

## ROMANA

A doua etapa a proiectului PED 605/2022- Depunerea MAPLE a unor nano-acoperiri active pentru aplicatii multifunctionale ale aliajului TiTaZrAg a cuprins trei pachete de activitati si anume: 1) Dezvoltarea de nanoacoperiri multifunctionale TiO<sub>2</sub>- ZnO<sub>2</sub>-GO/Ch pe substraturi TiTaZrAg prin MAPLE; 2) Evaluarea proprietatilor mecanice prin compararea a trei clase de aliaje: TiTaZrAg, TiTaZrAg/TiO<sub>2</sub>- ZnO<sub>2</sub>-BG/Ch și TiTaZrAg/TiO<sub>2</sub>- ZnO<sub>2</sub>-GO/Ch; 3) Monitorizarea comportamentului aliajelor TiTaZrAg acoperite pe termen scurt și mediu.

In pachetul 1) Dezvoltarea de nanoacoperiri multifunctionale TiO<sub>2</sub>- ZnO<sub>2</sub>-GO/Ch pe substraturi TiTaZrAg prin MAPLE au fost cuprinse urmatoarele activitati:

- Proiectarea și prepararea unei noi formulări multifunctionale nanocompozite pe bază de chitosan (Ch), oxid de grafen (GO), titan (TiO<sub>2</sub>) și nanoparticule de oxid de zinc (ZnO<sub>2</sub>);

In cadrul acestei activitati, continuand cu rezultatele din etapa precedenta, unde au fost obtinute si analizate acoperiri pe baza de Chi si BG cu diverse adaosuri de ZnO, au fost obtinute si analizate o serie de acoperiri in care s-au introdus nanoparticule de TiO<sub>2</sub> si oxid de grafena redus. Stabilitatea suspensiilor coloidale obtinute a fost analizata si evaluata prin intermediul masuratorilor de potential  $\zeta$  care a permis alegerea combinatiilor optime de slemente din suspensii si cantitatea acestora necesare pentru depunerile prin MAPLE.

- Determinarea parametrilor optimi de depunere pentru a genera acoperiri omogene si bine atasate; Fabricarea/depunerea acoperirilor multifunctionale TiO<sub>2</sub>-ZnO<sub>2</sub>-GO/Ch pe substraturi TiTaZrAg prin MAPLE;

Folosind informatiile legate de suspensii din activitatea precedenta, cele mai bune suspensii au fost selectate pentru depunerea prin tehnica MAPLE pe substratul 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag. Au fost variati mai multi parametri de lucru, combinatia ideala, fiind urmatoarea:

- presiunea in camera de depunere: 10<sup>-6</sup> mbar;
- distanta de lucru tinta - substrat: 3 cm;
- lungimea de undă LASER la iesirea din sistemul OPO: 2700 nm;
- frecventa LASER 10 Hz;
- energie LASER 28 mJ/puls;
- numar de pulsuri LASER: 35000;
- aria spotului LASER pe țintă: 0.9 mm<sup>2</sup>;

- Evaluarea funcționalității acoperirilor TiO<sub>2</sub>-ZnO<sub>2</sub>-GO/Ch nou dezvoltate prin evaluarea proprietăților lor structurale, morfologice și compoziționale implicând diferite metode de caracterizare.

In cadrul acestei activitati filmele compozite depuse pe 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag prin tehnica MAPLE au fost evaluate structural, morfologic și compozițional printr-o serie de tehnici: Spectroscopie în infraroșu cu transformata Fourier (FT-IR), microscopie electronica de baleiaj (SEM) cuplata cu spectroscopie cu raze X cu dispersie energetica (EDX), spectroscopie Raman. Testele au aratat ca depunerile sunt uniforme, omogene si contin toate elementele din suspensiile depuse, dovedind fiabilitatea si versatilitatea tehnicii MAPLE.

In pachetul 2) Evaluarea proprietatilor mecanice prin compararea a trei clase de aliaje: TiTaZrAg, TiTaZrAg/TiO<sub>2</sub>- ZnO<sub>2</sub>-BG/Ch și TiTaZrAg/TiO<sub>2</sub>- ZnO<sub>2</sub>-GO/Ch au fost cuprinse urmatoarele activitati:

- Teste de duritate, încovoiere și modulul de elasticitate la scară macro/micro pentru a evalua comportamentul mecanic global al tuturor celor trei clase de aliaje.

- Teste de nano-indentare și nano-zgâriere pentru a evalua proprietățile mecanice locale corelate cu topografie ale tuturor probelor.

- Studii corelate de topografie și forte de adeziune localizate pentru toate probele.

Monitorizarea grosimii depunerilor MAPLE a fost realizată folosind măsurători de elipsometrie, care au precedat măsurătorile mecanice realizate pentru fiecare probă. Grosimile filmelor depuse au variat între 14 și 33 nm. Forțele de aderență și testele de nano-indentare au fost efectuate folosind un microscop de forță atomică (AFM) după ce au fost prelevate imagini topografice. Pentru toate probele, forțele de nano-indentare înregistrate se mențin în intervalul  $50 \pm 5$  nN arătând o duritate a depunerilor similară cu a substratului, datorită grosimii mici a filmului. Forma generală a curbelor înregistrate indică ca filmele depuse nu se rup în timpul indentării, având un caracter elastic. Din datele înregistrate s-au putut trage următoarele concluzii: adăugarea de fază ceramică în acoperire duce la o scădere a forțelor de adeziune pe suprafață; adăugarea de  $\text{TiO}_2$  în compoziție produce forțele de adeziune similare cu cele înregistrate pentru substrat; cele mai mari forte au fost înregistrate pentru chitosan.

Pachetul 3) Monitorizarea comportamentului aliajelor TiTaZrAg acoperite pe termen scurt și mediu a conținut următoarele activități:

- Teste electrochimice în diferite condiții experimentale (pH, temperatură, NaCl 3,5%), pentru probele obținute

- Măsurători (EC-AFM) pentru a observa în timp real procesele de coroziune/produșii de coroziune care au loc/apar pe cele trei tipuri de suprafețe ale aliajelor;

Determinările electrochimice pentru estimarea vitezei de coroziune și a stabilității probelor au fost efectuate cu un potențostat PGSTAT100N (Metrohm Autolab) în NaCl 3.5% la pH 5 și temperatura de 30 °C folosind celule cu trei electrozi care constau din probe utilizate ca electrozi de lucru, Ag/AgCl ca referință și o placută de Pt ca contraelectrod. Monitorizarea coroziunii (grafice Tafel) a fost efectuată la  $\pm 200$  mV față de OCP timp de 50 de zile de imersie. Datele înregistrate arată o bună stabilitate a probelor și o rezistență mare la coroziune.

Topografia probelor a fost investigată prin tehnica EC-AFM în modul contact atât înainte cât și după 50 de zile de imersare în soluție NaCl 3,5%. Imaginile obținute au arătat o stabilitate bună a probelor analizate, dar și o tendință a fazelor ceramice depuse să devină puncte de nucleație pentru produși de coroziune sau depuneri din electrolit.

- Monitorizarea ICP-MS în timpul eliberării ionilor atât din aliajul gol, cât și din aliajele acoperite;

Au fost supuse analizei ICP-MS, probe de aliaj TiZrTaAg neacoperit și acoperit cu Ch-BG-GO, introduse în soluție de fluid fiziologic simulat. Metalele de interes au fost: Ti, Zr, Ta, Ag. S-a observat că prezenta acoperirii îmbunătățește rezistența la eliberarea de ioni, ionii de Zr nemaifiind detectați de-a lungul perioadei de timp testate (130 zile).

## ENGLISH

The second stage of the PED 605/2022 project - MAPLE deposition of active nano-coatings for multifunctional applications of TiTaZrAg alloy included three packages of activities, namely: 1) Development of multifunctional TiO<sub>2</sub>-ZnO<sub>2</sub>-GO/Ch nanocoatings on TiTaZrAg substrates through MAPLES; 2) Evaluation of mechanical properties by comparing three classes of alloys: TiTaZrAg, TiTaZrAg/TiO<sub>2</sub>-ZnO<sub>2</sub>-BG/Ch and TiTaZrAg/TiO<sub>2</sub>-ZnO<sub>2</sub>-GO/Ch; 3) Monitoring the behavior of coated TiTaZrAg alloys in the short and medium term. In package 1) Development of multifunctional TiO<sub>2</sub>-ZnO<sub>2</sub>-GO/Ch nanocoatings on TiTaZrAg substrates through MAPLE, the following activities were included: - Design and preparation of a new multifunctional nanocomposite formulation based on chitosan (Ch), graphene oxide (GO), titanium (TiO<sub>2</sub>) and zinc oxide nanoparticles (ZnO<sub>2</sub>); Within this activity, continuing with the results of the previous stage, where coatings based on Chi and BG with various additions of ZnO were obtained and analyzed, a series of coatings were obtained and analyzed in which TiO<sub>2</sub> nanoparticles were introduced and reduced graphene oxide. The stability of the obtained colloidal suspensions was analyzed and evaluated by means of  $\zeta$  potential measurements, which allowed the choice of the optimal combinations of suspensions and their quantity required for MAPLE deposition. - Determining the optimal deposition parameters to generate homogeneous and well-attached coatings; Fabrication/deposition of multifunctional TiO<sub>2</sub>-ZnO<sub>2</sub>-GO/Ch coatings on TiTaZrAg substrates by MAPLE; Using the information related to the suspensions from the previous activity, the best suspensions were selected for the MAPLE deposition on the 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag substrate. Several working parameters were varied, the ideal combination being the following: - pressure in the deposition chamber: 10<sup>-6</sup> mbar; - target working distance - substrate: 3 cm; - LASER wavelength at the exit from the OPO system: 2700 nm; - LASER frequency 10 Hz; - LASER energy 28 mJ/pulse; - number of LASER pulses: 35000; - LASER spot area on the target: 0.9 mm<sup>2</sup>; - Evaluation of the functionality of the newly developed TiO<sub>2</sub>-ZnO<sub>2</sub>-GO/Ch coatings by evaluating their structural, morphological and compositional properties involving different characterization methods. Within this activity, the composite films deposited on 73Ti-20Zr-5Ta-2Ag by the MAPLE technique were structurally, morphologically and compositionally evaluated by a series of techniques: Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), scanning electron microscopy (SEM) coupled with energy dispersive X-ray spectroscopy (EDX), Raman spectroscopy. The tests showed that the deposits are uniform, homogeneous and contain all the elements from the deposited suspensions, proving the reliability and versatility of the MAPLE technique.

In package 2) Evaluation of mechanical properties by comparing three classes of alloys: TiTaZrAg, TiTaZrAg/TiO<sub>2</sub>-ZnO<sub>2</sub>-BG/Ch and TiTaZrAg/TiO<sub>2</sub>-ZnO<sub>2</sub>-GO/Ch the following activities were included: - Macro/micro scale hardness, bending and modulus of elasticity tests to assess the overall mechanical behavior of all three alloy classes. - Nano-indentation and nano-scratch tests to evaluate topography-correlated local mechanical properties of all samples. - Correlated studies of topography and localized adhesion forces for all samples. Monitoring the thickness of the MAPLE deposits was performed using ellipsometry measurements, which preceded the mechanical measurements performed for each sample. The thicknesses of the deposited films varied between 14 and 33 nm. Adhesion forces and nano-identification tests were performed using an atomic force microscope (AFM) after topographic images were taken. For all the samples, the recorded nano-indentation forces are maintained in the range of 50±5 nN, showing a hardness of the deposits similar to that of the substrate, due to the small thickness of the film. The general shape of the recorded curves indicates that the deposited films do not break during identification, having an elastic character. The following conclusions could be drawn from the recorded data: the addition of the ceramic phase in the coating leads to a decrease in the adhesion forces on the surface; the

addition of TiO<sub>2</sub> in the composition produces adhesion forces similar to those recorded for the substrate; the highest forces were recorded for chitosan. Package 3) Monitoring the behavior of coated TiTaZrAg alloys in the short and medium term included the following activities: - Electrochemical tests in different experimental conditions (pH, temperature, NaCl 3.5%), for the obtained samples - Measurements (EC-AFM) to observe in real time the corrosion processes/corrosion products that take place/appear on the three types of alloy surfaces; The electrochemical determinations to estimate the corrosion rate and stability of the samples were performed with a PGSTAT100N potentiostat (Metrohm Autolab) in NaCl 3.5% at pH 5 and temperature 30 °C using three-electrode cells consisting of samples used as working electrodes, Ag/AgCl as reference and a Pt plate as counter electrode. Corrosion monitoring (Tafel plots) was performed at  $\pm 200$  mV vs. OCP for 50 days of immersion. The recorded data show a good stability of the samples and a high resistance to corrosion. The topography of the samples was investigated by the EC-AFM technique in contact mode both before and after 50 days of immersion in 3.5% NaCl solution. The images obtained showed a good stability of the analyzed samples, but also a tendency of the deposited ceramic phases to become nucleation points for corrosion products or deposits from the electrolyte. - ICP-MS monitoring during ion release from both bare alloy and coated alloys; Samples of TiZrTaAg alloy uncoated and coated with Ch-BG-GO, introduced into simulated physiological fluid solution, were subjected to ICP-MS analysis. The metals of interest were: Ti, Zr, Ta, Ag. It was observed that the presence of the coating improves the resistance to the release of ions, Zr ions being no longer detected throughout the tested time period (130 days).