

**UNIVERSITATEA NAȚIONALĂ DE ȘTIINȚĂ ȘI TEHNOLOGIE
POLITEHNICA BUCUREȘTI**

TEZĂ DE DOCTORAT – REZUMAT

**ABORDĂRI INTEGRATE DE
INVESTIGARE A
MULTIFUNCȚIONALITĂȚII ALIAJULUI
MULTICOMPONENT Ti-20Zr-5Ta-2Ag**

Conducător de doctorat:

Prof. Dr. Chim. Ioana DEMETRESCU

Autor:

Chim. Radu NARTIȚĂ

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

CUPRINS

INTRODUCERE	4
STADIUL DEZVOLTĂRII ȘI POTENȚIALUL DE APLICARE AL ALIAJELOR CU ENTROPIE ÎNALTĂ.....	6
Capitol 1: Tendințe actuale în cercetarea aliajelor cu entropie înaltă.....	7
1.1 Evoluție istorică a conceptului de aliaje cu entropie înaltă (HEAs).....	7
1.2 Strategii de proiectare și dezvoltare a HEAs	9
1.3 Clasificarea aliajelor cu entropie înaltă și aplicațiile acestora.....	12
Capitol 2: Relația dintre structură și proprietăți în aliajele cu entropie înaltă.....	20
2.1. Mecanisme fundamentale în aliajele cu entropie înaltă.....	20
2.2. Proprietăți mecanice și electrochimice ale HEAs.....	24
2.3. Proprietăți funcționale și aplicații specifice.....	27
Capitol 3. Acoperiri bioactive: obținere, caracteristici și proprietăți	30
3.1. Obținerea acoperirilor bioactive	30
3.2. Caracterizarea acoperirilor	32
3.3. Proprietăți ale acoperirilor	34
CONTRIBUȚII ORIGINALE.....	37
Capitol 4: Studiu privind tratamente de pregătire a suprafeței aliajului Ti-20Zr-5Ta-2Ag .	38
4.1 Introducere (ipoteza de lucru și obiective specifice)	38
4.2 Materiale și metode	38
4.3 Rezultate	39
4.3.1 Morfologia și rugozitatea suprafeței.....	39
4.3.2 Compoziția chimică a suprafeței	41
4.3.3 Unghi de contact și microduritate.....	42
4.4 Discuții.....	43
4.5 Concluzii.....	44
Capitol 5: Efectele tratamentului termic asupra structurii și proprietăților aliajului Ti-20Zr-5Ta-2Ag.....	46
5.1 Introducere (ipoteza de lucru și obiective specifice)	46
5.2 Materiale și metode	46
5.2.1 Prepararea probelor.....	46
5.2.2 Caracterizarea suprafeței	47
5.2.3 Analiza compoziției chimice a suprafeței.....	47
5.2.4 Studiul structurii cristaline.....	47
5.2.5 Teste mecanice și electrochimice	48
5.3 Rezultate	48
5.3.1 Morfologia și rugozitatea suprafeței.....	48
5.3.2 Compoziția chimică a suprafeței	53
5.3.3 Structura cristalină	58
5.3.4 Proprietăți mecanice	62
5.3.5 Comportamentul electrochimic	63
5.4 Discuții.....	68
5.5 Concluzii.....	71

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

Capitol 6: Influența unor acoperiri bioactive obținute prin tehnici diferite asupra rezistenței la coroziune și a activității antibacteriene a aliajului Ti-Zr-Ta-Ag	72
6.1 Introducere (ipoteza de lucru și obiective specifice)	72
6.2 Materiale și metode	73
6.2.1 Prepararea probelor.....	73
6.2.2 Depunerea acoperirilor bioactive.....	73
6.2.3 Caracterizarea suprafețelor	74
6.2.4 Evaluarea rezistenței la coroziune	75
6.2.5 Testarea activității antibacteriene	76
6.3 Rezultate	76
6.3.1 Evaluarea morfologică, topografică și a aderenței acoperirilor.....	76
6.3.2 Rezistența la coroziune	84
6.3.3 Activitatea antibacteriană a acoperirilor.....	92
6.4 Discuții.....	94
6.5 Concluzii.....	97
Capitol 7: Electrodepunere simultană a polipirol-naproxen dintr-un solvent eutectic profund natural (NADES) pe aliajul Ti20Zr5Ta2Ag.....	99
7.1. Introducere (ipoteza de lucru și obiective specifice)	99
7.2. Materiale și metode	101
7.2.1. Reactivi, materiale și echipamente utilizate	101
7.2.2. Prepararea electrolitului și electrodepunerea	102
7.2.3. Morfologia și compoziția suprafeței.....	103
7.2.4. Investigații electrochimice.....	103
7.2.5. Evaluarea cineticii de eliberare a Naproxenului.....	103
7.3. Rezultate	104
7.3.1. Investigații electrochimice ale procesului de electrodepunere (voltametrie, cronoamperometrie, cronopotentiometrie)	104
7.3.2. Morfologia și compoziția suprafeței filmelor depuse.....	107
7.3.3. Performanța electrochimică în fluid biologic simulat (OCP, EIS și Tafel)....	111
7.3.4. Profil de eliberare și modele cinetice	121
7.5 Discuții.....	124
7.5 Concluzii.....	126
CONCLUZII FINALE	128
BIBLIOGRAFIE	130
LISTĂ PUBLICAȚII	138

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

INTRODUCERE

În ultimele două decenii, conceptul de aliaje multicomponente proiectate în proporții echimolare sau aproape echimolare, cunoscute sub numele de aliaje cu entropie înaltă (HEAs), a revoluționat domeniul materialelor metalice. Datorită entropiei de configurare ridicate, aceste materiale prezintă stabilitate termodinamică excepțională, distorsiuni ale rețelei cristaline care conduc la durități superioare și sinergii neprevăzute între componente, oferind proprietăți mecanice și funcționale greu de atins prin aliajele convenționale. În paralel, în aplicațiile biomedicale, necesitatea unor implanturi metalice cu rezistență la coroziune, biocompatibilitate și activitate antibacteriană superioare a condus la dezvoltarea unor aliaje pe bază de combinații între Ti, Nb, Mo, Zr, Hf, Ta, Ag și Cu.

În această cercetare s-a ales ca material de bază aliajul Ti20Zr5Ta2Ag, dezvoltat și brevetat în 2019 sub numărul RO 132031 B1 [1]. Acest aliaj a fost ales datorită sinergiei unice dintre Ti (biocompatibilitate și rezistență mecanică), Zr (stabilitate chimică), Ta (rezistență la coroziune) și Ag (activitate antibacteriană), obiectul cercetării fiind investigarea multifuncționalității conferite astfel materialului de bază.

Teza de doctorat îmbină două direcții de cercetare: pe de o parte, fundamentarea teoretică și experimentală a HEA-urilor, cu accent pe tratamentele de suprafață și proprietățile lor, iar pe de altă parte, obținerea și caracterizarea acoperirilor bioactive aplicate pe aliajul Ti20Zr5Ta2Ag. Abordarea urmărește conceptul de multifuncționalitate: studiul influenței tratamentului termic asupra microstructurii și comportamentului electrochimic este orientat spre aplicații industriale solicitante, vizând optimizarea rezistenței la coroziune și a durabilității mecanice, în timp ce dezvoltarea și evaluarea acoperirilor bioactive se concentrează pe performanțe biomedicale – biocompatibilitate și activitate antibacteriană.

Obiectivele tezei vizează caracterizarea microstructurală a aliajului de bază Ti20Zr5Ta2Ag supus diferitelor tratamente de pregătire a suprafeței, evaluarea efectelor tratamentului termic asupra structurii cristaline, compoziției și proprietăților mecanice și electrochimice ale acestui aliaj. De asemenea, se urmărește obținerea și caracterizarea unor acoperirilor bioactive depuse prin tehnici variate, precum și determinarea comparativă a rezistenței la coroziune și a activității antibacteriene.

Capitolul 1 prezintă tendințele actuale în cercetarea aliajelor cu entropie înaltă, urmărind evoluția istorică a conceptului HEA, strategiile de proiectare a acestor materiale, clasificarea principalelor subtipuri și principalele domenii industriale în care găsesc aplicare.

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

Capitolul 2 abordează relația dintre structură și proprietăți în HEA, analizând mecanismele fundamentale, entropia de configurare, distorsiunea rețelei cristaline și efectul „cocktail”, și modul în care acestea pot fi corelate cu microstructura, comportamentul mecanic și performanța electrochimică a aliajelor.

Capitolul 3 se concentrează pe acoperirile bioactive, descriind metodele de obținere, criteriile esențiale de caracterizare, și proprietățile funcționale pe care acestea le conferă implanturilor.

Capitolul 4 detaliază studiul comparativ al două tratamente de pregătire a suprafeței pentru aliajul Ti20Zr5Ta2Ag, cu accent pe caracterizarea morfologică și chimică a suprafeței și rezultatele testelor de contact și microduritate.

Capitolul 5 investighează efectele tratamentului termic asupra structurii și proprietăților aliajului Ti20Zr5Ta2Ag, prezentând condițiile de aplicare, modificările microstructurii, transformările cristaline, precum și rezultatele testelor mecanice și ale analizelor electrochimice în medii corozive.

Capitolul 6 analizează influența acoperirilor bioactive asupra comportamentului la coroziune și asupra activității antibacteriene, comparând două tehnici de depozitare a straturilor, evaluând aderența și topografia suprafeței și prezentând rezultatele testelor de coroziune și de eficacitate antimicrobiană.

Capitolul 7 descrie, pentru prima dată, depunerea electrochimică a filmelor de polipirol încărcate cu Naproxen din solvent eutectic profund natural pe un aliaj multicomponent, Ti20Zr5Ta2Ag, confirmând prin FT-IR incorporarea medicamentului și evidențiind îmbunătățirea marcantă a hidrofilității, creșterea rezistenței la coroziune și eliberarea susținută a Naproxenului.

Secțiunea de concluzii finale și perspective sintetizează principalele rezultate obținute, evidențiază contribuțiile originale ale tezei și propune direcții de cercetare viitoare pentru optimizarea și extinderea aplicabilității materialelor studiate.

STADIUL DEZVOLTĂRII ȘI POTENȚIALUL DE APLICARE AL ALIAJELOR CU ENTROPIE ÎNALTĂ

Capitol 1: Tendințe actuale în cercetarea aliajelor cu entropie înaltă

Aliajele cu entropie înaltă (HEA) reprezintă o revoluție față de paradigma convențională de aliere, în care un element principal predomină, iar celelalte sunt adăugate în proporții mici pentru îmbunătățiri specifice [2]–[4]. În 2004, Cantor et al. au raportat pentru prima dată formarea de aliaje multicomponente echimolare, precum $\text{Fe}_{166}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}$, care cristalizează în fază solidă FCC prin turnare rapidă [5]. Ulterior, publicările în acest domeniu au crescut exponențial, depășind 3.000 de articole în decursul anului 2024.

Definiția strictă a HEA pe baza entropiei de amestec presupune distribuție aleatorie a atomilor, dar numeroase sisteme non-echiatomice sau dual-fazice sunt totuși considerate HEA pe criterii compoziționale sau de soluție solidă monofazică. În aceste materiale, entropia ridicată conferă stabilitate termodinamică, distorsiunea rețelei influențează duritatea și conductivitatea, difuzia lentă contribuie la stabilitatea microstructurală, iar efectul „cocktail” evidențiază sinergii neașteptate între elemente, conducând la proprietăți mecanice și catalitice deosebite [6]–[8].

Producția HEA include procesare în stare lichidă (topire prin arc electric, vid), solidă (compactare și sinterizare a pulberilor) și fabricație aditivă (depunere cu laser, topire selectivă în pat de pulbere) [7]. În special, aditivarea deschide drum către aliaje refractare HEA (RHEA), cu rezistență mecanică și termică superioare [9]. Controlul microstructurii se realizează prin reglarea vitezei de răcire, compoziției și tratamentelor termice, influențând formarea fazelor FCC, BCC sau intermetalice [10], [11]. De asemenea, deformarea plastică severă rafinează grăunții și sporește limitele la curgere și duritatea, generând microstructuri ultrafine pentru condiții extreme de funcționare [12].

În industrie, HEA-urile sunt explorate pentru turbine cu aburi, schimbătoare de căldură, aerospațiale, marine, nucleare, criogenice și biomedicale, datorită combinației unice de rezistență termică, mecanică și anticorozivă [13]–[17].

Tranziția de la aliaje convenționale la sisteme multicomponente a deschis noi întrebări privind stabilitatea termodinamică, difuzia elementelor și comportamentul structural, iar cercetările ulterioare au confirmat că HEA-urile nu exclud metodele clasice de aliere, ci le completează, oferind alternative inovatoare pentru materialele metalice avansate [18]–[20].

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

Capitol 2: Relația dintre structură și proprietăți în aliajele cu entropie înaltă

Aliajele cu entropie înaltă dezvoltă soluții solide aleatorii ce pot fi monofazice, cu structuri cristaline simple (FCC, BCC, HCP), sau polifazice, precum combinații FCC/BCC ori intermetalice $L_{1/2}/B2$. Compoziția inițială, metoda de sinteză și tratamentele termice guvernează natura fazelor și microstructura rezultantă [21]–[23]. Rafinarea grăunților și omogenizarea chimică, de exemplu prin deformare plastică severă, pot transforma structuri bicristaline în rețele nanocristaline monofazice, amplificând efectele de întărire prin soluție solidă și Hall–Petch [24]. În paralel, manipularea condițiilor de solidificare sub presiune ultra-înaltă duce la precipitare fină de nanoparticule și la transformări de fază controlate, sporind duritatea și limita la curgere prin blocarea dislocațiilor la scară nanometrică [25].

Mecanismele de întărire în HEA îmbină distorsiunea rețelei, cauzată de variațiile dimensiunilor atomice și de module diferite, cu acumularea dislocațiilor la granițele grăunților și cu efecte termice la rate mari de deformare. În aliajele refractare, selecția elementelor cu module elastice transversale contrastante rafinează grăunții și limitează difuzia atomică, obținând un compromis optim între rezistență și ductilitate, fără a favoriza fazele fragile [26]. Tratamentele termice, prin reglarea temperaturii și duratei de recoacere, modifică proporția fazelor ordonate versus cele casante (de ex. L_{10} vs. σ), ceea ce permite ajustarea fină a echilibrului dintre rezistență și plasticitate [27].

Proprietățile mecanice ale HEA rezultă din îmbinarea întăririi prin soluție solidă, twinning mecanic și întărirea prin lucru mecanic. Twinning-ul creează bariere suplimentare pentru dislocații, iar acumularea geometrică de dislocații în microstructuri eterogene susține creșterea rezistenței în timp ce menține ductilitatea [28]–[30]. În același timp, proprietățile electrochimice depind de microstructură și de distribuția fazelor; stratificările lamelare pot genera micro-celule galvanice care influențează mecanismele de coroziune, subliniind necesitatea optimizării post-solidificare pentru performanțe anticorozive ridicate [31].

Pentru proiectarea optimă a HEA, metodele computaționale sunt esențiale: CALPHAD anticipează stabilitatea fazelor, teoria funcțională a densității oferă date despre structura electronică și energie de formare, dinamica moleculară explorează mișcările atomice în timpul deformării, iar elementele finite evaluează comportamentul mecanic și interacțiunea strat–substrat. Învățarea automată completează acest peisaj, accelerând descoperirea de noi compoziții și potențiale interatomice, astfel integrând pe deplin datele teoretice și experimentale pentru optimizarea proprietăților [23], [32], [33].

Capitol 3. Acoperiri bioactive: obținere, caracteristici și proprietăți

Suprapfețele aliajelor multiprincipale se pot funcționaliza prin tehnici variate de depunere, adaptate fiecărui substrat și fiecărei molecule de interes. Metode termice, precum laser cladding după topire în vid, densifică rapid filmul prin solidificare controlată, în timp ce tehnici fizico-chimice, pulverizare magnetron sau fabricație aditivă strat-cu-strat, oferă reglaj fin al compoziției și grosimii filmului [34], [35].

Depunerea electrochimică în solvenții eutectici profunzi extinde fereastra electrochimică și permite integrarea directă a ionilor și moleculelor bioactive (polimeri, antibiotice, peptide) fără etape suplimentare de post-tratare [36]–[38]. Oxidarea în micro-arc sau anodizarea formează straturi poroase de oxizi (TiO_2 nanotuburi) cu arhitecturi nano-/microporoase care favorizează nuclearea hidroxiapatitei și osteointegrarea, în timp ce parametrii de tensiune și compoziția electrolitului controlează dimensiunea porilor și grosimea stratului [39]–[42].

Caracterizarea acoperirilor îmbină metode electrochimice pentru cuantificarea curentului de coroziune și a rezistenței de polarizare cu analize structurale, termogravimetrice și măsurători de unghi de contact pentru stabilitatea fizico-chimică [38], [43]–[45]. Proprietățile mecanice și de adeziune se evaluează prin nano-indentare și teste de zgâriere, iar ansamble tribo-corozive „ball-on-disc” permit studiul simultan al uzurii și al reacției anodice [46]. Microscopia electronică de transmisie dezvăluie grosimea reală și porozitatea la scară nanometrică [47], iar testele biologice (viabilitate și adeziune celulară, micro-CT, studii antimicrobiene) corelează arhitectura poroasă și compoziția bioactivă cu osteointegrarea și inhibiția bacteriană [48], [49].

Coating-urile dezvoltate îmbină mecanisme de barieră anticorozivă (pasivare prin oxizi stabili, filmare densă) cu funcții biologice (eliberare controlată de ioni sau molecule bioactive, structuri nanotubulare pentru osteoconducție). Energia liberă de formare a filmelor, sinergiile electrochimice și barierele mecanice se traduc prin module elastice adaptate substratului, duritate crescută și rezistență la solicitări ciclice [34]. Integrarea moleculelor terapeutice (antibiotice, peptide antimicrobiene, vitamine) în matricea stratului asigură profiluri de eliberare susținută, inhibare a biofilmului și stimulare osteogenică, transformând acoperirile HEA în platforme multifuncționale pentru implanturi de ultimă generație [50]–[54].

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

CONTRIBUȚII ORIGINALE

Capitol 4: Studiu privind tratamente de pregătire a suprafeței aliajului Ti-20Zr-5Ta-2Ag

Studiul tratamentelor de pregătire a suprafeței aliajului Ti-20Zr-5Ta-2Ag a evidențiat modificări semnificative ale topografiei, compoziției chimice, energiei de suprafață și proprietăților mecanice, în funcție de natura chimică a procedurii aplicate. Microscopia electronică de baleiaj (SEM) a relevat că, în starea netratată, suprafața prezintă un aspect relativ neted datorită stratului oxidativ nativ (Figura 4.1), în timp ce în cazul probelor supuse tratamentului acid (P2) și alcalin (P3) se observă structuri caracteristice procesului de șlefuire, urmate de modificările induse de tratamentele chimice aplicate.

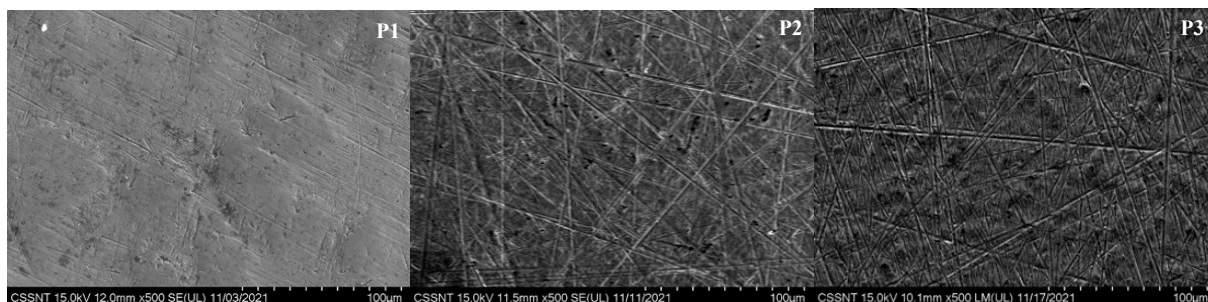


Figura 4.1. Imagini SEM ale suprafeței aliajului Ti-20Zr-5Ta-2Ag pentru probele netratate (P1), tratate acid (P2) și tratate alcalin (P3)

Măsurătorile efectuate prin microscopie cu forță atomică (AFM) au arătat o creștere progresivă a rugozității medii R_a de la 34 nm (P1) la 58 nm (P2) și, respectiv, 72 nm (P3) (Tabelul 4.1), indicând un relief tot mai pronunțat sub influența NaOH.

Tabelul 4.1. Parametrii de rugozitate ai suprafețelor analizate, determinați prin AFM

Parametru	P1 (netratat)	P2 (atac acid)	P3 (tratament alcalin)
R_a (nm)	$34,03 \pm 7,30$	$58,17 \pm 9,93$	$72,23 \pm 11,15$
RMS (nm)	$44,82 \pm 9,48$	$75,06 \pm 12,09$	$92,43 \pm 13,36$
Asimetrie (Skew)	$-0,0576 \pm 0,31$	$-0,4196 \pm 0,29$	$0,2922 \pm 0,29$
Kurtosis	$1,844 \pm 0,67$	$2,456 \pm 1,70$	$1,219 \pm 1,73$

Spectroscopia EDX a confirmat o distribuție omogenă a elementelor pe suprafața netratată, compoziția variind însă semnificativ după tratamente: proba acidă a prezentat o

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

diminuare a oxigenului de la 35 % la 21 % atomic (P2), semn al dizolvării stratului oxidic, în timp ce tratamentul alcalin a ridicat conținutul de oxigen la aproape 58 % și a introdus sodiu în matrice (P3), sugerând formarea de titanai și zirconiati de sodiu (Tabelul 4.2).

Tabelul 4.2. Compoziția chimică de suprafață determinată prin spectroscopie de dispersie a energiei (EDX) pentru probele P1, P2 și P3 (exprimată în procente atomice)

Element	Atomic % - P1	Atomic % - P2	Atomic % - P3
Ti	55,07 ± 2,42	66,65 ± 1,21	35,65 ± 0,75
Zr	8,36 ± 0,52	9,99 ± 0,32	5,41 ± 0,31
Ta	0,83 ± 0,14	0,93 ± 0,09	0,51 ± 0,09
Ag	0,64 ± 0,14	0,85 ± 0,05	0,50 ± 0,06
O	35,11 ± 2,72	21,59 ± 1,41	57,70 ± 0,74
Na	-	-	0,23 ± 0,07

Proprietățile fizico-chimice au fost evaluate prin măsurarea unghiului de contact și a microdurității: P2 a devenit parțial hidrofobă, iar P3 mai hidrofilă, în concordanță cu pierderea stratului oxidic respectiv cu apariția unui strat hidratat de titanat. În ceea ce privește microduratea, atacul alcalin a conferit suprafeței cea mai mare valoare, peste nivelul ușor crescut al probei atacate acid (Tabelul 4.3).

Tabelul 4.3. Valori ale unghiului de contact și microdurității pentru probele analizate

Parametru	P1 (netratat)	P2 (atac acid)	P3 (tratament alcalin)
Unghi de contact (°)	81 ± 3.2	100 ± 1.8	56 ± 2.6
Microdurate (HV)	269 ± 7.2	272 ± 4.6	326 ± 5.1

Mecanismul reacțiilor din soluția de NaOH implică dizolvarea parțială a TiO₂ și formarea etapizată de specii Ti(OH)₄ și titanai negativ încărcăți, ceea ce explică transformările topografice și chimice observate [55]–[57]. Astfel, atunci când se urmărește o suprafață hidrofilă, cu rezistență mecanică sporită și bună aderență a acoperirilor, tratamentul alcalin este de preferat. Pentru o suprafață mai reactivă, predispusă la funcționalizări ulterioare, un atac acid ușor rămâne o opțiune eficientă. Aceste rezultate vor ghida optimizarea proceselor de prelucrare a aliajelor pe bază de titan în aplicații biomedicale și industriale.

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

Capitol 5: Efectele tratamentului termic asupra structurii și proprietăților aliajului Ti-20Zr-5Ta-2Ag

După tratamentul termic, probelor de Ti-20Zr-5Ta-2Ag li s-a modificat vizibil stratul de oxid, culoarea evoluând de la metalic deschis la nuanțe de maro-portocaliu (300 °C), albastru (500 °C) și galben-portocaliu (800 °C), semn al îngroșării succesive a oxidului (Figura 5.1) [58]–[60].

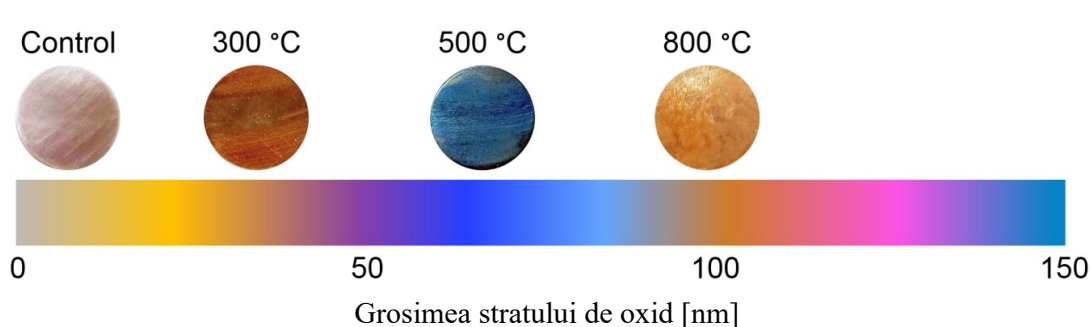


Figura 5.1. Grosimea estimată a stratului de oxid în funcție de variațiile de culoare ale probelor după tratamentul termic

Micrografiile SEM au arătat cum stratul nativ de doar câțiva nanometri se transformă, la 300 °C, într-un film subțire încă transparent peste zgârieturile de șlefuire, în timp ce la 500 °C oxidele acoperă uniform suprafața, iar la 800 °C se formează particule compacte și apar fisuri care indică rigidizarea excesivă a stratului (Figura 5.2).

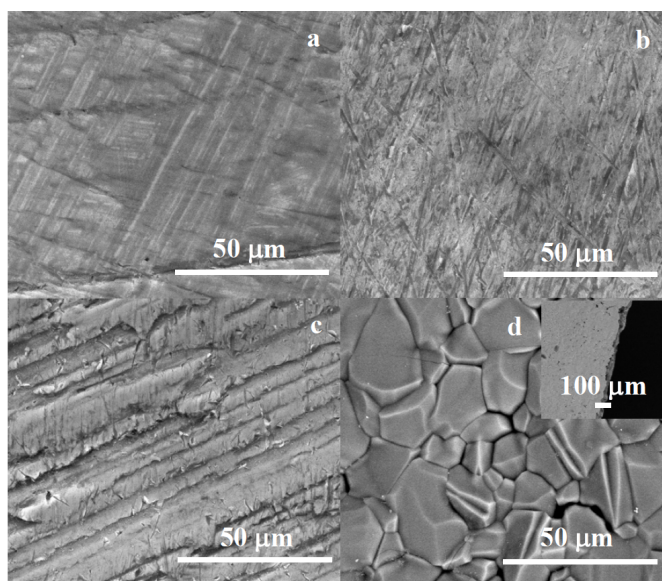


Figura 5.2. Micrografii SEM ale probelor TiZrTaAg: (a) proba martor; (b) probă tratată la 300°C; (c) probă tratată la 500°C; (d) probă tratată la 800°C

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

AFM a relevat că rugozitatea medie urcă de la 56,7 nm (control) la 85,2 nm (300 °C), coboară la 60,7 nm datorită aliniamentului oxidic în creste (500 °C) și ajunge până la 363 nm când cristalele mari de oxid domină suprafața (800 °C) (Figura 5.4; Tabelul 5.1).

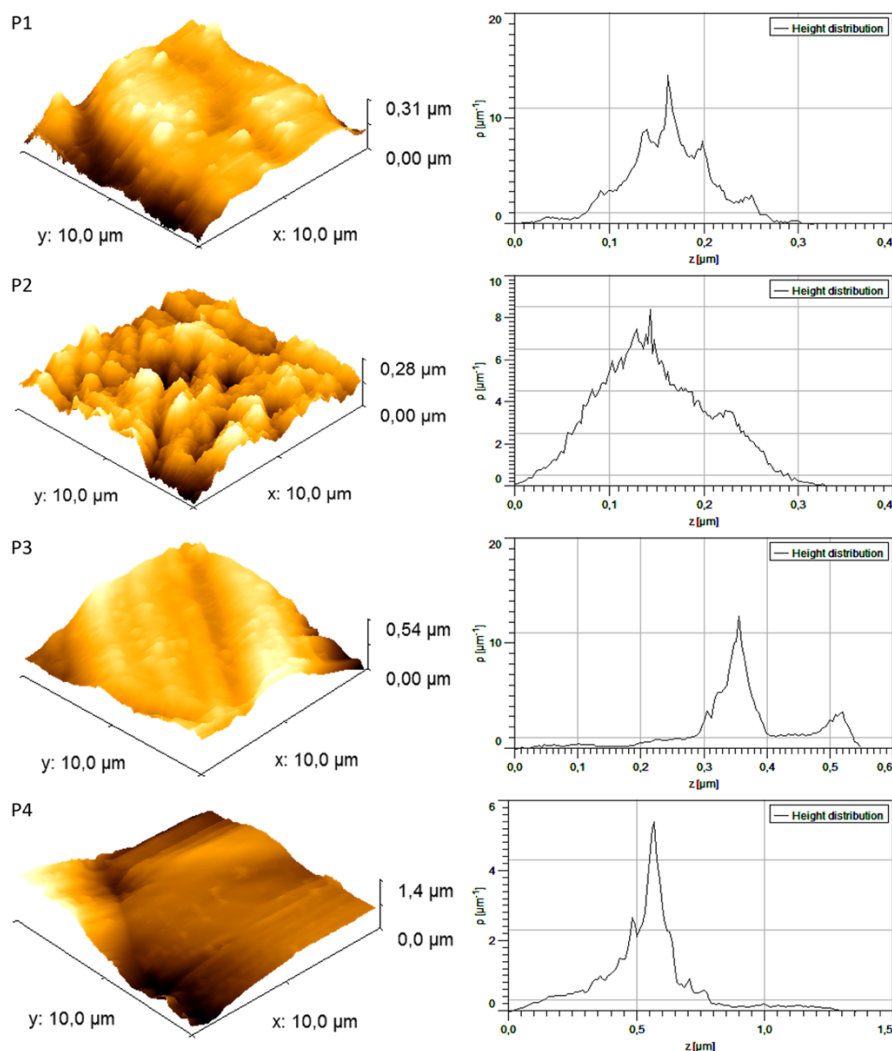


Figura 5.4. Analiza topografiei și rugozității suprafeței probelor de aliaj TiZrTaAg prin AFM: (stânga) imagini 3D ale topografiei și (dreapta) histogramele de înălțime corespunzătoare pentru: P1 – martor; P2 – probă tratată la 300°C; P3 – probă tratată la 500°C; P4 – probă tratată la 800°C

Tabelul 5.1. Parametrii statistici ai rugozității suprafeței pentru probele de aliaj TiZrTaAg

Probă	Rugozitate medie [nm]	Rugozitate RMS [nm]	Asimetrie (Skew)	Curtosis
Control	56.7	69.2	-0.454	-0.479
300°C	85.2	105.0	0.045	-0.136

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

500°C	60.7	87.6	-1.58	4.56
800°C	363	433	-0.212	-0.804

Spectroscopia XPS a confirmat intensificarea vârfurilor caracteristice TiO_2 , ZrO_2 și Ta_2O_5 până la 500 °C, cu argint predominant metalic și semnale slabe de Ag_2O , în timp ce la 800 °C zgomotul crescut și apariția fazelor mixte reflectă o chimie oxidică complexă. Difracția XRD a arătat menținerea structurii hexagonale ($P6_3/mmc$) până la 500 °C, cu volum celular ușor contractat și cristalite mărite ($14,8 \rightarrow 22,0$ nm), iar la 800 °C a apărut o fază triclinică parțial formată, confirmând tranziția structurală (Figurile 5.15–5.18; Tabelul 5.2).

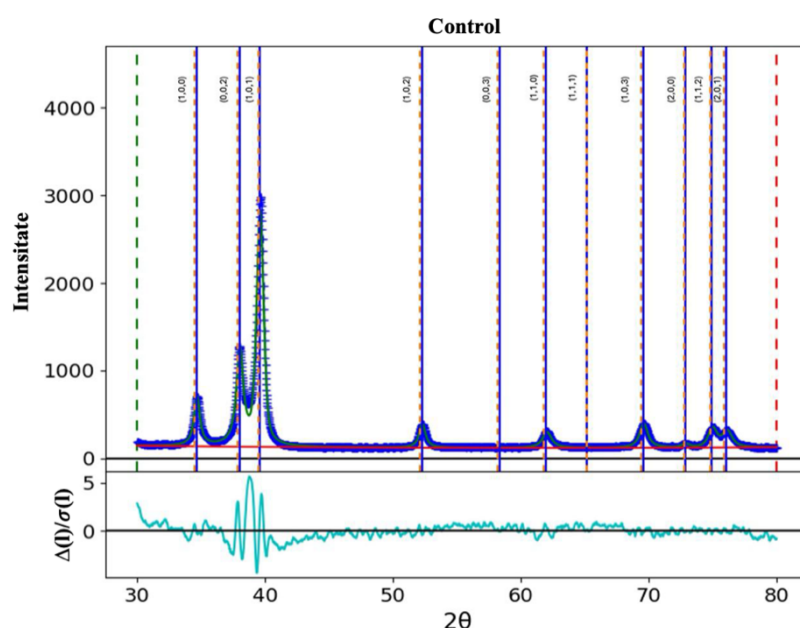


Figura 5.15. Model XRD al probei martor (P1). Liniile galbene întrerupte reprezintă pozițiile de referință pentru faza cristalină, în timp ce liniile albastre corespund vârfurilor experimentale. Curba inferioară arată diferența reziduală dintre datele experimentale și modelul teoretic

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

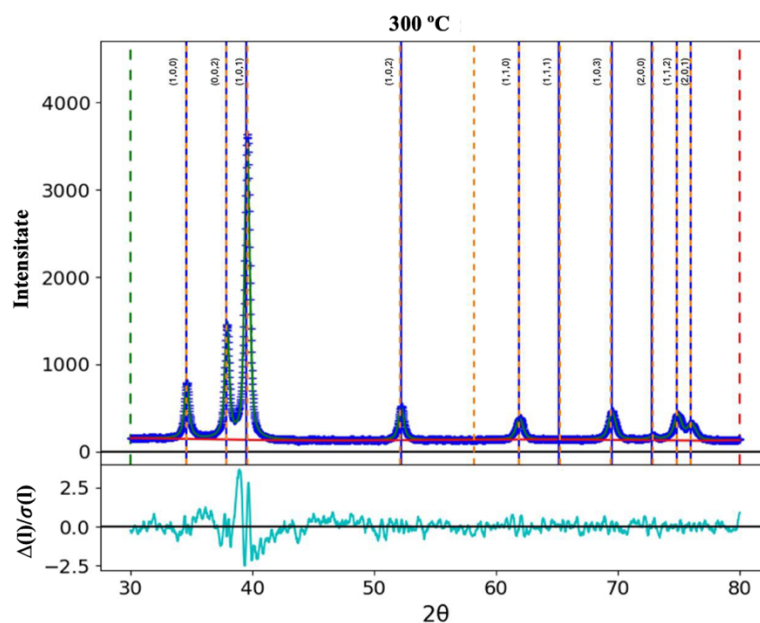


Figura 5.16. Model XRD al probei tratate la 300°C (P2). Liniile galbene întrerupte reprezintă pozițiile de referință pentru faza cristalină, în timp ce liniile albastre corespund vârfurilor experimentale. Curba inferioară arată diferența reziduală dintre datele experimentale și modelul teoretic

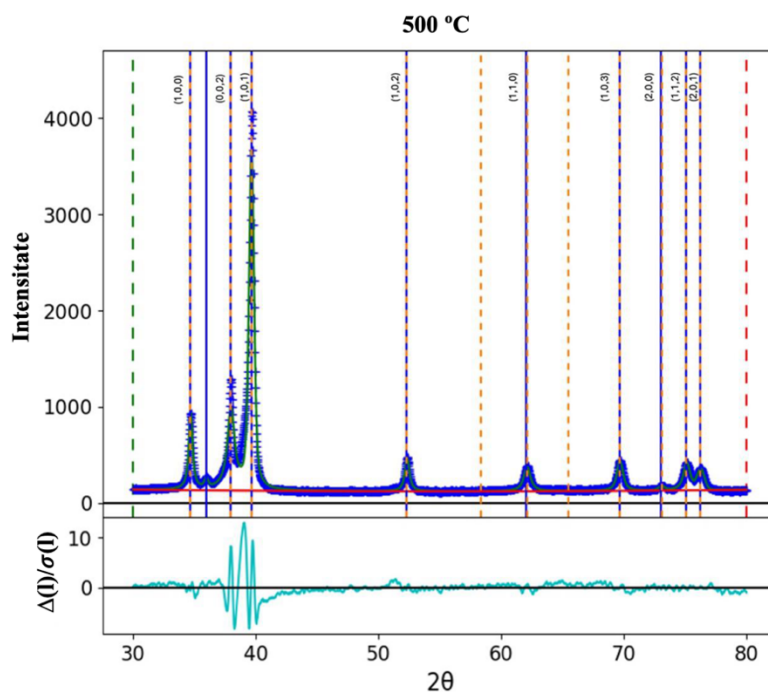


Figura 5.17. Model XRD al probei tratate la 500°C (P3). Liniile galbene întrerupte reprezintă pozițiile de referință pentru faza cristalină, în timp ce liniile albastre corespund vârfurilor experimentale. Curba inferioară arată diferența reziduală dintre datele experimentale și modelul teoretic

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

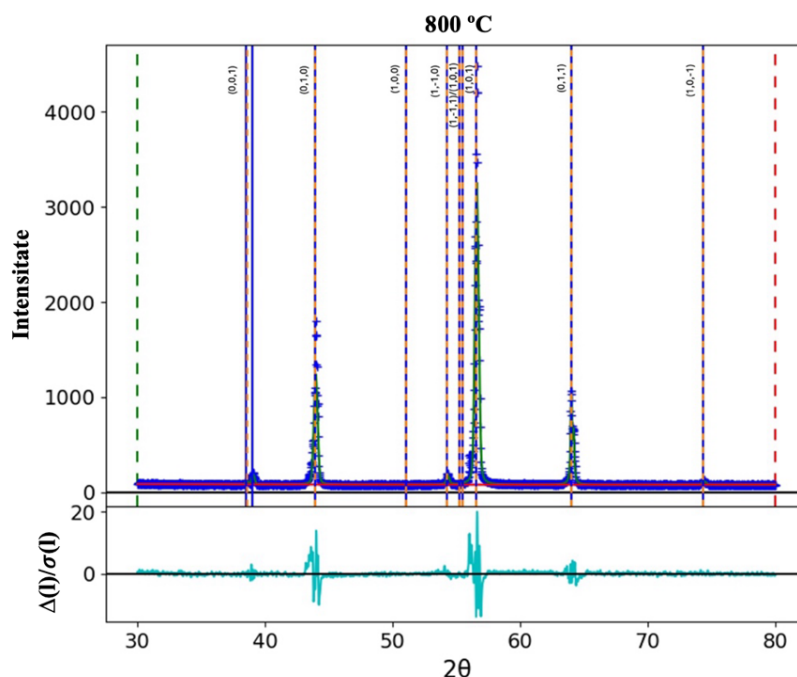


Figura 5.18. Model XRD al probei tratate la 800°C (P4). Liniile galbene întrerupte reprezintă pozițiile de referință pentru faza cristalină, în timp ce liniile albastre corespund vârfurilor experimentale. Curba inferioară arată diferența reziduală dintre datele experimentale și modelul teoretic

Tabelul 5.2. Volumele celulare și dimensiunile cristalitelor probelor de aliaj TiZrTaAg

Proba	Volum celulă (Å ³)	Dimensiune cristalină (nm)
P1 (martor)	37,0	14,8
P2 (300°C)	36,9	18,6
P3 (500°C)	36,6	22,0
P4 (800°C)	9,8	36,2

Microdurețea Vickers a crescut de la 232 HV (control) la 264 HV (300 °C) și 274 HV (500 °C), datorită stratului ceramic de oxizi, iar testul nu a fost fezabil la 800 °C din cauza degradării suprafeței.

Electrochimic, probele la 300 °C au înregistrat cea mai mică densitate de curent și cea mai mare rezistență la polarizare (0,811 μA/cm², 1090 kΩ·cm²), urmate de cele la 500 °C, în timp ce la 800 °C corozivitatea s-a intensificat masiv (90 μA/cm², 29 kΩ·cm²) (Tabelul 5.4; Figura 5.20), spectrele EIS confirmând pentru 300 °C un strat oxidic dens și capacitiv (R1 = 328 kΩ; CPE1 redus), pe când 800 °C a impus un element Warburg, semn al difuziei accentuate prin fisuri (Figura 5.21; Tabelul 5.5).

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

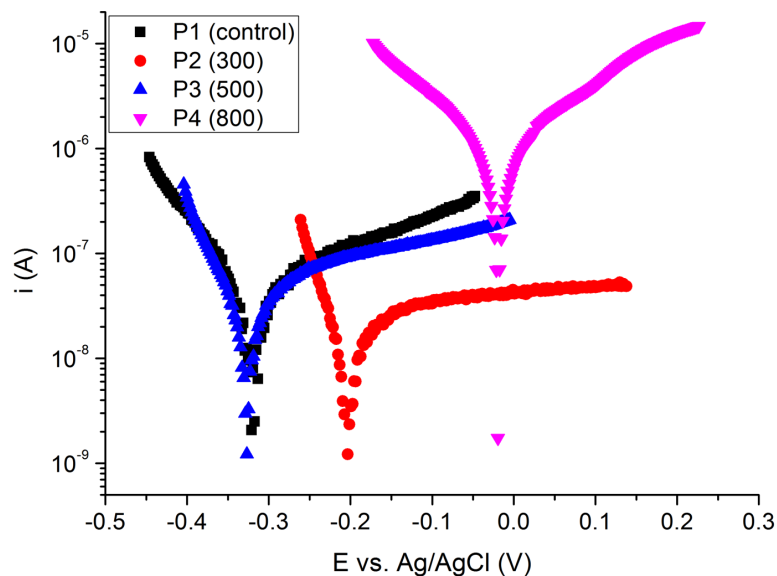


Figura 5.20. Curbele Tafel pentru probele de aliaj TiZrTaAg

Tabelul 5.4. Parametrii de coroziune calculați din curbele Tafel

Proba	β_a (V dec ⁻¹)	$ \beta_c $ (V dec ⁻¹)	E_{corr} (V)	J_{corr} (A cm ⁻²)	Rata de coroziune (μm year ⁻¹)	Rezistența la polarizare (kΩ cm ²)
P1 (control)	0.13318	0.51393	-0.32079	7.5865E-08	2.8579	605.49
P2 (300°C)	0.06033	0.51766	-0.20529	2.1538E-08	0.8114	1089.50
P3 (500°C)	0.10004	0.52191	-0.32727	5.5656E-08	2.0966	655.08
P4 (800°C)	0.26577	0.40194	-0.01958	2.3989E-06	90.3690	28.96

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

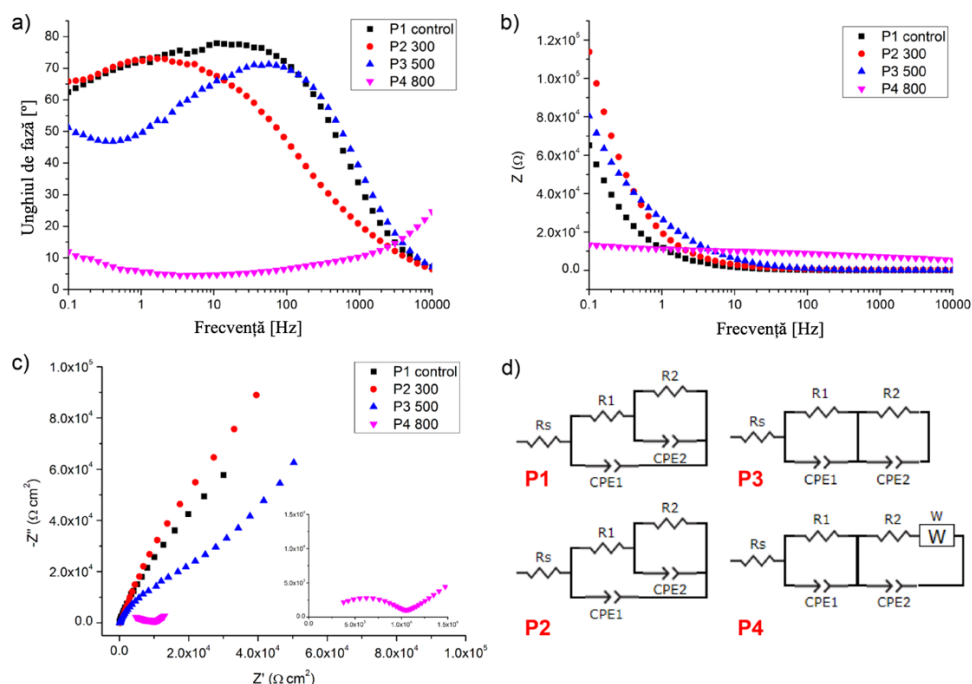


Figura 5.21. Rezultatele spectroscopiei de impedanță electrochimică (EIS): (a) diagrama fazei Bode, (b) diagrama modulului Bode, (c) diagrama Nyquist – detaliu pentru proba P4, și (d) circuitele echivalente utilizate pentru ajustarea datelor EIS

Tabelul 5.5. Valorile elementelor circuitului echivalent obținute din ajustarea datelor EIS.

Proba	R_s (Ω cm^2)	R_1 ($\text{K}\Omega$ cm^2)	$CPE1$ ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	$N1$	R_2 ($\text{K}\Omega$ cm^2)	$CPE2$ ($\mu\text{F cm}^{-2}$)	$N2$	W ($\mu\text{F cm}^{-2}$)
P1 control	35.5	32.8	14.3	0.904	518	9.64	0.648	-
P2 300	209	328	3.71	0.87	699	7.67	0.796	-
P3 500	122	22	6.04	0.858	275	18.3	0.846	-
P4 800	35.5	4.82	1.02	0.835	5.79	6.24	0.416	325

Astfel, tratamentele între 300 °C și 500 °C formează un strat de oxid uniform, care îmbunătățește duritatea, stabilitatea structurală și protecția la coroziune, în vreme ce expunerea la 800 °C generează oxizi fragili, fisuri și degradare electrochimică, făcând recomandabilă optimizarea termică sub 500 °C pentru aplicații biomedicale și industriale.

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

Capitol 6: Influența unor acoperiri bioactive obținute prin tehnici diferite asupra rezistenței la coroziune și a activității antibacteriene a aliajului Ti-Zr-Ta-Ag

În acest capitol s-a investigat modul în care două tipuri de acoperiri bioactive, pe bază de chitosan–bioglass–ZnO și chitosan–bioglass–GO, depuse fie prin tehnica doctor blade, fie prin MAPLE, influențează stabilitatea electrochimică și acțiunea antibacteriană a aliajului Ti-20Zr-5Ta-2Ag. Analizele SEM și EDX au arătat că, după decapare, suprafața martor prezintă șanțuri neregulate și pori de 400–500 nm, cu acumulări locale de Ag (Figura 6.1–6.2), în timp ce acoperirea cu chitosan netezește vizual topografia și maschează parțial semnalul substratului. Introducerea particulelor ceramice ZnO (200–300 nm) și sticlei bioactive (500–2 500 nm) generează o suprafață omogenă, cu aglomerări discrete, sugerând integrarea lor în matricea polimerică.

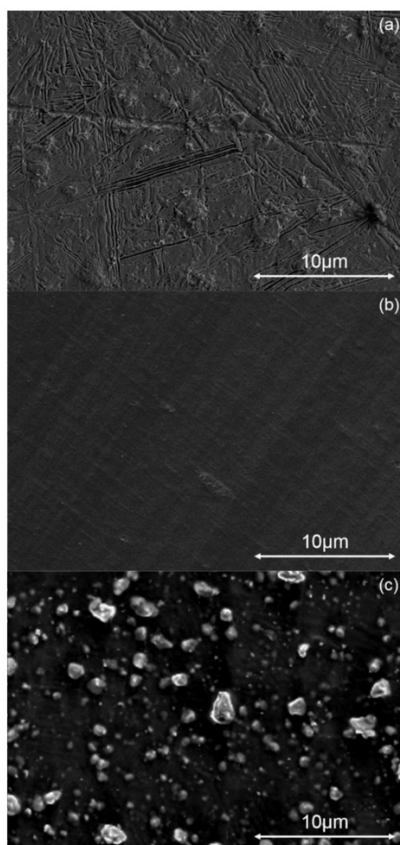


Figura 6.1. Micrografii SEM ale probelor: (a) proba martor - TiZrTaAg; (b) TiZrTaAg + Chitosan; (c) TiZrTaAg + Chitosan + Bioglass + ZnO

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

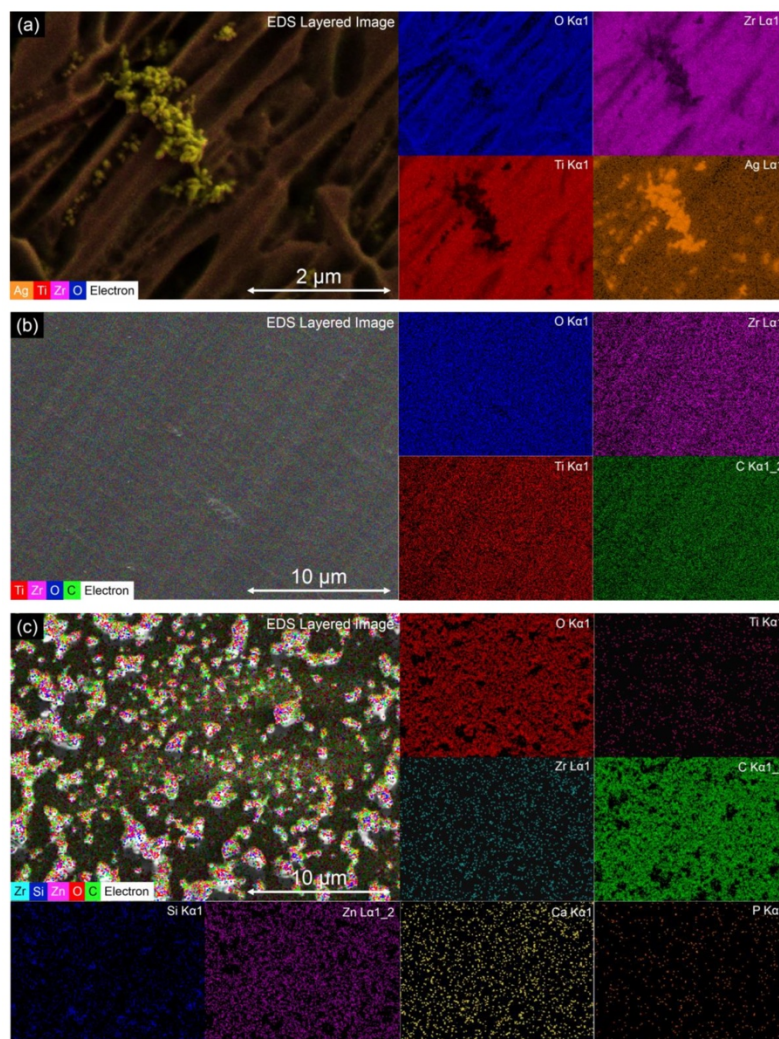


Figura 6.2. Hărțile EDX ale probelor: (a) proba martor - TiZrTaAg; (b) TiZrTaAg + Chitosan; (c) TiZrTaAg + Chitosan + Bioglass + ZnO

Proba martor netratată expusă în soluție salină își dezvoltă treptat structuri prismatice de oxid de Ti și Zr, care umplu și uniformizează șanțurile de șlefuire după 60 de zile. Filmul Chi-BG-ZnO se umflă progresiv, eliberând inițial particule de ZnO și ulterior fragmente de BG, iar filmul Chi-BG-GO își păstrează particulele complet încorporate, prezentând un proces de umflare rapid inițial, cu histograme de înălțime stabile după 30 de zile (Figura 6.3–6.4).

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

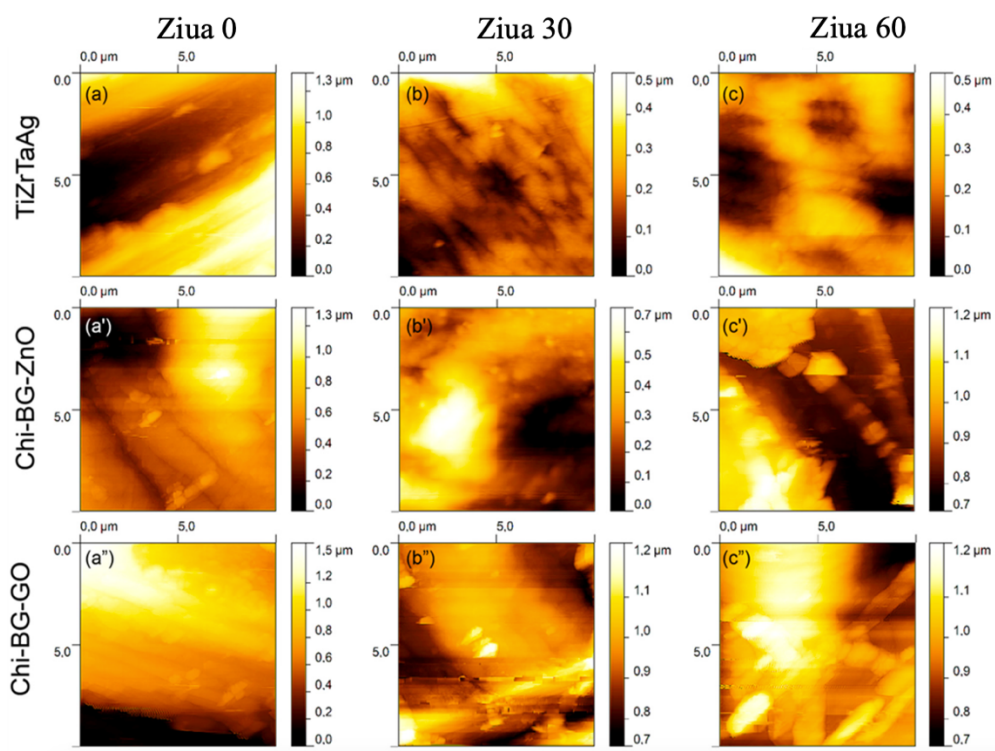


Figura 6.3. Microtopografiile AFM ale substratului TiZrTaAg și ale probelor acoperite, la diferite intervale de timp: (a) substrat TiZrTaAg înainte de imersie, (a') după 30 de zile de imersie, (a'') după 60 de zile de imersie; (b) film Chi-BG-ZnO înainte de imersie, (b') după 30 de zile de imersie, (b'') după 60 de zile de imersie; (c) film Chi-BG-GO înainte de imersie, (c') după 30 de zile de imersie, (c'') după 60 de zile de imersie

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

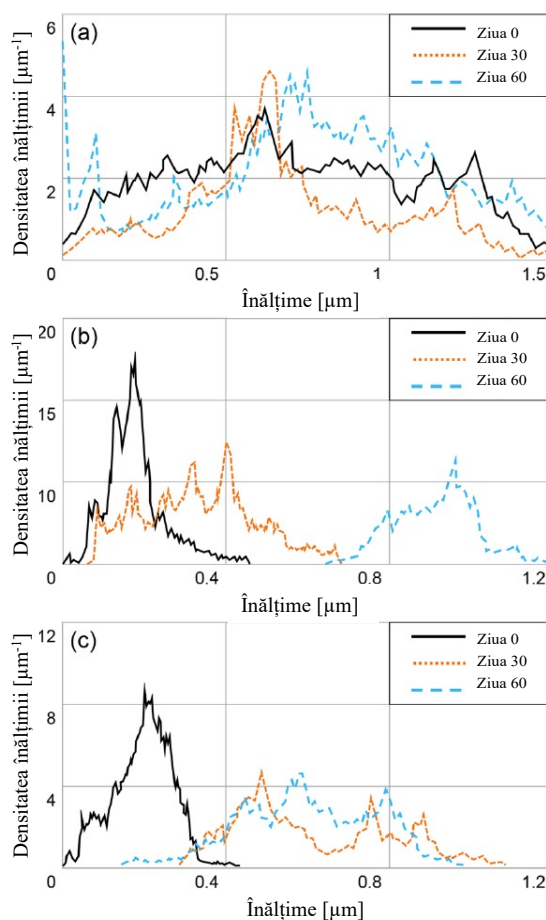


Figura 6.4. Histogramele înălțimilor structurilor măsurate prin AFM după imersie în soluție de NaCl 0,9% timp de 0, 30 și 60 de zile: (a) substrat TiZrTaAg, (b) film Chi-BG-ZnO, (c) film Chi-BG-GO

Rugozitatea medie (R_a) scade de la 0,9 μm pentru martor la 0,6 μm pentru TiZrTaAg + Chitosan și crește la 1,4 μm pentru TiZrTaAg + Chi-BG-ZnO (Figura 6.5), în timp ce, la MAPLE, Chi-BG-ZnO asigură cea mai netedă suprafață, iar Chi-BG-GO suferă o creștere accentuată a rugozității după 30–60 de zile (Figura 6.6).

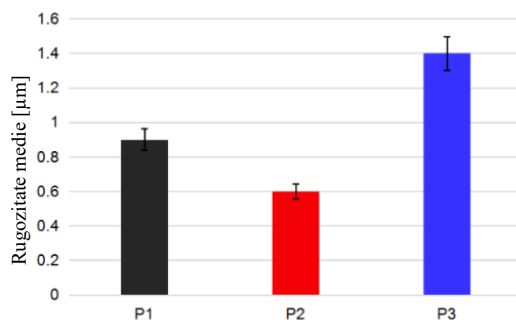


Figura 6.5. Valoriile medii ale rugozității (R_a) după imersie pentru probele: (P1) proba martor - TiZrTaAg; (P2) TiZrTaAg + Chitosan; (P3) TiZrTaAg + Chitosan + Bioglass + ZnO

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

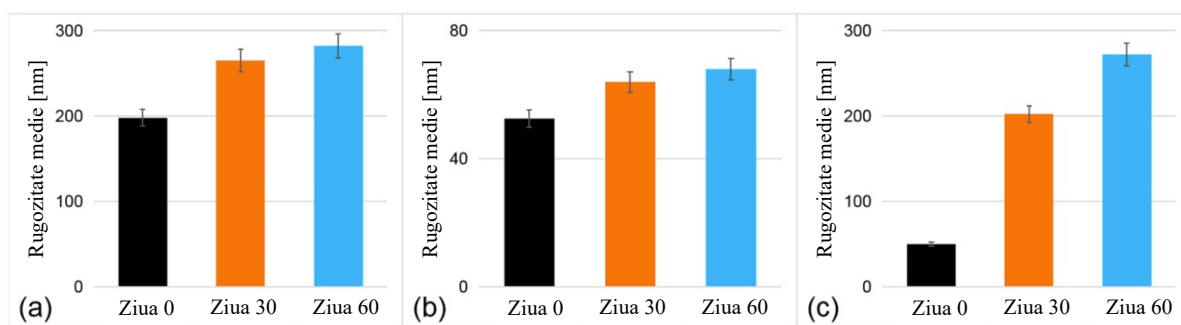


Figura 6.6. Valorile medii ale rugozității (R_a) pentru probele analizate după imersie în soluție de NaCl 0,9% timp de 0, 30 și 60 de zile: (a) substrat TiZrTaAg, (b) film Chi-BG-ZnO, (c) film Chi-BG-GO

Evaluările de aderență prin curbe forță–deplasare și teste pull-off au relevat o forță maximă de 24 nN pentru substratul oxidat, care se reduce la 6 nN sub filmul de chitosan și crește la 16 nN în prezența particulelor ceramice (Figura 6.7), iar pull-off-ul confirmă aderența cea mai bună pentru Chi-BG-ZnO (Figura 6.8–6.9).

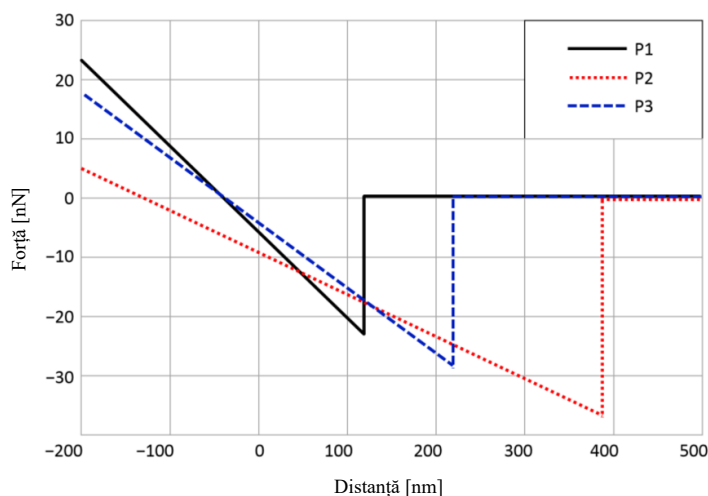


Figura 6.7. Curbe F–Z ale forțelor de adeziune vârf–probă (AFM) pentru probele P1, P2 și P3 obținute prin metoda doctor blade

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

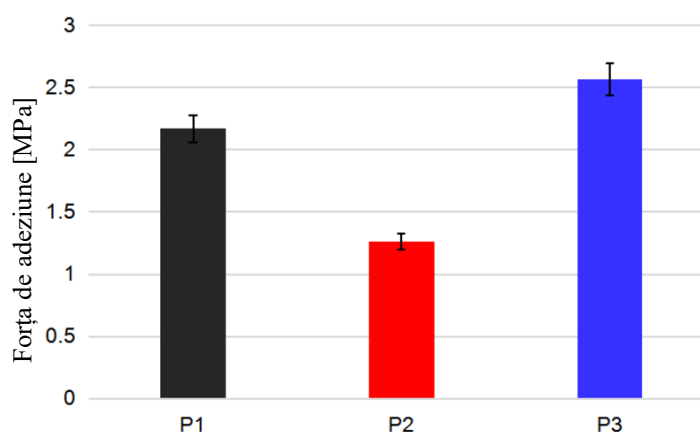


Figura 6.8. Forțele de aderență ale filmelor pe substrat, determinate prin testul pull-off pentru acoperirile obținute prin tehnica doctor blade

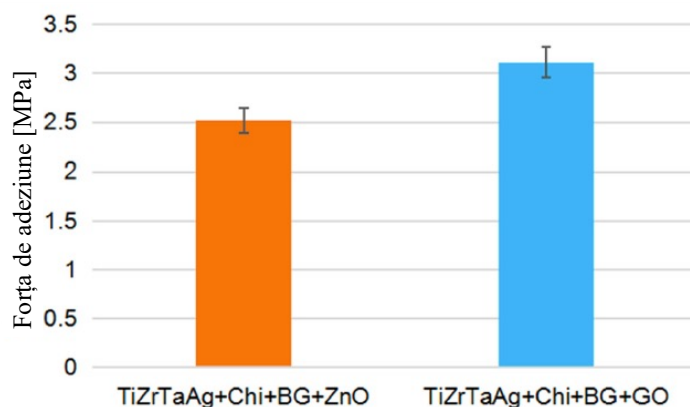


Figura 6.9. Forțele de aderență ale filmelor pe substrat, determinate prin testul pull-off pentru acoperirile obținute prin MAPLE

În ceea ce privește coroziunea, Tafel-urile probelor doctor blade arată că densitatea curentului scade semnificativ de la martor la compozitul Chi–BG–ZnO, iar la MAPLE, Chi–BG–GO atinge cei mai mici curenți și rate de coroziune după 60 zile (Tabelul 6.1).

Tabelul 6.1. Parametrii de coroziune calculați din curbele Tafel

Proba	Zi	β_a (V dec ⁻¹)	$ \beta_c $ (V dec ⁻¹)	E_{corr} (V)	J_{corr} (nA cm ⁻²)	Rata de coroziune ($\mu\text{m year}^{-1}$)
TiZrTaAg – doctor blade	0	0.160	0.134	0.107	355.74	9.76
TiZrTaAg – MAPLE	0	0.169	-0.331	-0.230	24.09	1.94
	30	0.091	-0.258	0.005	17.61	1.26

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

	60	0.070	-0.218	-0.020	12.09	0.92
TiZrTaAg + Chi+ BG+ ZnO – doctor blade	0	0.405	0.128	-0.108	34.24	0.64
TiZrTaAg + Chi+ BG+ ZnO – MAPLE	0	0.133	-0.071	-0.220	10.33	0.88
	30	0.119	-0.064	0.046	7.40	0.69
	60	0.113	-0.078	-0.060	8.27	0.75
TiZrTaAg + Chi+ BG+ GO – MAPLE	0	0.167	-0.078	-0.293	9.70	0.64
	30	0.067	-0.179	-0.030	4.52	0.38
	60	0.205	-0.056	0.023	7.33	0.42

Cele mai bune rezultate au fost obținute pentru proba acoperită cu Chi-BG-GO, care a prezentat curenți de coroziune semnificativ mai mici și rate de coroziune mai reduse comparativ cu celelalte probe.

Diagramele EIS și circuitele echivalente confirmă un efect de barieră superior pentru compoziția cu GO, cu rezistențe R_x și R_f ridicate și valori scăzute ale Q_x și Q_h (Figura 6.12–6.13; Tabelele 6.2–6.3).

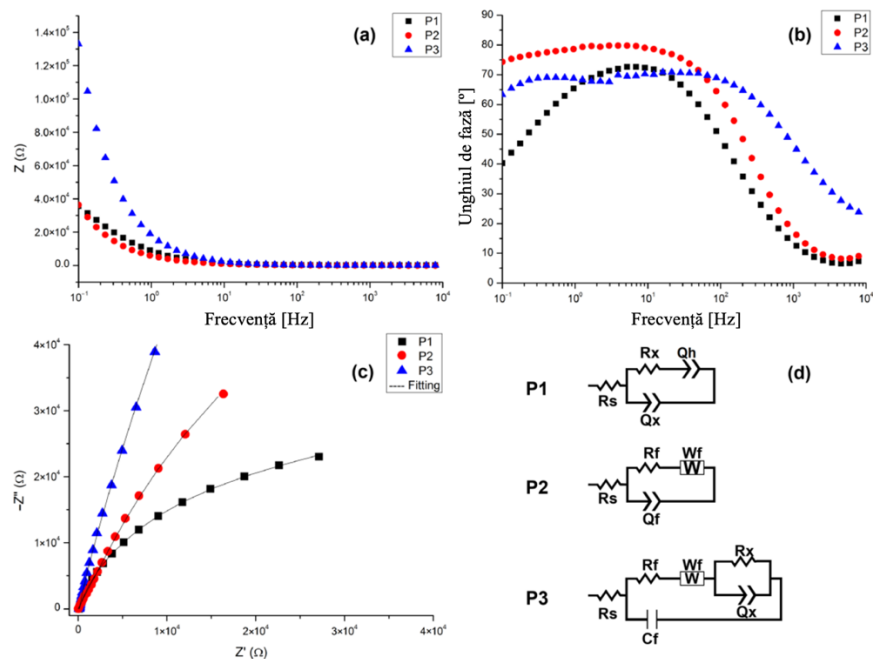


Figura 6.12. Diagramele Bode pentru modulul impedanței (a) și fază (b), diagramele Nyquist (c) și circuitele echivalente folosite la ajustarea datelor EIS (d) pentru probele analizate în soluție de NaCl 0,9%

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

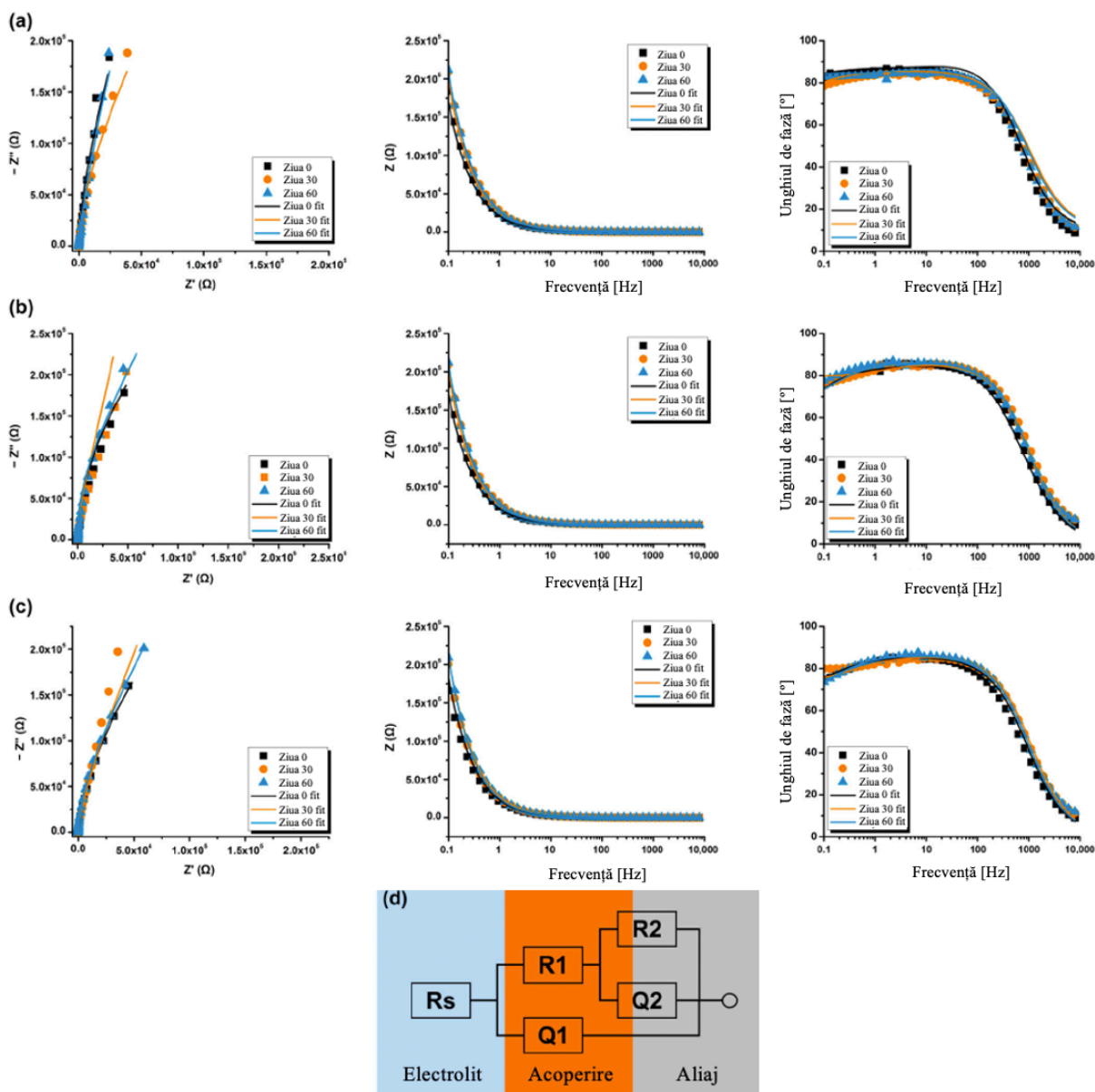


Figura 6.13. Diagramele Nyquist și Bode ale probelor analizate pe durata imersiei în soluție de NaCl 0,9% timp de 0, 30 și 60 de zile: (a) TiZrTaAg; (b) TiZrTaAg + Chi + BG + ZnO; (c) TiZrTaAg + Chi + BG + GO; (d) circuitele echivalente utilizate pentru ajustarea datelor

Tabelul 6.2. Valorile elementelor circuitului echivalent obținute din ajustarea datelor EIS (doctor blade)

Probă	R_s (Ω cm^2)	$R_x \times 10^6$ (Ω cm^2)	Q_x (μF / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{n-1}$)	n_{Qx}	Q_h (μF / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{n-1}$)	n_{Qh}	$R_f \times 10^6$ (Ω cm^2)	Q_f (μF / $\text{cm}^2 \cdot \text{s}^{n-1}$)	n_{Qf}	C_f ($\mu\text{F}/\text{cm}^2$)	W_f (Ω cm^2)	χ^2
TiZrTaAg	109	1.08	21.5	0.84	76.1	0.64	-	-	-	-	-	0.01829

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

TiZrTaAg + Chitosan	110	-	-	-	-	-	2.3	9.26	0.918	-	2.2	0.03113
TiZrTaAg + Chitosan + BG + ZnO	84	13.1	18.5	0.88	-	-	1.4	-	-	31.7	43.8	0.00909

Tabelul 6.3. Valorile elementelor circuitului echivalent obținute din ajustarea datelor EIS (MAPLE)

Probă	Zi	Rs ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R ₁ ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q ₁ × 10 ⁻⁶ ($\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	n ₁	R ₂ ($\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Q ₂ × 10 ⁻⁶ ($\Omega^{-1} \cdot \text{s}^n \cdot \text{cm}^{-2}$)	n ₂	X ²
TiZrTaAg	0	33.8	20.7	6.58	0.999	498	22.86	0.924	0.00032
	30	33.0	306	7.60	0.942	787	10.95	0.834	0.00026
	60	32.4	276	7.36	0.957	942	9.12	0.866	0.00041
TiZrTaAg/Chi + BG + ZnO	0	33.5	360	4.92	0.865	1112	15.42	0.884	0.00039
	30	33.6	693	5.49	0.970	2189	10.20	0.916	0.00027
	60	33.5	489	6.70	0.962	1810	12.96	0.958	0.00035
TiZrTaAg/Chi + BG + GO	0	36.8	468	3.41	0.999	6123	8.36	0.855	0.00029
	30	34.5	721	4.12	0.959	9864	3.66	0.724	0.00012
	60	33.9	840	5.31	0.964	3585	6.38	0.778	0.00016

ICP-MS a evidențiat că, în timp ce substratul eliberează doar urme de Ti, filmul Chi–BG–ZnO furnizează progresiv Si (până la ~90 ppm), Ca, P și Zn, filmul Chi–BG–GO reține parțial eliberarea, având concentrații de Si de aproape 90 ppm la 60 zile și un ritm mai lent de Zn (Figura 6.14).

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

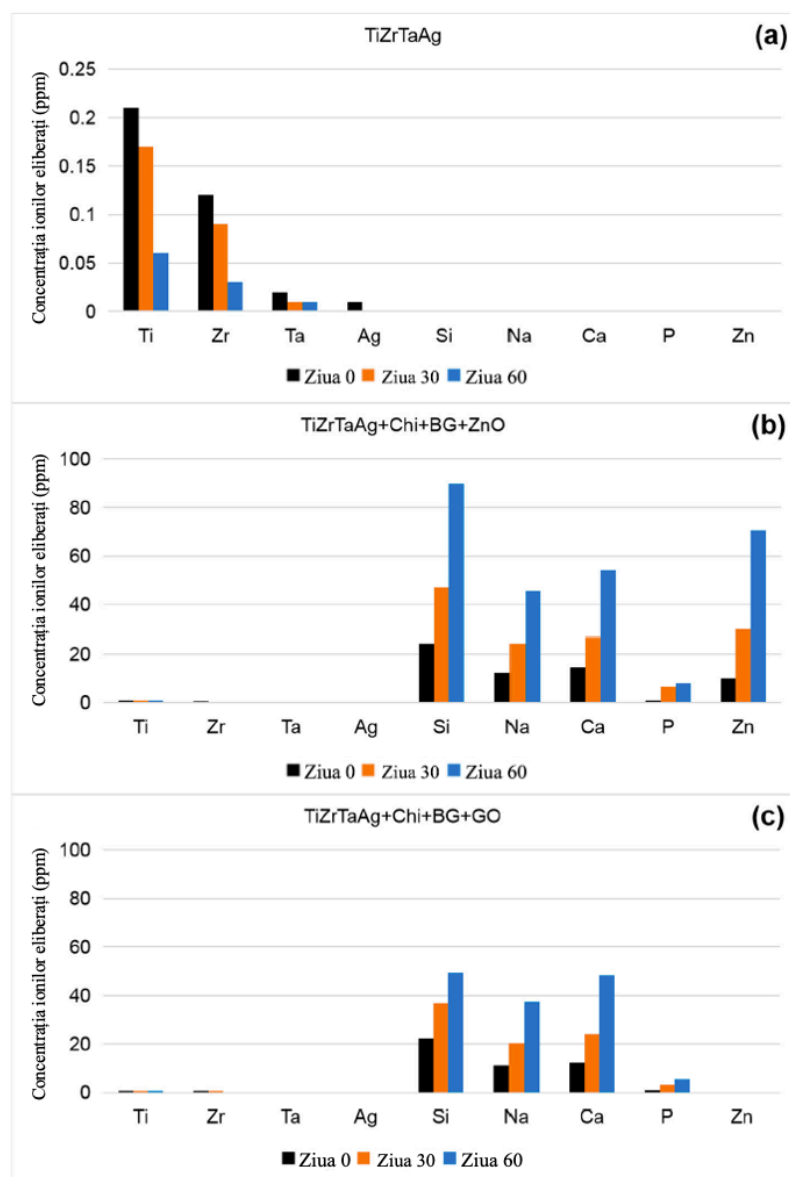


Figura 6.14. Evoluția eliberării ionilor pe parcursul a 60 de zile de imersie în soluție de NaCl 0,9% pentru: (a) TiZrTaAg; (b) TiZrTaAg + Chi + BG + ZnO; (c) TiZrTaAg + Chi + BG + GO

În testele antibacteriene împotriva *E. coli* și *S. aureus*, toate acoperirile reduc OD600 în primele 48 ore, însă Chi–BG–GO arată cea mai puternică inhibiție – până la 83 % pentru *S. aureus* și 71 % pentru *E. coli* – susținută de diametrele de zonă de inhibiție maxime (Figurile 6.15–6.17).

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

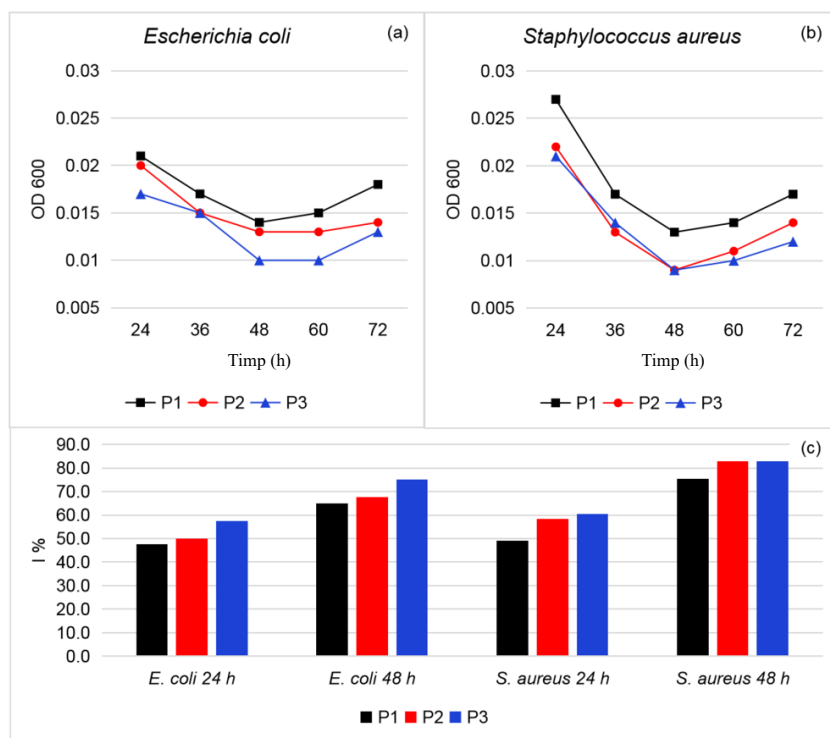


Figura 6.15. Activitatea antibacteriană împotriva (a) *E. coli* și (b) *S. aureus*; (c) Indicele de inhibare a creșterii bacteriene pentru probele analizate

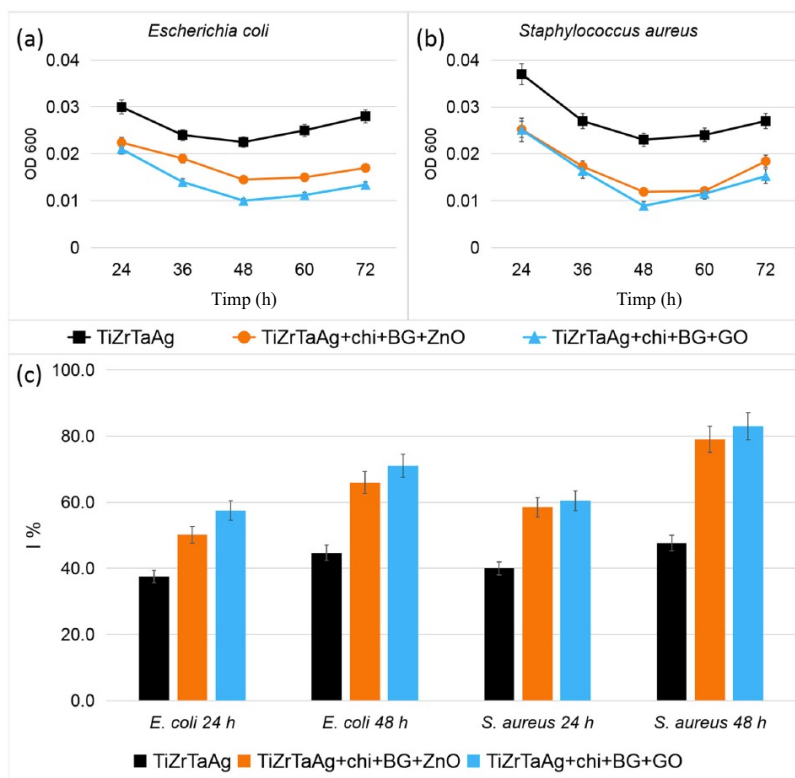


Figura 6.16. Activitatea antibacteriană împotriva (a) *E. coli* și (b) *S. aureus*; (c) Indicele de inhibare a creșterii bacteriene pentru probele analizate

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

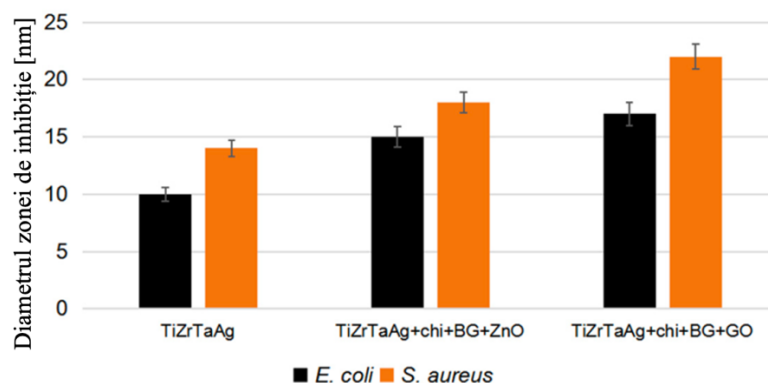


Figura 6.17. Diametrul zonei de inhibiție pentru probele analizate după 24 de ore

Per ansamblu, compararea celor două tehnici de depunere confirmă că filmul Chi–BG–GO oferă cel mai bun compromis între protecția anticorozivă, rezistența mecanică a stratului și activitatea antimicrobiană, prin formarea unei structuri compacte, cu eliberare controlată a ionilor și mecanism de “contact killing” al GO (Figura 6.18) [61], [62].

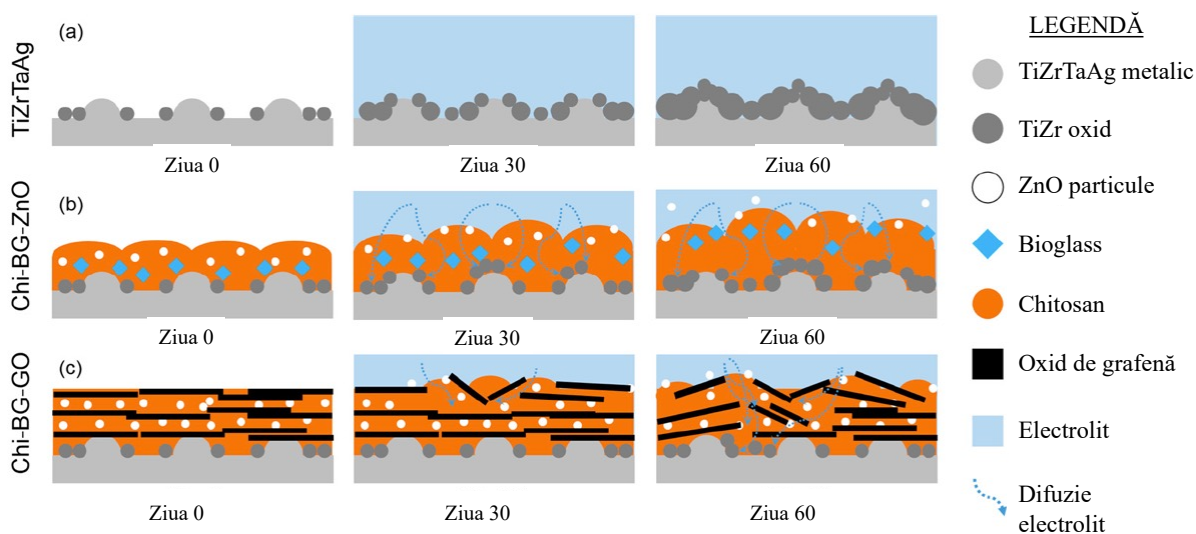


Figura 6.18. Mecanismul propus pentru evoluția filmelor pe parcursul imersiei: (a) TiZrTaAg neacoperit; (b) TiZrTaAg + Chi + BG + ZnO; (c) TiZrTaAg + Chi + BG + GO

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

Capitol 7: Electrodepunere simultană a polipirol-naproxen dintr-un solvent eutectic profund natural (NADES) pe aliajul Ti20Zr5Ta2Ag

Capitolul 7 descrie sinteza electrochimică a filmelor de polipirol încărcate cu Naproxen (PPy-NAP) direct dintr-un solvent eutectic profund natural (NADES) pe aliajul Ti-20Zr-5Ta-2Ag și caracterizarea lor morfologică, electrochimică și farmacocinetică. Voltametriile ciclice au evidențiat apariția clară a vârfurilor anodice și catodice asociate oxidării pirolului și reducerii polymerului, intensificate în prezența Naproxenului (Figurile 7.1–7.2).

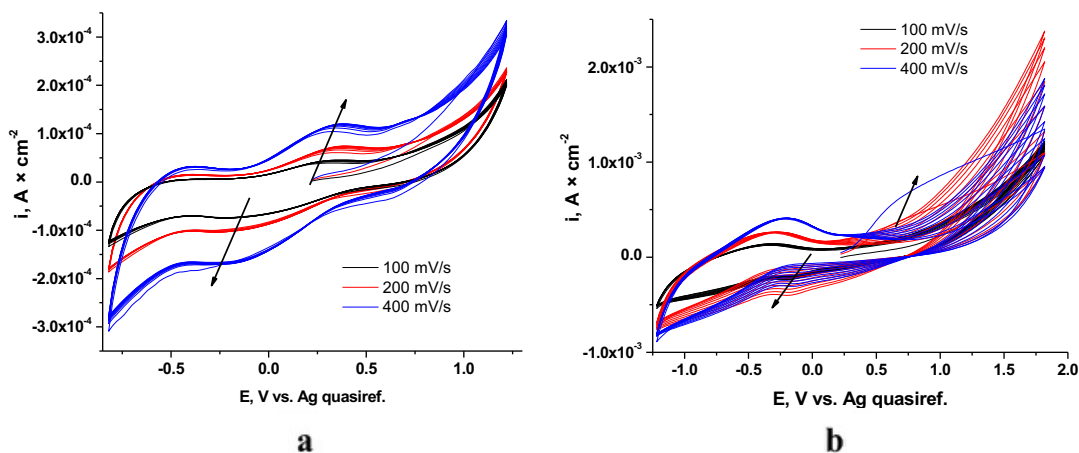


Figure 7.1. Voltamograme ciclice ale electrodepunerii pe aliajele Ti–Zr–Ta–Ag înregistrate la diferite viteze de scanare pentru a) Ppy și b) Ppy+NAP

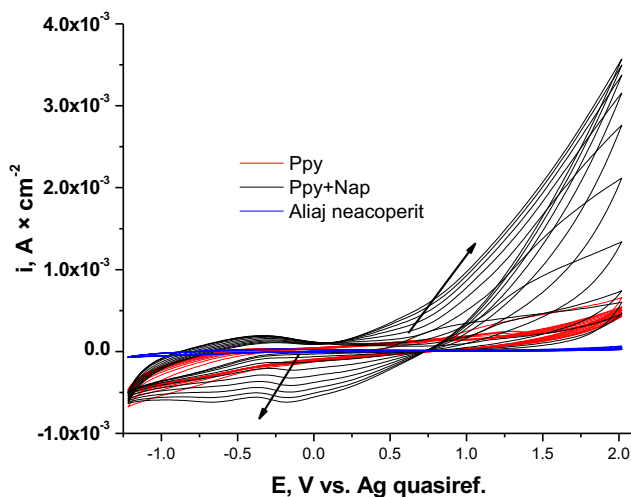


Figure 7.2. Voltamograme ciclice comparative înregistrate pentru aliajele Ti–Zr–Ta–Ag în electrolit fără monomer, cu monomer de pirol și cu monomer plus naproxen, la o viteză de scanare de $200 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

Electropolimerizarea pirolului pe aliajul TiZrTaAg a fost realizată simultan prin cronoamperometrie și cronopotentiometrie pentru a obține filme de PPy simple și PPy încărcate cu Naproxen. În regimul potentiostatic, curbele $I-t$ au evidențiat un vârf rapid de curent la inițiere, cel mai pronunțat la 1,6 V, urmat de o descreștere treptată determinată de limitările de transport de masă, iar prezența Naproxenului a amplificat densitățile maxime de curent, sugerând un transfer de sarcină accelerat. În regimul galvanostatic, potențialul a atins mai repede și la valori mai ridicate un nivel stabil la 1 mA decât la 0,5 mA, semn al formării unor filme mai consistente și al modificărilor de conductivitate induse de încorporarea medicamentului. Diagramele $Q-t$ au arătat o creștere proporțională a sarcinii odată cu potențialul sau curentul aplicat, demonstrând capacitatea de a regla grosimea filmului prin alegerea parametrilor de depunere (Figurile 7.3–7.4).

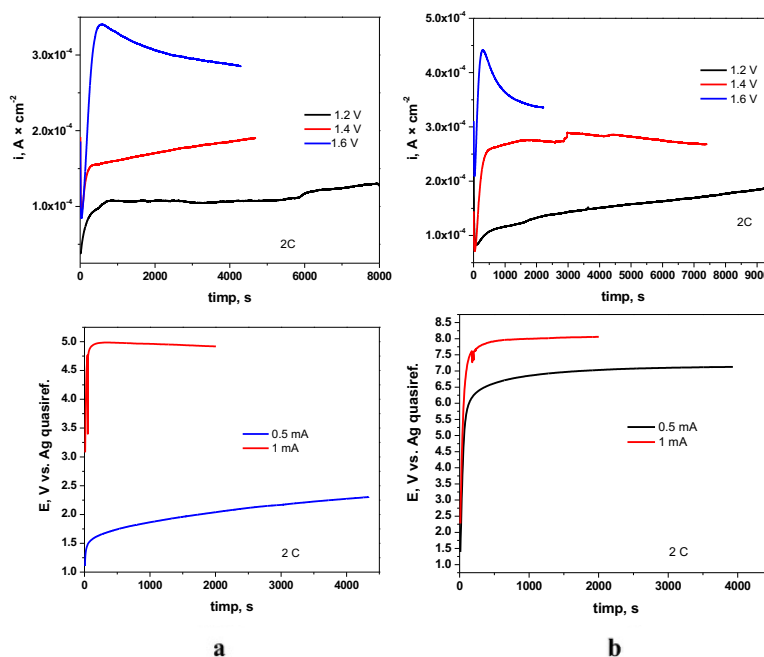


Figure 7.3. Profiluri cronoamperometrice și cronopotentiometrice pentru electrodepunerea PPy (a) și Ppy-NAP (b) pe aliajul TiZrTaAg în NADES

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

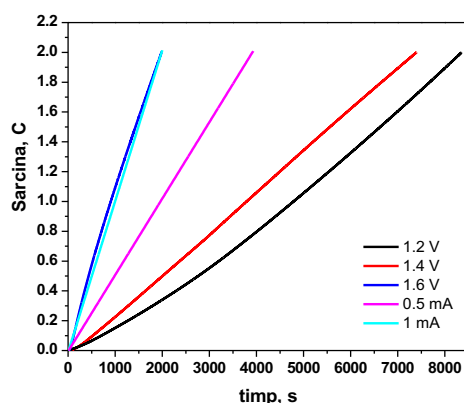


Figure 7.4. Diagrame sarcină–timp (Q–t) comparative pentru filmele PPy+naproxen electrodepuse în regim potentiostatic (1,2 V, 1,4 V, 1,6 V) și galvanostatic (0,5 mA, 1 mA)

Microscopiile optică și SEM au demonstrat că filmul PPy simplu acoperă uniform substratul, iar incorporarea Naproxenului modifică nucleația polimerului într-o rețea spongioasă de noduli (depunere potentiostatică), respectiv într-o peliculă mai densă și compactă (depunere galvanostatică) (Figura 7.5).

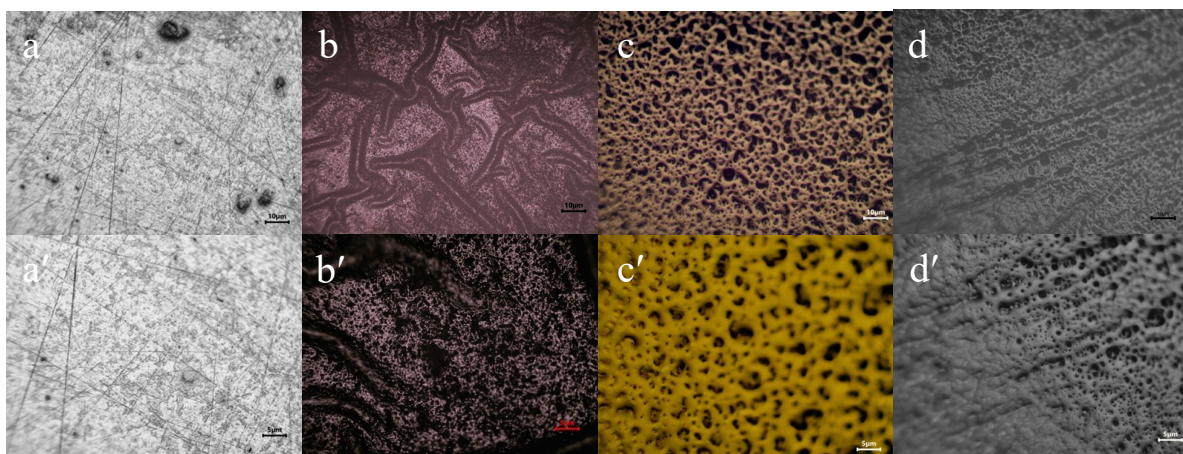


Figura 7.5. Imagini de microscopie optică ale aliajului TiZrTaAg neacoperit și după acoperire: a, a' – aliaj TiZrTaAg neacoperit; b, b' – aliaj acoperit cu PPy; c, c' – PPy + Naproxen (potențiostatic); d, d' – PPy + Naproxen (galvanostatic); a–d: mărire 10×, bară de scară 10 μm; a'–d': mărire 20×, bară de scară 5 μm

Spectrele FT-IR suprapuse confirmă prezența benzii polipirolului (N–H, C=C, C–N) și a semnalelor specifice Naproxenului (C–H aromatic, COO–, C–O–C), demonstrând integrarea chimică a medicamentului în matrice (Figura 7.7).

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

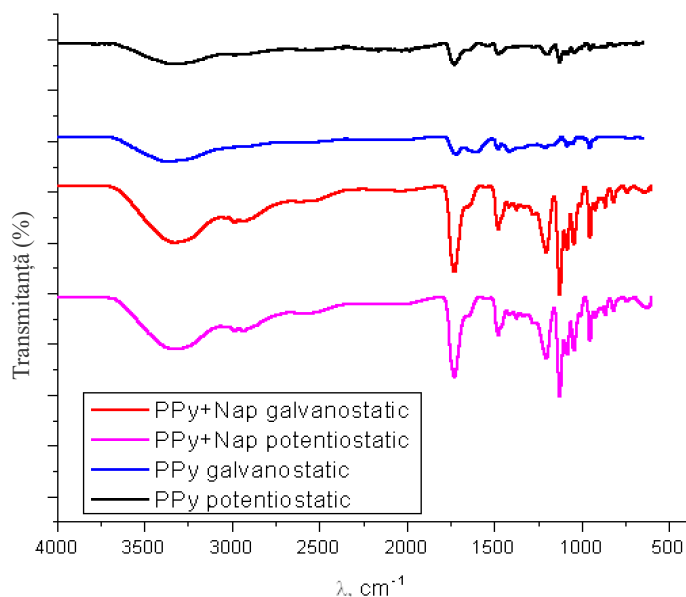


Figura 7.7. Spectre FT-IR suprapuse (4000–600 cm^{-1}) pentru acoperirile TiZrTaAg + PPy și TiZrTaAg + PPy-NAP

Măsurătorile de unghi de contact arată trecerea de la 31° (aliaj neacoperit) la $11\text{--}13^\circ$ sub PPy și la $4\text{--}10^\circ$ sub PPy-NAP, configurând o suprafață superhidrofilă favorabilă adsorbției proteinelor și proliferării celulare (Figura 7.8).

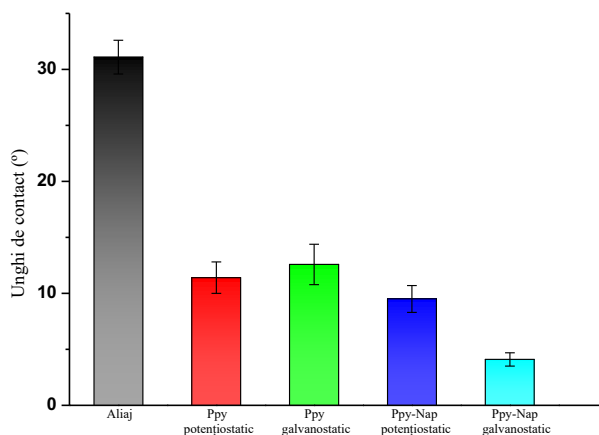


Figura 7.8. Măsurători statice de unghi de contact (media \pm ESE, $n = 5$) pentru TiZrTaAg neacoperit și TiZrTaAg acoperit cu PPy sau PPy-NAP (potențiostatic și galvanostatic)

În simulantul biologic (SBF), potențialele de circuit deschis ale filmelor PPy și PPy-NAP se stabilizează rapid în circa 20 min, mutându-se spre valori mai pozitive față de aliajul gol, semn al unei bariere electrochimice eficiente. Curbele Tafel comparative arată că, pentru

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

PPy, densitatea curentului de coroziune scade dramatic de la aproximativ $754 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (aliaj neacoperit) la $6,8 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (potențiostatic, 1,6 V, 2 C) și la $4,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (galvanostatic, 1 mA, 2 C), în timp ce pentru PPy–NAP valorile i_{corr} variază între $1,26 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ și $5,52 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, în funcție de condițiile de depunere. În paralel, potențialul de coroziune (E_{corr}) se deplasează pozitiv, iar rezistența de polarizare R_p crește de la $0,063 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pentru aliajul neacoperit la $5,9\text{--}11,2 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pentru PPy și la $9,8\text{--}37,8 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ pentru PPy–NAP, confirmând rolul filmelor ca bariere foarte eficiente împotriva coroziunii.

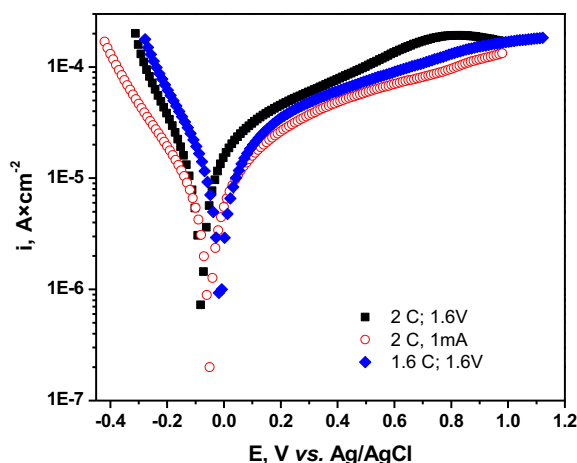


Figura 7.11. Curbe de polarizare potențiodinamică în SBF pentru acoperirile PPy depuse potențiostatic la 1,6 V (2 C și 1,6 C) și galvanostatic la 1 mA (2 C)

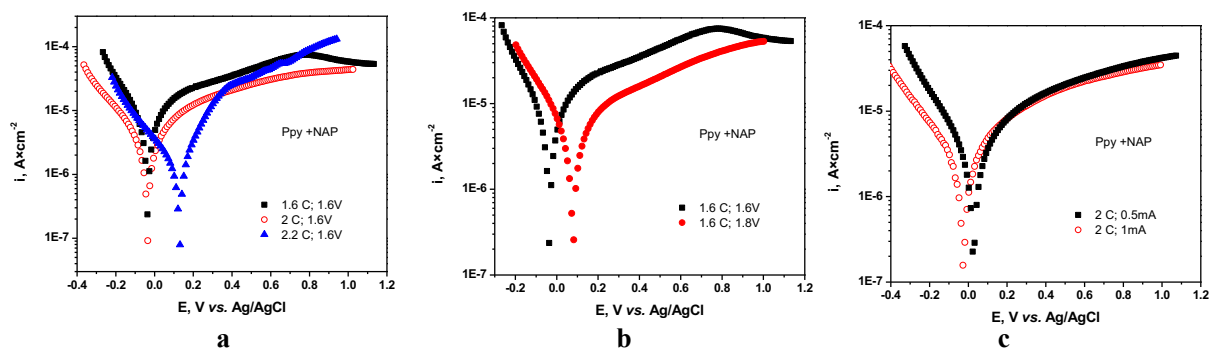


Figura 7.12. Curbe de polarizare potențiodinamică în SBF pentru acoperirile PPy–NAP depuse potențiostatic la (a) 1,6 V (1,6 C, 2 C, 2,2 C); (b) 1,8 V (1,6 C); și galvanostatic la (c) 0,5 mA și 1 mA (2 C).

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

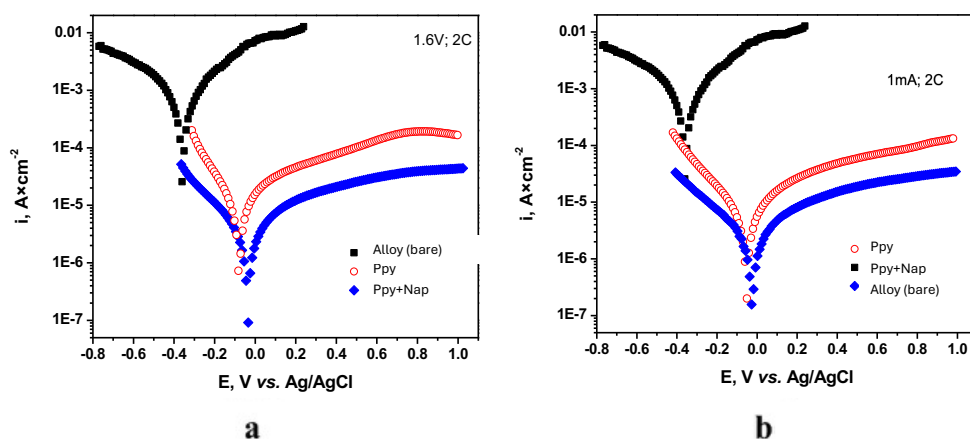


Figura 7.13. Curbe Tafel comparative ($Q = 2$ C) în SBF pentru TiZrTaAg neacoperit, TiZrTaAg + PPy și TiZrTaAg + PPy–NAP: (a) Potentiostatic (1,6 V, 2 C); (b) Galvanostatic (1 mA, 2 C)

Tabelul 7.1. Parametri de polarizare pentru TiZrTaAg acoperit cu Ppy și PPy + Naproxen

Material	Extrapolarea pantelor Tafel				Rezistența la polarizare		Pi (%)	P (%)
	Parametrii electropolimerizare	E_{corr} , mV	i_{corr} , $\mu A \times cm^{-2}$	Kg, $g \times m^2 \times h^{-1}$	V_{corr} , mm \times year $^{-1}$	R_p , $k\Omega \times cm^2$	i_{corr} , $\mu A \times cm^{-2}$	
Aliaj		-373 ± 0.5	754 ± 1.2	10.65 ± 0.3	14.22 ± 0.1	0.063 ± 0.02	722 ± 1.5	-
PPy/Aliaj	2C; 1.6V	-69 ± 0.3	6.81 ± 0.02	0.096 ± 0.005	0.128 ± 0.03	6.80 ± 0.7	6.04 ± 0.05	99.09 ± 0.01
	2C; 1mA	-59 ± 0.3	4.5 ± 0.04	0.064 ± 0.002	0.085 ± 0.001	11.15 ± 0.5	4.21 ± 0.01	99.40 ± 0.01
	1.6C; 1.6V	-19 ± 0.2	7.02 ± 0.08	0.099 ± 0.003	0.132 ± 0.005	5.9 ± 0.3	6.97 ± 0.02	99.07 ± 0.01
PPy-Nap/Aliaj	2C; 1.6V	-34 ± 0.3	1.65 ± 0.03	0.023 ± 0.001	0.031 ± 0.001	29.7 ± 0.5	1.35 ± 0.01	99.57 \pm 0.02
	1.6C; 1.6V	-39 ± 0.2	5.52 ± 0.04	0.078 ± 0.003	0.104 \pm 0.01	9.8 ± 0.1	5.14 ± 0.02	99.27 \pm 0.005
	2.2C; 1.6V	125 ± 0.9	1.35 ± 0.01	0.019 ± 0.001	0.025 \pm 0.002	33.5 ± 0.5	1.35 ± 0.02	99.82 \pm 0.01
	1.6C; 1.8V	59 ± 0.4	2.852 ± 0.02	0.040 ± 0.003	0.054 \pm 0.005	19.0 ± 0.2	2.34 ± 0.02	99.62 \pm 0.02
	2C; 1mA	-46 ± 0.3	1.26 ± 0.02	0.018 ± 0.001	0.024 \pm 0.001	37.8 ± 0.5	1.25 ± 0.02	99.83 \pm 0.005
	2C; 0.5mA	37 ± 0.1	2.96 ± 0.04	0.042 ± 0.002	0.056 \pm 0.002	17.5 ± 0.2	2.72 ± 0.02	99.61 \pm 0.02

EIS a confirmat aceste rezultate. Introducerea Naproxenului în matricea PPy amplifică și mai mult efectul de barieră. De pildă, un film PPy–NAP depus la 1,6 C/1,6 V oferă R_{coat} de aproximativ $1,4 \times 10^{11} \Omega \cdot cm^2$, față de doar $6,4 \times 10^5 \Omega \cdot cm^2$ pentru un film PPy similar. În paralel, R_{ct} crește de la $\sim 0,77 k\Omega \cdot cm^2$ (1,6 C la 1,6 V) până la aproape $15 k\Omega \cdot cm^2$ (2,2 C la 1,6 V).

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

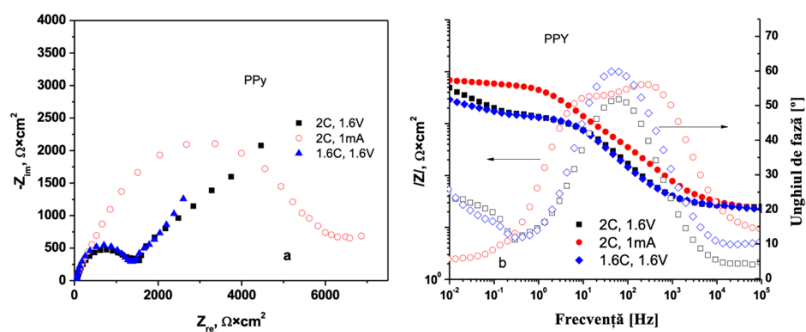


Figura 7.14. Nyquist și Bode pentru TiZrTaAg + PPy în SBF: depunere potentiostatică la 1,6 V (sarcini de 1,6 C și 2 C) și galvanostatică la 1 mA (2 C)

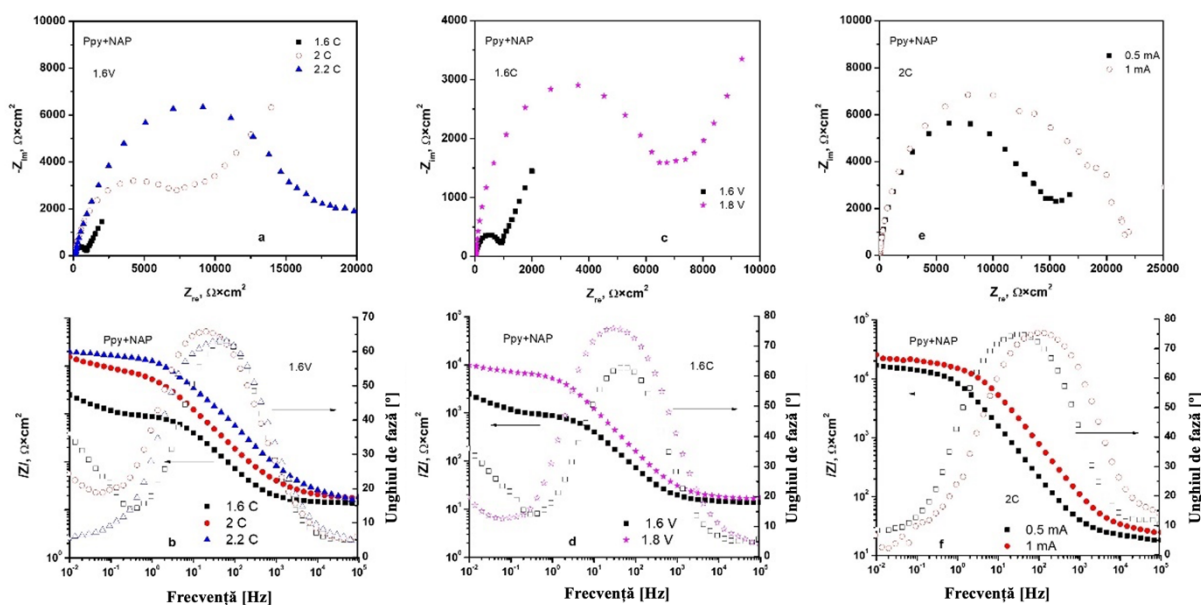


Figura 7.15. Nyquist (sus) și Bode (jos) pentru PPy–NAP în SBF: depunere potentiostatică la 1,6 V (sarcini de 1,6 C, 2 C și 2,2 C), 1,8 V (1,6 C) și galvanostatică la 0,5 mA și 1 mA (2 C)

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

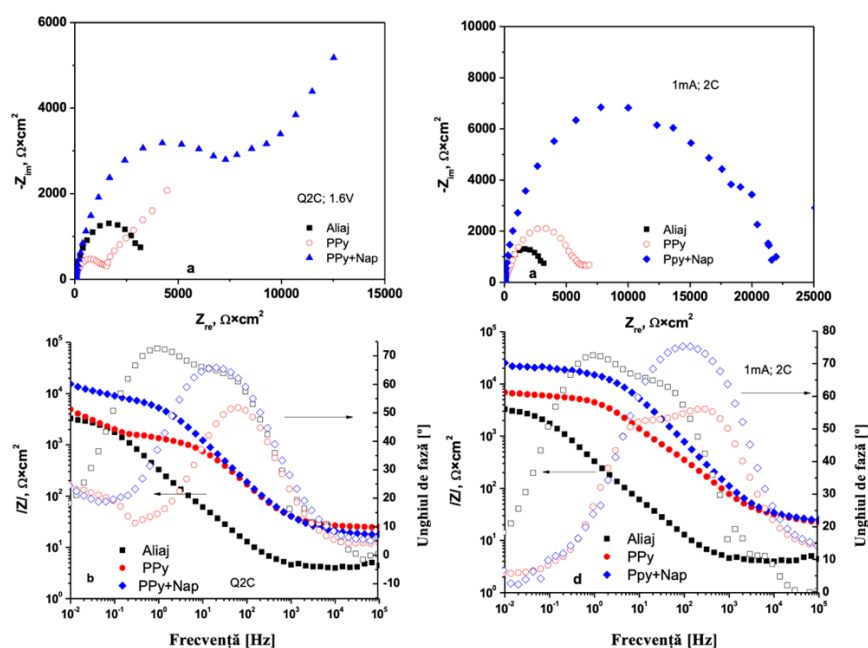


Figura 7.16. Nyquist (sus) și Bode (jos) comparative pentru TiZrTaAg neacoperit și TiZrTaAg acoperit cu PPy sau PPy–NAP în SBF, preparate în NADES: panourile din stânga — depuneri chronoamperometrice (potentiostatice); panourile din dreapta — depuneri chronopotentiometrice (galvanostatice)

Tabelul 7.2. Parametri de ajustare ai circuitului echivalent obținuți prin modelarea EIS

Material	Parametrii de electropolimerizare	$R_s, \Omega \times \text{cm}^2$	$R_{ct}, K\Omega \times \text{cm}^2$	$CPE_{dl} - T, \mu F \times \text{cm}^{-2}$	$CPE_{dl} - P$	$R_{coat}, \Omega \times \text{cm}^2$	$CPE_{coat} - T, F \times \text{cm}^{-2}$	$CPE_{coat} - P$	Chi-squared (χ^2)
Alloy	-	4.29	3.39	640	0.84	19.25	0.86×10^{-3}	0.87	5.1×10^{-3}
PPy /Alloy	2C; 1.6V	25.1	1.35	36.6	0.787	4280	1.44×10^{-3}	0.766	4.1×10^{-3}
	2C; 1mA	19.6	6.02	32	0.718	7.43×10^9	3.19×10^{-3}	0.572	1.7×10^{-3}
	1.6C; 1.6V	22.75	1.11	28.2	0.898	6.41×10^5	1.75×10^{-3}	0.638	1.6×10^{-4}
PPy+Nap /Alloy	2C;1.6V	23.37	6.42	26.2	0.871	2.59×10^4	0.39×10^{-3}	0.68	4.8×10^{-4}
	1.6C;1.6V	13.84	0.77	57.8	0.887	1.43×10^{11}	2.5×10^{-3}	0.655	1.1×10^{-3}
	2.2C;1.6V	24.4	14.98	8.92	0.836	9.3×10^9	4.44×10^{-4}	0.59	1×10^{-3}
	1.6C;1.8V	16.37	6.15	17.2	0.947	5.95×10^{15}	9.66×10^{-4}	0.548	8×10^{-4}
	2C;1mA	24.33	11.53	4.16	0.944	11.86×10^3	5.4×10^{-5}	0.684	6.3×10^{-3}
	2C;0.5mA	18.68	12.2	16	0.918	10.36×10^3	5.75×10^{-4}	0.562	5.3×10^{-3}

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

Cinetica eliberării Naproxenului în SBF la 37 °C a fost evaluată prin UV–Vis la 230 nm: filmul potentiostatic prezintă un burst inițial de ~21 % în 3 h și ~94 % eliberare la 192 h, iar cel galvanostatic ~12 % la 3 h și ~98 % la 192 h (Figura 7.19).

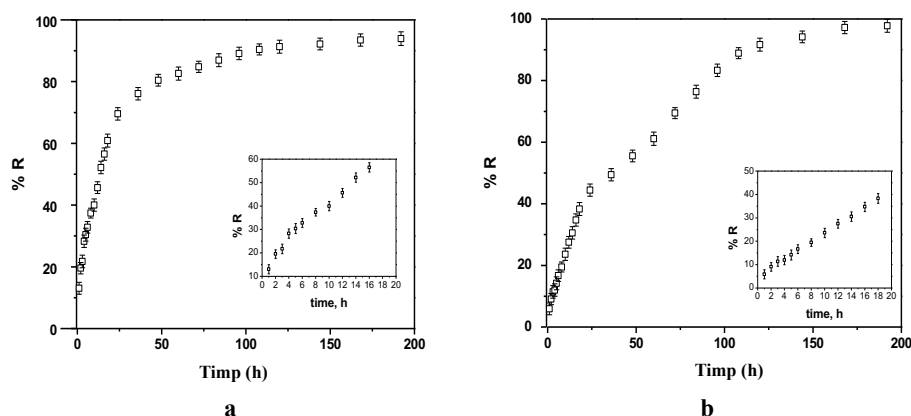


Figura 7.19. Profiluri cumulative de eliberare a Naproxenului în SBF la 37 °C pentru PPy–NAP (sarcină fixă = 2 C): a) depunere potentiostatică (1,6 V); b) depunere galvanostatică (1 mA)

Analiza prin modele empirice a arătat că Peppas–Korsmeyer descrie cel mai bine datele ($R^2 > 0,99$), cu exponent $n \approx 0,505$ (difuzie Fickiană) pentru filmul potentiostatic și $n \approx 0,667$ (difuzie anomalo-non-Fickiană) pentru filmul galvanostatic (Tabelul 7.3).

Tabelul 7.3. Parametrii cinetici obținuți prin potrivirea datelor de eliberare la modele empirice

Modul de obținere a matricii polimerice	Ordinul 0		Ordinul 1		Higuchi		Hixson-Crowell		Peppas-Korsmeyer		
	$\%R = k_0 t$		$\ln(100 - \%R) = k_1 t$		$\%R = k_2 \sqrt{t}$		$\sqrt[3]{100 - \%R} = k_3 t$		$\%R = k_4 \sqrt[n]{t}$		
	R^2	k_0	R^2	k_1	R^2	k_2	R^2	k_3	R^2	k_4	n
Potențiostatic	0,9797	2,62	0,9851	0,0428	0,9885	12,82	0,963	0,053	0,9929	13,29	0,505
Galvanostatic	0,9931	1,88	0,9956	0,024	0,9734	8,51	0,9931	1,65	0,9973	7,73	0,667

În concluzie, prin ajustarea parametrilor electrochimici (potențial, curent, sarcină), sinteza din NADES permite obținerea de filme PPy–NAP reproductibile, cu morfologie controlată, superhidrofilie, rezistență crescută la coroziune și eliberare prelungită de Naproxen. Aceste acoperiri multifuncționale sunt promițătoare pentru aplicații de protecție și eliberare locală de medicament.

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

CONCLUZII FINALE

În prezenta teză de doctorat s-au investigat în mod integrat proprietățile și comportamentul aliajului multicomponent Ti20Zr5Ta2Ag, un material nou, brevetat în 2019 pentru aplicații biomedicale.

Obiectivul principal al cercetării a fost evaluarea caracterului multifuncțional al acestui aliaj, care îmbină proprietăți mecanice favorabile (rezistență ridicată, modul elastic redus), o stabilitate chimică excelentă în medii fiziologice și activitate biologică specifică (biocompatibilitate și efect antibacterian). Astfel, s-a urmărit optimizarea suprafeței și a tratamentelor aplicate pentru a-i conferi un spectru larg de proprietăți funcționale, utile în aplicații biomedicale și medii industriale agresive. Rezultatele obținute confirmă că aliajul se evidențiază prin comportament complex și versatil, putând livra simultan rezistență mecanică, stabilitate electrochimică, biocompatibilitate și efect antibacterian.

În primul rând, studiile de pre-tratare a suprafeței au arătat că atacurile acide, respectiv alcaline, pot fi utilizate ca instrumente complementare de calibrare a topografiei și energiei de suprafață. Decaparea acidă a indus o rugozitate fină, susceptibilă de a spori aderența ulterioarelor filme funcționale. În schimb, condiționarea alcalină a generat un strat oxidic dens și hidrofil, asociat cu o microduritate superioară și o inerție chimică sporită. Această versatilitate permite adaptarea rapidă a substratului la cerințe distincte, de la osteointegrare accelerată până la rezistență ridicată la abraziune și coroziune.

În al doilea rând, oxidarea termică controlată în intervalul 300–500 °C a produs un strat oxidic uniform, care a condus la dublarea microdurității și la reducerea curentului de coroziune cu un ordin de mărime, fără a compromite integritatea structurală. Depășirea pragului de 800 °C s-a dovedit însă contraproductivă, întrucât creșterea accelerată a cristalitelor a favorizat exfolieri și fisuri, diminuând protecția oferită de stratul pasiv. Această corelație directă structură – proprietăți susține necesitatea delimitării stricte a ferestrelor termice optime (300 – 500 °C) ca prerechizită pentru aplicațiile industriale.

Pe planul funcționalizării bioactive, acoperirile pe bază de chitosan, bioglass și oxid de grafenă au reliefat un comportament superior față de analogii cu ZnO, datorită arhitecturii dense și proprietăților barieră ale GO. Filmul Chi + BG + GO a menținut un nivel ridicat de protecție anticorozivă pe durata a 60 zile și a prezentat o inhibiție bacteriană pronunțată împotriva *Staphylococcus aureus*, confirmând potențialul de a reduce concomitent riscurile de degradare electrochimică și colonizare microbiană.

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

În paralel, depunerea electrochimică a filmelor polipirol-Naproxen din solvent eutectic natural a lansat un concept de suprafață multifuncțională, care asigură o barieră anticorozivă de până la $10^{15} \Omega \cdot \text{cm}^2$ și o eliberare controlată de medicament antiinflamator. Eliberarea bifazică, caracterizată printr-o eliberare inițială bruscă urmată de difuzie susținută pentru aproape o săptămână, răspunde exigențelor clinice de profilaxie imediată post-implantare concomitent cu terapia locală pe termen scurt.

Corelarea celor patru etape experimentale a evidențiat valoarea unei strategii ierarhice de „apărare în profunzime”: pregătirea chimică optimizează rugozitatea și reactivitatea; oxidarea termică consolidează microduritatea și bariera pasivă; acoperirile bioactive introduc protecție antibacteriană, iar filmele polimerice conductoare adaugă funcționalitatea de eliberare medicamentoasă. Fiecare nivel contribuie aditiv la reducerea curentului de coroziune și la amplificarea biocompatibilității, rezultanta depășind semnificativ performanța metodologiilor individuale.

Contribuțiile originale ale tezei includ investigarea modului în care tratamentul termic influențează structura și proprietățile aliajului multicomponent TiZrTaAg. De asemenea, s-a realizat o analiză comparativă a tehnicilor doctor-blade și MAPLE aplicate sistemelor Chi+BG cu oxizi aditivi (ZnO vs GO). În plus, pentru prima dată s-a demonstrat acoperirea PPy–NAP din soluții profunde eutectice naturale. În final, s-a cartografiat în detaliu relația dintre parametrii de proces, structura suprafeței și performanța electrochimică/biologică.

Limitările studiului rezidă în caracterul preponderent *in vitro* al evaluărilor. Etapele ulterioare vor trebui să includă validări *in vivo*, teste de oboseală la solicitări ciclice și modelări avansate ale interacțiunii film-țesut la scară celulară.

În concluzie, lucrarea de față demonstrează că aliajul Ti20Zr5Ta2Ag poate fi transformat, printr-o secvență atentă de tratamente, într-o platformă materială avansată ce combină rezistența mecanică, stabilitatea electrochimică, biocompatibilitatea și eliberarea controlată de medicament. Prin aceasta, teza nu numai că avansează frontiera cunoașterii fundamentale, ci furnizează și premise tehnologice concrete pentru dezvoltarea materialelor de generație următoare.

BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

- [1] E. V. Vasilescu *et al.*, “Ti-Zr-Ta-Ag Bio-alloy for Orthopedic Implants,” RO 132031 B1 / 30.04.2019.
- [2] Y. Ma, Y. Li, M. Ou, K. Hou, X. Hao, and M. Wang, “A review on microstructural stability regulation in nickel-based superalloys: synergistic effects of alloying elements and phase stability optimization,” *J. Mater. Sci.*, May 2025.
- [3] Y. Xu, Y. Li, T. Chen, C. Dong, K. Zhang, and X. Bao, “A short review of medical-grade stainless steel: Corrosion resistance and novel techniques,” *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 29, pp. 2788–2798, Mar. 2024.
- [4] F. Leijon, S. Wachter, Z. Fu, C. Körner, S. Skjervold, and J. Moverare, “A novel rapid alloy development method towards powder bed additive manufacturing, demonstrated for binary Al-Ti, -Zr and -Nb alloys,” *Mater. Des.*, vol. 211, p. 110129, 2021.
- [5] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight, and A. J. B. Vincent, “Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys,” *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 375–377, no. 1-2 SPEC. ISS., pp. 213–218, 2004.
- [6] D. B. Miracle and O. N. Senkov, “A critical review of high entropy alloys and related concepts,” *Acta Mater.*, vol. 122, pp. 448–511, 2017.
- [7] M. Cabrera, Y. Oropesa, J. P. Sanhueza, V. Tuninetti, and A. Oñate, “Multicomponent alloys design and mechanical response: From high entropy alloys to complex concentrated alloys,” *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 161, no. May, 2024.
- [8] B. Liu, W. Yang, G.-H. Cao, and Z. Ren, “Cocktail effect on superconductivity in hexagonal high-entropy alloys,” *Phys. Rev. Mater.*, vol. 8, no. 11, p. 114802, Nov. 2024.
- [9] A. Yarlapati *et al.*, “Recent advances in additive manufacturing of refractory high entropy alloys (RHEAs): A critical review,” *J. Alloy. Metall. Syst.*, vol. 8, no. September, p. 100120, 2024.
- [10] C. O. Ujah and D. V. Von Kallon, “Characteristics of phases and processing techniques of high entropy alloys,” *Int. J. Light. Mater. Manuf.*, vol. 7, no. 6, pp. 809–824, 2024.
- [11] S. Caramarin *et al.*, “Structural Particularities, Prediction, and Synthesis Methods in High-Entropy Alloys,” *Appl. Sci.*, vol. 14, no. 17, p. 7576, Aug. 2024.
- [12] M. Naseri *et al.*, “Enhancing the mechanical properties of high-entropy alloys through severe plastic deformation: A review,” *J. Alloy. Metall. Syst.*, vol. 5, no. November 2023, p. 100054, 2024.
- [13] H. Park *et al.*, “Hyperadaptor; Temperature-insensitive tensile properties of Ni-based high-entropy alloy a wide temperature range,” *Mater. Res. Lett.*, vol. 13, no. 4, pp. 348–356, Apr. 2025.
- [14] F. Madewu, N. Malatji, M. B. Shongwe, T. Marazani, and L. R. Kanyane, “Strength–Ductility Synergy of Lightweight High Entropy Alloys,” *Eng. Reports*, vol. 7, no. 3, Mar. 2025.
- [15] L. Yang *et al.*, “Al/Cu Enhancement in Marine Anti-Biofouling and Anti-Biocorrosion Performance of High-Entropy Alloys,” *Adv. Funct. Mater.*, Apr. 2025.
- [16] P. Chakraborty and R. Tewari, “High-entropy alloys for nuclear applications,” *J. Mater. Sci.*, vol. 60, no. 3, pp. 1439–1453, Jan. 2025.
- [17] S. A. Krishna, N. Noble, N. Radhika, and B. Saleh, “A comprehensive review on advances in high entropy alloys: Fabrication and surface modification methods, properties, applications, and future prospects,” *J. Manuf. Process.*, vol. 109, no. December 2023, pp. 583–606, 2024.
- [18] B. Cantor, “The thermodynamics of multicomponent high-entropy materials,” *J. Mater. Sci.*, vol. 60, no. 3, pp. 1750–1764, Jan. 2025.

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

- [19] V. Verma, C. H. Belcher, D. Apelian, and E. J. Lavernia, "Diffusion in High Entropy Alloy Systems – A Review," *Prog. Mater. Sci.*, vol. 142, p. 101245, Apr. 2024.
- [20] W.-L. Hsu, C.-W. Tsai, A.-C. Yeh, and J.-W. Yeh, "Clarifying the four core effects of high-entropy materials," *Nat. Rev. Chem.*, vol. 8, no. 6, pp. 471–485, May 2024.
- [21] L. Naveen, P. Umre, P. Chakraborty, M. R. Rahul, S. Samal, and R. Tewari, "Development of single-phase BCC refractory high entropy alloys using machine learning techniques," *Comput. Mater. Sci.*, vol. 238, no. October 2023, p. 112917, 2024.
- [22] Y. W. Wang *et al.*, "Ductilization of single-phase refractory high-entropy alloys via activation of edge dislocation," *Acta Mater.*, vol. 284, p. 120614, Jan. 2025.
- [23] A. A. Deshmukh and R. Ranganathan, "Recent advances in modelling structure-property correlations in high-entropy alloys," *J. Mater. Sci. Technol.*, vol. 204, pp. 127–151, 2025.
- [24] S. Dangwal and K. Edalati, "Developing a single-phase and nanograined refractory high-entropy alloy ZrHfNbTaW with ultrahigh hardness by phase transformation via high-pressure torsion," *J. Alloys Compd.*, vol. 1010, no. December 2024, p. 178274, 2025.
- [25] D. Dong *et al.*, "Synergistic strengthening of a TiZrNiAlCu high-entropy alloy by phase transformation and nanophase precipitation under ultrahigh pressure," *Intermetallics*, vol. 178, no. December 2024, p. 108634, 2025.
- [26] Y. Zhou *et al.*, "Strategies for optimizing mechanical properties of refractory high entropy alloys induced by solid solution strengthening mechanism," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 923, no. August 2024, p. 147696, 2025.
- [27] K. Han, J. Zang, W. He, and J. Chen, "Strength-plasticity trade-off of high-aluminum content AlTiNbV lightweight high-entropy alloy," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 926, no. January, p. 147863, 2025.
- [28] M. Ghiasabadi Farahani *et al.*, "Activation of different twinning mechanisms and their contributions to mechanical behavior of a face-centered cubic Co-based high-entropy alloy," *Acta Mater.*, vol. 285, p. 120665, Feb. 2025.
- [29] L. Yu, W. Li, W. Lu, H. Feng, and Q. Fang, "Stress gradient versus strain gradient in polycrystalline high entropy alloy revealed by crystal plasticity finite element simulation," *Acta Mech. Sin.*, vol. 41, no. 10, p. 124267, Oct. 2025.
- [30] D. Pant and D. S. Aidhy, "Unintuitive alloy strengthening by addition of weaker elements," *npj Comput. Mater.*, vol. 11, no. 1, p. 83, Mar. 2025.
- [31] S. Li *et al.*, "Evolution of corrosion mechanism of 3d transition metal high entropy alloys: A review," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 35, no. January, pp. 4142–4163, 2025.
- [32] H. Liu *et al.*, "Molecular Dynamics Simulation of the Dynamic Mechanical Behavior of FeNiCrMn High-Entropy Alloy," *Nanomaterials*, vol. 15, no. 8, p. 624, Apr. 2025.
- [33] Z. Wang, D. Liu, W. Ji, and M. Li, "Indentation responses and deformation mechanisms of high-entropy alloy coatings on porous Ti6Al4V substrates: Simulations and dimensional analysis," *Mater. Today Commun.*, vol. 44, no. February, p. 112056, 2025.
- [34] A. Wei *et al.*, "A new era for applications of multi-principal element alloys in the biomedical field," *Biomater. Adv.*, vol. 172, no. January, p. 214244, Jul. 2025.
- [35] A. Rashidy Ahmady, A. Ekhlasi, A. Nouri, M. Haghbin Nazarpak, P. Gong, and A. Solouk, "High entropy alloy coatings for biomedical applications: A review," *Smart Mater. Manuf.*, vol. 1, no. September, p. 100009, 2023.
- [36] L. I. N. Tomé, V. Baião, W. da Silva, and C. M. A. Brett, "Deep eutectic solvents for the production and application of new materials," *Appl. Mater. Today*, vol. 10, pp. 30–50, 2018.
- [37] Z. Wang, X. Zhao, Y. Chen, C. Wei, and J. Jiang, "A review of designable deep eutectic solvents for green fabrication of advanced functional materials," *RSC Sustain.*, pp. 738–756, 2024.

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

- [38] M. Aslam *et al.*, “Harnessing deep eutectic solvents for advanced corrosion protection: A review,” *J. Mol. Liq.*, vol. 422, no. January, p. 126919, 2025.
- [39] M. Kaba and H. Cimenoglu, “A study on the durability of oxide coatings fabricated on a refractory high entropy alloy,” *Surf. Coatings Technol.*, vol. 505, no. March, p. 132105, 2025.
- [40] A. Mazare, G. Totea, C. Burnei, P. Schmuki, I. Demetrescu, and D. Ionita, “Corrosion, antibacterial activity and haemocompatibility of TiO₂ nanotubes as a function of their annealing temperature,” *Corros. Sci.*, vol. 103, pp. 215–222, Feb. 2016.
- [41] J. E. Berger, A. M. Jorge, G. H. Asato, and V. Roche, “Formation of self-ordered oxide nanotubes layer on the equiatomic TiNbZrHfTa high entropy alloy and bioactivation procedure,” *J. Alloys Compd.*, vol. 865, p. 158837, 2021.
- [42] T. Xiang, W. Bao, M. Zhao, P. Du, Z. Cai, and G. Xie, “Ultra-high strength TiZrNbTa high entropy alloy substrate coated by coral-like metal oxide nanotubes to enhance biocompatibility,” *J. Alloys Compd.*, vol. 923, p. 166408, 2022.
- [43] Q. Ahmed, K. Ahmad, A. Aizaz, E. E. S. Massoud, and M. A. U. Rehman, “Controlled biodegradation of AZ31 alloy by chitosan/Fe-doped bioactive glass composite coating deposited via electrophoretic deposition for orthopaedic implants,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 307, no. P1, p. 141856, 2025.
- [44] Z. Mukhtar, A. Dey, and N. Kundan, “Optimized surface engineering of Ti-6Al-4V: Comprehensive coating evaluation for biomedical applications,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 56, no. January, p. 105735, 2025.
- [45] M. Miola *et al.*, “Surface modifications of inert and bioactive glasses with plasma-deposited polymer coatings to impart antiadhesive properties,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 64, no. March, 2025.
- [46] D. A. Ramacharyulu *et al.*, “Recent Advancement in Surface Modification Techniques for Bio-Implants,” *Results Eng.*, p. 105192, May 2025.
- [47] Q. Du, D. Wei, Y. Wang, B. Li, and Y. Zhou, “Microstructure and surface performance of hydroxyapatite-modified multilayer amorphous coating on Ti-rich TiNbZrSn medium entropy alloy: A comparative study,” *Surfaces and Interfaces*, vol. 41, no. 2, p. 103288, 2023.
- [48] B. Nasiri-Tabrizi, W. J. Basirun, R. Walvekar, C. H. Yeong, and S. W. Phang, “Exploring the potential of intermetallic alloys as implantable biomaterials: A comprehensive review,” *Biomater. Adv.*, vol. 161, no. April, p. 213854, 2024.
- [49] J. Dias Corpa Tardelli and A. Cândido dos Reis, “The antibacterial activity and osteoblastic viability of bioactive polymeric coatings on titanium surfaces for dental implants: A systematic review of in vitro studies,” *J. Drug Deliv. Sci. Technol.*, vol. 106, no. February, 2025.
- [50] R. F. M. dos Santos, P. A. B. Kuroda, G. S. de Almeida, W. F. Zambuzzi, C. R. Grandini, and C. R. M. Afonso, “New MAO coatings on multiprincipal equimassic β TiNbTaZr and TiNbTaZrMo alloys,” *Biomed. Eng. Adv.*, vol. 9, no. December 2024, p. 100139, Jun. 2025.
- [51] T. S. P. Sousa *et al.*, “Surface aspects of novel Bio-HEAs MAO-treated in a Ca-, P-, and Mg-rich electrolyte,” *Appl. Surf. Sci.*, vol. 664, no. May, p. 160227, 2024.
- [52] M. Rajabinezhad, A. Bahrami, M. S. Abbasi, and M. R. Karampoor, “A promising multi-component, multi-functional, drug-releasing Cu-doped Fe₃O₄/bioactive glass/Chitosan coating, applied on stainless steel substrate for biomedical applications,” *Int. J. Biol. Macromol.*, vol. 310, no. April, p. 143296, May 2025.
- [53] G. Wang *et al.*, “Antibacterial peptides-loaded bioactive materials for the treatment of bone infection,” *Colloids Surfaces B Biointerfaces*, vol. 225, no. February, p. 113255,

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

2023.

- [54] M. T. Banizi, M. Khakbiz, S. Shakibania, E. Amiri, and F. Naserian, "Functionalized high entropy alloys with ZIF-8 and LDH nanolayers for next-generation drug eluting medical implants," *J. Alloys Compd.*, vol. 997, no. May, p. 174883, 2024.
- [55] H. Wang, Q. Cheng, Z. Chang, K. Wang, X. Gao, and X. Fan, "The Study on Corrosion Resistance of Ti-6Al-4V ELI Alloy with Varying Surface Roughness in Hydrofluoric Acid Solution," *Metals (Basel)*, vol. 14, no. 3, p. 364, Mar. 2024.
- [56] I. M. Ribeiro, L. M. Cardoso, T. N. Pansani, A. C. Chagas, C. A. de Souza Costa, and F. G. Basso, "Development of a Bioactive Titanium Surface via Alkalinization and Naringenin Coating for Peri-Implant Repair: In Vitro Study," *Coatings*, vol. 14, no. 10, p. 1303, Oct. 2024.
- [57] S. Fernández-Hernández, J. Gil, D. Robles-Cantero, E. Pérez-Pevida, M. Herrero-Climent, and A. Brizuela-Velasco, "Influence of the Sodium Titanate Crystal Size of Biomimetic Dental Implants on Osteoblastic Behavior: An In Vitro Study," *Biomimetics*, vol. 10, no. 1, p. 43, Jan. 2025.
- [58] A. J. Antończak, B. Stępak, P. E. Koziół, and K. M. Abramski, "The influence of process parameters on the laser-induced coloring of titanium," *Appl. Phys. A*, vol. 115, no. 3, pp. 1003–1013, Jun. 2014.
- [59] X. Gao, Z. Zhang, L. Liu, and C. Tao, "Microstructure and coloration mechanism of TC11 aerospace titanium alloy ultra-thin thermal oxide films," *J. Mater. Res. Technol.*, vol. 30, pp. 5312–5322, May 2024.
- [60] D. Veselinov, R. Yankova, H. Skulev, and I. Rusev, "AN APPROACH FOR THICKNESS ESTIMATION OF ANODIZED TITANIUM OXIDE USING DIGITAL CAMERA," *J. Tech. Univ. Gabrovo*, vol. 69, pp. 37–40, Dec. 2024.
- [61] X. Zhang, Z. Zhang, W. Wu, J. Yang, and Q. Yang, "Preparation and characterization of chitosan/Nano-ZnO composite film with antimicrobial activity," *Bioprocess Biosyst. Eng.*, vol. 44, no. 6, pp. 1193–1199, Jun. 2021.
- [62] L. Jin *et al.*, "Enhanced mechanical strength and antibacterial properties of Chitosan/Graphene oxide composite fibres," *Cellulose*, vol. 29, no. 7, pp. 3889–3900, May 2022.
- [63] O. Długosz, "Natural Deep Eutectic Solvents in the Synthesis of Inorganic Nanoparticles," *Materials (Basel)*, vol. 16, no. 2, p. 627, Jan. 2023.
- [64] H. K. Ismail, A. F. Qader, R. A. Omer, H. F. Alesary, H. M. Umran, and A. A. Kareem, "Synthesis of Polypyrrole-Graphene Oxide (PPy/GO) from Deep Eutectic Solvent and Its Characterization for Determination of Metronidazole Pharmaceutical Substance Using Spectrofluorometric Technique," *ChemistrySelect*, vol. 10, no. 8, Feb. 2025.
- [65] H. M. Kim, T. Miyazaki, T. Kokubo, and T. Nakamura, "Revised Simulated Body Fluid," *Key Eng. Mater.*, vol. 192–195, pp. 47–50, Sep. 2000.
- [66] A. F. Al-Dulaimi, M. M. Al-Kotaji, and F. T. Abachi, "Development of novel paracetamol/naproxen co-crystals with an improvement in naproxen solubility," *Iraqi J. Pharm. Sci. (P-ISSN 1683 - 3597 E-ISSN 2521 - 3512)*, vol. 31, no. 1, pp. 202–219, Jun. 2022.

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

ANEXĂ

LISTĂ PUBLICAȚII

Articole publicate

1. **Nartita, R.**; Stoian, A.B.; Ionita, D.; Demetrescu, I. Thermal effects on the mechanical, electrochemical, and surface properties of a Ti20Zr5Ta2Ag alloy for potential industrial and biomedical applications. *J. Mater. Res. Technol.* **2025**, 35, 7215–7234, doi:10.1016/j.jmrt.2025.02.240. **IF – 6.2, Q1; AIS – 0.884, Q1**
2. Stoian, A.B.; Prodana, M.; **Nartita, R.**; Ionita, D.; Simoiu, M. Antibacterial Properties and Long-Term Corrosion Resistance of Bioactive Coatings Obtained by Matrix-Assisted Pulsed Laser Evaporation on TiZrTaAg. *Metals (Basel)*. **2025**, 15, 253, doi:10.3390/met15030253. **IF – 2.6, Q2; AIS – 0.402, Q2**
3. **Nartita, R.**; Ionita, D.; Demetrescu, I. The performance of high-entropy alloys in aggressive environments. *Ann. Acad. Rom. Sci. Ser. Phys. Chem.* **2024**, 9, 26–40, doi:10.56082/annalsarsciphyschem.2024.2.26.
4. **Nartita, R.**; Ionita, D.; Demetrescu, I. A Modern Approach to HEAs: From Structure to Properties and Potential Applications. *Crystals* **2024**, 14, 1–20, doi:10.3390/cryst14050451. **IF – 2.4; Q2; AIS – 0.394, Q2**
5. Demetrescu, I.; **Nartita, R.**; Andrei, M.; Didilescu, A.C.; Cimpean, A.; Ionita, D. Technological Aspects and Performance of High Entropy Alloys with Potential Application in Dental Restorations and Reducing Implant Failure. *Appl. Sci.* **2023**, 13, 12000, doi:10.3390/app132112000. **IF – 2.5, Q1; AIS – 0.428, Q2**
6. Stoian, A.B.; **Nartita, R.**; Totea, G.; Ionita, D.; Burnei, C. Complex Bioactive Chitosan–Bioglass Coatings on a New Advanced TiTaZrAg Medium–High-Entropy Alloy. *Coatings* **2023**, 13, 971, doi:10.3390/coatings13050971. **IF – 2.9; Q2, AIS – 0.418, Q3**
7. Golgovici, F.; Tudose, A.E.; Diniasi, D.; **Nartita, R.**; Fulger, M.; Demetrescu, I. Aspects of Applied Chemistry Related to Future Goals of Safety and Efficiency in Materials Development for Nuclear Energy. *Molecules* **2023**, 28, 874, doi:10.3390/molecules28020874. **IF – 4.2, Q2, AIS – 0.677, Q2**
8. **Nartita, R.**; Andrei, M.; Ionita, D.; Didilescu, A.C.; Demetrescu, I. Can Graphene Oxide Help to Prevent Peri-Implantitis in the Case of Metallic Implants? *Coatings* **2022**, 12, doi:10.3390/coatings12081202. **IF – 3.4; Q2, AIS – 0.439, Q3**
9. **Nartita, R.**; Ionita, D.; Demetrescu, I.; Enachescu, M. A fresh perspective on medium entropy alloys applications as coating and coating substrate. *Ann. Acad. Rom. Sci. Ser. Phys. Chem.* **2022**, 7, 34–46, doi:10.56082/annalsarsciphyschem.2022.2.34.
10. **Nartita, R.**; Ionita, D. Influence of Albumin on the corrosion behavior of Ti50Zr alloy. *U.P.B. Sci. Bull., Ser. B* **2022**, 84.
11. **Nartita, R.**; Ionita, D.; Demetrescu, I. Sustainable Coatings on Metallic Alloys as a Nowadays Challenge. *Sustainability* **2021**, 13, 10217, doi:10.3390/su131810217. **IF – 3.9, Q2, AIS – 0.516, Q3**

REZUMAT

Abordări integrate de investigare a multifuncționalității aliajului multicomponent Ti-20Zr-5Ta-2Ag

12. **Nartita, R.**; Ionita, D.; Demetrescu, I.; Enachescu, M. Selecting a surface preparation treatment on a medium entropy Ti-Zr-Ta-Ag alloy. *Ann. Acad. Rom. Sci. Ser. Phys. Chem.* **2021**, 6, 23–31, doi:10.56082/annalsarsciphyschem.2021.2.23.
13. **Nartita, R.**; Ionita, D.; Demetrescu, I. A combined scientometric and critical approach in reviewing TiZr implant alloys and coating performances. *Coatings* **2021**, 11, 1–28, doi:10.3390/coatings11040392. **IF – 3.2, Q2; AIS – 0.410, Q2**

Factor de impact cumulat prim-autor – 19.1

Factor de impact cumulat total – 31.3

Participări conferințe

1. **Radu NARTIȚĂ**, Florentina GOLGOVICI, Daniela IONIȚĂ, Ioana DEMETRESCU, Improvement of new potential biomaterials and their characterization using techniques such as microscopy, spectroscopy, electrochemistry, chromatography etc., NanoBioMat Conference, Winter Edition **2024**.
2. **Radu NARTIȚĂ**, Andrei Bogdan STOIAN, Daniela IONIȚĂ, Ioana DEMETRESCU, The influence of temperature on the structure and properties of TiZrTaAg high entropy alloy, NanoBioMat Conference, Summer Edition **2024**.
3. **Radu NARTIȚĂ**, Florentina GOLGOVICI, Ioana DEMETRESCU, Aspects of electrodeposition from NADES electrolytes, NanoBioMat Conference, Winter Edition **2023**.
4. **Radu NARTIȚĂ**, Mihai ANDREI, Andreea Cristina DIDILESCU, Daniela IONIȚĂ, Ioana DEMETRESCU, A combined approach in understanding the potential use of high entropy alloys (HEAs) in dentistry, NanoBioMat Conference, Summer Edition **2023**.
5. **Radu NARTIȚĂ**, Manuela FULGER, Ioana DEMETRESCU, Can high entropy alloys be used as structural nuclear materials for future nuclear applications?, NanoBioMat Conference, Winter Edition **2022**.
6. **Radu NARTIȚĂ**, Mihai ANDREI, Daniela IONIȚĂ, Andreea Cristina DIDILESCU, Ioana DEMETRESCU, Composite coatings with graphene oxide for dental and orthopedic implants, NanoBioMat Conference, Summer Edition **2022**.
7. **Radu NARTIȚĂ**, Daniela IONIȚĂ, Ioana DEMETRESCU, Effect of surface preparation treatments on a TiZrTaAg alloy surface, NanoBioMat Conference, Winter Edition **2021**.
8. **Radu NARTIȚĂ**, Daniela IONIȚĂ, Marius ENĂCHESCU, Ioana DEMETRESCU, The influence of proteins on metallic biomaterials, NanoBioMat Conference, Summer Edition **2021**.
9. **Radu NARTIȚĂ**, Daniela IONIȚĂ, Mariana PRODANA, Ioana DEMETRESCU, Aspecte analitice ale spectrometriei de masă cu plasmă cuplată inductiv, NanoBioMat Conference, Winter Edition **2020**.
10. **Radu NARTIȚĂ**, Ioana DEMETRESCU, Raport asupra perspectivelor în identificarea și managementul unor condiții medicale, NanoBioMat Conference, Summer Edition **2020**.