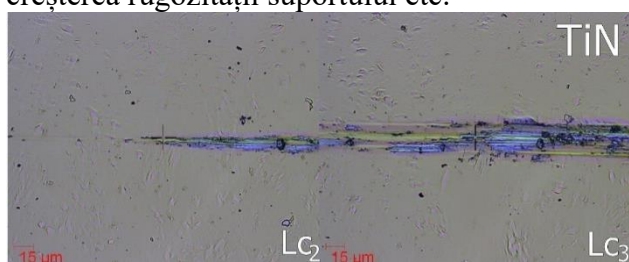


Fig. 5 Delaminarea filmului de TiN de pe Ti

Variația coeficientului de frecare, în funcție de distanță, pentru învelișul de TiN și substratul gol de Ti, este prezentată în Fig. 6. Se poate observa un regim de frecare scăzut pe toată durata testului, în cazul filmului de TiN, care sugerează că filmul este rezistent la uzură în aceste condiții, în timp ce coeficientul de frecare pentru substrat, obținut în condiții identice, este semnificativ.

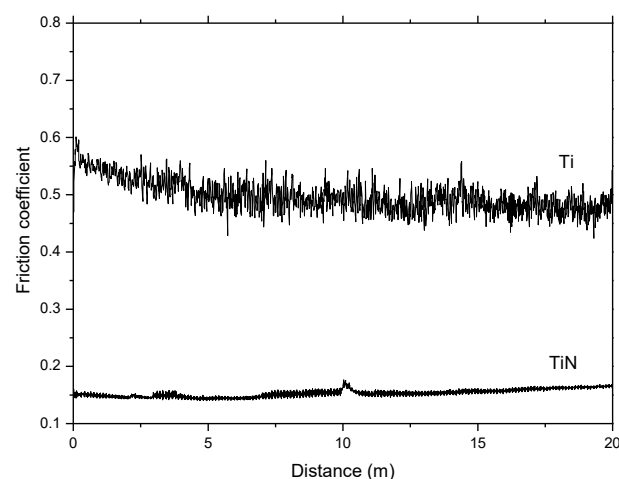


Fig. 6 Variația coeficientului de frecare în funcție de distanță, pentru învelișul TiN și substratul Ti

Gradul de uzură după 20 m poate fi observat în Fig. 7. Învelișul de TiN prezintă un coeficient de frecare relativ scăzut ( $\mu = 0,16$  – Tabelul 2) și era încă prezent la sfârșitul testului. Această observație sugerează că există o corelație clară între coeficientul de frecare scăzut și comportamentul bun la uzură al acoperirii TiN.

Un material are o rezistență mai bună la coroziune dacă are o densitate mai mică a curentului de coroziune, o rezistență mai mare la polarizare și un potențial de coroziune mai mare. Toți acești parametri pentru probele de Ti și TiN/Ti au fost estimați prin analize de voltametrie cu baleiaj liniar (LSV).

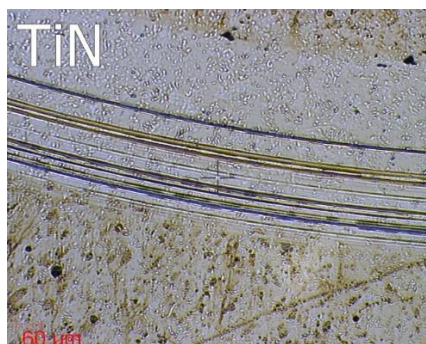


Fig. 7 Urmă de uzură pentru acoperirea TiN obținută împotriva unei bile de safir

Rezultatele LSV au arătat o rezistență bună la coroziune pentru ambele tipuri de probe inițiale, ele prezentând valori similare ale parametrilor de coroziune. După evaluarea inițială, probele de Ti gol și Ti acoperit cu filme subțiri de TiN au fost introduse în SBF la temperatura camerei și păstrate timp de 32 de zile. Ulterior, spectrele lor Tafel au fost înregistrate din nou și parametrii de coroziune corespunzători calculați (Tabelul 3).

Proba	$I_{corr}$ ( $\mu A/cm^2$ )		$R_p$ (k $\Omega$ )		$E_{corr}$ (mV)	
	inițial	după 32 zile	inițial	după 32 zile	inițial	după 32 zile
Ti	5,90	12,81	20,05	11,69	- 253	- 447
TiN/Ti	4,35	6,35	21,86	16,94	- 218	- 384

Tabelul 3 - Comparație între parametrii inițiali de coroziune și cei măsurati după 32 de zile de imersie în SBF

După 32 de zile de imersare în SBF, densitatea curentului de coroziune al probei de Ti a atins o valoare semnificativ mai mare decât cea măsurată pentru proba TiN/Ti, în timp ce rezistența sa la polarizare a scăzut de aproape două ori. După cum se știe, atunci când suprafața Ti este expusă mediului ambiant, pe ea se formează o peliculă de oxid de Ti aderentă, fără discontinuități, ea acționând ca o barieră cinetică care împiedică oxidarea ulterioară și pierderea ionilor. Când a fost imersat în SBF, pasivarea Ti a scăzut brusc și densitatea curentului de coroziune a crescut cu câteva ordine de mărime. Ionii de clor sunt adsorbiți preferențial pe suprafața oxidului de Ti. Compusul de oxiclură format se caracterizează prin defecte în rețea și o solubilitate mai mare decât oxidul de Ti. Așadar ionii de clor promovează ionizarea metalului și densitatea curentului de coroziune crește conform așteptărilor.

Pentru probele de Ti acoperite cu straturi subțiri de TiN există modificări foarte mici ale parametrilor de coroziune, care explică un comportament bun împotriva coroziunii. La o concluzie similară s-a ajuns după calculul vitezei de coroziune; proba de Ti gol a arătat o viteză de coroziune de 158  $\mu m/an$ , în timp ce prin acoperire cu TiN, rata de coroziune a fost redusă la 80  $\mu m/an$ , așa cum este afișat în Tabelul 4.

Proba	Viteza de coroziune inițială ( $\mu m/an$ )	Viteza de coroziune după 32 zile ( $\mu m/an$ )
Ti	49,99	158,80
TiN/Ti	55,41	79,55

Tabelul 4 - Viteza de coroziune a probelor după 32 de zile de imersie în SBF

### Concluzii:

Filmele de TiN au fost sintetizate pe substraturi de Ti lustruite, folosind tehnica de depunere cu ajutorul laserului pulsant, la temperatura camerei. Acoperirile de TiN au fost policristaline, dense și netede.

Testele de nanoindentare au indicat o duritate de aproximativ 27 GPa, semnificativ mai mare decât valoarea corespunzătoare de 2,66 GPa măsurată pentru probele de Ti goale.

Testele de zgâriere și uzură au arătat o aderență relativ bună, un coeficient de frecare de 0,16 (comparativ cu 0,49 pentru substratul Ti) și rate scăzute de uzură.

Probele de TiN/Ti au fost testate împotriva coroziunii în fluidele corporale simulate pentru durate de până la 32 de zile. Rezultatele au arătat că acoperirea implanturilor de titan cu folii de TiN este o metodă bună de creștere a rezistenței la coroziune a implanturilor de Ti. Prezența filmelor pe suprafața de Ti a diminuat considerabil coroziunea implanturilor și eliberarea ionilor metalici în soluție.

### Bibliografie

- [1] Bauer S, Schmuki P, von der Mark K, Park J, *Engineering biocompatible implant surfaces: Part I: Materials and surfaces*, Prog. Mat. Sci., 2013: 58: 261–326.
- [2] Soundrapandian C, Bharati S, Basu D, Datta S, *Studies on novel bioactive glasses and bioactive glass–nano-HAp composites suitable for coating on metallic implants*, Ceram. Int., 2011: 37: 3: 759– 769.
- [3] Du P, Li B, Chen J, Li K, Xie G, *Novel Ti-based*

- bulk metallic glass free of toxic and noble elements for bio-implant applications*, Journal of Alloys and Compounds, 2022: 934: 167996-168006.
- [4] Met C, Vandenbulcke L, Sainte Catherine MC, *Friction and wear characteristics of various prosthetic materials sliding against smooth diamond-coated titanium alloy*, Wear, 2003: 255: 7-12: 1022-1029.
- [5] Longo G, Girasole M, Pompeo G, Cricenti A, Misiano C, Acclavio A, Tizzoni AC, Mazzola L, Santini P, Politi L, Scandurra R, *Effect of titanium carbide coating by ion plating plasma-assisted deposition on osteoblast response: A chemical, morphological and gene expression investigation*, Surf. Coat. Tech., 2010: 204: 2605-2612.
- [6] Joshi T, Sharma R, Mittal VK, Gupta V, *Comparative investigation and analysis of hip prosthesis for different bio-compatible alloys*, Materials Today: Proceedings, 2021: 43: 1: 105-111.
- [7] Mohedano M, Matykina E, Arrabal R, Pardo A, Merino MC, *Metal release from ceramic coatings for dental implants*, Dent Mater., 2014: 30: 3: e28-e40.
- [8] Holmberg A, Gudrún Thórhallsdóttir V, Robertsson O, W-Dahl A & Stefánsdóttir A, *75% success rate after open debridement, exchange of tibial insert, and antibiotics in knee prosthetic joint infections*, Acta Orthop., 2015: 86: 4: 457-462.
- [9] Mary P, Bachy M, Mascard É, Gouin F, *Secondary orthopaedic complications after childhood tumors of the musculoskeletal system*, Bull. Cancer, 2015: 102: 593-601.
- [10] Guiñón Pina V, Dalmau A, Devesa F, Amigó V, Igual Muñoz A, *Tribocorrosion behavior of beta titanium biomedical alloys in phosphate buffer saline solution*, J. Mech. Behav. Biomed. Mater., 2015, 46, pp. 59-68.
- [11] Dalmau A, Guiñón Pina V, Devesa F, Amigó V, Igual Muñoz A, *Electrochemical behavior of near-beta titanium biomedical alloys in phosphate buffer saline solution*, Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl., 2015: 48: 55-62.
- [12] Gotman I, Gutmanas EY, *Titanium nitride-based coatings on implantable medical devices*, Advanced Biomaterials and Devices in Medicine, 2014: 1: 53-73.
- [13] Sedira S, Achour S, Avci A, Eskizeybek V, *Physical deposition of carbon doped titanium nitride film by DC magnetron sputtering for metallic implant coating use*, Appl. Surf. Sci., 2014: 295: 81-85.
- [14] Shi X, Lingli X, Munar ML, Ishikawa K, *Hydrothermal treatment for TiN as abrasion resistant dental implant coating and its fibroblast response*, Mater. Sci. Eng. C Mater. Biol. Appl., 2015: 49: 1-6.
- [15] Fujioka H, *Pulsed Laser Deposition (PLD)*, Editor(s): Thomas F. Kuech, In Handbook of Crystal Growth, Handbook of Crystal Growth (Second Edition), North-Holland, 2015: 365-397.
- [16] Sugavaneshwar R, Ishii S, Dao T, Ohi A, Nabatame T, Nagao T, *Fabrication of highly metallic TiN films by Pulsed Laser Deposition method for plasmonic applications*, ACS Photonics, 2018: 5(3): 814-819.
- [17] Vura S, Rai R, Nukala P, Raghavan S, *Reactive pulsed laser deposition of low particulate density and epitaxial TiN films on Si (100) for functional oxide integration*, Thin Solid Films, 2022: 758: 139456-139476.
- [18] Escalona M, Bhuyan H, Ibacache S, Retamal MJ, Saikia P, Borgohain C, Valenzuela JC, *Study of titanium nitride film growth by plasma enhanced pulsed laser deposition at different experimental conditions*, Surface and Coatings Technology, 2021: 405: 126492-126508.
- [19] Chathapuram VS, Du T, Sundaram KB and Desai V, *Role of oxidizer in the chemical mechanical planarization of the Ti/TiN barrier layer*, Microelectronic Engineering, 2003: 65(4): 478-488.
- [20] Kokubo T, Yamaguchi S, *Bioactive Layer Formation on Metals and Polymers*, Editor(s): Paul Ducheyne, Comprehensive Biomaterials II, Elsevier, 2017: 311-332.
- [21] Udalov A, Parshin S, Udalov A, *Indentation size effect during measuring the hardness of materials by pyramidal indenter*, Materials Today: Proceedings, 2019: 19: 5, 2034-2036.

**Contribuția autorilor:** conceptualizare LF; designul cercetării: LF, validarea metodologiei: LF; culegerea datelor: LF, analiza datelor și / sau interpretarea datelor: LF; scriere-pregătirea textului inițial LF, revizuire și editare: LF

**Surse de finanțare:** Această cercetare a fost susținută de un grant al Autorității Naționale pentru Cercetare Științifică și Inovare, CNCS/CCCDI - UEFISCDI, numărul de proiect PN-III-P2-2.1-PED-2016-0621, în cadrul PNCDDI III” și de Uniunea Europeană, proiectul de fonduri structurale PRO-DD (POS-CCE, O.2.2.1., ID 123, SMIS 2637, ctr. Nr. 11/2009).

**Conflicte de interese:** autoarea nu au conflicte de interese relevante pentru acest articol.