

Stopy o wysokiej entropii (ang. *High Entropy Alloys* - HEAs) stanowią nowoczesną grupę wieloskładnikowych materiałów inżynierskich (ang. *Multi-Principal Element Alloys* – MPEAs). Materiały cechujące się wysoką entropią znacząco różnią się od klasycznych materiałów inżynierskich opartych na jednym pierwiastku głównym, do którego wprowadza się inne pierwiastki stopowe, zwykle w niewielkich ilościach. Dzięki temu wykazują unikalne właściwości fizyko-chemiczne. Definicja HEAs opiera się na ich składzie chemicznym oraz wysokiej entropii konfiguracyjnej lub entropii mieszania (ΔS_{conf} / ΔS_{mix}). W kontekście tworzenia roztworów stałych w stopach o wysokiej entropii, w literaturze zaproponowane zostały parametry termodynamiczne, które wspomagają dobór składników stopowych. Parametry te uwzględniają niedopasowanie w sieci krystalicznej wynikające z różnic w promieniach atomowych, entropię i entalpię mieszania, różnice w elektrojemności, a także stężenie elektronów walencyjnych. Warto podkreślić, iż literatura jednoznacznie wskazuje na konieczność zbadania skuteczności tych parametrów w badaniach nowych składów chemicznych stopów o wysokiej entropii, co stanowi jedną z celów badawczych rozprawy doktorskiej.

Stopy o wysokiej entropii cechują cztery główne efekty (ang. *core effects*), które wynikają z wieloskładnikowego charakteru tej grupy materiałów, a także z właściwości fizyko-chemicznych wybranych składników stopowych. Ze względu na te efekty materiały o wysokiej entropii wykazują duży potencjał aplikacyjny w różnych gałęziach przemysłu. Jedne ze wskazanych w literaturze przeznaczeń HEAs mogą obejmować zastosowanie biomedyczne (ang. *Biomedical High Entropy Alloys* – bio-HEAs). Ich potencjał jest związany z dobrymi właściwościami mechanicznymi, wysoką biogodnością oraz odpornością korozyjną. Dane literaturowe szeroko opisują badania bio-HEAs w formie litej, jak również w formie warstw naniesionych na biomedyczne podłoża. Zawarte w literaturze składy chemiczne zawierają głównie biokompatybilne pierwiastki Ti, Ta, Nb, Zr, Hf i/lub Mo. W przypadku biomedycznych stopów o wysokiej entropii w formie litej, materiały te wytwarza się głównie metodą topienia łukowego z litych pierwiastków. Wytworzone stopy cechują się obecnością jednej lub dwóch faz o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej (ang. *body-centered cubic* – BCC). Dane literaturowe wskazują także na obecność mikrostruktury dendrytycznej. W przypadku opisanych w literaturze składów chemicznych obserwuje się również segregację składników stopowych w mikrostrukturze na podstawie ich temperatur topnienia.

Biorąc pod uwagę aktualny stan wiedzy, w pracy doktorskiej zbadano skuteczność opisanych w literaturze parametrów termodynamicznych do przewidywań tworzenia się roztworów stałych w stopie o wysokiej entropii $\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{25}\text{Si}_{15}\text{Y}_{15}\text{Zr}_{15}$ (% at.) oraz wpływ trzech dodatków stopowych Hf, Mo i Zr na skład fazowy, mikrostrukturę, wybrane właściwości mechaniczne oraz odporność korozyjną trzech serii stopów o wysokiej entropii $\text{Ti}_{20}\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}(\text{ZrMo})_{20-x}\text{Hf}_x$, $\text{Ti}_{20}\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}(\text{ZrHf})_{20-x}\text{Mo}_x$ oraz $\text{Ti}_{20}\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}(\text{HfMo})_{20-x}\text{Zr}_x$ (gdzie: $x = 0, 5, 10, 15, 20$ % at.) do potencjalnych zastosowań biomedycznych.

Jak wspomniano powyżej, skuteczność parametrów termodynamicznych zbadano dla stopu $\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{25}\text{Si}_{15}\text{Y}_{15}\text{Zr}_{15}$ (% at.). Materiał został otrzymany metodą topienia łukowego, aby bezpośrednio po wytworzeniu uzyskać strukturę amorficzną. Skład chemiczny badanego stopu oparto o duże niedopasowanie w sieci krystalicznej wynikające z różnic w promieniach atomowych (δ) oraz niską entalpię mieszania składników stopowych (ΔH_{mix}). Rentgenowska analiza fazowa (XRD) ujawniła obecność podniesionego tła na dyfraktogramie eksperymentalnym, co świadczyło o występowaniu fazy amorficznej. Jednoznaczne potwierdzenie obecności fazy amorficznej osiągnięto przy pomocy transmisyjnej mikroskopii elektronowej (TEM), gdzie na zarejestrowanych elektronogramach (SAED) potwierdzono obecność obszarów w pełni amorficznych. Ponadto, ujawniono również obszary amorficzne, w sąsiedztwie których występowały obszary nanokrystaliczne. Osiągnięcie takiej mikrostruktury w przypadku topienia łukowego bez stosowania zwiększonej szybkości chłodzenia świadczy o wysokiej użyteczności i poprawności sugerowanych parametrów termodynamicznych.

W przypadku próbek o zmiennych stężeniach Hf, Mo i Zr do wytworzenia naważek wykorzystano pierwiastki w postaci proszków, które poddano procesowi mieszania w celu ujednorodnienia. Następnie próbki wytworzono metodą topienia łukowego. Skład fazowy badanych stopów scharakteryzowano korzystając z rentgenowskiej analizy fazowej (XRD). Analiza mikrostruktury obejmowała obserwacje mikroskopowe przy pomocy skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz skaningowo – transmisyjnej mikroskopii elektronowej (STEM), analizę składu chemicznego za pomocą spektroskopii dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (SEM – EDS). W celu określenia wpływu dodatków stopowych Hf, Mo oraz Zr na właściwości mechaniczne przeprowadzono pomiary nano- oraz mikrotwardości. Analizę odporności korozyjnej w płynie Ringera wykonano przy pomocy polaryzacji potencjodynamicznej oraz spektroskopii impedancji elektrochemicznej (EIS).

Wyniki badań eksperymentalnych potwierdziły przewidywania termodynamiczne wskazujące na obecność wielofazowej mikrostruktury oraz tworzenie się roztworów stałych o strukturze *BCC*. Dla wszystkich badanych serii stopów potwierdzono obecność dwóch faz o strukturach *BCC* oraz mikrostrukturze dendrytycznej i międzydendrytycznej, odpowiadające odpowiednio fazom *BCC1* oraz *BCC2*. Ponadto, we wszystkich badanych materiałach o zmiennej zawartości Hf, Mo oraz Zr potwierdzono segregację składników stopowych na podstawie temperatur topnienia, co jest zgodne z danymi literaturowymi. Mikrotwardość wszystkich badanych stopów o zmiennej zawartości Hf, Mo oraz Zr mieściła się w zakresie 427 – 557 HV1. Uzyskane wartości były wyższe w porównaniu do komercyjnie wykorzystywanych, biomedycznych materiałów, ale niższe w porównaniu do opisanego w literaturze stopu NiTi poddanego obróbce plastycznej. Wszystkie badane materiały wykazywały również wysoki potencjał przebicia warstwy tlenkowej (E_{BD}), co świadczy o wysokiej odporności korozyjnej. Warto wskazać, iż E_{BD} badanych stopów był znacząco wyższy w porównaniu do komercyjnie wykorzystywanych, biomedycznych stopów na bazie Ti.