



UNIWERSYTET ŚLĄSKI
W KATOWICACH

Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Inżynierii Materiałowej

ROZPRAWA DOKTORSKA

Struktura oraz wybrane właściwości stopów o wysokiej entropii Ti-Ta-Nb-Hf-Mo-Zr o zmiennej zawartości Hf, Mo oraz Zr przeznaczonych do potencjalnych zastosowań biomedycznych

mgr inż. Karsten Glowka

Promotor: prof. dr hab. Danuta Stróż

Promotor pomocniczy: dr Maciej Zubko, prof. UŚ

Chorzów, 2024

Podziękowania

Pragnę złożyć najserdeczniejsze podziękowania promotorom mojej rozprawy doktorskiej prof. dr hab. Danucie Stróż oraz dr Maciejowi Zubko, prof. UŚ za opiekę naukową jak również wszelką pomoc na każdym etapie ścieżki naukowej.

Ogromne podziękowania składam na ręce moich Rodziców Kariny i Arkadiusza, jak również Babć Adelajdy, Bronisławy oraz Wandy za możliwość realizacji studiów doktoranckich, motywację i wsparcie na każdym etapie ścieżki naukowej.

Składam również podziękowania moim przyjaciółom oraz współpracownikom Instytutu Inżynierii Materiałowej za wielogodzinne dyskusje, pomoc i wsparcie w przygotowaniu rozprawy.

Spis treści

<i>Streszczenie</i>	5
<i>Abstract</i>	8
<i>Spis oznaczeń i skrótów</i>	11
<i>Wstęp</i>	13
<i>Wykaz publikacji będących podstawą rozprawy doktorskiej</i>	16
1. Przegląd doniesień literaturowych	20
1.1. Wieloskładnikowe stopy metali oraz stopy o wysokiej entropii	20
1.2. Parametry termodynamiczne przewidywania tworzenia się faz bezpośrednio po zestaleniu	26
1.2.1. Niedopasowanie w sieci krystalicznej wynikające z różnic w promieniach atomowych - δ	26
1.2.2. Entalpia mieszania - ΔH_{mix}	27
1.2.3. Entropia konfiguracyjna / entropia mieszania - ΔS_{mix}	28
1.2.4. Różnice w elektrojemności - $\Delta\chi$	28
1.2.5. Stężenie elektronów walencyjnych - VEC	29
1.2.6. Parametr Zhang - Ω	30
Podsumowanie	31
1.3. Materiały inżynierskie do zastosowań biomedycznych	32
1.4. Biomedyczne stopy o wysokiej entropii (bio-HEAs)	42
Podsumowanie doniesień literaturowych	52
2. Teza, cel i zadania rozprawy doktorskiej	54
3. Wytworzenie materiału	55
3.1. Zaprojektowanie składów chemicznych w oparciu o parametry termodynamiczne tworzenia się faz bezpośrednio po zestaleniu oraz właściwości biokompatybilne składników stopowych	55
3.2. Wytworzenie naważek	57
3.3. Mieszanie składników stopowych w postaci proszków w celu jednorodnego rozkładu proszków elementarnych	59
3.4. Wytworzenie wyprasek do późniejszego procesu topienia lukowego	60
3.5. Wytworzenie próbek w postaci wytopów za pomocą metody topienia lukowego (VAM)	60
Podsumowanie	62
4. Metody badawcze	63
5. Wyniki badań i dyskusja wyników	64
5.1. Publikacja 1	64
5.2. Publikacja 2	67
5.3. Publikacja 3	73
5.4. Publikacja 4	79

6. Wnioski	96
Bibliografia	99
Spis rysunków, tabel i rycin	112
Spis rysunków	112
Spis tabel	114
Załączniki	115
Załącznik 1 - Wykaz osiągnięć naukowych	115
Załącznik 2 – Treść Publikacji 1 „ <i>Microstructure and Mechanical Properties of Co-Cr-Mo-Si-Y-Zr High Entropy Alloy</i> ”	121
Załącznik 3 – Treść Publikacji 2 „ <i>Influence of Molybdenum on the Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$ (Where: $x = 0, 5, 10, 15, 20$) High Entropy Alloys</i> ”	137
Załącznik 4 – Treść Publikacji 3 „ <i>Influence of Hafnium Addition on the Microstructure, Microhardness and Corrosion Resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrMo)_{20-x}Hf_x$ (where $x = 0, 5, 10, 15$ and 20 at.%) High Entropy Alloys</i> ”	158
Załącznik 5 – Treść Publikacji 4 „ <i>Influence of Zirconium on the microstructure, selected mechanical properties and corrosion resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(HfMo)_{20-x}Zr_x$ High Entropy Alloys</i> ”	174
Oświadczenia współautorów publikacji naukowych	197

Streszczenie

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 elektroujemności, 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 jednej 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 międzidendrytycznej, 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.

Abstract

High Entropy Alloys (HEAs) are a modern group of Multi-Principal Element (MPEAs) engineering materials. Alloys characterized by high entropy differ significantly from classical engineering materials based on one main chemical element, to which other alloying elements are introduced, usually in small quantities. As a result HEAs exhibit unique physicochemical properties. The definition of HEAs is based on their chemical composition and high configurational entropy or entropy of mixing ($\Delta S_{\text{conf}} / \Delta S_{\text{mix}}$). In the context of solid solution formation in high entropy alloys, thermodynamic parameters have been proposed in the literature to support the selection of alloying elements. These parameters take into account differences in atomic radii, entropy of mixing, enthalpy of mixing, concentration of valence electrons. It is worth noting that the literature clearly indicates the need to study the effectiveness of these parameters in the study of new chemical compositions of alloys with high entropy, which is one of the research objectives of the dissertation.

High entropy alloys are characterized by four main effects (*core effects*), which are due to the multi-component nature of this group of materials, as well as to the physical and chemical properties of the selected alloying components and are not found in other groups of engineering materials. Due to these effects, high entropy materials show great application potential in various industries. One of the uses of HEAs indicated in the literature may include biomedical applications of HEAs (ang. *Biomedical High Entropy Alloys* - bio-HEAs). Their potential is related to good mechanical properties, high biocompatibility and corrosion resistance. Literature data extensively describe the study of bio-HEAs in solid form, as well as in the form of films applied to biomedical substrates. The chemical compositions contained in the literature contain mainly biocompatible elements Ti, Ta, Nb, Zr, Hf and/or Mo. In the case of high entropy biomedical alloys in solid form, these materials are mainly produced by arc melting from solid elements. The alloys produced are characterized by the presence of one or two phases with a body-centered cubic (BCC) structure. Literature data also indicate the presence of a dendritic microstructure. The chemical compositions described in the literature also show segregation of alloying elements in the microstructure based on their melting points.

Based on the current state of knowledge in the presented dissertation the effectivity of the literature-described thermodynamical parameters for the phase predictions was investigated for $\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{25}\text{Si}_{15}\text{Y}_{15}\text{Zr}_{15}$ (at. %) high entropy alloys. Additionally, the influence of Hf, Mo and Zr on the phase formation, microstructure, selected mechanical properties and corrosion

resistance of $\text{Ti}_{20}\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}(\text{ZrMo})_{20-x}\text{Hf}_x$, $\text{Ti}_{20}\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}(\text{ZrHf})_{20-x}\text{Mo}_x$ and $\text{Ti}_{20}\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}(\text{HfMo})_{20-x}\text{Zr}_x$ (where: $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at. %) for potential biomedical applications was also studied.

As mentioned above, the effectiveness of thermodynamic parameters was studied for $\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{25}\text{Si}_{15}\text{Y}_{15}\text{Zr}_{15}$ alloy (% at.). The material was obtained by the arc melting method in order to obtain an amorphous structure immediately after formation. The chemical composition of the studied alloy was based on a large mismatch in the crystal lattice resulting from differences in atomic radii (δ) and the low enthalpy of mixing of the alloying elements (ΔH_{mix}). X-ray phase analysis (XRD) revealed the presence of a raised background in the experimental diffractogram, indicating the presence of an amorphous phase. Unambiguous confirmation of the presence of an amorphous phase was achieved using transmission electron microscopy (TEM), where the presence of fully amorphous areas was confirmed on the recorded electron diffraction patterns (SAED). In addition, amorphous areas were also revealed, in the vicinity of which nanocrystalline areas were present. Obtaining of such a microstructure in the case of arc melting without the use of increased cooling rates demonstrates high utility and correctness of the suggested thermodynamic parameters.

In the case of the samples with different Hf, Mo and Zr, the materials were produced from elemental powders. Powders were blended to obtain homogeneous distribution. As-blended powders were vacuum arc melted. The phase composition was determined using XRD measurements. Microstructure analysis included scanning electron microscopy (SEM) observation and chemical composition analysis by energy dispersive X-ray spectroscopy (SEM-EDS). Selected mechanical properties were determined using nano- and microhardness tests. Corrosion resistance measurements were performed using potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques in the Ringer's solution.

The results confirmed the prediction of the thermodynamic parameters, which suggested the presence of multi-phase microstructure and *BCC* solid solutions. All studied alloys confirmed the presence of dual-*BCC* phases, dendritic and interdendritic microstructure corresponding to *BCC1* and *BCC2* phases. Moreover, the segregation of the alloying elements based on their melting temperature was also revealed for all studied Hf, Mo and Zr-containing HEAs. The elemental segregation stays in agreement with the literature-described data. Microhardness of all studied HEAs oscillated from 427 HV1 to 557 HV1. Determined microhardness was higher than conventional biomedical alloys but lower compared to the literature-described NiTi after the plastic deformation process. All investigated materials also

exhibited high break-down potential (E_{BD}), highlighting the high corrosion resistance. It should be underlined that E_{BD} was significantly higher than commercial, biomedical Ti-based alloys.

Spis oznaczeń i skrótów

316 L – chirurgiczna stal medyczna,

3C-SiC – półprzewodniki na bazie węgla krzemu,

ANN – sztuczne sieci neuronowe,

AS – roztwór sztucznej śliny,

BCC – struktura regularna przestrzennie centrowana,

bio-HEAs – biomedyczne stopy o wysokiej entropii,

BSE – elektrony wstecznie rozproszone,

CALPHAD – technika obliczeń diagramów fazowych,

CCR – krytyczna szybkość chłodzenia,

c_i, c_j – stężenie atomowe i-tego oraz j-tego składnika stopowego,

cp-Ti – komercyjnie czysty tytan,

DFT – teoria funkcjonału gęstości,

DP-NSCS – komórki nerwowe pobrane z miazgi zębowej,

E – moduł Younga,

E_{BD} – potencjał przebicia warstwy tlenkowej,

E_{corr} – potencjał korozyjny,

EDS – spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego,

EIS – spektroskopia impedancji elektrochemicznej,

E_r – zredukowany moduł Younga,

FBS – płodowa surowica bydłęca,

FCC – struktura regularna ściennie centrowana,

H – twardość,

HAP – hydroksyapatyt,

HCP – struktura heksagonalna gęstego ułożenia,

HEAs – stopy o wysokiej entropii,

H-R – reguły Huume-Rotherego,

HT DSC – wysokotemperaturowa skaningowa kalorymetria różnicowa,

HV – twardość Vickersa,

L929 – linia komórkowa fibroblastów mysich,

LEAs – stopy o niskiej entropii,

LPE – energia potencjalna sieci krystalicznej,

M – mol,

MA – mechaniczna synteza,

MC3T3-E1 – linia komórkowa osteoblastów mysich,

MEAs – stopy o średniej entropii,

MPEAs – stopy wieloskładnikowe,

MRI – obrazowanie metodą rezonansu magnetycznego,

N, n – liczba składników stopowych

OCP – potencjał obwodu otwartego,

OEC – komórki układu węchu myszy,

ppm – liczba części na milion,

R – stała gazowa ($8,31 \frac{J}{mol \cdot K}$),

R_a – średnia arytmetyczna rzędnych profilu,

RAF – rentgenowska analiza fazowa,

r_i – promień atomowy i-tego składnika stopowego,

SAED – elektronogram (obraz dyfrakcyjny TEM),

SBF – płyn ustrojowy, o stężeniu jonów zbliżonym do stężenia ludzkiego osocza krwi,

SCE – nasycona elektroda kalomelowa,

SEM – skaningowa mikroskopia elektronowa,

SLM – selektywne topienie laserowe,

SME – efekt pamięci kształtu,

STEM – skaningowo-transmisyjna mikroskopia elektronowa,

TEM – transmisyjna mikroskopia elektronowa,

Ti64 – stop Ti-6Al-4V,

T_m – hipotetyczna temperatura topnienia stopu,

(T_m)_i – temperatura topnienia i-tego składnika stopowego,

TMZF – stop Ti-12Mo-6Zr-2Fe,

TTNZ – stop Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr,

VAM – topienie łukiem elektrycznym,

VEC – stężenie elektronów walencyjnych,

(VEC)_i – stężenie elektronów walencyjnych i-tego składnika stopowego,

XRD – dyfrakcja promieni rentgenowskich,

δ – niedopasowanie w sieci krystalicznej wynikające z różnic w promieniach atomowych,

ΔH_{mix} – entalpia mieszania,

ΔH_{mix}^{AB} – entalpia mieszania i-tego i j-tego składnika stopowego w stanie ciekłym, w równo-atomowych stężeniach,

ΔS_{mix} / ΔS_{conf} – entropia mieszania / entropia konfiguracyjna,

Δχ – różnice w elektrojemności,

ρ – gęstość,

χ_i – elektrojemność i-tego składnika stopowego,

Ω – parametr Zhang i współ.

Wstęp

Nowoczesne materiały inżynierskie wykorzystywane nie tylko w życiu codziennym, ale także w szczególnych zastosowaniach muszą spełniać rygorystyczne wymagania związane z obszarem ich wykorzystania. Jednym z zadań inżynierii materiałowej jest zrozumienie korelacji pomiędzy składem chemicznym, metodą wytwarzania i strukturą materiałów, a ich właściwościami, które determinują późniejsze zastosowania. Rozwój nowoczesnych technik wytwarzania lub zmiany już istniejących pozwala na otrzymywanie lub modyfikację materiałów o nieznanym dotychczas mikrostrukturze i właściwościach. Badanie wpływu składników stopowych również należy do szczególnie ważnych aspektów inżynierii materiałowej, gdzie celowe wprowadzanie różnych pierwiastków może prowadzić do uzyskania materiału o ściśle określonych właściwościach np. o wyższej odporności korozyjnej, lepszych właściwościach mechanicznych. Dobór składu chemicznego możliwy jest w oparciu m.in. o powszechnie znane właściwości fizyko-chemiczne poszczególnych pierwiastków oraz dwuskładnikowe lub wieloskładnikowe diagramy równowagi fazowej. Dzięki rozwojowi szybkości obliczeniowej komputerów, modyfikacje składu chemicznego można dokonywać przy pomocy nowoczesnych, zaawansowanych technik symulacyjnych takich jak np. CALPHAD (ang. *CAL*culat*ion of PH*ase *D*iagrams) [1]. Do innych metod doboru składu chemicznego można zaliczyć obliczenia przy pomocy teorii funkcjonału gęstości (ang. *Density Functional Theory* – DFT), jak również sztucznych sieci neuronowych (ang. *Artificial Neural Network* – ANN) [2].

Wykorzystanie wielu składników stopowych wykazujących różnice we właściwościach fizyko-chemicznych może przyczynić się do trudności w określeniu przewidywanych właściwości otrzymywanych stopów, ale również do problemów technologicznych związanych z wyborem odpowiedniej metody wytwarzania. Co więcej, możliwe jest także uzyskanie niepożądanych właściwości materiału (np. kruchość lub wielofazowa mikrostruktura) poprzez obecność niepożądanych procesów wydzieleniowych lub tworzenie się faz międzymetalicznych. Jednakże, zastosowanie wielu dodatków stopowych może skutkować uzyskaniem jednofazowych stopów już w stanie bezpośrednio po wytworzeniu, o znacząco wyższych właściwościach w porównaniu do konwencjonalnie wykorzystywanych materiałów, co potwierdzają liczne doniesienia literaturowe. W światowych trendach inżynierii materiałowej obserwuje się rosnącą tendencję do wytwarzania stopów zawierających kilka pierwiastków chemicznych w zbliżonym stężeniu, a nie jak dotychczas o jednym głównym

pierwiastku i wielu dodatkach stopowych. Stopy takie określa się nazwą stopów o wielu głównych składnikach (ang. *Multi-Principal Element Alloys* – MPEAs).

Interesującym przykładem nowoczesnych materiałów inżynierskich zaliczanych do grupy materiałów wieloskładnikowych są stopy o wysokiej entropii (ang. *High Entropy Alloys* – HEAs). Charakteryzują się one, między innymi, obecnością przynajmniej pięciu składników głównych. Pierwsze doniesienia literaturowe dotyczące stopów o wysokiej entropii pojawiły się w 2004 r. Pomimo zastosowania co najmniej pięciu składników stopowych możliwe jest uzyskanie jednofazowej struktury, a także doskonałych właściwości. Ze względu na możliwość uzyskania znacząco lepszych właściwości takich jak: właściwości mechanicznych, stabilności w wysokich temperaturach czy też wyższej odporności korozyjnej, HEAs należą do jednej z najszybciej rozwijającej się grupy materiałów inżynierskich w ostatnich latach.

Jak wspomniano powyżej, wykorzystanie wielu składników stopowych może wprowadzać trudności technologiczne oraz prowadzić do uzyskania materiału o wielofazowej mikrostrukturze. W przypadku stopów o wysokiej entropii doniesienia literaturowe wskazują na możliwość wykorzystania parametrów termodynamicznych w celu teoretycznego przewidywania uzyskanej mikrostrukturze, a w szczególności tworzenia się roztworów stałych bezpośrednio po wytworzeniu. Do grupy tej należą: niedopasowanie w sieci krystalicznej wynikające z różnic w promieniach atomowych (ang. *atomic size mismatch* – δ), entalpia mieszania (ang. *mixing enthalpy* - ΔH_{mix}), entropia konfiguracyjna zwana także entropią mieszania ($\Delta S_{\text{conf}} / \Delta S_{\text{mix}}$), różnice w elektroujemności (ang. *electronegativity differences* – $\Delta\chi$), stężenie elektronów walencyjnych (ang. *valence electron concentration* – VEC) oraz parametr Ω [3]. Część z wyżej opisanych parametrów termodynamicznych zbliżona jest do powszechnie znanych reguł Hume'a-Rothery'ego (H-R) dla dwuskładnikowych materiałów [4]. W związku z możliwością wytworzenia ponad 1 miliona pięcioskładnikowych stopów o wysokiej entropii (biorąc pod uwagę tylko i wyłącznie stopy złożone z pierwiastków metalicznych) należy zwrócić uwagę na konieczność zbadania skuteczności wymienionych parametrów termodynamicznych w procesie projektowania składu chemicznego nowych stopów HEA.

Ze względu na znacząco lepsze właściwości stopów o wysokiej entropii w porównaniu do konwencjonalnych materiałów inżynierskich, HEAs cechuje ogromny potencjał aplikacyjny w przemyśle. Doniesienia literaturowe wskazują na szerokie zastosowanie stopów o wysokiej entropii jako materiały narzędziowe, materiały ogniotrwałe, materiały do zastosowań katalitycznych, materiały do zastosowań w przemyśle jądrowym [5]. W ostatnich latach,

szczególną uwagę badawczą skupiają stopy o wysokiej entropii do zastosowań biomedycznych (ang. *Biomedical High Entropy Alloys* – bio-HEAs). Jak powszechnie wiadomo, tylko wąska grupa pierwiastków wykazuje dobre właściwości biozgodne np. Ti, Ta, Nb, Zr, Sn. Z drugiej strony dane literaturowe wskazują, iż biozgodność niektórych pierwiastków tj. Hf oraz Mo jest ciągle dyskutowana [6]. W literaturze podkreślana jest potencjalna możliwość zastąpienia konwencjonalnie wykorzystywanych biomateriałów przez biozgodne stopy o wysokiej entropii. Najczęściej badaną grupą HEA do zastosowań biomedycznych są pięcioskładnikowe Ti-Ta-Nb-(Mo/Hf)-Zr lub sześcioskładnikowe Ti-Ta-Nb-Mo-Hf-Zr stopy. Wytwarzane są one głównie metodami topienia lub w postaci warstw naniesionych na podłoże wykonane z konwencjonalnie wykorzystywanych biomateriałów. W przypadku technik topienia wszystkie składniki stopowe są w formie litych pierwiastków. Jednakże konieczność modyfikacji składu chemicznego oraz zbadanie wpływ dodatków stopowych w tych materiałach wymaga dalszych badań.

Stąd też, celem prowadzonych badań było zbadanie efektywności obliczeń termodynamicznych i scharakteryzowanie wpływu dodatków stopowych Hf, Mo oraz Zr na skład fazowy, mikrostrukturę, wybrane właściwości mechaniczne oraz odporność korozyjną w środowisku symulującym płyny ustrojowe ciała człowieka. W rozprawie doktorskiej wytworzono trzy serie stopów o wysokiej entropii do potencjalnych zastosowań biomedycznych, o zmiennej zawartości Hf, Mo i Zr: $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrMo)_{20-x}Hf_x$, $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$ oraz $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(HfMo)_{20-x}Zr_x$ (gdzie: $x = 0, 5, 10, 15, 20$ % at.). Składy chemiczne badanych materiałów oparto o doniesienia literaturowe opisujące biokompatybilność powyższych pierwiastków i parametry termodynamiczne pozwalające na domniemywanie tworzenia się roztworów stałych w stopach o wysokiej entropii.

Analiza literaturowa wskazała, iż stopy o wysokiej entropii o zbliżonym składzie chemicznym wytwarzano głównie metodą topienia łukowego z pierwiastków w postaci litych. Stąd też w niniejszej dysertacji do wytworzenia badanych stopów wykorzystano pierwiastki w postaci proszków.

Wykaz publikacji będących podstawą rozprawy doktorskiej

(Publikacja 1)

K. Glowka, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, R. Albrecht, G. Dercz, J. Loskot, B. Witala, D. Stróż „*Microstructure and Mechanical Properties of Co-Cr-Mo-Si-Y-Zr High Entropy Alloy*”, Metals MDPI, Volume 10, Issue 11, (2020), doi: 10.3390/met10111456

Prezentowana praca miała na celu zbadanie skuteczności parametrów termodynamicznych w przewidywaniu tworzenia faz w stopach o wysokiej entropii. W publikacji wytworzono stop o wysokiej entropii o składzie $\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{25}\text{Si}_{15}\text{Y}_{15}\text{Zr}_{15}$ (% at.) cechujący się dużym niedopasowaniem w sieci krystalicznej wynikającym z różnic w promieniach atomowych oraz niskiej entalpii mieszania. Wspomniane właściwości składników stopowych miały na celu uzyskanie struktury amorficznej w stanie bezpośrednio po wytworzeniu. Jak wynika z danych literaturowych w przypadku uzyskania amorficznej struktury stosuje się techniki wytwarzania takie jak topienie z jednoczesnym odsysaniem do formy (ang. *suction-casting*) oraz ang. *melt-spinning*, zapewniające przekroczenie krytycznej temperatury chłodzenia (ang. *critical cooling rate* – CCR). Stąd też uzyskanie struktury amorficznej klasyczną metodą topienia łukowego mogłoby przyczynić się do rozwoju tej grupy materiałów.

Mój wkład w niniejszej publikacji wynosił 50 % i obejmował wybór składu chemicznego, przeprowadzenie obliczeń parametrów termodynamicznych, przygotowanie naważki, koncepcję oraz metodologię badań, preparatykę próbek do badań w postaci zglądów metalograficznych oraz cienkich folii, analizę wyników, a także przygotowanie manuskryptu publikacji, udział w procesie recenzyjnym i przygotowanie finalnej wersji manuskryptu.

(Publikacja 2)

K. Glowka, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, M. Szklarska, D. Chrobak, J. L. Lábár, D. Stróż „*Influence of Molybdenum on the Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of $\text{Ti}_{20}\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}(\text{ZrHf})_{20-x}\text{Mo}_x$ (Where: $x = 0, 5, 10, 15, 20$) High Entropy Alloys*”, Materials MDPI, Volume: 15, Issue: 1, (2021), doi: 10.3390/ma15010393

Podstawowym celem badawczym publikacji było zbadanie wpływu Mo na strukturę, wybrane właściwości mechaniczne oraz odporność korozyjną pięcio- oraz sześcioskładnikowych stopów $\text{Ti}_{20}\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}(\text{ZrHf})_{20-x}\text{Mo}_x$ (gdzie: $x = 0, 5, 10, 15, 20$ % at.) do potencjalnych zastosowań biomedycznych. Skład chemiczny badanych materiałów

zaprojektowano w oparciu o doniesienia literaturowe obejmujące właściwości biokompatybilne składników stopowych, a także w oparciu o parametry termodynamiczne przewidywania tworzenia się faz w stopach o wysokiej entropii. Próbki wytworzono z pierwiastków z postaci proszków, gdzie dane literaturowe wskazują na powszechne wykorzystanie pierwiastków w postaci litej. Do najważniejszych osiągnięć badawczych niniejszej publikacji należy zaliczyć ponowne potwierdzenie skuteczności parametrów termodynamicznych w procesie doboru składu chemicznego, jak również wytworzenie materiałów cechujących się wysokim potencjałem przebiccia (E_{BD}), co wskazuje na wysoką odporność korozyjną stopów w środowisku symulującym płyny ustrojowe ciała człowieka.

Mój wkład w niniejszej publikacji wynosił 50 %, i obejmował wybór składu chemicznego, przeprowadzenie kalkulacji parametrów termodynamicznych, przygotowanie naważek, wstępne zmieszanie proszków, wytworzenie wyprasek, opracowanie koncepcji oraz dobór metod badań, preparatykę próbek do badań w postaci zglądów metalograficznych, gromadzenie oraz analizę wyników, a także przygotowanie manuskryptu publikacji, udział w procesie recenzyjnym i przygotowanie finalnej wersji manuskryptu..

(Publikacja 3)

K. Glowka, M. Zubko, S. Gębura, P. Świec, K. Prusik, M. Szklarska, D. Stróż „*Influence of Hafnium Addition on the Microstructure, Microhardness and Corrosion Resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrMo)_{20-x}Hf_x$ (where $x = 0, 5, 10, 15$ and 20 at.%) High Entropy Alloys*”, Materials MDPI, Volume: 16, Issue: 4, (2023), doi: 10.3390/ma16041456

Opublikowany artykuł naukowy miał na celu zbadanie wpływu dodatku stopowego Hf na skład fazowy, mikrostrukturę, wybrane właściwości mechaniczne oraz odporność korozyjną w środowisku symulującym płyny ustrojowe ciała człowieka pięcio- oraz sześcioskładnikowych stopów $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrMo)_{20-x}Hf_x$ (gdzie: $x = 0, 5, 10, 15, 20$ % at.) do potencjalnych zastosowań biomedycznych. Opublikowana praca naukowa stanowiła kolejny etap prac badawczych dla wyników zaprezentowanych w **Publikacji 2**. W procesie doboru składu chemicznego ponownie wykorzystano doniesienia literaturowe obejmujące właściwości biokompatybilne pierwiastków wchodzących w skład wytworzonych stopów, a także obliczenia parametrów termodynamicznych. Najważniejsze osiągnięcia niniejszej publikacji naukowej obejmują ponowną bezpośrednią zgodność obliczeń termodynamicznych ze składem fazowym oraz mikrostrukturą. Ponadto, do osiągnięć publikacji należy zaliczyć wyższy

potencjał przebicia w porównaniu do wybranych konwencjonalnych biomateriałów, co podkreśla wysoką odporność korozyjną w symulowanych środowiskach płynów ustrojowych.

Mój wkład w niniejszej publikacji wynosił 50 %. Mój wkład obejmował wybór składu chemicznego, przeprowadzenie kalkulacji parametrów termodynamicznych, przygotowanie naważek, wstępne zmieszanie proszków, wytworzenie wyprasek, koncepcję oraz metodologię badań, preparatykę próbek do badań w postaci zglądów metalograficznych, gromadzenie oraz analizę wyników, a także przygotowanie manuskryptu publikacji, udział w procesie recenzyjnym i przygotowanie finalnej wersji manuskryptu..

(Publikacja 4)

K. Glowka, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, M. Szklarska, D. Stróż, „*Influence of Zirconium on the microstructure, selected mechanical properties and corrosion resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(HfMo)_{20-x}Zr_x$ High Entropy Alloys*”, Materials MDPI, Volume: 17, Issue:11, (2024), doi: 10.3390/ma17112730

Celem badawczym niniejszej publikacji naukowej było zbadanie wpływu ostatniego dodatku stopowego jakim był Zr na skład fazowy, mikrostrukturę, wybrane właściwości mechaniczne oraz odporność korozyjną stopów o wysokiej entropii $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(HfMo)_{20-x}Zr_x$ (gdzie: $x = 0, 5, 10, 15, 20$ % at.) do potencjalnych zastosowań biomedycznych. Artykuł naukowy stanowił jednocześnie kontynuację prac badawczych **Publikacji 2 i 3**, jak również w publikacji zawarto porównanie uzyskanych wyników wyżej wymienionych artykułów z aktualnymi wynikami prac badawczych. W procesie doboru składu chemicznego ponownie wykorzystano doniesienia literaturowe obejmujące właściwości biokompatybilne powyższych pierwiastków, jak również obliczenia parametrów termodynamicznych. Do osiągnięć naukowych należy zaliczyć ponowną zgodność obliczeń termodynamicznych z wyniki eksperymentalnymi rentgenowskiej analizy fazowej, a także analizy mikrostruktury. Analizując uzyskane wyniki z wynikami wcześniejszych prac naukowych dla wszystkich badanych próbek w **Publikacjach 2 i 3** potwierdzono dwufazową mikrostrukturę, obie fazy wykazywały strukturę typu *BCC*. Analiza składu chemicznego ujawniła segregację składników stopowych w obu fazach na podstawie ich temperatur topnienia. Jednakże, dla pojedynczych próbek potwierdzono wzbogacenie w pierwiastki o niższej temperaturze topnienia. Analiza właściwości mechanicznych potwierdziła wzrost właściwości mechanicznych dla próbek o zmiennym stężeniu Mo opisanych w **Publikacji 2**. W przypadku badanych stopów, a także stopów o zmiennym stężeniu Hf (**Publikacja 3**) ujawniono spadek mikrotwardości wraz ze wzrostem odpowiednio Hf i Zr, co stanowi zjawisko odwrotne w porównaniu do opisanych

w literaturze dwuskładnikowych stopów Ti-Hf oraz Ti-Zr. Kolejne osiągnięcie naukowe stanowi potwierdzenie wyraźnego wpływu dodatku stopowego Zr na odporność korozyjną badanych materiałów. Potwierdzono, iż wraz ze wzrostem stężenia Zr potencjał przebicia warstwy tlenkowej (E_{BD}) wzrastał. Ponadto, dla badanych stopów uzyskano odpowiednio najniższą oraz najwyższą wartość E_{BD} w porównaniu do materiałów o wysokiej entropii o zmiennych stężeniach odpowiednio Hf oraz Mo (**Publikacje 2 i 3**). Jednoznacznie potwierdzono wyższy potencjał przebicia w porównaniu do wybranych konwencjonalnych biomateriałów, co podkreśla wysoką odporność korozyjną w symulowanych środowiskach płynów ustrojowych.

Mój wkład w niniejszej publikacji wynosił 50 %. Mój wkład obejmował wybór składu chemicznego, przeprowadzenie kalkulacji parametrów termodynamicznych, przygotowanie naważek, wstępne zmieszanie proszków, wytworzenie wyprasek, koncepcję oraz metodologię badań, preparatykę próbek do badań w postaci zglądów metalograficznych, gromadzenie oraz analizę wyników, a także przygotowanie manuskryptu publikacji, udział w procesie recenzyjnym i przygotowanie finalnej wersji manuskryptu..

Dane bibliograficzne cyklu publikacji będących podstawą rozprawy doktorskiej:

Całkowita liczba publikacji naukowych:	4
Sumaryczna liczba punktów Ministerstwa Edukacji i Nauki:	490
Sumaryczny IF wg listy Journal Citation Reports z roku 2023:	11,900
Sumaryczna liczba cytowań bez autocytowań wg. Scopus (27.06.2024):	13

1. Przegląd doniesień literaturowych

1.1. Wieloskładnikowe stopy metali oraz stopy o wysokiej entropii

Stopy o wysokiej entropii (HEAs) należy zaliczyć do grupy materiałów wieloskładnikowych (MPEAs). Według danych literaturowych, początek badań tej grupy materiałów inżynierskich datuje się na XVIII w. za sprawą niemieckiego naukowca Franza Karl Acharda. W swoich badaniach wytworzył ponad 900 wieloskładnikowych stopów złożonych głównie z żelaza (Fe), miedzi (Cu), cyny (Sn), ołowiu (Pb), cynku (Zn), bizmutu (Bi), antymonu (Sb) i arsenu (As). Ze względu na wysokie koszty w badaniach ograniczono wykorzystanie pierwiastków takich jak srebro (Ag), kobalt (Co) oraz platyna (Pt) [7]. Badane stopy składały się nawet z siedmiu składników stopowych w równo-atomowych stężeniach. Wszystkie wytworzone stopy charakteryzowano bezpośrednio po odlaniu, a do najważniejszych metod badawczych pozwalających na klasyfikację wytworzonych materiałów należy zaliczyć: pomiary gęstości, twardości, wytrzymałości, odporności na uderzenia, plastyczności, odporności na ścieranie, stopnia wypolerowania powierzchni. W kolejnych badaniach Franza Karl Acharda określono wpływ środowiska na wypolerowaną powierzchnię z użyciem suchego oraz wilgotnego powietrza, jak również wilgotnego powietrza zawierającego opary chlorowodoru (HCl) i wilgotnego siarkowodoru. Uzyskane wyniki przez wiele lat stanowiły cenny fundament naukowy, jak i technologiczny przez bez mała dwa kolejne wieki [7].

Dopiero w drugiej połowie XX wieku, na podstawie wyników uzyskanych przez Franza Karl Acharda, dwóch niezależnych badaczy, prof. Brian Cantor z Wielkiej Brytanii oraz prof. Jien-Wei Yeh z Tajwanu, zaproponowali nową grupę materiałów, którą nazwano stopami o wysokiej entropii [7]. Brian Cantor w swoich pracach naukowych wytworzył stop zawierający nawet 20 składników stopowych w równo-atomowych stężeniach (5 % at.). Na podstawie uzyskanych wyników zredukowano liczbę składników, by ostatecznie uzyskać stop jednofazowy o strukturze regularnej ściennie centrowanej (*ang. face-centered cubic - FCC*). Jest to pierwszy stop opisywany w literaturze jako HEA - pięcioskładnikowy, równo-atomowy stop $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}$. Prof. Jien-Wei Yeh w swojej pracy wytworzył około 40 składów chemicznych, które badano w stanie bezpośrednio po wytworzeniu, jak i po obróbce cieplnej [7]. Na podstawie uzyskanych pomiarów twardości oraz odporności na korozję w środowiskach kwasowych również zredukowano liczbę składników stopowych [7]. Powyżej opisane wieloletnie badania przyczyniły się do opublikowania dwóch publikacji w 2004 roku, które

stanowią podwaliny współczesnego zainteresowania tego rodzaju stopami [8], [9]. Należy także wspomnieć, iż w publikacji Prof. Jien-Wei Yeha po raz pierwszy zaproponowano stopy o wysokiej entropii jako nową ideę materiałów wieloskładnikowych [9].

W związku z nową koncepcją HEAs zaproponowane zostały dwie równoważne definicje stopów o wysokiej entropii. Pierwsza w oparciu o skład chemiczny, a druga w oparciu o entropię konfiguracyjną składników stopowych - ΔS_{conf} (entropię mieszania - ΔS_{mix}). Definicja opisująca skład chemiczny wskazuje, iż „*Stopy o wysokiej entropii to materiały złożone z co najmniej pięciu składników stopowych w równych stężeniach atomowych lub molowych*”. Jednakże, badania tej grupy materiałów narzuciły również konieczność rozwinięcia powyższej definicji o HEAs w stężeniach bliskich równo-atomowych lub równo-molowych. Stąd też „*stężenie atomowe lub molowe składników stopowych powinno mieścić się w zakresie od 5 – 35 % atomowych lub molowych*”. Druga definicja oparta o entropię konfiguracyjną / mieszania składników stopowych definiuje stopy o wysokiej entropii jako „*Materiały wykazujące entropię konfiguracyjną $\Delta S_{conf} \geq 1.5 \cdot R$, bez względu na to czy materiał jest jednofazowy lub wielofazowy w temperaturze pokojowej*” [9]. W celu wyznaczenia wartości entropii konfiguracyjnej zaproponowano poniższy wzór (1).

$$\Delta S_{conf} = -R \cdot \sum_{i=1}^N c_i \cdot \ln c_i \quad (1)$$

gdzie:

R – stała gazowa ($8,31 \frac{J}{mol \cdot K}$),

N – liczba składników stopowych,

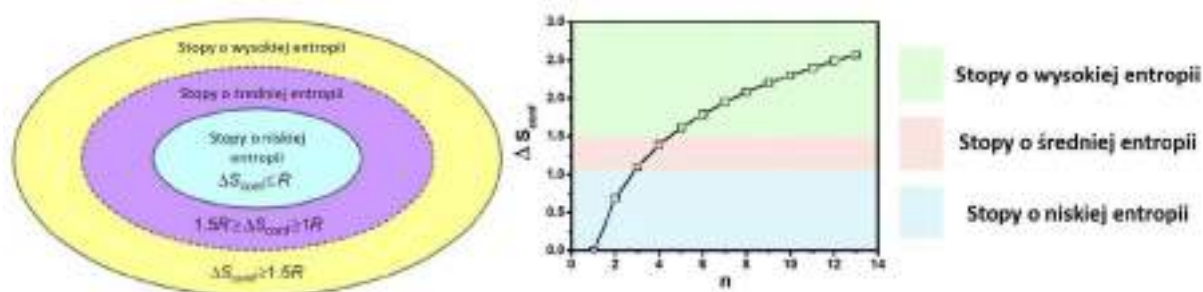
c_i – stężenie atomowe lub molowe i-tego składnika stopowego [10].

Warto również wspomnieć, iż powyższa definicja oparta o entropię konfiguracyjną koreluje z definicją opartą o skład chemiczny dla stopów równo-atomowych, co przedstawiono w poniższej tabeli (Tabela 1). Wartość entropii konfiguracyjnej (ΔS_{conf}) / mieszania (ΔS_{mix}) większą lub równą $1,5 \cdot R$ (gdzie: R-stała gazowa) wykazują równo-atomowe materiały zawierające co najmniej pięć składników stopowych.

Tabela 1. Wartości entropii konfiguracyjnej (ΔS_{conf}) / mieszania (ΔS_{mix}) równo-atomowych materiałów w zależności od liczby składników stopowych (N) [10]

N	1	2	3	4	5	6	7	8
$\Delta S_{conf} / \Delta S_{mix}$	0,00·R	0,69·R	1,10·R	1,39·R	1,61·R	1,79·R	1,95·R	2,08·R

Entropia konfiguracyjna / mieszania pozwala na klasyfikację stopów na trzy podstawowe grupy: stopy o niskiej entropii (ang. *low-entropy alloys* - LEAs), stopy o średniej entropii (ang. *medium-entropy alloys* – MEAs), a także stopy o wysokiej entropii (HEAs) [10]. Klasyfikację stopów na podstawie entropii konfiguracyjnej / mieszania wraz z odpowiadającymi przedziałami przedstawiono poniżej w formie graficznej (Rysunek 1).

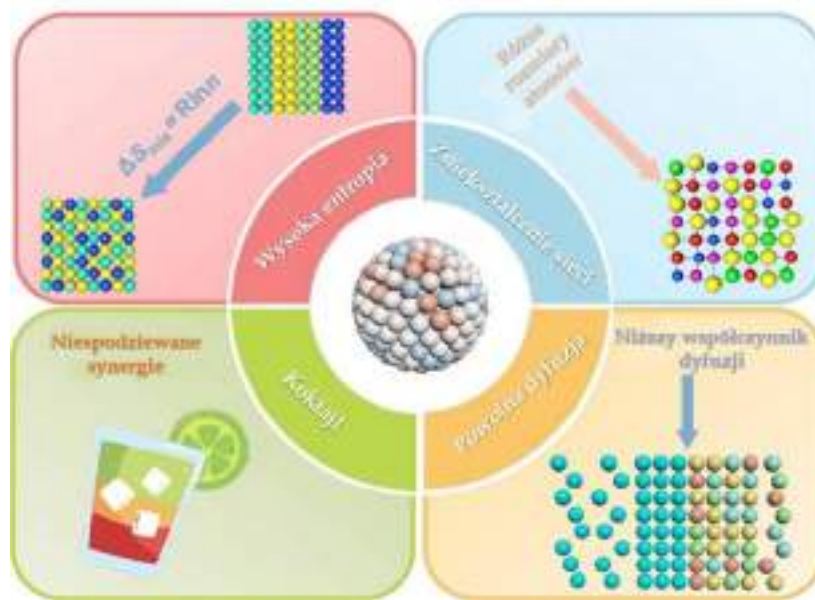


Rysunek 1. Klasyfikacja stopów na podstawie wartości entropii konfiguracyjnej / mieszania [10]

W przypadku tworzenia się roztworów stałych HEAs, wieloletnie badania przyczyniły się do zdefiniowania czterech głównych efektów (ang. *core effects*) charakterystycznych dla tej grupy materiałów (Rysunek 2). Efekty te wynikają z zastosowania wielu składników stopowych o różnych właściwościach fizyko-chemicznych i są to: efekt wysokiej entropii (ang. *high-entropy effect*), efekt dużego zniekształcenia sieci krystalicznej (ang. *severe lattice distortion effect*), efekt powolnej dyfuzji (ang. *sluggish diffusion effect*) oraz efekt koktajlu (ang. *cocktail effect*) [10].

Efekt wysokiej entropii (ang. *high-entropy effect*) jest pierwszym i najważniejszym efektem występującym w roztworach stałych HEAs. Efekt ten ściśle związany jest z metalurgią składników stopowych. Mnogość składników stopowych powoduje szereg interakcji, które mogą przyczynić się do tworzenia się faz dwu-, trój- lub wieloskładnikowych, a także ich wzajemnej segregacji w mikrostrukturze. W rezultacie wytworzone materiały może cechować skomplikowana, nisko symetryczna struktura oraz kruchość. W przypadku efektu wysokiej entropii wyżej wymienione cechy są pomijane, a pomimo zastosowania wielu składników stopowych możliwe jest uzyskanie wysoko symetrycznych, prostych struktur wytwarzanych

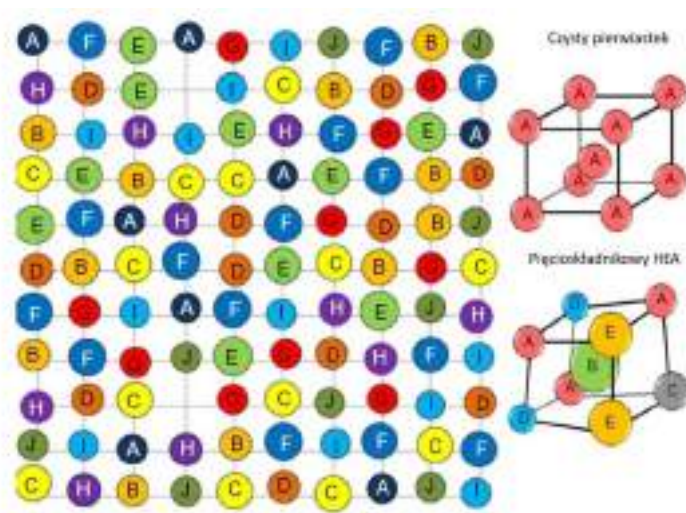
materiałów. W przypadku efektu wysokiej entropii, entalpia mieszania (ΔH_{mix}) składników stopowych stanowi najważniejsze zjawisko brane pod uwagę w mechanizmie tworzenia się roztworów stałych [10].



Rysunek 2. Cztery główne efekty charakterystyczne dla stopów o wysokiej entropii [11]

Drugim z efektów opisujących tworzenie się roztworów stałych jest efekt dużego zniekształcenia sieci krystalicznej (ang. *severe lattice distortion effect*). W stopach o wysokiej entropii zniekształcenie sieci ściśle związane jest z tym, iż w sieci krystalicznej każdy atom otoczony jest przez atomy innego pierwiastka, co powoduje naprężenia, w skutek różnic w promieniach atomowych w strukturze krystalicznej oraz w energiach wiązań [10]. Poniżej przedstawiono wizualizacje sieci krystalicznej stopu o wysokiej entropii złożonego z dziesięciu składników stopowych. Pokazano także przykładowe komórki elementarne regularne przestrzennie centrowane (ang. *body-centered cubic – BCC*) dla czystego pierwiastka oraz pięcioskładnikowego stopu o wysokiej entropii (Rysunek 3) [10].

W prezentowanej sieci krystalicznej występują atomy, które w bliskim sąsiedztwie otoczone są atomami innych pierwiastków, cechujące się także różnicami w promieniach atomowych. Ponadto załączone komórki elementarne *BCC* także prezentują silne zniekształcenie sieci ze względu na rozmieszczenie różnego typu atomów na narożach jak i środku komórki elementarnej (Rysunek 3). Badania wskazują, że silne zniekształcenie sieci bezpośrednio wpływa na właściwości materiału takie jak twardość czy przewodność elektryczna lub cieplna [10].



Rysunek 3. Wizualizacja sieci krystalicznej dziesięciokładnikowego stopu o wysokiej entropii oraz dwóch komórek elementarnych regularnych przestrzennie centrowanych (BCC) dla czystego pierwiastka oraz pięciokładnikowego stopu o wysokiej entropii [10]

Efekt powolnej dyfuzji (ang. *sluggish diffusion effect*) w HEAs związany jest z przemianami fazowymi, gdzie powstanie nowej fazy wymaga wzajemnej dyfuzji składników stopowych [10]. W przypadku stopów o wysokiej entropii zakłada się, że osnowa tworzącej się fazy wykazuje pełną rozpuszczalność pierwiastków. W sieci krystalicznej atom danego pierwiastka w bliskim otoczeniu będzie zawierał atomy innych składników stopowych. Obecne w sieci krystalicznej wakansje także będą cechowały się obecnością atomów różnych składników stopowym w bliskim otoczeniu. Hipoteza efektu powolnej dyfuzji zakłada występowanie większych fluktuacji energii potencjalnej sieci krystalicznej (ang. *lattice potential energy* - LPE). Hipoteza tego efektu zakłada także, że powolna dyfuzja zachodzi w miejscach o niskiej energii potencjalnej sieci. Zakłada się, iż powolna dyfuzja może wykazywać bezpośredni wpływ na tworzenie się zarodków nowej fazy, jej wzrost, rozkład w mikrostrukturze, jak również jej morfologię. Ponadto, fakt występowania powolnej dyfuzji powoduje, że łatwiejsze jest uzyskanie stanu przesyconego, podwyższenie temperatury rekrytalizacji, spowolnienie rozrostu ziarna, jak również wzrost odporności na pełzanie [10].

Ostatnim z charakterystycznych efektów stopów o wysokiej entropii jest efekt koktajlu (ang. *cocktail effect*) [10] czyli synergiczne oddziaływanie pierwiastków stopowych na finalne właściwości otrzymanych stopów. Synergia wynikająca z wieloskładnikowego składu chemicznego HEAs stanowi fundament ich wyjątkowych właściwości. Efekt koktajlu w tych materiałach przejawia się poprzez złożoną i synergiczną interakcję między atomami różnych pierwiastków, prowadzącą do znacznego polepszenia właściwości mechanicznych, takich jak wytrzymałość na rozciąganie, twardość i wytrzymałość zmęczeniowa. Ponadto, efekt koktajlu

przyczynia się do zmniejszenia energii powierzchniowej, co w konsekwencji prowadzi do podwyższonej odporności na korozję. Synergiczne oddziaływania atomowe wpływają również na pasma energetyczne oraz zmiany w lokalnej gęstości stanów elektronowych. Efekt koktajlu w HEAs otwiera nowe możliwości w projektowaniu materiałów o precyzyjnie dostosowanych właściwościach, niezbędnych w zastosowaniach wymagających ekstremalnej wytrzymałości, odporności na zużycie oraz stabilności w warunkach wysokotemperaturowych [12]–[14].

Opisane w literaturze właściwości stopów o wysokiej entropii pokazują, że ta grupa materiałów inżynierskich wykazuje ogromny potencjał aplikacyjny, ze względu na lepsze właściwości w porównaniu do aktualnie wykorzystywanych materiałów. Literatura wskazuje szereg potencjalnych oraz obiecujących zastosowań HEAs takich jak: przemysł jądrowy np. NiCoFeCrMn, Al_{0,3}CoCrFeNi, ze względu na wyższą odporność na promieniowanie (ang. *iradation resistance*) [15],[16]. Biorąc pod uwagę wyższą stabilność mikrostruktury oraz obiecujące właściwości mechaniczne w wysokich temperaturach, stopy o wysokiej entropii to obiecująca grupa materiałów w zastosowaniach w przemyśle lotniczym np. TaNbHfZrTi, Al_{0,5}CoCrCuFeNi [17],[18]. Jako potencjalne miękkie materiały magnetyczne takie jak np. FeCoNiAlSi, FeCoCrNiPd przewaga stopów o wysokiej entropii obejmuje elastyczny proces formowania, doskonałą odkształcalność i odporność na korozję w porównaniu do konwencjonalnych materiałów [19]. W zastosowaniach termo-elektrycznych przewodność cieplna i elektryczna w stopach o wysokiej entropii jest o kilka rzędów wielkości niższa niż w przypadku tradycyjnych stopów. Jednakże, ze względu na obecność roztworów stałych o strukturach wykazujących wysoką symetrię z większym prawdopodobieństwem przyczynią się do uzyskania wyższego współczynnika Seebecka. Do takich materiałów należą np. (AgCu)(InGa)Te₂, (MnGeSnPb)Te [20],[21]. Przewaga HEAs w zastosowaniach katalitycznych opiera się głównie na większych możliwościach modyfikacji składu, co dodatkowo optymalizuje selektywność i aktywność katalizatora. Modyfikacjami składu chemicznego przekładają się na tworzenie wieloskładnikowych roztworów stałych, a możliwość uzyskania struktur o wysokiej symetrii także należy do niewątpliwych zalet z punktu widzenia zastosowań katalitycznych. W literaturze opisano obiecujące właściwości stopów PtPdRhRuCe, Co₂₅Mo₄₅Fe₁₀Ni₁₀Cu₁₀ pod kątem w tej gałęzi przemysłu [22],[23]. W zastosowaniach fotowoltaicznych HEAs cechowały się znacząco lepszymi właściwościami mechanicznymi oraz odpornością korozyjną w wysokich temperaturach w porównaniu do obecnie wykorzystywanych materiałów, co opisano w literaturze dla np. MoNbHfZrTiN/MoNbHfZrTiON lub NbTiAlSiN, NbTiAlSiWN [24]–[26].

Na podstawie wyżej wymienionych wybranych obszarów zastosowań HEAs widoczny jest znaczący rozwój tej grupy materiałów, jak również wysokie zainteresowanie badawcze. Obiecujące właściwości stopów o wysokiej entropii może przyczynić się do możliwego zastąpienia aktualnie wykorzystywanych materiałów.

Jak wspomniano powyżej, modyfikacje składu chemicznego mogą wpływać na właściwości i późniejszą aplikacyjność stopów m.in. poprzez tworzenie się roztworów stałych. Biorąc to pod uwagę, w literaturze zaproponowano wybrane parametry termodynamiczne, które mogą być pomocne w domniemywaniu tworzenia się roztworów stałych po wytworzeniu.

1.2. Parametry termodynamiczne przewidywania tworzenia się faz bezpośrednio po zestaleniu

W procesie projektowania stopów wysokoentropowych do konkretnych zastosowań istotna jest możliwość przewidywania mikrostruktury, a co za tym idzie właściwości otrzymanych materiałów. Dzięki wieloletnim badaniom nad zrozumieniem oddziaływania poszczególnych pierwiastków chemicznych na tworzenie się stopów metali w literaturze zaproponowano parametry termodynamiczne, które mogą być pomocne w trakcie doboru składu chemicznego oraz stężenia składników stopowych.

1.2.1. Niedopasowanie w sieci krystalicznej wynikające z różnic w promieniach atomowych - δ

Pierwszym z opisanych w literaturze parametrów termodynamicznych jest parametr opisujący niedopasowanie w sieci krystalicznej wynikające z różnic w promieniach atomowych (ang. *atomic size mismatch* – δ), który charakteryzowany jest poniższym wzorem (2) [27].

$$\delta = 100 \cdot \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \cdot \left(1 - \frac{r_i}{\bar{r}}\right)^2} \quad (2)$$

gdzie:

$$\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i \cdot r_i,$$

c_i – stężenie atomowe i-tego składnika stopowego,

r_i – promień atomowy i-tego składnika stopowego,

n – liczba składników stopowych.

W przypadku parametru δ zaproponowano przedziały, dla których przewidywane jest uzyskanie odpowiednio jednofazowych ($\delta < 5,0 \%$) lub wielofazowych roztworów stałych ($5,0 \% < \delta < 7,9 \%$), a także materiału amorficznego ($\delta \geq 8,0 \%$) [28], [29]. Na podstawie powyższych wartości granicznych można wysunąć następujący wniosek „dla różnic atomowych poniżej 5,0, prawdopodobne jest uzyskanie jednofazowych roztworów stałych”. Niezależne dane literaturowe wskazują rozszerzenie powyższych przedziałów dla poszczególnych roztworów stałych oraz materiałów amorficznych: jednofazowe roztwory stałe ($\delta \leq 6,6 \%$), wielofazowe roztwory stałe ($6,6 \% < \delta \leq 9,0 \%$), materiały amorficzne ($\delta \geq 9,0 \%$) [30]. Biorąc pod uwagę reguły Inoue sugerowane jest tworzenie się materiałów amorficznych dla $\delta \geq 12,0 \%$ [31].

1.2.2. Entalpia mieszania - ΔH_{mix}

Drugim z zaproponowanych w literaturze parametrów termodynamicznych przewidywania tworzenia się roztworów stałych bezpośrednio po wytworzeniu jest entalpia mieszania składników stopowych (ang. *mixing entalphy* – ΔH_{mix}). Entalpia mieszania opisywana jest poniższym wzorem (3) [32].

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n 4 \cdot \Delta H_{mix}^{AB} c_i c_j \quad (3)$$

gdzie: c_i , c_j – stężenie atomowe i-tego oraz j-tego składnika stopowego,

ΔH_{mix}^{AB} – entalpia mieszania i-tego i j-tego składnika stopowego w stanie ciekłym, w równo-atomowych stężeniach,

n – liczba składników stopowych.

Entalpia mieszania składników stopowych bierze pod uwagę wzajemną mieszalność / rozpuszczalność pierwiastków wchodzących w skład chemiczny materiału o wysokiej entropii. Należy wspomnieć, że różnice we właściwościach fizyko-chemicznych oraz struktury poszczególnych pierwiastków w układzie okresowym bezpośrednio wpływają na mieszalność / rozpuszczalność, co jest szczególnie ważne w przypadku występowania co najmniej pięciu składników stopowych. Literatura wskazuje, iż roztwory stałe w stopach o wysokiej entropii tworzone są, gdy wartości entalpii mieszania mieści się w zakresie $-15,0 \leq \Delta H_{mix} \leq 5,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [32]. Inne dane literaturowe wskazują, iż stabilne roztwory stałe tworzone są dla entalpii mieszania mieszczącej się w zakresie $-22,0 \leq \Delta H_{mix} \leq 7,0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [30]. W przypadku materiałów amorficznych literatura wskazuje, iż entalpia mieszania powinna być w zakresie

$-49,0 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq -25,5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, co pozostaje w zgodności z regułami Inoue które wskazują, że materiały amorficzne tworzą się, gdy entalpia mieszania przyjmuje wysoko ujemne wartości [31].

1.2.3. Entropia konfiguracyjna / entropia mieszania – ΔS_{mix}

Jak wspomniano w podrozdziale 1.1. entropia konfiguracyjna nazywana również entropią mieszania (ΔS_{mix}) składników stopowych wyznaczana za pomocą wzoru (1) stanowi jedną z definicji stopów o wysokiej entropii, ale także pozwala na klasyfikację stopów w oparciu o ten parametr. Jednakże, dane literaturowe wskazują, iż ten parametr również może być pomocny w przewidywaniu tworzenia się roztworów stałych [32].

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \cdot \sum_{i=1}^N c_i \cdot \ln c_i \quad (1)$$

gdzie:

R – stała gazowa ($8,31 \frac{\text{J}}{\text{mol}\cdot\text{K}}$),

N – liczba składników stopowych,

c_i – stężenie atomowe lub molowe i-tego składnika stopowego [10].

Na podstawie danych literaturowych można przyjąć dwa zakresy graniczne tworzenia się odpowiednio stabilnych roztworów stałych, ale także materiałów amorficznych. Stąd też, stabilne roztwory stałe tworzone są w przypadku, gdy $11 \geq \Delta S_{\text{mix}} \geq 19,5 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, natomiast stopy amorficzne przewidywane są dla entropii konfiguracyjnej mieszczącej się w zakresie $7 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 16 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ [30].

1.2.4. Różnice w elektroujemności – $\Delta\chi$

Analiza literaturowa wykazała, że w tworzeniu się roztworów stałych w stopach o wysokiej entropii różnice w elektroujemności (ang. *electronegativity differences* – $\Delta\chi$) składników stopowych również powinna zostać wzięta pod uwagę [27], [33]. Wzór pozwalający na obliczenie różnic w elektroujemności przedstawiono poniżej (4).

$$\Delta\chi = \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \cdot (\chi_i - \bar{\chi})^2} \quad (4)$$

gdzie:

$$\bar{\chi} = \sum_{i=1}^n c_i \cdot \chi_i,$$

c_i - stężenie atomowe i -tego składnika stopowego,

χ_i – elektroujemność Paulinga i -tego składnika stopowego,

n – liczba składników stopowych.

Dane literaturowe wskazują, że wartości graniczne tworzenia się roztworów stałych na podstawie różnic w elektroujemności powinna mieścić się w zakresie $-15 \leq \Delta\chi \leq 5$ eV [27], [33].

1.2.5. Stężenie elektronów walencyjnych – VEC

Stężenie elektronów walencyjnych (ang. *valence electron concentration* – VEC) składników stopowych to kolejny z opisanych w literaturze parametrów pomocnych w przewidywaniu tworzenia się roztworów stałych. Stężenie elektronów walencyjnych można obliczyć korzystając z poniższego wzoru (5) [33].

$$VEC = \sum_{i=1}^n c_i \cdot (VEC)_i \quad (5)$$

gdzie:

c_i - stężenie atomowe i -tego składnika stopowego,

$(VEC)_i$ – stężenie elektronów walencyjnych i -tego składnika stopowego,

n – liczba składników stopowych.

W przypadku parametru VEC, możliwe jest przewidywanie tworzenia się roztworów stałych o strukturach regularnych odpowiednio *FCC*, *FCC+BCC*, *BCC* lub heksagonalnych gęstego ułożenia (ang. *hexagonal closed packed* – *HCP*). Wartości graniczne odpowiadające danej strukturze prezentują się następująco: roztwory stałe *BCC* tworzone są dla $VEC < 6,87$, dla $6,87 \leq VEC < 8,00$ głównie tworzą się mieszaniny roztworów stałych *FCC+BCC*.

Tworzenie się roztworów stałych o strukturze FCC przewidywane jest głównie dla $VEC \geq 8,00$ [33]. W przypadku tworzenia się roztworów o strukturze *HCP* należy przyjąć wartość $VEC < 3,00$ [30].

1.2.6. Parametr Zhang – Ω

Należy zauważyć, iż opisane powyżej parametry termodynamiczne nie biorą pod uwagę temperatur topnienia składników stopowych. Badania skuteczności powyższych parametrów w przewidywaniu tworzenia się roztworów stałych skutkowały koniecznością rozwinięcia powyższych parametrów o parametr uwzględniający właśnie temperatury topnienia składników stopowych, która wpływa bezpośrednio na temperaturę topnienia stopu oraz wzajemną mieszalność / rozpuszczalność pierwiastków. W związku z tym ostatnim z opisywanych parametrów termodynamicznych jest parametr zaproponowany przez Zhang i współ. opisanych w literaturze jako Ω , opisywany poniższym wzorem (6) [34].

$$\Omega = \frac{T_m \cdot \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (6)$$

gdzie:

$$T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i$$

T_m – hipotetyczna temperatura topnienia stopu,

ΔS_{mix} – entropia konfiguracyjna / entropia mieszania (obliczana na podstawie wzoru (1)),

ΔH_{mix} – entalpia mieszania (obliczana na podstawie wzoru (3)),

c_i - stężenie atomowe *i*-tego składnika stopowego,

$(T_m)_i$ – temperatura topnienia *i*-tego składnika stopowego,

n – liczba składników stopowych.

Zaproponowano wartości graniczne tworzenia się roztworów stałych dla parametru Ω to: jednofazowe roztwory stałe tworzone są tylko w przypadku, gdy wartość $\Omega = 1,0$; stopy wielofazowe występują dla wartości $\Omega \geq 1,0$; struktura amorficzna przewidywana jest w przypadku, gdy $\Omega < 1,0$ [30], [34].

Podsumowanie

Opisane powyżej parametry termodynamiczne mogą być pomocne w procesie projektowania stopów o wysokiej entropii. Na podstawie określenia wartości parametrów δ , ΔH_{mix} , ΔS_{mix} , $\Delta\chi$ oraz Ω możliwe są wstępne domniemania tworzenia się stabilnych, jedno- lub wielofazowych roztworów stałych lub materiałów amorficznych. W przypadku parametru VEC typ struktury roztworów stałych może być także wstępnie domniemywany. Jednakże, warto podkreślić, że dane literaturowe wskazują na konieczność stałej weryfikacji skuteczności tych parametrów dla nowych składów chemicznych. Poniżej stabelaryzowano wyżej wymienione parametry termodynamiczne wraz z ich wartościami granicznymi oraz domniemaniami (Tabela 2).

Tabela 2. Zestawienie parametrów termodynamicznych wraz z ich wartościami granicznymi, a także domniemaniami

<i>Parametr termodynamiczny</i>	<i>Wartość graniczna</i>	<i>Domniemanie</i>	<i>Doniesienie literaturowe</i>
δ	$\delta < 5,0 \%$	Jednofazowy roztwór stały	[28],[29]
	$\delta \leq 6,6 \%$		[30]
	$5,0 \% < \delta < 7,9 \%$	Wielofazowy roztwór stały	[28],[29]
	$6,6 \% < \delta \leq 9,0 \%$		[30]
	$\delta \geq 8,0 \%$	Materiał amorficzny	[28],[29]
$\delta \geq 9,0 \%$	[30]		
$\delta \geq 12,0 \%$	[31]		
ΔH_{mix} [kJ·mol ⁻¹]	$-15,0 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5,0$	Stabilny roztwór stały	[28],[29]
	$-22,0 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 7,0$		[30]
	$\Delta H_{\text{mix}} \rightarrow -\infty$	Materiał amorficzny	[31]
ΔS_{mix} [J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹]	$-49,0 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq -25,5$	Materiał amorficzny	[30]
	$11 \geq \Delta S_{\text{mix}} \geq 19,5$	Stabilny roztwór stały	[30]
$\Delta\chi$ [eV]	$7 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 16$	Materiał amorficzny	[30]
	$-15 \leq \Delta\chi \leq 5$	Roztwór stały	[27],[33]
VEC	VEC < 6,87	BCC	[33]
	$6,87 \leq \text{VEC} < 8,00$	FCC + BCC	
	VEC ≥ 8,00	FCC	[30]
	VEC < 3,00	HCP	
Ω	VEC < 3,00	HCP	[30]
	$\Omega = 1,0$	Jednofazowy roztwór stały	[30],[34]
	$\Omega \geq 1,0$	Wielofazowy roztwór stały	
$\Omega < 1,0$	Materiał amorficzny		

1.3. Materiały inżynierskie do zastosowań biomedycznych

Analiza danych literaturowych wskazała ogromny potencjał aplikacyjny HEAs w szczególnych zastosowaniach. Jednym z przykładów szczególnego zastosowania stopów o wysokiej entropii mogą być zastosowania biomedyczne. Stopy o wysokiej entropii do zastosowań biomedycznych stanowią bardzo interesującą i prężnie rozwijającą się grupę HEAs, określonych w literaturze jako ang. *Biomedical High Entropy Alloys* - bio-HEAs [35]. Ponadto, dane literaturowe wskazują, iż biomedyczne stopy o wysokiej entropii mogą w przyszłości zastąpić konwencjonalne materiały inżynierskie do zastosowań biomedycznych, które opisano w niniejszym podrozdziale.

Ze względu na obszar zastosowania, biomedyczne materiały inżynierskie należy zaliczyć do specjalnej gałęzi materiałów. W związku ze stałym wzrostem zapotrzebowania na materiały do zastosowań biomedycznych występuje ciągła potrzeba projektowania nowych kompozycji stopowych lub modyfikacji konwencjonalnie wykorzystywanych materiałów np. poprzez naniesienie powłoki na wcześniej przygotowane i scharakteryzowane podłoże. W przypadku materiałów biomedycznych szeroko wykorzystywane są metaliczne stopy biomedyczne i w niniejszej dysertacji ograniczono się tylko do scharakteryzowania tej grupy stopów biomedycznych.

Dane literaturowe wskazują, iż do najpowszechniejszych obszarów medycznego zastosowania metalicznych stopów biomedycznych należy zaliczyć implanty ortopedyczne, implanty dentystyczne, stenty wewnątrznaczyniowe lub protezy zastawek serca. Właściwości mechaniczne tej grupy materiałów cechują się wysoką granicą plastyczności, ciągliwością, wysoką wytrzymałością zmęczeniową i wysoką odpornością na pękanie [36]. Praktyczne zastosowania metalicznych materiałów biomedycznych sięgają czasów starożytnych, gdzie złote płytki stosowano w zabiegach plastyki czaszki (ang. *cranioplasty*) [37], [38]. W cywilizacja starożytnego Egiptu wykorzystywała mostki wykonane ze złota lub złota i miedzi jako implanty dentystyczne [39], [40]. Doniesienia literaturowe opisują także zastosowanie złotych płytek w leczeniu rozszczipu podniebienia w 1562 r. [41]. Wraz z odkryciami nowych pierwiastków zaczęto wykorzystywać inne pierwiastki oraz stopy, które wykazywały lepsze właściwości z aplikacyjnego punktu widzenia, jednakże niekoniecznie mające pozytywny wpływ na organizm człowieka, głównie w przypadku ich długoterminowych zastosowań. Ten rozwój przyczynił się do wieloletnich badań wpływu pierwiastków na organizm człowieka. Innymi słowy prowadzone badania stały się

prekursorami dla pomiarów właściwości biozgodnych lub biokompatybilnych, które stanowią jedno z kluczowych aspektów zakwalifikowania materiałów do zastosowań biomedycznych [41]. Należy zaznaczyć, iż tylko niewielka grupa pierwiastków może być wykorzystywana do zastosowań biomedycznych, ze względu na neutralność ich oddziaływań na organizm ludzki, czy to w zastosowaniach krótko- czy długoterminowych [6]. Opisane wyniki przedstawiono w formie poniższej Tabela 3.

Tabela 3. Wybrane właściwości biozgodne / biokompatybilne wybranych pierwiastków w układzie okresowym [6]

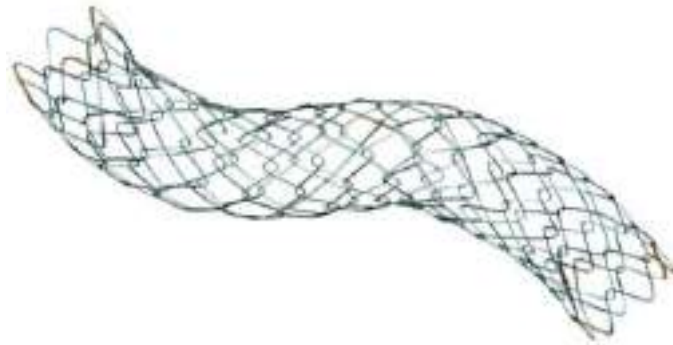
Pierwiastek	Biokompatybilny	Kancerogeny	Genotoksyczny	Mutageny	Cytotoksyczny	Wywołujący alergię	Podatny na korozję
Ti	Tak	Nie	Nie	Nie	Średnio	Nie	Nie
V	Nie	Tak	Tak	Tak	Wysoko	Dyskusyjny	Nie
Cr	Nie	Dyskusyjny	Tak	Tak	Wysoko	Tak	Nie
Mn	Nie	Nie	Tak	Nie	Wysoko	Tak	Nie
Fe	Nie	Nie	Tak	Dyskusyjny	Średnio	Tak	Nie
Co	Nie	Tak	Tak	Tak	Wysoko	Tak	Tak
Ni	Nie	Tak	Tak	Tak	Wysoko	Tak	Tak
Cu	Nie	Nie	Tak	Tak	Wysoko	Tak	Tak
Zr	Tak	Nie	Nie	Nie	Nisko	Nie	Nie
Nb	Tak	Nie	Nie	Nie	Nisko	Nie	Nie
Mo	Nie	Dyskusyjny	Tak	Tak	Nisko	Tak	Tak
Ru	Tak	Nie	Nie	Nie	Średnio	Nie	Nie
Rh	Nie	Tak	Tak	Tak	Wysoko	Nieznane	Nie
Pd	Nie	Tak	Nie	Dyskusyjne	Średnio	Tak	Nie
Ag	Nie	Nie	Nie	Nie	Wysoko	Nie	Tak
Hf	Nieznane	Nieznane	Nieznane	Nieznane	Średnio	Nie	Nie
Ta	Tak	Nie	Nie	Nie	Nisko	Nie	Nie
W	Nie	Tak	Tak	Nie	Średnio	Nie	Tak
Pt	Nie	Tak	Tak	Tak	Wysoko	Tak	Nie
Au	Tak	Nie	Nie	Nie	Wysoko	Nie	Nie
Al	Nie	Nie	Tak	Nie	Niska	Nie	Nie
Zn	Nie	Nie	Nie	Nie	Wysoka	Nie	Nie
Sn	Tak	Nie	Nie	Nie	Niska	Nie	Nie

Na podstawie powyższej tabeli można wnioskować, iż Zr, Nb, Ta oraz Sn w pełni wykazują doskonałe właściwości biokompatybilne i wysoką podatność na korozję. W przypadku Hf oraz Mo powyższa tabela wskazuje na ich brak biokompatybilności w przypadku Mo lub w przypadku Hf biozgodność tego pierwiastka podlega ciągłym dyskusjom [6]. Jednakże, oba powyższe pierwiastki wykorzystywane są w stopach do zastosowań medycznych, jak i biomedycznych stopach o wysokiej entropii, co zostanie wyjaśnione w dalszej części dysertacji.

W przypadku zastosowań implantacyjnych kostnych oprócz doboru odpowiedniego składu chemicznego należy zwrócić szczególną uwagę na moduł Younga, który musi być zbliżony do modułu Younga kości człowieka. Na podstawie danych literaturowych wskazano, że wartość modułu Younga kości wynosi 30 GPa, twardość Vickersa (ang. *Hardness Vickers* – HV) wynosi 26,3 HV oraz wytrzymałość na rozciąganie w przedziale 90-140 MPa [42], [43]. W długoterminowych zastosowaniach implantacyjnych do najczęściej wykorzystywanych materiałów należy zaliczyć chirurgiczną stal nierdzewną (typ 316 L), stopy na bazie CoCr, a także stopy na bazie Ti [44]. Powszechne zastosowanie tych materiałów w medycynie może obejmować zespolenia złamań, angioplastyka (poszerzenie zamkniętych naczyń krwionośnych) i przebudowa kości. Do zalet tych materiałów z implantacyjnego punktu widzenia należy zaliczyć ich wysoką stabilność w mikrośrodkowisku płynów ustrojowych ciała człowieka oraz doskonałe właściwości mechaniczne [44]. Należy jednak zauważyć, że powyższe agresywne mikrośrodkowisko płynów ustrojowych ciała człowieka oraz zużycie tych materiałów może prowadzić do niepożądanego uwalniania jonów powodując miejscowe reakcje zapalne, jak również uszkodzenie tkanek takie jak stopniowa osteoliza (proces rozpadu tkanki kostnej) sąsiadujących tkanek, a także uszkodzenia ogólnoustrojowe, takie jak nadwrażliwość na metale. Postępująca osteoliza może przyczynić się do osłabienia mocowania implantu, a w rezultacie konieczności powikłań pooperacyjnych lub reoperacji [45]. Należy jednak zauważyć, iż tytan oraz stopy tytanu klasy medycznej mogą stanowić doskonałą alternatywę np. w porównaniu do wyżej wymienionej stali nierdzewnej 316 L. Dane literaturowe wskazują, że tytan wykazuje o 50 % większy stosunek wytrzymałości do masy, a warstwa tlenkowa na powierzchni tytanu sprzyja integracji komórek [45].

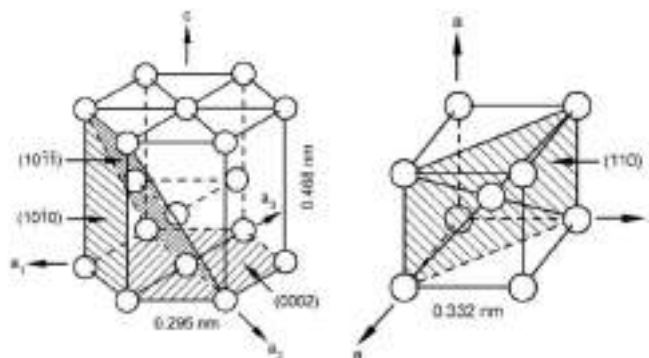
W przypadku materiałów do krótkoterminowego zastosowania medycznego przykładem stopu może być dwuskładnikowy stop NiTi wykazujący efekt pamięci kształtu (ang. *Shape Memory Effect* – SME), potocznie zwany Nitinolem [46]. Wspomniany efekt pamięci kształtu w tych materiałach przyczynił się do ich szerokiego, medycznego zastosowania np. jako stenty żyłne, które pod wpływem temperatury ciała człowieka otwierają światło żyły [47]. Do innych zastosowań Nitinolu w medycynie należy zaliczyć wytwarzanie klamer do zespolenia kostnych, które w temperaturze ciała ludzkiego zamykają się i tworzą stabilne połączenie złamanych fragmentów kości [48]. Drugim z efektów wykorzystywanych w medycznym zastosowaniu stopów NiTi jest efekt nadspężystości (ang. *superelastic effect*). Jednym z głównych zastosowań tego efektu mogą być łuki ortodontyczne, które z chwilą korekcyjnej wady uzębienia usuwane są z organizmu człowieka [49]. Biorąc pod uwagę aspekty

biokompatybilności, w skład której wchodzi reakcje alergiczne, należy wspomnieć, iż obecność niklu w strukturze może wywoływać nadwrażliwość lub reakcje alergiczne u pacjentów [50]. Stąd też aktualnie prowadzone badania dążą do modyfikacji powierzchni stopów NiTi poprzez osadzanie biozgodnych warstw ograniczających bezpośredni kontakt tkanki z powierzchnią Nitinolu [51]. Przykład stentu wykonanego ze stopu NiTi Niti-S™ LCD™ Biliary Stent z efektem pamięci kształtu przedstawiono poniżej (Rysunek 4).



Rysunek 4. Stent Niti-S™ LCD™ Biliary Stent wykonany ze stopu NiTi wykazujący efekt pamięci kształtu [52]

Dane literaturowe wskazują na powszechne wykorzystanie tytanu oraz stopów na bazie tytanu jako materiały szeroko wykorzystywane w medycynie, ze względu na wysoką biozgodność, dobre właściwości mechaniczne oraz wysoką odporność korozyjną w symulowanych środowiskach płynów ustrojowych. Czysty tytan cechuje się dwoma głównymi fazami: niskotemperaturowa faza α o strukturze heksagonalnej gęstego ułożenia (*HCP*) oraz wysokotemperaturowa faza β o strukturze regularnej przestrzennie centrowanej (*BCC*) (Rysunek 5).



Rysunek 5. Wizualizacja struktur dwóch najczęściej występujących faz w stopach na bazie tytanu:
a) struktura fazy α (*HCP*), b) struktura fazy β (*BCC*) [53]

Dane literaturowe wskazują, że niskotemperaturowa faza α wykazuje zbliżony moduł Younga do wyżej wspomnianych stopów na bazie CoCr [54]. W niektórych przypadkach możliwe jest

uzyskanie mieszaniny obu faz $\alpha+\beta$, jak w przypadku stopów takich jak Ti-6Al-4V. Z punktu widzenia zastosowań biomedycznych stopy na bazie β -Ti wykazują znacząco lepsze właściwości takie jak lepszą odporność zmęczeniową i niższy moduł Younga. Obie z wymienionych właściwości stopów na bazie β -Ti są szczególnie korzystne w przypadku zastosowania tych materiałów jako długoterminowe implanty ortopedyczne [55], [56]. Biorąc pod uwagę opisane zalety stopów tytanu o strukturze *BCC* należy zwrócić szczególną uwagę na dobór odpowiednich dodatków stopowych. Dane literaturowe wskazują, że wybrana grupa pierwiastków może powodować stabilizację pożądaną fazę β , przy jednoczesnym obniżeniu temperatury przemiany fazowej $\alpha\rightarrow\beta$. Do grupy pierwiastków nazywanych stabilizatorami fazy β można zaliczyć Ag, Au, Hf, Mo, Nb, Sn, Ta, Zr. Dla przeciwnieństwa pewne dodatki stopowe takie jak Al, C, N lub O dodaje się w celu stabilizacji niskotemperaturowej fazy α przy jednoczesnym wzroście temperatury przejścia fazowego $\alpha\rightarrow\beta$ [6].

Jeden z przykładów szerokiego zastosowania tytanu w medycynie stanowi tytan o czystości komercyjnej (ang. *commercially pure titanium* - cp-Ti), gdzie fazą dominującą jest wyżej wspomniana faza α o strukturze *HCP*. Dane literaturowe wskazują na wykorzystywanie czterech głównych generacji cp-Ti nazwanych odpowiednio Grade 1, Grade 2, Grade 3, Grade 4 oraz Grade 5 [57]. W poniższej tabeli (Tabela 4) przedstawiono wybrane właściwości mechaniczne istotne z punktu widzenia zastosowań medycznych czterech generacji technicznie czystego tytanu.

Tabela 4. Wybrane właściwości mechaniczne istotne z punktu widzenia zastosowań medycznych czterech generacji technicznie czystego tytanu [57]–[59]

Generacja cp-Ti	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Granica plastyczności [MPa]	Wydłużenie [%]	Moduł sprężystości [GPa]
Grade 1	240	170	24	102,7
Grade 2	345	275	20	102,7
Grade 3	450	380	18	103,4
Grade 4	550	485	15	104,1
Grade 5	795	860	10	114-120

Na podstawie prezentowanych wielkości można zaobserwować, iż wraz z powstawaniem nowych generacji wytrzymałość na rozciąganie oraz granica plastyczności wzrastały w zakresie od 240 MPa i 170 MPa dla cp-Ti Grade 1 do 550 MPa oraz 485 MPa dla cp-Ti Grade 4. Wraz z powstawaniem kolejnych generacji obserwowano spadek wydłużenia z 24 % do 15 %, przy

jednoczesnym wzroście modułu sprężystości w zakresie od 102,7 GPa do 104,1 GPa [59]. Na podstawie innych danych literaturowych dla komercyjnie czystego tytanu uzyskano wytrzymałość na rozciąganie wynoszącą 785 MPa, granicę plastyczności rzędu 692 MPa oraz moduł sprężystości 105 GPa [60]. Czysty tytan charakteryzuje się wysoką odpornością na korozję związaną bezpośrednio z tworzeniem się stabilnej, pasywnej warstwy dwutlenku tytanu (TiO_2). Według danych literaturowych warstwa tlenkowa tworzy się przy potencjale -1,63 V, co świadczy o dużej reaktywności chemicznej [61]. Skutkiem łatwego utleniania się tytanu jest powstanie cienkiej warstewki TiO_2 , która chroni tytan przed dalszym procesem korozji oraz znacząco zmniejsza szybkość zachodzenia zjawisk korozyjnych [61]. Badania odporności korozyjnej np. przy pomocy pomiarów potencjału obwodu otwartego (ang. *open circuit potential* – OCP) czystego komercyjnie tytanu przeprowadzono w różnych środowiskach m. in. w środowisku kwasowym odpowiednio HCl oraz kwasie azotowym (V) HNO_3 o stężeniach 0,1 i 4 M przy użyciu nasyconej elektrody kalomelowej (ang. *saturated calomel electrode* - SCE) [62]. We wskazanym przykładzie komercyjnie czysty tytan drugiej generacji (Grade 2) wykazywał potencjał korozyjny (E_{corr}) wynoszący odpowiednio -412 oraz -703 mV vs. SCE w chlorowodorze o stężeniach 0,1 oraz 4 M. W przypadku HNO_3 potencjał korozyjny zarejestrowano na poziomie -369 oraz +330 mV vs. SCE dla stężeń 0,1 oraz 4 M [62]. W przypadku badań odporności korozyjnej cp-Ti przy użyciu OCP w płynie Ringera, symulującym środowisko płynów ustrojowych ciała ludzkiego uzyskano wartość E_{corr} wynoszący -383 mV vs. SCE [63]. W przypadku pomiarów w roztworze sztucznej śliny czysty tytan charakteryzował się potencjałem korozyjnym na poziomie -425 mV vs. SCE [64]. Biorąc pod uwagę powyższe właściwości obszar medycznego zastosowania komercyjnie czystego tytanu obejmuje m.in. implanty dentystyczne (Rysunek 6) [65].



Rysunek 6. Implant dentystyczny wytworzony z komercyjnie czystego tytanu Grade 4 [65]

Czasem do czystego tytanu o strukturze *HCP* (α -Ti) celowo dodaje się składniki stopowe w celu uzyskania stopów wykazujących obecność fazy β o strukturze *BCC*, pożądanej z punktu widzenia zastosowań medycznych. Należy jednak wspomnieć, że wprowadzenie pewnych dodatków stopowych może przyczynić się do uzyskania stopów o mieszaninie faz *HCP* oraz *BCC* ($\alpha+\beta$).

Jednym z przykładów stopów na bazie Ti wykazujących obecność faz $\alpha+\beta$ może być stop Ti-6Al-4V (Ti64) także szeroko wykorzystywany w medycynie. W tym stopie mieszanina faz związana jest z dodatkami stopowymi Al (stabilizator niskotemperaturowej fazy α) oraz V (stabilizator wysokotemperaturowej fazy β). Należy zaznaczyć, że aluminium oraz wanad wykazują negatywny wpływ na organizm człowieka. Dane literaturowe wskazują, że czysty V jest silnie toksyczny, natomiast zastosowanie Al może prowadzić do Alzheimera, a także stanów padaczkowych (epilepsji) [66]. Stop Ti-6Al-4V wykazuje jednakże wysoką odporność korozyjną, co również stanowi ogromną zaletę z punktu widzenia długoterminowego zastosowania implantacyjnego. Dane literaturowe wskazują, że potencjał korozyjny mierzony w roztworze Hanks'a wynosi -407 mV vs. SCE [67]. W przypadku roztworu Ringera również symulującego środowisko płynów ustrojowych ciała człowieka potencjał korozyjny stopu Ti-6Al-4V wynosił -336 oraz -479 mV vs. SCE [68], [69]. W przypadku właściwości mechanicznych dane literaturowe wskazują, że Ti-6Al-4V poddany obróbce cieplnej wykazuje wytrzymałość na rozciąganie w przedziale 895-930 MPa, granicę plastyczności w zakresie 825-869 MPa, wydłużenie mieszczące się w przedziale 6-10 % oraz moduł sprężystości wynoszący 110-114 GPa [59]. Do powszechnego medycznego zastosowania stopów Ti-6Al-4V należy zaliczyć implanty dentystyczne oraz endoprotezy stawu biodrowego [61].



Rysunek 7. Endoproteza stawu biodrowego wytworzona ze stopu Ti-6Al-4V [70]

Jak wspomniano w powyżej, z punktu widzenia zastosowań medycznych obecność wysokotemperaturowej fazy β w stopach na bazie tytanu znacząco przyczynia się do poprawy ich właściwości, a co za tym idzie funkcjonalności. Stąd też, ta grupa stopów cieszy się największym zainteresowaniem badawczym.

Jednym z szeroko wykorzystywanych stopów na bazie Ti o strukturze β jest dwuskładnikowy stop Ti-15Mo. W przypadku właściwości mechanicznych dane literaturowe wskazują, że stop Ti-15Mo poddany wyżarzaniu wykazywał wytrzymałość na rozciąganie 874 MPa, granicę plastyczności równą 544 MPa, wydłużenie wynosiło 21 %, natomiast moduł sprężystości wynosi 78 GPa. W przypadku badań odporności korozyjnej wykazano, iż potencjał korozji (E_{corr}) stopu Ti-15Mo w płynie Ringera wynosił -496 mV vs. SCE [69]. Zmniejszenie potencjału korozyjnego do wartości -398 mV vs. SCE stopu Ti-15Mo ujawniono dla pomiarów odporności korozyjnej przeprowadzonych w roztworze sztucznej śliny (ang. *Artificial Saliva* - AS) [71]. W przypadku roztworu Hanks'a także symulującego środowisko płynów ustrojowych ciała ludzkiego wyznaczony potencjał korozyjny wynosił -320 mV vs. SCE [72]. Obszar biomedycznych zastosowań stopu Ti-15Mo obejmuje np. zastosowania dentystyczne [73].

Innym przykładem trójskładnikowego, biomedycznego stopu na bazie β -Ti jest trójskładnikowy stop Ti-13Nb-13Zr. Dane literaturowe wskazują, że stop ten poddany starzeniu wykazuje wytrzymałość na rozciąganie w granicach od 973 do 1037 MPa, granicę plastyczności mieszczącą się w przedziale 836-908 MPa, wydłużenie wynosiło 10-16 %, natomiast moduł sprężystości 79-84 GPa [59]. W przypadku odporności korozyjnej stopu Ti-13Nb-13Zr wykazano iż potencjał korozyjny w płynie Ringera wynosił -609 mV vs. SCE [74]. Potencjał korozyjny zmierzony w roztworze Hanks'a wynosił -384 mV vs. SCE [75]. Zastosowania biomedyczne stopów Ti-13Nb-13Zr obejmują protetykę kości, stawów oraz zębów [76].

W przypadku czteroskładnikowych stopów na bazie Ti o fazie β szeroko wykorzystywane są stopy Ti-12Mo-6Zr-2Fe, znane w literaturze także jako stopy TMZF (od pierwszych liter składników stopowych). Jak wynika z Tabela 3, żelazo nie jest zaliczane do grupy pierwiastków biozgodnych. Jednakże, obserwowane jest biomedyczne wykorzystanie stopu TMZF. Dane literaturowe wskazują, że proces wyżarzania przyczynił się do uzyskania wytrzymałości na rozciąganie w granicach od 1060 do 1100 MPa, granicę plastyczności mieszczącą się w przedziale 100-1060 MPa, wydłużenie wynosiło 18-22 %, natomiast moduł sprężystości 74-85 GPa [59]. Wartość potencjału korozji stopu TMZF w roztworze Ringera

wynosiła -125 mV vs. SCE [77]. Do zastosowań medycznych tego stopu należy zaliczyć chirurgiczny cement kostny np. Simplex[®]P przedstawiony poniżej [78].



Rysunek 8. Chirurgiczny cement kostny Simplex[®] P wytworzony ze stopu Ti-12Mo-6Zr-2Fe [79]

Stop Ti-15Mo-5Zr-3Al to kolejny wykorzystywany stop biomedyczny β -Ti. Pomimo obecności aluminium, które jak opisano powyżej przyczynia się do choroby Alzheimera oraz epilepsji, stop Ti-15Mo-5Zr-3Al wykorzystywany jest w medycynie. W przypadku jego właściwości mechanicznych cechuje się on wytrzymałością na rozciąganie w granicach wynoszącą 852 MPa, granicą plastyczności 838 MPa, wydłużeniem 25 %, natomiast moduł sprężystości 80 GPa [59]. Stopy Ti-15Mo-5Zr-3Al opracowane w Japonii przez firmę Kobe Steel Ltd. szeroko wykorzystywane są w zaawansowanych, sztucznych stawach biodrowych odpowiednio typu cementowego i bezcementowego [80]–[82].

Innym przykładem biomedycznego stopu β -Ti jest materiał Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (TTNZ). Potencjalne zastosowanie tego materiału w medycynie może obejmować zastąpienie tkanek twardych w organizmie człowieka [83]. Stop Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr poddany starzeniu cechuje się wytrzymałością na rozciąganie w granicach wynoszącą 911 MPa, granicą plastyczności 864 MPa, wydłużeniem 13,2 %, natomiast moduł sprężystości 80 GPa [59]. Pomiary odporności korozyjnej w roztworze Hanks'a wykazały, że stop TTNZ wykazywał potencjał korozyjny wynoszący ok. -420 mV vs. SCE [84].

W poniższej tabeli przedstawiono porównanie właściwości mechanicznych oraz potencjału korozyjnego dla wyżej opisanych stopów na bazie Ti o jednofazowych strukturach α oraz β , a także mieszaninie faz $\alpha+\beta$ (Tabela 5).

Tabela 5. Porównanie właściwości mechanicznych oraz potencjału korozyjnego opisanych powyżej stopów na bazie tytanu o strukturach α , $\alpha+\beta$ oraz β w porównaniu do właściwości kości ludzkiej

Material	Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	Granica plastyczności [MPa]	Wydłużenie [%]	Moduł sprężystości [GPa]	Potencjał korozyjny [mV vs. SCE]	Struktura
Kość ludzka	90 — 140	—	—	30	—	—
cp-Ti Grade 1	240	170	24	102,7	—	α
cp-Ti Grade 2	345	275	20	102,7	-383 — -425	
cp-Ti Grade 3	450	380	18	103,4	—	
cp-Ti Grade 4	550	485	15	104,1	—	
cp-Ti Grade 5	795	860	10	114 — 120	—	
Ti-6Al-4V	895 — 930	825 — 869	6 — 10	110 — 114	-336 — -479	$\alpha+\beta$
Ti-15Mo	874	544	21	78	-320 — -496	β
Ti-13Nb-13Zr	973 — 1037	836 — 908	10 — 16	79 — 84	-384 — -609	β
Ti-12Mo-6Zr-2Fe	1060 — 1100	100 — 1600	18 — 22	74 — 85	-125	β
Ti-15Mo-5Zr-3Al	852	838	25	80	—	β
Ti-29Nb-13Ta-4Zr	911	864	13,2	80	-420	β

Na podstawie powyżej prezentowanych wyników można podsumować, iż stopy na bazie tytanu o strukturze β należą do dominującej grupy stopów do zastosowań biomedycznych. Biorąc pod uwagę właściwości mechaniczne najwyższą wartość wytrzymałości na rozciąganie ujawniono dla Ti-13Nb-13Zr (973 – 1037 MPa) oraz Ti-12Mo-6Zr-2Fe (1060 – 1100 MPa). Najwyższą granicę plastyczności ujawniono również dla stopu Ti-12Mo-6Zr-2Fe (100 – 1600 MPa). W przypadku wydłużenia, 24 % wykazuje komercyjnie czysty tytan pierwszej generacji (cp-Ti Grade 1) reprezentujący stopy tytanu o strukturze *HCP* (α) oraz stop β -Ti - Ti-15Mo-5Zr-3Al dla którego wydłużenie wynosiło 25 %. W przypadku modułu sprężystości (modułu Younga) wartości najbliższe do modułu Younga kości ludzkiej (30 GPa) ujawniono dla czteroskładnikowego stopu Ti-12Mo-6Zr-2Fe (74 – 85 GPa) oraz dwuskładnikowy stop Ti-15Mo (78 GPa). Biorąc pod uwagę odporność korozyjną biomedycznych stopów tytanu, największą wartość potencjału korozyjnego (E_{corr}) wykazano dla trójskładnikowego stopu Ti-13Nb-13Zr wynoszącą odpowiednio -609 mV vs. SCE.

Warto jednak wspomnieć, że dane literaturowe wskazują na ogromny potencjał stopów o wysokiej entropii właśnie w zastosowaniach biomedycznych. Grupę HEAs badanych pod kątem ich potencjalnych zastosowań biomedycznych określono mianem biomedycznych stopów o wysokiej entropii (ang. *biomedical high entropy alloys* – bio-HEAs), które szczegółowo scharakteryzowano w kolejnym podrozdziale 1.4 *Biomedyczne stopy o wysokiej entropii (bio-HEAs)*.

1.4. Biomedyczne stopy o wysokiej entropii (bio-HEAs)

Stopy o wysokiej entropii ze względu na swoje właściwości mogą być stosowane w szczególnych zastosowaniach, do których bez wątpienia można zaliczyć zastosowania biomedyczne. W związku z tym w literaturze zaproponowano grupę stopów o wysokiej entropii właśnie do zastosowań biomedycznych, określaną mianem biomedycznych stopów o wysokiej entropii (ang. *Biomedical High Entropy Alloys* – bio-HEAs) [85]. Biomedyczne stopy o wysokiej entropii w swojej strukturze zawierają głównie tytan wraz z dodatkami stopowymi należącymi do grupy stabilizatorów fazy β (*BCC*), która jest bardziej pożądana z biomedycznego punktu widzenia [6]. Do głównych dodatków stopowych bio-HEAs należą Hf, Mo, Nb, Ta, W, V oraz Zr [85]. Jednakże, biogodność wyżej wspomnianych dodatków stopowych szczególnie W oraz V może stanowić przedmiot dyskusji, ze względu na to, iż oba wskazane pierwiastki nie należą do grupy pierwiastków biogodnych [6], [60]. Warto również wspomnieć, że ze względu na wysokie temperatury topnienia (Tabela 6) powyżej wspomnianych dodatków stopowych, należy je także zaliczyć do grupy ogniotrwałych pierwiastków (ang. *refractory elements*). Ogniotrwałe pierwiastki wykorzystywane są głównie w ogniotrwałych stopach o wysokiej entropii (ang. *Refractory High Entropy Alloys* – RHEAs) [86]. Poniżej przedstawiono najważniejsze właściwości fizyko-chemiczne dodatków stopowych w stopach o wysokiej entropii do zastosowań biomedycznych (bio-HEAs) – Tabela 6.

Tabela 6. Najważniejsze właściwości fizyko-chemiczne składników stopowych w biomedycznych stopach o wysokiej entropii, gdzie: *HCP* – struktura heksagonalna gęstego ułożenia, *BCC* – struktura regularna przestrzennie centrowana [85]

Pierwiastek	Temperatura topnienia $T(m)_i$ [K]	Stężenie elektronów walencyjnych (VEC)	Promień atomowy r_i [Å]	Struktura w temperaturze pokojowej	Struktura w temperaturze topnienia	Elektroujemność Paulinga	Gęstość ρ [g/cm ³]
Ti	1941	4	1,47	<i>HCP</i>	<i>BCC</i>	1,54	4,50
Zr	2128	4	1,60	<i>HCP</i>	<i>BCC</i>	1,33	6,50
Hf	2506	4	1,56	<i>HCP</i>	<i>BCC</i>	1,30	13,31
Nb	2750	5	1,47	<i>BCC</i>	<i>BCC</i>	1,60	8,57
Ta	3290	5	1,47	<i>BCC</i>	<i>BCC</i>	1,50	16,65
V	2183	5	1,35	<i>BCC</i>	<i>BCC</i>	1,36	5,96
W	3695	6	1,37	<i>BCC</i>	<i>BCC</i>	2,36	19,35
Mo	2896	6	1,40	<i>BCC</i>	<i>BCC</i>	2,16	10,22

Dane literaturowe wskazują, iż oprócz wyżej wymienionych dodatków stopowych biomedyczne stopy o wysokiej entropii mogą zawierać także dodatki stopowe Al, Fe, Si oraz Sn.

W przypadku bio-HEAs zawierających aluminium (Al), w literaturze opisano stop $(\text{TiZrHf})_{90-x}\text{Nb}_5\text{Ta}_5\text{Al}_x$ (gdzie: $x = 3, 5, 7, 8, 9, 10$) [87]. Opisane stopy wykazywały także zjawiska pamięci kształtu oraz efekt nadsprężystości związane z występowaniem odwracalnej przemiany martenzytycznej i znane dla stopów NiTi [46]. Materiał wytworzony metodą topienia łukowego oraz poddany dalszej obróbce cieplnej wykazywał obecność jednofazowej mikrostruktury o strukturze *BCC*. Z punktu widzenia przyszłych zastosowań biomedycznych najbardziej obiecujące wyniki uzyskano dla stopu z 8 % zawartością aluminium - $(\text{TiZrHf})_{82}\text{Nb}_5\text{Ta}_5\text{Al}_8$. Na podstawie uzyskanych wyników należy wskazać, iż 8 % dodatek Al przyczynił się do uzyskania zakresu odkształcenia nadsprężystego wynoszącego 3,2 %. Ponadto, dla tego materiału podatność magnetyczna tego materiału wynosząca $\approx 1,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$ była znacząco niższa w porównaniu do komercyjnych biomateriałów takich jak: Co-Cr-Mo ($\approx 7,5 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$), Ti-Ni ($\approx 3,3 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$), Ti-26-Nb ($\approx 3,8 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$) oraz Ti64 ($\approx 3,1 \cdot 10^{-6} \text{ cm}^3/\text{g}$). Niższa podatność magnetyczna badanego stopu stanowi niewątpliwą zaletę szczególnie w przypadku konieczności obrazowania metodą rezonansu magnetycznego (ang. *magnetic resonance imaging* – MRI), gdzie wykorzystuje się silne pole magnetyczne. Potencjodynamiczne badania odporności korozyjnej w 3M roztworze NaCl w środowisku kultur komórkowych wykazały, że stop $(\text{TiZrHf})_{82}\text{Nb}_5\text{Ta}_5\text{Al}_8$ prezentował niższy potencjał korozyjny $E_{\text{corr}} = -229,6 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$ w porównaniu do komercyjnie czystego tytanu cp-Ti ($E_{\text{corr}} = -245,3 \text{ mV vs. Ag/AgCl}$). Pomiar cytotoksyczności przy użyciu linii komórkowych L929 (fibroblasty mysie) oraz MC3T3-E1 (osteoblasty mysie) wykazały lepszą biokompatybilność w porównaniu do cp-Ti. Jednakże, jak wskazano w opisie komercyjnych, biomedycznych stopów na bazie Ti, jony aluminium uwalniane do organizmu człowieka przyczyniają się do choroby Alzheimera, a także do padaczki (epilepsji) [66], [87].

Przykładem biomedycznego stopu o wysokiej entropii zawierającego żelazo (Fe) może być TiZrNbTaFe, wytworzony metodą mechanicznej syntezy (ang. *mechanical alloying* - MA) [88]. Próbki syntezowane w czasie 20 h oraz 40 h poddano późniejszemu spiekaniu. Analiza fazowa metodą XRD wykazała obecność trzech faz. Dla próbki referencyjnej zaobserwowano refleksy dyfrakcyjne odpowiadające czystym składnikom stopowym, jak również tlenki oraz wodorki. Analiza składu chemicznego SEM-EDS dla proszku po 20 h mechanicznej syntezy potwierdziła brak jednorodności składu chemicznego, co świadczyło o zbyt krótkim czasie

procesu MA. W przypadku charakterystyki właściwości mechanicznych badanego proszku, wykazywał on wytrzymałość na rozciąganie wynoszącą 318 MPa [88]. Warto podkreślić, że uzyskana wartość była w porównaniu do wytrzymałości na rozciąganie w porównaniu do cp-Ti Grade 1 (240 MPa), jednakże niższa w porównaniu do cp-Ti Grade 2 (345 MPa) – Tabela 4, Tabela 5. Badania odporności korozyjnej w roztworze Ringera próbki $Ti_{40}Zr_{15}Nb_{25}Ta_{10}Fe_{10}$ ujawniły, że potencjał korozyjny tej próbki ($E_{corr} = 71,7$ mV vs. SCE) był znacząco niższy w porównaniu do komercyjnego, biomedycznego stopu Ti-6Al-4V ELI ($E_{corr} = -125,5$ mV vs. SCE) [88]. Ponadto, potencjał korozyjny był znacząco niższy w porównaniu do innych znanych komercyjnych biomateriałów (Tabela 5). Innym przykładem stopu o wysokiej entropii z dodatkiem stopowym Fe może być $TiZrHfNbFe_x$ (gdzie: $x = 0; 0,25; 0,5; 0,75; 1,0; 1,5; i 2,0$ % mol.) [89]. Próbki wytworzone metodą topienia łukowego wykazały obecność charakterystycznej dla bio-HEAs struktury BCC. Jednakże, obecność faz Lavesa również potwierdzono za pomocą rentgenowskiej analizy fazowej. Dla próbki $TiZrHfNbFe_{0,5}$ ujawniono również dobre właściwości mechaniczne takie jak twardość wynosząca 420 HV, wytrzymałość na ściskanie 1450 MPa, a także odkształcenie plastyczne ok. 8 %. Dla badanej próbki wykazano również znacząco wyższe właściwości tribologiczne na sucho, jak i na mokro. Badania odporności korozyjnej w środowisku soli fizjologicznej buforowanej fosforanami (ang. *phosphate buffer saline* - PBS) wykazały wyższą odporność korozyjną $TiZrHfNbFe_{0,5}$ w porównaniu do komercyjnego biomateriału Ti-6Al-4V [89]. Należy również zauważyć, że obecność Fe w strukturze może budzić wątpliwości z punktu widzenia biogodności tego pierwiastka (Tabela 3) [6].

Przedstawicielami biomedycznych stopów o wysokiej entropii zawierających krzem (Si) mogą być $(Ti_{69,71}Nb_{23,72}Zr_{4,83}Ta_{1,74})_{100-x}Si_x$ (gdzie: $x = 0, 2, 5$ % at.) wytworzony metodą mechanicznej syntezy (ang. *mechanical alloying* – MA) i spiekania iskrowo-plazmowego (ang. *spark plasma sintering* -SPS) oraz równo-atomowy stop $Ti_{20}Zr_{20}Nb_{20}Hf_{20}Si_{20}$ wytworzony metodą melt-spinning [90], [91]. Dla wszystkich badanych próbek $(Ti_{69,71}Nb_{23,72}Zr_{4,83}Ta_{1,74})_{100-x}Si_x$ (gdzie: $x = 0, 2, 5$ % at.) po 80 h MA, RAF wykazała obecność faz o strukturze zbliżonej do fazy β -Ti (BCC). Obecność tej fazy potwierdzono również na zarejestrowanych elektronogramach TEM. W przypadku próbek po obróbce cieplnej w temperaturze 960 °C ujawniła dodatkowo obecność fazy o strukturze heksagonalnej. Badania właściwości mechanicznych stopów po procesie SPS wykazały, że moduł sprężystości wzrastał wraz ze wzrostem zawartości Si w zakresie od 35(2) GPa dla Si = 0 % at. do 40(2) dla Si = 5 % at. Ponadto, granica plastyczności także rosła wraz ze wzrostem zawartości krzemu

w zakresie od 1143(3) MPa (Si = 0 % at.) do 1347(5) MPa dla próbki z zawartością Si = 5 % at. [90]. Uzyskane wyniki granicy plastyczności były wyższe w porównaniu do konwencjonalnych biomedycznych stopów na bazie Ti (Tabela 5). W przypadku litego szkła metalicznego $Ti_{20}Zr_{20}Nb_{20}Hf_{20}Si_{20}$ taśma wytworzona metodą melt-spinning, metodą dyfrakcji rentgenowskiej ujawniono obecność poszerzonego refleksu odpowiadającego strukturze amorficznej, jednakże refleksy od faz krystalicznych także zaobserwowano na zarejestrowanym dyfraktogramie. Pomiarów elektrochemicznych w płynie Ringera wykazały potencjał korozyjny wynoszący -330 mV vs. SCE. Uzyskany potencjał korozyjny był zbliżony do potencjału korozyjnego stopu Ti-6Al-4V (-336 mV vs. SCE) - Tabela 5. Pomiar podatności magnetycznej stopu $Ti_{20}Zr_{20}Nb_{20}Hf_{20}Si_{20}$ potwierdziły niską objętościową podatność magnetyczną wynoszącą 50,35 ppm, która była znacząco niższa w porównaniu do np. cp-Ti (182 ppm), Ti-6Al-4V (183 ppm), NiTi (245 ppm). Niska podatność magnetyczna stanowi niewątpliwą zaletę w przypadku obrazowania metodą MRI [91]. Wpływ dodatku krzemu badano także dla stopów $Ti_{20}Mo_7Zr_{15}Ta_xSi$ (gdzie: $x = 0.5, 0.75, 1$ % wag.) [92]. Metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykazano obecność refleksów dyfrakcyjnych odpowiadających fazie β , ale również α'' . W przypadku badań właściwości mechanicznych, pomiary twardości wykazały mikrotwardość najmniejszą dla próbki z 1 % wag. Ta wynoszącą 274,64 HV. Ponadto, pomiary mikromechaniczne (mikroindentacji) wykazały, że moduł Younga wzrastał wraz ze wzrostem zawartości Ta. Największą wartość wykazano ponownie dla stopu z 1 % zawartością tantalu (63,882 GPa). Badane stopy cechowały się także brakiem cytotoksyczności oraz dobrą biogodnością [92], [93]. W związku z doskonałymi właściwościami półprzewodnikowymi krzemu, jest on szeroko wykorzystywany w urządzeniach medycznych również wszczepianych do wnętrza organizmu ludzkiego. Dane literaturowe wskazują na wykorzystanie nowej klasy kompozytowych półprzewodników na bazie węgliku krzemu (3C-SiC) [94]. Badania biogodności tych kompozytów zawierających krzem na komórki układu nerwowego nie wykazały negatywnego wpływu na komórki nerwowe pobrane z miazgi zębowej (ang. *dental pulp neural stem cells* – DP-NSCs) oraz na komórki układu węchu myszy (ang. *olfactory ensheathing cells* – OECs) [94].

W przypadku biomedycznych stopów o wysokiej entropii zawierających dodatek stopowy cyny (Sn) w literaturze zaproponowano stopy $(Ti_{0,2}Zr_{0,2}Hf_{0,2}Nb_{0,2}Ta_{0,2})_{100-x}Sn_x$ (gdzie: $x = 3, 5$ i 7 % at.) [95]. Warto także nadmienić, że Sn wykazuje doskonałe właściwości biokompatybilne, co przedstawiono w Tabela 3. Próbki wytworzone metodą topienia łukowego wykazały obecność jednofazowej struktury BCC. Dla wytworzonych materiałów

zaobserwowano mikrostrukturę złożoną z fazy dendrytycznej oraz międzydendrytycznej, której towarzyszyła także segregacja składników stopowych w obu fazach. Pomiary właściwości mechanicznych wykazały, że wraz z dodatkiem Sn granica plastyczności wzrastała. Najwyższą wartość 1252 MPa zaobserwowano dla próbki z 7 % zawartością cyny. Granica plastyczności była znacząco wyższa w porównaniu do konwencjonalnych stopów biomedycznych na bazie Ti (Tabela 5). Uzyskane wyniki były zbliżone do granicy plastyczności biomedycznego stopu na bazie β -Ti - Ti-12Mo-6Zr-2Fe (800-1600 MPa). Wraz ze wzrostem zawartości Sn twardość, twardość Vickersa oraz moduł Younga (moduł sprężystości) również wzrastały. W przypadku modułu sprężystości najmniejszą wartość uzyskano dla stopu bez dodatku cyny (0 % Sn), który wynosił 78,5 GPa, natomiast dla 7 % Sn wykazano moduł Younga 91 GPa. Porównując uzyskane właściwości z konwencyjnymi stopami biomedycznymi (Tabela 5) uzyskany moduł Younga próbki bez dodatku Sn był porównywalny z dwuskładnikowym stopem Ti-15Mo (78 GPa), Ti-13Nb-13Zr (79-84 GPa), Ti-12Mo-6Zr-2Fe (74-85 GPa), Ti-15Mo-5Zr-3Al (80 GPa), Ti-29Nb-13Ta-4,6Zr (80 GPa). Dla próbki z najwyższą zawartością cyny (7 % Sn), moduł sprężystości był wyższy w porównaniu do wyżej wymienionych komercyjnych stopów biomedycznych [95]. Badania odporności korozyjnej w roztworze Hanks'a symulującego płyny ustrojowe ciała człowieka wykazano, że potencjał korozyjny (E_{corr}) także wzrastał w zakresie od -395 mV vs. SCE dla próbki Sn0 do -484 mV vs. SCE dla próbki z 5 % zawartością Sn. Uzyskane wyniki były wyższe w porównaniu do potencjału korozyjnego stopu Ti64 (Ti-6Al-4V), który wynosił -351 mV vs. SCE [95]. Porównując potencjał korozyjny z innymi komercyjnymi stopami na bazie Ti, wykazano potencjał korozyjny zbliżony do stopów Ti-15Mo (-320 – -496 mV vs. SCE) oraz Ti-13Nb-13Zr (-384 – -609 mV vs. SCE) przedstawione w Tabela 5. Badania biozgodności określone przy pomocy osteoblastów mysich MC3T3-E1 ujawniły najwyższą biozgodność dla próbki z 3 % Sn, która była wyższa w porównaniu ze stopem bez dodatku Sn, a także stopem Ti64 [95]. W literaturze opisano również stop o wysokiej entropii zawierający dodatek stopowy cyny SnNbTaTiZr, wytworzony metodą topienia łukowego [96]. Mikrostruktura badanego stopu charakteryzowała się obecnością fazy dendrytycznej oraz międzydendrytycznej wraz z segregacją składników stopowych. Analiza mikrostruktury wskazywała także na segregację w fazie międzydendrytycznej, co potwierdzono także za pomocą metody EDS. Analiza fazowa wykazała obecność refleksów odpowiadających fazie β -Ti (BCC), a także refleksy odpowiadające fazom międzymetalicznym [96]. Innym przykładem biomedycznego stopu o wysokiej entropii z dodatkiem stopowym Sn są stopy $Ti_{15}Zr_{35}Ta_{10}Nb_{10}Sn_{30}$ oraz $Ti_{15}Zr_{30}Ta_{10}Nb_{10}Sn_{35}$ [97]. Próbki wytworzone metodą topienia łukowego cechowały się

wielofazową strukturą. Na dyfraktogramach eksperymentalnych zidentyfikowano fazy o strukturach *FCC*, *BCC* oraz *HCP*. Analiza mikrostruktury oraz składu chemicznego również potwierdziła obecność wielu faz oraz segregację składników stopowych. Badania właściwości mechanicznych ujawniły, że wzrost zawartości Sn przyczynił się do spadku twardości Vickersa w zakresie od 501,20 HV do 488,72 HV. Ponadto, dodatek cyny znacząco podniósł odporność na ściskanie w zakresie od 648,5 MPa do 999,2 MPa. Badane materiały wykazały również dobre własności tribologiczne. Badania odporności korozyjnej w 3,5 % roztworze NaCl ujawniły spadek potencjału korozyjnego (E_{corr}) badanych próbek w zakresie od -960 mV vs. SCE do -670 mV vs. SCE [97].

W przypadku biomedycznych stopów o wysokiej entropii w formie warstw, w literaturze opisano warstwy TiTaHfNbZr naniesione za pomocą magnetronego osadzania (ang. *RF magnetron sputtering*) na stop NiTi z efektem pamięci kształtu [98]. Jak wspomniano wyżej, badania biogodności czystego Ni wykazały, że może on wywoływać reakcje alergiczne [50]. Stąd też zaproponowany biomedyczny stop o wysokiej entropii wytworzono w celu uniemożliwienia uwalniania się jonów niklu do organizmu. Warstwy o grubości odpowiednio 750 nm oraz 1500 nm cechowały się strukturą amorficzną. Analiza mikrostruktury wykazała pęknięcia występujące w warstwie o większej grubości (1500 nm). W przypadku właściwości mechanicznych, zwiększenie grubości warstwy przyczyniło się do zmniejszenia się odpowiednio twardości oraz modułu Younga w granicach od 1285 HV – 1132 HV oraz 183,2 – 172,8 GPa. Wytworzone warstwy bio-HEAs stanowią barierę do uwalniania jonów Ni do organizmu człowieka [98]. Doniesienia literaturowe proponują warstwy o składzie chemicznym TiTaHfNbZr naniesione na stop NiTi z efektem pamięci kształtu [99]. Jak w przypadku powyższego stopu, naniesiona warstwa powinna zapobiegać uwalnianiu się jonów Ni do organizmu. Uwalnianie się jonów niklu zmierzono poprzez zanurzenie badanych próbek w dwóch roztworach symulujących kwasowe środowisko organizmu: roztwór sztucznej śliny oraz płynie żołądkowym przez 1, 7, 14 oraz 28 dni. Naniesiona warstwa cechowała się amorficzną strukturą, twardością wynoszącą 183,2 HV oraz modułem Younga 1285 GPa. Uzyskane wyniki uwalniania jonów niklu wykazały, że naniesiona powłoka pozytywnie przyczyniła się do zahamowania uwalniania się jonów w roztworach. Jednakże, wraz ze wzrostem czasu zanurzenia oraz kwasowości roztworu zaobserwowano wzrost uwalniania jonów ze względu na obecność mikropęknięć warstwy [99]. Uzyskane wyniki wykazują potencjał do dalszego rozwoju. Innym przykładem warstw bio-HEAs jest warstwa TiTaHfNbZr naniesiona za pomocą magnetronego osadzania na podłoże Ti64 (Ti-6Al-4V) [100].

Naniesiona powłoka charakteryzowała się drobnoziarnistą, amorficzną strukturą. Ponadto, naniesienie warstwy TiTaHfNbZr przyczyniła się do wzrostu chropowatości, wynoszącej 2,78 nm. Twardość Vickersa oraz moduł sprężystości dla naniesionej warstwy wynosił odpowiednio 12,51 GPa oraz 181,3 GPa. Ponadto, uzyskane zostały dobre właściwości tribologiczne, co stanowi ogromny potencjał do przyszłych zastosowań biomedycznych [100]. W literaturze opisano także warstwy zawierające azot oraz węgiel (TiZrNbHfTa)N i (TiZrNbHfTa)C naniesione metodą magnetronowego osadzania na biomedycznym stopie Ti-6Al-4V [101]. Na podstawie analizy fazowej zaobserwowano refleksy o preferowanej orientacji (111) odpowiadające azotkom oraz węglikom o strukturach FCC, jak również refleksy podłoża (Ti64). Wielkość krystalitów mieściła się w zakresie od 7,2–13,5 nm. Najwyższą twardość zmierzono dla warstwy z największym dodatkiem węgla, która wynosiła 32,1 GPa, w porównaniu do warstwy azotkowej dla której twardość wynosiła 30,9 GPa. Największą chropowatością powierzchni charakteryzowała się warstwa azotkowa dla której parametr Ra wynosił 46,5 nm. Dla warstw zawierających węgiel zaobserwowano spadek chropowatości powierzchni w zakresie od 43,4 nm do 35,5 nm. Pomiarzy odporności korozyjnej w symulowanym płynie ustrojowym o stężeniu jonów zbliżonym do stężenia ludzkiego osocza krwi (ang. *simulated body fluid* – SBF) wykazały najwyższy potencjał korozyjny (E_{corr}) dla azotkowej warstwy (TiZrNbHfTa)N wynoszący -127,9 mV vs. SCE. W przypadku warstw zawierających węgiel zaobserwowano wzrost potencjału korozyjnego w zakresie od -43,1 mV vs. SCE do -47,8 mV vs. SCE. Należy zaznaczyć, że potencjał korozyjny warstwy zawierającej azot był wyższy w porównaniu do potencjału korozyjnego stopu Ti64, który wynosił -97,4 mV vs. SCE. Z drugiej strony, potencjał korozyjny obu warstw zawierających węgiel był znacząco niższy w porównaniu do stopu Ti-6Al-4V. Stąd też, warstwa (TiZrNbHfTa)N wykazała lepszą odporność korozyjną. Badania biokompatybilności przy pomocy osteoblastów MG63, zbliżonych do osteoblastów ludzkich wykazały, że nie zaobserwowano cytotoksycznego wpływu badanych warstw zawierających azot oraz węgiel w czasie 24 i 72 h. Ponadto, zaobserwowano także wysoki stopień przyczepionych komórek. Wysoki stosunek żywych komórek w stosunku do komórek martwych także podkreśla wysoką biogodność wytworzonych warstw [101]. W literaturze scharakteryzowano także warstwy $\text{Ti}_{1,5}\text{ZrTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Hf}_{0,5}$ naniesione metodą magnetronowego osadzania na biomedyczne podłoża wykonane z chirurgicznej stali nierdzewnej 316 L, stopu Co-Cr-Mo oraz Ti-6Al-4V [102]. Wszystkie naniesione warstwy cechowały się amorficzną strukturą. Największą chropowatość $R_a = 2,27$ nm potwierdzono dla warstwy $\text{Ti}_{1,5}\text{ZrTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Hf}_{0,5}$ naniesionej na podłożu ze stopu Ti64, natomiast najniższą $R_a = 2,05$ nm dla powłoki naniesionej na podłożu ze stali 316 L.

W przypadku charakterystyki właściwości mechanicznych zaobserwowano najwyższą twardość $H = 11,49$ GPa oraz moduł Younga $E = 185$ GPa dla powłoki naniesionej na podłoże ze stopu Co-Cr-Mo. Najniższe właściwości mechaniczne określono dla powłoki naniesionej na podłoże ze stali 316 L ($H = 11,43$ GPa, $E = 180$ GPa). Pomiar odporności korozyjnej w środowisku soli fizjologicznej buforowanej fosforanami (PBS) ujawnił najwyższy potencjał korozyjny dla warstwy naniesionej na podłoże Ti64 ($E_{\text{corr}} = -167,5$ mV vs. Ag/AgCl₂), natomiast najniższa dla warstwy naniesionej na podłoże Co-Cr-Mo ($E_{\text{corr}} = -167,5$ mV vs. Ag/AgCl₂). Ponadto, analiza mikrostruktury podłoża po testach zarysowań (ang. *scratch tests*) ujawniła pęknięcia oraz delaminację warstwy naniesionej na podłoże ze stali 316 L. Powłoka naniesiona na podłoże ze stopu Co-Cr-Mo także cechowała się obecnością pęknięć, jak również delaminacji. Jedynie dla powłoki naniesionej na podłoże Ti64 nie zaobserwowano delaminacji [102]. Zastosowania biomedyczne stopów o wysokiej entropii mogą także obejmować urządzenia lub układy elektroniczne. Stąd też literatura wskazuje na bardzo dobre właściwości nadprzewodzące bio-HEAs. Jednym z przykładów nadprzewodzącej warstwy zawierającego biogodne pierwiastki naniesione na podłoże krzemowe może być $(\text{TaNb})_{1-x}(\text{ZrHfTi})_x\text{Mo}_y$ [103]. Innym przykładem opisanym w literaturze jest pięcioskładnikowy, równo-atomowy stop TiZrNbTaMo badany pod kątem potencjalnych zastosowań implantacyjnych [104]. Próbki wytworzone metodą topienia łukowego z pierwiastków w postaci litej cechowały się obecnością dwóch faz o strukturze BCC (dual-BCC phases) wykazujących niewielkie różnice w parametrach komórki elementarnej. Analiza mikrostruktury wykazała obecność struktury dendrytycznej i międzydendrytycznej wraz z segregacją składników stopowych w poszczególnej fazie. Segregacja składników stopowych bezpośrednio wynikała z temperatur topnienia pierwiastków. Pierwiastki charakteryzujące się wyższą temperaturą topnienia głównie lokowały się w fazie dendrytycznej, natomiast pierwiastki o niższej temperaturze topnienia w międzydendrytycznej. Analiza właściwości mechanicznych ujawniła wyższą twardość oraz moduł Younga fazy dendrytycznej. Badany stop wykazywał również wysoką odporność korozyjną w środowisku soli fizjologicznej buforowanej fosforanami (PBS) w porównaniu do Ti64, chirurgicznej stali medycznej 316 L oraz stopu Co-Cr-Mo. Potencjał korozyjny bio-HEA wynosił -607 mV vs. SCE, który był wyższy w porównaniu do wyżej wymienionych komercyjnych biomateriałów. W przypadku identycznego składu chemicznego potwierdzono również wysoką gęstość komórek, co podkreśla niską cytotoksyczność badanego biomedycznego stopu [105]. Warto również podkreślić, że badany stop o wysokiej entropii wytworzono z pierwiastków w postaci litej [105]. W literaturze scharakteryzowano również blisko równo-atomowe

biomedyczne stopy $Ti_{2-x}Zr_{2-x}Nb_xTa_xMo_x$ (gdzie: $x = 0,6; 1,4$) oraz $Ti_{2-y}ZrNbTaMo_y$ (gdzie: $y = 0,3; 0,5$) wytworzone metodą topienia łukowego z litych pierwiastków [106]. Wytworzone materiały cechowały się obecnością jednej fazy o strukturze *BCC* oraz mikrostrukturą dendrytyczną wykazującą segregację składników stopowych. Badane materiały wykazywały także wytrzymałość na rozciąganie powyżej 1000 MPa, przy jednoczesnym wzroście wydłużenia w porównaniu do równo-atomowego stopu $TiZrNbTaMo$. Badane materiały cechowały się wysoką biogodnością zmierzoną przy użyciu osteoblastów mysich w porównaniu do komercyjnych biomateriałów oraz równo-atomowego stopu $TiZrNbTaMo$. Szczególnie obiecujące właściwości biokompatybilne potwierdzono dla stopu $Ti_{1,4}Zr_{1,4}Nb_{0,6}Ta_{0,6}Mo_{0,6}$ [106]. Dane literaturowe podkreślają duży biomedyczny potencjał aplikacyjny stopów $TiZrNbTaMo$ biorąc pod uwagę ich wysoką odporność na ścieranie w porównaniu do nierdzewnej stali 304 [107]. Elektrochemiczne właściwości biomedycznych stopów o wysokiej entropii $(TiZrNbTa)_{90}Mo_{10}$ w roztworze Ringera o zmiennym pH [108]. W literaturze potwierdzono również dobre właściwości ściernicze, wysoką odporność na ściskanie, a także dobrą odporność korozyjną biomedycznego stopu $Ti_xZrNbTaMo$ (gdzie: $x = 0,5; 1; 1,5; 2$) [109]. Wysoki potencjał w zastosowaniach implantologicznych np. implanty kolana wykazywał biomedyczny stop $TiTaNbMoZr$ wytworzony metodą *μ-plasma arc additive manufacturing* [110]. Warto również wspomnieć, iż w przeciwieństwie do przedstawionych powyżej biomedycznych stopów o wysokiej entropii cechujących się jedno- lub wielofazową mikrostrukturą o strukturze *BCC*, w tych materiałach możliwe jest także występowanie faz o strukturze heksagonalnej (*HCP*) [111]. Dane literaturowe wskazują również, że bio-HEAs o składzie chemicznym $TiZrNbTaMo$ wytworzone metodą selektywnego topienia laserowego (ang. *selective laser melting* – SLM) wykazują potencjał biomedyczny ze względu na niską porowatość, możliwość wytwarzania próbek o personalizowanym kształcie, dobre właściwości mechaniczne oraz biokompatybilność porównywalną do komercyjnie czystego tytanu (cp-Ti) [112].

W przypadku biomedycznych stopów o wysokiej entropii zawierających Hf dane literaturowe także podkreślają potencjał tej grupy bio-HEAs. Jeden z opisanych w literaturze przykładów stanowią pięcioskładnikowe stopy $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Nb_{20}Ta_{20}$, $Ti_{25}Zr_{25}Hf_{25}Nb_{12,5}Ta_{12,5}$, $Ti_{27,78}Zr_{27,78}Hf_{27,78}Nb_{8,33}Ta_{8,33}$ (% at.), wytworzone metodą topienia łukowego z dalszą obróbką cieplną [113]. Jak wynika z uzyskanych wyników przeprowadzona obróbka cieplna przyczyniła się do uzyskania struktury jednofazowej *BCC* wraz z niewielkimi różnicami w parametrach komórek elementarnych. Ponadto na podstawie analizy właściwości

mechanicznych ujawniono, że badane materiały cechowały się maksymalną granicą plastyczności wynoszącą 926 MPa, najwyższą mikrotwardością Vickersa 320 HV, a także maksymalną wartością modułu Younga wynoszącą 79 GPa. W przypadku próby ściskania wykazywały najwyższą wartość odporności na ściskanie 890 MPa. Badane materiały cechowały się również wysoką odpornością korozyjną w roztworze Hanks'a. Maksymalny potencjał korozji wynoszący $E_{\text{corr}} = -437$ mV, był znacząco wyższy w porównaniu do E_{corr} stopu Ti64 (-347 mV). Pomiary biokompatybilności stopów przy użyciu komórek mysich (MC3T3-E1) potwierdziły wysoką biogodność na podstawie wysokiej proliferacji komórkowej, a także wysoki udział komórek żywych względem martwych [113]. Biomedyczne stopy o wysokiej entropii zawierające Hf ujawniły duży potencjał pod kątem ich zastosowań jako implanty ortopedyczne. W związku z tym w literaturze opisano równo-atomowe stopy TiTaHfNbZr oraz TiTaHfMoZr [114]. Próbkę wytworzone metodą topienia łukowego ujawniły obecność mikrostruktury dendrytycznej oraz międzydendrytycznej, a także jednofazową strukturę BCC. Badania biogodności tych materiałów w płodowej surowicy bydlęcej (ang. *fetal bovine serum* – FBS) poprzez zanurzenie badanych stopów w czasie 1, 7, 14 oraz 28 dni potwierdziła niskie stopień uwalniania jonów. Ponadto dla próbek o najdłuższym czasie zanurzenia (28 dni) zaobserwowano tworzenie się apatytu, co także podkreśla ogromny potencjał badanych materiałów pod kątem zastosowań implantacyjnych [114]. Elektrochemiczna charakterystyka stopów TiTaHfNbZr oraz TiTaHfMoZr również potwierdziła wysoki potencjał biomedyczny ze względu na niską zdolność do uwalniania jonów głównie związane z obecnością Zr oraz Nb na podstawie testów zanurzeniowych podobnie jak w powyższej publikacji w czasie 1, 7, 14 oraz 28 dni w symulowanym płynie ustrojowym o stężeniu jonów zbliżonym do stężenia ludzkiego osocza krwi (SBF) oraz w roztworze sztucznej śliny (AS) [115]. Wysoką biogodność potwierdzono również dla stopu $\text{Ti}_{28,33}\text{Zr}_{28,33}\text{Hf}_{28,33}\text{Nb}_{6,74}\text{Ta}_{6,74}\text{Mo}_{1,55}$ [116]. Dla badanego stopu zaobserwowano najwyższą gęstość osteoblastów na powierzchni badanego stopu. Ponadto, gęstość osteoblastów na powierzchni bio-HEA była wyższa w porównaniu do komercyjnych biomateriałów tj. chirurgicznej stali nierdzewnej 316 L, trójskładnikowego stopu Co-Cr-Mo oraz komercyjnie czystego tytanu (cp-Ti) [116]. Wysoką odporność korozyjną w roztworze Hanks'a w porównaniu do czystych składników stopowych, a także biomedycznego stopu Ti-6Al-4V oraz wysoką biogodność potwierdzono również dla równo-atomowego bio-HEA TiZrHfNbTa [117]. Niezależne badania równo-atomowego stopu HfNbTaTiZr także podkreśliły potencjał bio-HEAs zawierających Hf w zastosowaniach implantacyjnych [118]. Dane literaturowe wskazują także na potencjalną aplikacyjność stopów zawierających powyższe pierwiastki

biogodne oraz Hf w zastosowaniach, gdzie kluczowe jest zjawisko nadprzewodnictwa [112]–[117]. W przypadku biomedycznych stopów o wysokiej entropii zawierających Hf poddanych intensywnej obróbce plastycznej, w literaturze opisano biomedyczny stop TiNbZrTaHf poddany skręcaniu pod wysokim ciśnieniem (ang. *high pressure torsion* – HPT) [125]. Na podstawie uzyskanych wyników wykazano, że nanostrukturalny bio-HEAs wykazuje ogromny potencjał biomedyczny biorąc pod uwagę wysoką twardość Vickersa $H = 564$ HV oraz moduł sprężystości $E = 79$ GPa, zbliżony do konwencjonalnych biomateriałów na bazie Ti [125]. Dane literaturowe wskazują również na modyfikacje powierzchni biomedycznych stopów o wysokiej entropii zawierających Hf. Przykładem modyfikacji powierzchni jest wytworzenie nanorurek tlenkowych na powierzchni równoatomowego stopu TiNbZrHfTa w celu zwiększenia bioaktywności [126]. Modyfikacja powierzchni nanorurkami znacząco przyczyniła się do poprawy bioaktywności poprzez szybsze tworzenie się wydzieleni Ca-P, które sprzyjają tworzeniu się hydroksyapatytu (HAP) w symulowanym płynie ustrojowym o stężeniu jonów zbliżonym do stężenia ludzkiego osocza krwi (SBF). Odporność korozyjna modyfikowanego powierzchniowo stopu TiNbZrHfTa była porównywalna lub wyższa w porównaniu do konwencjonalnych biomateriałów do zastosowań protetycznych. Szybkie osadzanie się hydroksyapatytu sprzyja procesowi osteointegracji pomiędzy implantem a strukturą kości nawet na początkowym etapie implantacji. Stąd też, uzyskane wyniki mogą stanowić potencjał pod kątem ortopedycznych zastosowań np. w protetyce [126].

Podsumowanie doniesień literaturowych

Stopy o wysokiej entropii (HEAs) stanowią nową grupę materiałów inżynierskich, zaliczaną także do grupy materiałów wieloskładnikowych (MPEAs). Ta grupa stopów cechuje się czterema głównymi efektami (ang. *core effects*), które wyróżniają stopy o wysokiej entropii spośród konwencjonalnych materiałów inżynierskich, a także bezpośrednio wpływają na właściwości HEAs. Biorąc pod uwagę bezpośrednią korelację pomiędzy strukturą a właściwościami stopów o wysokiej entropii, w literaturze zaproponowano parametry termodynamiczne, które mogą stanowić cenną pomoc w projektowaniu składów chemicznych HEAs. Wyżej opisane parametry termodynamiczne, pozwalające na przewidywanie tworzenia się roztworów stałych o różnym typie struktury bezpośrednio po wytworzeniu wymagają ciągłej weryfikacji ich skuteczności, co stanowiło cel badawczy niniejszej rozprawy doktorskiej. W związku z ciekawymi właściwościami HEAs, wynikającymi z czterech fundamentalnych efektów obszar ich zastosowania ciągle wzrasta m.in. w zastosowaniach

biomedycznych. Biorąc pod uwagę metaliczne materiały inżynierskie do zastosowań biomedycznych, można obserwować ich ciągły rozwój technologiczny, badawczy, jak też aplikacyjny. Ze względu na rygorystyczne wymagania stawiane tym materiałom do najbardziej rozpowszechnionych stopów należy zaliczyć materiały na bazie tytanu. Z medycznego punktu widzenia stopy na bazie Ti o strukturze β (*BCC*) stanowią obszernie zbadaną grupę materiałów. Wykazują one bardziej preferowane właściwości tj. wysoką biogodność, lepsze właściwości mechaniczne, niższy moduł Younga (szczególnie ważny w przypadku zastosowań implantacyjnych) oraz wysoką odporność korozyjną w porównaniu do stopów Ti o strukturze α (*HCP*). Dane literaturowe wskazują, że opisane właściwości stopów o wysokiej entropii do zastosowań biomedycznych mogą stanowić przyszłościową alternatywę dla konwencjonalnych stopów na bazie Ti. Pomimo zastosowania wielu składników stopowych możliwe jest uzyskanie jednofazowych bio-HEAs o doskonałych właściwościach mechanicznych, o wysokiej biogodności, niskiej podatności magnetycznej oraz wysokiej odporności korozyjnej. Wysoce pożądanym z punktu widzenia zastosowań medycznych. Stąd też ogromny potencjał biomedycznych stopów o wysokiej entropii podkreśla konieczność rozwijania tej grupy stopów o nowe składy chemiczne, co stanowiło jeden z celów prowadzonych prac badawczych niniejszej dysertacji. Ponadto, wpływ dodatków stopowych na strukturę i właściwości stanowi ważny aspekt naukowy, jak również technologiczny, co także stanowiło cel badawczy rozprawy doktorskiej.

2. Teza, cel i zadania rozprawy doktorskiej

Analiza literaturowa oraz badania wstępnie pozwoliły na postawienie następującej tezy:

- możliwe jest otrzymanie sześcioskładnikowych, wysoko-entropowych stopów Ti-Ta-Nb-Zr-Hf-Mo przeznaczonych do zastosowań biomedycznych, a zmiana zawartości Hf, Mo i Zr pozwoli na poprawę odporności korozyjnej otrzymanych stopów. Dodatkowo, struktura sześcioskładnikowych, wysokoentropowych stopów zawierających Ti-Ta-Nb-Zr-Hf-Mo może być domniemywana na podstawie określonych parametrów termodynamicznych.

Celem rozprawy doktorskiej było wytworzenie za pomocą topienia łukowego stopów o wysokiej entropii Ti-Ta-Nb-Zr-Hf-Mo, ich charakterystyka oraz określenie wpływu dodatków stopowych Hf, Mo i Zr na strukturę i wybrane właściwości, w celu określenia potencjalnych zastosowań biomedycznych tych materiałów.

Aby udowodnić wyżej wymienioną tezę określono następujące zadania badawcze:

- 1) wytworzono stopy o zmiennych stężeniach Hf, Mo i Zr: $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrMo)_{20-x}Hf_x$, $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$ oraz $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(HfMo)_{20-x}Zr_x$ (gdzie: $x= 0, 5, 10, 15, 20$ % at.),
- 2) określono strukturę badanych materiałów przy pomocy metod rentgenowskich i mikroskopowych,
- 3) zbadano właściwości mechaniczne,
- 4) wyznaczono odporność korozyjną w środowisku symulującym płyny ustrojowe ciała człowieka.

3. Wytworzenie materiału

3.1. Zaprojektowanie składów chemicznych w oparciu o parametry termodynamiczne tworzenia się faz bezpośrednio po zestaleniu oraz właściwości biokompatybilne składników stopowych

Publikacja 1

Skład chemiczny próbki $\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{25}\text{Si}_{15}\text{Y}_{15}\text{Zr}_{15}$ wybrano ze względu na duże niedopasowanie w sieci krystalicznej wynikające z różnic w promieniach atomowych (δ), niskiej entalpii mieszania (ΔH_{mix}) składników stopowych, pożądanym z punktu widzenia uzyskania struktury amorficznej bezpośrednio po wytworzeniu. Obie wspomniane wielkości ujęto również w regułach Inoue [31]. Dodatkowo jak wynikało z danych literaturowych dodatki stopowe Si oraz Y sprzyjają tworzeniu się fazy amorficznej w materiałach inżynierskich [127].

Publikacje 2 – 4

Składy chemiczne stopów o zmiennej zawartości Hf, Mo oraz Zr wybrano w oparciu o właściwości biokompatybilne pierwiastków w układzie okresowym (Tabela 3 i Tabela 7) [6]. Dodatkowo, jak zawarto w podrozdziale 1.4. *Biomedyczne stopy o wysokiej entropii (bio-HEAs)*, Ti, Ta, Nb, Hf, Mo oraz Zr należą do najczęściej opisywanych bio-HEAs w literaturze. Warto także podkreślić, iż zastosowane składniki stopowe należą do grupy pierwiastków stabilizujących fazę β w stopach na bazie Ti [6].

Tabela 7. Wybrane właściwości biozgodne / biokompatybilne składników stopowych badanych stopów o wysokiej entropii [Publikacje 2 – 4] [6]

Pierwiastek	Biokompatybilny	Kancerogeny	Genotoksyczny	Mutageny	Cytotoksyczny	Wywołujący alergię	Podatny na korozję
Ti	Tak	Nie	Nie	Nie	Średnio	Nie	Nie
Zr	Tak	Nie	Nie	Nie	Nisko	Nie	Nie
Nb	Tak	Nie	Nie	Nie	Nisko	Nie	Nie
Mo	Nie	Dyskusyjny	Tak	Tak	Nisko	Tak	Tak
Hf	Nieznane	Nieznane	Nieznane	Nieznane	Średnio	Nie	Nie
Ta	Tak	Nie	Nie	Nie	Nisko	Nie	Nie

Jak wynika z powyższej tabeli biozgodność Hf oraz Mo nadal stanowi przedmiot dyskusji naukowych oraz badawczych. W przypadku Hf, którego właściwości biozgodne są nieznane

dane literaturowe jednoznacznie wskazują na wysoką biogodność, wysoką osteogenezę, niską cytotoksyczność, a także wysoką odporność korozyjną i tribologiczną [128]–[130]. W przypadku Mo, którego właściwości biogodne należy uznać za dyskusyjne warto również wskazać jego szerokie wykorzystanie w komercyjnych, biomedycznych stopach np. Ti-15Mo [59]. Dodatkowo stężenia atomowe poszczególnych składników stopowych w trzech seriach próbek $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrMo)_{20-x}Hf_x$, $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$ oraz $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(HfMo)_{20-x}Zr_x$ (gdzie: $x = 0, 5, 10, 15, 20$ % at.) podyktowany był doniesieniami literaturowymi dwuskładnikowych stopów, gdzie składnikiem głównym był Ti. Dodatkowo zmienne stężenia ZrHf/Mo, ZrMo/Hf oraz HfMo/Zr podyktowany był właściwościami fizykochemicznymi składników stopowych opisanymi w **Publikacji 2** oraz doniesieniami literaturowymi stopów o wysokiej entropii zawierających powyższe składniki stopowe. W przypadku badanych stopów Zr oraz Hf cechują się największymi promieniami atomowymi wynoszącymi odpowiednio $r_{iZr} = 1,603$ Å i $r_{iHf} = 1,578$ Å, natomiast promień atomowy Mo $r_{iMo} = 1,363$ Å jest najmniejszy. Stąd też, biorąc pod uwagę dane literaturowe dwuskładnikowych stopów Ti-Zr oraz Ti-Hf obserwuje się ekspansję komórki elementarnej przy jednoczesnym wzroście właściwości mechanicznych [131], [132]. W przypadku Mo obserwuje się wzrost właściwości mechanicznych, co opisano w literaturze dla stopów o wysokiej entropii HfMo_xNbTaTiZr [133].

Ponadto, składy chemiczne wybrano biorąc pod uwagę parametry termodynamiczne, szczegółowo opisane w **Publikacji 1**. Wszystkie parametry termodynamiczne dla stopów o wysokiej entropii zawartych w **Publikacjach 2 – 4** przedstawiono w poniższej

Tabela 8. Ponadto, w **Publikacji 2** przedstawiono właściwości fizyko-chemiczne składników stopowych.

Tabela 8. Parametry termodynamiczne dla składów chemicznych badanych w niniejszej rozprawie doktorskiej [Publikacje 2 – 4]

Stop	Skrótowe oznaczenie	δ [%]	ΔH_{mix} [kJ·mol ⁻¹]	ΔS_{mix} [J(mol·K) ⁻¹]	$\Delta\chi$ [eV]	VEC	Ω	Publikacja naukowa
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{20}Hf_{20}$	Mo0	4,99	2,72	13,38	0,118	4,40	12,41	
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{17,5}Hf_{17,5}Mo_5$	Mo5	5,21	1,49	14,35	0,190	4,50	24,57	
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{15}Hf_{15}Mo_{10}$	Mo10	5,31	0,36	14,68	0,234	4,60	105,19	[Publikacja 2]
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{12,5}Hf_{12,5}Mo_{15}$	Mo15	5,30	-0,67	14,72	0,264	4,70	57,32	
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{10}Hf_{10}Mo_{20}$	Mo20	5,17	-1,60	14,53	0,285	4,80	23,97	
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{20}Mo_{20}$	Hf0	5,46	-1,76	13,38	0,282	4,80	19,77	
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{17,5}Mo_{17,5}Hf_5$	Hf5	5,42	-1,24	14,35	0,274	4,75	30,21	
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{15}Mo_{15}Hf_{10}$	Hf10	5,37	-0,70	14,68	0,263	4,70	54,51	[Publikacja 3]
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{12,5}Mo_{12,5}Hf_{15}$	Hf15	5,29	-0,16	14,72	0,251	4,65	246,85	
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{10}Mo_{10}Hf_{20}$	Hf20	5,19	0,40	14,53	0,235	4,60	94,45	
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Mo_{20}Hf_{20}$	Zr0	4,86	-1,44	13,38	0,288	4,80	24,87	
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Mo_{17,5}Hf_{17,5}Zr_5$	Zr5	5,07	-1,06	14,35	0,277	4,75	35,84	
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Mo_{15}Hf_{15}Zr_{10}$	Zr10	5,23	-0,64	14,68	0,265	4,70	60,06	[Publikacja 4]
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Mo_{12,5}Hf_{12,5}Zr_{15}$	Zr15	5,35	-0,18	14,72	0,250	4,65	211,97	
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Mo_{10}Hf_{10}Zr_{20}$	Zr20	5,43	0,32	14,53	0,233	4,60	116,34	

3.2. Wytworzenie naważek

W **Publikacji 1** badany stop o wysokiej entropii $Co_{15}Cr_{15}Mo_{25}Si_{15}Y_{15}Zr_{15}$ wytworzono z pierwiastków w postaci litej (Rysunek 9). Proces przygotowania naważek obejmował usunięcie samopasywnej warstwy tlenkowej oraz ścienianie materiałów do uzyskania pożądanej gramatury przy pomocy papierów ściernych o różnej gradacji.



Rysunek 9. Pierwiastki w postaci litej wykorzystane do wytworzenia stopu $Co_{15}Cr_{15}Mo_{25}Si_{15}Y_{15}Zr_{15}$ badanego w **Publikacji 1**

W **Publikacjach 2 – 4** naważki wytworzono z komercyjnych proszków metali oraz pręta Hf, mechanicznie ścieranego w celu uzyskania materiału w postaci proszkowej (Rysunek 10).



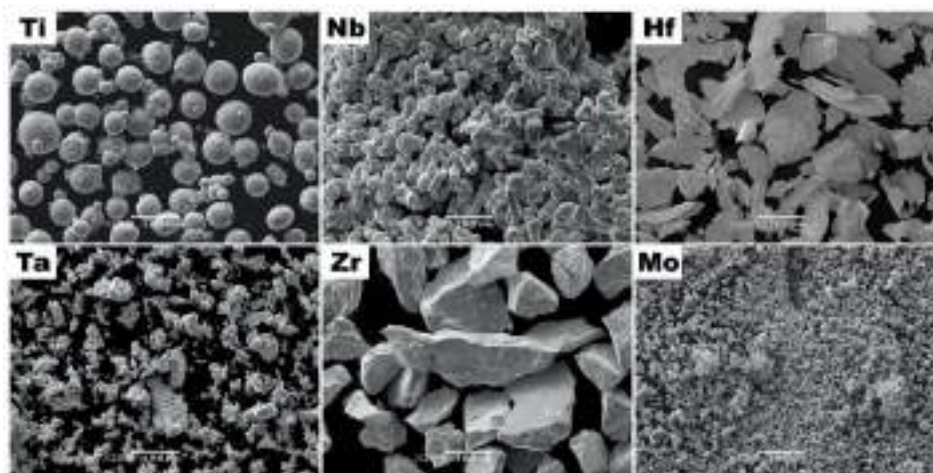
Rysunek 10. Komercyjne proszki, pręt Hf oraz Hf w postaci proszkowej wykorzystane do wytworzenia naważek [Publikacje 2 – 4]

Parametry technologiczne wykorzystanych proszków stabilaryzowano poniżej.

Tabela 9. Parametry technologiczne proszków oraz pręta Hf, wykorzystanych do wytworzenia badanych stopów o wysokiej entropii [Publikacje 2 – 4]

<i>Pierwiastek</i>	<i>Dostawca</i>	<i>Czystość [%]</i>	<i>Wielkość cząstek [μm]</i>
<i>Ti</i>	Kamb Import - Export	99,9	< 90
<i>Ta</i>			< 100
<i>Nb</i>			70 - 180
<i>Mo</i>			< 90
<i>Zr</i>	Atlantic Equipment Engineers	99,5	< 250
<i>Hf</i>	Pręt d = 15 mm	> 99,9	98(58)

Obrazy mikrostruktury proszków wykorzystanych do przygotowania naważek przedstawiono w **Publikacji 2** (Rysunek 11).



Rysunek 11. Obrazy mikrostruktury proszków wykorzystanych do przygotowania naważek badanych stopów o wysokiej entropii [Publikacja 2]

3.3. Mieszanie składników stopowych w postaci proszków w celu jednorodnego rozkładu proszków elementarnych

W **Publikacjach 2 – 4**, w celu jednorodnego wymieszania proszków zaprojektowano urządzenie do jednoczesnego mieszania sześciu próbek. Urządzenie zaprojektowano w oprogramowaniu umożliwiającym projektowanie trójwymiarowe, a następnie wydrukowano przy pomocy metody druku 3D przy użyciu filamentu wykonanego z polilaktydu (PLA). Ponadto, urządzenie wyposażono w silnik krokowy oraz elektroniczny układ sterujący (Rysunek 12).



Rysunek 12. Zaprojektowane urządzenie do wstępnego mieszania odważonych proszków [Publikacje 2 – 4]

Proces wstępnego zmieszania miał na celu poprawę jednorodności naważonych proszków, z których wyprodukowano wypraski do późniejszego procesu topienia łukowego.

3.4. Wytworzenie wyprasek do późniejszego procesu topienia łukowego

Proces wytworzenia wyprasek materiałów o zmiennej zawartości Hf, Mo oraz Zr (**Publikacje 2 – 4**) obejmował prasowanie próbek przy pomocy prasy hydraulicznej pod naciskiem 8 ton. W procesie prasowania próbek wykorzystano matrycę wykonaną ze stali narzędziowej o średnicy 10 mm. W trakcie procesu prasowania, każdy proszek pozostawiano pod naciskiem przez 60 sekund. Dla wytworzonych wyprasek nie zaobserwowano oznak kruszenia się lub rozwarstwień.



Rysunek 13. Prasa hydrauliczna, matryca o średnicy 10 mm wykorzystane w procesie prasowania wstępnie zmieszanych proszków oraz finalna wypraska [**Publikacje 2 – 4**]

3.5. Wytworzenie próbek w postaci wytopów za pomocą metody topienia łukowego (VAM)

Wszystkie próbki prezentowane w niniejszej rozprawie doktorskiej [**Publikacje 1 – 4**] wytworzono metodą topienia łukowego (ang. *Vacuum Arc Melting* - VAM) w celu uzyskania próbek w postaci wlewków o kształcie „guzików”. W **Publikacji 1** wlewki uzyskano poprzez stopienie pierwiastków w postaci litej. Natomiast, w **Publikacjach 2 – 4** finalne wytopy wyprodukowano ze wstępnie zmieszanych proszków w postaci wyprasek. Wybór metody wytwarzania oparty był na danych literaturowych, ze względu na to iż, topienie w łuku elektrycznym należy do najczęściej wykorzystywanej techniki wytwarzania stopów o wysokiej entropii, a także biomedycznych stopów o wysokiej entropii [**Publikacje 2 – 4**] [35]. Ponadto w **Publikacji 1** zastosowanie techniki topienia łukowego pod kątem uzyskania struktury amorficznej w stanie bezpośrednio po wytworzeniu stanowiło ciekawy innowacyjny aspekt technologiczny.

W technice topienia łukowego składniki stopowe poddaje się mieszaniu w stanie ciekłym [134]. Jednorodność składu chemicznego uzyskuje się poprzez powtarzanie procesów topienia oraz krzepnięcia materiału. Ponadto, po każdym etapie próbkę obraca się. Materiał umieszcza się w komorze wyposażonej w chłodzony tygiel miedziany, manipulator wraz z elektrodą wolframową. W celu uniknięcia obecności tlenu w komorze, aparatura zawiera także układ próżniowy. Dodatkowo, wielokrotne „przepłukiwanie” komory pieca argonem, a także stopienie litego tytanu również niweluje obecność tlenu w komorze. Generator wysokiego napięcia wraz z potencjometrem powodują odpowiednio tworzenie się łuku elektrycznego, a także kontrolę jego temperatury na skutek zmiany natężenia prądu elektrycznego [135]. W przypadku metody topienia łukowego proces wyboru składu chemicznego powinien również obejmować sprawdzenie różnic w temperaturach topienia oraz wrzenia składników stopowych. Z technologicznego punktu widzenia dobór nieodpowiednich parametrów technologicznych np. temperatury łuku elektrycznego może przyczynić się np. do odparowania składników stopowych. Jest szczególnie istotne w przypadku pierwiastków cechujących się odpowiednio wysoką temperaturą topnienia, natomiast niską temperaturą wrzenia [134], [135].

Wszystkie próbki prezentowane w niniejszej rozprawie doktorskiej wytworzono w *Instytucie Inżynierii Materiałowej Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach* [Publikacje 1 – 4]. Poniżej przedstawiono zdjęcia pieca do topienia łukowego wykorzystanego w procesie wytwarzania badanych próbek.



Rysunek 14. Piec do topienia łukowego wykorzystany do wytworzenia badanych materiałów w formie wlewków [Publikacje 1 – 4]

W przypadku stopu $\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{25}\text{Si}_{15}\text{Y}_{15}\text{Zr}_{15}$ [Publikacja 1] ujednorodnienie składu chemicznego osiągnięto poprzez dziesięciokrotne przetopienie badanego materiału oraz

mieszanie w stanie ciekłym przez 3 minuty (180 s). W przypadku materiałów o zmiennej zawartości Hf, Mo oraz Zr [**Publikacje 2 – 4**] próbki wytworzono poprzez jednokrotne przetopienie i mieszanie w stanie ciekłym w czasie 2 minut (120 s). Następnie próbki poddano ujednorodnieniu poprzez czterokrotne przetopienie i mieszanie w stanie ciekłym w czasie 1 min (60 s). Należy podkreślić, iż podczas poszczególnych etapów topienia próbki obracano.

Podsumowanie

Proces wytworzenia materiałów prezentowanych w niniejszej rozprawie doktorskiej obejmował wybór składników stopowych w oparciu o dane literaturowe, właściwości biozgodne, a także parametry termodynamiczne przewidywania tworzenia się faz bezpośrednio po zestaleniu. Próbki wytworzono odpowiednio przy pomocy pierwiastków w postaci litej [**Publikacja 1**], jak też z komercyjnych proszków o możliwie zbliżonych parametrach technologicznych [**Publikacje 2 – 4**]. W przypadku materiałów proszkowych zastosowano metodę wstępnego mieszania w celu ujednorodnienia naważonych proszków. Proces wytwarzania obejmował także proces prasowania próbek w celu wytworzenia wyprasek. Ostatni etap obejmował wytworzenie badanych materiałów techniką topienia łukowego. W celu uzyskania możliwie jednorodnego składu chemicznego próbki poddawano wielokrotnym procesom topienia i krzepnięcia wraz z różnym czasem mieszania w stanie ciekłym.

4. Metody badawcze

W niniejszej rozprawie doktorskiej wykorzystano następujące techniki badawcze w celu scharakteryzowania wytworzonych stopów o wysokiej entropii oraz zbadania ich właściwości:

- ❖ Metoda dyfrakcji rentgenowskiej (ang. *X-Ray Diffraction* – XRD),
- ❖ Skaningowa mikroskopia elektronowa (ang. *Scanning Electron Microscopy* – SEM),
- ❖ Transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. *Transmission Electron Microscopy* – TEM),
- ❖ Skaningowo – Transmisyjna mikroskopia elektronowa (ang. *Scanning – Transmission Electron Microscopy* – STEM),
- ❖ Spektroskopia dyspersji energii promieniowania rentgenowskiego (ang. *Energy Dispersive X-ray Spectroscopy* – EDS),
- ❖ Wysokotemperaturowa skaningowa kalorymetria różnicowa (ang. *High –Temperature Scanning Differential Calorimetry* – HT DSC),
- ❖ Nanoindentacja (ang. *Nanoindentation*),
- ❖ Mikrotwardość (ang. *Microhardness*),
- ❖ Metody potencjodynamiczne (ang. *Potentiodynamical measurements*).

5. Wyniki badań i dyskusja wyników

5.1. Publikacja 1

K. Glowka, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, R. Albrecht, G. Dercz, J. Loskot, B. Witala, D. Stróż “Microstructure and Mechanical Properties of Co-Cr-Mo-Si-Y-Zr High Entropy Alloy”, Metals, Volume 10, Issue 11, (2020), doi: 10.3390/met10111456

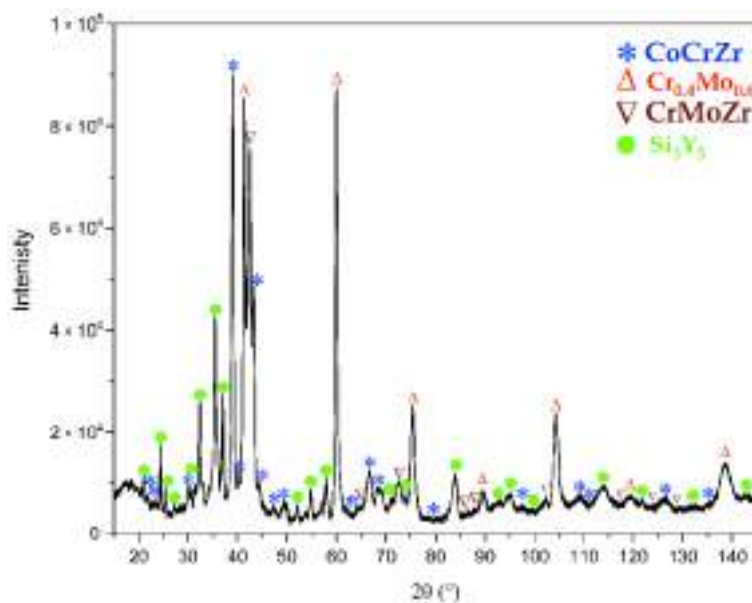
Jak wspomniano w podrozdziale 3.1. skład chemiczny stopu $\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{25}\text{Si}_{15}\text{Y}_{15}\text{Zr}_{15}$ wybrano w celu uzyskania struktury amorficznej bezpośrednio po wytworzeniu. W projektowaniu składu chemicznego wykorzystano obliczenia termodynamiczne (podrozdział 1.2) oraz reguły Inoue. Uzyskane wartości parametrów termodynamicznych przedstawiono poniżej (Tabela 10).

Tabela 10. Obliczenia parametrów termodynamicznych przewidywania tworzenia się roztworów stałych dla stopu $\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{25}\text{Si}_{15}\text{Y}_{15}\text{Zr}_{15}$ [Publikacja 1]

Stop	δ [%]	ΔH_{mix} [kJ·mol ⁻¹]	ΔS_{mix} [J(mol·K) ⁻¹]	$\Delta\chi$ [eV]	VEC	Ω
$\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{25}\text{Si}_{15}\text{Y}_{15}\text{Zr}_{15}$	15,44	-29,49	14,71	0,340	5,40	2,80

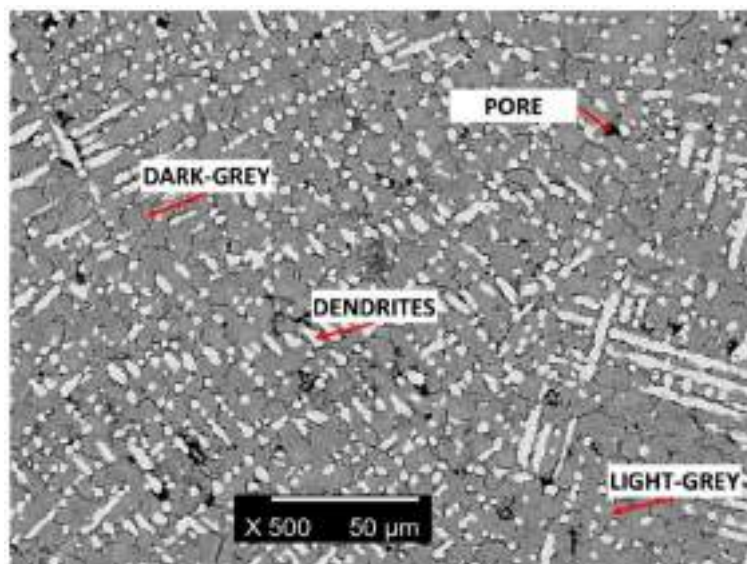
Powyższe parametry termodynamiczne wskazały także możliwość uzyskania materiału wielofazowego (szczególnie parametr Ω). Ponadto, niska, ujemna entalpia mieszania ($\Delta H_{\text{mix}} = -29,49 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) oraz duże niedopasowanie w sieci krystalicznej wynikające z różnic w promieniach atomowych ($\delta = 15,44 \%$) spełniają reguły Inoue i wskazują na duże prawdopodobieństwo uzyskania struktury amorficznej.

Odnosząc kalkulację do uzyskanych wyników należy podkreślić, iż dyfraktogram eksperymentalny zarejestrowany metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) ujawnił obecność podniesionego tła w zakresach kątowych $2\theta = 15 - 25^\circ$ oraz $30 - 47^\circ$, co sugerowało możliwość uzyskania struktury amorficznej w badanym materiale. Dodatkowo, rentgenowska analiza fazowa (RAF) wskazała na obecność czterech faz: jednej dwuskładnikowej oraz trzech trójskładnikowych, co podkreśla słuszność z uzyskaną wartością parametru Ω , wskazującą na wielofazową mikrostrukturę (Rysunek 15).



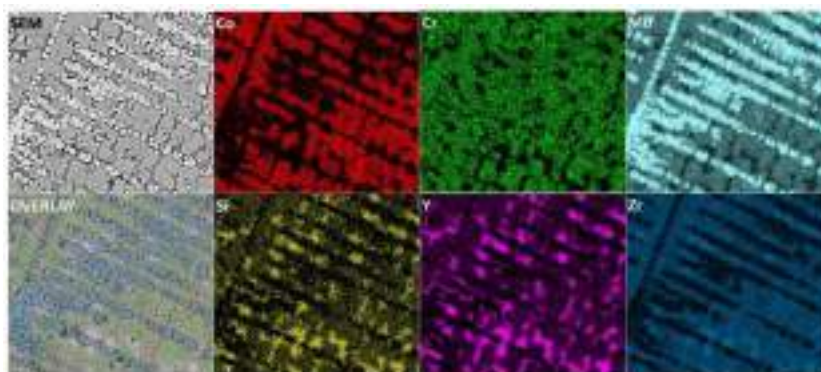
Rysunek 15. Dyfraktogram eksperymentalny zarejestrowany metodą XRD z naniesionymi indeksami poszczególnych faz [Publikacja 1]

Zarejestrowane obrazy SEM także potwierdziły obecność wielofazowej mikrostruktury, co podkreśla zgodność z obliczeniami termodynamicznymi. Mikrostruktura charakteryzowała się występowaniem trzech faz, wykazujących jednoznaczne różnice w kontraście chemicznym, co świadczyło również o segregacji składników stopowych (Rysunek 16).



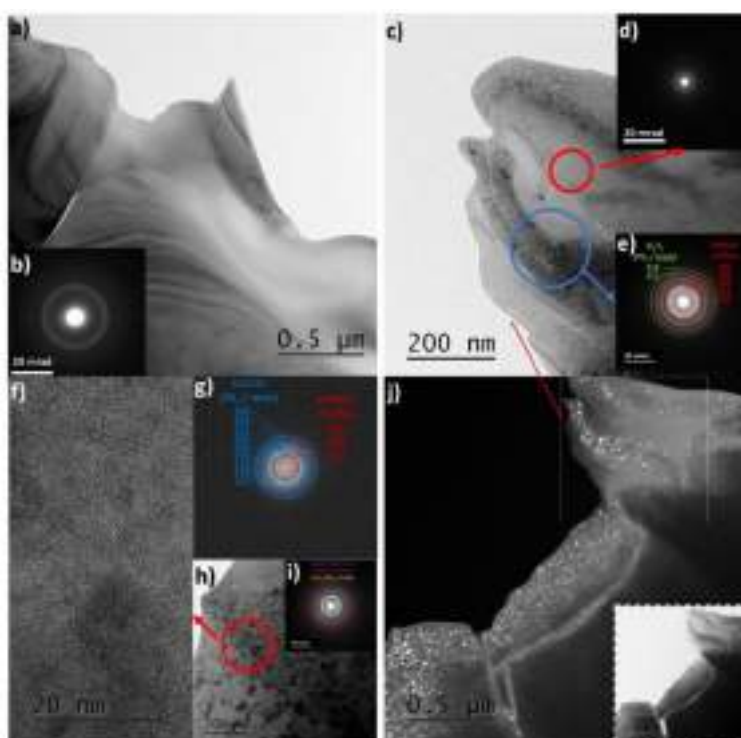
Rysunek 16. Obraz mikrostruktury SEM zarejestrowany w kontraście elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) [Publikacja 1]

Segregację składników stopowych potwierdzono za pomocą metody SEM-EDS, gdzie na zarejestrowanych mapach rozkładu pierwiastków jednoznacznie obserwowano wzbogacenie w poszczególne składniki stopowe (Rysunek 17).



Rysunek 17. Mapy rozkładu pierwiastków zarejestrowane metodą SEM-EDS [Publikacja 1]

Analiza mikrostruktury TEM stanowiła kluczowy aspekt przeprowadzonych prac badawczych. Na zarejestrowanych obrazach w jasnym polu widzenia, a także na obrazach dyfrakcyjnych (SAED) obserwowano fazy o strukturze amorficznej, nanokrystalicznej oraz mieszanie faz amorficznej z nanokrystaliczną (Rysunek 18). Ponadto analiza elektronogramów pozwoliła na potwierdzenie obecności faz zidentyfikowanych w trakcie RAF.



Rysunek 18. Obrazy w jasnym polu widzenia (a, c, h, j), elektronogramy (b, d, e, g, i), obraz w ciemnym polu widzenia (j) oraz obraz wysokorozdzielczy (f) dla próbki $\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{25}\text{Si}_{15}\text{Y}_{15}\text{Zr}_{15}$ przygotowanej w postaci tzw. „cienkiej folii” [Publikacja 1]

Do najważniejszych osiągnięć badawczych Publikacji 1 należy zaliczyć fakt, iż przeprowadzone badania termodynamiczne wskazały wielofazowy charakter wytworzonego materiału oraz możliwość uzyskania fazy amorficznej w stanie bezpośrednio po wytworzeniu. Przeprowadzone obliczenia są zgodne z wynikami

rentgenowskiej analizy fazowej oraz z analizą mikrostruktury SEM oraz TEM. Uzyskane wyniki jednoznacznie wskazują na to, iż w procesie doboru składników stopowych w stopach o wysokiej entropii określenie parametrów termodynamicznych może stanowić znaczącą pomoc biorąc pod uwagę tworzenie się roztworów stałych bezpośrednio po wytworzeniu. Użyteczność i poprawność sugerowanych parametrów termodynamicznych podkreśla fakt, że osiągnięto strukturę amorficzną bezpośrednio po wytworzeniu stopu bez stosowania zwiększonej szybkości chłodzenia co zwykle jest konieczne dla tego celu.

5.2. Publikacja 2

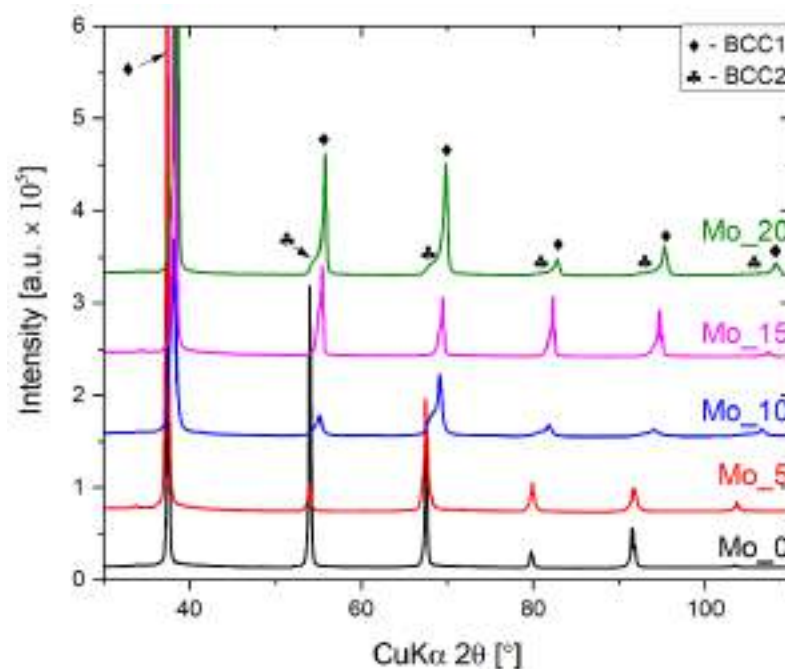
K. Glowka, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, M. Szklarska, D. Chrobak, J. L. Lábár, D. Stróż, “Influence of Molybdenum on the Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$ (Where: $x = 0, 5, 10, 15, 20$) High Entropy Alloys”, *Materials*, Volume: 15, Issue: 1, (2021), doi: 10.3390/ma15010393

Jak wspomniano w podrozdziale 3.1. składy chemiczne materiałów o zmiennej zawartości Mo $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$ (gdzie: $x = 0, 5, 10, 15, 20$ % at.) wybrano biorąc pod uwagę właściwości biokompatybilne składników stopowych [6], jak również obliczenia termodynamiczne (Tabela 11) parametrów zaprezentowanych w podrozdziale 1.2.. Ponadto, badane stopy o zmiennej zawartości Mo scharakteryzowano pod kątem ich potencjalnego biomedycznego zastosowania.

Tabela 11. Parametry termodynamiczne dla składów chemicznych badanych o zmiennej zawartości Mo [Publikacja 2]

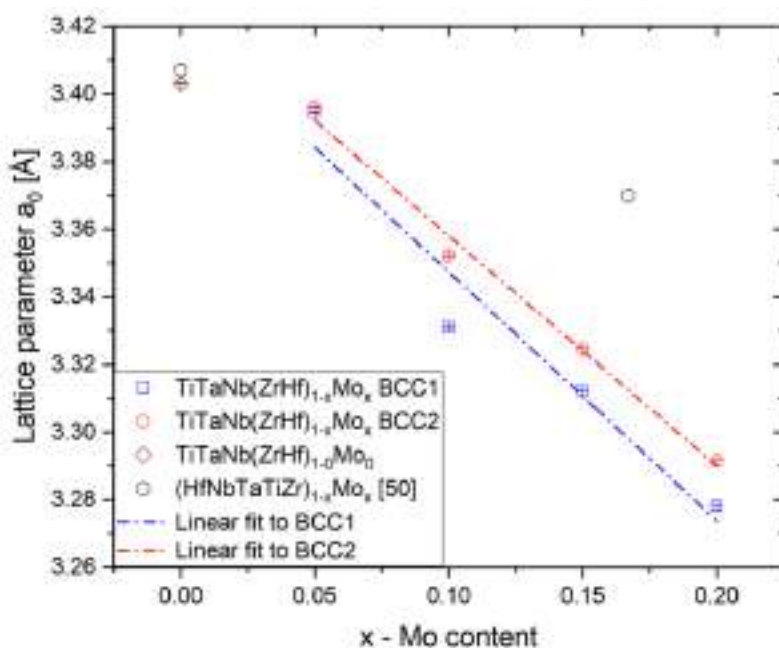
Stop	Skrótowe oznaczenie	δ [%]	ΔH_{mix} [kJ·mol ⁻¹]	ΔS_{mix} [J(mol·K) ⁻¹]	$\Delta\chi$ [eV]	VEC	Ω
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{20}Hf_{20}$	Mo0	4,99	2,72	13,38	0,118	4,40	12,41
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{17,5}Hf_{17,5}Mo_5$	Mo5	5,21	1,49	14,35	0,190	4,50	24,57
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{15}Hf_{15}Mo_{10}$	Mo10	5,31	0,36	14,68	0,234	4,60	105,19
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{12,5}Hf_{12,5}Mo_{15}$	Mo15	5,30	-0,67	14,72	0,264	4,70	57,32
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{10}Hf_{10}Mo_{20}$	Mo20	5,17	-1,60	14,53	0,285	4,80	23,97

Biorąc pod uwagę powyższe wyniki obliczeń termodynamicznych wartości parametrów δ , Ω , a także stężenia elektronów walencyjnych (VEC) sugerowały tworzenie się wielofazowej mikrostruktury, o strukturach BCC dla wszystkich badanych stopów. Warto zaznaczyć, że przeprowadzone eksperymenty potwierdziły przewidywania parametrów termodynamicznych. Rentgenowska analiza fazowa potwierdziła obecność dwóch faz o strukturze BCC, co przedstawiono na poniższym dyfraktogramie eksperymentalnym (Rysunek 19).



Rysunek 19. Dyfraktogramy eksperymentalne z naniesionymi indeksami odpowiednio fazy BCC1 oraz BCC2 dla próbek $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$ [Publikacja 2]

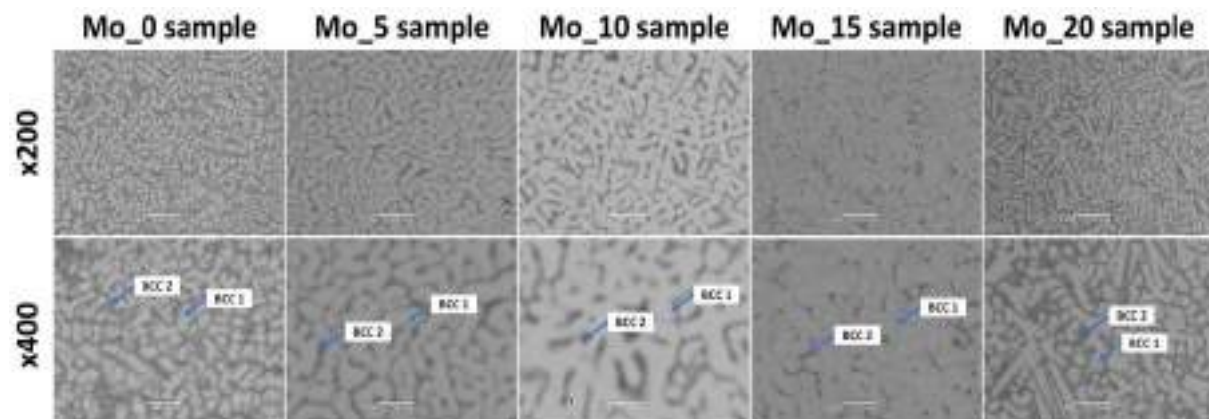
Udokładnienie parametrów komórek elementarnych obu faz *BCC1* oraz *BCC2*, potwierdziły, iż wzrost stężenia Mo we wszystkich badanych próbkach przyczynił się do liniowego spadku parametrów komórek elementarnych obu zidentyfikowanych faz (Rysunek 20).



Rysunek 20. Wykres zależności parametrów komórek elementarnych faz *BCC1* oraz *BCC2* od zmiany stężenia Mo w badanych stopach $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$ [Publikacja 2]

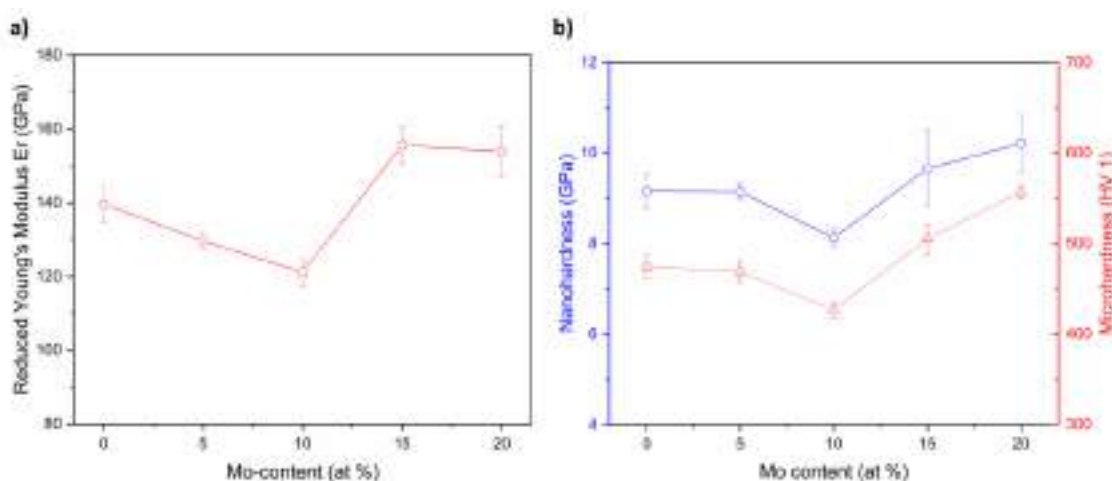
Redukcja parametrów komórek elementarnych obu faz wykazana na podstawie udokładnienia modeli strukturalnych opisujących widma rentgenowskie wynika z faktu, iż wraz ze wzrostem stężenia Mo cechującego się najmniejszym promieniem atomowym ($r_{\text{Mo}} = 1,363 \text{ \AA}$) jednocześnie redukowane jest stężenie Hf i Zr, które wykazują największe promienie atomowe spośród wszystkich pierwiastków ($r_{\text{Hf}} = 1,578 \text{ \AA}$, $r_{\text{Zr}} = 1,603 \text{ \AA}$). Stąd też zachodząca kontrakcja parametrów komórek elementarnych. Efekt ten może przyczyniać się do wzrostu intensywnego zniekształcenia sieci krystalicznej charakterystycznego dla stopów HEA, a co za tym idzie skutkować może wzrostem opisanej poniżej mikrotwardości.

Analiza mikrostruktury za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej potwierdziła obliczenia termodynamiczne oraz analizę fazową. Na zarejestrowanych obrazach mikrostruktury w kontraście elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) obserwowano charakterystyczną dla próbek wytworzonych metodą topienia łukowego mikrostrukturę dendrytyczną (Rysunek 21). Metoda SEM-EDS potwierdziła segregację składników stopowych w mikrostrukturze, co jest zgodne z danymi literaturowymi stopów o wysokiej entropii zawierających powyższe składniki stopowe (podrozdział 1.4).



Rysunek 21. Obrazy mikrostruktury zarejestrowane w trybie elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) z naniesionymi znacznikami faz *BCC1* oraz *BCC2* dla wszystkich badanych próbek o zmiennej zawartości Mo [Publikacja 2]

W związku z tym, iż badane materiały charakteryzowano w stanie bezpośrednio po wytworzeniu, segregacja składników stopowych bezpośrednio wpłynęła na właściwości mechaniczne badanych stopów o wysokiej entropii tj. mikro- oraz nanotwardość, jak również zredukowany moduł Younga (Rysunek 22).



Rysunek 22. Wykresy zależności: a) zredukowanego modułu Younga, b) nano- oraz mikrotwardości od stężenia Mo w badanych stopach o wysokiej entropii [Publikacja 2]

Ponadto powyżej przedstawione wyniki stabilizowano w poniższej Tabeli 12.

Tabela 12. Mikro- i nano-twardość oraz zredukowany moduł Younga dla próbek o zmiennym stężeniu Mo [Publikacja 2]

Stop	Skrótowe oznaczenie	Mikrotwardość [HV1]	Nanotwardość (H) [GPa]	Zredukowany moduł Younga (Er) [GPa]
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{20}Hf_{20}$	Mo0	475(12)	140(5)	9(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{17,5}Hf_{17,5}Mo_5$	Mo5	469(12)	130(2)	9(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{15}Hf_{15}Mo_{10}$	Mo10	427(9)	121(4)	8(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{12,5}Hf_{12,5}Mo_{15}$	Mo15	505(16)	156(5)	10(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{10}Hf_{10}Mo_{20}$	Mo20	557(18)	154(7)	10(1)

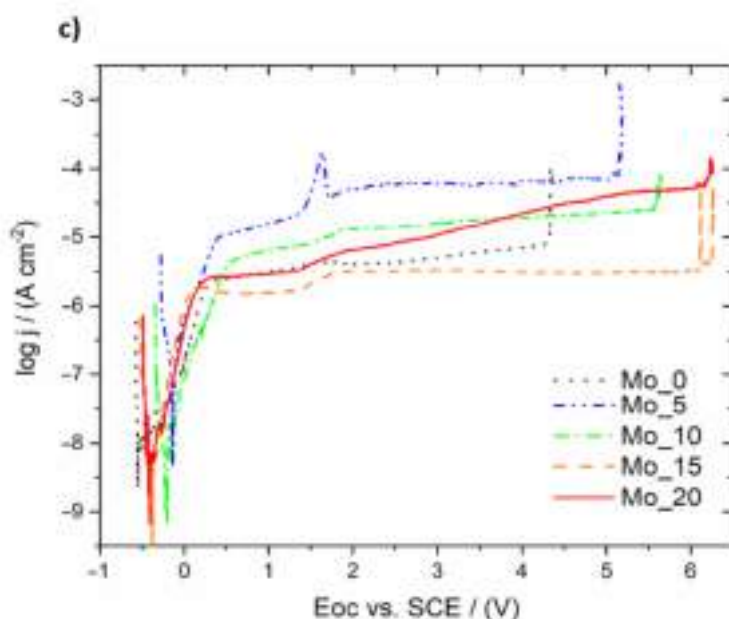
Jak wynika z uzyskanych wyników zredukowany moduł Younga, mikro- oraz nanotwardość początkowo maleją wraz ze wzrostem zawartości Mo do 10 % at. W przypadku próbek o 15 i 20 % at. Mo obserwuje się wzrost właściwości mechanicznych. Uzyskane wyniki na obecny moment ograniczają możliwość zastosowania badanych stopów o wysokiej entropii np. w zastosowaniach implantacyjnych. Uzyskane wyniki opisano także w literaturze dla stopów o wysokiej entropii $HfMo_xNbTaTiZr$ (gdzie: $x = 0; 0,25; 0,50; 0,75; 1,0$) [133]. W przypadku opisanych materiałów obserwuje się spadek parametrów komórek elementarnych i jednoczesny wzrost twardości wraz ze wzrostem stężenia Mo [133]. Ponadto, moduł Younga czystego Mo jest trzy razy większy w porównaniu do modułu Younga stopu $HfNbTaTiZr$ [133]. Stąd też, wysoce prawdopodobnym jest, iż w przypadku badanych w dysertacji materiałów

początkowy spadek mikro-, nanotwardości oraz zredukowanego modułu Younga (Er) wynikają bezpośrednio z segregacji składników stopowych oraz niskiego stężenia Mo.

Wpływ dodatku stopowego Mo na odporność korozyjną zmierzono w roztworze Ringera, symulującego środowisko płynów ustrojowych ciała człowieka. Na podstawie zarejestrowanych krzywych polaryzacji anodowej (Rysunek 23) wyznaczono wartości potencjałów przebicia warstwy tlenkowej (ang. *breakdown potential* - E_{BD}), a uzyskane wyniki zestawiono w poniższej tabeli (Tabela 13).

Tabela 13. Potencjały przebicia warstwy tlenkowej (E_{BD}) próbek o zmiennym stężeniu Mo [Publikacja 2]

Stop	Skrótowe oznaczenie	Potencjał przebicia (E_{BD}) [V vs. SCE]
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{20}Mo_{20}$	Mo0	3,00
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{17,5}Mo_{17,5}Hf_5$	Mo5	4,60
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{20}Mo_{20}$	Mo10	5,00
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{17,5}Hf_{17,5}Mo_5$	Mo15	5,15
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{10}Mo_{10}Zr_{20}$	Mo20	7,60



Rysunek 23. Krzywe polaryzacji anodowej dla badanych próbek o zmiennej zawartości Mo [Publikacja 2]

Potencjał przebicia warstwy tlenkowej mieścił się w przedziale 4,33 V vs. SCE dla próbki niezawierającej dodatku Mo do 6,11 V vs. SCE dla próbki z 20 % dodatkiem molibdenu. Należy podkreślić, iż uzyskane wartości E_{BD} były wyższe w porównaniu do komercyjnych biomateriałów metalicznych takich jak komercyjnie czystego tytanu (cp-Ti) Grade 2, Ti-6Al-

4V (Ti64), Ti-6Al-7Nb, Ti-13Nb-13Zr, chirurgiczna stal nierdzewna 316 L oraz stopy NiTi z efektem pamięci kształtu. Biorąc pod uwagę dane literaturowe wskazuje się, że za wysoką odporność korozyjną badanych stopów odpowiada obecność następujących tlenków składników stopowych: TiO₂, Ta₂O₅, Nb₂O₅, ZrO₂, HfO₂ oraz MoO₂ [108], [113]. Ponadto dane literaturowe wskazują na wysoki potencjał korozyjny czystych składników stopowych, zmierzony odpowiednio w roztworze Ringera – Ti, Zr, Nb, Ta, Mo oraz w roztworze 0,9 % NaCl dla czystego Hf. Uzyskano następujące wyniki (Tabela 14).

Tabela 14. Potencjały korozyjne (E_{corr}) czystych składników stopowych zmierzone w roztworze Ringera oraz 0,9 % NaCl [108], [130]

<i>Pierwiastek</i>	<i>Roztwór</i>	<i>Potencjał korozyjny</i> E_{corr} [mV vs. SCE / Ag/AgCl]	<i>Odnosnik</i> <i>literaturowy</i>
<i>Ti</i>	Ringera	-423	
<i>Ta</i>	Ringera	-771	[108]
<i>Nb</i>	Ringera	-756	
<i>Zr</i>	Ringera	-785	
<i>Hf</i>	0,9 % NaCl	-638	[130]
<i>Mo</i>	Ringera	-643	[108]

Do najważniejszych osiągnięć badawczych Publikacji 2 należy zaliczyć pozytywną weryfikację parametrów termodynamicznych pod kątem przewidywania tworzenia się faz w stopach o wysokiej entropii. Wpływ dodatku Mo przyczynił się do redukcji parametrów komórek elementarnych utworzonych faz. Badania właściwości mechanicznych potwierdziły obecność umocnienia, które wzrasta wraz ze wzrostem stężenia Mo. Wraz ze wzrostem stężenia molibdenu potwierdzono wzrost potencjału przebicia warstwy tlenkowej (E_{BD}), który był wyższy w porównaniu do komercyjnych biomateriałów metalicznych. Uzyskane wartości sugerują wysoką odporność korozyjną badanych stopów w płynie Ringera, symulującym środowisko płynów ustrojowych ciała człowieka. Za wysoką odporność korozyjną odpowiada wysoki potencjał korozyjny czystych składników stopowych i prawdopodobna obecność tlenków TiO₂, Ta₂O₅, Nb₂O₅, ZrO₂, HfO₂, MoO₂, które cechują się wysoką odpornością na korozję.

5.3. Publikacja 3

K. Glowka, M. Zubko, S. Gębura, P. Świec, K. Prusik, M. Szklarska, D. Stróż „Influence of Hafnium Addition on the Microstructure, Microhardness and Corrosion Resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrMo)_{20-x}Hf_x$ (where $x = 0, 5, 10, 15$ and 20 at.%) High Entropy Alloys”, *Materials MDPI*, Volume: 16, Issue: 4, (2023), doi: 10.3390/ma16041456

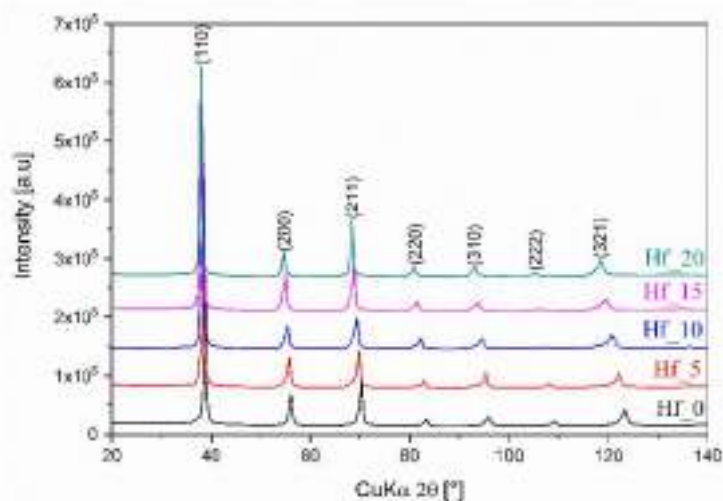
Prezentowana publikacja stanowiła kontynuację prac badawczych zaprezentowanych w powyżej scharakteryzowanej **Publikacji 2**. Proces doboru składu chemicznego analogicznie opierał się na właściwościach biozgodnych składników stopowych oraz obliczeniach parametrów termodynamicznych (Tabela 15).

Tabela 15. Parametry termodynamiczne dla składów chemicznych badanych o zmiennej zawartości Hf [**Publikacja 3**]

Stop	Skrótowe oznaczenie	δ [%]	ΔH_{mix} [$kJ \cdot mol^{-1}$]	ΔS_{mix} [$J(mol \cdot K)^{-1}$]	$\Delta\chi$ [eV]	VEC	Ω
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{20}Mo_{20}$	Hf0	5,46	-1,76	13,38	0,282	4,80	19,77
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{17,5}Mo_{17,5}Hf_5$	Hf5	5,42	-1,24	14,35	0,274	4,75	30,21
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{15}Mo_{15}Hf_{10}$	Hf10	5,37	-0,70	14,68	0,263	4,70	54,51
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{12,5}Mo_{12,5}Hf_{15}$	Hf15	5,29	-0,16	14,72	0,251	4,65	246,85
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{10}Mo_{10}Hf_{20}$	Hf20	5,19	0,40	14,53	0,235	4,60	94,45

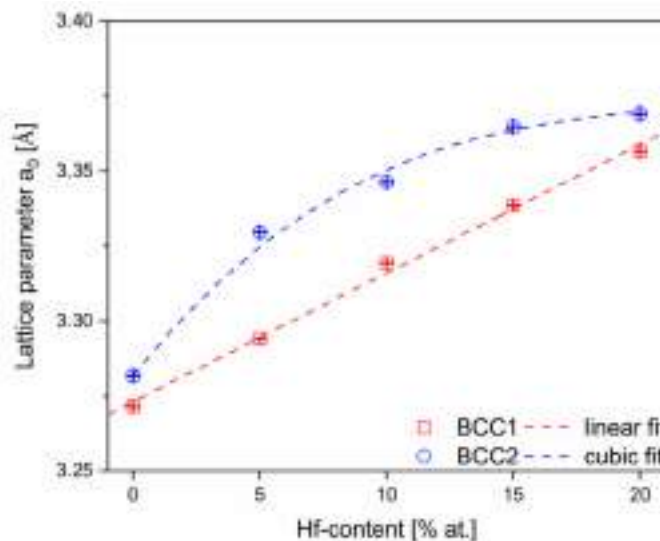
Na podstawie przedstawionych wyników należy wskazać, iż obserwowany jest spadek parametru opisującego niedopasowanie w sieci krystalicznej wynikające z różnic w promieniach atomowych (δ), w elektroujemności ($\Delta\chi$) oraz stężeniu elektronów walencyjnych (VEC) wraz ze wzrostem zawartości Hf. Należy zwrócić uwagę na wzrost entalpii mieszania (ΔH_{mix}). W przypadku entropii mieszania (ΔS_{mix}) oraz parametru Zhang (Ω) wskazano na początkowy wzrost obu parametrów wraz ze wzrostem zawartości Hf do 15 % at. z późniejszym spadkiem dla próbki o 20 % zawartości hafnu. Analogicznie do obliczeń termodynamicznych prezentowanych w **Publikacji 2**, niedopasowanie w sieci krystalicznej wynikające z różnic w promieniach atomowych (δ), stężenie elektronów walencyjnych (VEC) oraz parametr Zhang (Ω) sugerują wielofazową mikrostrukturę, z fazami o strukturze BCC.

Zarejestrowane dyfraktogramy eksperymentalne potwierdziły obecność dwóch faz o strukturze BCC, co jest słuszne z obliczeniami termodynamicznymi, a także danymi uzyskanymi w **Publikacji 2** (Rysunek 24).



Rysunek 24. Dyfraktogramy eksperymentalne z naniesionymi indeksami płaszczyzn krystalograficznych dla wszystkich badanych stopów o wysokiej entropii o zmiennej zawartości Hf [Publikacja 3]

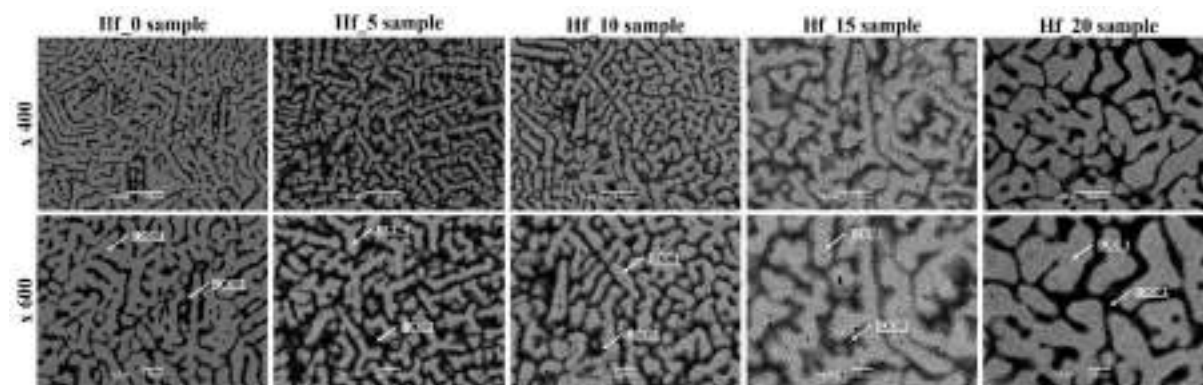
Udokładnienie parametrów komórek elementarnych obu faz *BCC1* oraz *BCC2* ujawniły wzrost parametrów komórek elementarnych wraz ze wzrostem stężenia Hf (Rysunek 25).



Rysunek 25. Wykres zależności parametrów komórek elementarnych faz *BCC1* oraz *BCC2* od stężenia Hf [Publikacja 3]

Uzyskane wyniki pozostają w zgodzie z danymi literaturowymi dla stopów o wysokiej entropii zawierającymi hafn. Ponadto, słuszność z danymi literaturowymi podkreślają także niskie różnice w parametrach komórek elementarnych obu faz BCC1 oraz BCC2. Jak przedstawiono na Rysunek 25 obserwuje się wzrost parametrów komórek elementarnych obu zidentyfikowanych faz wraz ze wzrostem stężenia Hf. Biorąc pod uwagę promień atomowy Hf, wzrost stężenia tego pierwiastka bezpośrednio wpływa na ekspansję komórki elementarnej, co potwierdza także wzrost parametrów komórek elementarnych.

Analogicznie do wyników uzyskanych w **Publikacji 2**, mikrostruktura badanych materiałów cechowała się obecnością fazy dendrytycznej, charakterystycznej dla próbek wytworzonych metodą topienia łukowego (Rysunek 26). Obserwowana mikrostruktura bezpośrednio odnosi się do obliczeń termodynamicznych i pozostaje w dużej zgodności z przewidywaniami. Analogicznie do wyników zaprezentowanych w **Publikacji 2**, analiza składu chemicznego SEM-EDS potwierdziła segregację składników w obszarach odpowiadających fazom *BCC1* oraz *BCC2*.



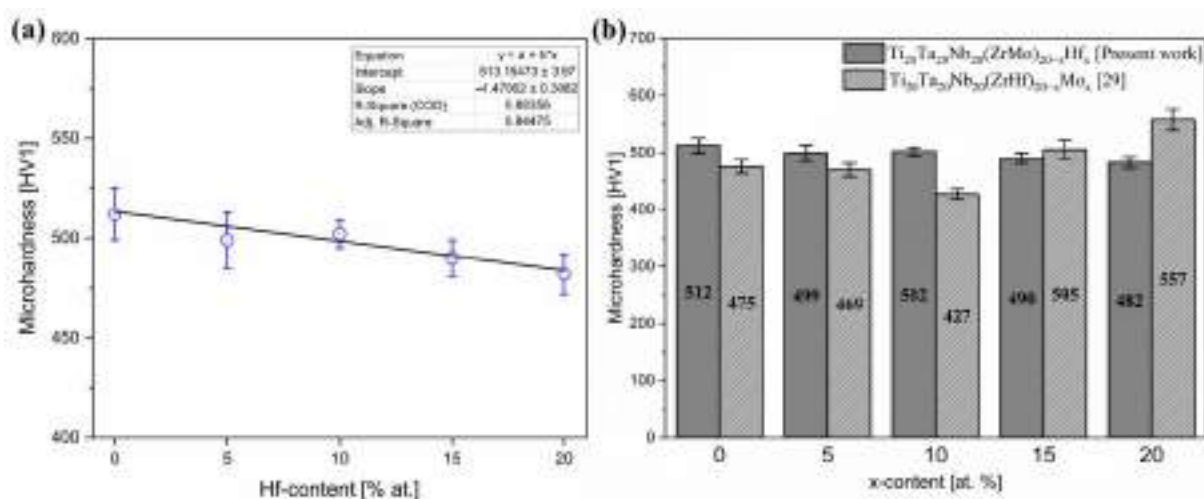
Rysunek 26. Obrazy mikrostruktury zarejestrowane w trybie elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) z zidentyfikowanymi obszarami odpowiadającymi fazom *BCC1* oraz *BCC2* dla wszystkich próbek o zmiennej zawartości Hf [**Publikacja 3**]

Analogicznie jak w przypadku **Publikacji 2**, próbki zbadano w stanie bezpośrednio po wytworzeniu. Jak wynika z przeprowadzonych badań eksperymentalnych, ujawniona segregacja składników stopowych w mikrostrukturze wykazywała bezpośredni wpływ na właściwości mechaniczne. Właściwości mechaniczne określono za pomocą klasycznych pomiarów mikrotwardości oraz uzyskane wyniki (

Tabela 16), a także porównano z mikrotwardościami stopów o zmiennym stężeniu Mo opisanymi w **Publikacji 2** (Rysunek 27).

Tabela 16. Mikrotwardość dla próbek o zmiennym stężeniu Hf [**Publikacja 3**]

Stop	Skrótowe oznaczenie	Mikrotwardość [HV1]
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{20}Mo_{20}$	Hf0	512(13)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{17,5}Mo_{17,5}Hf_5$	Hf5	499(14)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{15}Mo_{15}Hf_{10}$	Hf10	502(7)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{12,5}Mo_{12,5}Hf_{15}$	Hf15	490(9)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{10}Mo_{10}Hf_{20}$	Hf20	482(10)



Rysunek 27. a) Wykres zależności mikrotwardości od stężenia Hf, b) porównanie mikrotwardości z mikrotwardością zmierzoną dla próbek o zmiennej zawartości Mo, zaprezentowanych w **Publikacji 2** [**Publikacja 3**]

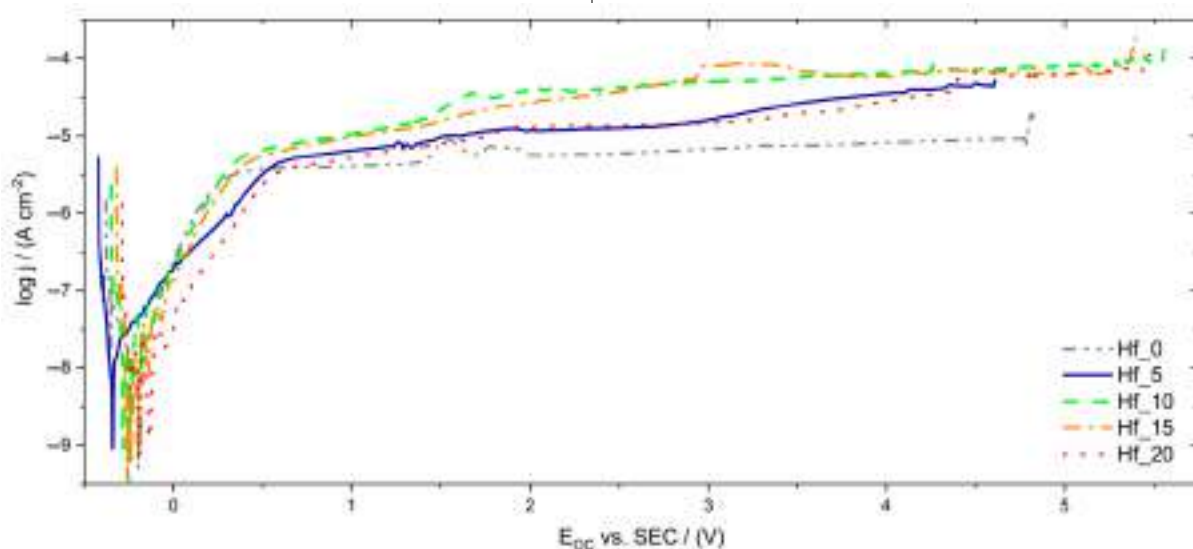
Analiza mikrotwardości wykazała liniowy spadek mikrotwardości wraz ze wzrostem stężenia Hf. Należy zaobserwować wyższą mikrotwardość dla próbek zawierających Hf w zakresie od 0 do 10 % at. w porównaniu do materiałów o zmiennym stężeniu Mo [**Publikacja 2**]. Wzrost stężenia Hf powyżej 10 % at. przyczynił się uzyskania niższej mikrotwardości w porównaniu do próbek o identycznym stężeniu Mo [**Publikacja 2**]. Identycznie jak w przypadku **Publikacji 2**, uzyskane wartości mikrotwardości były wyższe w porównaniu do komercyjnych biomateriałów metalicznych, co na obecną chwilę nadal ogranicza ich potencjalne zastosowanie np. implantacyjne. Jak wynika z danych literaturowych zaobserwowano, iż dodatek Hf przyczynił się do wzrostu twardości pięcioskładnikowego, równo-atomowego stopu HfNbTaTiZr, w porównaniu do NbTaTiZr [136]. Stąd też biorąc pod uwagę, iż promień atomowy $r_{Hf} = 1,578 \text{ \AA}$, który jest mniejszy tylko od promienia atomowego Zr sugerowane jest zwiększenie się parametrów komórki elementarnej, co potwierdzono rentgenowską analizą fazową. Ponadto, jak wynika z doniesień literaturowych, ekspansja komórki elementarnej bezpośrednio wpływa na efekt intensywnego zniekształcenia sieci krystalicznej, który bezpośrednio determinuje właściwości mechaniczne m. in. twardość [10]. Biorąc pod uwagę dane literaturowe sugerowany byłby wzrost mikrotwardości badanych w stopów [136]. Jednakże, uzyskane wyniki ujawniły trend odwrotny tzn. mikrotwardość maleje wraz ze wzrostem stężenia Hf. Podobny trend zaobserwowano również dla próbek o zmiennym stężeniu Zr, scharakteryzowanych w **Publikacji 4**.

Pomiary odporności korozyjnej ponownie przeprowadzono w roztworze Ringera, jako medium symulujące środowisko płynów ustrojowych ciała człowieka. Na podstawie

zarejestrowanych krzywych polaryzacji anodowej wyznaczono potencjał przebicia warstwy tlenkowej (E_{BD}) (Rysunek 28), które zestawiono w poniższej tabeli (Tabela 17).

Tabela 17. Potencjały przebicia warstwy tlenkowej (E_{BD}) próbek o zmiennym stężeniu Hf [Publikacja 3]

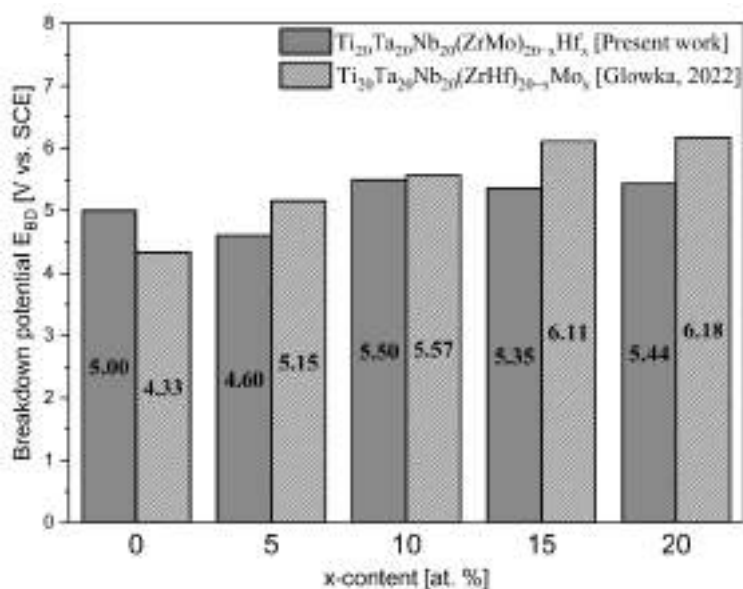
Stop	Skrótowe oznaczenie	Potencjał przebicia (E_{BD}) [V vs. SCE]
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{20}Mo_{20}$	Hf0	5,00
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{17,5}Mo_{17,5}Hf_5$	Hf5	4,60
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{15}Mo_{15}Hf_{10}$	Hf10	5,50
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{12,5}Mo_{12,5}Hf_{15}$	Hf15	5,35
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{10}Mo_{10}Hf_{20}$	Hf20	5,45



Rysunek 28. Krzywe polaryzacji anodowej dla próbek o zmiennym stężeniu Hf [Publikacja 3]

Dla badanych stopów o zmiennym stężeniu Hf, potencjał przebicia warstwy tlenkowej zmienił się w zakresie od 4,60 V vs. SCE dla próbki z 5 % dodatkiem Hf do 5,50 V vs. SCE dla próbki z 10 % dodatkiem Hf. Na podstawie porównania potencjału przebicia warstwy tlenkowej potwierdzono, że E_{BD} wszystkich badanych stopów o zmiennym stężeniu Hf był wyższy w porównaniu do komercyjnych, metalicznych biomateriałów wskazanych w powyższej charakterystyce stopów o zmiennym stężeniu Mo. Wysoka odporność korozyjna badanych stopów związana jest z prawdopodobną obecnością analogicznych, opisanych w literaturze, jak również wskazanych dla próbek o zmiennej zawartości Mo [Publikacja 2] tlenków składników stopowych: TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , HfO_2 oraz MoO_2 [101], [106]. Opisany w literaturze wysoki potencjał korozyjny czystych składników stopowych także może pozytywnie wpływać na odporność korozyjną badanych stopów (Tabela 14) [101], [106].

Jak wspomniano powyżej prezentowane badania naukowe stanowiły kontynuację prac badawczych **Publikacji 2**. Stąd też, uzyskane wyniki potencjału przebicia warstwy tlenkowej dla prezentowanych próbek porównano z E_{BD} stopów o wysokiej entropii stanowiących podstawę **Publikacji 2** (Rysunek 29).



Rysunek 29. Porównanie potencjałów przebicia warstwy tlenkowej (E_{BD}) stopów o zmiennym stężeniu Hf z potencjałem przebicia warstwy tlenkowej materiałów o wysokiej entropii stanowiących podstawę **Publikacji 2** [**Publikacja 3**]

Jak wynika z uzyskanych wyników potencjał przebicia warstwy tlenkowej próbki nie zawierającej Hf ($Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{20}Mo_{20}$) był wyższy w porównaniu do E_{BD} próbki o 0 % stężeniu Mo [**Publikacja 2**]. W przypadku próbek o 5 %, 15 % oraz 20 % at. stężeniu Hf, uzyskano znacząco niższy potencjał przebicia warstwy tlenkowej w porównaniu do próbek o identycznych stężeniach Mo [**Publikacja 2**]. Jedynie w przypadku próbki o 10 % at. stężeniu Hf obserwowano wartość E_{BD} porównywalną do potencjału przebicia warstwy tlenkowej próbki o takim samym stężeniu Mo.

Najważniejsze osiągnięcia badawcze Publikacji 3 obejmują potwierdzenie zgodność obliczeń parametrów termodynamicznych z uzyskanymi danymi eksperymentalnymi XRD oraz SEM. Zmienna zawartość Hf wpływa na monotoniczny wzrost parametru sieci badanych stopów dla obydwu obserwowanych faz. Wzrost stężenia Hf może przyczynić się do intensywnego zniekształcenia sieci krystalicznej ze względu na ekspansję komórek elementarnych. Na podstawie analizy właściwości mechanicznych badanych stopów wykazano niewielki liniowy spadek mikrotwardości. Analiza odporności korozyjnej w płynie Ringera podkreśla wyższy potencjał przebicia

warstwy tlenkowej w porównaniu do komercyjnych biomateriałów metalicznych. Jednakże, należy wspomnieć, iż jedynie dla próbki o niewielkich zawartości (0 % i 5% at. Hf) E_{BD} był wyższy w porównaniu do próbek o takim samym stężeniu procentowym Mo. Wraz z dalszym wzrostem stężenia Hf, potencjał przebicia warstwy tlenkowej nie wykazywał znaczącego wzrostu.

5.4. Publikacja 4

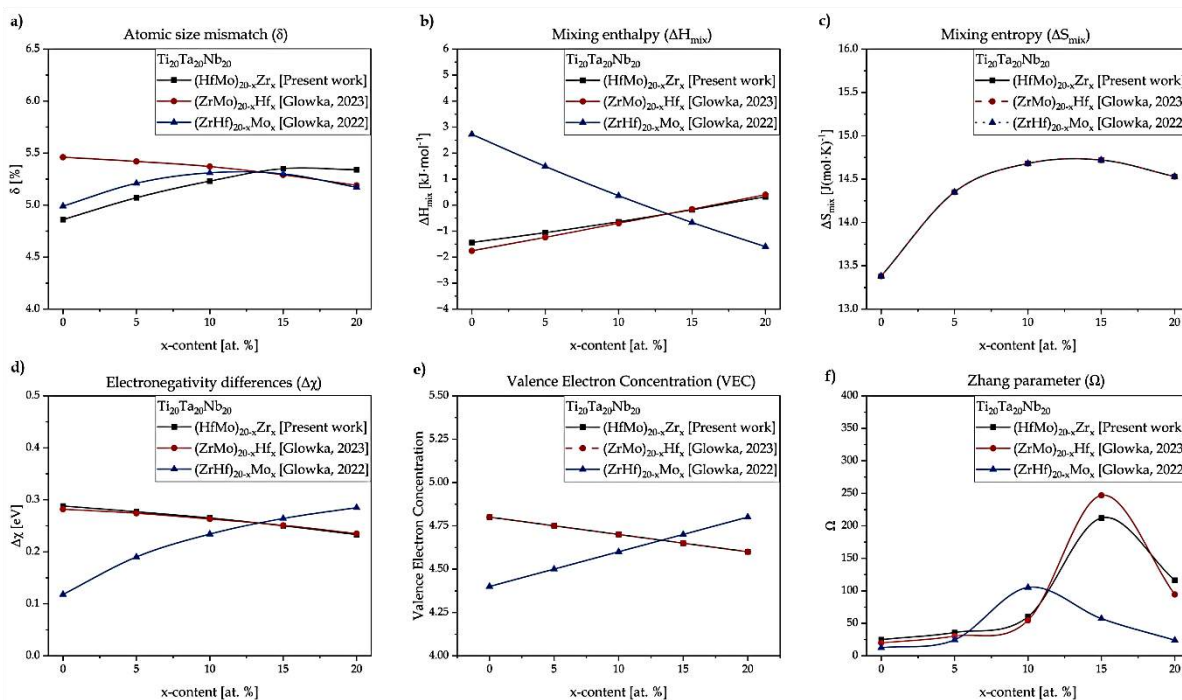
K. Glowka, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, M. Szklarska, D. Stróż, „*Influence of Zirconium on the microstructure, selected mechanical properties and corrosion resistance of Ti₂₀Ta₂₀Nb₂₀(HfMo)_{20-x}Zr_x High Entropy Alloys*”, Materials MDPI, Volume: 17, Issue:11, (2024), doi: 10.3390/ma17112730

Wyniki zawarte w tej publikacji stanowią kontynuację jak również podsumowanie prac naukowych opisanych w **Publikacjach 2 i 3**. Dla badanych składów chemicznych ponownie przeprowadzono obliczenia termodynamiczne w celu określenia struktury roztworów stałych bezpośrednio po wytworzeniu. Uzyskane wyniki kalkulacji przedstawiono poniżej (Tabela 18).

Tabela 18. Parametry termodynamiczne dla składów chemicznych badanych o zmiennej zawartości Zr [Publikacja 4]

Stop	Skrótowe oznaczenie	δ [%]	ΔH_{mix} [kJ·mol ⁻¹]	ΔS_{mix} [J(mol·K) ⁻¹]	$\Delta\chi$ [eV]	VEC	Ω
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ Hf ₂₀ Mo ₂₀	Zr0	4,86	-1,44	13,38	0,288	4,80	24,87
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ Hf _{17,5} Mo _{17,5} Zr ₅	Zr5	5,07	-1,06	14,35	0,277	4,75	35,84
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ Hf ₁₅ Mo ₁₅ Zr ₁₀	Zr10	5,23	-0,64	14,68	0,265	4,70	60,06
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ Hf _{12,5} Mo _{12,5} Zr ₁₅	Zr15	5,35	-0,18	14,72	0,250	4,65	211,97
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ Hf ₁₀ Mo ₁₀ Zr ₂₀	Zr20	5,43	0,32	14,53	0,233	4,60	116,34

Tak jak w przypadku **Publikacji 2 i 3**, obliczenia termodynamiczne wskazały na utworzenie się wielofazowej mikrostruktury, o strukturze BCC, na co zwracają uwagę wartości parametru opisującego niedopasowanie w sieci krystalicznej wynikające z różnic w promieniach atomowych (δ), stężenia elektronów walencyjnych (VEC) oraz parametr Zhang (Ω). W związku z tym, iż prezentowana publikacja obejmuje aspekt porównawczy zestawiono powyższe, stabelaryzowane parametry (Tabela 18) z identycznymi dla próbek o zmiennej zawartości Hf (Tabela 15) oraz Mo (Tabela 11). Graficzne przedstawienie parametrów termodynamicznych dla wszystkich stopów przedstawiono poniżej (Rysunek 30).



Rysunek 30. Graficzne przedstawienie wartości obliczeń termodynamicznych dla próbek o zmiennej zawartości Zr, Hf oraz Mo [Publikacje 2 – 4]

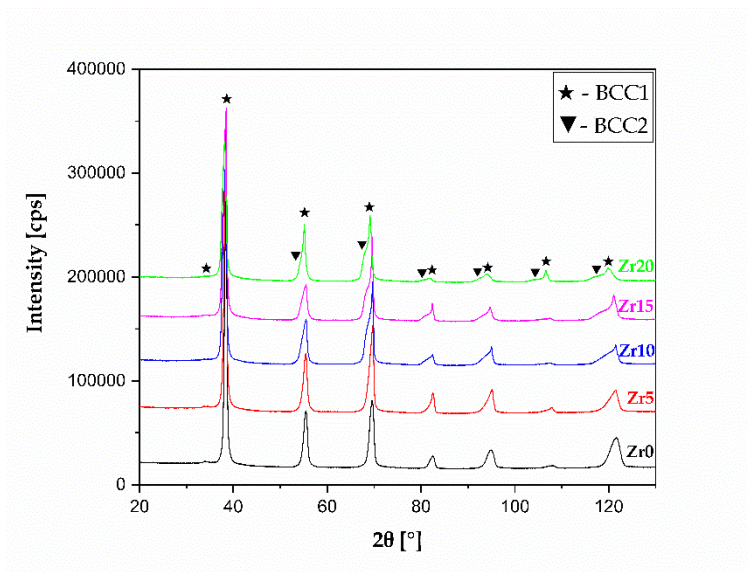
Biorąc pod uwagę powyżej przedstawione wyniki obliczeń poszczególnych parametrów wykazano, że:

- 1) Parametr opisujący niedopasowanie w sieci krystalicznej wynikające z różnic w promieniach atomowych (δ) (Rysunek 30a) początkowo wzrasta odpowiednio dla próbek o zmiennej zawartości Zr oraz Mo [Publikacja 2] [Publikacja 4]. Obserwowany jest także dalszy spadek wartości tego parametru dla obu powyższych serii próbek. Ponadto, podobne wartości δ uzyskano dla próbek Zr oraz Mo o stężeniach ≥ 12 % at. Jedynie dla próbek o zmiennej zawartości Hf, scharakteryzowanych w **Publikacji 3** potwierdzono spadek wartości tego parametru wraz ze wzrostem zawartości hafnu. Biorąc pod dane literaturowe należy podkreślić, iż jednofazowe roztwory stałe tworzą się w przypadku $\delta < 5,0$ % [28]. Stąd też, spadek wartości parametru opisującego niedopasowanie w sieci krystalicznej wynikające z różnic w promieniach atomowych, szczególnie widoczny dla próbek o zmiennej zawartości Hf i Mo [Publikacje 2 i 3] mógłby przyczynić się do uzyskania większego prawdopodobieństwa uzyskania jednofazowej mikrostruktury.
- 2) Biorąc pod uwagę entalpie mieszania składników stopowych (ΔH_{mix}) (Rysunek 30b) potwierdzono wzrost ΔH_{mix} dla próbek o zmiennej zawartości Zr i Hf [Publikacje 3 i 4]. Próbki o zmiennym stężeniu atomowym Mo cechowały się wyraźnym spadkiem

entropii mieszania w kierunku coraz bardziej ujemnych wartości [**Publikacja 2**]. Biorąc pod uwagę wartości graniczne entalpii mieszania, wszystkie uzyskane wartości spełniają kryterium tworzenia się stabilnych roztworów stałych [30], [32]. Spadek wartości parametru opisującego entalpię mieszania (ΔH_{mix}) widoczny jest szczególnie dla serii próbek o zmiennej zawartości Mo [**Publikacja 2**], co może sprzyjać tworzeniu się fazy amorficznej biorąc pod uwagę reguły Inoue [31].

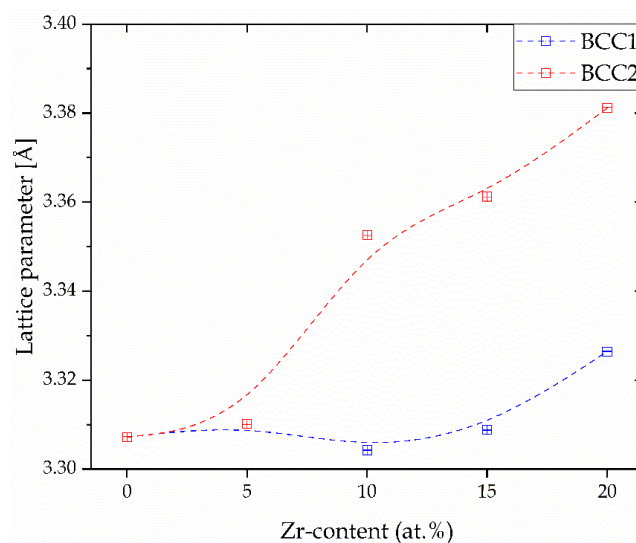
- 3) W przypadku entropii mieszania (ΔS_{mix}) (Rysunek 30c) zaobserwowano jednakowe wartości dla wszystkich badanych próbek [**Publikacje 2 – 4**]. Warto podkreślić, iż uzyskane wartości entropii mieszania spełniają graniczne warunki tworzenia się stabilnych roztworów stałych [30], [32].
- 4) Różnice w elektroujemnościach ($\Delta\chi$) zaprezentowane na Rysunek 30d potwierdziły, iż w przypadku próbek o zmiennej zawartości Zr i Hf [**Publikacje 3 i 4**] obserwuje się spadek różnic w elektroujemnościach. Z drugiej strony, jedynie próbki o zmiennym stężeniu Mo, scharakteryzowane w **Publikacji 2** prezentują wzrost $\Delta\chi$ wraz ze wzrostem stężenia tego pierwiastka. Należy jednak podkreślić, iż wszystkie badane stopy spełniają wartości graniczne tworzenia się roztworów stałych [27], [33].
- 5) Podobną korelację jak w przypadku powyższych różnic w elektroujemności zaobserwowano również dla stężenia elektronów walencyjnych (VEC) (Rysunek 30e). Ponownie spadek wartości tego parametru prezentowały próbki o zmiennym stężeniu Zr i Hf [**Publikacje 3 i 4**], natomiast wzrost wartości VEC obserwowano dla próbek o zmiennej zawartości Mo [**Publikacja 2**]. Warto podkreślić, iż wszystkie badane próbki wyraźnie mieszczą się w przedziale $\text{VEC} < 6,87$, gdzie na podstawie danych literaturowych obserwowane jest tworzenie się roztworów stałych o strukturze *BCC* [33]. W przypadku gwałtownego spadku $\text{VEC} < 3,0$ występowałoby prawdopodobieństwo uzyskania roztworów stałych o strukturze *HCP* [30].
- 6) Obliczenia termodynamiczne parametru Zhang (Ω), przedstawione graficznie na Rysunek 30f wyraźnie pokazują wzrost wartości tego parametru w przedziale od 0 – 10 % at. dla próbek o zmiennym stężeniu Mo [**Publikacja 2**] oraz od 0 – 15 % dla próbek o zmiennym stężeniu Zr i Hf [**Publikacje 3 i 4**]. Należy podkreślić, iż wszystkie uzyskane wartości wyraźnie wskazują na tworzenie się wielofazowych roztworów stałych, gdyż wartość graniczna dla tego parametru sugerująca jednofazowe roztwory stałe wynosi $\Omega = 1,0$ lub $\Omega = 1,1$ [30], [34].

Jak wspomniano powyżej, obliczenia termodynamiczne sugerowały obecność wielofazowych roztworów stałych o strukturze *BCC* (parametry δ , VEC i Ω). Warto podkreślić, iż tak jak w przypadku próbek o zmiennej zawartości Hf i Mo, dla badanych próbek także wykazano bezpośrednią zgodność obliczeń z badaniami eksperymentalnymi. W przypadku próbek o zmiennym stężeniu Zr potwierdzono obecność wielofazowej mikrostruktury, o strukturze *BCC* metodą rentgenowskiej analizy fazowej. Na zarejestrowanych dyfraktogramach eksperymentalnych potwierdzono obecność refleksów odpowiadających dwóm roztworom stałym *BCC* (ang. *dual-BCC*) - Rysunek 31.



Rysunek 31. Dyfraktogramy eksperymentalne zarejestrowane dla próbek o zmiennym stężeniu Zr wraz z indeksami odpowiadającymi odpowiednio fazom *BCC1* oraz *BCC2* [Publikacja 4]

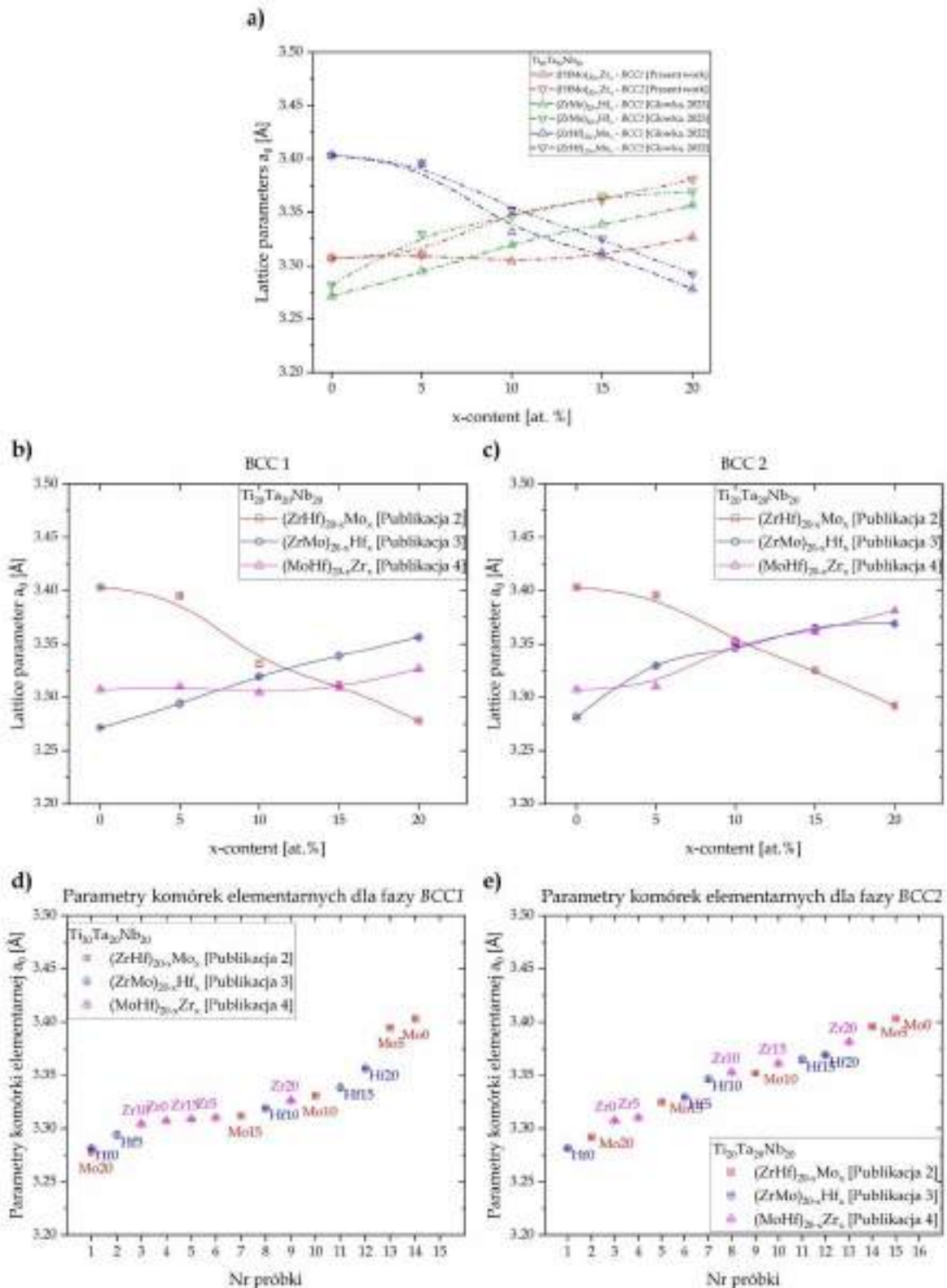
Metodą Powleya udokładniono parametry komórek elementarnych faz *BCC1* oraz *BCC2*, co przedstawiono na poniżej (Rysunek 32).



Rysunek 32. Graficzne przedstawienie parametrów komórek elementarnych faz *BCC1* oraz *BCC2* wraz ze wzrostem stężenia Zr [**Publikacja 4**]

Na podstawie uzyskanych wyników zaobserwowano wzrost parametrów komórek elementarnych obu faz *BCC*. Uzyskane wyniki bezpośrednio korelują z największym promieniem atomowym Zr, który przyczynia się do ekspansji komórki elementarnej, a co za tym idzie do wzrostu jej parametrów. Prawdopodobnie dochodzi do intensyfikacji efektu zniekształcenia sieci krystalicznej. Zestawiając uzyskane wyniki z danymi literaturowymi wykazano, iż podobną korelację potwierdzono dla trójskładnikowych stopów Ti-35Nb-XZr [137]. Rentgenowska analiza fazowa tego stopu także potwierdziła wzrost parametru a_0 wraz ze wzrostem stężenia Zr [137].

Tak jak w przypadku danych literaturowych dla stopów o wysokiej entropii zawierających Ti, Ta, Nb, Zr, Hf i/lub Mo oraz uzyskanych wyników RAF próbek o zmiennym stężeniu Hf i Mo, dla badanych próbek także zaobserwowano różnice w parametrach komórek elementarnych pomiędzy fazami *BCC1* oraz *BCC2*. Parametry komórek elementarnych udokładnione metodą Powleya zestawiono ze sobą w formie graficznej poniżej (Rysunek 33).



Rysunek 33 a) Zestawienie graficzne parametrów komórek elementarnych faz *BCC1* oraz *BCC2*, ułożonych metodą Powleya dla badanych próbek o zmiennym stężeniu Zr, Hf oraz Mo, b) wpływ zmiennego stężenia Hf, Mo i Zr na ułożone parametry komórki elementarnej fazy *BCC1*, c) wpływ zmiennego stężenia Hf, Mo i Zr na ułożone parametry komórki elementarnej fazy *BCC2* oraz d) zestawienie ułożonych parametrów komórek elementarnych faz *BCC1* dla wszystkich badanych stopów w formie punktowej oraz e) zestawienie ułożonych parametrów komórek elementarnych faz *BCC2* dla wszystkich badanych stopów w formie punktowej [Publikacje 2-4]

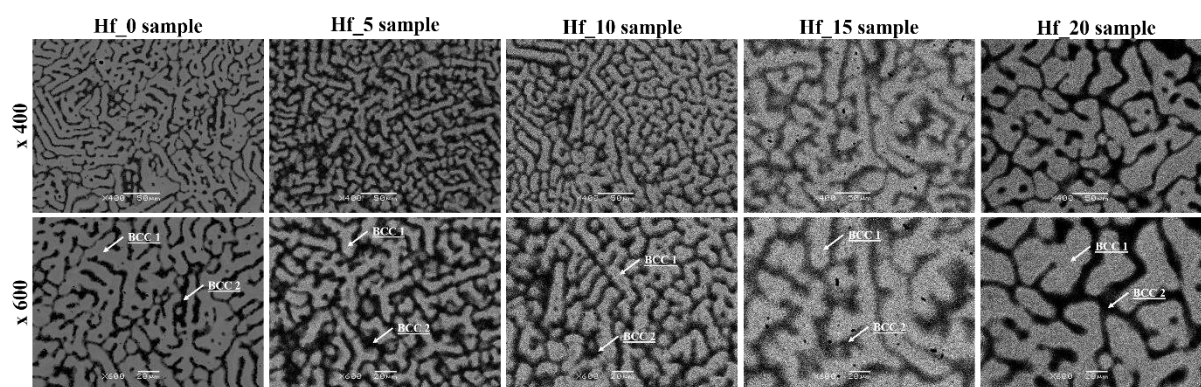
Parametry komórek elementarnych wszystkich badanych stopów zestawiono w poniższej tabeli (Tabela 19).

Tabela 19. Zestawienie udokładnionych parametrów komórek elementarnych faz *BCC1* i *BCC2* dla wszystkich badanych próbek o zmiennych stężeniach Hf, Mo oraz Zr [**Publikacje 2-4**]

Stop	Skrótowe oznaczenie	Faza	Parametr komórki elementarnej a_0 [Å]
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{20}Hf_{20}$	Mo0	BCC1	3,4031(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{17,5}Hf_{17,5}Mo_5$	Mo5	BCC1	3,3950(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{15}Hf_{15}Mo_{10}$	Mo10	BCC1	3,3310(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{17,5}Mo_{17,5}Zr_5$	Mo15	BCC1	3,3120(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{10}Hf_{10}Mo_{20}$	Mo20	BCC1	3,2780(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{20}Hf_{20}$	Mo0	BCC2	3,4031(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{17,5}Hf_{17,5}Mo_5$	Mo5	BCC2	3,3960(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{15}Hf_{15}Mo_{10}$	Mo10	BCC2	3,3520(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{12,5}Hf_{12,5}Mo_{15}$	Mo15	BCC2	3,3250(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{10}Hf_{10}Mo_{20}$	Mo20	BCC2	3,2920(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{20}Mo_{20}$	Hf0	BCC1	3,2716(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{17,5}Mo_{17,5}Hf_5$	Hf5	BCC1	3,2941(2)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{15}Mo_{15}Zr_{10}$	Hf10	BCC1	3,3194(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{12,5}Mo_{12,5}Hf_{15}$	Hf15	BCC1	3,3386(2)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{10}Mo_{10}Hf_{20}$	Hf20	BCC1	3,3565(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{20}Mo_{20}$	Hf0	BCC2	3,2817(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{17,5}Mo_{17,5}Hf_5$	Hf5	BCC2	3,3296(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{15}Mo_{15}Hf_{10}$	Hf10	BCC2	3,3464(2)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{12,5}Mo_{12,5}Hf_{15}$	Hf15	BCC2	3,3648(2)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{10}Mo_{10}Hf_{20}$	Hf20	BCC2	3,3690(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{20}Mo_{20}$	Zr0	BCC1	3,3072(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{17,5}Mo_{17,5}Zr_5$	Zr5	BCC1	3,3102(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{15}Mo_{15}Zr_{10}$	Zr10	BCC1	3,3042(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{12,5}Mo_{12,5}Zr_{15}$	Zr15	BCC1	3,3088(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{10}Mo_{10}Zr_{20}$	Zr20	BCC1	3,3264(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{20}Mo_{20}$	Zr0	BCC2	3,3072(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{17,5}Mo_{17,5}Zr_5$	Zr5	BCC2	3,3102(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{15}Mo_{15}Zr_{10}$	Zr10	BCC2	3,3527(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{12,5}Mo_{12,5}Zr_{15}$	Zr15	BCC2	3,3612(1)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{10}Mo_{10}Zr_{20}$	Zr20	BCC2	3,3811(1)

Na podstawie uzyskanych wyników potwierdzono, iż jedynie dla serii stopów o zmiennych stężeniach Hf oraz Zr zaobserwowano wzrost parametrów komórek elementarnych obu faz [Publikacje 3 i 4]. W przypadku bio-HEAs o zmiennym stężeniu Mo potwierdzono korelację odwrotną [Publikacja 2]. W przypadku faz *BCCI* próbki Hf0 oraz Mo0 cechowały się odpowiednio najmniejszym i największym parametrem komórki elementarnej wynoszące odpowiednio Hf0 - $a_0 = 3,2716(1) \text{ \AA}$ i Mo0 - $a_0 = 3,4031(1) \text{ \AA}$ [Publikacje 2 i 3]. W przypadku faz *BCC2* ponownie potwierdzono znaczący wpływ Hf oraz Mo na parametry komórek elementarnych. Najmniejszą wartość a_0 wykazano dla próbki Hf0 wynoszącą $a_0 = 3,2817(1) \text{ \AA}$. Największą wartość komórki elementarnej tej fazy potwierdzono dla próbki o 5 % at. stężeniu Mo (Mo5) wynoszącą $a_0 = 3,3960(1) \text{ \AA}$ [Publikacje 2 i 3]. Stąd też należy wskazać, iż Mo oraz Hf wykazują największy wpływ na parametry komórek elementarnych, biorąc pod uwagę wszystkie badane stopy o wysokiej entropii.

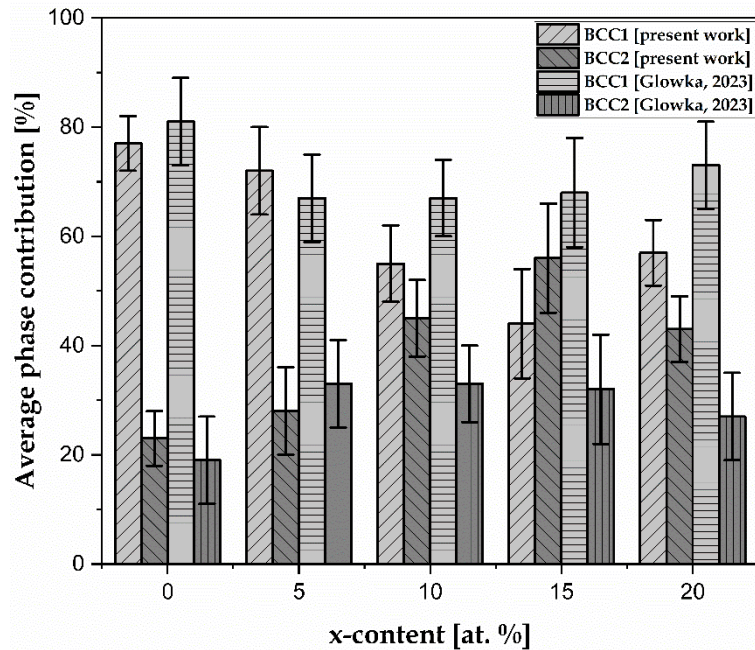
Przeprowadzona analiza mikrostruktury była zgodna z obliczeniami termodynamicznymi, jak również rentgenowską analizą fazową. Obrazy zarejestrowane w trybie elektronów wstecznie rozproszonych, w kontraście chemicznym wskazały na obecność mikrostruktury dendrytycznej odpowiadające fazom *BCCI* oraz *BCC2*. Identyczne wyniki potwierdzono również dla próbek o zmiennym stężeniu Hf i Mo [Publikacje 2 – 3]. Obrazy mikroskopowe badanych stopów o zmiennej zawartości Zr przedstawiono poniżej (Rysunek 34). Potwierdzone w rentgenowskiej analizie fazowej obie fazy *BCC* odpowiadają odpowiednio obszarom dendrytycznym oraz międzydendrytycznym.



Rysunek 34. Obrazy mikrostruktury zarejestrowane w trybie elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) dla próbek o zmiennej zawartości Zr z zidentyfikowanymi fazami *BCCI* oraz *BCC2* [Publikacja 4]

W przypadku analizy mikrostruktury obliczony procentowy udział faz *BCCI* i *BCC2* w mikrostrukturze, a także porównano uzyskane wyniki z udziałem procentowym identycznych faz dla próbek o zmiennej zawartości Hf [Publikacja 3]. Poniżej przedstawiono wykres

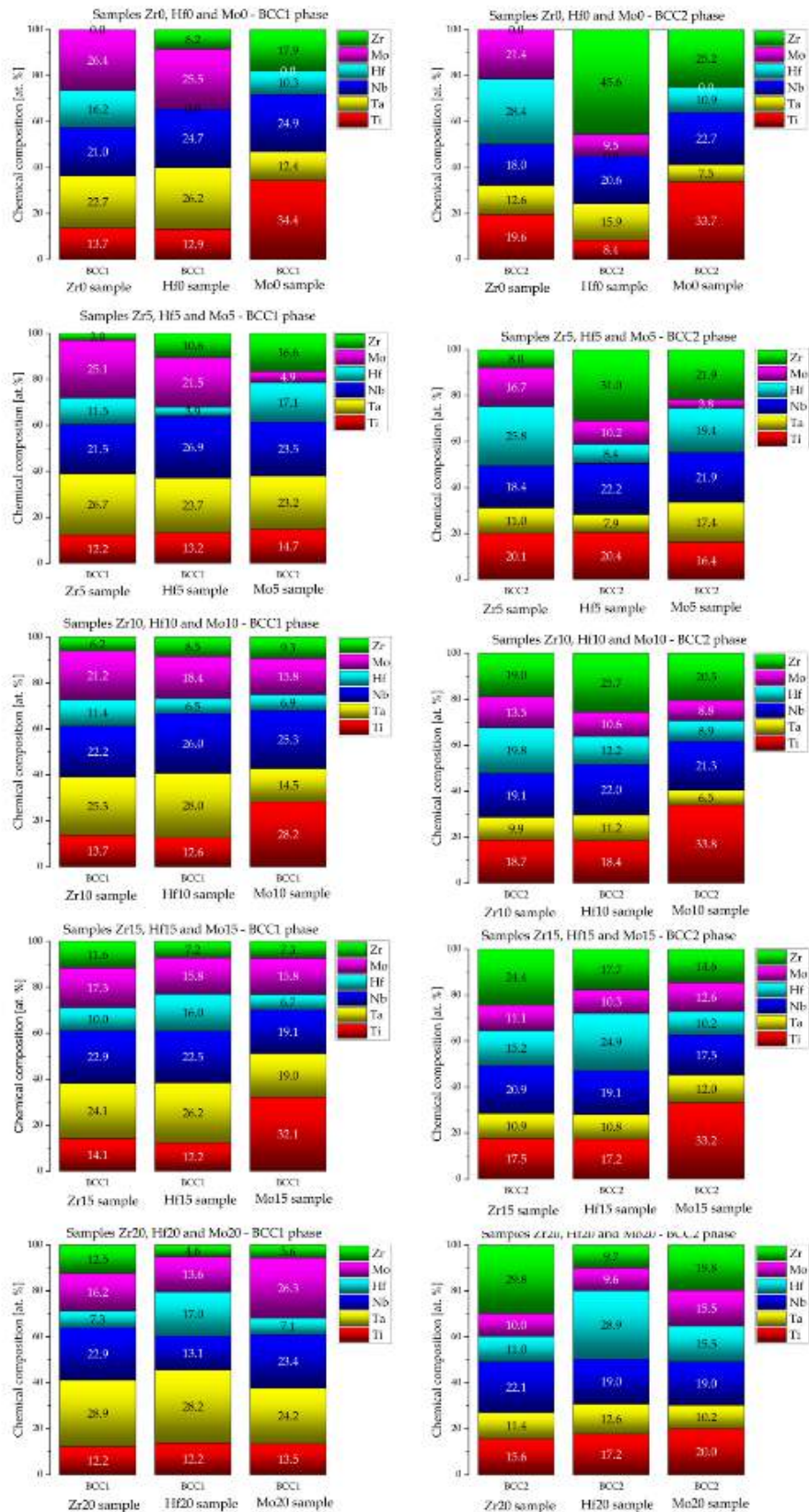
zależności procentowego udziału faz *BCC1* oraz *BCC2* w zależności od stężenia odpowiednio Zr oraz Hf (Rysunek 35).



Rysunek 35. Wykres zależności średniego, procentowego udziału faz *BCC1* oraz *BCC2* w zależności od stężenia Zr i Hf [Publikacje 3 – 4]

Na podstawie uzyskanych wyników potwierdzono niższy, procentowy udział fazy *BCC1* dla próbek o stężeniach Zr odpowiednio 0 % at., 10 % at., 15 % at. oraz 20 % at. w porównaniu do próbek o tych samych stężeniach Hf. Jedynie próbka o 5 % at. stężeniu Zr wykazywała wyższy, procentowy udział fazy *BCC1*. W przypadku fazy *BCC2* potwierdzono wyższy, procentowy udział tej fazy dla wyżej wymienionych próbek, jednak analogicznie niższy dla próbki Zr5.

Analiza składu chemicznego (SEM-EDS) potwierdziła opisaną w literaturze, jak również potwierdzoną w **Publikacjach 2 i 3** segregację składników stopowych w fazach *BCC1* oraz *BCC2* na podstawie temperatur topnienia. Uzyskane wyniki porównano ze składami chemicznymi próbek o zmiennym stężeniu Hf i Mo. Poniżej przedstawiono wykresy zależności składu chemicznego w zależności od stężenia odpowiednio Zr, Hf oraz Mo osobno dla faz *BCC1* oraz *BCC2* (Rysunek 36).



Rysunek 36. Zestawienie średnich składów chemicznych dla próbek o zmiennej zawartości Zr, Hf oraz Mo odpowiednio dla faz *BCC1* i *BCC2* [Publikacje 2-4]

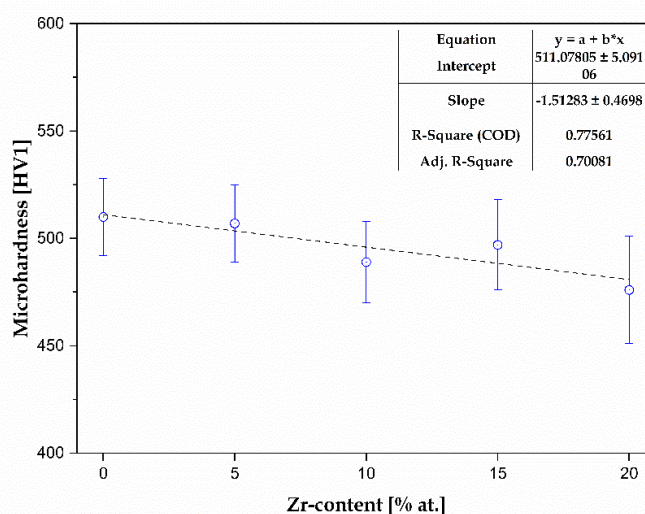
Biorąc pod uwagę uzyskane wyniki zaobserwowano wzbogacenie fazy *BCCI* głównie w Ta, Nb oraz Mo badanych materiałów. Ponadto, dla próbek badanych w **Publikacji 2** o stężeniach Mo wynoszących odpowiednio 0 % at., 5 % at., 10 % at. oraz 15 % at. zaobserwowano także wzbogacenie fazy *BCCI* w Ti i Hf. W przypadku faz *BCC2* do głównych składników stopowych wykazujących największe stężenie atomowe w tej fazie należy zaliczyć Ti, Hf oraz Zr. Analiza składu chemicznego fazy *BCC2* ujawniła także wzrost stężenia Nb dla próbek Mo0, Hf0 i Hf20. Podsumowując, powyżej przedstawione niejednorodności składu chemicznego mogą wynikać z braku obróbki cieplnej wszystkich badanych materiałów.

W celu zbadania wpływu dodatku stopowego Zr na właściwości mechaniczne przeprowadzono pomiary mikrotwardości. Uzyskane wartości stabelaryzowano poniżej (Tabela 20).

Tabela 20. Mikrotwardości próbek o zmiennym stężeniu Zr [**Publikacja 4**]

<i>Stop</i>	<i>Skrótowe oznaczenie</i>	<i>Mikrotwardość [HV1]</i>
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{20}Mo_{20}$	<i>Zr0</i>	510(18)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{17,5}Mo_{17,5}Zr_5$	<i>Zr5</i>	507(18)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{15}Mo_{15}Zr_{10}$	<i>Zr10</i>	489(19)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{12,5}Mo_{12,5}Zr_{15}$	<i>Zr15</i>	497(21)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{10}Mo_{10}Zr_{20}$	<i>Zr20</i>	476(25)

Dodatkowo, uzyskane wyniki zaprezentowano w formie wykresu zależności mikrotwardości od stężenia Zr w badanych stopach (Rysunek 37).



Rysunek 37. Wykres zależności mikrotwardości od stężenia Zr [**Publikacja 4**]

Uzyskane wyniki potwierdziły, iż wraz ze wzrostem stężenia Zr obserwowano spadek mikrotwardości. Mikrotwardość badanych stopów mieściła się w zakresie do 476(25) HV1 dla próbki o 20 % at. stężeniu Zr do 510(10) HV1 dla próbki nie zawierającej Zr (0 % at. Zr – Zr0). Warto podkreślić, iż podobną korelację potwierdzono dla próbek o zmiennym stężeniu Hf scharakteryzowanych w **Publikacji 3**. Tak jak w przypadku próbek o zmiennym stężeniu Mo i Hf [**Publikacje 2 i 3**], tak dla charakteryzowanych materiałów mikrotwardość była znacząco wyższa w porównaniu do komercyjnie stosowanych biomateriałów metalicznych. Z drugiej strony, wszystkie badane stopy cechowały się niższą mikrotwardością w porównaniu do opisanego w literaturze stopu NiTi poddanego obróbce cieplno – plastycznej [138]. Opisane mikrotwardości stopu NiTi wynosiły odpowiednio 693 HV1 oraz 670 HV1 [138]. W związku z tym, iż mikrometryczny rozmiar wgłębnika przyczynił się do uśrednienia mikrotwardości odpowiednio faz *BCC1* i *BCC2*, stąd też na uzyskane wyniki mikrotwardości wpływa segregacja składników stopowych potwierdzona analizą składu chemicznego SEM-EDS. Biorąc po uwagę, iż Zr cechuje najwyższy promień atomowy spośród pozostałych składników stopowych, logicznym jest, że wzrost stężenia tego pierwiastka przyczynia się do zwiększenia efektu intensywnego zniekształcenia sieci krystalicznej. Dane literaturowe dwuskładnikowych stopów Ti-Zr potwierdziły ekspansję komórki elementarnej, co skutkowało przesunięciem refleksów dyfrakcyjnych w kierunku niższych wartości kątowych [131]. Ponadto, biorąc pod uwagę efekt silnego zniekształcenia sieci obserwowano także wzrost twardości badanego materiału wraz ze wzrostem stężenia Zr [131]. Podobną zależność zaobserwowano dla opisanych w literaturze trójskładnikowych stopów TiNbZr, gdzie dodatek stopowy Zr przyczynił się do wzrostu twardości badanych stopów [137], [139]. Stąd też dla badanych stopów o wysokiej entropii sugerowany byłby wzrost mikrotwardości wraz ze wzrostem stężenia Zr, co obserwuje się dla dwuskładnikowych stopów Ti-Zr. Jednakże, w literaturze zaobserwowano podobny spadek mikrotwardości dla czteroskładnikowych stopów Ti-37Ta-26Hf-13Zr, Ti-40Ta-22Hf-11,7Zr i Ti-45Ta-18,4Hf-10Zr [140]. W badanych stopach, zaobserwowano spadek mikrotwardości wraz ze wzrostem stężenia Ta, przy jednoczesnej redukcji stężenia Hf i Zr [140]. W literaturze podobny spadek twardości zaobserwowano dla równo-atomowego stopu $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Nb_{20}Ta_{20}$ a także dla dwóch blisko równo-atomowych stopów $Ti_{25}Zr_{25}Hf_{25}Nb_{12,5}Ta_{12,5}$ oraz $Ti_{27,78}Zr_{27,78}Hf_{27,78}Nb_{8,33}Ta_{8,33}$ [113]. Dane literaturowe wskazują również, że jednoczesna redukcja stężenia odpowiednio Ta i Ti przyczyniła się do spadku twardości ogniotrwałych stopów $HfNbZrTa_{1-x}Ti_x$ [141]. Opisana w literaturze charakterystyka właściwości mechanicznych przy pomocy nanoindentacji trzech stopów o średniej (TiTaHfNb) i wysokiej entropii (TiTaHfNbZr, TiTaHfMoZr) także potwierdziła

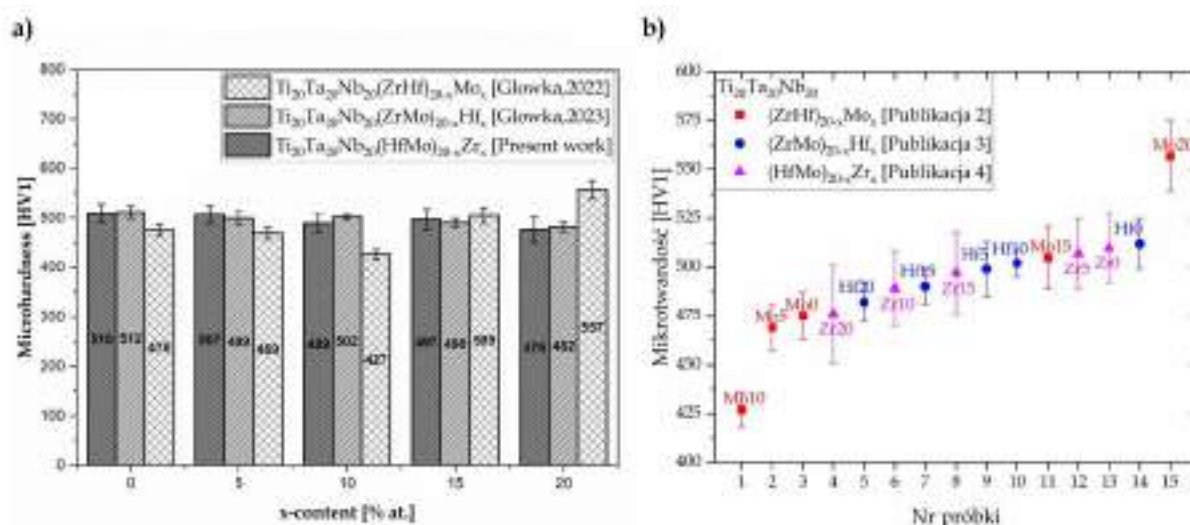
spadek nanotwardości [142]. Analogiczne badania nanoindentacji identycznych stopów HfNbTaTiZr poddanych skręcaniu pod wysokiej ciśnieniem (HPT) także potwierdziły spadek twardości badanych materiałów [143], [144]. Analiza doniesień literaturowych także potwierdza, że zmiana stężenia Ti także przyczynia się do spadku mikrotwardości stopów o wysokiej entropii $Ti_xZrNbTaMo$ [109]. W przypadku prac obejmujących zbadanie wpływu temperatury oraz czasu obróbki cieplnej na mikrotwardość HEA, dane literaturowe pięcioskładnikowego, równo-atomowego stopu HfNbTaTiZr potwierdziły, że mikrotwardość początkowo wzrasta wraz ze wzrostem temperatury obróbki cieplnej w czasie ok. 10h. Jednakże wraz z wydłużeniem czasu obróbki cieplnej mikrotwardość gwałtownie maleje [145]. Pozytywny wpływ obróbki cieplnej, skutkującej spadkiem mikrotwardości potwierdzono w literaturze dla stopu TiNbZrHfTa [146]. W przypadku badanych stopów o zmiennym stężeniu Zr uzyskane wyniki stanowią obiecujący aspekt do dalszych prac badawczych w celu jednoznacznego określenia zjawisk przyczyniających się do spadku mikrotwardości.

Uzyskane wyniki porównano z mikrotwardościami stopów o zmiennych stężeniach Hf i Mo [Publikacje 2 i 3]. Uzyskane wyniki przedstawiono w formie tabelarycznej (Tabela 21).

Tabela 21. Zestawienie wartości mikrotwardości dla wszystkich badanych próbek o zmiennych stężeniach Hf, Mo oraz Zr [Publikacje 2-4]

<i>Stop</i>	<i>Skrótowe oznaczenie</i>	<i>Mikrotwardość [HV1]</i>
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{20}Hf_{20}$	<i>Mo0</i>	475(12)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{17,5}Hf_{17,5}Mo_5$	<i>Mo5</i>	469(12)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{15}Hf_{15}Mo_{10}$	<i>Mo10</i>	427(9)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{12,5}Hf_{12,5}Mo_{15}$	<i>Mo15</i>	505(16)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{10}Hf_{10}Mo_{20}$	<i>Mo20</i>	557(18)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{20}Mo_{20}$	<i>Hf0</i>	512(13)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{17,5}Mo_{17,5}Hf_5$	<i>Hf5</i>	499(14)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{15}Mo_{15}Hf_{10}$	<i>Hf10</i>	502(7)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{12,5}Mo_{12,5}Hf_{15}$	<i>Hf15</i>	490(9)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{10}Mo_{10}Hf_{20}$	<i>Hf20</i>	482(10)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{20}Mo_{20}$	<i>Zr0</i>	510(18)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{17,5}Mo_{17,5}Zr_5$	<i>Zr5</i>	507(18)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{15}Mo_{15}Zr_{10}$	<i>Zr10</i>	489(19)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{12,5}Mo_{12,5}Zr_{15}$	<i>Zr15</i>	497(21)
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{10}Mo_{10}Zr_{20}$	<i>Zr20</i>	476(25)

Ponadto, powyżej przedstawione wyniki zestawiono w formie wykresu zależności mikrotwardości od stężenia odpowiednio Zr, Hf oraz Mo w formie histogramu, a także w formie wykresu punktowego (Rysunek 38 a i b).



Rysunek 38. a) Porównanie mikrotwardości dla wszystkich badanych stopów o zmiennej zawartości Zr, Hf i Mo w formie histogramu, b) podobne graficzne porównanie mikrotwardości wszystkich badanych stopów w formie wykresu punktowego [Publikacje 2 – 4]

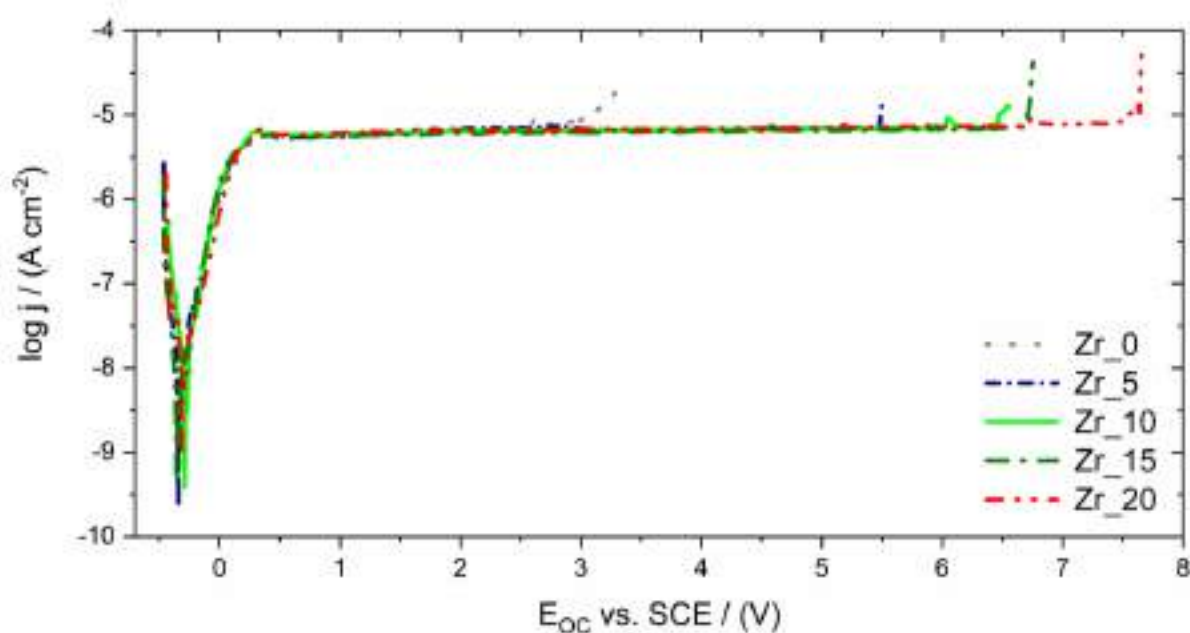
Uzyskane wyniki pokazują zbliżoną mikrotwardość próbek o zmiennych stężeniach Zr i Hf [Publikacje 3 i 4]. W przypadku próbek o zmiennych stężeniach Mo potwierdzono, iż mikrotwardość tych próbek była najniższa w zakresie stężeń 0 – 10 % at. W związku z tym, iż promień atomowy Mo jest najmniejszy w porównaniu do Hf i Zr, a także pozostałych pierwiastków prawdopodobne jest, iż wzrost stężenia Mo powyżej 10 % at. przyczynia się do intensywnego zniekształcenia sieci krystalicznej, a co za tym idzie do wzrostu mikrotwardości i uzyskania najwyższych mikrotwardości dla tych próbek. Ponadto, próbki o 10 % at. oraz 20 % at. Mo prezentowały odpowiednio najniższą oraz najwyższą mikrotwardość spośród wszystkich badanych materiałów [Publikacja 2].

W przypadku próbek o 5 % at. stężeniach obserwuje się spadek mikrotwardości. Dla tego stężenia najwyższą mikrotwardość wykazała próbka Zr5. Gwałtowny spadek mikrotwardości ujawniono dla próbek o 20 % at. stężeniach Hf, Mo i Zr. Spośród badanych próbek, dodatek stopowy Zr przyczynił się do uzyskania najniższej mikrotwardości (Zr20).

Odporność korozyjną badanych w stopów o wysokiej entropii, zbadano w roztworze Ringera, symulującym środowisko płynów ustrojowych ciała człowieka. Poniżej przedstawiono stabelaryzowane potencjały przebicia (Tabela 22) oraz krzywe polaryzacji anodowej (Rysunek 39).

Tabela 22. Potencjały przebicia warstwy tlenkowej (E_{BD}) próbek o zmiennym stężeniu Zr [**Publikacja 4**]

Stop	Skrótowe oznaczenie	Potencjał przebicia (E_{BD}) [V vs. SCE]
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{20}Mo_{20}$	Zr0	3,00
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{17,5}Mo_{17,5}Zr_5$	Zr5	5,50
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{15}Mo_{15}Zr_{10}$	Zr10	6,50
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{12,5}Mo_{12,5}Zr_{15}$	Zr15	6,70
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{10}Mo_{10}Zr_{20}$	Zr20	7,60



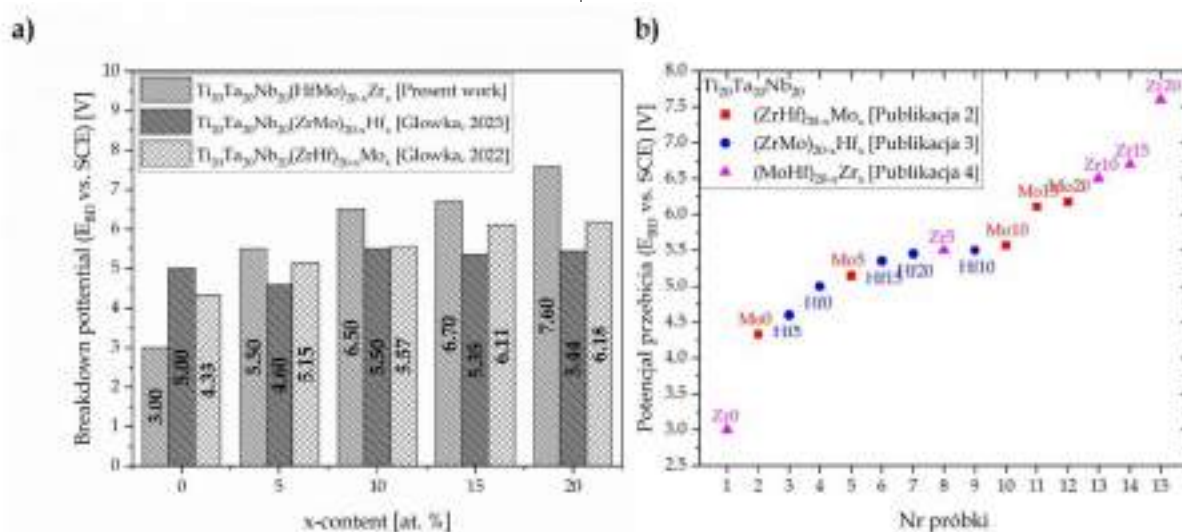
Rysunek 39. Krzywe polaryzacji anodowej dla próbek o zmiennym stężeniu Zr [**Publikacja 4**]

Uzyskane wyniki wyraźnie wskazują, iż wzrost stężenia Zr w badanych próbkach przyczynia się do wzrostu potencjału przebicia (E_{BD}) warstwy tlenkowej. Potencjał przebicia warstwy tlenkowej zmieniał się w zakresie od 3,00 V vs. SCE do 7,60 V vs. SCE odpowiednio dla próbek Zr0 oraz Zr20. Wysoka odporność korozyjna badanych stopów związana jest z prawdopodobną obecnością analogicznych, opisanych w literaturze, jak również wskazanych dla próbek o zmiennej zawartości Hf i Mo [**Publikacja 2-3**] tlenków składników stopowych: TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , HfO_2 oraz MoO_2 [101], [106]. Opisany w literaturze wysoki potencjał korozyjny czystych składników stopowych także może pozytywnie wpływać na odporność korozyjną badanych stopów (Tabela 14) [101], [106]. Ponadto, w **Publikacjach 2–4** jednoznacznie potwierdzono, iż potencjały przebicia warstwy tlenkowej (E_{BD}) były odpowiednio zbliżone i wyższe w porównaniu do komercyjnych biomateriałów. Jednakże, E_{BD} próbki Zr0 był niższy w porównaniu do opisanego w literaturze stopu Ti-15Mo, ale wyższy

w porównaniu do stopu Ti-6Al-4V [147], [148]. Potencjały przebicia próbek o zmiennym stężeniu Zr porównano z E_{BD} dla próbek o zmiennych stężeniach Hf i Mo. Uzyskane wyniki zaprezentowano w poniższej Tabeli 23. Uzyskane potencjały przebicia badanych próbek porównano z wartościami E_{BD} dla próbek o zmiennym stężeniu Hf oraz Mo i przedstawiono graficznie (Rysunek 40 a i b).

Tabela 23. Zestawienie potencjałów przebicia warstwy tlenkowej (E_{BD}) wszystkich badanych próbek o zmiennych stężeniach Zr, Hf i Mo [Publikacje 2-4]

Stop	Skrótowe oznaczenie	Potencjał przebicia (E_{BD}) [V vs. SCE]
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{20}Hf_{20}$	Mo0	4,33
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{17,5}Hf_{17,5}Mo_5$	Mo5	5,15
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{15}Hf_{15}Mo_{10}$	Mo10	5,57
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{12,5}Hf_{12,5}Mo_{15}$	Mo15	6,11
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{10}Hf_{10}Mo_{20}$	Mo20	6,18
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{20}Mo_{20}$	Hf0	5,00
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{17,5}Mo_{17,5}Hf_5$	Hf5	4,60
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{15}Mo_{15}Hf_{10}$	Hf10	5,50
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{12,5}Mo_{12,5}Hf_{15}$	Hf15	5,35
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Zr_{10}Mo_{10}Hf_{20}$	Hf20	5,45
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{20}Mo_{20}$	Zr0	3,00
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{17,5}Mo_{17,5}Zr_5$	Zr5	5,50
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{15}Mo_{15}Zr_{10}$	Zr10	6,50
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{12,5}Mo_{12,5}Zr_{15}$	Zr15	6,70
$Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}Hf_{10}Mo_{10}Zr_{20}$	Zr20	7,60



Rysunek 40. a) Graficzne przedstawienie potencjałów przebicia warstwy tlenkowej (E_{BD}) wszystkich badanych stopów o zmiennym stężeniu Zr, Hf i Mo w formie histogramu oraz b) w formie wykresu punktowego [Publikacje 2 – 4]

Na podstawie uzyskanych wyników należy podkreślić znaczący wpływ dodatku Zr na odporność korozyjną badanych stopów o wysokiej entropii. W przypadku próbek o stężeniach atomowych w zakresie 5 % at. do 20 % at. obserwuje się najwyższe wartości potencjału przebicia warstwy tlenkowej w porównaniu do próbek o zmiennych stężeniach Hf oraz Mo [Publikacje 2-3]. Jedynie dla próbki Zr0 obserwuje się znacząco niższy potencjał przebicia warstwy tlenkowej w porównaniu do wszystkich badanych materiałów (Tabela 23).

Najważniejsze osiągnięcia badawcze Publikacji 4 obejmują potwierdzenie zgodności obliczeń parametrów termodynamicznych z badaniami eksperymentalnymi szczególnie rentgenowską analizą fazową XRD oraz analizą mikrostruktury SEM. Analiza parametrów komórek elementarnych wykazała wzrost wartości a_0 dla fazy *BCC2* oraz tylko nieznaczny wzrost dla fazy *BCC1* wraz ze wzrostem stężenia Zr. Przeprowadzona analiza składu chemicznego obydwu faz pokazała, że Zr bardziej segreguje do jednej z faz BCC, co może tłumaczyć obserwowane zachowanie parametru sieciowego. Rentgenowska analiza fazowa wykazała największy wpływ Hf oraz Mo na zmianę parametrów komórek elementarnych. Dla badanych stopów o zmiennym stężeniu Zr potwierdzono segregację składników stopowych w oparciu o temperatury topnienia, co obserwowano również dla próbek o takich samych procentowych stężeniach Hf i Mo. Analiza mikrotwardości wykazała nieznaczny spadek mikrotwardości wraz ze wzrostem stężenia Zr. Uzyskane wyniki są do siebie zbliżone w granicy niepewności pomiarowej. Podobny trend zaobserwowano dla próbek o zmiennym stężeniu Hf, natomiast mikrotwardość próbek o zmiennym stężeniu Mo wyraźnie rosła. Biorąc pod uwagę wszystkie uzyskane wyniki odpowiednio najniższą oraz najwyższą mikrotwardość potwierdzono dla próbek o 10 % at. oraz 20 % at. stężeniu Mo. Analiza elektrochemiczna potwierdziła znaczący wpływ Zr na potencjał przebicia warstwy tlenkowej. Uzyskane wartości E_{BD} wzrastały wraz ze wzrostem stężenia Zr i były najwyższe szczególnie w zakresie od 5 % at. do 20 % at. w porównaniu do próbek o zmiennych stężeniach Hf i Mo. Próbka o 0 % at. Zr prezentowała najniższy potencjał przebicia spośród wszystkich badanych materiałów.

6. Wnioski

Zaprezentowane w niniejszej rozprawie doktorskiej badania udowodniły postawioną tezę, iż możliwe jest otrzymanie sześciokładnikowych, wysoko-entropowych stopów Ti-Ta-Nb-Zr-Hf-Mo przeznaczonych do zastosowań biomedycznych, a zmiana zawartości Hf, Mo i Zr pozwoli na poprawę odporności korozyjnej otrzymanych stopów. Dodatkowo, struktura sześciokładnikowych, wysokoentropowych stopów zawierających Ti-Ta-Nb-Zr-Hf-Mo może być domniemywana na podstawie określonych parametrów termodynamicznych.

Uzyskane wyniki potwierdziły wysoką skuteczność obliczeń parametrów termodynamicznych w procesie wyboru składników stopowych, co potwierdzono na podstawie przedstawionych badań. Parametry termodynamiczne, takie jak entalpia mieszania, entropia konfiguracyjna, niedopasowanie w sieci krystalicznej wynikające z różnic w promieniach atomowych czy reguły Inue okazały się kluczowe w prognozowaniu i kontrolowaniu struktury stopów HEA. Pozwalają one na bardziej precyzyjne projektowanie składu chemicznego stopów, co jest szczególnie istotne w kontekście uzyskiwania pożądaných właściwości mechanicznych i strukturalnych. Przeprowadzone badania i obserwacje mikroskopowe wykazały, że możliwe jest otrzymanie struktury amorficznej bezpośrednio po topieniu łukowym, bez konieczności stosowania zwiększonej szybkości chłodzenia. Jest to istotnie odkrycie, ponieważ tradycyjnie do uzyskania amorficznej struktury w metalach wymagane jest wykorzystanie bardzo dużej szybkości chłodzenia. Osiągnięcie tego efektu w warunkach standardowych świadczy o wysokiej użyteczności i poprawności sugerowanych parametrów termodynamicznych. W przypadku stopów HEA o zmiennych stężeniach Hf, Mo oraz Zr potwierdzono wielofazową mikrostrukturę, o strukturach *BCC*, domniemywanych na podstawie obliczeń termodynamicznych. Rentgenowska analiza fazowa (XRD) potwierdziła obecność dwóch faz o strukturach *BCC* (dual-*BCC*), o niewielkich różnicach w parametrach komórek elementarnych. W przypadku próbek o zmiennym stężeniu Mo obserwowana była kontrakcja komórek elementarnych wraz ze wzrostem stężenia Mo. Odwrotną korelację potwierdzono dla próbek o zmiennych stężeniach Hf oraz Zr, gdzie obserwowana jest ekspansja związana z największymi promieniami atomowymi obu pierwiastków. Co ciekawe, analiza parametrów komórek elementarnych ujawniła wzrost wartości parametru sieciowego a_0 dla fazy *BCC2* oraz jedynie nieznaczny wzrost dla fazy *BCC1* wraz ze wzrostem stężenia Zr. Dokonana analiza składu chemicznego obu faz wskazuje, że Zr wykazuje silniejszą tendencję

do segregacji w jednej z faz BCC, co może wyjaśniać zaobserwowane zmiany parametru sieciowego.

Analiza mikrostruktury SEM potwierdziła obecność obszarów dendrytycznych oraz międzydendrytycznych, odpowiadających strukturom dual-BCC. Analogiczną mikrostrukturę potwierdzono w literaturze dla stopów o wysokiej entropii zawierających wybrane w rozprawie doktorskiej składniki stopowe. Analiza składu chemicznego SEM-EDS potwierdziła segregację składników stopowych na podstawie temperatur topnienia pierwiastków, co także opisano w literaturze. Jednakże, dla poszczególnych próbek obserwowano wzbogacenie w pierwiastki o niższej temperaturze topnienia. Analiza właściwości mechanicznych potwierdziła efekt umocnienia dla próbek o zmiennym stężeniu Mo, co zgadza się z doniesieniami literaturowymi. Wzrost efektu umocnienia przyczynił się do wzrostu mikro- oraz nano-twardości, jak również zredukowanego modułu Younga. W przypadku próbek o zmiennych stężeniach Hf oraz Zr obserwuje się spadek mikrotwardości wraz ze wzrostem stężenia obu składników stopowych. Uzyskane wyniki stanowią korelację odwrotną do mikrotwardości opisanej w literaturze dla dwuskładnikowych stopów Ti-Hf i Ti-Zr. Uzyskane wyniki stanowią ogromny potencjał do dalszych badań oraz dyskusji naukowych. Próbki o 10 % at. oraz 20 % at. dodatku Mo wykazywały odpowiednio najniższą oraz najwyższą mikrotwardość spośród wszystkich badanych materiałów, wynoszące odpowiednio $Mo_{10} = 427(9)$ HV1 oraz $Mo_{20} = 557(18)$ HV1. Należy jednak podkreślić, że uzyskane wartości mikrotwardości były wyższe w porównaniu do kości człowieka oraz komercyjnych biomateriałów, co nadal wymaga prac naukowo – badawczych, w celu obniżenia tej wielkości. Jednakże, wyższe wartości mikrotwardości potwierdzono w literaturze dla stopu NiTi poddanego intensywnej obróbce plastycznej.

Elektrochemiczna charakterystyka odporności korozyjnej w roztworze Ringera, symulującym środowisko płynów ustrojowych ciała człowieka potwierdziła wysoką odporność korozyjną wszystkich badanych materiałów. Potwierdzono, iż Zr wykazywał największy wpływ na uzyskane wartości potencjału przebicia warstwy tlenkowej (E_{BD}). Dla tej serii stopów o wysokiej entropii potwierdzono najniższą oraz najwyższą wartość E_{BD} spośród wszystkich badanych stopów, wynoszące odpowiednio 3,00 V vs. SCE dla próbki Zr0 oraz 7,60 V vs. SCE dla próbki Zr20. Ponadto, próbki o stężeniach Zr w zakresie od 5 % at. do 20 % at, prezentowały najwyższy potencjał przebicia warstwy tlenkowej w porównaniu do próbek o identycznych stężeniach Hf i Mo. Warto podkreślić, iż E_{BD} próbek o zmiennych stężeniach Hf, Mo i Zr był znacząco wyższy lub porównywalny do komercyjnie wykorzystywanych biomateriałów.

Analizując dane literaturowe, wysoką odporność korozyjną badanych stopów gwarantuje obecność tlenków TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , HfO_2 oraz MoO_2 . Dodatek hafnu nie wykazał znaczącego wpływu na poprawę właściwości mechanicznych badanych stopów HEA ani tym bardziej na właściwości odporności korozyjnej. Jego zastosowanie w analizowanych kompozycjach stopów nie przyniosło oczekiwanych korzyści, co jest także korzystne ze względu na to, że hafn jest kosztownym dodatkiem stopowym.

Bibliografia

- [1] J. Ågren „*Calculation of phase diagrams: Calphad*”, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., vol. 1, no. 3, pp. 355–360, 1996, doi: 10.1016/S1359-0286(96)80025-8.
- [2] M. Rittirum et al. „*High-throughput materials screening algorithm based on first-principles density functional theory and artificial neural network for high-entropy alloys*”, Sci. Rep., vol. 12, no. 1, p. 16653, 2022, doi: 10.1038/s41598-022-21209-0.
- [3] Y. Zhang, S. Guo, C. T. Liu and X. Yang „*Phase Formation Rules BT - High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*”, Springer International Publishing, 2016, pp. 21–49.
- [4] W. Hume-Rothery, W. Mabbott Gilbert, K. M. Channel Evans and H. C. H. Carpenter „*The freezing points, melting points, and solid solubility limits of the alloys of silver and copper with the elements of the b sub-groups*”, Philos. Trans. R. Soc. London. Ser. A, Contain. Pap. a Math. or Phys. Character, vol. 233, no. 721–730, pp. 1–97, 1934, doi: 10.1098/rsta.1934.0014.
- [5] J. W. Yeh, A. C. Yeh and S. Y. Chang „*Potential Applications and Prospects BT - High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*”, Springer International Publishing, 2016, pp. 493–512.
- [6] A. Biesiekierski, J. Wang, M. Abdel-Hady Gepreel and C. Wen „*A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys*”, Acta Biomater., vol. 8, no. 5, pp. 1661–1669, 2012, doi: 10.1016/j.actbio.2012.01.018.
- [7] B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan and P. P. Bhattacharjee “*1 - A brief history of alloys and the birth of high-entropy alloys*”, in High-Entropy Alloys (Second Edition), Elsevier, 2019, pp. 1–12.
- [8] 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, pp. 213–218, 2004, doi:10.1016/j.msea.2003.10.257.
- [9] J. W. Yeh et al. „*Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes*”, Adv. Eng. Mater., vol. 6, no. 5, pp. 299–303, 2004, doi: 10.1002/adem.200300567.
- [10] B. S. Murty, J. W. Yeh, and S. Ranganathan, „*Chapter 2 - High-Entropy Alloys: Basic Concepts*”, Butterworth-Heinemann, 2014, pp. 13–35.
- [11] Y. Xin et al. „*High-Entropy Alloys as a Platform for Catalysis: Progress, Challenges, and Opportunities*”, ACS Catal., vol. 10, no. 19, pp. 11280–11306, Oct. 2020, doi: 10.1021/acscatal.0c03617.

- [12] J. W. Yeh „*Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys*”, JOM, vol. 65, no. 12, pp. 1759–1771, 2013, doi: 10.1007/s11837-013-0761-6.
- [13] J. W. Yeh „*Physical Metallurgy of High-Entropy Alloys*”, JOM, vol. 67, no. 10, pp. 2254–2261, 2015, doi: 10.1007/s11837-015-1583-5.
- [14] E. J. Pickering and N. G. Jones „*High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects*”, Int. Mater. Rev., vol. 61, no. 3, pp. 183–202, 2016, doi: 10.1080/09506608.2016.1180020.
- [15] T. Yang *et al.* „*Structural damage and phase stability of Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy under high temperature ion irradiation*”, Acta Mater., vol. 188, pp. 1–15, 2020, doi: 10.1016/j.actamat.2020.01.060.
- [16] K. Jin *et al.* „*Effects of compositional complexity on the ion-irradiation induced swelling and hardening in Ni-containing equiatomic alloys*”, Scr. Mater., vol. 119, pp. 65–70, 2016, doi: 10.1016/j.scriptamat.2016.03.030.
- [17] W. Li, D. Xie, D. Li, Y. Zhang, Y. Gao and P. K. Liaw „*Mechanical behavior of high-entropy alloys*”, Progress in Materials Science, vol. 118, pp. 100777, 2021, doi: 10.1016/j.pmatsci.2021.100777.
- [18] M. Dada, P. Popoola, S. Adeosun and N. Mathe „*High Entropy Alloys for Aerospace Applications*”, in Aerodynamics, Rijeka: IntechOpen, 2019.
- [19] M. S. Lucas *et al.* „*Magnetic and vibrational properties of high-entropy alloys*”, J. Appl. Phys., vol. 109, no. 7, pp. 07E307, 2011, doi: 10.1063/1.3538936.
- [20] R. Liu *et al.* „*Entropy as a Gene-Like Performance Indicator Promoting Thermoelectric Materials*”, Adv. Mater., vol. 29, no. 38, pp. 1702712, Oct. 2017, doi: 10.1002/adma.201702712.
- [21] X. Yan and Y. Zhang „*Functional properties and promising applications of high entropy alloys*”, Scr. Mater., vol. 187, pp. 188–193, 2020, doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.06.017.
- [22] P. Xie *et al.* „*Highly efficient decomposition of ammonia using high-entropy alloy catalysts*”, Nat. Commun., vol. 10, no. 1, pp. 4011, 2019, doi: 10.1038/s41467-019-11848-9.
- [23] Y. Yao *et al.* „*Carbothermal shock synthesis of high-entropy-alloy nanoparticles*”, Science, vol. 359, no. 6383, pp. 1489–1494, 2018, doi: 10.1126/science.aan5412.
- [24] H. X. Guo, C. Y. He, X. L. Qiu, Y. Q. Shen, G. Liu and X. H. Gao „*A novel multilayer high temperature colored solar absorber coating based on high-entropy alloy MoNbHfZrTi: Optimized preparation and chromaticity investigation*”, Sol. Energy Mater. Sol. Cells, vol. 209, p. 110444, 2020, doi: 10.1016/j.solmat.2020.110444.

- [25] W. J. Sheng, X. Yang, J. Zhu, C. Wang and Y. Zhang „*Amorphous phase stability of NbTiAlSiNX high-entropy films*”, *Rare Met.*, vol. 37, no. 8, pp. 682–689, 2018, doi: 10.1007/s12598-016-0840-2.
- [26] W. Sheng, X. Yang, C. Wang and Y. Zhang „*Nano-Crystallization of High-Entropy Amorphous NbTiAlSiW_xN_y Films Prepared by Magnetron Sputtering*”, *Entropy*, vol. 18, no. 6, 2016, doi: 10.3390/e18060226.
- [27] S. Guo and C. T. Liu „*Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase*”, *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.*, vol. 21, no. 6, pp. 433–446, 2011, doi: 10.1016/S1002-0071(12)60080-X.
- [28] A. Takeuchi, K. Amiya, T. Wada, K. Yubuta, W. Zhang and A. Makino „*Entropies in Alloy Design for High-Entropy and Bulk Glassy Alloys*”, *Entropy*, vol. 15, no. 9, pp. 3810–3821, 2013, doi: 10.3390/e15093810.
- [29] Q. W. Xing and Y. Zhang „*Amorphous phase formation rules in high-entropy alloys*”, *Chinese Phys. B*, vol. 26, no. 1, pp. 18104, 2017, doi: 10.1088/1674-1056/26/1/018104.
- [30] X. Wang, W. Guo and Y. Fu „*High-entropy alloys: Emerging materials for advanced functional applications*”, *J. Mater. Chem. A*, vol. 9, no. 2, pp. 663–701, 2021, doi: 10.1039/d0ta09601f.
- [31] A. Inoue „*Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys*”, *Acta Mater.*, vol. 48, no. 1, pp. 279–306, 2000, doi: 10.1016/S1359-6454(99)00300-6.
- [32] Y. F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C. T. Liu and Y. Yang „*High-entropy alloy: challenges and prospects*”, *Mater. Today*, vol. 19, no. 6, pp. 349–362, 2016, doi: 10.1016/j.mattod.2015.11.026.
- [33] Y. Dong, Y. Lu, L. Jiang, T. Wang and T. Li „*Effects of electro-negativity on the stability of topologically close-packed phase in high entropy alloys*”, *Intermetallics*, vol. 52, pp. 105–109, 2014, doi: 10.1016/j.intermet.2014.04.001.
- [34] X. Yang and Y. Zhang „*Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys*”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 132, no. 2–3, pp. 233–238, 2012, doi: 10.1016/j.matchemphys.2011.11.021.
- [35] T. G. de Oliveira, D. V. Fagundes, P. Capellato, D. Sachs and A. A. A. P. da Silva „*A Review of Biomaterials Based on High-Entropy Alloys*”, *Metals (Basel)*, vol. 12, no. 11, 2022, doi: 10.3390/met12111940.
- [36] S. Wu, X. Liu, K. W. K. Yeung, C. Liu and X. Yang „*Biomimetic porous scaffolds for bone tissue engineering*”, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 80, pp. 1–36, 2014, doi: 10.1016/j.mser.2014.04.001.

- [37] A. Sanan and S. J. Haines „*Repairing Holes in the Head: A History of Cranioplasty*”, *Neurosurgery*, vol. 40, no. 3, pp. 588 - 603, 1997, doi: 10.1097/00006123-199703000-00033.
- [38] A. M. Shah, H. Jung and S. Skirboll „*Materials used in cranioplasty: a history and analysis*”, *Neurosurg. Focus FOC*, vol. 36, no. 4, pp. E19, 2014, doi: 10.3171/2014.2.FOCUS13561.
- [39] J. A. Donaldson „*The use of gold in dentistry*”, *Gold Bull.*, vol. 13, no. 3, pp. 117–124, 1980, doi: 10.1007/BF03216551.
- [40] C. M. Abraham „*A brief historical perspective on dental implants, their surface coatings and treatments*”, *Open Dent. J.*, vol. 8, pp. 50–55, 2014, doi: 10.2174/1874210601408010050.
- [41] X. Liu, P. K. Chu and C. Ding „*Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications*”, *Mater. Sci. Eng. R Reports*, vol. 47, no. 3, pp. 49–121, 2004, doi: 10.1016/j.mser.2004.11.001.
- [42] U. Kamachimudali, T. M. Sridhar and B. Raj „*Corrosion of bio implants*”, *Sadhana*, vol. 28, no. 3, pp. 601–637, 2003, doi: 10.1007/BF02706450.
- [43] M. Semlitsch and H. G. Willert „*Properties of implant alloys for artificial hip joints*”, *Med. Biol. Eng. Comput.*, vol. 18, no. 4, pp. 511–520, 1980, doi: 10.1007/BF02443329.
- [44] M. Saini, Y. Singh, P. Arora, V. Arora, and K. Jain „*Implant biomaterials: A comprehensive review*”, *World J. Clin. Cases*, vol. 3, no. 1, pp. 52, 2015, doi: 10.12998/wjcc.v3.i1.52.
- [45] S. C. Mears and S. L. Kates „*A Guide to Improving the Care of Patients with Fragility Fractures, Edition 2*”, *Geriatr. Orthop. Surg. & Rehabil.*, vol. 6, no. 2, pp. 58–120, 2015, doi: 10.1177/2151458515572697.
- [46] Z. Wang *et al.* „*Strain Rate Effect on the Thermomechanical Behavior of NiTi Shape Memory Alloys: A Literature Review*”, *Metals (Basel)*, vol. 13, no. 1, 2023, doi: 10.3390/met13010058.
- [47] C. Trépanier, M. Tabrizian, L. H. Yahia, L. Bilodeau and D. L. Piron „*Improvement of the Corrosion Resistance of NiTi Stents by Surface Treatments*”, *MRS Online Proc. Libr.*, vol. 459, pp. 363, 1996, doi: 10.1557/PROC-459-363.
- [48] Z. Lekston, D. Stróż and M. Jędrusik-Pawłowska „*Preparation and Characterization of Nitinol Bone Staples for Cranio-Maxillofacial Surgery*”, *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 21, no. 12, pp. 2650–2656, 2012, doi: 10.1007/s11665-012-0372-3.
- [49] A. Wichelhaus, M. Geserick, R. Hibst and F. G. Sander „*The effect of surface treatment and clinical use on friction in NiTi orthodontic wires*”, *Dent. Mater.*, vol. 21, no. 10, pp. 938–945, 2005, doi: 10.1016/j.dental.2004.11.011.

- [50] S. E. Schram, E. M. Warshaw and A. Laumann „*Nickel hypersensitivity: a clinical review and call to action*”, *Int. J. Dermatol.*, vol. 49, no. 2, pp. 115–125, 2010, doi: 10.1111/j.1365-4632.2009.04307.x.
- [51] M. S. Safavi, A. Bordbar-Khiabani, F. C. Walsh, M. Mozafari and J. Khalil-Allafi „*Surface modified NiTi smart biomaterials: Surface engineering and biological compatibility*”, *Curr. Opin. Biomed. Eng.*, vol. 25, pp. 100429, 2023, doi: 10.1016/j.cobme.2022.100429.
- [52] Niti-S™ LCD™ Biliary Stent, <https://www.duomed.com/en-DK/biliary-stent/niti-stm-lcdtm-biliary-stent> (data dostępu: 27.06.2024 r.)
- [53] S. Gialanella and A. Malandrucolo „*Titanium and Titanium Alloys BT - Aerospace Alloys*”, Springer International Publishing, 2020, pp. 129–189.
- [54] X. Yan, W. Cao and H. Li „*Biomedical Alloys and Physical Surface Modifications: A Mini-Review*”, *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 1. 2022, doi: 10.3390/ma15010066.
- [55] T. Albrektsson, B. Chrcanovic, P.-O. Östman and L. Sennerby „*Initial and long-term crestal bone responses to modern dental implants*”, *Periodontol.* 2000, vol. 73, no. 1, pp. 41–50, 2017, doi: 10.1111/prd.12176.
- [56] J. T. Steigenga, K. F. Al-Shammari, F. H. Nociti, C. E. Misch and H. L. Wang „*Dental Implant Design and Its Relationship to Long-Term Implant Success*”, *Implant Dent.*, vol. 12, no. 4, pp. 306–317, 2003, doi: 10.1097/01.id.0000091140.76130.a1.
- [57] C. N. Elias, J. H. C. Lima, R. Valiev and M. A. Meyers „*Biomedical applications of titanium and its alloys*”, *JOM*, vol. 60, no. 3, pp. 46–49, 2008, doi: 10.1007/s11837-008-0031-1.
- [58] M. Balazic, J. Kopac, M. J. Jackson and W. Ahmed „*Review: titanium and titanium alloy applications in medicine*”, *Int. J. Nano Biomater.*, vol. 1, no. 1, pp. 3–34, 2007, doi: 10.1504/IJNBM.2007.016517.
- [59] M. Niinomi „*Mechanical properties of biomedical titanium alloys*”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 243, no. 1, pp. 231–236, 1998, doi: 10.1016/S0921-5093(97)00806-X.
- [60] H. A. Zaman, S. Sharif, M. H. Idris, and A. Kamarudin „*Metallic Biomaterials for Medical Implant Applications: A Review*”, *Appl. Mech. Mater.*, vol. 735, pp. 19–25, 2015, doi: 10.4028/www.scientific.net/amm.735.19.
- [61] G. Lütjering and J. C. Williams „*Special Properties and Applications of Titanium*”, in *Titanium*, Springer Berlin Heidelberg, 2007, pp. 383–415.

- [62] M. Jamesh, S. Kumar and T. S. N. Sankara Narayanan „*Effect of Thermal Oxidation on Corrosion Resistance of Commercially Pure Titanium in Acid Medium*”, *J. Mater. Eng. Perform.*, vol. 21, no. 6, pp. 900–906, 2012, doi: 10.1007/s11665-011-9970-8.
- [63] B. Sivakumar, L. C. Pathak and R. Singh „*Role of surface roughness on corrosion and fretting corrosion behaviour of commercially pure titanium in Ringer’s solution for bio-implant application*”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 401, pp. 385–398, 2017, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.01.033.
- [64] N. Schiff, B. Grosgeat, M. Lissac and F. Dalard „*Influence of fluoride content and pH on the corrosion resistance of titanium and its alloys*”, *Biomaterials*, vol. 23, no. 9, pp. 1995–2002, 2002, doi: 10.1016/S0142-9612(01)00328-3.
- [65] J. A. Callejas, A. Brizuela, B. Ríos-Carrasco and J. Gil „*The Characterization of Titanium Particles Released from Bone-Level Titanium Dental Implants: Effect of the Size of Particles on the Ion Release and Cytotoxicity Behaviour*”, *Materials (Basel)*, vol. 15, no. 10, 2022, doi: 10.3390/ma15103636.
- [66] S. Ali *et al.* „*Biocompatibility and corrosion resistance of metallic biomaterials*”, *Correv*, vol. 38, no. 5, pp. 381–402, 2020, doi: doi:10.1515/correv-2020-0001.
- [67] H. F. Li *et al.* „*In vitro and in vivo studies on biodegradable CaMgZnSrYb high-entropy bulk metallic glass*”, *Acta Biomater.*, vol. 9, no. 10, pp. 8561–8573, 2013, doi: 10.1016/j.actbio.2013.01.029.
- [68] S. Bose, L. C. Pathak and R. Singh „*Response of boride coating on the Ti-6Al-4V alloy to corrosion and fretting corrosion behavior in Ringer’s solution for bio-implant application*”, *Appl. Surf. Sci.*, vol. 433, pp. 1158–1174, 2018, doi: 10.1016/j.apsusc.2017.09.223.
- [69] S. Kumar and T. S. N. Sankara Narayanan „*Electrochemical characterization of β -Ti alloy in Ringer’s solution for implant application*”, *J. Alloys Compd.*, vol. 479, no. 1, pp. 699–703, 2009, doi: 10.1016/j.jallcom.2009.01.036.
- [70] J. Zajc, A. Moličnik and S. K. Fokter „*Dual Modular Titanium Alloy Femoral Stem Failure Mechanisms and Suggested Clinical Approaches*”, *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 11, 2021, doi: 10.3390/ma14113078.
- [71] Y. Sasikumar and N. Rajendran „*Effect of Fluoride Concentration and pH on Corrosion Behavior of Ti-15Mo in Artificial Saliva*”, *J. Bio- Tribo-Corrosion*, vol. 4, no. 1, p. 3, 2017, doi: 10.1007/s40735-017-0119-7.
- [72] M. Karthega, V. Raman and N. Rajendran „*Influence of potential on the electrochemical behaviour of β titanium alloys in Hank’s solution*”, *Acta Biomater.*, vol. 3, no. 6, pp. 1019–1023, 2007, doi: 10.1016/j.actbio.2007.02.009.

- [73] S. Kumar and T. S. N. S. Narayanan „*Corrosion behaviour of Ti–15Mo alloy for dental implant applications*”, *J. Dent.*, vol. 36, no. 7, pp. 500–507, 2008, doi: 10.1016/j.jdent.2008.03.007.
- [74] V. S. Saji and H. C. Choe „*Electrochemical corrosion behaviour of nanotubular Ti–13Nb–13Zr alloy in Ringer’s solution*”, *Corros. Sci.*, vol. 51, no. 8, pp. 1658–1663, 2009, doi: 10.1016/j.corsci.2009.04.013.
- [75] S. L. Assis, S. Woly nec and I. Costa „*The electrochemical behaviour of Ti-13Nb-13Zr alloy in various solutions*”, *Mater. Corros.*, vol. 59, no. 9, pp. 739–743, 2008, doi: 10.1002/maco.200804148.
- [76] W. Simka *et al.* „*Electrochemical polishing of Ti–13Nb–13Zr alloy*”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 213, pp. 239–246, 2012, doi: 10.1016/j.surfcoat.2012.10.055.
- [77] Y. Xu, Y. Xiao, D. Yi, H. Liu, L. Wu and J. Wen „*Corrosion behavior of Ti–Nb–Ta–Zr–Fe alloy for biomedical applications in Ringer’s solution*”, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, vol. 25, no. 8, pp. 2556–2563, 2015, doi: 10.1016/S1003-6326(15)63875-4.
- [78] J. I. Qazi and H. J. Rack „*Metastable Beta Titanium Alloys for Orthopedic Applications*”, *Adv. Eng. Mater.*, vol. 7, no. 11, pp. 993–998, 2005, doi: 10.1002/adem.200500060.
- [79] Surgical Simplex P Bone Cement, <https://www.indiamart.com/proddetail/surgical-simplex-p-bone-cement-23485562462.html> (data dostępu: 27.06.2024 r.).
- [80] T. Yamamuro, T. Nakamura, H. Iida and Y. Matsuda „*A New Model of Bone-Conserving Cementless Hip Prosthesis Made of High-Tech Materials: Kobelco H-5 BT - Joint Arthroplasty*”, *Rinsho Seikei Geka*, vol. 34, no. 11, p. 1331 - 1338, 1999, pp. 213–224, doi: 10.11477/mf.1408902839.
- [81] Y. Okazaki „*Effect of friction on anodic polarization properties of metallic biomaterials*”, *Biomaterials*, vol. 23, no. 9, pp. 2071–2077, 2002, doi: 10.1016/S0142-9612(01)00337-4.
- [82] Y. Matsuda, T. Nakamura, K. Ido, M. Oka, H. Okumura and T. Matsushita „*Femoral component made of Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy in total hip arthroplasty*”, *J. Orthop. Sci.*, vol. 2, no. 3, pp. 166–170, 1997, doi: 10.1007/BF02492973.
- [83] M. Niinomi, T. Akahori, S. Katsura, K. Yamauchi and M. Ogawa „*Mechanical characteristics and microstructure of drawn wire of Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr for biomedical applications*”, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 27, no. 1, pp. 154–161, 2007, doi: 10.1016/j.msec.2006.04.008.
- [84] V. Raman, S. Nagarajan and N. Rajendran „*Electrochemical impedance spectroscopic characterisation of passive film formed over β Ti–29Nb–13Ta–4.6Zr alloy*”, *Electrochem. commun.*, vol. 8, no. 8, pp. 1309–1314, 2006, doi: 10.1016/j.elecom.2006.06.004.

- [85] J. Feng, Y. Tang, J. Liu, P. Zhang, C. Liu and L. Wang „*Bio-high entropy alloys: Progress, challenges, and opportunities*”, *Front. Bioeng. Biotechnol.*, vol. 10, no. September, pp. 1–26, 2022, doi: 10.3389/fbioe.2022.977282.
- [86] O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang and P. K. Liaw „*Refractory high-entropy alloys*”, *Intermetallics*, vol. 18, no. 9, pp. 1758–1765, 2010, doi: 10.1016/j.intermet.2010.05.014.
- [87] N. Hashimoto, Y. Al-Zain, A. Yamamoto, T. Koyano, H. Y. Kim and S. Miyazaki „*Novel beta-type high entropy shape memory alloys with low magnetic susceptibility and high biocompatibility*”, *Mater. Lett.*, vol. 287, pp. 129286, 2021, doi: 10.1016/j.matlet.2020.129286.
- [88] G. Popescu *et al.* „*New TiZrNbTaFe high entropy alloy used for medical applications*”, *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.*, vol. 400, no. 2, pp. 22049, 2018, doi: 10.1088/1757-899X/400/2/022049.
- [89] W. Wang *et al.* „*Novel Ti-Zr-Hf-Nb-Fe refractory high-entropy alloys for potential biomedical applications*”, *J. Alloys Compd.*, vol. 906, pp. 164383, 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.164383.
- [90] Y. H. Li *et al.* „*Biomedical TiNbZrTaSi alloys designed by d-electron alloy design theory*”, *Mater. Des.*, vol. 85, pp. 7–13, 2015, doi: 10.1016/j.matdes.2015.06.176.
- [91] M. Calin *et al.* „*Tailoring biocompatible Ti-Zr-Nb-Hf-Si metallic glasses based on high-entropy alloys design approach*”, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 121, pp. 111733, 2021, doi: 10.1016/j.msec.2020.111733.
- [92] M. C. Spataru *et al.* „*Assessment of the Effects of Si Addition to a New TiMoZrTa System*”, *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 24, 2021, doi: 10.3390/ma14247610.
- [93] M. S. Baltatu *et al.* „*Design, Synthesis, and Preliminary Evaluation for Ti-Mo-Zr-Ta-Si Alloys for Potential Implant Applications*”, *Materials (Basel)*, vol. 14, no. 22, 2021, doi: 10.3390/ma14226806.
- [94] G. Bonaventura *et al.* „*Biocompatibility between Silicon or Silicon Carbide surface and Neural Stem Cells*”, *Sci. Rep.*, vol. 9, no. 1, p. 11540, 2019, doi: 10.1038/s41598-019-48041-3.
- [95] W. Yang, S. J. Pang, G. Wang, Y. Liu, P. K. Liaw and T. Zhang „*Ti–Zr–Hf–Nb–Ta–Sn high-entropy alloys with good properties as potential biomaterials*”, *Rare Met.*, vol. 41, no. 7, pp. 2305–2315, 2022, doi: 10.1007/s12598-021-01938-3.
- [96] M. G. Poletti, G. Fiore, B. A. Szost and L. Battezzati „*Search for high entropy alloys in the X-NbTaTiZr systems (X = Al, Cr, V, Sn)*”, *J. Alloys Compd.*, vol. 620, pp. 283–288, 2015, doi: 10.1016/j.jallcom.2014.09.145.

- [97] X. Wang *et al.* „*Mechanical, Corrosion, and Wear Properties of TiZrTaNbSn Biomedical High-Entropy Alloys*”, *Coatings*, vol. 12, no. 12, 2022, doi: 10.3390/coatings12121795.
- [98] A. Motallebzadeh, M. B. Yagci, E. Bedir, C. B. Aksoy and D. Canadinc „*Mechanical Properties of TiTaHfNbZr High-Entropy Alloy Coatings Deposited on NiTi Shape Memory Alloy Substrates*”, *Metall. Mater. Trans. A*, vol. 49, no. 6, pp. 1992–1997, 2018, doi: 10.1007/s11661-018-4605-4.
- [99] C. B. Aksoy, D. Canadinc and M. B. Yagci „*Assessment of Ni ion release from TiTaHfNbZr high entropy alloy coated NiTi shape memory substrates in artificial saliva and gastric fluid*”, *Mater. Chem. Phys.*, vol. 236, p. 121802, 2019, doi: 10.1016/j.matchemphys.2019.121802.
- [100] N. Tüten, D. Canadinc, A. Motallebzadeh and B. Bal „*Microstructure and tribological properties of TiTaHfNbZr high entropy alloy coatings deposited on Ti6Al4V substrates*”, *Intermetallics*, vol. 105, pp. 99–106, 2019, doi: 10.1016/j.intermet.2018.11.015.
- [101] V. Braic, M. Balaceanu, M. Braic, A. Vladescu, S. Panseri and A. Russo „*Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications*”, *J. Mech. Behav. Biomed. Mater.*, vol. 10, pp. 197–205, 2012, doi: 10.1016/j.jmbbm.2012.02.020.
- [102] N. S. Peighambardoust, A. A. Alamdari, U. Unal and A. Motallebzadeh „*In vitro biocompatibility evaluation of Ti_{1.5}ZrTa_{0.5}Nb_{0.5}Hf_{0.5} refractory high-entropy alloy film for orthopedic implants: Microstructural, mechanical properties and corrosion behavior*”, *J. Alloys Compd.*, vol. 883, pp. 160786, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.160786.
- [103] X. Zhang, P. Eklund and R. Shu „*Superconductivity in (TaNb)_{1-x}(ZrHfTi)_xMo_y high-entropy alloy films*”, *Appl. Phys. Lett.*, vol. 123, no. 5, pp. 51902, Jul. 2023, doi: 10.1063/5.0159276.
- [104] S. P. Wang and J. Xu „*TiZrNbTaMo high-entropy alloy designed for orthopedic implants: As-cast microstructure and mechanical properties*”, *Mater. Sci. Eng. C*, vol. 73, pp. 80–89, 2017, doi: 10.1016/j.msec.2016.12.057.
- [105] M. Todai, T. Nagase, T. Hori, A. Matsugaki, A. Sekita and T. Nakano „*Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials*”, *Scr. Mater.*, vol. 129, pp. 65–68, 2017, doi: 10.1016/j.scriptamat.2016.10.028.
- [106] T. Hori, T. Nagase, M. Todai, A. Matsugaki and T. Nakano „*Development of non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials*”, *Scr. Mater.*, vol. 172, pp. 83–87, 2019, doi: 10.1016/j.scriptamat.2019.07.011.

- [107] J. Shittu *et al.* “*Biocompatible High Entropy Alloys with Excellent Degradation Resistance in a Simulated Physiological Environment*”, ACS Appl. Bio Mater., vol. 3, no. 12, pp. 8890–8900, Dec. 2020, doi: 10.1021/acsabm.0c01181.
- [108] Q.T. Song and J. Xu „*(TiZrNbTa)₉₀Mo₁₀ high-entropy alloy: Electrochemical behavior and passive film characterization under exposure to Ringer’s solution*”, Corros. Sci., vol. 167, pp. 108513, 2020, doi: 10.1016/j.corsci.2020.108513.
- [109] N. Hua *et al.* „*Mechanical, corrosion, and wear properties of biomedical Ti–Zr–Nb–Ta–Mo high entropy alloys*”, J. Alloys Compd., vol. 861, pp. 157997, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2020.157997.
- [110] P. Kumar, N. K. Jain, S. Jaiswal and S. Gupta „*Development of Ti–Ta–Nb–Mo–Zr high entropy alloy by μ -plasma arc additive manufacturing process for knee implant applications and its biocompatibility evaluation*”, J. Mater. Res. Technol., vol. 22, pp. 541–555, 2023, doi: 10.1016/j.jmrt.2022.11.167.
- [111] J. E. Torrento *et al.* „*Development of non-equiatomic Bio-HEAs based on TiZrNbTa-(Mo and Mn)*”, APL Mater., vol. 10, no. 8, p. 81113, 2022, doi: 10.1063/5.0100465.
- [112] T. Ishimoto *et al.* „*Development of TiNbTaZrMo bio-high entropy alloy (BioHEA) super-solid solution by selective laser melting, and its improved mechanical property and biocompatibility*”, Scr. Mater., vol. 194, pp. 113658, 2021, doi: 10.1016/j.scriptamat.2020.113658.
- [113] W. Yang, S. Pang, Y. Liu, Q. Wang, P. K. Liaw and T. Zhang „*Design and properties of novel Ti–Zr–Hf–Nb–Ta high-entropy alloys for biomedical applications*”, Intermetallics, vol. 141, pp. 107421, 2022, doi: 10.1016/j.intermet.2021.107421.
- [114] S. Gurel, A. Nazarahari, D. Canadinc, H. Cabuk and B. Bal „*Assessment of biocompatibility of novel TiTaHf-based high entropy alloys for utility in orthopedic implants*”, Mater. Chem. Phys., vol. 266, p. 124573, 2021, doi: 10.1016/j.matchemphys.2021.124573.
- [115] S. Gurel, M. B. Yagci, B. Bal and D. Canadinc „*Corrosion behavior of novel Titanium-based high entropy alloys designed for medical implants*”, Mater. Chem. Phys., vol. 254, no. June, pp. 123377, 2020, doi: 10.1016/j.matchemphys.2020.123377.
- [116] Y. Iijima, T. Nagase, A. Matsugaki, P. Wang, K. Ameyama and T. Nakano „*Design and development of Ti–Zr–Hf–Nb–Ta–Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials*”, Mater. Des., vol. 202, pp. 109548, 2021, doi: 10.1016/j.matdes.2021.109548.

- [117] W. Yang, Y. Liu, S. Pang, P. K. Liaw and T. Zhang „*Bio-corrosion behavior and in vitro biocompatibility of equimolar TiZrHfNbTa high-entropy alloy*”, *Intermetallics*, vol. 124, no. June, pp. 106845, 2020, doi: 10.1016/j.intermet.2020.106845.
- [118] M. Gueye *et al.* „*Study of the stability under in vitro physiological conditions of surface silanized equimolar HfNbTaTiZr high-entropy alloy: A first step toward bio-implant applications*”, *Surf. Coatings Technol.*, vol. 385, pp. 125374, 2020, doi: 10.1016/j.surfcoat.2020.125374.
- [119] S. Vrtnik *et al.* „*Superconductivity in thermally annealed Ta-Nb-Hf-Zr-Ti high-entropy alloys*”, *J. Alloys Compd.*, vol. 695, pp. 3530–3540, 2017, doi: 10.1016/j.jallcom.2016.11.417.
- [120] F. von Rohr, M. J. Winiarski, J. Tao, T. Klimczuk and R. J. Cava „*Effect of electron count and chemical complexity in the Ta-Nb-Hf-Zr-Ti high-entropy alloy superconductor*”, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, vol. 113, no. 46, pp. E7144–E7150, Nov. 2016, doi: 10.1073/pnas.1615926113.
- [121] K. Y. Wu, S. K. Chen, and J. M. Wu „*Superconducting in Equal Molar NbTaTiZr-Based High-Entropy Alloys*”, *Nat. Sci.*, vol. 10, no. 03, pp. 110–124, 2018, doi: 10.4236/ns.2018.103012.
- [122] F. O. von Rohr and R. J. Cava „*Isoelectronic substitutions and aluminium alloying in the Ta-Nb-Hf-Zr-Ti high-entropy alloy superconductor*”, *Phys. Rev. Mater.*, vol. 2, no. 3, pp. 34801, Mar. 2018, doi: 10.1103/PhysRevMaterials.2.034801.
- [123] J. Kitagawa, K. Hoshi, Y. Kawasaki, R. Koga, Y. Mizuguchi and T. Nishizaki „*Superconductivity and hardness of the equiatomic high-entropy alloy HfMoNbTiZr*”, *J. Alloys Compd.*, vol. 924, pp. 166473, 2022, doi: 10.1016/j.jallcom.2022.166473.
- [124] K. Jasiewicz *et al.* „*Pressure effects on the electronic structure and superconductivity of (TaNb)_{0.67}(HfZrTi)_{0.33} high entropy alloy*”, *Phys. Rev. B*, vol. 100, no. 18, pp. 184503, 2019, doi: 10.1103/PhysRevB.100.184503.
- [125] J. González-Masís, J. M. Cubero-Sesin, A. Campos-Quirós and K. Edalati „*Synthesis of biocompatible high-entropy alloy TiNbZrTaHf by high-pressure torsion*”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 825, pp. 141869, 2021, doi: 10.1016/j.msea.2021.141869.
- [126] J. E. Berger, A. M. Jorge Jr., 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, pp. 158837, 2021, doi: 10.1016/j.jallcom.2021.158837.
- [127] Z. P. Lu and C. T. Liu „*Role of minor alloying additions in formation of bulk metallic glasses: A Review*”, *J. Mater. Sci.*, vol. 39, no. 12, pp. 3965–3974, 2004, doi: 10.1023/B:JMSC.0000031478.73621.64.

- [128] H. Matsuno, A. Yokoyama, F. Watari, M. Uo and T. Kawasaki „*Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium*”, *Biomaterials*, vol. 22, no. 11, pp. 1253–1262, 2001, doi: 10.1016/S0142-9612(00)00275-1.
- [129] S. Mohammadi, M. Esposito, M. Cucu, L. E. Ericson and P. Thomsen „*Tissue response to hafnium*”, *J. Mater. Sci. Mater. Med.*, vol. 12, no. 7, pp. 603–611, 2001, doi: 10.1023/A:1011237610299.
- [130] J. Rituerto Sin, A. Neville and N. Emami „*Corrosion and tribocorrosion of hafnium in simulated body fluids*”, *J. Biomed. Mater. Res. - Part B Appl. Biomater.*, vol. 102, no. 6, pp. 1157–1164, 2014, doi: 10.1002/jbm.b.33097.
- [131] B. Wang, W. Ruan, J. Liu, T. Zhang, H. Yang and J. Ruan „*Microstructure, mechanical properties, and preliminary biocompatibility evaluation of binary Ti–Zr alloys for dental application*”, *J. Biomater. Appl.*, vol. 33, no. 6, pp. 766–775, 2019, doi: 10.1177/0885328218811052.
- [132] Y. L. Zhou, M. Niinomi and T. Akahori „*Dynamic Young's Modulus and Mechanical Properties of Ti-Hf Alloys*”, *Mater. Trans.*, vol. 45, no. 5, pp. 1549–1554, 2004, doi: 10.2320/matertrans.45.1549.
- [133] C. C. Juan *et al.* „*Solution strengthening of ductile refractory HfMo_xNbTaTiZr high-entropy alloys*”, *Mater. Lett.*, vol. 175, pp. 284–287, 2016, doi: 10.1016/j.matlet.2016.03.133.
- [134] Y. Zhang, C. C. Koch, S. G. Ma, H. Zhang and Y. Pan „*Fabrication Routes BT - High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*”, Springer International Publishing, 2016, pp. 151–179.
- [135] D. Jain, V. Sudarsan and A. K. Tyagi „*Synthesis of Metallic Materials by Arc Melting Technique BT - Handbook on Synthesis Strategies for Advanced Materials : Volume-I: Techniques and Fundamentals*”, Springer Singapore, 2021, pp. 197–213.
- [136] J. Zýka *et al.* „*Microstructure and room temperature mechanical properties of different 3 and 4 element medium entropy alloys from HfNbTaTiZr system*”, *Entropy*, vol. 21, no. 2, 2019, doi: 10.3390/e21020114.
- [137] J. Málek *et al.* „*The effect of Zr on the microstructure and properties of Ti-35Nb-XZr alloy*”, *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 675, pp. 1–10, 2016, doi: 10.1016/j.msea.2016.07.069.
- [138] R. Purohit, K. K. Patel, G. K. Gupta and R. S. Rana „*Development of Ni-Ti Shape Memory Alloys through Novel Powder Metallurgy Route and Effect of Rolling on their properties*”, *Mater. Today Proc.*, vol. 4, no. 4, Part D, pp. 5330–5335, 2017, doi: 10.1016/j.matpr.2017.05.043.

- [139] M. L. Teffo, N. E. Nyakane, M. Seerane, M. B. Shongwe and R. Machaka „*The effect of alloying elements on densification and mechanical behaviour of titanium based alloy*”, Mater. Today Proc., vol. 38, pp. 1203–1208, 2021, doi: 10.1016/j.matpr.2020.09.280.
- [140] J. Lin *et al.* „*Novel Ti-Ta-Hf-Zr alloys with promising mechanical properties for prospective stent applications*”, Sci. Rep., vol. 6, no. 1, pp. 37901, 2016, doi: 10.1038/srep37901.
- [141] L. Shao, M. Yang, L. Ma and B. Y. Tang „*Effect of Ta and Ti content on high temperature elasticity of HfNbZrTa_{1-x}Ti_x refractory high-entropy alloys*”, Int. J. Refract. Met. Hard Mater., vol. 95, pp. 105451, 2021, doi: 10.1016/j.ijrmhm.2020.105451.
- [142] S. Gurel, M. B. Yagci, D. Canadinc, G. Gerstein, B. Bal and H. J. Maier „*Fracture behavior of novel biomedical Ti-based high entropy alloys under impact loading*”, Mater. Sci. Eng. A, vol. 803, pp. 140456, 2021, doi: 10.1016/j.msea.2020.140456.
- [143] M. Moschetti *et al.* „*On the Room-Temperature Mechanical Properties of an Ion-Irradiated TiZrNbHfTa Refractory High Entropy Alloy*”, JOM, vol. 72, no. 1, pp. 130–138, 2020, doi: 10.1007/s11837-019-03861-6.
- [144] P. Haušild, J. Čížek, J. Čech, J. Zýka and H. S. Kim „*Indentation size effect in high pressure torsion processed high entropy alloy*”, Acta Polytech. CTU Proc., vol. 27, no. SE-Articles, pp. 141–144, Jun. 2020, doi: 10.14311/APP.2020.27.0141.
- [145] N. D. Stepanov, N. Y. Yurchenko, S. V Zherebtsov, M. A. Tikhonovsky and G. A. Salishchev „*Aging behavior of the HfNbTaTiZr high entropy alloy*”, Mater. Lett., vol. 211, pp. 87–90, 2018, doi: 10.1016/j.matlet.2017.09.094.
- [146] B. Sharma, K. Nagano, K. K. Saxena, H. Fujiwara and K. Ameyama „*Application of Hydride Process in Achieving Equimolar TiNbZrHfTa BCC Refractory High Entropy Alloy*”, Crystals (Basel), vol. 10, no. 11, 2020, doi: 10.3390/cryst10111020.
- [147] Z. Cai, T. Shafer, I. Watanabe, M. E. Nunn and T. Okabe „*Electrochemical characterization of cast titanium alloys*”, Biomaterials, vol. 24, no. 2, pp. 213–218, 2003, doi: 10.1016/S0142-9612(02)00293-4.
- [148] M. Szklarska, B. Łosiewicz, G. Dercz, M. Zubko, R. Albrecht and D. Stróż, „*Characterization of long-term corrosion performance of Ti15Mo alloy in saline solution*”, Arch. Metall. Mater., vol. 64, no. 2, pp. 773–778, 2019, doi: 10.24425/amm.2019.127612.

Spis rysunków, tabel i rycin

Spis rysunków

Rysunek 1. Klasyfikacja stopów na podstawie wartości entropii konfiguracyjnej / mieszania [10] _____	22
Rysunek 2. Cztery główne efekty charakterystyczne dla stopów o wysokiej entropii [11] _____	23
Rysunek 3. Wizualizacja sieci krystalicznej dziesięcioskładnikowego stopu o wysokiej entropii oraz dwóch komórek elementarnych regularnych przestrzennie centrowanych (BCC) dla czystego pierwiastka oraz pięcioskładnikowego stopu o wysokiej entropii [10] _____	24
Rysunek 4. Stent Niti-S™ LCD™ Biliary Stent wykonany ze stopu NiTi wykazujący efekt pamięci kształtu [52]	35
Rysunek 5. Wizualizacja struktur dwóch najczęściej występujących faz w stopach na bazie tytanu: a) struktura fazy α (HCP), b) struktura fazy β (BCC) [53] _____	35
Rysunek 6. Implant dentystyczny wytworzony z komercyjnie czystego tytanu Grade 4 [65] _____	37
Rysunek 7. Endoproteza stawu biodrowego wytworzona ze stopu Ti-6Al-4V [70] _____	38
Rysunek 8. Chirurgiczny cement kostny Simplex® P wytworzony ze stopu Ti-12Mo-6Zr-2Fe [79] _____	40
Rysunek 9. Pierwiastki w postaci litej wykorzystane do wytworzenia stopu $Co_{15}Cr_{15}Mo_{25}Si_{15}Y_{15}Zr_{15}$ badanego w Publikacji 1 _____	57
Rysunek 10. Komercyjne proszki, pręt Hf oraz Hf w postaci proszkowej wykorzystane do wytworzenia naważek [Publikacje 2 – 4] _____	58
Rysunek 11. Obrazy mikrostruktury proszków wykorzystanych do przygotowania naważek badanych stopów o wysokiej entropii [Publikacja 2] _____	59
Rysunek 12. Zaprojektowane urządzenie do wstępnego mieszania odważonych proszków [Publikacje 2 – 4] _____	59
Rysunek 13. Prasa hydrauliczna, matryca o średnicy 10 mm wykorzystane w procesie prasowania wstępnie zmieszanych proszków oraz finalna wypraska [Publikacje 2 – 4] _____	60
Rysunek 14. Piec do topienia łukowego wykorzystany do wytworzenia badanych materiałów w formie wlewków [Publikacje 1 – 4] _____	61
Rysunek 15. Dyfraktogram eksperymentalny zarejestrowany metodą XRD z naniesionymi indeksami poszczególnych faz [Publikacja 1] _____	65
Rysunek 16. Obraz mikrostruktury SEM zarejestrowany w kontraście elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) [Publikacja 1] _____	65
Rysunek 17. Mapy rozkładu pierwiastków zarejestrowane metodą SEM-EDS [Publikacja 1] _____	66
Rysunek 18. Obrazy w jasnym polu widzenia (a, c, h, j), elektronogramy (b, d, e, g, i), obraz w ciemnym polu widzenia (j) oraz obraz wysokorozdzielczy (f) dla próbki $Co_{15}Cr_{15}Mo_{25}Si_{15}Y_{15}Zr_{15}$ przygotowanej w postaci tzw. „cienkiej folii” [Publikacja 1] _____	66
Rysunek 19. Dyfraktogramy eksperymentalne z naniesionymi indeksami odpowiednio fazy BCC1 oraz BCC2 dla próbek $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$ [Publikacja 2] _____	68
Rysunek 20. Wykres zależności parametrów komórek elementarnych faz BCC1 oraz BCC2 od zmiany stężenia Mo w badanych stopach $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$ [Publikacja 2] _____	68
Rysunek 21. Obrazy mikrostruktury zarejestrowane w trybie elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) z naniesionymi znacznikami faz BCC1 oraz BCC2 dla wszystkich badanych próbek o zmiennej zawartości Mo [Publikacja 2] _____	69
Rysunek 22. Wykresy zależności: a) zredukowanego modułu Younga, b) nano- oraz mikrotwardości od stężenia Mo w badanych stopach o wysokiej entropii [Publikacja 2] _____	70
Rysunek 23. Krzywe polaryzacji anodowej dla badanych próbek o zmiennej zawartości Mo [Publikacja 2] _____	71
Rysunek 24. Dyfraktogramy eksperymentalne z naniesionymi indeksami płaszczyzn krystalograficznych dla wszystkich badanych stopów o wysokiej entropii o zmiennej zawartości Hf [Publikacja 3] _____	74
Rysunek 25. Wykres zależności parametrów komórek elementarnych faz BCC1 oraz BCC2 od stężenia Hf [Publikacja 3] _____	74
Rysunek 26. Obrazy mikrostruktury zarejestrowane w trybie elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) z zidentyfikowanymi obszarami odpowiadającymi fazom BCC1 oraz BCC2 dla wszystkich próbek o zmiennej zawartości Hf [Publikacja 3] _____	75
Rysunek 27. a) Wykres zależności mikrotwardości od stężenia Hf; b) porównanie mikrotwardości z mikrotwardością zmierzoną dla próbek o zmiennej zawartości Mo, zaprezentowanych w Publikacji 2 [Publikacja 3] _____	76
Rysunek 28. Krzywe polaryzacji anodowej dla próbek o zmiennym stężeniu Hf [Publikacja 3] _____	77

Rysunek 29. Porównanie potencjałów przebicia warstwy tlenkowej (E_{BD}) stopów o zmiennym stężeniu Hf z potencjałem przebicia warstwy tlenkowej materiałów o wysokiej entropii stanowiących podstawę Publikacji 2 [Publikacja 3]	78
Rysunek 30. Graficzne przedstawienie wartości obliczeń termodynamicznych dla próbek o zmiennej zawartości Zr, Hf oraz Mo [Publikacje 2 – 4]	80
Rysunek 31. Dyfraktogramy eksperymentalne zarejestrowane dla próbek o zmiennym stężeniu Zr wraz z indeksami odpowiadającymi odpowiednio fazom BCC1 oraz BCC2 [Publikacja 4]	82
Rysunek 32. Graficzne przedstawienie parametrów komórek elementarnych faz BCC1 oraz BCC2 wraz ze wzrostem stężenia Zr [Publikacja 4]	83
Rysunek 33 a) Zestawienie graficzne parametrów komórek elementarnych faz BCC1 oraz BCC2, udokładnionych metodą Powleya dla badanych próbek o zmiennym stężeniu Zr, Hf oraz Mo, b) wpływ zmiennego stężenia Hf, Mo i Zr na udokładnione parametry komórki elementarnej fazy BCC1, c) wpływ zmiennego stężenia Hf, Mo i Zr na udokładnione parametry komórki elementarnej fazy BCC2 oraz d) zestawienie udokładnionych parametrów komórek elementarnych faz BCC1 dla wszystkich badanych stopów w formie punktowej oraz e) zestawienie udokładnionych parametrów komórek elementarnych faz BCC2 dla wszystkich badanych stopów w formie punktowej [Publikacje 2-4]	84
Rysunek 34. Obrazy mikrostruktury zarejestrowane w trybie elektronów wstecznie rozproszonych (BSE) dla próbek o zmiennej zawartości Zr z zidentyfikowanymi fazami BCC1 oraz BCC2 [Publikacja 4]	86
Rysunek 35. Wykres zależności średniego, procentowego udziału faz BCC1 oraz BCC2 w zależności od stężenia Zr i Hf [Publikacje 3 – 4]	87
Rysunek 36. Zestawienie średnich składów chemicznych dla próbek o zmiennej zawartości Zr, Hf oraz Mo odpowiednio dla faz BCC1 i BCC2 [Publikacje 2-4]	88
Rysunek 37. Wykres zależności mikrotwardości od stężenia Zr [Publikacja 4]	89
Rysunek 38. a) Porównanie mikrotwardości dla wszystkich badanych stopów o zmiennej zawartości Zr, Hf i Mo w formie histogramu, b) podobne graficzne porównanie mikrotwardości wszystkich badanych stopów w formie wykresu punktowego [Publikacje 2 – 4]	92
Rysunek 39. Krzywe polaryzacji anodowej dla próbek o zmiennym stężeniu Zr [Publikacja 4]	93
Rysunek 40. a) Graficzne przedstawienie potencjałów przebicia warstwy tlenkowej (E_{BD}) wszystkich badanych stopów o zmiennym stężeniu Zr, Hf i Mo w formie histogramu oraz b) w formie wykresu punktowego [Publikacje 2 – 4]	94

Spis tabel

Tabela 1. Wartości entropii konfiguracyjnej (ΔS_{conf}) / mieszania (ΔS_{mix}) równo-atomowych materiałów w zależności od liczby składników stopowych (N) [10]	22
Tabela 2. Zestawienie parametrów termodynamicznych wraz z ich wartościami granicznymi, a także domniemaniami	31
Tabela 3. Wybrane właściwości biozgodne / biokompatybilne wybranych pierwiastków w układzie okresowym [6]	33
Tabela 4. Wybrane właściwości mechaniczne istotne z punktu widzenia zastosowań medycznych czterech generacji technicznie czystego tytanu [57]–[59]	36
Tabela 5. Porównanie właściwości mechanicznych oraz potencjału korozyjnego opisanych powyżej stopów na bazie tytanu o strukturach α , $\alpha+\beta$ oraz β w porównaniu do właściwości kości ludzkiej	41
Tabela 6. Najważniejsze właściwości fizyko-chemiczne składników stopowych w biomedycznych stopach o wysokiej entropii, gdzie: HCP – struktura heksagonalna gęstego ułożenia, BCC – struktura regularna przestrzennie centrowana [85]	42
Tabela 7. Wybrane właściwości biozgodne / biokompatybilne składników stopowych badanych stopów o wysokiej entropii [Publikacje 2 – 4] [6]	55
Tabela 8. Parametry termodynamiczne dla składów chemicznych badanych w niniejszej rozprawie doktorskiej [Publikacje 2 – 4]	57
Tabela 9. Parametry technologiczne proszków oraz pręta Hf, wykorzystanych do wytworzenia badanych stopów o wysokiej entropii [Publikacje 2 – 4]	58
Tabela 10. Obliczenia parametrów termodynamicznych przewidywania tworzenia się roztworów stałych dla stopu $Co_{15}Cr_{15}Mo_{25}Si_{15}Y_{15}Zr_{15}$ [Publikacja 1]	64
Tabela 11. Parametry termodynamiczne dla składów chemicznych badanych o zmiennej zawartości Mo [Publikacja 2]	67
Tabela 12. Mikro- i nano-twardość oraz zredukowany moduł Younga dla próbek o zmiennym stężeniu Mo [Publikacja 2]	70
Tabela 13. Potencjały przebicia warstwy tlenkowej (E_{BD}) próbek o zmiennym stężeniu Mo [Publikacja 2]	71
Tabela 14. Potencjały korozyjne (E_{corr}) czystych składników stopowych zmierzone w roztworze Ringera oraz 0,9 % NaCl [108], [130]	72
Tabela 15. Parametry termodynamiczne dla składów chemicznych badanych o zmiennej zawartości Hf [Publikacja 3]	73
Tabela 16. Mikrotwardość dla próbek o zmiennym stężeniu Hf [Publikacja 3]	75
Tabela 17. Potencjały przebicia warstwy tlenkowej (E_{BD}) próbek o zmiennym stężeniu Hf [Publikacja 3]	77
Tabela 18. Parametry termodynamiczne dla składów chemicznych badanych o zmiennej zawartości Zr [Publikacja 4]	79
Tabela 19. Zestawienie udokładnionych parametrów komórek elementarnych faz BCC1 i BCC2 dla wszystkich badanych próbek o zmiennych stężeniach Hf, Mo oraz Zr [Publikacje 2-4]	85
Tabela 20. Mikrotwardości próbek o zmiennym stężeniu Zr [Publikacja 4]	89
Tabela 21. Zestawienie wartości mikrotwardości dla wszystkich badanych próbek o zmiennych stężeniach Hf, Mo oraz Zr [Publikacje 2-4]	91
Tabela 22. Potencjały przebicia warstwy tlenkowej (E_{BD}) próbek o zmiennym stężeniu Zr [Publikacja 4]	93
Tabela 23. Zestawienie potencjałów przebicia warstwy tlenkowej (E_{BD}) wszystkich badanych próbek o zmiennych stężeniach Zr, Hf i Mo [Publikacje 2-4]	94

Załączniki

Załącznik 1 - Wykaz osiągnięć naukowych

1. Publikacje naukowe

W trakcie trwania studiów na III stopniu kształcenia opublikowałem 10 artykułów naukowych w recenzowanych czasopismach naukowych z listy filadelfijskiej. W zbiorze opublikowanych artykułów naukowych 7 publikacji obejmuje swoją tematyką stopy o wysokiej entropii.

1. **K. Glowka**, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, M. Szklarska, D. Stróż „*Influence of Zirconium on the microstructure, selected mechanical properties and corrosion resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(HfMo)_{20-x}Zr_x$ High Entropy Alloys*”, Materials MDPI, Volume:17, Issue:11, (2024), doi: 10.3390/ma17112730
Punkty MNiSW: 140 pkt IF2022 = 3,400
2. J. Paluch, J. Markowski, J. Pilch, W. Smółka, K.P. Jasik, F. Kilian, W. Likus, G. Bajor, D. Chrobak, **K. Glowka**, O. Starczewska „*Cartilage tissue examination using atomic force microscopy*”, Engineering of Biomaterials, Volume: 2022, Issue: 167, (2023), doi: 10.34821/eng.biomat.167.2022.17-23
Punkty MNiSW: 40 pkt
3. J. Loskot, D. Jezbera, R. Loskot, D. Bušovský, A. Barylski, **K. Glowka**, P. Duda, K. Aniołek, K. Voglová, M. Zubko, “*Influence of print speed on the microstructure, morphology, and mechanical properties of 3D-printed PETG products*”, Polymer Testing, Volume: 123, Issue: 6, (2023), doi: 10.1016/j.polymertesting.2023.108055
Punkty MNiSW: 100 pkt IF2022 = 5,100
4. **K. Glowka**, M. Zubko, K. Piotrowski, P. Świec, K. Prusik, R. Albrecht, D. Stróż, “*Microstructure and selected mechanical properties of $Cr_{25}Zr_{25}Co_{20}Mo_{15}Si_{10}Y_5$ and $Cr_{25}Co_{25}Zr_{20}Mo_{15}Si_{10}Y_5$ high entropy alloys*”, Archives of Metallurgy and Materials, Volume: 68, Issue: 3, (2023), doi: 10.24425/amm.2023.145486
Punkty MNiSW: 40 pkt IF2022 = 0,600
5. **K. Glowka**, M. Zubko, S. Gębura, P. Świec, K. Prusik, M. Szklarska, D. Stróż „*Influence of Hafnium Addition on the Microstructure, Microhardness and Corrosion Resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrMo)_{20-x}Hf_x$ (where $x = 0, 5, 10, 15$ and 20 at.%) High Entropy Alloys*”, Materials MDPI, Volume: 16, Issue: 4, (2023), doi: 10.3390/ma16041456
Punkty MNiSW: 140 pkt IF2022 = 3,400
6. **K. Glowka**, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, M. Szklarska, D. Chrobak, J. L. Lábár, D. Stróż, “*Influence of Molybdenum on the Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$ (Where: $x = 0, 5, 10, 15, 20$) High Entropy Alloys*”, Materials, Volume: 15, Issue: 1, (2021), doi: 10.3390/ma15010393
Punkty MNiSW: 140 pkt, IF2021: 3,748

7. **K. Glowka**, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, R. Albrecht, G. Dercz, J. Loskot, B. Witala, D. Stróż „*Microstructure and Mechanical Properties of Co-Cr-Mo-Si-Y-Zr High Entropy Alloy*”, *Metals*, Volume 10, Issue 11, (2020), doi: 10.3390/met10111456
Punkty MNiSW: 70 pkt, IF2020: 2,351
8. E. Matyja, K. Prusik, M. Zubko, G. Dercz, **K. Glowka**, „*Structure of the Ni-Co-Mn-In alloy obtained by mechanical alloying and sintering*”, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 801, Issue 09/2019, (2019), doi: 10.1016/j.jallcom.2019.06.079
Punkty MNiSW: 100 pkt IF2019 = 4,650
9. **K. Glowka**, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, G. Dercz, E. Matyja, D. Stróż, „*Microstructure of multi-component Ni₃₅Ti₃₅Ta₁₀Co₁₀Cu₁₀ alloy*”, *Archives of Metallurgy and Materials*, Volume 62, Issue 2/2019, (2019), doi: 10.24425/amm.2019.127603
Punkty MNiSW: 40 pkt IF = 0,586
10. **K. Glowka**, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, G. Dercz, D. Stróż, „*Microstructure analysis of equiatomic multi-component Ni₂₀Ti₂₀Ta₂₀Co₂₀Cu₂₀ alloy*”, *Archives of Metallurgy and Materials*, Volume 62, Issue 2/2019, (2019), doi:10.24425/amm.2019.127614
Punkty MNiSW: 40 pkt IF = 0,586

Całkowita liczba publikacji naukowych:	10
Sumaryczna liczba punktów MEiN:	850 (27.06.2024)
Sumaryczny IF wg listy Journal Citation Reports	24,421 (27.06.2024)
Indeks Hirscha według Scopus:	4 (27.06.2024)
Indeks Hirscha według Web of Science:	4 (27.06.2024)
Indeks Hirscha według Google Scholar:	4 (27.06.2024)
Indeks Hirscha według Researchgate:	4 (27.06.2024)
Sumaryczna liczba cytowań według Scopus:	34 (27.06.2024)
Sumaryczna liczba cytowań według Web of Science:	37 (27.06.2024)
Sumaryczna liczba cytowań według Google Scholar:	39 (27.06.2024)
Sumaryczna liczba cytowań według Web of Researchgate:	41 (27.06.2024)

2. Konferencje naukowe

W trakcie trwania studiów na III stopniu kształcenia brałem udział w 12 konferencjach naukowych: 9 o zasięgu międzynarodowym oraz 3 o zasięgu krajowym. Mój dorobek naukowy obejmuje: 7 wystąpień ustnych, 6 prezentacji posterowych oraz udział w 3 konferencjach naukowych.

Lista wystąpień ustnych:

1. „*Microstructure characteristic of (TiTaNbZr)_{100-x}Cu_x high entropy alloys for potential antibacterial properties*”, XVIIIth International Conference on Electron Microscopy (EM 2024), 09.06.2024 – 12.06.2024, Zakopane, język konferencji: angielski,

2. „*Microstructure, mechanical and tribological properties of (TiTaNbZr)_{100-x}Cu_x high entropy alloys for potential antibacterial properties*”, Spring School for Young Researchers NEW TRENDS in EXPERIMENTAL MECHANICS – NTEM 1, 13.05.2024 – 17.05.2024, Zakopane; język konferencji: angielski,
3. „*Microstructure characteristic of (TiTaNbZr)_{100-x}Cu_x high entropy alloys for potential antibacterial properties*”, Hradec Králové International Physics Days 2023, 12.10.2023 – 13.10.2023, on-line, język konferencji: angielski
4. „*Structure characterization of TiTaNbMoAg high entropy alloys obtained by mechanical alloying*”, Advanced Materials and Technologies 2023, 18.06.2023 – 21.06.2023, Wisła, język konferencji: angielski
5. „*Microstructure characteristic of (TiTaNbZr)_{100-x}Cu_x high entropy alloys for potential antibacterial properties*”, 13th Polish-Japanese Joint Seminar on Micro and Nano Analysis, 25.09.2022 – 28.09.2022, Ustroń; język konferencji: angielski
6. „*Charakterystyka wysoko - entropowego stopu Co₃₀Cr₂₀Mo₂₀Si₅Y₅Zr₂₀*”, Szkoła Inżynierii Materiałowej 2019, 25.09.2019 – 27.09.2019, Kraków; język konferencji: polski
7. „*Microstructure characteristic of multi-component Co₁₅Cr₁₅Mo₂₅Si₁₅Y₁₅Zr₁₅ alloy*”, Advanced Materials and Technologies 2019, 09.06.2019 – 12.06.2019, Bukowina Tatrzańska; język konferencji: angielski
8. „*Microstructure analysis of NiTi-based high entropy alloy Ni₃₅Ti₃₅Ta₁₀Co₁₀Cu₁₀*”, XXIV Conference of Applied Crystallography, 02.09.2018 – 06.09.2018 r. Arłamów; język konferencji: angielski

Lista wystąpień posterowych:

1. „*Crystallization kinetics of cryorolled NiTi shape memory alloy*”, P. Świec, M. Zubko, G. Z. Radnoczi, D. Stróż, **K. Glowka**, XVIIIth International Conference on Electron Microscopy (EM 2024), 09.06.2024 – 12.06.2024, Zakopane, język konferencji: angielski
2. „*Phase and microstructure analysis of TiTaNbMoAg high entropy alloys obtained by mechanical alloying*”, S. Gębura, M. Zubko, **K. Glowka**, G. Dercz, P. Świec, E. Matyja, D. Stróż, Advanced Materials and Technologies 2023, 18.06.2023 – 21.06.2023, Wisła, język konferencji: angielski

3. „*Influence of heat treatment on the structure and martensitic transformation of (TiZr)_{50-x}Hf_xCoCuNi₅₀ HEA-SMA*”, P. Świec, **K. Glowka**, M. Zubko, K. Prusik, J. Loskot, *Advanced Materials and Technologies 2023*, 18.06.2023 – 21.06.2023, Wisła, język konferencji: angielski
4. „*Microstructural and phase analysis of CoCrMoSiYZr alloy*”, **K. Glowka**, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, R. Albrecht, G. Dercz, D. Stróż, *The XVIIth International Conference on Electron Microscopy*, 30.11.2020 – 2.12.2020; on-line, język konferencji: angielski
5. „*Microstructure analysis of NiTi-based high entropy alloy Ni₃₅Ti₃₅Ta₁₀Co₁₀Cu₁₀*”, **K. Glowka**, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, D. Stróż, *XXIV Conference of Applied Crystallography*, 02.09.2018 – 06.09.2018 r. Arłamów; język konferencji: angielski
6. „*Badanie wysoko – entropowego stopu NiTiTaCoCu*”, **K. Glowka**, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, D. Stróż, *60 Konwersatorium Krystalograficzne*, 28.06.2018 – 29.06.2018 – Wrocław; język konferencji: polski

Uczestnictwo w konferencjach naukowych:

1. „*Good Practices in Materials Engineering Didactics*”, 19.02.2024 – Chorzów; język konferencji: angielski
2. „*Needs And Barriers In Didactics Of Materials Engineering*”, 12.05.2022 – Chorzów; język konferencji: angielski
3. III Ogólnopolska Konferencja Implanty 2021 - Koncepcja a realia we współczesnych rozwiązaniach, 18.06.2021 – on-line; język konferencji: polski

4. Staże naukowe

1. 06.09.2021 - 26.09.2021 – Institute for Technical Physics and Materials Science Centre for Energy Research w Budapeszcie - Węgry – finansowany ze środków Narodowej Wymiany Akademickiej (NAWA) w ramach projektu Międzynarodowej wymiana stypendialna doktorantów i kadry akademickiej (PROM).

5. Nagrody i wyróżnienia

1. Pierwsza nagroda za najlepsze wystąpienie ustne w sesji Młodych Naukowców (Young Scientist) za prezentację zatytułowaną „*Structure characterization of TiTaNbMoAg high entropy alloys obtained by mechanical alloying*” na konferencji naukowej *Advanced Materials and Technologies 2023*, 18.06.2023 – 21.06.2023, Wisła.

6. Działalność organizacyjna

1. Członkostwo w:
 - o Polskim Towarzystwie Mikroskopii (PTMI) (16.03.2023 – obecnie),
 - o European Microscopy Society (EMS) (16.03.2023 – obecnie),
 - o Internation Federation of Societes for Electron Microscopy (IFSM) (16.03.2023 – obecnie).
2. Udział w Zespole Laboratoriów Akredytowanych – Specjalista w Akredytowanym Laboratorium Dyfrakcji Rentgenowskiej (L-DR) wchodzącym w skład Zespołu Laboratoriów Badawczych (ZLB) (12.05.2021 – obecnie).
3. Przedstawiciel Doktorantów w Radzie Wydziału Informatyki i Nauki o Materiałach (2018 –2019).

7. Udział w projektach

1. Udział w projekcie VINCI Zanurkuj w naukę – Interdyscyplinarna Międzynarodowa Szkoła Letnia, przygotowanie warsztatów w formie tutoringu w dziedzinie inżynieria materiałowa (03.07.2023 – 21.07.2023).

8. Kursy i szkolenia

1. Spring School for Young Researchers NEW TRENDS in EXPERIMENTAL MECHANICS – NTEM 1, 13.05.2024 – 17.05.2024, Zakopane.
2. Szkolenie „*Sample Preparation for In Situ TEM: Part 3, FIB Preparation for In Situ Transmission Electron Microscopy*” - Protochips (grudzień 2023).
3. Szkolenie „*Sample Preparation for In Situ TEM: Part 2, Practical Aspect of Planning, Preparing, and Executing In Situ Gas Phase TEM*” – Protochips (listopad 2023).
4. Szkolenie „*Spektrometria fluorescencji rentgenowskiej całkowitego odbicia (TXRF) jako prosta, szybka i wiarygodna metoda analityczna oznaczania pierwiastków*” – Labsoft (luty 2023).
5. Szkolenie „*Wytyczne dotyczące audytów systemu zarządzania PN-EN ISO 19011:2018-08*” - Pakuła Consulting (marzec 2022).
6. Szkolenie „*System Zarządzania Jakością PN-EN ISO/IEC 17025:2018-02*” - Pakuła Consulting (styczeń 2022).
7. Szkolenie „*System zarządzania wg normy PN-EN ISO/IEC 17025 w laboratorium badawczym*” – Lab ISO Consulting (maj 2021).
8. Szkolenie „*Ask an Expert: Introduction to powderX-ray diffraction*”, Malvern Panalytical (kwiecień 2021).
9. Szkolenie „*TEM Sample Preparation*”, Oxford Instruments (luty 2021).
10. Szkoła mikroanalizy oraz metod pokrewnych w mikroskopii SEM Mikrosofa 2019, Kraków (czerwiec 2019).

9. Działalność popularyzatorska

1. Administrowanie stron na portalu społecznościowym Facebook:
 - Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych (wrzesień 2023 – listopad 2023),
 - Dziekanatu Wydziału Nauk Ścisłych i Technicznych (wrzesień 2023 – listopad 2023),
 - Instytutu Inżynierii Materiałowej (2019 – obecnie).
2. Prowadzenie warsztatów popularno-naukowych:
 - Śląski Festiwal Nauki (2017),
 - Dni Otwarte Instytutu Inżynierii Materiałowej (2019),
 - Ferie z Inżynierią Materiałową (2020),
 - Śląski Festiwal Nauki on Tour (2021, 2022, 2023),
 - Festiwal Granatowe Góry (2021, 2022, 2023),
 - Rodzinny Piknik Naukowy w Chorzowie (2022, 2023),
 - Ogólnopolski Dzień Inżynierii Materiałowej (ODIM) (2023,2024),
 - Bieg Liczby Pi (2024),
 - 26 Ogólnopolskie Targi Edukacja 2024 (2024),
 - Targi Pracy i Edukacji Młodzieży (2024),
 - Piknik z Nowymi Technologiami (2024),
 - Jubileusz 50-lecia Olimpiady Wiedzy Technicznej (2024),
 - Festyn Rodzinny w Szkole Podstawowej Nr 33 w Sosnowcu (2024).

Załącznik 2 – Treść Publikacji 1 „*Microstructure and Mechanical Properties of Co-Cr-Mo-Si-Y-Zr High Entropy Alloy*”



Article

Microstructure and Mechanical Properties of Co-Cr-Mo-Si-Y-Zr High Entropy Alloy

Karsten Glowka ¹, Maciej Zubko ^{1,2,*}, Paweł Świec ¹, Krystian Prusik ¹, Robert Albrecht ¹, Grzegorz Dercz ¹, Jan Loskot ², Bartosz Witala ³ and Danuta Stróż ¹

¹ Institute of Materials Engineering, University of Silesia in Katowice, 75 Pułku Piechoty 1A St., 41-500 Chorzów, Poland; karsten.glowka@us.edu.pl (K.G.); pawel.swiec@us.edu.pl (P.Ś.); krystian.prusik@us.edu.pl (K.P.); robert.albrecht@us.edu.pl (R.A.); grzegorz.dercz@us.edu.pl (G.D.); danuta.stroz@us.edu.pl (D.S.)

² Department of Physics, Faculty of Science, University of Hradec Králové, Rokytanského 62, 500 03 Hradec Králové, Czech Republic; jan.loskot@uhk.cz

³ Faculty of Materials Engineering, Silesian University of Technology, Krzywoborskiego 8, 40-019 Katowice, Poland; bartosz.witala@pobd.pl

* Correspondence: maciej.zubko@us.edu.pl; Tel.: +48-32-349-75-09

Received: 14 October 2020; Accepted: 27 October 2020; Published: 30 October 2020



Abstract: Presented work was focused on obtaining new, up to our knowledge, non-described previously in the literature high entropy Co₁₅Cr₁₅Mo₂₅Si₁₅Y₁₅Zr₁₅ alloy to fill in the knowledge gap about the six-elemental alloys located in the adjacent to the center of phase diagrams. Material was obtained using vacuum arc melting. Phase analysis revealed the presence of a multi-phase structure. Scanning electron microscopy microstructure analysis revealed the existence of three different phases with partially dendritic structures. Chemical analysis showed that all phases consist of all six principal elements—however, with different proportions. Transmission electron microscopy microstructure analysis confirmed the presence of amorphous and nanocrystalline areas, as well as their mixture. For the studied alloy, any phase transformation and solid-state crystallization were not revealed in the temperature range from room temperature up to 1350 °C. Nanoindentation measurements revealed high nanohardness (13(2) GPa and 18(1) GPa for dendritic and interdendritic regions, respectively) and relatively low Young’s modulus (185(23) GPa and 194(9) GPa for dendritic and interdendritic regions, respectively) of the observed phases.

Keywords: multi-component alloys; high entropy alloys; microstructure analysis; mechanical properties

1. Introduction

High entropy alloys (HEAs) belong to the group of multi-principal-element materials composed of more than five chemical elements. They have been known in the literature since 2004; however, background works began much earlier—in the late 1970s [1,2]. HEAs have gained much attention in recent years due to their interesting and promising properties in comparison to conventional alloys; by 2018, over 900 papers describing high entropy alloys were reported [3]. However, only about 140 high entropy compositions exhibit a single-phase structure [3]. The first high entropy composition described in the literature by Cantor et al. [1] was a single-phase, face-centered cubic (FCC), five elemental, equiatomic Co₂₀Cr₂₀Fe₂₀Mn₂₀Ni₂₀ alloy. In the same year, other studies on high entropy alloys were reported [4–8].

As it was mentioned, HEAs exhibit promising properties, which can promote their industrial applications. Zhang et al. proposed that the five elemental, high entropy alloy FeCoNi(AlSi)₅

($0 \leq x \leq 0.8$ mol.%), thanks to its excellent magnetic, electrical, and mechanical properties, can be used as a soft magnetic material [9]. On the other hand, the castor alloy (CrMnFeCoNi), due to exceptional damage tolerance with tensile strengths above 1 GPa and fracture toughness values exceeding $200 \text{ MPa}\cdot\text{m}^{1/2}$, is suitable for cryogenic applications at liquid nitrogen temperatures [10]. Eutectic high entropy alloys such as AlCoCrFeNi_{2.1} (at.%) also exhibit excellent microstructure stability and mechanical properties up to 700 °C [11]. Additionally, HEAs containing refractory elements such as Ta, V, and W (e.g., MoNbTaVW) exhibit high melting points and microstructural stability at elevated temperatures and, thus, are promising candidates for high-temperature applications [12]. Moreover, it was reported that some refractory elements such as Ti, Zr, or Nb exhibit good biocompatibility and high corrosion resistance [13], which means that high entropy alloys (e.g., TiZrNbTaMo) can be also proposed as materials for biomedical applications [14]. Furthermore, some HEAs (e.g., NiTiTi₂CoCu) are shape memory alloys, as they exhibit thermoelastic martensitic transformation [15,16]. The group of high entropy shape memory alloys also includes ((TiZrHf)₂₀Ni₂₅Co₁₀Cu₁₅) described by Chen et al. [17].

High entropy alloys could be defined based on two criteria. The first definition based on chemical composition is described in one of the earliest publications concerning HEAs and says that “high entropy alloy is a material composed with five or more principal alloying elements in equimolar ratios” [8]. The requirement for equimolar concentrations is restrictive; however, in the same paper, the authors make some expansion of this definition to include “principal elements with the concentration of each element being between 5 and 35 at.%” [8].

The second definition is based on configurational entropy (ΔS_{conf}) and characterizes HEAs as “materials with ($\Delta S_{\text{conf}} \geq 1.61R$ (R—gas constant) no matter whether they are single-phase or multiphase at room temperature”. Based on this, it is possible to separate groups of low entropy alloys ($\Delta S_{\text{conf}} < 0.69R$), medium entropy alloys ($0.69R < \Delta S_{\text{conf}} < 1.61R$), and high entropy alloys ($\Delta S_{\text{conf}} \geq 1.61R$) [18]. The Boltzmann equation is very helpful to give a simple approach to estimate ΔS_{conf} from the alloy composition; however, it assumes a purely random atom distribution in the crystal lattice. Unfortunately, this situation rarely occurs in metallic solutions. Therefore, in order to avoid doubts, a mixing entropy parameter (ΔS_{mix}) was used instead of configurational entropy [19]. Configurational entropy is not enough to describe the formation of solid solution (SS) in high entropy alloys. For a binary alloy, the SS formation mechanism can be described by the well-known Hume-Rothery rules (H-R rules). Thanks to increasing the knowledge about HEAs, extensions of the H-R rules were developed to the SS formation in high entropy alloys. For instance, differences in the atomic radii of alloying elements denoted as the atomic size mismatch parameter δ was defined and described by Takeuchi et al. [20]. It was shown that, for single-phase solid solution formation, the atomic size mismatch parameter should not exceed the critical value of $\delta < 5.0\%$ [20]. Additionally, an amorphous phase formation is predicted for $\delta > 8.60\%$ [21]. Mixing the enthalpy (ΔH_{mix}) of alloying elements has also an influence on the solid solution formation [22]. It was predicted that mixing enthalpy should be in $-15 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ range for SS formation [22]. The electronegativity parameter has also an influence on HEA solid solution formations, as in the case of binary alloys (H-R rules). This parameter was described by Nong et al. and denoted as $\Delta\chi$ [23]. For solid solution formation in high entropy alloys, $\Delta\chi$ should be in the range of $-15 \leq \Delta\chi \leq 5 \text{ eV}$ [24]. The valence electron concentration (VEC) parameter must be also taken in to account for when the solid solution formation in HEAs is considered [25]. For $\text{VEC} < 6.87$, the formation of a solid solution with a body-centered cubic (BCC) structure is predicted. Formation of a solid solution of a face-centered cubic (FCC) structure can be expected when $\text{VEC} \geq 8.0$. For valence electrons concentration values in the range of $6.87 \leq \text{VEC} < 8.0$, the mixture of BCC and FCC structures is expected [25]. It is worth mentioning that all the above-described parameters do not take into account the temperature factor in SS formation; however, they are essential in the calculations of other thermodynamic parameters, like the Ω parameter introduced by Yang et al. [26]. The Ω parameter describing the formation of a solid solution is based on the empirical melting point of an alloy (T_m), mixing entropy (ΔS_{mix}), and mixing enthalpy (ΔH_{mix}). They proposed $\Omega = 1$ as a critical value to obtain a single-phase solid solution. If $\Omega > 1$,

multi-phase HEAs are mainly formed. Moreover, for $\Omega \leq 1$, intermetallic compounds and segregations are observed [26]. Further studies on solid-solution creations in HEAs indicated that the atomic packing fraction of a unit cell has also a great influence on the different type of structure formations after solidification. Such a study was performed by Ye et al. They proposed a thermodynamic parameter denoted as ϕ [27]. In calculations of the ϕ parameter, the ideal configurational entropy of mixing using Boltzmann's constant (k_B), mixing enthalpy (ΔH_{mix}), empirical melting point of an alloy (T_m), and excess mixing entropy (S_E) is used. Excess mixing entropy was introduced as a new variable, which can be proposed as a supplement of the ideal configurational entropy of mixing (ΔS_{mix}) [3]. S_E describes the changes in mixing entropy depending on the atomic packing fraction (λ). Atomic packing fraction mainly takes values of 0.68 and 0.74, which correspond to the atomic packing fractions in BCC/HCP (hexagonal closest packed) (74%) and FCC (68%) structures, respectively. Moreover, excess mixing entropy is always negative and corresponds to atomic sizes influencing the atomic packing fraction of a unit cell [27]. Geometrical description of the solid solution formation has also been performed. Atomic packing misfit and topological instability was described by Wang et al. and denoted as γ [28]. For binary alloys, it was shown that the critical value of an atom misfit is $\gamma = 1.167$, which corresponds to 15% atomic size differences between the alloying elements proposed by Hume–Rothery [28]. For multi-component alloys, including HEAs, $\gamma < 1.175$ determines the solubility of multiple elements. Amorphous high entropy alloys (high entropy bulk metallic glasses) also bring a lot of attention. Inoue in 2000 created empirical rules for the formation of amorphous phases for bulk metallic glasses, but the same rules have been also adopted for amorphous-phase high entropy alloy formations. Inoue's rules include: (1) the alloy system contains at least three elements, (2) the mixing enthalpy among the principal elements has a large and negative value, and (3) the atomic size difference among the major constituent elements is larger than 12% [29]. As it can be noticed, Inoue's rules are mainly focused on atomic size differences between alloying elements and mixing enthalpy, which correspond to the above-described δ and ΔH_{mix} parameters, respectively.

The selection of the appropriate alloying elements is also critical in the formation of amorphous phases. It was reported that glass-forming ability (GFA) elements can be categorized into three groups based on their atomic radii: (1) small metalloids (C, B, and Si); (2) intermediate transition metals (Fe, Ni, Co, Cu, Mo, Zn, Nb, Ta, and Ti); and (3) large elements (Zr, Sn, Se, Sb, Y, La, and Ca) [30]. Si addition as a small metalloid element is effective in glass formation for refractory alloys such as Cu, Fe, and Ni alloys [31–33]. The amorphization ability of Si can be visible for the $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ alloy, where a substitution of 1% Ti by Si increased the amorphous volume fraction [31]. On the other hand, silicon additions in Zr-based alloys are detrimental, due to the formation of silicates [30]. The amorphous ability of Si were also reported for Co-Fe-Ta-B bulk metallic glass, where the Si addition favors a glassy formation and, also, improves the mechanical properties [34]. It was also reported that the addition of large elements such as Y also increased the amorphous volume fraction. For instance, in the case of the $(Cu_{40}Zr_{30}Ti_{10})_{100-x}M_x$ alloy, an addition of only 2% of Y increased the amorphous volume fraction [35]. The same phenomenon was also reported for $Fe_{63-x}Zr_8Co_6Al_1Mo_7B_{15}M_x$, where $x = 1.5$ –2% of Y significantly increased the amorphous volume fraction [36,37]. Improvement of the glassy formation ability by Y was also reported for $(Fe_{77}Nb_4B_{20}Si_4)_{100-x}Y_x$ ($x = 0$ –5) [38]. Other independent studies also revealed a high level of glass formability for Cu–Hf–Ti alloys by a small addition of Si and Y (from 0.1 to 1 at.%) [39].

HEAs compositions can be described in the N-elemental composition space within a (N-1)-dimensional simplex (N-1 dimensional solids) [3]. Conventional alloys (with two or more alloying elements) are mainly located at the corners of phase diagrams in comparison to equiatomic HEAs located at the center of the phase diagram. Non-equiatomic HEAs are mainly located adjacent to the center of the phase diagram [22]. It can be calculated that there can be 7059052 possible high entropy compositions containing six alloying elements [3]. The presented work was focused on obtaining a new, up to our knowledge, non-described previously in the literature multi-component $Co_{15}Cr_{15}Mo_{25}Si_{15}Y_{15}Zr_{15}$ high entropy alloy.

Additionally, the main aim of the performed studies was also to fill in the knowledge gap about the six-elemental alloys located adjacent to the center of the phase diagrams. The material was obtained using the vacuum arc melting method and characterized on various scale levels—from a macro- to nanoscale. In the presented work, we wanted to learn whether, based only on the proposed thermodynamic parameters, it is possible to obtain an amorphous alloy in a bulk form immediately after the arc melting process (after solidification). The detailed characterization of the new $\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{25}\text{Si}_{15}\text{Y}_{15}\text{Zr}_{15}$ high entropy alloy could contribute to the development of amorphous high entropy alloys.

2. Materials and Methods

The composition of the proposed high entropy alloy ($\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{25}\text{Si}_{15}\text{Y}_{15}\text{Zr}_{15}$) was determined by the performed thermodynamical calculation. The alloying elements were chosen by taking into account their different atomic radii and different melting points (see Table 1). Thermodynamic calculations were carried out in order to fulfil all criteria for HEAs (Table 2). Additionally, silicon (Si) and yttrium (Y) were chosen as amorphization ability elements [30].

Table 1. Physical properties of pure alloying elements: crystal structure, atomic radius (r_i), valence electron concentration (VEC), melting point (T_m), and Pauling's electronegativity (χ_i) [40,41]. BCC: body-centered cubic, FCC: face-centered cubic and HCP: hexagonal closest packed.

Element	Crystal Structure	r_i (Å)	(VEC) _i	(T_m) _i (K)	χ_i (Pauling Units)
Co	HCP	1.251	9	1768	1.88
Cr	BCC	1.249	6	2180	1.66
Mo	BCC	1.363	6	2896	2.16
Si	FCC	1.153	4	1687	1.90
Y	HCP	1.902	3	1798	1.22
Zr	HCP	1.603	4	2123	1.33

Table 2. Thermodynamic parameters calculated for the $\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{25}\text{Si}_{15}\text{Y}_{15}\text{Zr}_{15}$ alloy: atomic size mismatch (δ), mixing enthalpy (ΔH_{mix}), mixing entropy (ΔS_{mix}), electronegativity differences ($\Delta\chi$), valence electron concentration (VEC), Yang et al. parameter (Ω), Ye et al. parameter (Φ), atomic packing misfit, and topological instability parameter (γ).

δ (%)	ΔH_{mix} (kJ/mol ¹)	ΔS_{mix} (J/mol·K ¹)	$\Delta\chi$ (eV)	VEC	Ω [26]	Φ [27]		γ [28]
						$Z = 0.68$	$Z = 0.74$	
15.44	-28.48	14.71 (1.769R)	0.34	5.80	1.98	2.80	1.73	1.626

For the studied alloy, all the above-described thermodynamic parameters for the solid solution formation were also calculated. The obtained values are presented in Table 2. The results, especially atomic size mismatch parameter (δ) and mixing enthalpy (ΔH_{mix}), confirmed that of all the above-described, Inoue's conditions of amorphous phase formation were met.

A six-elemental composition alloy ($\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{25}\text{Si}_{15}\text{Y}_{15}\text{Zr}_{15}$) was prepared from bulk elements (purity $\geq 99\%$). Elemental pieces were mixed and melted using a vacuum arc melting (VAM) technique (Institute of Materials Engineering, Chorzów, Poland) in an argon protective gas atmosphere. The appropriate cooling rate was achieved by a water-cooled copper crucible. High-purity Ti was used as a Ti-getter for residual gases in a vacuum chamber (chamber pressure level was 1.2 bar). The obtained alloy was prepared in the form of a button of ~10 mm thick and ~6.5 mm in diameter. Weight of the button was ~6.5 g. In order to achieve a homogeneous distribution of elements, the obtained button was remelted ten times for about 180 s and flipped over for each remelting stage. No further thermal treatment was performed. Subsequently, the sample was embedded into resin and ground using SiC grinding papers with different grain sizes (grit from 320 to 4000). After grinding, the sample

was polished using diamond suspensions with grain sizes from 6 μm to 1 μm . Final polishing was performed using colloidal silica oxide (SiO_2) suspension with 0.04- μm grain size.

The X-ray powder diffraction (XRD) measurements were carried out using a Panalytical Empyrean diffractometer (Malvern Instruments, Malvern, UK) with Cu anode with a wavelength of 1.54056 \AA working at an electric current of 30 mA and voltage of 40 kV and equipped with a PIXcel^{3D} detector (Malvern Instruments, Malvern, UK). The XRD patterns were collected in the angular range of $2\theta = 15\text{--}145^\circ$ with 0.02° steps. The phase analysis was performed using reference standards from the International Centre for Diffraction Data (ICDD) PDF-4 database. The microstructure analysis was performed using the JEOL JSM-6480 (JEOL Ltd., Tokyo, Japan) scanning electron microscope (SEM) working with the accelerating voltage of 20 kV equipped with the energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) detector (EDS, Austin, TX, USA) from EDX. The structure of the alloy was also studied using JEOL JEM-3010 high-resolution transmission electron microscope (HR TEM, JEOL Ltd., Tokyo, Japan) with 300-kV acceleration voltage, equipped with a Gatan 2k \times 2k OriusTM 833 SC200D CCD camera (Gatan Inc. Pleasanton, CA, USA) and the energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) detector from Oxford Instruments Company (Oxford Instruments Company, Abingdon, UK). Thin foil samples for TEM measurements were cut with a diameter $d = 3 \text{ mm}$ and $\sim 100\text{-}\mu\text{m}$ thickness from the central part of the VAM bullet. Next, the samples were ground on both sides and Ar-ion polished on the Gatan Precision Ion Polishing System (PIPS) (Gatan Inc. Pleasanton, CA, USA). Beam energy was changed in the range of 4 to 2.5 keV in order to reduce the risk of an amorphous layer forming on the surface of a thin foil sample. In addition, the angular range of the ion guns varied from 4° to 1° with the beam energy changes. The recorded TEM selected area electron diffraction (SAED) patterns were indexed using the EIDyF computer software (version 2.1, Institute of Materials Engineering, Chorzów, Poland). High-temperature differential scanning calorimetry (HT DSC) measurements were performed using Netzsch Pegasus 404 F1 (NETZSCH Holding, Selb, Germany) in the temperature range from room temperature (RT) up to 1350 $^\circ\text{C}$, with a 5-K/min heating/cooling rate. HT DSC measurements were carried out under an argon protective gas atmosphere, with 20-mL/min gas flow. The studied and reference samples were measured in Al_2O_3 crucibles. Nanohardness test was performed using Hysitron TI 950 Triboindenter (Bruker, Billerica, MA, USA) equipped in Berkovich tip with a total included angle $\sim 142^\circ$ under the static load 500 μN .

3. Results and Discussion

3.1. Phase Analysis

The performed phase analysis revealed the presence of four crystalline phases—two hexagonal and two cubic phases. They were identified by X-ray diffraction phase analysis (Figure 1) based on the standards from ICDD database.

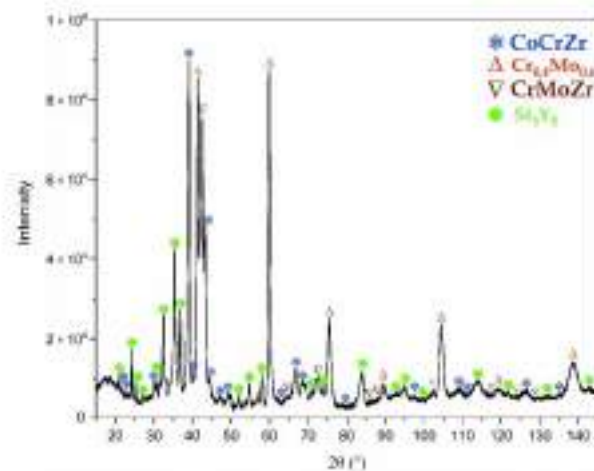


Figure 1. X-ray diffraction pattern for the studied $\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{25}\text{Si}_{15}\text{Y}_{15}\text{Zr}_{15}$ alloy with indexed phases.

The first identified phase was the hexagonal phase with a structure similar to Si_3Y_5 (ICDD 04-001-2096) with space group $P6_3/mcm$ and lattice parameters $a_0 = 8.44 \text{ \AA}$ and $c_0 = 6.35 \text{ \AA}$. The highest intensity peak was obtained for $2\theta = 35^\circ$ and represents [112] planes, with ICDD interplanar distance $d_{hkl} = 2.53 \text{ \AA}$. The second identified phase was a hexagonal CoCrZr -like structure (ICDD 04-003-7686) with space group $P6_3/mmc$ and lattice parameters from ICDD are $a_0 = 5.00 \text{ \AA}$ and $c_0 = 8.20 \text{ \AA}$. The highest intensity peak for that structure was revealed for $2\theta = 39^\circ$, which corresponds to [200] planes, with ICDD interplanar distance $d_{hkl} = 2.17 \text{ \AA}$. The third of the identified phases was the cubic phase with a structure similar to $\text{Cr}_0.4\text{Mo}_{0.6}$ (ICDD 04-018-6044), with space group $Im\bar{3}m$ and $a_0 = 3.07 \text{ \AA}$ ICDD lattice parameter. The highest intensity peak was obtained for $2\theta = 59^\circ$, which also corresponds to [200] planes with ICDD interplanar distance $d_{hkl} = 1.54 \text{ \AA}$. The fourth was the cubic phase structure similar to CrMoZr (ICDD 04-015-0011) with space group $Fm\bar{3}m$ and lattice parameters $a_0 = 3.39 \text{ \AA}$. The highest intensity peak was obtained for $2\theta = 42^\circ$, which corresponds to [222] planes with interplanar distance $d_{hkl} = 2.13 \text{ \AA}$.

For the $\text{Cr}_{0.4}\text{Mo}_{0.6}$ -like phase, the X-ray-diffraction pattern revealed that peaks were slightly shifted towards lower diffraction angles. It means that there is the increase of the lattice parameter comparing what can be associated with the unit cell expansion due to the presence of higher atomic radii atoms like Y (1.80 \AA). Additionally, due to the highest intensity for peak $2\theta = 60^\circ$ in comparison to other peaks, the presence of texture is highly probable. No significant diffraction peak shifts were observed for the CrMoZr phase. Only for peak $2\theta = 72^\circ$ representing the [440] plane peak was widening observed. It may correspond to a strain in the crystal structure. For the CoCrZr -like phase and Si_3Y_5 -like phase, no significant peak shifts and/or widening were observed. Additionally, the XRD pattern revealed raised backgrounds in the $2\theta = 15^\circ\text{--}25^\circ$ and $2\theta = 30^\circ\text{--}47^\circ$ regions, which could correspond to the presence of amorphous fractions. In order to confirm the observation, detailed HR TEM studies were performed.

Although the Inoue rules of bulk metallic glasses were fulfilled, the obtained material is mostly crystalline. It is known that the cooling rate has a great influence on the alloy structure formation. A glassy structure forms due to freezing the undercooled liquid to the glass transition temperature T_g . To prevent the transition from a liquid to a crystalline phase, a critical cooling rate has to be exceeded. High cooling rates of $10^5\text{--}10^6 \text{ K}\cdot\text{s}^{-1}$ are required to obtain the amorphous phase [42]. Additionally, up to now, amorphous alloys were obtained by fabrication methods, which ensure reaching a critical

cooling rate such as: suction casting (e.g., $Ti_{16.7}Zr_{16.7}Hf_{16.7}Cu_{16.7}Ni_{16.7}Be_{16.7}$ [43]) or melt spinning (e.g., $Pd_{20}Pt_{20}Cu_{20}Ni_{20}P_{20}$ [44]).

3.2. SEM Microstructure Studies

The microstructure analysis performed using SEM confirmed the presence of a multiphase microstructure. The backscattered electrons contrast image (BSE) (Figure 2) revealed the presence of three phases with different contrasts correlated with the different chemical compositions. The phases were denoted as follows: dendrites, "light-grey", and "dark-grey". The fourth phase revealed by X-ray phase analysis was not visible in the BSE image. It is probably due to the fact that there is only a slight difference in the contrast between this phase and one of the others present in the sample. It should be also noted that the alloy microstructure also revealed the presence of pores.

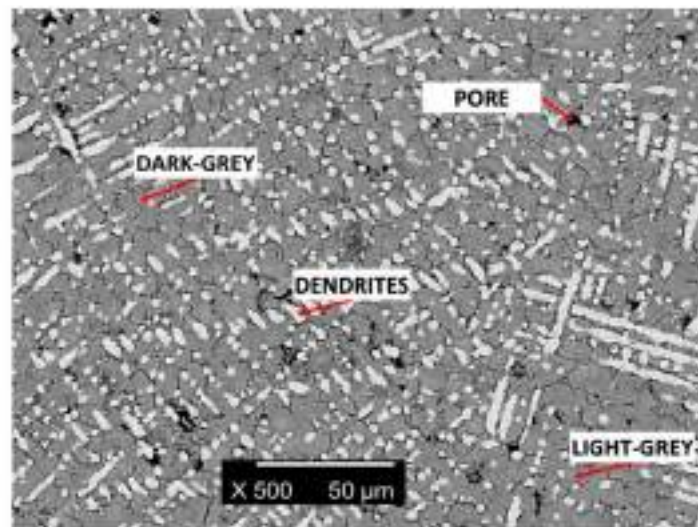


Figure 2. Backscattered electrons contrast image (BSE) of the sample microstructure with the assigned phases and pores.

A chemical composition analysis was performed using the EDS technique. For all identified phases, the EDS studies confirmed the presence of all six principal elements. The chemical composition results obtained for all phases are presented in Table 3.

Table 3. SEM energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) chemical composition (at.%) of all phases in the studied alloy.

Studied Area	Cu	Cr	Mo	Si	Y	Zr
Dendrites	2.4(7)	29.3(7)	66.7(8)	0.9(4)	0.4(1)	0.3(8)
Light-grey phase	22.6(6)	24.5(8)	14.4(8)	12.0(3)	3.3(3)	23.2(7)
Dark-grey phase	1.6(7)	1.8(7)	1.9(7)	33.2(8)	59.7(6)	1.8(9)

Additionally, using the EDS technique, element distribution maps were obtained (Figure 3). The results confirmed the above-described analysis of the quantitative chemical composition for all phases.

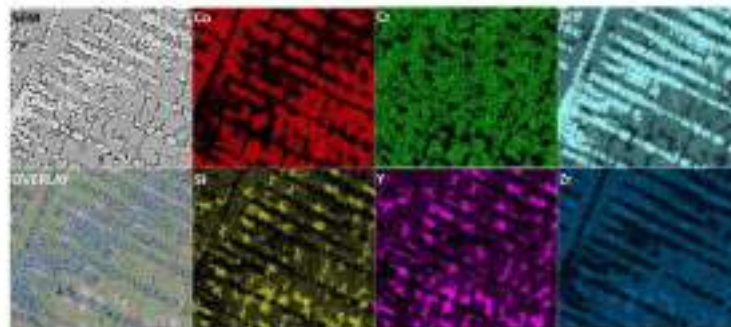


Figure 3. SEM energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) elemental distribution maps in the studied alloy.

The EDS chemical composition analysis revealed that, for “dendrites” rich in Cr and Mo, they could correspond to the cubic $\text{Cr}_{10.4}\text{Mo}_{0.6}$ phase. This is confirmed by the above-described XRD phase analysis. The “light-grey” phase shows enrichment in Co, Cr, Mo, Si, and Zr, which corresponds to the hexagonal CoCrZr and the cubic CrMoZr phases, as is given by the X-ray phase analysis. The last “dark-grey” phase reveals enrichment in Si and Y, which could correspond to the hexagonal Si_3Y_5 phase.

During solidification from a liquid state, Cr- and Mo-rich dendrites formed primarily due to the highest melting points in comparison to other alloying elements ($\text{Cr}_{10.4}\text{Mo}_{0.6}$ -like phase). Co, Cr, Zr, and Si segregated in the interdendritic phases due to lower melting points and low miscibility, especially Si and Y with other alloying elements (CoCrZr , CrMoZr , and Si_3Y_5 phases). The “light-gray” phase can be considered as a five-elemental high entropy alloy. Presence of the Si_3Y_5 phases observed as “dark-grey” areas can be considered as precipitates. The described elemental segregation of all elements stays in good agreement with the EDS elemental distribution maps (Figure 3).

3.3. TEM Microstructure Analysis

A detailed structure analysis was performed using HR TEM in order to examine the possible presence of the amorphous phase in the structure. Additionally, chemical composition using the EDS method was also examined. TEM observations confirmed the existence of amorphous areas revealed by the X-ray diffraction measurements. The wide amorphous regions are present in many regions of the specimen (Figure 4a,b). TEM observations revealed also a mixture of amorphous and nanocrystalline phases (denoted further as the “mixture area”; see Figure 4c—blue circle and Figure 4e) and the presence of purely nanocrystalline areas (Figure 4h,i). The mutual coexistence of the amorphous and nanocrystalline areas in the material could be caused by the nonhomogeneous distribution of elements in the amorphous phase, which results in the faster crystallization of some areas. Crystallization could be also a result of ion beam polishing, which was reported for severely deformed NiTi-shape memory alloy [45]. Nevertheless, the ion beam energy was reduced in order to prevent heating of the specimen during ion polishing, but a crystallization of the amorphous phases could not be excluded. Such a claim can be supported by the fact that the nanocrystalline phase was not observed in the X-ray diffraction measurements. All the observed diffraction peaks were narrow, and only broad amorphous bumps were observed. From the nanocrystalline area, the high-resolution (HR) images were recorded. The observations confirmed presence of nanocrystallites of mixed phases in this area (Figure 4f). The average nanocrystallite size was approximately $22(11)$ nm. A phase analysis based on the selected area electron diffraction patterns (SAED) indicated that the nanocrystalline phases present in both the nanocrystalline, as well as the mixture areas, are the cubic CrMoZr and hexagonal Si_3Y_5 (Figure 4e). The interplanar distances obtained from the fast Fourier-transformation image (FFT)

(Figure 4g) confirmed the presence of those two phases. Additionally, the SAED patterns taken from the nanocrystalline area (Figure 4i) confirmed the presence of CoCrZr and CrMoZr phases with a small amount of the Si_3Y_5 phase. The phase analysis based on the FFT image (Figure 4g) and ring SAED pattern (Figure 4i) is in good agreement with TEM EDS chemical composition analysis (see Table 4). TEM EDS chemical composition measurements confirmed the presence of all alloying elements in all the studied areas.

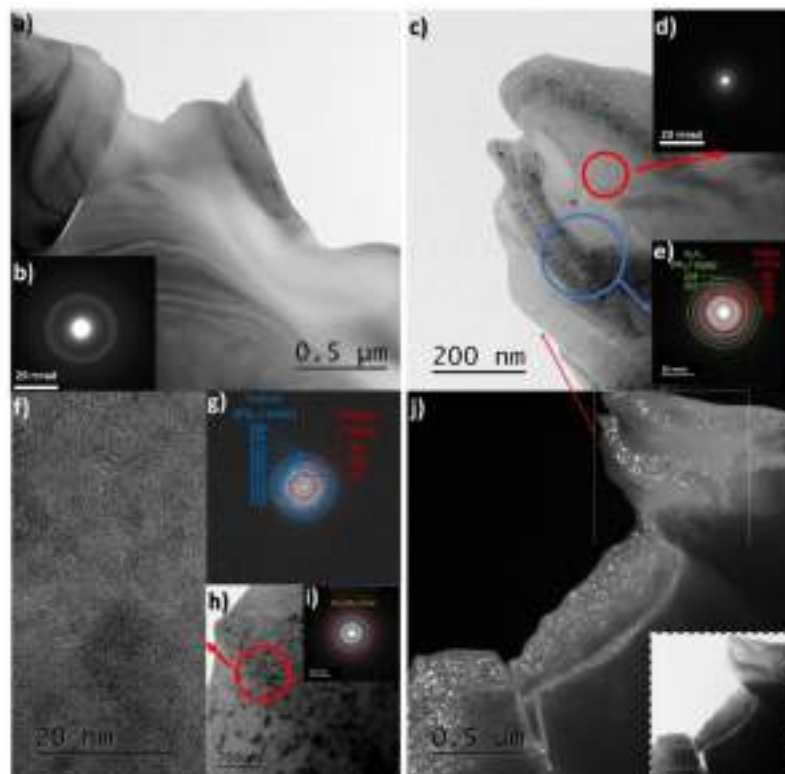


Figure 4. Bright field image of the amorphous area (a) with corresponding selected area electron diffraction (SAED) pattern (b), bright field of the amorphous area (red circle) (c) with corresponding SAED pattern (d), bright field of a mixture of amorphous and nanocrystalline area (blue circle) (e) with corresponding SAED pattern (e), high-resolution image nanocrystalline area (f) with Fourier-transformation image corresponding to HR image (g), bright field image of the nanocrystalline area (h) with corresponding SAED pattern (i), and bright field and dark field images of the amorphous and mixture of amorphous and nanocrystalline areas (j).

Table 4. TEM EDS chemical composition (at.%) of all phases in the studied alloys.

Studied Area	Co	Cr	Mo	Si	Y	Zr
Amorphous	30.0(2)	17.4(2)	15.9(2)	4.5(2)	7.8(2)	24.4(2)
Mixture	20.6(2)	16.8(2)	10.7(1)	16.5(1)	18.8(1)	16.6(1)
Nanocrystalline	30.3(2)	17.3(2)	19.2(2)	3.6(2)	5.7(2)	23.9(1)

It is highly probable that the presence of nanocrystallites, both in the nanocrystalline areas and mixture areas, could be the result of crystallization of places depleted in Si and Y, since Si and Y exhibit a strong amorphization ability and inhibit crystallization and grain growth. This can be also supported by the fact that amorphous areas are slightly enriched in those elements (TEM EDS analysis). The presence of nanometric sizes of crystallites could be also a result of Zr atoms distribution, which reduced the grain growth, as it was reported in the literature for CrMoZr alloy [46]. In these alloys, the addition of only 2% of Zr significantly reduced the grain size. The chemical composition of the “mixture area” exhibits also high amounts of Si and Y, which means that Si_3Y_5 crystallites are present there.

3.4. HT DSC Measurements

In order to check the stability of phases in the studied alloy, DSC measurements at high temperatures were performed. Heating and cooling curves in the temperature range from RT up to 1350 °C are shown in Figure 5. For better visualization of the possible phase transformations in the studied alloy also, derivatives versus temperature are shown (inset—Figure 5).

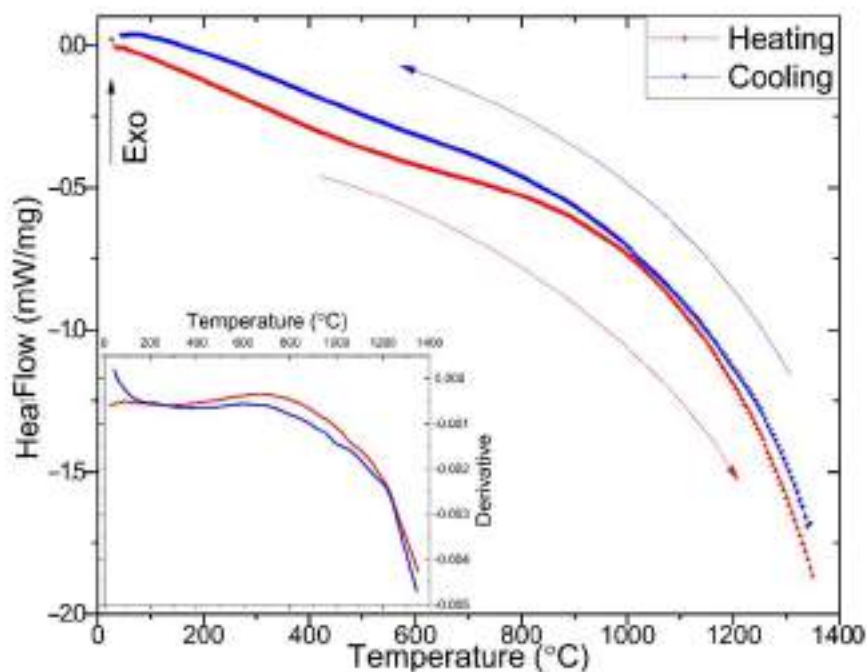


Figure 5. Differential scanning calorimetry (DSC) heating/cooling curves for the studied alloy.

It could be seen that the heating/cooling curves showed no phase transformation nor other thermal effects in the studied temperature range. The obtained results suggest the structural stability of the studied HEA alloy from RT up to 1350 °C. The reversible slope change (also visible on the derivative) on the DSC signal above 600 °C may suggest a change in the heat capacity of the material. This could be a result of a small amount of the amorphous regions in the material and small enthalpy of crystallization.

3.5. Mechanical Properties

Nanohardness tests were performed by the nanoindentation technique using a three-sided pyramid Berkovich tip. Sample polishing by SiO_2 suspension caused a slight etching of the sample surface and revealed the “dendrites” and “light-grey” phases. Topography images ($10\text{-}\mu\text{m} \times 10\text{-}\mu\text{m}$ area for the dendritic-like phase and $40\text{-}\mu\text{m} \times 40\text{-}\mu\text{m}$ for the “light-grey” phase) were recorded using scanning mode. The nanoindentation points are labeled in the topography images (Figure 6). One can see that, for both observed phases, there are the traces of the tip inside the circles (Figure 6). For the microhardness and reduced Young’s modulus calculations, only unambiguous indents belonging were taken into account.

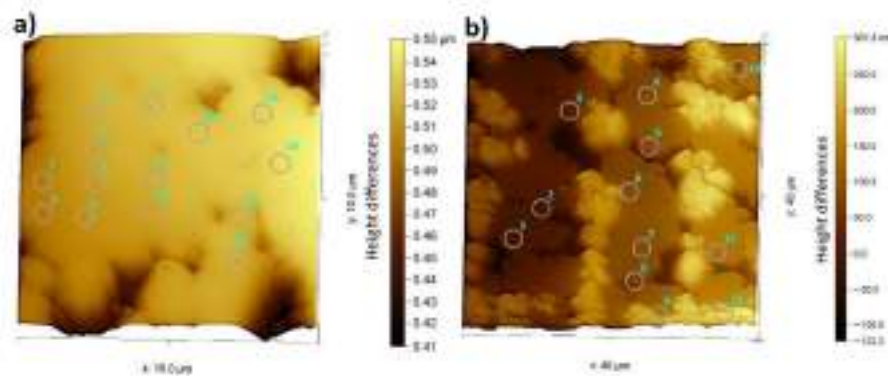


Figure 6. 3D topography image with assigned tip places for the dendritic-like phase (a) and for the “light-grey” phase (b).

The obtained values of nanohardness for the dendrites and “light-grey” phase are $H_{\text{Dendrites}} = 13(2)$ GPa and $H_{\text{Light-grey}} = 18(1)$ GPa, respectively. The reduced Young’s modulus for the dendritic-like and “light-grey” phases are $E_{\text{Dendrites}} = 185(23)$ GPa and $E_{\text{Light-grey}} = 194(9)$ GPa, respectively. Both the studied phases differed distinctly in the nanohardness values, whereas the obtained values of the reduced Young’s modulus are similar within the standard deviation. The obtained nanohardness and reduced Young’s modulus values were compared with the literature data and presented in Table 5.

Table 5. Obtained nanohardness (H) and reduced Young’s modulus (E_r) for the studied alloys in comparison to the literature-described high entropy alloy compositions.

Chemical Composition	Nanohardness H (GPa)	Reduced Young’s Modulus E_r (GPa)	Reference
$\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{25}\text{Si}_{15}\text{Y}_{10}\text{Zr}_{15}$ Light-grey	17.88	193.81	present study
$\text{Co}_{25}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{25}\text{Si}_{15}\text{Y}_{10}\text{Zr}_{15}$ Dendrites	13.26	184.51	present study
$\text{Co}_{60.4}\text{Cr}_{8.5}\text{Mo}_{28.5}\text{Si}_{2.6}$ Laves phase	21.81	397.50	[47]
$\text{Co}_{61.4}\text{Cr}_{8.5}\text{Mo}_{28.5}\text{Si}_{2.6}$	21.80	398.00	[48]

Table 5. Cont.

Chemical Composition	Nanohardness H (GPa)	Reduced Young's Modulus Er (GPa)	Reference
Co _{0.4} Cr _{0.5} Mo _{0.5} Si _{0.5} Solid solution	13.78	310.52	[47]
CoCrFeNiAl _{0.3}	12.28	197.44	[49]
Co ₅₀ Cr ₁₇ Mo ₂₂ Si ₁₂ Laves phase	11.38	270.48	[47]
Al ₃ CoCrCuFeNi	10.50	260.00	[50]
CoCrFeNiY _{0.3} Hexagonal phase	10.50	235.00	[51]
CoCrFeNiCuAl _{2.5}	9.20	174.30	[52]
AlCoCrCuFeNi	8.13	172.00	[53]
CrMoFeCoNi	7.64	252.00	[54]
Co ₅₀ Cr ₁₇ Mo ₂₂ Si ₁₂ Solid solution	7.48	274.05	[47]
CoCrFeNiCu	7.30	188.50	[52]
Fe ₃₈ Mn ₃₉ Co ₂₀ Cr ₁₅ Si ₇ Cu _{1.5}	6.83	192.60	[55,56]
Fe ₂₆ Mn ₂₀ Co ₂₀ Cr ₁₇ Si ₅ Al ₁	6.38	205.70	[55,57]
Fe ₄₀ Mn ₂₀ Co ₂₀ Cr ₁₅ Si ₅	5.33	156.00	[55,58]
Al _{1.5} CoCrFeNi	4.64	220.84	[59]
AlCoCrFeNi ₂ (BCC)	4.60	146.00	[60]
CrMoFeCoNi	4.44	205.00	[61]
CoCrFeNiY _{0.3} FCC phase	3.30	190.00	[51]
CoCrFeNiY ₀ FCC phase	2.90	185.00	[51]
AlCoCrFeNi ₂ (FCC)	2.80	207.00	[60]
NiFeCoCrMn	1.88	190.23	[62]

The reduced Young's modulus is comparable to the other high entropy alloys reported in the literature, like CoCrFeNiAl_{0.3} [49]. Nevertheless, the silicon and yttrium are present in all the phases observed in the microstructure and can cause a significant increase in hardness of the obtained Co₁₅Cr₁₅Mo₂₅Si₁₅Y₂₀Zr₁₅ high entropy alloy. Such a phenomenon was also reported for the CoCrFeNiY_{0.3} alloy [51], where a 3% addition of Y increased both the nanohardness and Young's modulus. For Si containing a Triballoy (Co-Cr-Mo-Si) [47], it was revealed that a 1% Si addition also significantly increased the nanohardness and Young's modulus.

Due to the presence of a multiphase structure and amorphous regions, the studied material is brittle. This can be a drawback for their potential applications. However, the amorphous phase could be achieved by changes in the chemical composition, such as: increasing the concentration of Si and Y and their amorphization abilities in comparison to other alloying elements. On the other hand, modification of the production method in order to reach the critical cooling rate could increase the probability of the formation of the amorphous phase.

4. Conclusions

The six-elemental high entropy $\text{Co}_{15}\text{Cr}_{15}\text{Mo}_{25}\text{Si}_{15}\text{Y}_{15}\text{Zr}_{15}$ alloy was obtained using the vacuum arc melting technique. The XRD phase analysis revealed the multiphase structure of the alloy, including the presence of the amorphous phase. SEM EDS and TEM EDS chemical analysis revealed that all six alloying elements are present in all the observed phases. The existence of amorphous regions was confirmed by TEM analysis. The TEM phase analysis of ring electron diffraction patterns confirmed XRD phase analysis. HT DSC measurements did not reveal any additional phase transformation during the heating (and cooling) up to 1350 °C. The solid-state crystallization process was also not observed due to a relatively low amount of the amorphous phase. The mechanical tests revealed an increase of the reduced Young's modulus and nanohardness, which were caused by the Si and Y additions. The obtained results are comparable to data reported for the other high entropy alloys.

Nonetheless, the presented results showed that the examined alloy is a good candidate for metal glass material.

Author Contributions: Conceptualization, K.G., P.S., M.Z., and D.S.; methodology, K.G., M.Z., J.L., and P.S.; resources and material manufacturing, K.P. and R.A.; investigation, K.G., M.Z., J.L., and B.W.; writing—original draft preparation, K.G.; and data analysis, K.G., P.S., M.Z., G.D., and D.S. All authors contributed to writing—review and editing. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Acknowledgments: We would like to thank Yong Yang and his collaborators from The Hong Kong University of Science and Technology for help in the calculations of excess mixing entropy to calculate the ϕ thermodynamic parameter.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Cantor, B.; Chang, I.T.H.; Knight, P.; Vincent, A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, *375*, 213–218. [\[CrossRef\]](#)
2. Yeh, J.-W. Overview of High-Entropy Alloys. In *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*; Gao, M.C., Yeh, J.-W., Liaw, P.K., Zhang, Y., Eds.; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2016; pp. 1–19. ISBN 978-3-319-27013-5.
3. Steurer, W. Single-phase high-entropy alloys—A critical update. *Mater. Charact.* **2020**, *162*, 110179. [\[CrossRef\]](#)
4. Chen, T.K.; Wong, M.S.; Shun, T.T.; Yeh, J.W. Nanostructured nitride films of multi-element high-entropy alloys by reactive DC sputtering. *Surf. Coat. Technol.* **2015**, *200*, 1361–1365. [\[CrossRef\]](#)
5. Hsu, C.-Y.; Yeh, J.-W.; Chen, S.-K.; Shun, T.-T. Wear resistance and high-temperature compression strength of FCC CuCoNiCrAl_{0.5}Fe alloy with boron addition. *Metall. Mater. Trans. A* **2004**, *35*, 1465–1469. [\[CrossRef\]](#)
6. Huang, P.-K.; Yeh, J.-W.; Shun, T.-T.; Chen, S.-K. Multi-Principal-Element Alloys with Improved Oxidation and Wear Resistance for Thermal Spray Coating. *Adv. Eng. Mater.* **2004**, *6*, 74–78. [\[CrossRef\]](#)
7. Yeh, J.-W.; Lin, S.-J.; Chin, T.-S.; Gan, J.-Y.; Chen, S.-K.; Shun, T.-T.; Tsau, C.-H.; Chou, S.-Y. Formation of simple crystal structures in Cu-Co-Ni-Cr-Al-Fe-Ti-V alloys with multiprincipal metallic elements. *Metall. Mater. Trans. A* **2004**, *35*, 2533–2536. [\[CrossRef\]](#)
8. Yeh, J.-W.; Chen, S.-K.; Lin, S.-J.; Gan, J.-Y.; Chin, T.-S.; Shun, T.-T.; Tsau, C.-H.; Chang, S.-Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Adv. Eng. Mater.* **2004**, *6*, 299–303. [\[CrossRef\]](#)
9. Zhang, Y.; Zuo, T.; Cheng, Y.; Liaw, P.K. High-entropy alloys with high saturation magnetization, electrical resistivity, and malleability. *Sci. Rep.* **2013**, *3*, 1455. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
10. Gludovatz, B.; Hohenwarter, A.; Catoor, D.; Chang, E.H.; George, E.P.; Ritchie, R.O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science* **2014**, *345*, 1153–1158. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
11. Lu, Y.; Dong, Y.; Guo, S.; Jiang, L.; Kong, H.; Wang, T.; Wen, B.; Wang, Z.; Jie, J.; Cao, Z.; et al. A promising new class of high-temperature alloys: Eutectic high-entropy alloys. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 6200. [\[CrossRef\]](#)
12. Senkov, O.N.; Wilks, G.B.; Miracle, D.B.; Chuang, C.P.; Liaw, P.K. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics* **2010**, *18*, 1758–1765. [\[CrossRef\]](#)

13. Biesiekierski, A.; Wang, J.; Abdel-Hady Gepreel, M.; Wen, C. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys. *Acta Biomater.* **2012**, *8*, 1661–1669. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
14. Wang, S.P.; Xu, J. TiZrNbTaMo high-entropy alloy designed for orthopedic implants: As-cast microstructure and mechanical properties. *Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *73*, 80–89. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
15. Glowka, K.; Zubko, M.; Swiec, P.; Prusik, K.; Dencz, G.; Stróž, D. Microstructure analysis of equiatomic multi-component Ni₂₀Ti₂₀Ta₂₀Co₂₀Cu₂₀ alloy. *Arch. Metall. Mater.* **2019**, *64*, 785–789. [\[CrossRef\]](#)
16. Glowka, K.; Zubko, M.; Swiec, P.; Prusik, K.; Dencz, G.; Malyja, E.; Stróž, D. Microstructure of multi-component Ni₂₀Ti₂₀Ta₁₀Co₁₀Cu₁₀ alloy. *Arch. Metall. Mater.* **2019**, *64*, 715–719. [\[CrossRef\]](#)
17. Chen, C.H.; Chen, Y.J. Shape memory characteristics of (TiZrHf)₃₀Ni₂₅Co₁₅Cu₁₅ high entropy shape memory alloy. *Scr. Mater.* **2019**, *162*, 185–189. [\[CrossRef\]](#)
18. MacDonald, B.E.; Fu, Z.; Zhong, B.; Chen, W.; Lin, Y.; Chen, F.; Zhang, L.; Ivanisenko, J.; Zhou, Y.; Hahn, H.; et al. Recent Progress in High Entropy Alloy Research. *JOM* **2017**, *69*, 2024–2031. [\[CrossRef\]](#)
19. Miracle, D.B.; Senkov, O.N. A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta Mater.* **2017**, *122*, 448–511. [\[CrossRef\]](#)
20. Takeuchi, A.; Arima, K.; Wada, T.; Yubuta, K.; Zhang, W.; Makino, A. Entropies in Alloy Design for High-Entropy and Bulk Glassy Alloys. *Entropy* **2013**, *15*, 3510–3521. [\[CrossRef\]](#)
21. Xing, Q.W.; Zhang, Y. Amorphous phase formation rules in high-entropy alloys. *Chin. Phys. B* **2012**, *26*, 18104. [\[CrossRef\]](#)
22. Yang, Y.; Ye, Y.F.; Liu, C.T.; Lu, J.; Wang, Q. High-entropy alloy: Challenges and prospects. *Mater. Today* **2015**, *19*, 349–362. [\[CrossRef\]](#)
23. Nong, Z.-S.; Zhu, J.-C.; Cao, Y.; Yang, X.-W.; Lai, Z.-H.; Liu, Y. Stability and structure prediction of cubic phase in as cast high entropy alloys. *Mater. Sci. Technol.* **2014**, *30*, 363–369. [\[CrossRef\]](#)
24. Pitzer, K.S. The Nature of the Chemical Bond and the Structure of Molecules and Crystals: An Introduction to Modern Structural Chemistry. *J. Am. Chem. Soc.* **1960**, *82*, 4121. [\[CrossRef\]](#)
25. Dong, Y.; Lu, Y.; Jiang, L.; Wang, T.; Li, T. Effects of electro-negativity on the stability of topologically close-packed phase in high entropy alloys. *Intermetallics* **2014**, *52*, 105–109. [\[CrossRef\]](#)
26. Yang, X.; Zhang, Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *132*, 233–238. [\[CrossRef\]](#)
27. Ye, Y.F.; Wang, Q.; Lu, J.; Liu, C.T.; Yang, Y. The generalized thermodynamic rule for phase selection in multicomponent alloys. *Intermetallics* **2015**, *59*, 75–80. [\[CrossRef\]](#)
28. Wang, Z.; Huang, Y.; Yang, Y.; Wang, J.; Liu, C.T. Atomic-size effect and solid solubility of multicomponent alloys. *Scr. Mater.* **2015**, *94*, 28–31. [\[CrossRef\]](#)
29. Inoue, A. Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. *Acta Mater.* **2000**, *48*, 279–306. [\[CrossRef\]](#)
30. Lu, Z.P.; Liu, C.T. Role of minor alloying additions in formation of bulk metallic glasses: A review. *J. Mater. Sci.* **2004**, *39*, 3965–3974. [\[CrossRef\]](#)
31. Choi-Yim, H.; Busch, R.; Johnson, W.L. The effect of silicon on the glass forming ability of the Cu₄₇Ti₄Zr₁₁Ni₈ bulk metallic glass forming alloy during processing of composites. *J. Appl. Phys.* **1998**, *83*, 7993–7997. [\[CrossRef\]](#)
32. Yi, S.; Park, T.C.; Kim, D.H. Ni-based bulk amorphous alloys in the Ni-Ti-Zr-(Si,Sn) system. *J. Mater. Res.* **2000**, *15*, 2425–2430. [\[CrossRef\]](#)
33. Inoue, A.; Murakami, A.; Zhang, T.; Takeuchi, A. Thermal stability and magnetic properties of bulk amorphous Fe-Al-Ga-P-C-B-Si alloys. *Mater. Trans. JIM* **1997**, *38*, 189–196. [\[CrossRef\]](#)
34. Yazici, Z.O.; Hütt, A.; Yalcin, Y.; Özgül, M. Effects of minor Cu and Si additions on glass forming ability and mechanical properties of Co-Fe-Ta-B Bulk metallic glass. *Met. Mater. Int.* **2016**, *22*, 50–57. [\[CrossRef\]](#)
35. Zhang, T.; Kurosaka, K.; Inoue, A. Thermal and mechanical properties of Cu-based Cu-Zr-Ti-V bulk glassy alloys. *Mater. Trans.* **2001**, *42*, 2042–2045. [\[CrossRef\]](#)
36. Lu, Z.P.; Liu, C.T.; Porter, W.D. Role of yttrium in glass formation of Fe-based bulk metallic glasses. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *83*, 2381–2383. [\[CrossRef\]](#)
37. Lu, Z.P.; Liu, C.T.; Carmichael, C.A.; Porter, W.D.; Deevi, S.C. Bulk glass formation in an Fe-based Fe-Y-Zr-M (M = Cr, Co, Al)-Mo-B system. *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 921–929. [\[CrossRef\]](#)
38. Park, J.M.; Park, J.S.; Na, J.H.; Kim, D.H.; Kim, D.H. Effect of Y addition on thermal stability and the glass forming ability in Fe-Nb-B-Si bulk glassy alloy. *Mater. Sci. Eng. A* **2006**, *435–436*, 425–428. [\[CrossRef\]](#)

39. Figueroa, L.A.; Davies, H.A.; Todd, I. High glass formability for Cu-Hf-Ti alloys with small additions of y and Si. *Philos. Mag.* **2009**, *89*, 2355–2368. [\[CrossRef\]](#)
40. Guo, S.; Liu, C.T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **2011**, *21*, 433–446. [\[CrossRef\]](#)
41. Skriver, H.L. Crystal structure from one-electron theory. *Phys. Rev. B* **1985**, *31*, 1909–1923. [\[CrossRef\]](#)
42. Wang, W.H. Roles of minor additives in formation and properties of bulk metallic glasses. *Prog. Mater. Sci.* **2007**, *52*, 540–596. [\[CrossRef\]](#)
43. Tong, Y.; Qiao, J.C.; Zhang, C.; Pelletier, J.M.; Yao, Y. Mechanical properties of Ti_{16.7}Zr_{16.7}Hf_{16.7}Cu_{16.7}Ni_{16.7}Bc_{16.7} high-entropy bulk metallic glass. *J. Non-Cryst. Solids* **2016**, *452*, 57–61. [\[CrossRef\]](#)
44. Takenachi, A.; Chen, N.; Wada, T.; Yokoyama, Y.; Kato, H.; Inoue, A.; Yeh, J.W. Pd₂₀Pt₂₀Cu₂₀Ni₂₀P₂₀ high-entropy alloy as a bulk metallic glass in the centimeter. *Intermetallics* **2011**, *19*, 1546–1554. [\[CrossRef\]](#)
45. Swiec, P.; Zubko, M.; Stróž, D.; Lekston, Z. Analysis of amorphous regions in severely marformed NiTi shape memory alloy. *Int. J. Mater. Res.* **2019**, *110*, 18–23. [\[CrossRef\]](#)
46. Lal, C.H.; Chen, W.C.; Tsai, P.H.; Ding, L.P. Effects of alloying additions in the CrMo underlayer on the grain size and magnetic properties of CoCrPt longitudinal media. *J. Appl. Phys.* **2003**, *93*, 8468–8470. [\[CrossRef\]](#)
47. Liu, R.; Yao, J.; Zhang, Q.; Yao, M.X.; Collier, R. Effects of Silicon Content on the Microstructure and Mechanical Properties of Cobalt-Based Ternary Alloys. *J. Eng. Mater. Technol. Trans. ASME* **2016**, *138*, 2–8. [\[CrossRef\]](#)
48. Yao, M.X.; Wu, J.B.C.; Liu, R. Microstructural characteristics and corrosion resistance in molten Zn-Al bath of Co-Mo-Cr-Si alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **2005**, *407*, 299–305. [\[CrossRef\]](#)
49. Liao, W.; Lan, S.; Gao, L.; Zhang, H.; Xu, S.; Song, J.; Wang, X.; Lu, Y. Nanocrystalline high-entropy alloy (CoCuFeNiAlB₃) thin-film coating by magnetron sputtering. *Thin Solid Films* **2017**, *636*, 383–388. [\[CrossRef\]](#)
50. Sun, Y.; Chen, P.; Liu, L.; Yan, M.; Wu, X.; Yu, C.; Liu, Z. Local mechanical properties of Al₅CoCrCuFeNi high entropy alloy characterized using nanoindentation. *Intermetallics* **2018**, *93*, 85–88. [\[CrossRef\]](#)
51. Zhang, L.J.; Zhang, M.D.; Zhou, Z.; Fan, J.T.; Cui, P.; Yu, P.F.; Jing, Q.; Ma, M.Z.; Liu, P.K.; Li, G.; et al. Effects of rare-earth element, Y, additions on the microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high entropy alloy. *Mater. Sci. Eng. A* **2018**, *725*, 437–446. [\[CrossRef\]](#)
52. Ma, Y.; Feng, Y.H.; Debela, T.T.; Peng, G.J.; Zhang, T.H. Nanoindentation study on the creep characteristics of high-entropy alloy films: Fcc versus bcc structures. *Int. J. Refract. Met. Hard Mater.* **2016**, *54*, 395–400. [\[CrossRef\]](#)
53. Ganji, R.S.; Karthik, P.S.; Rao, K.B.S.; Rajulapati, K.V. Strengthening mechanisms in equiatomic ultrafine grained AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy studied by micro- and nanoindentation methods. *Acta Mater.* **2017**, *125*, 58–68. [\[CrossRef\]](#)
54. Maier-Kienle, V.; Schub, B.; George, E.P.; Clemens, H.; Hohmann, A. Nanoindentation testing as a powerful screening tool for assessing phase stability of nanocrystalline high-entropy alloys. *Mater. Des.* **2017**, *115*, 479–485. [\[CrossRef\]](#)
55. Sinha, S.; Mirshams, R.A.; Wang, T.; Nene, S.S.; Frank, M.; Liu, K.; Mishra, R.S. Nanoindentation behavior of high entropy alloys with transformation-induced plasticity. *Sci. Rep.* **2019**, *9*, 6659. [\[CrossRef\]](#)
56. Sinha, S.; Nene, S.S.; Frank, M.; Liu, K.; Mishra, R.S.; McWilliams, B.A.; Cho, K.C. Revealing the microstructural evolution in a high entropy alloy enabled with transformation, twinning and precipitation. *Materias* **2019**, *6*, 100310. [\[CrossRef\]](#)
57. Nene, S.S.; Sinha, S.; Frank, M.; Liu, K.; Mishra, R.S.; McWilliams, B.A.; Cho, K.C. Unexpected strength–ductility response in an annealed, metastable, high-entropy alloy. *Appl. Mater. Today* **2018**, *13*, 198–206. [\[CrossRef\]](#)
58. Nene, S.S.; Frank, M.; Liu, K.; Sinha, S.; Mishra, R.S.; McWilliams, B.; Cho, K.C. Reversed strength–ductility relationship in microstructurally flexible high entropy alloy. *Ser. Mater.* **2018**, *154*, 163–167. [\[CrossRef\]](#)
59. Jiao, Z.M.; Chu, M.Y.; Yang, H.J.; Wang, Z.H.; Qiao, J.W. Nanoindentation characterised plastic deformation of a Al_{0.3}CoCrFeNi high entropy alloy. *Mater. Sci. Technol.* **2015**, *31*, 1244–1249. [\[CrossRef\]](#)
60. Sun, Y.; Zhao, G.; Wen, X.; Qiao, J.; Yang, F. Nanoindentation deformation of a bi-phase AlCrCuFeNi₂ alloy. *J. Alloys Compd.* **2014**, *608*, 49–53. [\[CrossRef\]](#)

61. Coury, F.G.; Wilson, P.; Clarke, K.D.; Kaufman, M.J.; Clarke, A.J. High-throughput solid solution strengthening characterization in high entropy alloys. *Acta Mater.* **2019**, *167*, 1–11. [[CrossRef](#)]
62. Wu, D.; Jang, J.S.C.; Nish, T.G. Elastic and plastic deformations in a high entropy alloy investigated using a nanoindentation method. *Intermetallics* **2016**, *68*, 118–127. [[CrossRef](#)]

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



© 2020 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Załącznik 3 – Treść Publikacji 2 „Influence of Molybdenum on the Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$ (Where: $x = 0, 5, 10, 15, 20$) High Entropy Alloys”



Article

Influence of Molybdenum on the Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$ (Where: $x = 0, 5, 10, 15, 20$) High Entropy Alloys

Karsten Glowka¹✉, Maciej Zubko^{1,2,*}✉, Paweł Świec¹✉, Krystian Prusik¹✉, Magdalena Szklarska¹✉, Dariusz Chrobak¹✉, János L. Lábár³✉ and Danuta Stróż¹

- ¹ Institute of Materials Engineering, University of Silesia in Katowice, 75 Pułku Piechoty 1A St., 41-500 Chorzów, Poland; karsten.glowka@us.edu.pl (K.G.); pawel.swiec@us.edu.pl (P.Ś.); krystian.prusik@us.edu.pl (K.P.); magdalena.szklarska@us.edu.pl (M.S.); dariusz.chrobak@us.edu.pl (D.C.); danuta.stroz@us.edu.pl (D.S.)
- ² Department of Physics, Faculty of Science, University of Hradec Králové, Rokitánskiho 62, 50003 Hradec Králové, Czech Republic
- ³ Centre for Energy Research, Institute for Technical Physics and Materials Science, Konkoly Thege Miklós ut 29-33, H-1121 Budapest, Hungary; labar.janos@ek-cer.hu
- * Correspondence: maciej.zubko@us.edu.pl; Tel.: +46-325-497-509



Citation: Glowka, K.; Zubko, M.; Świec, P.; Prusik, K.; Szklarska, M.; Chrobak, D.; Lábár, J.L.; Stróż, D. Influence of Molybdenum on the Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$ (Where: $x = 0, 5, 10, 15, 20$) High Entropy Alloys. *Materials* **2022**, *15*, 395. <https://doi.org/10.3390/ma15080395>

Academic Editor: Lixin Zhang

Received: 15 December 2021

Accepted: 31 December 2021

Published: 3 January 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Abstract: The presented work was focused on investigating the influence of the (hafnium and zirconium)/molybdenum ratio on the microstructure and properties of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$ (where: $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) high entropy alloys in an as-cast state. The designed chemical composition was chosen due to possible future biomedical applications. Materials were obtained from elemental powders by vacuum arc melting technique. Phase analysis revealed the presence of dual body-centered cubic phases. X-ray diffraction showed the decrease of lattice parameters of both phases with increasing molybdenum concentration up to 10% of molybdenum and further increase of lattice parameters. The presence of two-phase matrix microstructure and hafnium and zirconium precipitates was proved by scanning and transmission electron microscopy observation. Mechanical property measurements revealed decreased micro- and nanohardness and reduced Young's modulus up to 10% of Mo content, and further increased up to 20% of molybdenum addition. Additionally, corrosion resistance measurements in Ringers' solution confirmed the high biomedical ability of studied alloys due to the presence of stable oxide layers.

Keywords: multi-component alloys; high entropy alloys; microstructure analysis; mechanical properties; corrosion resistance

1. Introduction

Since the dawn of time, people have modified metallic materials by adding new alloying elements and have developed new methods for producing and processing materials. There is a strong correlation between the physical and chemical properties of alloying elements on the functional properties of the solidified metals. The first produced binary alloys were mainly composed of dominant metallic elements and one alloying element [1]. However, more advanced engineering materials containing more alloying elements in their microstructures were also produced [2]. Novel materials produced by innovative methods consisting of more than two alloying elements belonged to the group of multicomponent alloys [3].

Further increase in the number of alloying elements led to the discovery of various alloys with superior properties, such as Ni-based superalloys containing up to 10

precisely chosen chemical elements with various concentrations [4]. The idea of multi-component alloys led to the new concept of materials containing many chemical elements with equiatomic ratios, such as high entropy alloys (HEAs) representing multi-principal-element materials. High entropy alloys are defined as alloys that are composed of at least five chemical elements in equiatomic or near-equiatomic ratios. While the studies on HEAs started in the late 1970s, the first high entropy alloy was reported by Cantor et al. in 2004 [5,6]. Five-elemental, equiatomic $\text{Co}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}$ Cantor's alloy exhibited single-phase, face-centered cubic (FCC) structure and dendritic microstructure [5].

Moreover, in the same year, an independent study of nanostructure high entropy alloy performed by Yeh et al. was also reported [7]. Two definitions of HEAs based on chemical composition and configurational entropy (ΔS_{conf}) have been proposed [7]. Up to now, the number of reported high entropy alloy compositions is still increasing. Since 2019, 918 publications have been reported; however, only 146 designed HEA compositions exhibited single-phase structures [8]. Based on the presented results, it can be denoted that multi-phase structures mainly form for a large group of high entropy alloys [8]. Moreover, HEAs exhibit improved properties in comparison to conventional materials [9]. Due to the excellent properties, high entropy alloys can find industrial application, e.g., as 3D printing (AlCoCrFeNi, AlCoFeNiTiVZr) [10–12], functional ($\text{Co}_{25}\text{Mo}_{45}\text{Fe}_{30}\text{Ni}_{10}\text{Cu}_{10}$) or catalytic (PtPdRhRuCe) usages [13]. High entropy composition FeCoNiAl_{0.2}Si_{0.2} designed and studied by Zuo et al. was proposed as a good candidate for a soft magnetic material [13]. On the other hand, multi-component (AgCu)(InGa)Te₂ and Cu₅Ge(SnTe)₃ HEAs also exhibit good thermoelectrical properties [14]. It is also worth emphasizing that high entropy films can also exhibit good solar absorption properties, which can be applied in the solar cell manufacturing process, such as NbTiAlSiWN described by Sheng et al. [15]. CrMnFeCoNi HEAs also revealed suitability in cryogenic applications at liquid nitrogen temperatures [16]. High entropy materials, e.g., TiZrHfCoNiCu and CoNiCuAl-Galn, can also exhibit shape memory effect (SME), whereas for other NiTi-based HEAs ($\text{Ni}_{20}\text{Ti}_{20}\text{Ta}_{20}\text{Co}_{20}\text{Cu}_{20}$ or $\text{Ni}_{15}\text{Ti}_{15}\text{Ta}_{10}\text{Co}_{10}\text{Cu}_{10}$), such properties are expected [17–19]. Refractory properties at elevated and high temperatures of high entropy materials should also be taken into account. Refractory high entropy alloys (RHEAs) mainly studied by Senkov et al. are composed of high melting point elements such as Ta, W, Mo, etc., for example, MoNbTaVW [20]. Another example of RHEAs is novel, low-density TiAlVNbMo or precipitate hardened NiCoFeCrAlTi alloys, respectively [21,22]. It should be underlined that HEAs also exhibit high potential ability for biomedical applications [23]. As is well known, materials proposed for biomedical applications belong to a particular group of engineering materials and should consist only of biocompatible elements. Additionally, these materials have to achieve other strict requirements such as non-allergic character, and a high level of oxidation resistance in the human body fluid environment. Furthermore, biomedical materials designed for a specific application, such as bone implants, should also exhibit Young's modulus close to human bones [24]. Up to now, metallic engineering materials have been the most widely used for biomedical applications. However, ceramic materials and polymers are also widely applied in medicine [25]. The newest data revealed that some conducting polymers could also be applied in drug delivery systems in the neurodegenerative disease treatment process, which was reported in the literature by Krawczyk et al. [26].

As was mentioned earlier, biomedical alloys may contain only biocompatible elements including Ti, Nb, Zr, Ta. However, the biocompatibility of chemical elements such as Mo and Hf was denoted as discussed and unknown [24]. Moreover, all the above-mentioned biocompatible elements can be classified as β -phase stabilizing elements in Ti-based alloys [27]. Molybdenum could be used in Ti-based alloys designed for biomedical applications, such as TiNbMoSn and TiTaMo obtained by powder metallurgy technique [28–30]. Additionally, biocompatible properties of pure Hf have also been investigated. In vivo studies of pure hafnium described by Matsuno et al. revealed good biocompatibility and osteogenesis [31]. Additionally, rat and rabbit tissue response to hafnium was carried out

by Mohammadi et al. [32]. The studies revealed a similar reaction in soft and hard tissues, which suggests that pure hafnium could be used as a potential element for biomedical alloys [32]. In 2014 Sin et al. performed corrosion and tribocorrosion measurements of pure Hf in simulated body fluid mixtures. The results confirmed good corrosion resistance and quick repassivation of the oxide layer after damage [33].

Up to now, Ti-based alloys are mainly used as biomaterials due to the excellent biocompatibility properties of pure Ti such as non-carcinogenicity, non-genotoxicity, non-mutagenicity, non-allergic and also revealing a high level of corrosion resistance [24,34,35].

High entropy alloys also exhibit high biomedical application ability. However, the newest literature data confirmed that only a small group of HEAs were described and proposed as potential biomaterials. Li et al. proposed TiNbZrTaSi composition obtained by spark plasma sintering process. Due to good biocompatibility, low cost and low density silicon addition was chosen [36]. Popescu et al. obtained by mechanical alloying (MA) a promising multi-phase structure TiZrNbTaFe biomaterial alloy [37]. Five-elemental, equiatomic, Mo-containing, high entropy alloys TiZrNbTaMo were designed for orthopedic implant application. Dual body-centered cubic (BCC) solid solutions with slight differences in lattice parameters have been observed. Moreover, the presence of dendritic and interdendritic regions was also observed. Elemental segregation was closely correlated with differences in melting points of all alloying elements. Additionally, high entropy TiZrNbTaMo alloy shows excellent corrosion resistance measured in simulated physiological environment medium [38]. On the other hand, studies for similar chemical composition (TiZrNbTaMo) were performed by Todai et al. [39]. HEAs obtained by vacuum arc melting followed by annealing also revealed dual-BCC solid solutions with slight differences in lattice parameters [38]. For similar high entropy composition, microstructure analysis also revealed dendritic and interdendritic regions [38,39]. Equiatomic and non-equiatomic TiNbTaZrMo high-entropy alloy compositions for biomaterials were also studied and reported by Hori et al. [40]. Samples were obtained by vacuum arc melting. XRD phase analysis revealed dual-BCC structures. Microstructure analysis also revealed the presence of dendritic and interdendritic regions. Mechanical properties confirmed higher proof stress ($\sigma_{0.2}$) for studied equiatomic HEA compositions. Biocompatibility measurements confirmed better osteoblast adhesion for high entropy compositions (TiNbTaZrMo) in comparison to 5U5316 L and cp-Ti materials [40]. Due to the improvement of mechanical properties, the TiNbTaZrMo bio-high entropy alloys (bio-HEAs) were also produced by the selective laser melting (SLM) technique [41]. The presence of BCC solid solution for atomized powder and SLM product has been confirmed. Additionally, a printed product's microstructure analysis revealed coarse and fine grain structures. Mechanical properties have been determined compared to $Ti_{1.4}Nb_{0.6}Ta_{0.6}Zr_{1.4}Mo_{0.6}$ bio-HEA obtained via vacuum arc melting technique and are reported in the literature by Hori et al. [40]. For SLM product proof stress was much higher than non-equiatomic, as-cast bio-HEA. Additionally, the measured Young's modulus for the SLM product was similar to metallic biomaterials such as cp-Ti, Ti6Al4V and 316 L medical stainless steel. Moreover, biocompatibility properties of the SLM product confirmed the highest cell density compared to cp-Ti, 316 L SS and near-equiatomic $Ti_{1.4}Nb_{0.6}Ta_{0.6}Zr_{1.4}Mo_{0.6}$ bio-HEA [41]. An excellent degradation resistance in a simulated physiological environment of bio-HEA MoNbTaTiZr alloy compared to 304 stainless steel (304 SS) was also reported in the literature by Shittu et al. [42]. For equiatomic bio-HEA, the presence of dual-BCC phases was confirmed. Additionally, studied high entropy alloy exhibited higher hardness, reduced Young's modulus, wear resistance and biocompatibility in comparison to 304 SS. Taking the above into account, equiatomic MoNbTaTiZr high entropy composition exhibited promising applicability due to improved service life and low toxicity for the human body [42].

The literature-reported data also revealed Hf-containing high entropy alloys for biomedical applications. Bio-corrosion and biocompatibility measurements of TiZrHfNbTa high entropy alloy compared to Ti6Al4V alloy were reported by Yang et al. [43]. For studied HEA composition, spontaneously passivating behavior with a low passive current density,

low corrosion rate and high electrochemical impedance has been revealed. In vitro studies of TiZrHfNbTa showed good adhesion, viability and proliferation of pre-osteoblasts, which indicated good biocompatibility properties of the studied high entropy material [43]. Independent studies performed and reported by Yuan et al. also revealed low magnetic susceptibility of TiZrHfNbTa high entropy alloy [44]. Motallebzadeh et al. in 2019 also proposed two high entropy compositions containing Hf for biomedical applications (TiZrTaHfNb and $Ti_{1.5}Zr_{1.5}Ta_{1.5}Hf_{1.5}Nb_{1.5}$) [45]. A single-phase BCC solid solution with small differences in lattice parameters was confirmed for both alloys. Mechanical properties revealed high yield strength of Ti-enriched composition compared to equiatomic composition. However, differences in hardness and reduced Young's modulus were observed for both alloys. Moreover, studied alloys exhibited good corrosion resistance but smaller wettability in comparison to Ti6Al4V alloys [45]. Corrosion resistance measurements of three high entropy compositions TiTaHfNb, TiTaHfNbZr and TiTaHfMoZr, designed as medical implants, were described by Gurel et al. [46]. Corrosion resistance measurements were performed for long-term studies by immersion in simulated body fluid (SBF) and artificial saliva (AS) mixtures. Improvement of corrosion resistance reduced ion release, and better surface properties were obtained due to Zr and Nb alloying elements. For the TiTaHfMoZr sample, a significant amount of ion release upon immersion in both media was observed due to an inhomogeneous microstructure leading to the formation of dendritic structures. However, passive layers on all sample surfaces ensure corrosion resistance in long-term applications [46].

It is worth emphasizing that, up to now, the six-elemental high entropy alloys containing all of the six proposed chemical elements (TiTaNbZrHfMo) described in the current manuscript were studied mainly for refractory and turbine engine applications. For turbine blade applications, HEAs were obtained via vacuum arc melting, and the presence of BCC disordered solid solution was revealed [47]. For studied alloys, microstructural segregation to dendritic and interdendritic regions was observed. Mechanical property measurements confirmed high yield and ultimate strength values. Additionally, the strong solution strengthening effect was observed, which could be an advantage for high-temperature applications [47]. Independent studies reported by Bhandari et al. used thermodynamic calculations to investigate the structural, mechanical and thermodynamic properties of HfMoTaTiZr high entropy alloy [48]. Based on the calculated phase diagram, it can be revealed that the stable BCC phase was formed in the temperature range 1000–2100 K. On the other hand, it was also shown that hexagonal closed packed (HCP) and Laves phases (C15) could be formed below 800 K. Chen et al. for TaNbHfZrTi HEAs in an as-homogenized state also revealed the possibility of the presence of HCP and BCC solid solutions. Phase formation possibility is closely correlated with temperatures and times of the homogenization process [49]. The influence of Mo single element on the microstructure and mechanical properties of HfMo_xNbTaTiZr (where $x = 0, 0.25, 0.5, 0.75, 1$) high entropy alloys was investigated and reported by Juan et al. [50]. For samples obtained via vacuum arc melting, single-phase BCC solid solutions have been revealed. Additionally, it was also confirmed that increasing Mo addition decreases the lattice parameters. Increased Mo content also improved mechanical properties such as yield strength and Young's modulus. A strong solid solution strengthening effect increasing with the increase of Mo concentration was observed. It is also worth mentioning that the solid solution strengthening effect of Mo addition was also confirmed and reported by Tserg et al. [47].

Based on the above-described literature data, the presented work aims to design and to obtain novel high entropy $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$ (where $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) alloys composed of biocompatible elements: Ti, Nb, Ta, Zr, Hf and Mo. Additionally, the presented work's second aim is to determine the influence of the ZrHf/Mo ratio on the phase formation, microstructure, mechanical properties and corrosion resistance in a simulated body fluid environment. The studies were undertaken in order to fill the knowledge gap regarding biocompatible HEA in the vicinity of the atomic equilibrium composition mainly studied by other researchers. We decided to keep the TiTaNb atomic

ratio unchanged due to the previously reported promising literature data on the ternary Ti alloys. As was proved, the literature-reported HEA compositions containing all six elements ensured high potential and biomedical application ability. Moreover, the influence of a single element—Mo addition—on the microstructure and mechanical properties was studied only for high-temperature applications by Tseng and Juan et al. [47,50]. The additional novelty of the current work is that the HEAs were produced from the powders not like previously from bulk elements. The results in the presented work could develop the current state of knowledge about biomedical high entropy alloys containing the above refractory, biocompatible elements.

2. Materials and Methods

High entropy $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$ (where: $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) alloys were designed and produced. The calculations of literature-reported thermodynamic parameters were carried out for phase formation predictions after solidification and to prove the classification of the designed alloy to the HEA group. As is well known for solid solution (SS) formation in binary alloys, Hume-Rothery (H-R) rules are fundamental. However, for HEAs, some H-R rules were also adopted in phase formation predictions. Due to multi-component chemical compositions of high entropy alloys, these rules have been developed by other important factors such as the temperature factor. In thermodynamic calculations, atomic size mismatch— δ and mixing enthalpy— ΔH_{mix} of all alloying elements was taken into account, respectively [51]. In phase prediction, alloying elements' electronegativity— $\Delta\chi$ —also significantly influences SS formation after solidification [52]. It was also reported that the valence electron concentration (VEC) should also be considered in phase formation [53]. Temperature factors such as melting points of alloying elements— $T(m)_i$ and an alloy's empirical melting point— $T(m)$ strongly influence solid solution formation [54]. A detailed description of the above-mentioned thermodynamic parameters was presented in [55]. The physical properties of all alloying elements and calculated thermodynamic parameters for studied alloys are presented in Tables 1 and 2, respectively.

Table 1. Physical properties of pure alloying elements: Crystal structure, atomic radius— r_i , valence electron concentration—(VEC), Pauling's electronegativity— χ_i , and melting point— $T(m)_i$. BCC: Body-centered cubic; HCP: hexagonal closest packed [56–58].

Element	Crystal Structure	r_i (Å)	VEC	χ_i (Pauling Units)	$T(m)_i$ (°C)
Ti	HCP	1.462	4	1.54	1660
Ta	BCC	1.431	5	1.50	3017
Nb	BCC	1.429	5	1.60	2468
Zr	HCP	1.603	4	1.33	1952
Hf	HCP	1.578	4	1.30	2233
Mo	BCC	1.363	6	2.16	2123

Samples were prepared from air plasma sprayed (APS) elemental powders of Ti (purity 99.9%, particle size < 90 μ m), Ta (purity 99.9%, particle size < 100 μ m), Nb (purity 99.9%, particle size 70–180 μ m), Mo (purity 99.5%, particle size < 90 μ m) provided by Kamb Import-Export, Warsaw, Poland and Zr (Atlantic Equipment Engineers, Upper Saddle River, NJ, USA—purity 99.5%, particle size < 250 μ m). Hf powder was obtained by mechanical grinding from the bulk rod of purity < 99%. Elemental powders were blended for 72 h to achieve homogenous particle distribution. Green compacts from as-blended powders of 10 mm diameter were compacted under the pressure of ~3330 MPa. As-pressed green compacts were produced via a vacuum arc melting (VAM) technique in an Ar atmosphere (chamber pressure of 1.2 bar). High-purity Ti-getter was used for residual gas capturing in a vacuum chamber. Alloys were preliminarily melted and mixed up in a liquid state for 120 s. Furthermore, obtained VAM buttons were flipped over and re-melted four times concerning

homogeneity of chemical compositions. For all studied alloys, no further thermo-mechanical treatment was performed. Subsequently, the samples were embedded into resin and ground using SiC grinding papers (grit from 320 to 2400). The samples were further polished using diamond suspensions with particle sizes from 6 μm to 1 μm . Final polishing was performed using colloidal silica oxide (SiO_2) suspension with 0.04- μm particle size.

The X-ray powder diffraction (XRD) measurements were carried out using a Paralytical Empyrean diffractometer (Malvern Instruments, Malvern, UK) with Cu anode (with a wavelength of 1.54056 Å) working at an electric current of 30 mA, voltage of 40 kV, and equipped with a PIXcel^{3D} ultra-fast solid-state hybrid detector (Malvern Instruments, Malvern, UK). The X-ray diffraction measurements were performed in an angular range of $2\theta = 20\text{--}110^\circ$ with 0.02° step in Bragg–Brentano geometry ($\theta\text{--}\theta$ scan technique), and the time count was 1200 s for each point at room temperature $T \approx 300$ K. Determination of unit cell parameters was carried out by Pawley refinement in FullProf open access computer software [59].

Table 2. Thermodynamic parameters calculated for the studied high entropy alloys: Atomic size mismatch— δ , mixing enthalpy— ΔH_{mix} , mixing entropy— ΔS_{mix} , electronegativity differences— $\Delta\chi$, valence electron concentration—VEC, and an empirical melting point of an alloy— $T(m)$.

Chemical Composition	Abbreviation	δ (%)	ΔH_{mix} (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{mix} (J (mol K) ⁻¹)	$\Delta\chi$ (eV)	VEC	$T(m)$ (°C)
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) ₂₀	Mo_0	4.99	2.72	13.38	0.118	4.40	2349
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) _{12.5} Mo ₇	Mo_5	5.21	1.49	14.35	0.190	4.50	2278
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) ₁₅ Mo ₅	Mo_10	5.31	0.36	14.68	0.234	4.60	2307
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) _{12.5} Mo _{17.5}	Mo_15	5.30	-0.67	14.72	0.264	4.70	2336
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) ₁₀ Mo ₂₀	Mo_20	5.17	-1.60	14.53	0.285	4.80	2366

The scanning electron microscope (SEM) microstructure analysis was performed using the JEOL JSM-6480 (JEOL Ltd., Tokyo, Japan), working with the accelerating voltage of 20 kV and equipped with the energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS) IXRF detector (IXRE, Austin, TX, USA). The microstructure of studied high entropy alloys was also studied using Thermo Fischer G2 200 Themis (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) scanning-transmission electron microscope (STEM) working at 200 keV acceleration voltage, equipped with a spherical aberration image corrector. The TEM images were recorded using Thermo Fisher 4 k × 4 k CETA 16 CMOS camera (Thermo Fisher Scientific, Waltham, MA, USA). Z-contrast images in STEM mode were carried out using a high-angle annular dark-field (HAADF) detector from the Fischione (E.A. Fischione Instruments, Inc., Pennsylvania, PA, USA). Composition maps were measured in the STEM with a 4-segmented Super-X EDX System (FEI, Eindhoven, The Netherlands). EDS spectra were collected and evaluated by the Velox software (version 3.3, FEI, Eindhoven, The Netherlands). Thin lamellas for TEM observations were cut out using the focused ion beam (FIB) technique from the central part of the VAM buttons. FIB lamellas were cut using ThermoFisher Scios 2 Dual Beam microscope (Eindhoven, The Netherlands) equipped with an EasyLift™ nanomanipulator. During gallium (Ga) ion thinning, the current of the ion gun was changed to reduce the amorphization possibility of studied alloys. Additionally, platinum (Pt) deposition was used to protect the surface of TEM thin lamellas. TEM Selected Area Electron Diffraction (SAED) pattern was indexed using the EIDyF computer software (version 2.1, Institute of Materials Engineering, Chorzów, Poland).

Microhardness measurements were carried out using MicroVickers tester 401MVD (Wilson Instruments, Massachusetts, MA, USA) equipped in -136° pyramidal Vickers tip, under the load of 1 kN (HV 1) and dwell time of 10 s. Nanohardness and reduced Young's modulus measurements were performed using Hysitron TI 950 Tribointender (Bruker, Billerica, MA, USA) equipped in Berkovich tip with a total included angle $\sim 142^\circ$. Nanoindentation measurements were carried out using a maximum load of 1000 μN with

the load function composed of 5 s loading and unloading segments, separated by a dwell time of 2 s.

For corrosion resistance measurements, disc-shaped samples of the studied high entropy alloys were grounded with 90 to 2500# grit SiC paper and finally polished using colloidal silica oxide (SiO₂) suspension. The in vitro corrosion resistance of the studied materials was investigated in Ringer's solution (8.6 g/L NaCl, 0.3 g/L KCl, 0.48 g/L CaCl₂ × 6H₂O) deaerated with argon (Ar, 99.999%) at 37(1) °C. A three-electrode electrochemical cell was used where the studied materials were the working electrode (WE). The Pt mesh was used as a counter electrode (CE), and the saturated calomel electrode (SCE) with a Luggin capillary was the reference electrode (RE). The electrochemical measurements were carried out using a Metrohm/Eco Chemie Autolab PGSTAT30 Potentiostat/Galvanostat Electrochemical System (Herisau, Switzerland). Before electrochemical measurements, the WE electrodes were de-passivated at −1.2 V vs. SCE for 10 min. Open circuit potential (E_{OC}), potentiodynamic polarization and electrochemical impedance spectroscopy (EIS) methods were applied. The E_{OC} was registered for 2 h. The EIS measurements were performed at E_{OC} in the frequency range of $f = 50$ kHz–1 mHz. Ten frequencies per decade were scanned using a sine-wave amplitude of 10 mV. Anodic polarization curves were registered potentiodynamically at a sweep rate of $v = \text{mV s}^{-1}$ in the potential range from E_{OC} minus 150 mV till break down potential occurred.

3. Results and Discussion

3.1. Microstructure Analysis of Initial Powders Elements

Microstructure analysis of initial powders was performed using the scanning electron microscopy (SEM) technique. Secondary electron imaging mode images (SEI) of elemental powders are presented in Figure 1.

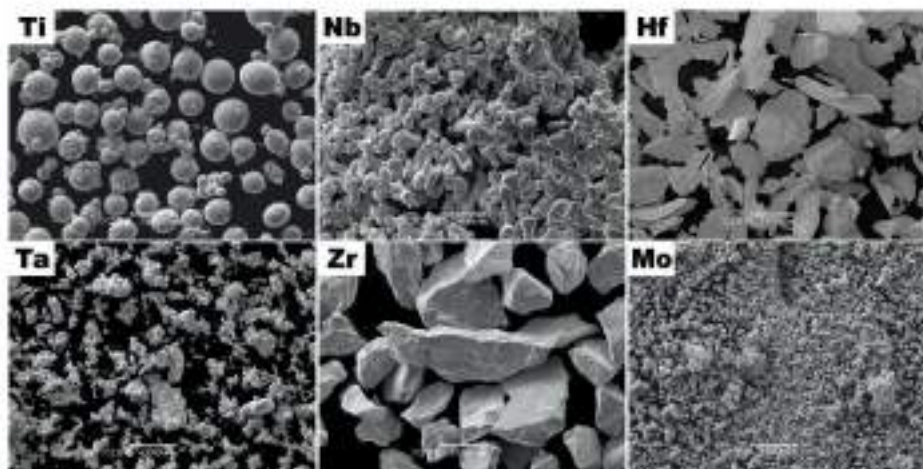


Figure 1. Secondary electron contrast (SEI) microstructure images of Ti, Ta, Nb, Zr, Hf and Mo initial powders.

Microstructure analysis revealed a closely spherical shape of Ti powder with different particle sizes. Additionally, for Nb, Ta and Mo powders, the presence of agglomeration was also observed. On the other hand, coarse particle sizes for Zr and Hf were obtained.

3.2. XRD Phase Analysis of Studied High Entropy Alloys

Phase analysis was performed based on the recorded X-ray diffraction patterns. For the Mo₀ sample single BCC structure was observed, whereas, for all Mo containing high

entropy compositions, X-ray diffraction revealed the presence of two-phase-dual-BCC structures. No additional diffraction peaks were observed. For all recorded diffraction patterns, Pawley refinement was performed in order to determine the lattice parameters of the studied alloys (see Table 3). The slight differences between lattice parameters of BCC1 and BCC2 solid solutions were revealed. It is worth emphasizing that similar phenomena were observed for other high-entropy alloys described by the literature-reported data [38,39,45].

Table 3. Unit cell parameters calculated from X-ray diffraction patterns after Pawley refinement.

Studied Alloy	Phase	Lattice Parameter a_0 (Å)
Mo_0	BCC	3.4031 (1)
Mo_5	BCC1	3.3946 (1)
	BCC2	3.3960 (1)
Mo_10	BCC1	3.3309 (2)
	BCC2	3.3522 (2)
Mo_15	BCC1	3.3122 (1)
	BCC2	3.3246 (1)
Mo_20	BCC1	3.2782 (1)
	BCC2	3.2916 (1)

A comparison of X-ray diffraction patterns recorded for all studied high entropy alloys is presented in Figure 2. As can be observed, the diffraction peaks corresponding to the BCC2 phase arise with increasing Mo contents and are present in the vicinity of the intense diffraction peaks corresponding to the BCC1 phase.

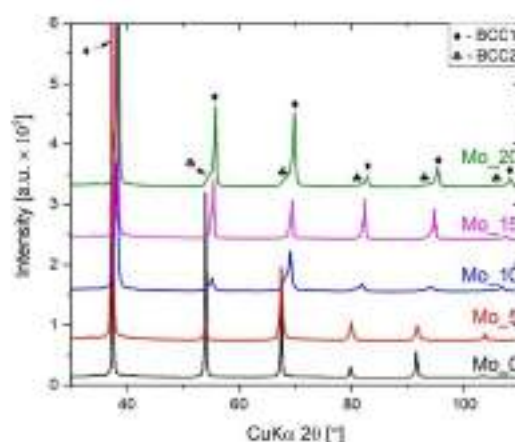


Figure 2. Measured X-ray diffraction patterns for all studied high entropy alloys.

The performed Pawley refinement showed that the lattice parameters for both BCC phases decreased with increased Mo addition. As shown in Figure 3, the determined lattice parameters for both observed phases follow a linear decline with increasing Mo content. The determined lattice parameters linear coefficient for both phases are as follows: $-0.68(5)$ Å for BCC1 and $-0.74(12)$ Å for BCC2, respectively.

For the alloy without Mo addition, the obtained lattice parameter stays in good agreement with the literature reported $\text{HfMo}_x\text{NbTaTiZr}$ ($x = 0.0$) high entropy alloy presented in

reference [30] (marked as a circle in Figure 3). The lattice parameters of the $\text{HfMo}_5\text{NbTaTiZr}$ single-phase BCC solid solution also decreased with increasing Mo content. The lattice parameter of the HEA presented in this work also decreases but with significantly stronger dependence due to variation in the Mo content and change in the ZrHf/Mo ratio. The variation of the lattice parameters of both BCC1 and BCC2 phases could be correlated with enrichment in prominent atomic radii elements (see Tables 1 and 4).

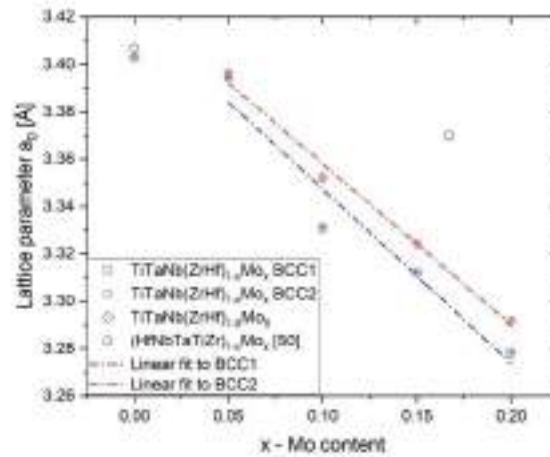


Figure 3. The changes of lattice parameters of dendritic (BCC1) and interdendritic (BCC2) phases with different Mo content for all studied high entropy alloys.

Table 4. SEM Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy (EDS) chemical compositions (at.%) and calculated melting temperature (T_m) for all studied high entropy alloys for dendritic (BCC1) and interdendritic (BCC2) regions.

Studied Alloy	Elements	Ti	Ta	Nb	Zr	Hf	Mo	T_m (°C)
Mo_0	Nominal	20	20	20	20	20	—	—
	BCC1	34.4 (0)	12.4 (2)	24.9 (1)	17.9 (2)	10.3 (1)	—	2135
	BCC2	33.7 (1)	7.3 (2)	22.7 (1)	25.2 (2)	10.9 (1)	—	2067
Mo_5	Nominal	20	20	20	17.5	17.5	5	—
	BCC1	14.7 (1)	23.2 (5)	23.5 (1)	16.6 (5)	17.1 (1)	4.9 (1)	2361
	BCC2	16.4 (2)	17.4 (3)	21.9 (1)	21.1 (3)	19.4 (4)	3.8 (1)	2278
Mo_10	Nominal	20	20	20	15	15	10	—
	BCC1	28.2 (1)	14.5 (1)	25.3 (1)	9.3 (1)	6.9 (3)	15.8 (1)	2285
	BCC2	33.8 (2)	6.5 (4)	21.3 (1)	20.5 (4)	8.9 (2)	8.8 (2)	2104
Mo_15	Nominal	20	20	20	12.5	12.5	15	—
	BCC1	32.1 (12)	19.0 (12)	19.1 (1)	7.3 (3)	6.7 (4)	15.8 (1)	2294
	BCC2	33.2 (12)	12.0 (9)	17.5 (1)	14.6 (4)	10.2 (5)	12.6 (2)	2190
Mo_20	Nominal	20	20	20	10	10	20	—
	BCC1	13.5 (1)	24.2 (3)	23.4 (1)	5.6 (2)	7.1 (2)	26.3 (1)	2503
	BCC2	20.0 (1)	10.2 (4)	19.0 (1)	19.8 (6)	15.5 (6)	15.5 (3)	2242

3.3. SEM Microstructure Analysis of Studied High Entropy Alloys

The microstructure analysis using the SEM technique confirmed the presence of two phases (dendritic and interdendritic structures) with different chemical compositions. These regions were formed after solidification based on melting point differences due to elemental segregation [38,39,47,50]. For all studied alloys, based on the measured chemical composition, the calculated melting temperature of the BCC1 phase is higher than BCC2 (see Table 4). Such observation stays in good agreement with the observed microstructure. The crystallization process of the higher melting phase starts first and promotes the creation of a dendritic structure. SEM observations are in good agreement with the XRD phase analysis that revealed dual-BCC solid solutions, which can be attributed to dendrites and interdendritic regions. References [38,39] also indicate the possibility of the presence of dual-BCC structures based on the microstructure analysis for TiTaNbZrMo biomedical high entropy alloys with similar chemical composition. The observed microstructure presented in the current work stays in high agreement with the previous literature-reported results. Recorded SEM images in backscattered electron contrast imaging mode (BSE) are presented in Figure 4. According to the performed phase analysis and literature data from references [38,39], dendritic and interdendritic regions were denoted as BCC1 and BCC2, respectively. As can be seen in Figure 4, the interdendritic BCC2 phase separates from each other dendritic grains of the BCC1 phase. Based on the grain boundary wetting theory described by J. W. Cahn [60] and further studied by Straumal et al. [61–63] such observation indicates that during the solidification process the molten metal completely separates the majority of BCC1 primary grains from each other. Grain boundaries of BCC1 phase were completely wetted by the mold.

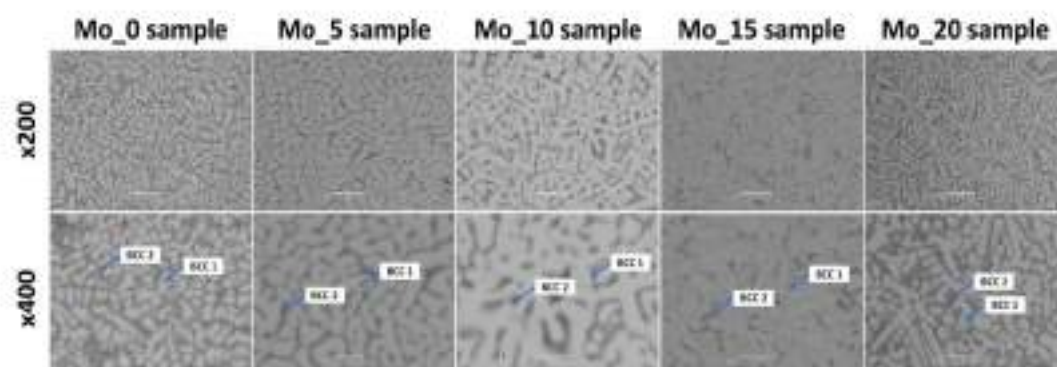


Figure 4. Backscattered electron contrast imaging mode (BSE) microstructure images of studied high entropy alloy compositions with assigned BCC solid solutions corresponding to dendritic and interdendritic regions.

For the chemical composition measurements, the EDS technique was used. EDS chemical composition analysis confirmed the presence of all principal elements with various elemental segregations for BCC1 and BCC2 phases, respectively (see Table 4).

For all studied alloys, the chemical analysis revealed the presence of all alloying elements; nevertheless, the chemical composition is slightly different from the nominal one and varies from alloy to alloy. EDS chemical composition analysis revealed that the dendritic structure (BCC1 phase) was depleted in Hf and Ta and enriched in Ti and Nb alloying elements for studied high entropy alloys. On the other hand, for the BCC2 phase corresponding to interdendritic regions, enrichment of Ti, Nb and Zr chemical elements and depletion in Hf and Ta was observed. It is worth emphasizing that elemental segregation for all studied high entropy alloys was closely correlated with the calculated melting points

of observed phases (see Table 1) and stayed in good agreement with the data reported in references [38,39,47].

3.4. TEM and STEM Microstructure Analysis of Studied High Entropy Alloys

Microstructure analysis was also performed using scanning–transmission electron microscopy (STEM) techniques. For all studied samples, the microstructure was quite similar. The detailed microstructure analysis showed the presence of a small amount of lamellar-shaped precipitates. The precipitates were mostly visible in the sample Mo_15; due to that, in the current manuscript, we limit ourselves to presenting the results recorded for the Mo 15 sample. The bright-field (BF), selected area electron diffraction (SAED), HAADF and elemental distribution map images are presented (Figure 5). STEM elemental distribution maps for Ti, Nb, Ta and Mo revealed the homogeneity distribution of all these elements in the studied area. The observed lamellar-shaped precipitates are enriched with Hf and Zr, as can be seen on Zr and Hf elemental distribution maps (see Figure 5). The SAED indexed pattern is in good agreement with the Hf-Zr hexagonal (HCP) phase. The amount and size of the precipitates were not enough to be seen on the recorded XRD diffraction patterns. Nevertheless, similar precipitates were observed for the HfNbTaTiZr high entropy alloy studied by Chen et al. [49]. The precipitates were dissolved in the homogenization process, up to 700 °C, and were not observed in XRD patterns. It is highly probable that Hf-Zr precipitates observed in the studied alloys can be dissolved during homogenization. Further studies of the thermo-mechanical process of the studied alloys will be undertaken in forthcoming work.

3.5. Corrosion Resistance Measurements of Studied High Entropy Alloys

In the *in vitro* studies, the E_{OC} measurements were carried out for 2 h until the ionic-electron equilibrium related to the formation of a double electrical layer at the electrolyte/oxide layer interface was stabilized. The registered values of the E_{OC} for tested alloys can be treated as the approximate value of corrosion potential (E_{COR}), and they varied depending on the Mo content in the studied high entropy alloys. The E_{OC} value, registered for studied HEAs, shifted toward the positive values may indicate better corrosion resistance in comparison to alloy without molybdenum addition—Mo_0 sample (see Table 5). Differences in the corrosion resistance of HEA electrodes may result mainly from the structure and chemical composition of self-passive oxide films present on the surface of the studied electrodes. The impedance measurements were performed under potentiostatic control at the determined E_{OC} values (Table 5).

The experimental EIS results in the form of Bode diagrams are presented in Figure 6a. The slope of $\log |Z| = f(\log f)$ plots in the medium frequency range are close to -1 (Figure 6a). The increase in the value of the $\log |Z|_{f=0.01\text{Hz}}$ (Table 5) with higher Mo content in the alloys can be observed. Increasing the value of $\log |Z|_{f=0.01\text{Hz}}$ may indicate better resistance for pitting corrosion. The Bode diagrams displaying the φ in a function of the logarithm of the measuring frequency revealed a plateau in the range of medium frequencies, which indicates the passive protection of the studied electrodes (Figure 6b). Moreover, one time constant, visible on Bode diagrams, is characteristic of titanium and its alloys with a thin layer of self-passive oxide [64]. In any case, one can observe the deviation of the maximum values of φ from the ideal value of -90° . The high impedance values of $\log |Z|_{f=0.01\text{Hz}}$ (Table 5) and the phase angle, φ , close to -80° , are typical of a capacitive behavior of high corrosion resistant materials [65].

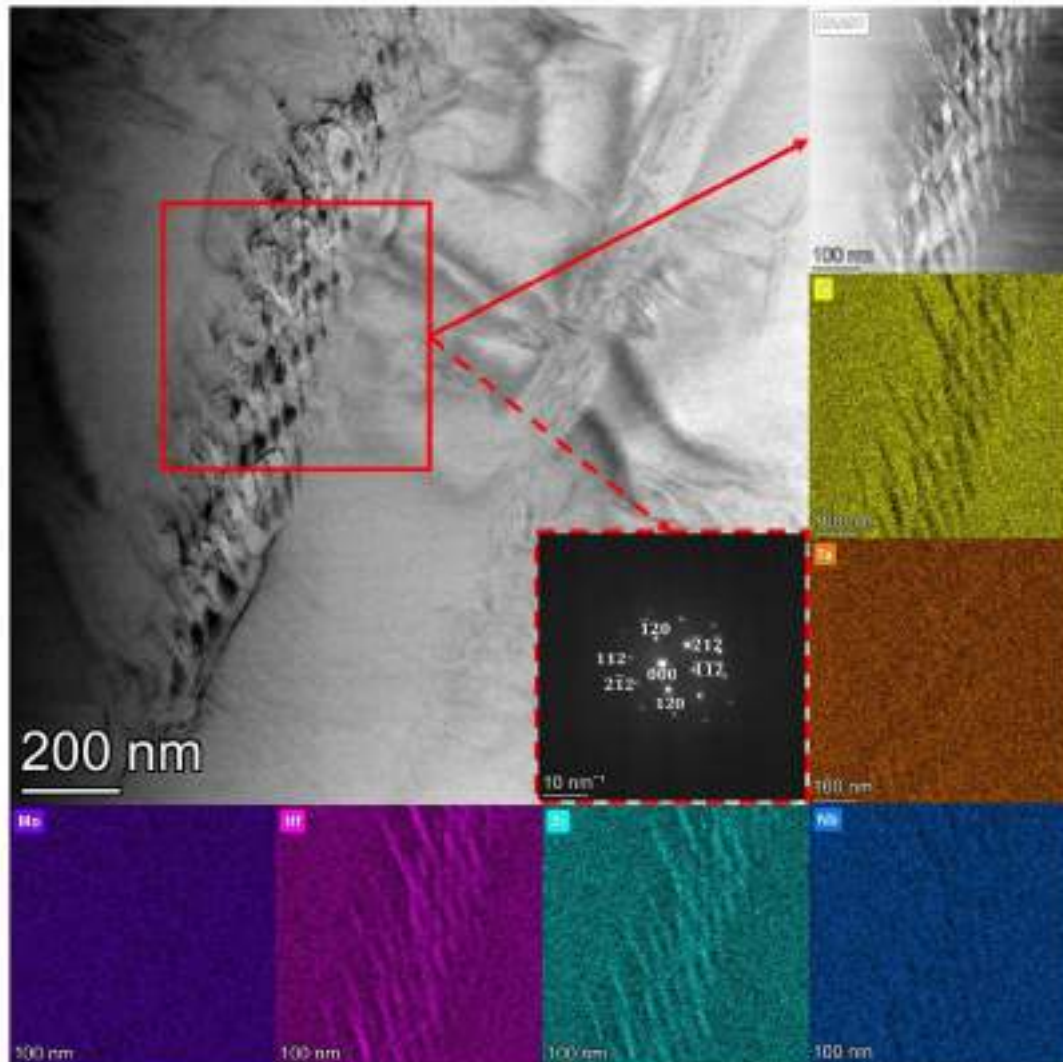


Figure 5. Bright-field and indexed SAED image of Hf-Zr recorded in TEM mode with the corresponding STEM high-angle annular dark-field image (HAADF), and elemental distribution maps for Mo_15 sample.

The higher impedance values (Figure 6a) and the broad plateau (Figure 6b) correspond to the more effective corrosion resistance. Corrosion processes were observed at low frequencies. The high dispersion of measured values can be observed in the Bode plots obtained for the studied electrodes at the low-frequency range (Figure 6). This kind of dispersion occurs when surface reconstruction takes place. In this case, it might indicate the “good healing” properties of studied HEAs and high resistance for pitting corrosion in Ringer’s solution [65]. This effect can be caused by the material’s characteristics and might indicate that the oxide present on their surfaces is a dielectric or semiconductor.

Table 5. Open circuit potential and the $\log |Z|_{f \rightarrow 0.01\text{Hz}}$ value registered for studied alloys with different Mo content.

Studied Alloy	E_{OC} vs. SCE (V)	$\log Z _{f \rightarrow 0.01\text{Hz}}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	E_{BD} vs. SCE (V)
Mo_0	-0.423	4.93	4.33
Mo_5	-0.142	5.40	5.15
Mo_10	-0.195	5.84	5.57
Mo_15	-0.365	6.39	6.11
Mo_20	-0.333	6.26	6.18

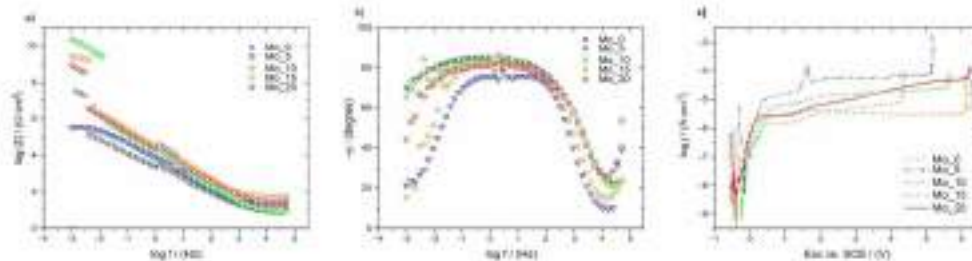


Figure 6. Bode diagram registered at E_{OC} : (a) $\log |Z| = f(\log f)$ and (b) $\varphi = f(\log f)$, and (c) anodic polarization curves for HEA electrodes exposed in Ringer's solution at 37 °C.

The potentiodynamic curves registered for the studied HEA electrodes in Ringer's solution were typical for self-passivating materials (Figure 6c). The break-down potential of the oxide layers on the electrode's surfaces was varied depending on the Mo content in the high entropy alloys. The highest break-down potential around 6.11 and 6.18 V vs. SCE was observed for Mo_15 and Mo_20 samples, respectively (Figure 6c). On the other hand, the lowest value (4.33 V vs. SCE) was registered for the Mo_0 sample. On the potentiodynamic curves, among the passive range could be distinguished a slight increase in current density in the potential range 1.5–2 V vs. SCE, which might be correlated with oxidation of the nonstoichiometric oxides during increasing potential values. It is well observed on the potentiodynamic curve registered for Mo_5 sample. The break-down potentials for studied high entropy alloys confirmed a high biomedical application ability in comparison to the break-down potential of the TiO_2 oxide layer for pure Ti and Ti-based medical alloys (0.5–2.4 V) [66]. Moreover, for all studied Mo-containing HEAs, the break-down potential was higher compared to literature-reported data for widely used, commercial biomedical alloys such as cp-Ti Grade 2 alloy (1.48 V vs. SCE), Ti6Al4V alloy (1.53 V vs. SCE), ternary Ti6Al7Nb and Ti13Nb13Zr (1.38 V and 1.25 V vs. SCE, respectively) alloys and 316 L medical stainless steel (0.96 V vs. SCE) [67,68]. The studied HEAs with low Mo content exhibited lower break-down potential (Mo_0: 4.33 V and Mo_5: 5.15 vs. SCE) in comparison with binary Ti5Mo biomedical alloys (4.51 and 5.5 V vs. SCE) [69,70]. On the other hand, the obtained Mo-rich HEAs exhibited high break-down potential in comparison to various biomedical alloys such as binary Ti15Mo, Ti45Nb, Ti15Nb alloys (4.51, 0.28 and 0.45 V vs. SCE, respectively) and four-elemental, medium entropy TiNbZrTa biomedical alloy designed for orthopedic implant applications (>5.00 V vs. SCE) [71–73]. The break-down potential of NiTi SMA (0.28 and 0.45 V vs. SCE), widely used in medicine, is also much smaller than determined for all obtained $\text{Ti}_{20}\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}(\text{ZrHf})_{20-x}\text{Mo}_x$ HEAs [74,75].

3.6. Microhardness and Nanindentation Measurements of Studied High Entropy Alloys

In order to determine the mechanical properties of the obtained alloys, microhardness measurements were carried out. Indentation with a micrometric tip was performed to obtain average microhardness values from both BCC1 and BCC2 phases (Table 6). Fur-

Furthermore, nanoindentation measurements were performed to determine the differences in mechanical properties (nanohardness (H) and reduced Young's modulus (Er)) with increasing Mo content in both phases of the studied high entropy alloys. After initial tests made for our two-phase high-entropy alloys, we concluded that their subtle dendritic structure prevents performing reliable measurements separately for both phases. Therefore, we decided to make a series of nanoindentations on grids composed of 10×20 points, with a $5 \mu\text{m}$ distance between them. The results collected for each alloy were then averaged to get representative mechanical characteristics. Our analysis utilized a standard procedure based on the Oliver–Pharr method [76]. Prior to the measurements, all samples were etched using 3% hydrofluoric acid (HF) + 3% nitric acid (HNO_3) + distilled water (H_2O) for 15 s solution to reveal their microstructure. The obtained results are presented in Table 6 and Figure 7.

Table 6. Average microhardness (HV 1), nanohardness (H) and reduced Young's modulus (Er) for different Mo content for all studied high entropy alloys.

Studied Alloy	Microhardness HV 1	Nanohardness (H) (GPa)	Reduced Young's Modulus (Er) (GPa)
Mo_0	475 (12)	140 (5)	9 (1)
Mo_5	469 (12)	130 (2)	9 (1)
Mo_10	427 (9)	121 (4)	8 (1)
Mo_15	505 (16)	156 (5)	10 (1)
Mo_20	557 (18)	154 (7)	10 (1)

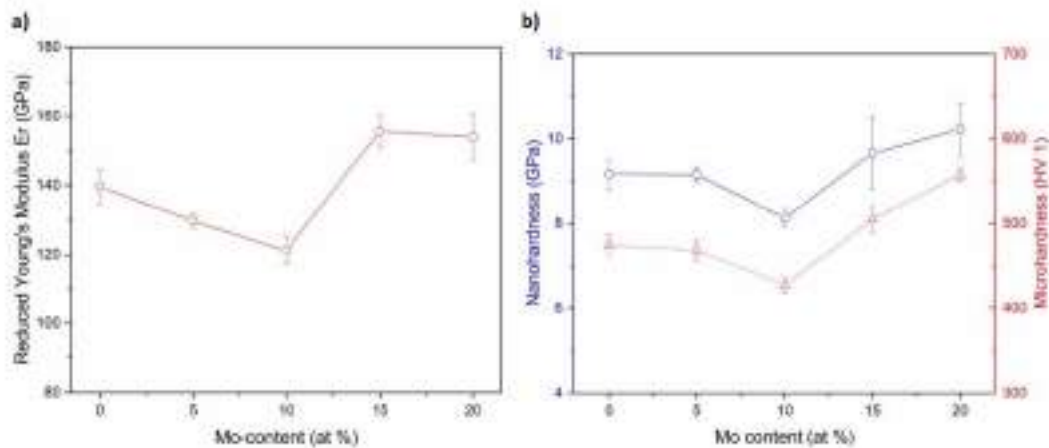


Figure 7. Reduced Young's modulus (a), nanohardness and microhardness (b) values for different Mo content for studied high entropy alloys.

Additionally, the dependence of the micro- and nanohardness and the reduced Young's modulus of the Mo content is shown in Figure 7.

Obtained results confirmed the influence of the Mo content on micro- and nanohardness and on reduced Young's for all studied high entropy alloys. Average H values decreased for alloys with Mo addition of 0 to 10%. It is highly probable that an increase in H and decrease in Er for samples containing more than 10% of Mo addition could be correlated with enrichment in large atomic radii elements in both high entropy alloys (see Tables 1 and 4). Nanohardness measurements confirmed similar phenomena as for the

microindentation one. A decrease of microhardness was observed for alloys with Mo addition of 0 to 10%. Moreover, the lowest microhardness was observed for the Mo_10 sample (HV 1 = 427(9)). On the other hand, further increase of microhardness was observed with the increase of Mo up to 20%. Additionally, obtained nanoindentation and reduced Young's modulus for all studied high entropy alloy compositions were compared with literature-reported conventional biomedical materials and biomedical HEAs (Table 7).

Table 7. Comparison of nanoindentation and reduced Young's modulus for all studied alloys and literature-reported conventional biomedical materials and biomedical high entropy alloys.

Chemical Composition	Nanoindentation (HV)	Reduced Young's Modulus (E _r) (GPa)	References
Ti ₅₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) ₁₀ (Mo_0)	9.00	140.00	present work
Ti ₅₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) ₁₀ Mo ₅ (Mo_5)	9.00	130.00	
Ti ₅₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) ₁₀ Mo ₁₀ (Mo_10)	8.00	121.00	
Ti ₅₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) ₁₀ Mo ₁₅ (Mo_15)	10.00	156.00	
Ti ₅₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) ₁₀ Mo ₂₀ (Mo_20)	10.00	154.00	
Human's tibial cortical bone Osteonic lamellae	-	21.90	[77]
Human's tibial cortical bone Interstitial lamellae	-	25.20	
Human's trabecular bone	-	15.90	[78]
cp Titanium Grade 2 mechanical/abrasive	3.88	127.96	[79]
cp Titanium Grade 2 electropolished	2.31	68.56	
cp Titanium Grade 2 after magneto-electropolished	1.47	26.93	
cp Ti as cast	3.10	125.00	[80]
Ti64 gyroid	5.35	134.52	
cp Ti produced by selective laser melting	3.61	122.00	
cp Ti	2.90	107.00	[81]
316 L stainless steel	3.68	196.77	[82]
316 L stainless steel	3.54	213.71	[45]
TiMo (after cold rolling in rolling direction)	5.29	127.00	
TiMo (after cold rolling in transverse direction)	5.27	126.00	[83]
TiMo (without Mo segregation)	4.94	115.00	
Ti8Fe	5.60	128.00	[84]
Ti ₇₄ Nb ₂₆	3.61	75.10	[85]
Ti ₇₂ Mo ₂ Nb ₂₆	3.04	67.00	
Ti ₇₀ Mo ₄ Nb ₂₆	2.84	63.60	
Ti ₆₈ Mo ₆ Nb ₂₆	2.82	55.70	
Ti ₆₆ Mo ₈ Nb ₂₆	3.22	54.50	

Table 7. Cont.

Chemical Composition	Nanohardness (H) (GPa)	Reduced Young's Modulus (E _r) (GPa)	References
TiNbZr as-cast	3.80	72.00	
TiNbZr aged for 15 min	4.40	69.00	
TiNbZr aged for 1.5 h	4.40	66.00	
TiNbZr aged for 3 h	4.40	74.00	[81]
TiNbZr aged for 6 h	5.20	81.00	
TiNbZr aged for 12 h	5.70	96.00	
TiNbZr aged for 24 h	6.20	97.00	
Ti ₅₅ Nb ₃₅ Sn ₅	3.40	80.00	
Ti ₅₂ Nb ₃₃ Sn ₅	2.90	75.00	
Ti ₅₀ Nb ₃₄ Sn ₅	2.70	62.00	[86]
Ti ₅₅ Nb ₃₅ Sn ₅	2.60	61.00	
Ti8Fe5Ta	5.00	119.00	
Ti8Fe8Ta	4.40	107.50	
Ti9Fe9Ta	3.69	99.00	[84]
Ti10Fe10Ta	3.45	92.00	
Ti6Al4V	3.62	131.62	[45]
Ti6Al4V	6.50	127.90	
TiZrNbTa	—	132.00	[87]
TiZrNbTa	4.60	116.00	[88]
Ti _{1.5} ZrTa _{0.5} Hf _{0.5} Nb _{0.5}	3.33	98.68	
TiZrTaHfNb	3.48	114.13	[45]
TiZrNbTaMo	—	168.00	[87]
TiZrNbTaMo Dendritic	6.40	161.00	
TiZrNbTaMo Interdendritic	5.70	153.00	[86]

For all studied HEAs, reduced Young's modulus was higher compared to humans' tibial cortical (21.90 GPa and 25.20 GPa) and trabecular bones (15.90 GPa), which limits the application of studied alloys as metallic bone implants [77,78]. Nanohardness and reduced Young's modulus for all studied materials were higher in comparison to literature-reported conventional biomedical alloy such as cp Titanium Grade 2 [79]. However, nanoindentation measurements exhibited the lower values of reduced Young's modulus in comparison to 316 L medical stainless steel (196.77 GPa and 215.71 GPa) [45,82]. Mechanical property measurements of studied high entropy alloys exhibited higher nanohardness and Young's modulus in comparison to literature-reported binary TiMo, TiNb and TiFe biomedical alloys [83–85]. Additionally, in comparison to ternary Ti-based TiMoNb, Sn-containing TiNbSn and Fe-containing TiFeTa biomedical alloys, nanoindentation measurements also confirmed higher values of nanohardness and reduced Young's modulus for all studied Mo-containing HEAs [84–86]. Studied high entropy materials exhibited higher mechanical properties in comparison to literature-reported equiatomic and near equiatomic TiZr-TaHfNb high entropy alloys [45]. On the other hand, for studied Mo-containing HEAs, the lower mechanical property values were confirmed compared to literature-reported ternary Ti-based TiNbZr, medium entropy TiZrNbTa and equiatomic, five-elemental TiZrNbTaMo

biomedical high entropy alloys [38,81,87,88]. However, for all studied Mo-containing HEAs, nanohardness and reduced Young's modulus were comparable to widely applied, literature-reported Ti6Al4V biomedical alloys [45,87].

It is highly probable that the improvement of mechanical properties of all studied high entropy alloys corresponds to the variety of chemical compositions. The changes in chemical composition could probably decrease nanohardness and reduce Young's modulus closer to human bones. An increase of nanohardness and reduced Young's modulus could also be correlated with the hafnium (Hf) chemical element in all studied high entropy alloys. The presence of Hf in microstructure contributes to the lattice distortion effect and improves the mechanical properties, as was reported in the literature for HfNbTaTiZr high entropy alloy by Zyka et al. [89]. However, if one would compare the present results to TiZrNbTaMo [38], it can be concluded that the presence of Hf could also decrease nanohardness and reduce Young's modulus, respectively. Further studies of the influence of Hf addition on mechanical properties for similar chemical compositions will be undertaken.

4. Conclusions

Six-elemental high entropy $\text{Ti}_{20}\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}(\text{ZrHf})_{20-x}\text{Mo}_x$ (where: $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) alloys were produced from elemental powders and by vacuum arc melting techniques. The influence of Mo/(ZrHf) ratio on phase and microstructure formation, mechanical properties and corrosion resistance in simulated body fluid environment in the as-cast state was analyzed. The chemical composition of all studied high entropy alloys contained all of the selected biocompatible elements.

For all studied Mo-containing HEAs, the presence of dual-BCC phases (dendritic and interdendritic) was observed by XRD and SEM. Small amounts of Hf-Zr hexagonal precipitates were revealed by STEM microstructure analysis and recorded electron diffraction patterns. The concentration of the precipitates was below the X-ray diffraction detection limit. The presence of similar precipitates was also reported in the literature for HfNbTaTiZr high entropy alloy in intermediate temperatures (up to 700 °C). XRD Pawley refinement revealed slight differences of lattice parameters between dendritic and interdendritic phases. Analysis showed that the lattice parameters depend on the Mo/(ZrHf) ratio in a linear manner. Moreover, lattice parameters stayed in good agreement with literature-reported XRD phase analysis for high entropy alloys with similar chemical compositions.

Mechanical property measurements confirmed promising biomedical application ability for all studied high entropy alloys due to lower hardness and reduced Young's modulus compared to 316 L SS, ternary Ti-based TiNbZr biomedical alloys, medium entropy (TiZrNbTa) and high entropy TiZrNbTaMo biomedical alloys. On the other hand, higher nanohardness and reduced Young's modulus compared to human bones limits the application of studied alloys as metallic implants. Additionally, the determined nanohardness and reduced Young's modulus of all studied alloys were higher in comparison to conventional biomedical alloys such as cp-Ti, binary and ternary Ti-based biomedical alloys. Further, a decrease of nanohardness and reduced Young's modulus of all studied Mo-containing HEAs could give a new area of biomedical application.

The corrosion resistance measurements in Ringer's solution-simulated body fluid environment confirmed high biomedical application ability due to the presence of stable oxide layers. The measurements showed that $\text{Ti}_{20}\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}(\text{ZrHf})_{20-x}\text{Mo}_x$ produced alloys where $x = 15$ and 20 at.% exhibit the highest break-down potential, which indicates their higher performance than other obtained alloys. The corrosion resistance of all studied Mo-containing HEAs was higher compared to biomedical alloys such as cp Titanium Grade 2, Ti6Al4V and 316 L SS alloys. Obtained results could be a background for future corrosion resistance measurements in different simulated body fluid environment solutions such as phosphate buffer saline (PBS) or Hanks's solutions which could give the new area of biomedical application.

Author Contributions: Conceptualization, K.G., P.Ś., M.Z. and D.S.; methodology, K.G., M.Z., M.S. and P.Ś.; resources and material manufacturing, K.P.; investigation, K.G., M.Z., M.S., D.C. and J.L.L.; writing—original draft preparation, K.G.; and data analysis, K.G., P.Ś., M.Z., M.S., D.C., J.L.L. and D.S. All authors contributed to writing—review and editing. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: The research activities were co-financed by the funds granted under the Research Excellence Initiative of the University of Silesia in Katowice.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data sharing not applicable.

Acknowledgments: STEM microstructure analysis results presented above were obtained during a research internship of K.G. and P.Ś. at the Institute for Technical Physics and Materials Science, Center for Energy Research in Budapest, Hungary, where the experimental part of this research was supported by grant no. VEKOP-2.3.3-15-2016-0002 of the European Structural and Investment Funds. The research internship was financed by The Polish National Agency for Academic Exchange (NAWA) as part of the international scholarship exchange of doctoral students and academic staff program (PROM).

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Xia, C.; Kou, S. Calculating the Susceptibility of Carbon Steels to Solidification Cracking During Welding. *Metal. Mater. Trans. B* **2021**, *52*, 460–469. [\[CrossRef\]](#)
- Afikuzzaman, M.; Belova, I.V.; Murch, G.E. Novel Interdiffusion Analysis in Multicomponent Alloys—Part 1: Application to Ternary Alloys. *Diffus. Found.* **2021**, *29*, 161–177. [\[CrossRef\]](#)
- Zhang, Y. History of High-Entropy Materials. In *High-Entropy Materials: A Brief Introduction*; Springer: Singapore, 2019; pp. 1–33, ISBN 978-981-13-8526-1.
- Albrecht, R.; Zubko, M.; Gancarczyk, K.; Szeliga, D. High-Resolution Diffraction Imaging of Misorientation in Ni-Based Single Crystal Superalloys. In Proceedings of the 14th International Symposium on Superalloys—Superalloys 2020, Online, 13–17 September 2020; Tin, S.; Hardy, M.; Clews, J.; Curran, J.; Feng, Q.; Marcin, J.; O'Brien, C.; Suzuki, A., Eds.; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2020; pp. 421–431.
- Cantor, B.; Chang, I.T.H.; Knight, P.; Vincent, A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, *375*, 213–218. [\[CrossRef\]](#)
- Yeh, J.-W. Overview of High-Entropy Alloys. In *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*; Gan, M.C., Yeh, J.-W., Liaw, P.K., Zhang, Y., Eds.; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2016; pp. 1–19, ISBN 978-3-319-27013-5.
- Yeh, J.-W.; Chen, S.-K.; Lin, S.-J.; Gan, J.-Y.; Chin, T.-S.; Shun, T.-T.; Tsau, C.-H.; Chang, S.-Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Adv. Eng. Mater.* **2004**, *6*, 299–305. [\[CrossRef\]](#)
- Steurer, W. Single-phase high-entropy alloys—A critical update. *Mater. Charact.* **2020**, *162*, 110179. [\[CrossRef\]](#)
- Murty, B.S.; Yeh, J.W.; Ranganathan, S.; Bhattacharjee, P.P. 11-Structural properties. In *High-Entropy Alloys*, 2nd ed.; Murty, B.S., Yeh, J.W., Ranganathan, S., Bhattacharjee, P.P., Eds.; Elsevier: Cambridge, MA, USA, 2019; pp. 195–232, ISBN 978-0-12-816067-1.
- Han, C.; Fang, Q.; Shi, Y.; Tor, S.B.; Chua, C.K.; Zhou, K. Recent Advances on High-Entropy Alloys for 3D Printing. *Adv. Mater.* **2020**, *32*, 1903855. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Kusubara, K.; Shiratori, H.; Fujieda, T.; Yamazaki, K.; Koizumi, Y.; Chiba, A. Mechanical and corrosion properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy fabricated with selective electron beam melting. *Addit. Manuf.* **2018**, *23*, 264–271. [\[CrossRef\]](#)
- Sarswat, P.K.; Sarker, S.; Murali, A.; Huang, W.; Tan, W.; Free, M.L. Additive manufactured new hybrid high entropy alloys derived from the AlCoFeNiSmTiVZr system. *Appl. Surf. Sci.* **2019**, *476*, 242–258. [\[CrossRef\]](#)
- Zuo, T.; Yang, X.; Liaw, P.K.; Zhang, Y. Influence of Bridgman solidification on microstructures and magnetic behaviors of a non-equiatomic FeCoNiAlSi high-entropy alloy. *Intermetallics* **2015**, *67*, 171–176. [\[CrossRef\]](#)
- Liu, R.; Chen, H.; Zhao, K.; Qin, Y.; Jiang, B.; Zhang, T.; Sha, G.; Shi, X.; Uher, C.; Zhang, W.; et al. Entropy as a Gene-Like Performance Indicator Promoting Thermoelectric Materials. *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1702712. [\[CrossRef\]](#)
- Sheng, W.; Yang, X.; Wang, C.; Zhang, Y. Nano-crystallization of high-entropy amorphous NbTiAlSiWxNy films prepared by magnetron sputtering. *Entropy* **2016**, *18*, 226. [\[CrossRef\]](#)
- Gladovatz, B.; Hohenwarter, A.; Caboor, D.; Chang, E.H.; George, E.P.; Ritchie, R.O. A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications. *Science* **2014**, *345*, 1153–1158. [\[CrossRef\]](#)
- Kosorukova, T.A.; Gerstein, G.; Odnoosum, V.V.; Koval, Y.N.; Maier, H.J.; Furstov, G.S. Microstructure formation in cast TiZrHfCoNiCu and CoNiCuAlGaIn high entropy shape memory alloys: A comparison. *Materials* **2019**, *12*, 4227. [\[CrossRef\]](#)

18. Glowka, K.; Zubko, M.; Swiec, P.; Prusik, K.; Dercz, G.; Stróż, D. Microstructure analysis of equiatomic multi-component Ni₂₀Hf₂₀Zr₂₀Ti₂₀Co₂₀Ni₂₀ alloy. *Arch. Metall. Mater.* **2019**, *64*, 785–789. [\[CrossRef\]](#)
19. Glowka, K.; Zubko, M.; Swiec, P.; Prusik, K.; Dercz, G.; Matyja, E.; Stróż, D. Microstructure of multi-component Ni₅Ti₃₅Ta₁₀Co₁₀Cu₁₀ alloy. *Arch. Metall. Mater.* **2019**, *64*, 715–719. [\[CrossRef\]](#)
20. Senkov, O.N.; Wilks, G.B.; Miracle, D.B.; Chuang, C.P.; Liaw, P.K. Refractory high-entropy alloys. *Intermetallics* **2010**, *18*, 1758–1765. [\[CrossRef\]](#)
21. Xu, Z.Q.; Ma, Z.L.; Wang, M.; Chen, Y.W.; Tan, Y.D.; Cheng, X.W. Design of novel low-density refractory high entropy alloys for high-temperature applications. *Mater. Sci. Eng. A* **2019**, *755*, 318–322. [\[CrossRef\]](#)
22. Cao, B.; Yang, T.; Liu, W.; Liu, C.T. Precipitation-hardened high-entropy alloys for high-temperature applications: A critical review. *MRS Bull.* **2019**, *44*, 854–859. [\[CrossRef\]](#)
23. Reclaru, L.; Ardelean, L.C.; Grecu, A.F.; Miu, C.A. Multicomponent Alloys for Biomedical Applications. In *Engineering Steels and High Entropy Alloys*; Sharma, A., Duriagina, Z., Kumar, S., Eds.; IntechOpen: Rijeka, Croatia, 2020.
24. Bisoćkić, A.; Wang, J.; Abdel-Hady Geprosel, M.; Wen, C. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys. *Acta Biomater.* **2012**, *8*, 1661–1669. [\[CrossRef\]](#)
25. Saini, M. Implant biomaterials: A comprehensive review. *World J. Clin. Cases* **2015**, *3*, 52–57. [\[CrossRef\]](#)
26. Krawczyk, S.; Gulba, S.; Skodek, A. Dosing system of n-octylphenothiazine derivative based on PEDOT. In *The Book of Articles, National Scientific Conference "e-Factory of Science"*, 4th ed.; Promovendi Foundation Publishing: Łódź, Poland, 2020; pp. 35–45, ISBN 978-83-957816-7-4.
27. Eisenbarth, E.; Velten, D.; Müller, M.; Thull, R.; Brems, J. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials* **2004**, *25*, 5705–5713. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
28. Dercz, G.; Matula, I.; Maszybrocka, J. Properties of Porous Ti–26Nb–6Mo–1.5Sn Alloy Produced via Powder Metallurgy for Biomedical Applications. *Phys. Met. Metallogr.* **2019**, *120*, 1384–1391. [\[CrossRef\]](#)
29. Dercz, G.; Matula, I.; Maszybrocka, J.; Zubko, M.; Barczyk, J.; Pajak, L.; Stach, S. Effect of milling time and presence of Sn on the microstructure and porosity of sintered Ti–10Ta–8Mo and Ti–10Ta–8Mo–3Sn alloys. *J. Alloys Compd.* **2019**, *791*, 232–247. [\[CrossRef\]](#)
30. Matula, I.; Zubko, M.; Dercz, G. Role of Sn as a process control agent on mechanical alloying behavior of nanocrystalline titanium based powders. *Materials* **2020**, *13*, 2110. [\[CrossRef\]](#)
31. Matsuno, H.; Yokoyama, A.; Watari, E.; Uo, M.; Kawasaki, T. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and zirconium. *Biomaterials* **2001**, *22*, 1253–1262. [\[CrossRef\]](#)
32. Mohammadi, S.; Esposito, M.; Cucu, M.; Eriksen, L.E.; Thomsen, P. Tissue response to hafnium. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2001**, *12*, 603–611. [\[CrossRef\]](#)
33. Rituerto-Sin, J.; Neville, A.; Emami, N. Corrosion and tribocorrosion of hafnium in simulated body fluids. *J. Biomater. Res. Part B Appl. Biomater.* **2014**, *102*, 1157–1164. [\[CrossRef\]](#)
34. Wang, W.; Poh, C.K. Titanium Alloys in Orthopaedics. In *Titanium Alloys*; Sienawski, J., Ziąja, W., Eds.; IntechOpen: Rijeka, Croatia, 2013.
35. Soundararajan, S.R.; Vishnu, J.; Manivasagam, G.; Mukhtinalapoti, N.R. Processing of Beta Titanium Alloys for Aerospace and Biomedical Applications. In *Titanium Alloys*; Motyka, M., Ziąja, W., Sienawski, J., Eds.; IntechOpen: Rijeka, Croatia, 2019.
36. Li, Y.H.; Yang, C.; Wang, F.; Zhao, H.D.; Qu, S.G.; Li, X.Q.; Zhang, W.W.; Li, Y.Y. Biomedical TiNbZrTaSi alloys designed by d-electron alloy design theory. *Mater. Des.* **2015**, *85*, 7–13. [\[CrossRef\]](#)
37. Popescu, C.; Ghiban, B.; Popescu, C.A.; Rosu, L.; Truscă, R.; Carcea, I.; Soare, V.; Dumitrescu, D.; Constantin, I.; Olaru, M.T.; et al. New TiZrNbTaFe high entropy alloy used for medical applications. *IOP Conf. Ser. Mater. Sci. Eng.* **2018**, *400*, 022049. [\[CrossRef\]](#)
38. Wang, S.P.; Xu, J. TiZrNbTaMo high-entropy alloy designed for orthopedic implants: As-cast microstructure and mechanical properties. *Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *73*, 80–89. [\[CrossRef\]](#)
39. Todai, M.; Nagase, T.; Hori, T.; Matsugaki, A.; Sekita, A.; Nakano, T. Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials. *Scr. Mater.* **2017**, *129*, 65–68. [\[CrossRef\]](#)
40. Hori, T.; Nagase, T.; Todai, M.; Matsugaki, A.; Nakano, T. Development of non-equiatomic Ti–Nb–Ta–Zr–Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials. *Scr. Mater.* **2019**, *172*, 83–87. [\[CrossRef\]](#)
41. Ishimoto, T.; Ozasa, R.; Nakano, K.; Weinmann, M.; Schmitter, C.; Stenzel, M.; Matsugaki, A.; Nagase, T.; Matsuzaka, T.; Todai, M.; et al. Development of TiNbTaZrMo bio-high entropy alloy (BioHEA) super-solid solution by selective laser melting, and its improved mechanical property and biocompatibility. *Scr. Mater.* **2021**, *194*, 113658. [\[CrossRef\]](#)
42. Shitva, J.; Pele, M.; Cockerill, I.; Sadeghilaridjani, M.; Reddy, L.V.K.; Manivasagam, G.; Singh, H.; Grewal, H.S.; Arora, H.S.; Mukherjee, S. Biocompatible High Entropy Alloys with Excellent Degradation Resistance in a Simulated Physiological Environment. *ACS Appl. Bio Mater.* **2020**, *3*, 8990–8900. [\[CrossRef\]](#)
43. Yang, W.; Liu, Y.; Pang, S.; Liaw, P.K.; Zhang, T. Bio-corrosion behavior and in vitro biocompatibility of equimolar TiZrHfNbTa high-entropy alloy. *Intermetallics* **2020**, *124*, 106845. [\[CrossRef\]](#)
44. Yuan, Y.; Wu, Y.; Yang, Z.; Liang, X.; Lei, Z.; Huang, H.; Wang, H.; Liu, X.; An, K.; Wu, W.; et al. Formation, structure and properties of biocompatible TiZrHfNbTa high-entropy alloys. *Mater. Res. Lett.* **2019**, *7*, 225–231. [\[CrossRef\]](#)
45. Motallebzadeh, A.; Peighambarlou, N.S.; Sheikh, S.; Murakami, H.; Guo, S.; Canadine, D. Microstructural, mechanical and electrochemical characterization of TiZrTaHfNb and Ti_{1.5}ZrTa_{0.5}Hf_{0.5}Nb_{0.5} refractory high-entropy alloys for biomedical applications. *Intermetallics* **2019**, *113*, 106572. [\[CrossRef\]](#)

46. Gurul, S.; Yagci, M.B.; Bal, B.; Canadine, D. Corrosion behavior of novel Titanium-based high entropy alloys designed for medical implants. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *254*, 123377. [\[CrossRef\]](#)
47. Tseng, K.K.; Juan, C.C.; Tso, S.; Chen, H.C.; Tsai, C.W.; Yeh, J.W. Effects of Mo, Nb, Ta, Ti, and Zr on mechanical properties of equiatomic Hf-Mo-Nb-Ta-Ti-Zr alloys. *Entropy* **2019**, *21*, 15. [\[CrossRef\]](#)
48. Bhandari, U.; Mullaiani, B.; Thangaprakash, S. First-principles study on structural mechanical and thermodynamic properties of HfMoTaTiZr. *J. Phys. Conf. Ser.* **2020**, *1706*, 012148. [\[CrossRef\]](#)
49. Chen, S.Y.; Tong, Y.; Tseng, K.K.; Yeh, J.W.; Poplawsky, J.D.; Wien, J.G.; Gao, M.C.; Kim, G.; Chen, W.; Ren, Y.; et al. Phase transformations of HfNbTaTiZr high-entropy alloy at intermediate temperatures. *Scr. Mater.* **2019**, *158*, 50–56. [\[CrossRef\]](#)
50. Juan, C.C.; Tseng, K.K.; Hsu, W.L.; Tsai, M.H.; Tsai, C.W.; Lin, C.M.; Chen, S.K.; Lin, S.J.; Yeh, J.W. Solution strengthening of ductile refractory HfMoNbTaTiZr high-entropy alloys. *Mater. Lett.* **2016**, *175*, 284–287. [\[CrossRef\]](#)
51. Zhang, Y.; Zhou, Y.; Lin, J.P.; Chen, G.L.; Lin, P.K. Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys. *Adv. Eng. Mater.* **2005**, *10*, 534–538. [\[CrossRef\]](#)
52. Nong, Z.-S.; Zhu, J.-C.; Cao, Y.; Yang, X.-W.; Lai, Z.-H.; Liu, Y. Stability and structure prediction of cubic phase in as-cast high entropy alloys. *Mater. Sci. Technol.* **2014**, *30*, 363–369. [\[CrossRef\]](#)
53. Guo, S.; Ng, C.; Lu, J.; Liu, C.T. Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys. *J. Appl. Phys.* **2011**, *109*, 103505. [\[CrossRef\]](#)
54. Yang, X.; Zhang, Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *132*, 233–238. [\[CrossRef\]](#)
55. Glowka, K.; Zubko, M.; Świec, P.; Prusik, K.; Albrecht, R.; Dercz, G.; Loskot, J.; Witala, B.; Stróż, D. Microstructure and mechanical properties of Co-Cr-Mo-Si-Y-Zr high entropy alloy. *Metals* **2020**, *10*, 1456. [\[CrossRef\]](#)
56. Gao, S.; Liu, C.T. Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase. *Prog. Nat. Sci. Mater. Int.* **2011**, *21*, 433–446. [\[CrossRef\]](#)
57. Akmal, M.; Hussain, A.; Afzal, M.; Lee, Y.I.; Ryu, H.J. Systematic Study of (MoTa)NbTiZr Medium- and High-Entropy Alloys for Biomedical Implants- In Vivo Biocompatibility Examination. *J. Mater. Sci. Technol.* **2021**, *78*, 183–191. [\[CrossRef\]](#)
58. Ni, S.; Zheng, T.; Liao, X.; Song, M. Phases in pure hafnium. *Philos. Mag. Lett.* **2014**, *94*, 370–376. [\[CrossRef\]](#)
59. Rodriguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B Condens. Matter* **1993**, *182*, 85–89. [\[CrossRef\]](#)
60. Cahn, J.W. Critical point wetting. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 3667–3672. [\[CrossRef\]](#)
61. Straumal, B.; Baretzky, B. Grain boundary phase transitions and their influence on properties of polycrystals. *Interface Sci.* **2004**, *12*, 147–155. [\[CrossRef\]](#)
62. Straumal, B.B.; Komeva, A.; Kuzmin, A.; Lopez, G.A.; Rabkin, E.; Straumal, A.B.; Gerstein, G.; Gornakova, A.S. The grain boundary wetting phenomena in the ti-containing high-entropy alloys: A review. *Metals* **2021**, *11*, 1851. [\[CrossRef\]](#)
63. Straumal, B.B.; Komeva, A.; Lopez, G.A.; Kuzmin, A.; Rabkin, E.; Gerstein, G.; Straumal, A.B.; Gornakova, A.S. Grain Boundary Wetting by a Second Solid Phase in the High Entropy Alloys: A Review. *Materials* **2021**, *14*, 7506. [\[CrossRef\]](#)
64. Schmidt, A.M.; Azambuja, D.S. Corrosion behavior of ti and Ti6Al4V in citrate buffers containing fluoride ions. *Mater. Res.* **2010**, *13*, 45–50. [\[CrossRef\]](#)
65. Lassa, A. *Electrochemical Impedance Spectroscopy and Its Applications*; Springer: New York, NY, USA, 2014; ISBN 9781461499337.
66. Handzlik, P.; Fitner, K. Corrosion resistance of Ti and Ti-Pd alloy in phosphate buffered saline solutions with and without H₂O₂ addition. *Trans. Nisferrous Met. Soc. China* **2013**, *23*, 866–875. [\[CrossRef\]](#)
67. Cai, Z.; Shafer, T.; Watanabe, I.; Nunn, M.E.; Okabe, T. Electrochemical characterization of cast titanium alloys. *Biomaterials* **2003**, *24*, 213–218. [\[CrossRef\]](#)
68. Hryniewicz, T.; Rokosz, K. Corrosion resistance of magnetoelectropolished AISI 316L SS biomaterial. *Anti-Corros. Methods Mater.* **2014**, *61*, 57–64. [\[CrossRef\]](#)
69. Szklarska, M.; Dercz, G.; Rak, J.; Simka, W.; Losiewicz, B. The influence of passivation type on corrosion resistance of Ti15Mo alloy in simulated body fluids. *Arch. Metall. Mater.* **2013**, *60*, 2687–2693. [\[CrossRef\]](#)
70. Szklarska, M.; Losiewicz, B.; Dercz, G.; Zubko, M.; Albrecht, R.; Stróż, D. Characterization of long-term corrosion performance of Ti15Mo alloy in saline solution. *Arch. Metall. Mater.* **2019**, *64*, 773–778. [\[CrossRef\]](#)
71. Godley, R.; Stansvetsky, D.; Gotman, I. Corrosion behavior of a low modulus β -Ti-45% Nb. *J. Mater. Sci. Med.* **2005**, *17*, 63–67. [\[CrossRef\]](#)
72. Hwang, M.J.; Choi, H.R.; Koek, M.S.; Song, H.J.; Park, Y.J. Investigation of passivation and galvanic corrosion of Ti-Nb alloys and pure titanium. *Mater. Corros.* **2015**, *66*, 783–789. [\[CrossRef\]](#)
73. Samuel, S.; Nag, S.; Nasrazadani, S.; Ukirde, V.; El Bouamani, M.; Mohandas, A.; Nguyen, K.; Banerjee, R. Corrosion resistance and in vitro response of laser-deposited Ti-Nb-Zr-Ta alloys for orthopedic implant applications. *J. Biomed. Mater. Res. Part A* **2010**, *94*, 1251–1256. [\[CrossRef\]](#)
74. Rondelli, G. Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy. *Biomaterials* **1998**, *17*, 2003–2008. [\[CrossRef\]](#)
75. Rosalbino, F.; MacCò, D.; Scavino, G.; Saccone, A. In vitro corrosion behaviour of Ti-Nb-Sn shape memory alloys in Ringer's physiological solution. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2012**, *23*, 865–871. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
76. Oliver, W.C.; Pharr, G.M. An improved technique for determining hardness and elastic modulus using load and displacement sensing indentation experiments. *J. Mater. Res.* **1992**, *7*, 1564–1583. [\[CrossRef\]](#)

77. Fan, Z.; Swadlow, J.G.; Rho, J.Y.; Roy, M.E.; Pharr, G.M. Anisotropic properties of human tibial cortical bone as measured by nanoindentation. *J. Orthop. Res.* **2002**, *20*, 806–810. [[CrossRef](#)]
78. Zysset, P.K.; Guo, X.E.; Hoffler, C.E.; Moore, K.E.; Goldstein, S.A. Mechanical properties of human trabecular bone lamellae quantified by nanoindentation. *Technol. Health Care* **1998**, *6*, 429–432. [[CrossRef](#)]
79. Hryniewicz, T.; Rokosz, K.; Valček, J.; Rokicki, R. Effect of magnetoelectropolishing on nanohardness and Young's modulus of titanium biomaterial. *Mater. Lett.* **2012**, *83*, 69–72. [[CrossRef](#)]
80. Alzee, A.; Li, Y.; Wen, C. A comparative study on the nanoindentation behavior, wear resistance and in vitro biocompatibility of SLM manufactured CP-Ti and EBM manufactured Ti64 gyroid scaffolds. *Acta Biomater.* **2019**, *97*, 587–596. [[CrossRef](#)]
81. Basiakierski, A.; Liu, J.; Muanir, K.; Ozan, S.; Li, Y.; Wen, C. An investigation of the mechanical and microstructural evolution of a TiNbZr alloy with varied ageing time. *Sci. Rep.* **2018**, *8*, 5737. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
82. Uddin, M.J.; Ramirez-Cedillo, E.; Mirshams, R.A.; Siller, H.R. Nanoindentation and electron backscatter diffraction mapping in laser powder bed fusion of stainless steel 316L. *Mater. Charact.* **2021**, *174*, 111047. [[CrossRef](#)]
83. Ruzic, J.; Emma, S.; Ji, X.; Watanabe, I. Mo segregation and distribution in Ti–Mo alloy investigated using nanoindentations. *Mater. Sci. Eng. A* **2018**, *718*, 48–55. [[CrossRef](#)]
84. Eltemam-Haghighi, S.; Cao, G.; Zhang, L.C. Nanoindentation study of mechanical properties of Ti based alloys with Fe and Ta additions. *J. Alloys Compd.* **2017**, *692*, 892–897. [[CrossRef](#)]
85. Li, P.; Ma, X.; Tong, T.; Wang, Y. Microstructural and mechanical properties of β -type Ti–Mo–Nb biomedical alloys with low elastic modulus. *J. Alloys Compd.* **2020**, *815*, 152432. [[CrossRef](#)]
86. Li, P.; Ma, X.; Wang, D.; Zhang, H. Microstructural and Mechanical Properties of β -Type Ti–Nb–Sn Biomedical Alloys with Low Elastic Modulus. *Metals* **2019**, *9*, 712. [[CrossRef](#)]
87. Wang, S.P.; Xu, J. Incipient plasticity and activation volume of dislocation nucleation for TiZrNbTaMo high-entropy alloys characterized by nanoindentation. *J. Mater. Sci. Technol.* **2019**, *35*, 812–816. [[CrossRef](#)]
88. Nguyen, V.T.; Qian, M.; Shi, Z.; Song, T.; Huang, L.; Zou, J. A novel quaternary equiatomic Ti–Zr–Nb–Ta medium entropy alloy (MEA). *Intermetallics* **2018**, *101*, 39–43. [[CrossRef](#)]
89. Zýka, J.; Málek, J.; Veselý, J.; Lukáč, F.; Čibek, J.; Kurplach, J.; Melikhova, O. Microstructure and room temperature mechanical properties of different 3 and 4 element medium entropy alloys from HfNbTaTiZr system. *Entropy* **2019**, *21*, 114. [[CrossRef](#)]

Załącznik 4 – Treść Publikacji 3 „Influence of Hafnium Addition on the Microstructure, Microhardness and Corrosion Resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrMo)_{20-x}Hf_x$ (where $x = 0, 5, 10, 15$ and 20 at.%) High Entropy Alloys”



Article

Influence of Hafnium Addition on the Microstructure, Microhardness and Corrosion Resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrMo)_{20-x}Hf_x$ (where $x = 0, 5, 10, 15$ and 20 at.%) High Entropy Alloys

Karsten Glowka ¹, Maciej Zubko ^{1,2,*}, Sandra Gębura ¹, Paweł Świec ¹, Krystian Prusik ¹, Magdalena Szklarska ¹ and Danuła Stróż ¹

¹ Institute of Materials Engineering, University of Silesia in Katowice, 75 Półku Piechoty 1A St., 41-501 Chorzów, Poland

² Department of Physics, Faculty of Science, University of Hradec Králové, Rokitanského 62, 500-03 Hradec Králové, Czech Republic

* Correspondence: maciej.zubko@us.edu.pl; Tel.: +48-32-589-75-09

Abstract: The presented work aimed to investigate the influence of the hafnium/zirconium and molybdenum) ratio on the microstructure, microhardness and corrosion resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrMo)_{20-x}Hf_x$ (where $x = 0, 5, 10, 15$ and 20 at.%) high entropy alloys in an as-cast state produced from elemental powder and obtained via the vacuum arc melting technique. All studied alloys contained only biocompatible elements and were chosen based on the thermodynamical calculations of phase formation predictions after solidification. Thermodynamical calculations predicted the presence of multi-phase, body-centered cubic phases, which were confirmed using X-ray diffraction and scanning electron microscopy. Segregation of alloying elements was succeeded using elemental distribution maps. A decrease in microhardness with an increase in hafnium content in the studied alloys was revealed (512–482 HV1). The electrochemical measurements showed that the studied alloys exhibited a high corrosion resistance in a simulated body fluid environment (breakdown potential 4.60–5.50 V vs. SCE).

Keywords: high entropy alloys; multi-component alloys; microstructure; mechanical properties; corrosion resistance



Citation: Glowka, K.; Zubko, M.; Gębura, S.; Świec, P.; Prusik, K.; Szklarska, M.; Stróż, D. Influence of Hafnium Addition on the Microstructure, Microhardness and Corrosion Resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrMo)_{20-x}Hf_x$ (where $x = 0, 5, 10, 15$ and 20 at.%) High Entropy Alloys. *Materials* **2023**, *16*, 1456. <https://doi.org/10.3390/ma16081456>

Academic Editor: Barbara Qin

Received: 5 January 2023

Revised: 1 February 2023

Accepted: 3 February 2023

Published: 9 February 2023



Copyright: © 2023 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

Up to now, the significant development of engineering materials has contributed to a considerable increase in the number of manufactured and studied materials applied in various industries as well as in everyday life. Additionally, increasing knowledge about the correlation between the physical and chemical properties of elements in the periodic table can further the manufacturing methods, contributing to the production new materials or modification of conventional alloys. The manufacturing method directly determines the structure and properties of the produced materials. Methods such as powder metallurgy or mechanical alloying could contribute to obtaining materials, for example, with controlled grains sizes (TiTaZr gradient porosity materials) or refined grain structures to improve mechanical properties of alloys (NiCoMnIn magnetic shape memory alloys) [1–3]. It has been revealed that novel materials containing more than two alloying elements, such as ternary, quaternary, etc., alloys, also exhibit single-phase structures and better properties, i.e., mechanical properties, compared to conventional binary materials [4]. The investigation of these engineering materials led to the discovery of multi-principal element (MPEAs) alloys, containing at least five alloying elements in their structures [5]. High entropy alloys (HEAs), as a novel group of multi-elemental engineering materials, could be excellent

candidates for MPEAs. High entropy materials, as a new concept of engineering materials, were first published in the literature in 2004 by Cantor et al. [6].

In the same year, two definitions of high entropy alloys were provided for the first time [7]. HEAs can be defined based on their chemical composition and configurational entropy (ΔS_{conf}). High entropy alloys can be defined as materials containing at least five chemical elements in equimolar or near equimolar ratios. Configurational entropy criteria define HEAs as materials that exhibit configurational entropy $\Delta S_{\text{conf}} > 1.61 \cdot R$ (where R is the gas constant) whether they are single-phase or multi-phase at room temperature. It is worth emphasizing that both definitions are in agreement, because a ΔS_{conf} of $1.61 \cdot R$ corresponds to a five element, equiatomic, high entropy material. HEAs also exhibit four characteristic core effects: the high entropy effect, severe lattice distortion effect, sluggish diffusion effect and cocktail effect [8].

Engineering materials for medical applications must achieve strict requirements closely correlated with contact with human tissues and body fluids. The chemical composition of biomedical alloys must contain only a particular group of chemical elements, better known as biocompatible. Furthermore, biomaterials must exhibit a high level of corrosion resistance, preventing ions from being released into the human body [9]. A chemical composition containing only biocompatible elements is one of the strict requirements of biomedical alloys. It was reported that for pure Hf, the biomedical ability of this element was underlined as unknown. However, with increasing knowledge about the biocompatible properties of pure hafnium, it was confirmed that Hf exhibits a high level of corrosion resistance and good tribocorrosion and biocompatibility [10–13]. Moreover, to our knowledge, Hf-containing titanium-based alloys are also widely used as medical implants [14–17].

The literature data revealed that the most widely described and studied group of bio-HEAs includes five elemental TiTaNbZrMo alloys [18–21].

However, Hf-containing, high entropy bioalloys have also been reported in the literature. Long-term corrosion resistance studies described by Gund et al. for TiTaHfNb, TiTaHfNbZr and TiTaHfMoZr bio-HEAs revealed the high corrosion resistance of the studied alloys due to the presence of Zr and Nb in the microstructure [22]. Additionally, a long-term application could be ensured by passive layers present on the surfaces of studied alloys [22]. An independent study of two biomedical high entropy alloys, TiZrTaHfNb and Ti_{1.5}ZrTa_{0.5}Hf_{1.5}Nb_{0.5}, revealed the presence of single-phase BCC structures with different lattice parameters [23]. A high yield strength, differences in hardness and a reduced Young's modulus were observed for Ti-enriched compositions. Both studied high entropy alloys also exhibited good corrosion resistance but smaller wettability than the Ti6Al4V alloy [23]. Yuan et al. proposed equimolar TiZrHfNbTa for biomedical applications due to its good corrosion resistance measured in Hank's solution, which is correlated with the presence of stable oxide layers in comparison to the Ti6Al4V alloy [24]. Yuan et al. reported that TiZrHfNbTa alloys exhibit a unique combination of a low modulus, a good mechanical biocompatibility and a low magnetic susceptibility (similar to pure Zr) [25]. The literature data also reported five elemental Hf-containing TiZrHfNbTa bio-HEAs as promising candidates for biomedical applications due to the presence of the single-phase BCC structure, a high compressive yield strength and plasticity, bio-corrosion resistance, initial cell adhesion and viability in comparison to conventional biomedical alloys [26].

Based on the above-described literature data of biomedical high entropy alloys and biocompatibility of pure Hf, the presented study aimed to design novel Ti₂₀Ta₂₀Nb₂₀(ZrMo)_{20-x}Hf_x (where $x = 0, 5, 10, 15$ and 20 at.%) high entropy alloys for possible biomedical applications. The chemical composition of all studied HEAs contains biocompatible chemical elements (Ti, Nb, Ta, Zr, Mo and Hf). The presented work aimed to determine the influence of the Hf/(ZrMo) ratio on the phase formation, microstructure, mechanical properties and corrosion resistance in a simulated body fluid environment. In the chemical composition of all studied alloys, TiTaNb atomic ratios were unchanged due to the high biomedical ability reported in the literature for ternary TiTaNb alloys. The investigation of the influence of Hf

addition could significantly develop the current state of knowledge and fill the knowledge gap about six-elemental TiTaNbZrMoHf high entropy alloys. In the presented work, all studied high entropy alloys were fabricated from elemental powders and compared to HEAs reported in the literature with similar chemical compositions, mainly produced from bulk chemical elements, which also underlines the novelty of the presented investigation.

2. Materials and Methods

The chemical compositions of all studied Hf-containing high entropy alloys were designed based on the literature reported thermodynamical calculations to predict phase formation after the solidification process. Thermodynamical calculations were carried out to verify whether the studied HEAs met the high entropy material criteria. In the calculation process, the atomic size mismatch differences (differences in atomic radii) of all alloying elements (denoted as δ), the mixing enthalpy (ΔH_{mix}), Pauling's electronegativity ($\Delta\chi$) and the valence electron concentration (VEC) of all chemical elements were considered. However, long years of studies have revealed that melting temperatures of the alloying elements (T_m) should also be considered in the solid solution process. In the literature, the thermodynamical parameter, Ω , described by Zhang et al. could be used [27,28].

Our previous work presents the description of the aforementioned thermodynamical parameters calculations. The physical and chemical properties of all alloying elements in the studied materials have also been described [28,29]. The calculated thermodynamical parameters for all studied Hf-containing HEAs are collected in Table 1.

Table 1. Thermodynamical parameters calculated for the studied Hf-containing HEAs in comparison to literature reported biomedical HEAs with similar chemical composition: δ —atomic size mismatch, ΔH_{mix} —mixing enthalpy, ΔS_{mix} —mixing entropy, $\Delta\chi$ —electronegativity differences, VEC—valence electron concentration, Ω —Zhang parameter; BCC—body-centered cubic.

Chemical Composition	Abbreviation	δ (%)	ΔH_{mix} (kJ mol ⁻¹)	ΔS_{mix} (J (mol K) ⁻¹)	$\Delta\chi$ (eV)	VEC	Ω
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrMo) ₂₀	Hf_0	3.46	-1.76	13.38	0.282	4.80 (BCC)	19.77 (multi-phase)
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrMo) _{17.5} Hf ₅	Hf_5	5.42	-1.24	14.35	0.274	4.75 (BCC)	30.21 (multi-phase)
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrMo) ₁₅ Hf ₁₀	Hf_10	3.37	-0.70	14.68	0.263	4.70 (BCC)	54.51 (multi-phase)
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrMo) _{12.5} Hf ₁₅	Hf_15	5.29	-0.16	14.72	0.251	4.65 (BCC)	246.85 (multi-phase)
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrMo) ₁₀ Hf ₂₀	Hf_20	5.19	0.40	14.53	0.235	4.60 (BCC)	94.45 (multi-phase)

Concluding from the presented results, all studied HEAs meet the criteria for high entropy materials. Moreover, thermodynamical calculations predicted the formation of multi-phase structures after the solidification process. It was also revealed that with increasing Hf addition, the atomic size mismatch (δ), Pauling's electronegativity ($\Delta\chi$) and the valence electron concentration (VEC) decreased. On the other hand, the values of mixing enthalpy (ΔH_{mix}) and mixing entropy (ΔS_{mix}) increased with the increase in Hf content in all studied bio-HEAs. It was also noted that calculations of the VEC parameter predicted the formation of BCC solid solutions for all studied high entropy materials. Moreover, the Zhang parameter, Ω , for the studied Hf-containing alloys indicated the formation of a multi-phase structure after solidification. It should also be emphasized that the calculation of thermodynamical parameters was in good agreement with X-ray diffraction (XRD) phase analysis and SEM microstructure analysis presented in the current work (later in the text). Due to that, thermodynamical calculations could be crucial in designing the chemical composition process of high entropy materials.

For fabrication of the investigated HEAs, Nb, Ta, Ti (99.9% purity), and Mo (99.5% purity) (Kamb Import-Export) (Warsaw, Poland) and Zr (purity 99.5%) (Atlantic Equipment Engineers) (Upper Saddle River, NJ, USA) were used for the air plasma spray (APS) technique. The particle size for the elemental powders stated by the manufacturers was as follows: Nb (particle size in the range 70–180 μm), Ta (particle size < 100 μm), Ti (particle size < 90 μm), Mo (particle size < 90 μm) and Zr (particle size < 250 μm). Hf powder (average particle size 98 (56) μm) was produced by mechanical grinding of a bulk rod (diameter $d = 15$ mm and purity > 99.9%). Elemental powders were precisely weighed using a Radwag AS 60/220/C/2 laboratory balance (Radom, Poland). The homogeneity of elemental particles was achieved by blending for 72 h by our self-designed blending machine. The as-blended powders were compressed under the pressure of 8 tons to form 10 mm green compacts. The as-pressed green compacts of the studied high entropy materials were melted in an Ar protective atmosphere (chamber pressure of 1.2 bar) using the arc melting (AM) technique. A Ti getter of high purity was used to capture the residual gases presented in the arc-melting chamber. The homogeneity of the chemical compositions was ensured by preliminarily melting and mixing for 120 s in a liquified state. Moreover, the received AM samples were overturned, re-melted four times and homogenized for 60 s in a liquified state. It must be underlined that all manufactured HEAs were investigated in an as-cast state. Melted AM buttons were embedded into conductive resin and ground utilizing grinding papers (SiC, grit 320 to 2400) to form metallographic specimen samples (Metkon Forcimat 1 V grinding-polishing machine, equipped with an automatic header Metkon Forcipol (Metkon, Bursa, Turkey)). Diamond suspensions with 6 μm to 1 μm particle sizes were used for further polishing. Finishing was performed using a colloidal silica oxide (SiO_2) suspension with a particle size of 0.04 μm .

A Panalytical Empyrean diffractometer (Malvern Instruments, Malvern, UK) was used to record X-ray powder diffraction (XRD) patterns. The diffractometer was equipped with a Cu anode (1.54056 Å wavelength) operating at 30 mA electric current and 40 kV voltage. A solid-state, hybrid, ultra-fast, PIXcel^{3D} X-ray detector (Malvern Instruments, Malvern, UK) was used. X-ray diffraction patterns were collected in an angular range of $2\theta = 20\text{--}140^\circ$ with 0.026° steps using the $\theta\text{--}\theta$ scan technique (Bragg–Brentano geometry). All measurements were performed at $T \approx 300$ K (room temperature). Powley refinement was performed using the FullProf program suite [30].

A JEOL JSM-6480 (JEOL Ltd., Tokyo, Japan) scanning electron microscope (SEM) was employed for microstructure analyses. SEM microphotographs were collected under a 20 kV accelerating voltage. The microscope was additionally fitted with an X-ray spectroscopy energy-dispersive (SEM-EDS) IXRF detector (IXRF, Austin, TX, USA).

Before the electrochemical measurements, the high entropy disc-shaped samples were ground with grinding paper with a gradation of 800–2500 and polished with a colloidal silica oxide (SiO_2) suspension. The research apparatus was a Metrohm/Eco Chemie Autolab PGSTAT30 Potentiostat/Galvanostat Electrochemical System (Metrohm, Herisau, Switzerland) equipped with a three-electrode electrochemical cell. One of the electrodes, the working electrode (WE), was the investigated material. The counter electrode (CE) was made of platinum. The reference electrode (RE) was a saturated calomel electrode (SCE) placed in a Luggin capillary. The tests were carried out in Ringer's solution (8.6 g/L NaCl, 0.3 g/L KCl, 0.48 g/L $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$) de-aerated with argon (Ar , 99.999%) at $37(1)^\circ\text{C}$. The samples were de-passivated at -1.2 V vs. SCE for 10 min and then tested using the following methods: open circuit potential (E_{OC}), registered for 2 h; potentiodynamic polarization (sweep rate of $v = 2$ mV s^{-1}); and electrochemical impedance spectroscopy (EIS). The EIS measurements were carried out at E_{OC} with 10 frequencies per decade scanned using a sine-wave amplitude of 10 mV and a frequency range of $f = 50$ kHz $^{-1}$ mHz.

A MicroVickers tester 401MVD (Wilson Instruments, Massachusetts, MA, USA) was used in order to perform microhardness measurements. The equipment was fitted with a Vickers tip in the shape of a $\sim 136^\circ$ pyramid. Measurements were carried out under the load of 1 kN (HV 1) and a dwell time of 10 s.

3. Results and Discussion

3.1. XRD Phase Analysis of Studied High Entropy Alloys

Dual BCC-BCC phases were revealed for all studied Hf-containing high entropy alloys based on performed X-ray diffraction measurements. Moreover, as mentioned above, the presence of two phases corresponds to the dendritic and interdendritic microstructures recorded on SEM images (further in the text). XRD phase analysis also revealed small differences in unit cell parameters of BCC1 and BCC2 phases for the studied high entropy materials. Additionally, during phase analysis, no additional diffraction peaks were observed. Collected XRD patterns for all investigated HEAs are presented in Figure 1.

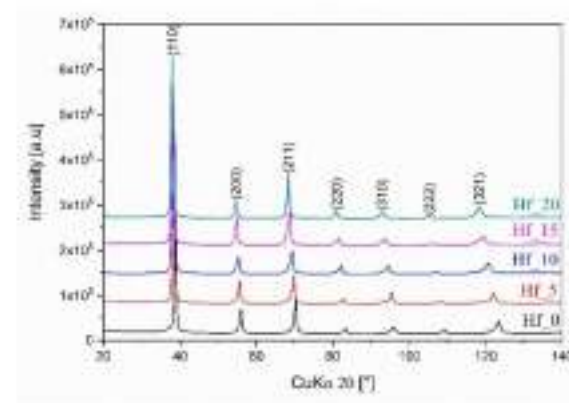


Figure 1. Collected X-ray diffraction patterns for all studied Hf-containing high entropy alloys.

Additionally, the Pawley refinement was measured to determine the lattice parameters of the BCC1 and BCC2 phases. For all studied HEAs, the refinement of lattice parameters lead to an increase in unit cell parameters with increasing Hf concentration. The increase in lattice parameters by Hf addition could be correlated with the high atomic radii of pure Hf ($r_f = 1.578 \text{ \AA}$ [29]) which contributes to the expansion of the unit cell. Additionally, the changes in lattice parameters with an increase in Hf content are shown in Table 2 and presented graphically in Figure 2.

Table 2. Lattice parameters obtained using Pawley refinement of the XRD patterns for all studied Hf-containing HEAs.

Sample	Phase	Lattice Parameters a_0 (Å)
Hf_0	BCC1	3.2716(1)
	BCC2	3.2817(1)
Hf_5	BCC1	3.2941(2)
	BCC2	3.3296(1)
Hf_10	BCC1	3.3194(1)
	BCC2	3.3464(2)
Hf_15	BCC1	3.3386(2)
	BCC2	3.3648(2)
Hf_20	BCC1	3.3565(1)
	BCC2	3.3690(1)

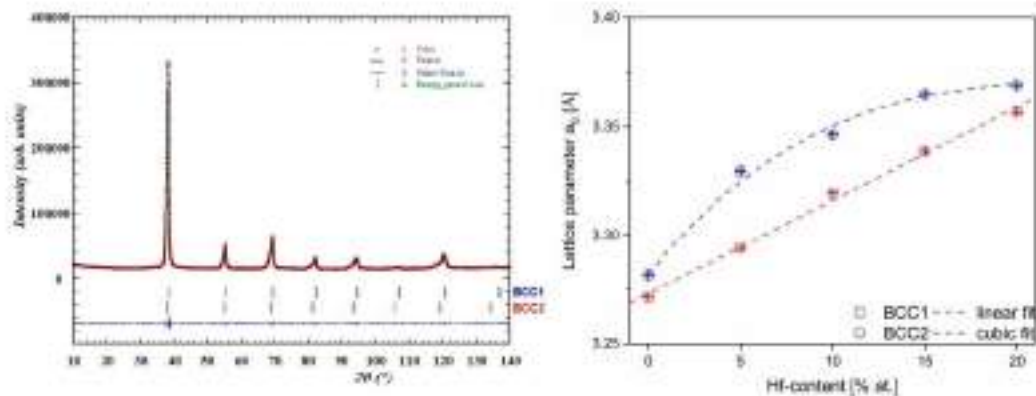


Figure 2. Results of performed Pawley refinement for the Hf₁₀ sample (left) and the variation in the unit cell parameters (BCC1 and BCC2 phases) with changing Hf content for all investigated HEAs (right). Dashed lines indicate linear and cubic fits to the BCC1 and BCC2 phases, respectively.

As it can be seen based on the results of the Pawley refinement (Figure 2), the unit cell parameters of both phases strongly depend on the chemical composition changes. The BCC1 phase, attributed to the higher diffraction peaks (major phase), shows a linear dependence on the Hf content, whereas the BCC2 phase (minor phase) seems to follow cubic dependence. Solid solution crystal lattice parameters depend mainly on the atomic radii due to the fact that atom substitution does not change the coordination or the relative atom's position. Therefore, the addition of Hf, which possesses the largest atomic radii from the alloying elements present in the studied alloys, enlarges the unit cell.

3.2. SEM Microstructure and EDS Chemical Composition Analysis of Studied High Entropy Alloys

Our previous work elsewhere presented the SEM images of the initial powders used to prepare the studied high entropy alloys [29]. As mentioned above, the thermodynamical parameters of the studied bio-HEAs predicted the presence of multi-phase structures, which is in agreement with the results of the XRD phase analysis. An SEM microstructure analysis of the studied Hf-containing high entropy alloys revealed the presence of dendritic and interdendritic regions, which correspond to the dual BCC phases. The presence of dendritic and interdendritic regions is in good agreement with literature-reported data for Mo- and Hf-containing HEAs such as five-elemental TiTaNbZrMo and six-elemental TiTaNbZrHfMo alloys [18,29].

For all studied high entropy alloys, SEM images recorded in backscattered electrons imaging mode (BSE) are presented in Figure 3. The Z-contrast differences between dendritic and interdendritic regions were observed in the recorded microstructure images. As can be seen in the recorded SEM micrograph (see Figure 3) the increase in the Hf alloying element (corresponding to the change in the Hf/MoZr ratio) influences the size of the dendrites. Due to the fact that the dendrites are elongated and interconnected, the average grain size for the studied materials was not determined. Nevertheless, based on a visual consideration, the size of the dendrites increases with the increase in the Hf content. Based on the analysis of the recorded SEM images, the relative amount of phase composition was calculated (see Table 3).

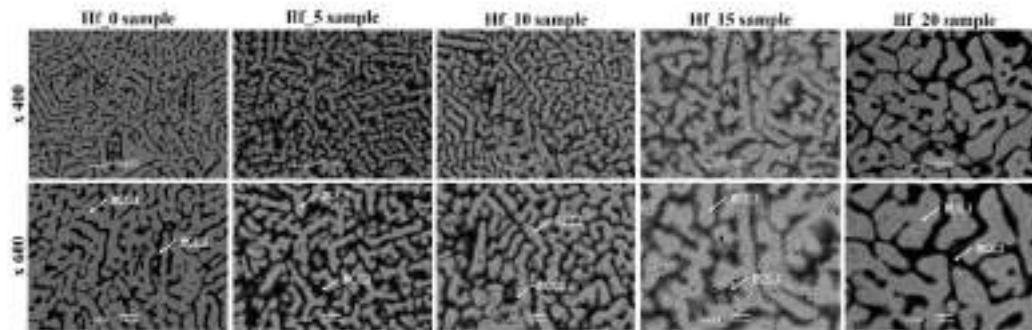


Figure 3. Microstructure images (BSE—backscattered electron contrast) of studied Hf-containing high entropy alloys.

Table 3. EDS chemical compositions (at.%) and phase contribution for BCC1 (dendritic) and BCC2 (interdendritic) areas of the investigated HEAs.

Studied Alloy	Elements	Ti	Ta	Nb	Zr	Mo	Hf	Phase Contribution
Hf_0	Nominal	20.0	20.0	20.0	20.0	20.0	—	—
	BCC1	12.9(2)	26.2(4)	24.7(4)	8.2(2)	25.5(4)	—	81(8)%
	BCC2	8.4(1)	15.9(4)	20.6(1)	45.6(6)	9.5(3)	—	19(8)%
Hf_5	Nominal	20.0	20.0	20.0	17.5	17.5	5.0	—
	BCC1	13.3(2)	23.7(8)	26.9(1)	10.6(6)	21.5(2)	3.9(3)	67(8)%
	BCC2	20.4(1)	7.9(2)	22.2(1)	31.0(3)	10.2(2)	8.4(1)	33(8)%
Hf_10	Nominal	20.0	20.0	20.0	15.0	15.0	10.0	—
	BCC1	12.6(1)	28.0(3)	26.0(1)	8.5(2)	18.4(1)	6.5(2)	67(7)%
	BCC2	18.4(1)	11.2(4)	22.0(1)	25.7(3)	10.6(2)	12.2(2)	33(7)%
Hf_15	Nominal	20.0	20.0	20.0	12.5	12.5	15.0	—
	BCC1	12.2(1)	26.2(3)	22.5(1)	7.2(1)	15.8(1)	16.0(2)	68(10)%
	BCC2	17.2(1)	10.8(3)	19.1(1)	17.7(2)	10.3(1)	24.9(2)	32(10)%
Hf_20	Nominal	20.0	20.0	20.0	10.0	10.0	20.0	—
	BCC1	13.5(1)	28.2(2)	23.1(1)	4.6(1)	13.6(1)	17.0(2)	73(8)%
	BCC2	20.2(1)	12.6(3)	19.0(1)	9.7(1)	9.6(1)	28.9(3)	27(8)%

The chemical composition of all studied Hf-containing high entropy alloys was determined using the SEM-EDS technique. For each phase, 40 individual spectra were collected and the average results of the determined chemical composition are presented in Table 3.

The presence of all six alloying elements (with different chemical segregations to the dendritic and interdendritic regions) was revealed by the performed EDS chemical composition analysis. It was shown that for all studied Hf-containing high entropy alloys, the BCC1 phase (corresponding to a dendritic structure) is enriched with Ta, Nb and Mo. However, for the Hf_20 alloy, the BCC1 phase was also Hf-enriched. On the other hand, for the interdendritic structure (BCC2), enrichment in Ti, Nb, Zr and Hf was observed. However, for the Hf_0 sample, the BCC2 phase revealed depletion in Ti. It is worth emphasizing that the chemical composition of the BCC2 phase stays in good agreement with the chemical composition of the BCC2 phase for six-elemental, literature-reported TiTaNbZrHfMo alloys [29]. Literature-reported high entropy materials also revealed an

enrichment in Ti, Nb and Zr chemical elements [29]. The segregation of alloying elements in dendritic and interdendritic regions was also observed in literature-described biomedical high entropy alloys, such as five-elemental, Mo-containing TiNbTaZrMo alloys [18,19].

In order to visualize the elemental segregation of alloying elements in the microstructure, SEM elemental distribution maps (SEM-EDM) were collected for all studied samples (Figure 4).

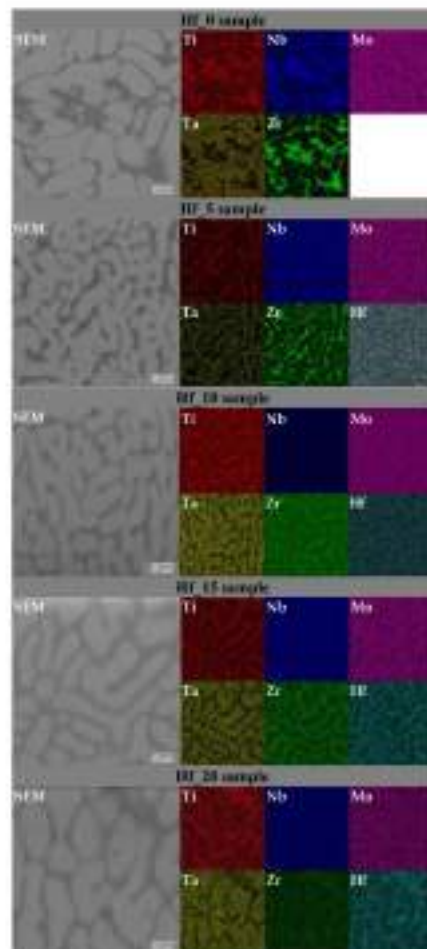


Figure 4. SEM-EDS elemental distribution maps (EDM) images of studied Hf-containing high entropy alloys.

3.3. Microhardness of Investigated HEAs

The selected mechanical properties of the investigated Hf-containing high entropy alloys were characterized by means of microhardness measurements. Due to the Vickers tip's micrometric size, the presented microhardness is an average microhardness for both BCC1 and BCC2 regions. For every sample, 30 indentation measurements were performed, and the obtained result averages are presented in Table 3.

Table 4. Microhardness of Hf-containing studied high entropy alloys

Sample	Microhardness [HV1]
Hf_0	512 (13)
Hf_5	499 (14)
Hf_10	502 (7)
Hf_15	490 (9)
Hf_20	482 (10)

Moreover, a diagram of the dependence of microhardness on the Hf content in the studied materials is presented in Figure 5a. The obtained microhardness results were compared with our literature-reported Mo-containing high entropy alloys (Figure 5b) [29].

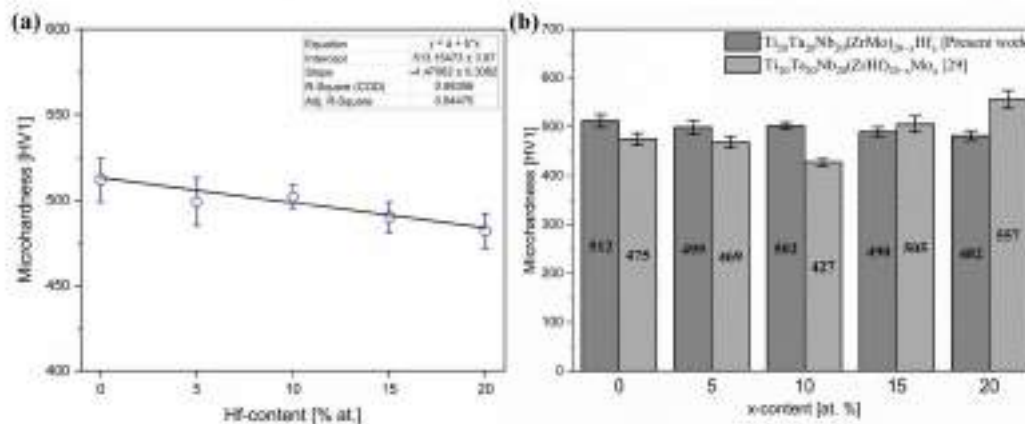


Figure 5. (a) Microhardness of studied Hf-containing high entropy alloys with a linear fit, (b) comparison of microhardness with literature-reported high entropy alloys.

The measured microhardness decreases with the increase in Hf addition. The recorded results indicate linear dependence of alloy microhardness on Hf content. The dependence of hardness on the average grain size is described by the Hall–Petch relation and the grain enlargement provokes a reduction in material hardness. As mentioned earlier, the size of the dendrites seems to increase with the increase in Hf concentration, which corresponds to the microhardness reduction indicated by the performed measurements. The obtained microhardness results were compared with literature-reported biomedical high entropy compositions, conventional biomaterials (Table 5) and previously reported results for Mo-containing HEAs [29]. The results indicate that at up to 10% Hf addition, the microhardness was higher in comparison to Mo-containing HEAs. On the other hand, a further decrease in microhardness was observed for the samples containing up to 20% hafnium.

Table 5. Comparison of microhardness of all investigated alloys and literature-reported biomaterials (conventional and HEAs).

Sample	Microhardness [HV1]	Reference
Ti ₃₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrMo) ₂₀	512(13)	Present work
Ti ₃₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrMo) ₁₅ Hf ₁₀	502(7)	Present work
Ti ₃₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrMo) _{17.5} Hf ₅	499(14)	Present work
Ti ₃₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrMo) _{12.5} Hf ₅	490(9)	Present work
Ti ₃₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrMo) ₁₀ Hf ₅	482(10)	Present work
Ti ₃₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) ₁₀ Mo ₂₀	557	
Ti ₃₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) _{12.5} Mo ₁₅	505	[29]
Ti ₃₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) ₂₀	475	
Ti ₃₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) _{17.5} Mo ₅	469	
316L SS (laser clad)	467.8	[31]
Ti ₃₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) ₁₅ Mo ₁₀	427	[29]
Ti6Al4V (selective laser melted)	390	[32]
Titanium Grade 4 (after SPD process)	330	
Titanium Grade 4 (in an initial state)	170	[33]
cp-Ti (after HPT)	305	[34]
316L SS (additive manufactured)	300	[35]
Lamellar bone	88.8	[36]

The microhardness was comparable with the literature-reported six elemental TiTaNbZrHfMo high entropy alloys and conventional 316 L stainless steel after the laser cladding process (467.8 HV1) [29,32]. On the other hand, the microhardness of all studied bio-HEAs was higher than conventional Ti-based alloys, such as Ti6Al4V, titanium grade 4 and commercially pure Ti. Furthermore, the much higher microhardness of Hf-containing materials compared to lamellar bone limits the potential implantation ability of the investigated high entropy alloys.

The differences in microhardness of all studied materials are probably closely correlated to the SEM-EDS chemical compositions of the BCC1 and BCC2 phases. For the Hf₁₀ sample, the elemental segregations and enrichment in elements exhibiting higher hardness increased the microhardness compared to other studied samples.

3.4. Corrosion Resistance Properties of Investigated HEAs

The stabilized values of the open circuit potentials measured for individual samples are summarized in Table 6. The obtained E_{OC} values can be considered as approximate values of the corrosion potential of the studied system. From the obtained results, the influence of the hafnium content on the E_{OC} value is clearly visible. The tendency for E_{OC} values to shift towards positive potentials with increasing Hf content may indicate an improvement in corrosion resistance (Table 6). The self-passive oxide layer and its composition and structure play the main role in corrosion resistance.

EIS results are presented in the form of Bode diagrams in Figure 6. In Figure 6a, one can observe only a one-time constant which indicates the presence of a self-passive oxide layer on the tested HEAs. Additionally, the wide plateau in the frequency range of 0.01–1000 Hz visible in the Bode diagram proves the passive protection of the tested alloys [37].

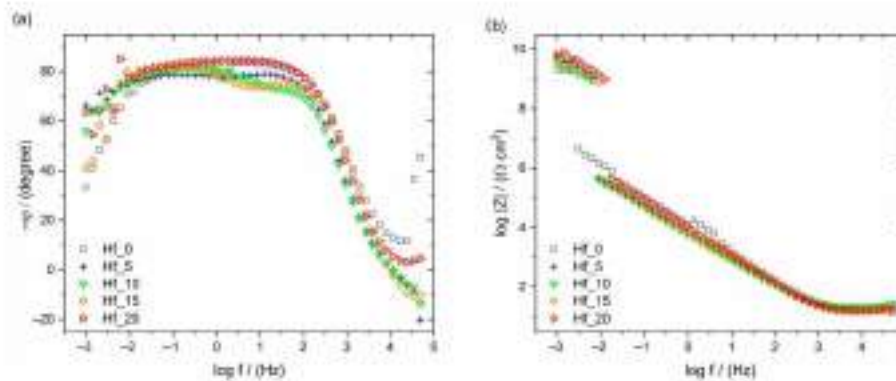


Figure 6. Bode diagram, registered at E_{OC} . (a) $\varphi = f(\log f)$ and (b) $\log |Z| = f(\log f)$ curves for Ti₂₀Ta₂₀Nb₂₀(ZrMo)_{20-x}Hf_x electrodes exposed to Ringer's solution at 37 °C.

The values of $\log |Z|_{f \rightarrow 0.01 \text{ Hz}}$ determine the material's resistance to pitting corrosion. For alloys with hafnium addition, the $\log |Z|_{f \rightarrow 0.01 \text{ Hz}}$ values are similar and a little lower than for alloys without Hf. The results show that the $\log |Z|_{f \rightarrow 0.01 \text{ Hz}}$ values slightly increase with increasing Hf content (Table 6 and Figure 6b). Better resistance to pitting corrosion, which is crucial in biomaterials, is connected with a higher $\log |Z|_{f \rightarrow 0.01 \text{ Hz}}$ value. The material's susceptibility to pitting corrosion could damage the implant surface and weaken its mechanical properties, leading to fracture and the diffusion of corrosion products into the peri-implant tissues, resulting in poisoning and the consequent rejection of the implant [38]. The wider plateau (Figure 6a) and the higher impedance values (Figure 6b) correspond to a more efficient corrosion resistance.

The potentiodynamic curves registered for the studied electrodes in Ringer's solution are characteristic of self-passivating materials (Figure 7). The breakdown potential of the oxide layer on the electrode's surface varied depending on the Hf content in the studied alloys. The highest breakdown potential, at around 5.5 V vs. SCE, can be observed for samples containing 15–20% hafnium (Figure 7). The lowest value (4.6 V vs. SCE) was registered for sample Hf₅. On the potentiodynamic curves, among the passive range, a slight increase in current density in the potential range 1.5–2 V vs. SCE could be distinguished, which might be connected with oxidation of the nonstoichiometric oxides at increased potential values. It is clearly observed on the potentiodynamic curve registered for Hf₀.

Figure 7 shows the typical potentiodynamic curves of self-passivating materials with a wide passive range. The small increase in current density observed around the potential from 1.5 to 2 V vs. SCE might be caused by oxidation of the nonstoichiometric oxides. The registered breakdown potential of the oxide layer, E_{BP} , depends on the Hf content in the studied alloys. The highest breakdown potential value (5.5 V vs. SCE) could be distinguished for samples containing 15–20% hafnium (Figure 7). The E_{BP} value for sample Hf₅ (4.6 V vs. SCE) was the lowest.

The obtained results of corrosion resistance measurements are summarized in Table 6. The determined breakdown potential was also compared with literature-reported high entropy alloys and other conventional biomaterials.

Table 6. Open circuit potentials (E_{OC}) and the $\log |Z|_{f=0.01\text{Hz}}$ values registered for studied materials with different HF contents compared with the literature-reported breakdown potential (E_{BD}) for conventional biomaterials.

Sample	E_{OC} vs. SCE (mV)	$\log Z _{f=0.01\text{Hz}}$ ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	E_{BD} vs. SCE (V)	Reference
HF_0	-228	6.08	-5.00	Present work
HF_5	-270	5.54	-4.60	Present work
HF_10	-199	5.50	-5.50	Present work
HF_15	-170	5.59	-5.35	Present work
HF_20	-139	5.64	-5.45	Present work
$\text{Ti}_{20}\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}(\text{ZrHf})_{10}\text{Mo}_{20}$	—	—	-6.18	
$\text{Ti}_{20}\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}(\text{ZrHf})_{12.5}\text{Mo}_{15}$	—	—	-6.11	[29]
$\text{Ti}_{20}\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}(\text{ZrHf})_{15}\text{Mo}_{10}$	—	—	5.57	
Ti15Mo	—	—	5.50	[39]
$\text{Ti}_{20}\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}(\text{ZrHf})_{17.5}\text{Mo}_5$	—	—	5.15	[29]
TiNbZrTa	—	—	5.00	[40]
Ti15Mo	—	—	4.51	[41]
$\text{Ti}_{20}\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}(\text{ZrHf})_{20}$	—	—	4.33	[29]
Titanium Grade 7	—	—	2.40	[42]
Ti6Al4V	—	—	1.53	
cp-Ti Grade 2	—	—	1.48	
Ti6Al7Nb	—	—	1.38	[43]
Ti13Nb13Zr	—	—	1.25	
316L stainless steel	—	—	0.96	[44]
Pure Ti	—	—	0.50	[42]
Ti15Nb	—	—	0.45	[45]
NiTi SMA	—	—	0.45	[46]
Ti45Nb	—	—	0.28	[45]

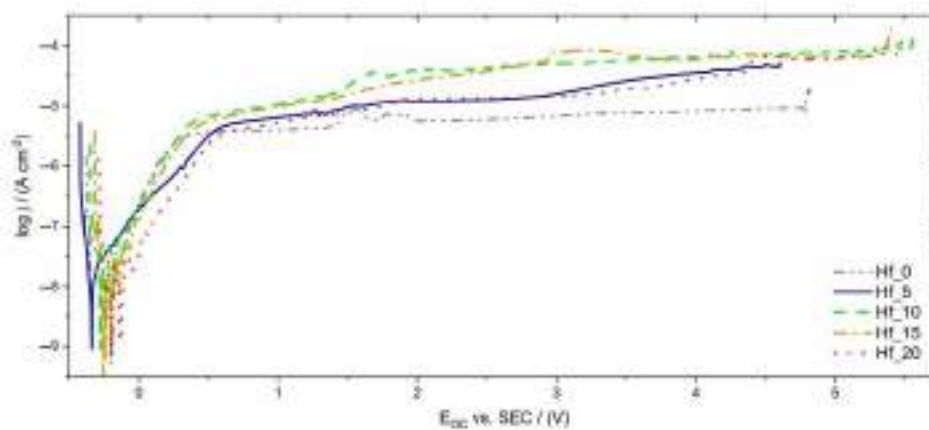


Figure 7. Anodic polarization curves for $\text{Ti}_{20}\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}(\text{ZrMo})_{20-x}\text{Hf}_x$ electrodes exposed to Ringer's solution at 37 °C.

The literature data show that the E_{ED} value oscillates in the range of 0.5–2.4 V for titanium and its alloys, which are commonly used in implantology. The breakdown potentials of the studied alloys were also comparable with literature-reported $\text{Ti}_{20}\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}(\text{ZrHf})_{20-x}\text{Mo}_x$ (Figure 8) and the Ti15Mo alloy. The E_{ED} values of all studied Hf-containing bio-HEAs were much higher than conventional biomedical materials. When comparing these results, it can be concluded that it is possible to consider the studied alloys as a biomaterial with potential medical applications [42,47].

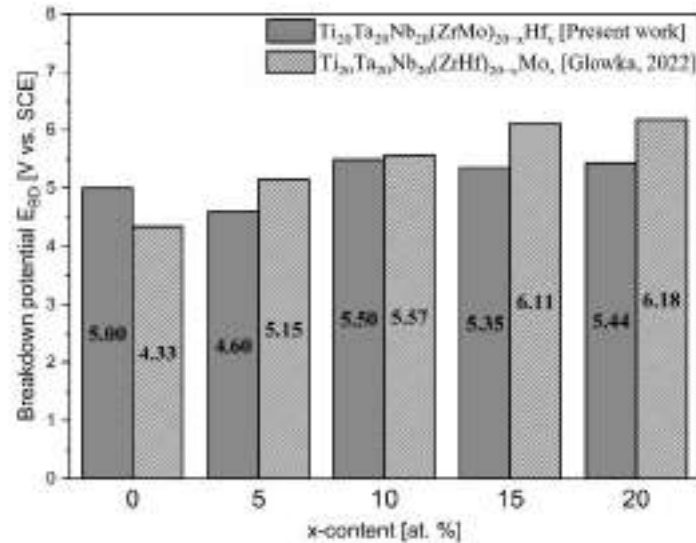


Figure 8. Breakdown potential (E_{ED}) of studied Hf-containing alloys in comparison to the literature-reported high entropy alloys [29].

4. Conclusions

Six-elemental HEAs ($\text{Ti}_{20}\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}(\text{ZrMo})_{20-x}\text{Hf}_x$, where $x = 0, 5, 10, 15$ and 20 at.%) were fabricated using the arc melting method from powders of chemical elements. The impact of the Hf/(ZrMo) ratio on the microstructure formation, phase composition, corrosion resistance and particular mechanical properties was investigated in the as-cast state. All investigated HEAs were produced from biocompatible elements for further biomedical applications.

For all studied Hf-containing HEAs, the presence of dual BCC phases (dendritic and interdendritic) was observed by XRD and SEM techniques. Additionally, SEM-EDS elemental distribution maps showed the segregations of alloying elements in the microstructure. XRD Pawley refinement revealed slight differences in lattice parameters between dendritic and interdendritic phases. An analysis showed that the lattice parameters of the BCC1 phase were linearly dependent on the Hf composition, whereas the BCC2 phase showed cubic dependence. Moreover, the unit cell parameters were in good agreement with the lattice parameters of other HEAs with similar chemical compositions (TiTaNbZrMo or TiTaNbZrHf) already reported in the literature.

Mechanical property measurements confirmed the higher microhardness of all studied Hf-containing high entropy alloys compared to conventional biomaterials such as 316 L stainless steel, Ti6Al4V and cp-Ti alloys. Moreover, a much higher microhardness was measured compared to lamellar bone, which limits the potential application as a bone implant. On the other hand, the microhardness of the investigated materials was similar to

the Mo-containing literature-reported $Ti_{30}Ta_{30}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$ alloys. However, it was shown that Hf addition decreased the microhardness of the studied alloys compared to Mo addition. A further increase in Hf content and a decrease in Mo could probably contribute to the decreased microhardness of the studied alloys.

The electrochemical measurements showed that the studied HEAs were characterized by a high corrosion resistance in a simulated body fluid environment. The breakdown potential oscillated from 4.60 to 5.50 V vs. SCE, comparable with Mo-containing high entropy alloys with a similar chemical composition and binary Ti15Mo widely used in medicine. Furthermore, the studied bio-HEAs exhibited a higher E_{BDD} compared to conventional biomaterials, which underlines their high potential for applications in medicine.

Author Contributions: Conceptualization, K.G., P.S., M.Z. and D.S.; methodology, K.G., M.Z., M.S. and P.S.; resources and material manufacturing, K.P. and D.S.; investigation, K.G., M.Z., M.S. and S.G.; writing—original draft preparation, K.G. and M.Z.; and data analysis, K.G., P.S., M.Z., M.S., S.G. and D.S. All authors contributed to writing—review and editing. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data sharing not applicable.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

- Matula, I.; Derez, G.; Sosza, M.; Barylski, A.; Duda, P. Fabrication and Characterization of New Functional Graded Material Based on Ti, Ta, and Zr by Powder Metallurgy Method. *Materials* **2021**, *14*, 6609. [CrossRef] [PubMed]
- Matyja, E.; Prusik, K.; Zubko, M.; Derez, G. Microstructure refinement and mechanical properties of the NiCoMnIn alloy obtained by arc melting technique from mechanically alloyed powder. *J. Alloys Compd.* **2021**, *859*, 157841. [CrossRef]
- Matyja, E.; Prusik, K.; Zubko, M.; Derez, G.; Glowka, K. Structure of the Ni-Co-Mn-In alloy obtained by mechanical alloying and sintering. *J. Alloys Compd.* **2019**, *801*, 529–535. [CrossRef]
- Zhang, Y. History of High-Entropy Materials. In *High-Entropy Materials: A Brief Introduction*; Springer Singapore: Singapore, 2019; pp. 1–33. ISBN 978-961-13-8526-1.
- Senkov, O.N.; Miller, J.D.; Miracle, D.B.; Woodward, C. Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 1–10. [CrossRef]
- Cantor, B.; Chang, I.T.H.; Knight, P.; Vincent, A.J.B. Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **2004**, *375–377*, 213–218. [CrossRef]
- Yeh, J.-W.; Chen, S.-K.; Lin, S.-J.; Gan, J.-Y.; Chin, T.-S.; Shun, T.-T.; Tsau, C.-H.; Chang, S.-Y. Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes. *Adv. Eng. Mater.* **2004**, *6*, 299–305. [CrossRef]
- Yeh, J.-W. *Physical Metallurgy of High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*; Gao, M.C., Yeh, J.-W., Liaw, P.K., Zhang, Y., Eds.; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2016; pp. 51–113. ISBN 978-3-319-27013-5.
- Manivasagam, G.; Dhinasekaran, D.; Rajamanickam, A. Biomedical Implants: Corrosion and its Prevention - A Review. *Recent Patents Corros. Sci.* **2010**, *2*, 40–54. [CrossRef]
- Rihuerto Sin, J.; Sufer, S.; Neville, A.; Emami, N. Fretting corrosion of hafnium in simulated body fluids. *Tribol. Int.* **2014**, *75*, 10–15. [CrossRef]
- Matsuno, H.; Yokoyama, A.; Watari, F.; Uo, M.; Kawasaki, T. Biocompatibility and osteogenesis of refractory metal implants, titanium, hafnium, niobium, tantalum and rhenium. *Biomaterials* **2001**, *22*, 1253–1262. [CrossRef]
- Rihuerto Sin, J.; Neville, A.; Emami, N. Corrosion and tribocorrosion of hafnium in simulated body fluids. *J. Biomat. Mater. Res. Part B Appl. Biomater.* **2014**, *102*, 1157–1164. [CrossRef]
- Mohammadi, S.; Esposito, M.; Cucu, M.; Ertsson, L.E.; Thomsen, P. Tissue response to hafnium. *J. Mater. Sci. Mater. Med.* **2001**, *12*, 603–611. [CrossRef] [PubMed]
- Niinomi, M.; Nakai, M.; Hieda, J. Development of new metallic alloys for biomedical applications. *Acta Biomater.* **2012**, *8*, 3888–3903. [CrossRef] [PubMed]
- Luo, J.-F.; Jia, X.; Zheng, D.-L.; Wang, G.; Sun, J.-F.; Yan, M. A novel approach to achieving a low Young's modulus in titanium-based metallic glasses. *Energy Mater. Res.* **2019**, *8*, 22–28. [CrossRef]
- Rajaraman, V.; Nallaswamy, D.; Ganapathy, D.; Rajeshkumar, S.; Ariga, F.; Ganesh, K. Effect of Hafnium Coating on Osseointegration of Titanium Implants: A Split Mouth Animal Study. *J. Nanomater.* **2021**, 2021. [CrossRef]

17. Rajaraman, V.; Dhanraj, M.; Jain, A.R. Dental implant biomaterials - Newer metals and their alloys. *Drug Invent. Today* **2018**, *10*, 986–989.
18. Wang, S.P.; Xu, J. TiZrNbTaMo high-entropy alloy designed for orthopedic implants: As-cast microstructure and mechanical properties. *Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *73*, 80–89. [[CrossRef](#)]
19. Todai, M.; Nagase, T.; Hori, T.; Matsugaki, A.; Sekita, A.; Nakano, T. Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials. *Scr. Mater.* **2017**, *129*, 65–68. [[CrossRef](#)]
20. Shitla, J.; Poole, M.; Cockrill, I.; Sodeghilardjani, M.; Reddy, L.V.K.; Manivasagam, G.; Singh, H.; Grewal, H.S.; Arora, H.S.; Mukherjee, S. Biocompatible High Entropy Alloys with Excellent Degradation Resistance in a Simulated Physiological Environment. *ACS Appl. Bio Mater.* **2020**, *3*, 8890–8900. [[CrossRef](#)]
21. Hori, T.; Nagase, T.; Todai, M.; Matsugaki, A.; Nakano, T. Development of non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials. *Scr. Mater.* **2019**, *172*, 83–87. [[CrossRef](#)]
22. Gurel, S.; Yagci, M.B.; Bol, B.; Canadine, D. Corrosion behavior of novel Titanium-based high entropy alloys designed for medical implants. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *254*, 123377. [[CrossRef](#)]
23. Metallbezadeh, A.; Peighambarloest, N.S.; Sheikh, S.; Murakami, H.; Guo, S.; Canadine, D. Microstructural, mechanical and electrochemical characterization of TiZrTaHfNb and Ti_{1.5}ZrTa_{0.5}Hf_{0.5}Nb_{0.5} refractory high-entropy alloys for biomedical applications. *Intermetallics* **2019**, *113*, 106372. [[CrossRef](#)]
24. Yang, W.; Liu, Y.; Pang, S.; Liaw, P.K.; Zhang, T. Bio-corrosion behavior and in vitro biocompatibility of equimolar TiZrHfNbTa high-entropy alloy. *Intermetallics* **2020**, *124*, 106845. [[CrossRef](#)]
25. Yuan, Y.; Wu, Y.; Yang, Z.; Liang, X.; Lei, Z.; Huang, H.; Wang, H.; Liu, X.; An, K.; Wu, W.; et al. Formation, structure and properties of biocompatible TiZrHfNbTa high-entropy alloys. *Mater. Res. Lett.* **2019**, *7*, 225–231. [[CrossRef](#)]
26. Yang, W.; Pang, S.; Liu, Y.; Wang, Q.; Liaw, P.K.; Zhang, T. Design and properties of novel Ti-Zr-Hf-Nb-Ta high-entropy alloys for biomedical applications. *Intermetallics* **2022**, *141*, 107421. [[CrossRef](#)]
27. Yang, X.; Zhang, Y. Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys. *Mater. Chem. Phys.* **2012**, *132*, 235–238. [[CrossRef](#)]
28. Głowska, K.; Zubko, M.; Świec, P.; Prusik, K.; Albrecht, R.; Dercz, G.; Luskot, J.; Witala, B.; Stróż, D. Microstructure and mechanical properties of Co-Cr-Mo-Si-Y-Zr high entropy alloy. *Metals* **2020**, *10*, 1456. [[CrossRef](#)]
29. Głowska, K.; Zubko, M.; Świec, P.; Prusik, K.; Seklarska, M.; Chrobak, D.; Lábár, J.L.; Stróż, D. Influence of Molybdenum on the Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of Ti₂₀Ta₂₀Nb₂₀Zr₁₀(Hf)₂₀minus;xMox (Where: x = 0, 5, 10, 15, 20) High Entropy Alloys. *Materials* **2022**, *15*, 393. [[CrossRef](#)]
30. Rodríguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B Condens. Matter* **1993**, *192*, 55–69. [[CrossRef](#)]
31. Gao, Y.; Liu, Y.; Wang, L.; Yang, X.; Zeng, T.; Sun, L.; Wang, R. Microstructure evolution and wear resistance of laser clad 316L stainless steel reinforced with in-situ VC-Cr₇C₃. *Surf. Coatings Technol.* **2022**, *435*, 128204. [[CrossRef](#)]
32. Wang, D.; Wang, Y.; Wu, S.; Lin, H.; Yang, Y.; Fan, S.; Gu, C.; Wang, J.; Song, C. Customized a Ti6Al4V Base Plate for Complex Pelvic Fracture by Selective Laser Melting. *Materials* **2017**, *10*, 35. [[CrossRef](#)]
33. Prusa, F.; Bernatikova, A.; Palan, J. Ultra-High Strength Ti Grade 4 Prepared by Intensive Plastic Deformation. *Manuf. Technol. J.* **2017**, *17*, 819–822. [[CrossRef](#)]
34. Wang, C.T.; Gao, N.; Gee, M.G.; Wood, R.J.K.; Langdon, T.G. Effect of grain size on the micro-tribological behavior of pure titanium processed by high-pressure torsion. *Wear* **2012**, *280–281*, 28–35. [[CrossRef](#)]
35. Kunčícká, L.; Kocich, R.; Benč, M.; Dvořák, J. Affecting Microstructure and Properties of Additively Manufactured AISI 316L Steel by Rotary Swaging. *Materials* **2022**, *15*, 6291. [[CrossRef](#)]
36. Stea, S.; Visentini, M.; Sevarino, L.; Ciapetti, G.; Donati, M.E.; Moroni, A.; Capi, V.; Pizzoferrato, A. Microhardness of bone at the interface with ceramic-coated metal implants. *J. Biomat. Mater. Res.* **1995**, *29*, 695–699. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
37. Schmidt, A.M.; Azambuja, D.S. Corrosion behavior of ti and Ti6Al4V in citrate buffers containing fluoride ions. *Mater. Res.* **2010**, *13*, 45–50. [[CrossRef](#)]
38. Oliveira, N.T.C.; Gastaldi, A.C. Electrochemical stability and corrosion resistance of Ti-Mo alloys for biomedical applications. *Acta Biomater.* **2009**, *5*, 399–405. [[CrossRef](#)]
39. Seklarska, M.; Losiewicz, B.; Dercz, G.; Zubko, M.; Albrecht, R.; Stróż, D. Characterization of long-term corrosion performance of Ti3Mo alloy in saline solution. *Arch. Metall. Mater.* **2019**, *64*, 773–778. [[CrossRef](#)]
40. Samad, S.; Nag, S.; Nasrabadani, S.; Ukinde, V.; El Bouanani, M.; Mohandas, A.; Nguyen, K.; Banerjee, R. Corrosion resistance and in vitro response of laser-deposited Ti-Nb-Zr-Ta alloys for orthopedic implant applications. *J. Biomat. Mater. Res.—Part A* **2010**, *94*, 1251–1256. [[CrossRef](#)]
41. Seklarska, M.; Dercz, G.; Rak, J.; Simka, W.; Losiewicz, B. The influence of passivation type on corrosion resistance of Ti3Mo alloy in simulated body fluids. *Arch. Metall. Mater.* **2013**, *69*, 2687–2693. [[CrossRef](#)]
42. Handzlik, P.; Fitzner, K. Corrosion resistance of Ti and Ti-Pd alloy in phosphate buffered saline solutions with and without H₂O₂ addition. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China (English Ed.)* **2013**, *23*, 866–875. [[CrossRef](#)]
43. Cai, Z.; Shafer, T.; Watanabe, I.; Nunn, M.E.; Okabe, T. Electrochemical characterization of cast titanium alloys. *Biomaterials* **2003**, *24*, 215–218. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]

44. Hryniewicz, T.; Rokosz, K. Corrosion resistance of magnetoelectropolished AISI 316L SS biomaterial. *Anti-Corrosion Methods Mater.* **2014**, *61*, 57–64. [[CrossRef](#)]
45. Godley, R.; Starosvetsky, D.; Gotman, I. Corrosion behavior of a low modulus β -Ti-45% Nb. *J. Mater. Science: Met.* **2006**, *17*, 63–67.
46. Rondelli, G. Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy. *Biomaterials* **1996**, *17*, 2005–2008. [[CrossRef](#)]
47. Chembath, M.; Balaraju, J.N.; Sujata, M. Surface characteristics, corrosion and bioactivity of chemically treated biomedical grade NiTi alloy. *Mater. Sci. Eng. C* **2015**, *56*, 417–425. [[CrossRef](#)]

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Załącznik 5 – Treść Publikacji 4 „Influence of Zirconium on the microstructure, selected mechanical properties and corrosion resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(HfMo)_{20-x}Zr_x$ High Entropy Alloys”



Article

Influence of Zirconium on the Microstructure, Selected Mechanical Properties, and Corrosion Resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(HfMo)_{20-x}Zr_x$ High-Entropy Alloys

Karsten Glowka¹, Maciej Zubko^{1,2,*}, Paweł Świec¹, Krystian Prusik¹, Magdalena Szklarska¹ and Danuta Stróż¹

- ¹ Institute of Materials Engineering, University of Silesia in Katowice, 75 Pałku Pochoty 1A St., 41-300 Chorzów, Poland; karsten.glowka@us.edu.pl (K.G.); pawel.swiec@us.edu.pl (P.Ś.); krystian.prusik@us.edu.pl (K.P.); magdalena.szklarska@us.edu.pl (M.S.); danuta.stroz@us.edu.pl (D.S.)
² Faculty of Science, Department of Physics, University of Hradec Králové, Rokitanského 62, 500 03 Hradec Králové, Czech Republic
* Correspondence: maciej.zubko@us.edu.pl; Tel.: +48-32-349-75-09

Abstract: The presented work considers the influence of the hafnium and molybdenum to zirconium ratio of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(HfMo)_{20-x}Zr_x$ (where $x = 0, 5, 10, 15, 20$ at.%) high-entropy alloys in an as-cast state for potential biomedical applications. The current research continues with our previous results of hafnium's and molybdenum's influence on a similar chemical composition. In the presented study, the microstructure, selected mechanical properties, and corrosion resistance were investigated. The phase formation thermodynamical calculations were also applied to predict solid solution formation after solidification. The calculations predicted the presence of multi-phase, body-centred cubic phases, confirmed using X-ray diffraction and scanning electron microscopy. The chemical composition analysis showed the segregation of alloying elements. Microhardness measurements revealed a decrease in microhardness with increased zirconium content in the studied alloys. The corrosion resistance was determined in Ringer's solution to be higher than that of commercially applied biomaterials. The comparison of the obtained results with previously reported data is also presented and discussed in the presented study.

Keywords: high-entropy alloys; multi-component alloys; microstructure; mechanical properties; corrosion resistance



Citation: Glowka, K.; Zubko, M.; Świec, P.; Prusik, K.; Szklarska, M.; Stróż, D. Influence of Zirconium on the Microstructure, Selected Mechanical Properties, and Corrosion Resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(HfMo)_{20-x}Zr_x$ High-Entropy Alloys. *Materials* **2024**, *17*, 2730. <https://doi.org/10.3390/ma17112730>

Academic Editors: Weidong Zhang and Yuanhui Cao

Received: 27 April 2024
Revised: 23 May 2024
Accepted: 29 May 2024
Published: 4 June 2024



Copyright: © 2024 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

1. Introduction

The human body is a complex system characterised by countless interconnected physical, chemical, biological, and mechanical phenomena. These processes are essential for maintaining homeostasis and overall health. Scientists face significant challenges in understanding how to maintain these complex systems, particularly when disruptions occur due to diseases or ageing. Particularly, the degeneration of components within the musculoskeletal system can be intensified by factors such as age and body weight. In response to such challenges, the field of materials engineering has provided significant advancements, especially in the development of biomedical implants. Metallic implants represent a critical category of materials extensively used for medical applications [1]. According to the literature data, the selection and performance of these implants are based on several key properties, including chemical composition, mechanical strength, wear resistance, corrosion resistance, and the possibility of surface characteristic modifications, such as roughness or porosity [2]. These attributes are essential for ensuring the endurance and compatibility of implants in both short-term and long-term medical applications. The literature sources provide that gold plates used for covering an open skull were also applied by ancient civilisations for advanced surgeries like cranioplasty [3,4]. Historical

sources also describe the application of golden bridges or gold/copper dental implants in ancient Egypt [5,6]. In 1562, golden plates were also applied in the cleft palate treatment process [7]. Further investigations of other elements in order to determine their medical applications were the fundamentals of biocompatibility phenomena. Based on the obtained results, it was concluded that the group of biocompatibility elements was limited to Ti, Zr, Nb, Ta, Au, and Sn [8]. According to the literature data, Ti and Ti-based alloys exhibit the highest application ability in medicine for short- and long-term applications [1]. The structure of titanium alloys at different temperatures showcases two predominant phases: the low-temperature hexagonal close-packed (α -phase, HCP) and the high-temperature body-centred cubic (β -phase, BCC) [9]. Several alloying elements could stabilise each of the phases [8]. However, the most widely investigated group of Ti-based medical alloys are β -Ti alloys due to the improvement of mechanical properties and corrosion resistance. Additionally, for β phase Ti-based alloys, the lower Young's modulus could be a crucial advantage, especially for bone implant applications.

In the case of the α phase, commercially pure titanium (cp-Ti) Grades 1–4 are widely used metallic biomaterials in medical applications [10]. Cp-Ti Grade 4 possesses the highest tensile strength (550 MPa) and yield strength (485 MPa). On the other hand, the highest elongation was measured for the first generation (Grade 1), which was equal to 24%. Very important, especially for implant application, is that the elastic modulus was the lowest and is equal to 102.7 GPa for cp-Ti Grade 1 and Grade 2 compared to human bone (30 GPa) [10,11]. For cp-Ti alloys, the presence of a self-passive titanium dioxide (TiO₂) layer ensured high corrosion resistance in different simulated body fluid environments [12,13]. Due to the presented properties of commercially pure titanium, their applications include dental implants [14].

A widely medical-used example of a Ti-based alloy with a mixture of $\alpha + \beta$ phases is Ti-6Al-4V (Ti64) [10]. The presence of a mixture of $\alpha + \beta$ phases is associated with the Al (α -stabiliser) and V (β -stabiliser) alloying elements. Considering the biocompatibility of Ti-6Al-4V alloys, the selection of aluminium and vanadium can be discussed. Biocompatibility measurements of both elements revealed that V in the elemental state is entirely toxic for the human body, and Al contributes to the progress of Alzheimer's disease and epilepsy [15]. Despite these concerns, Ti64 alloys are extensively used in dental implants and hip replacements [16,17] due to the improvement of mechanical properties and corrosion resistance in comparison to cp-Ti [10,18]. Further explorations in Ti-based alloys have led to the development of other $\alpha + \beta$ phases multi-component systems, such as Ti-6Al-7Nb, Ti-5Al-2.5Fe and Ti-15Sn-4Nb-2Ta-0.2Pd, among others. However, the low biocompatibility of Al, B, Fe, and Pd should be taken into account, and further processing of the mentioned alloys, such as annealing or ageing, is necessary to obtain more favourable materials from a biomedical point of view in the BCC β phase [8,10].

Some examples of biomedical β -Ti alloys include binary Ti-15Mo, ternary Ti-16Nb-9.5Hf (Tiadyne 1610), Ti-13Nb-13Zr, and multi-component Si-containing Ti-15Mo-2.8Nb-0.25i (215R_x), Fe-containing Ti-12Mo-6Zr-2Fe (TMZF), Al-containing Ti-15Mo-5Zr-3Al, Ti-35.3Nb-5.1Ta-7.1Zr, and Ti-29Nb-13Ta-4.6Zr alloys [10,19]. In the investigation of various Ti-based alloys for medical applications, mechanical properties, such as tensile strength, yield strength, and elongation, play crucial roles in determining suitability and performance. Ti-35.3Nb-5.1Ta-7.1Zr alloys demonstrate the lowest tensile strength among the discussed materials, at 596.7 MPa. On the other hand, the annealed TMZF (Ti-12Mo-6Zr-2Fe) and aged Ti-15Mo-5Zr-3Al alloys exhibit the highest tensile strength, both reaching 1100 MPa. The lowest value of 544 MPa was recorded for the annealed binary Ti-15Mo alloy for yield strength, indicating its lower resistance to deformation under load. On the other hand, the highest yield strength, at 1060 MPa, was found in similar alloys that underwent thermal treatment, showing enhanced structural integrity after processing. The aged Ti-13Nb-13Zr and Hf-containing Tiadyne 1610 alloys recorded the lowest value at 10%. This suggests a reduced ability to undergo deformation without fracturing, which may limit their use in applications requiring high flexibility. Remarkably, the Ti-15Mo-5Zr-3Al alloy,

containing aluminium, showed an elongation of 25%, reflecting better ductility, possibly due to aluminium's influence on the microstructure. A Young's modulus closest to the human bone (30 GPa) was observed for the Ti-35.3Nb-5.1Ta-7.1Zr alloy (35.5 GPa) [10,11]. Additionally, high corrosion resistance was also observed. For example, for ternary Ti-13Nb-13Zr, the corrosion potential (E_{corr}) measured in Ringer's solution was -609 mV vs. SCE (where SCE is saturated calomel electrode) [20]. Examples of medical applications of β -Ti alloys include dental implants, bones, joints, teeth prosthesis, surgical bone cement, and advanced cemented and cementless artificial hip joints [21–23].

High-entropy alloys (HEAs), classified under multi-principal elemental alloys (MPEAs), have emerged as a significant area of interest in materials science, particularly for their potential in biomedical applications.

Biomedical high-entropy alloys (bio-HEAs) are mainly composed of five or six elements, such as Ti, Ta, Nb, Zr, Mo, and Hf, which are also denoted as β -stabilisers in Ti-based alloys [24–28]. The literature data indicate that bio-HEAs are mainly produced by arc melting or mechanical alloying techniques [29]. According to the literature data, the biocompatibility of Mo and Hf is still being discussed [8]. However, Mo is widely used as an alloying element in Ti-based alloys, and the presence of a stable MoO_3 oxide layer ensures the high corrosion resistance of pure Mo [30,31].

Recent studies on bio-HEAs containing five or six elements, such as Ti-Ta-Nb-Zr-Mo, Ti-Ta-Nb-Zr-Hf, and Ti-Ta-Nb-Zr-Mo-Hf, have shown promising results. These alloys have been confirmed to predominantly exhibit single- or dual-BCC phase structures [26–28,32]. An analysis of their microstructures highlighted the presence of dendritic and interdendritic regions, with notable segregations of alloying elements in each area, indicating complex internal structures that potentially influence mechanical properties [27,28,33,34]. For Mo- and/or Hf-containing bio-HEAs, mechanical property measurements underlined high compressive yield strength and plasticity [26,32]. Furthermore, these alloys exhibit superior corrosion and biocorrosion resistance in simulated body fluid environments. This resistance is largely attributed to the formation of stable oxide layers on the alloying elements, which protect the underlying metal from degradation. This characteristic is particularly important in medical implants, where material longevity and stability in hostile biological environments are crucial [1,26–28,32,35]. Regarding biocompatibility, these bio-HEAs have also been found to outperform conventional biomedical materials, such as Ti-6Al-4V. The higher level of biocompatibility observed suggests that these materials are less likely to cause adverse biological reactions and are more compatible with human tissue. This makes them highly suitable for a variety of implantable medical devices, offering a potential advancement over traditional titanium-based alloys [36].

In the present work, novel $\text{Ti}_{10}\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{25}(\text{HfMo})_{20-x}\text{Zr}_x$ (where $x = 0, 5, 10, 15$, and 20 at.%) alloys have been designed and investigated in an as-cast state as potential biomedical high-entropy materials. In the presented study, the main aim was to determine the influence of the Zr/(HfMo) ratio on the structure, mechanical properties, and corrosion resistance of the obtained alloys. Additionally, in our previous works, the influence of Mo/(ZrHf) and Hf/(ZrMo) on the phase formation, microstructure, selected mechanical properties, and corrosion resistance were investigated [27,28]. For Mo- and Hf-containing bio-HEAs, the XRD revealed the presence of dual-BCC phases. We also confirmed the presence of a dendritic structure corresponding to the XRD phase analysis. A chemical composition analysis showed the slight alloying elements' segregation regarding their melting points. The increase in the microhardness was measured for Mo-containing samples, whereas the inverse phenomenon was observed for Hf-containing HEAs, where the microhardness decreased. However, the microhardness was higher in both cases than in human bone and conventional biomaterials. Previous studies have also shown the high corrosion resistance of both series of alloys. All the studied HEAs exhibited high break-down potential (E_{BD}) in comparison to conventional biomaterials [27,28]. Due to that, the current manuscript presents a detailed comparative analysis of experimental results derived from studies on an alloy with variable Zr composition, placing these findings alongside previ-

ously published data on alloys with variable composition of Mo and Hf. It summarises the extensive research conducted to enhance the understanding of bio-compatible high-entropy alloys, focusing specifically on their structural and material properties. This research is part of a broader effort to advance the scientific knowledge base surrounding bio-HEA characteristics and applications in various fields.

2. Materials and Methods

The studied alloys' compositions and their abbreviations are presented in Table 1. For all the studied alloys with various chemical composition, the thermodynamical parameters, such as atomic size mismatch (δ), mixing enthalpy (ΔH_{mix}), mixing entropy (ΔS_{mix}), electronegativity differences ($\Delta\chi$), valence electron concentration (VEC), and Ω parameters, have been calculated (Table 1). The parameters have been discussed in our previous work [37]. All of the above-mentioned thermodynamical parameters are used for phase formation predictions for high-entropy materials.

Table 1. Thermodynamical parameters calculated for the studied Zr-containing HEAs: δ —atomic size mismatch, ΔH_{mix} —mixing enthalpy, ΔS_{mix} —mixing entropy, $\Delta\chi$ —electronegativity differences, VEC—valence electron concentration, Ω —Zhang parameter, BCC—body-centred cubic.

Chemical Composition	Abbreviation	δ [%]	ΔH_{mix} [kJ mol ⁻¹]	ΔS_{mix} [J (mol K) ⁻¹]	$\Delta\chi$ [eV]	VEC	Ω
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (HfMo) ₂₀	Zr_0	4.86	−1.44	13.38	0.288	4.80 (BCC)	24.87 (Multi-phase)
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (HfMo) _{17.5} Zr ₅	Zr_5	5.07	−1.06	14.35	0.277	4.75 (BCC)	35.84 (Multi-phase)
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (HfMo) ₁₅ Zr ₁₀	Zr_10	5.23	−0.64	14.68	0.260	4.70 (BCC)	60.06 (Multi-phase)
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (HfMo) _{12.5} Zr ₁₅	Zr_15	5.35	−0.18	14.72	0.250	4.65 (BCC)	211.97 (Multi-phase)
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (HfMo) ₁₀ Zr ₂₀	Zr_20	5.43	0.32	14.53	0.233	4.60 (BCC)	116.34 (Multi-phase)

Based on the obtained results, the increase in atomic size mismatch (δ) and mixing enthalpy (ΔH_{mix}) with the increase in Zr content is observed. Moreover, the increase in the atomic size mismatch by up to 5% suggests the higher probability of forming a multi-phase system. The mixing entropy (ΔS_{mix}) increased from 13.38 J (mol K)⁻¹ for the Zr_0 sample up to 14.72 J (mol K)⁻¹ for Zr_15 and further decreased down to 14.35 J (mol K)⁻¹ for the Zr_20 high-entropy alloy. However, it should be underlined that all the studied materials could be classified as high-entropy materials based on the second configurational entropy-based definition [38]. The electronegativity differences and valence electron concentration revealed a decrease in the values of both parameters with increased Zr content. Additionally, the BCC phases were predicted for all the studied alloys based on the VEC parameter. The Zhang parameter predicted the presence of a multi-phase structure. A high correlation between the calculated thermodynamic parameters and the structure of the obtained alloys was observed. For the obtained Zr-containing samples, multi-phase BCC structures were revealed during an X-ray diffraction (XRD) phase analysis and observed on the recorded scanning electron microscopy (SEM) microstructure images, discussed further in the text. A comparison of the thermodynamic calculation of the above-presented parameters for Hf- and Mo-containing high-entropy alloys was also performed, and the graph is presented in Figure 1 [27,28].

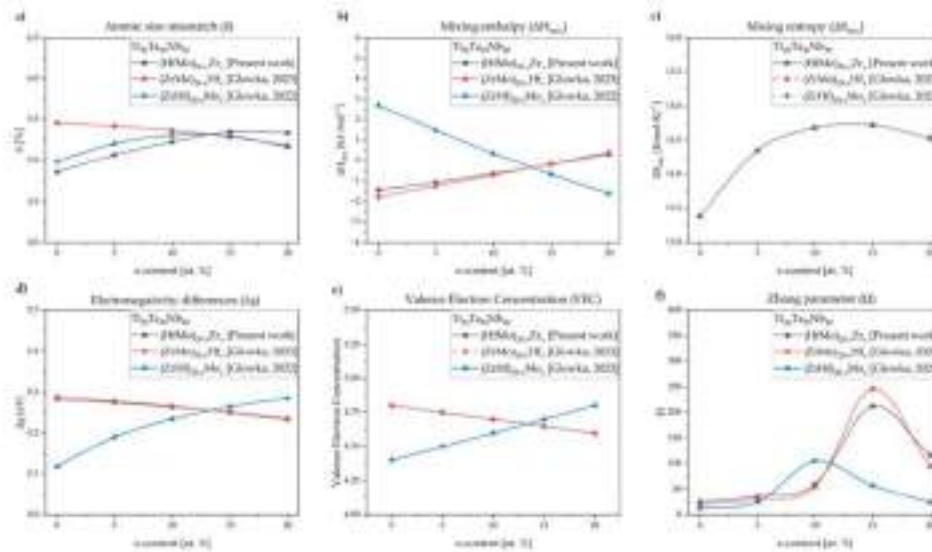


Figure 1. A comparison of the thermodynamical parameters: (a) atomic size mismatch (δ), (b) mixing enthalpy (ΔH_{mix}), (c) mixing entropy (ΔS_{mix}), (d) electronegativity differences ($\Delta \chi$), (e) valence electron concentration (VEC), and (f) Zhang parameter (Ω) with previous literature-reported Hf- and Mo-containing HEAs [27,28].

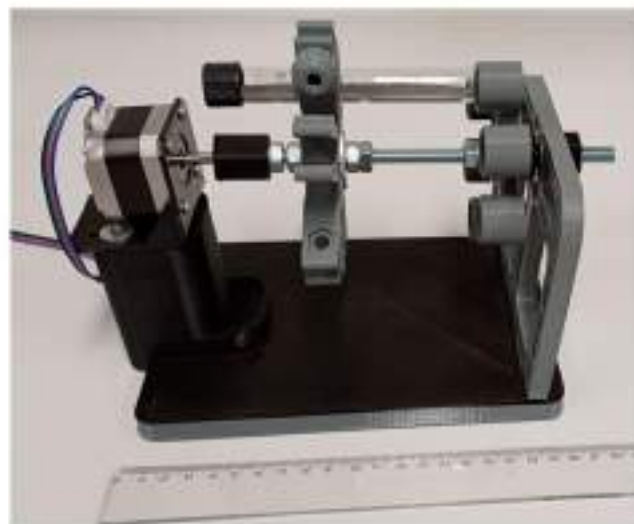
The presented results show that for the atomic size mismatch (Figure 1a), the initial increase and further decrease were observed for the Zr- and Hf-containing samples. On the other hand, the Mo-containing HEAs exhibited an increase in the δ parameter. For mixing enthalpies (Figure 1b), the increase in this parameter was revealed for the Zr- and Hf-containing HEAs. An inverse phenomenon was observed for the Mo-containing materials. The similarity of mixing entropy (Figure 1c) was presented for all the studied and previously reported high-entropy materials. The performed thermodynamic calculations of electronegativity differences (Figure 1d) and valence electron concentration (Figure 1e) confirmed a decrease in both parameters for the Zr- and Hf-containing samples but an increase in the Mo-containing HEAs. For the Zhang parameter (Figure 1f), all the studied and literature-reported HEAs revealed an initial increase, with a further decrease in this parameter [27,28]. It should be underlined that the experimental investigations and obtained results directly confirm the thermodynamic calculations of the phase predictions in the presented work and for the Hf- and Mo-containing high-entropy materials.

All the studied Zr-containing HEAs were produced from elemental powders obtained by the air plasma spray (APS) technique delivered by Kamb Import-Export (Warsaw, Poland)—Nb, Ta, Ti, and Mo—and Atlantic Equipment Engineers (Upper Saddle River, NJ, USA)—Zr. A bulk rod of pure Hf with a diameter of $d = 15$ mm was used for mechanical grinding to obtain the powder form. The technological parameters of the powders mentioned above are presented in Table 2.

A Radwag AS 60/220/C/2 (Radom, Poland) laboratory balance was used to weigh each chemical element's appropriate mass to obtain 5 g final samples. The elemental powders were blended for 72 h using the authors' own designed prototype, a revolver-like 3D-printed machine equipped with an electric motor, to improve the homogeneity of the powders (Figure 2).

Table 2. Technological parameters of elemental powders and bulk HE.

Element	Deliverer	Purity [%]	Particle Size [μm]
Nb	Kamb Import-Export	99.9	70–150
Ta		99.9	<100
Ti		99.9	<90
Mo		99.5	<90
Zr	Atlantic Equipment Engineers	99.5	<250
HE	Bulk rod	>99.9	98 (56) [28]

**Figure 2.** Three-dimensional-printed author-designed prototype, revolver-like machine for blending of elemental powders.

Green compacts 10 mm in diameter were obtained for further melting by compression under a pressure of 8 tons. The bulk form of all the Zr-containing HEAs was obtained by the arc melting (AM) process in an argon atmosphere with a chamber pressure of 1.2 bar. Before the melting of the green compacts, a Ti-getter pellet was melted to capture residual gases in the chamber. Homogeneity of the melting buttons was ensured by re-melting 5 times by the sequence of preliminary melting for 120 s and 60 s mixing 4 times in the liquid state. All the Zr-containing HEAs were investigated in an as-cast state.

Silica carbide (SiC) grinding papers (grit 360 to 2400), short-nap synthetic clothes, monocrystalline diamond suspensions from Buehler (Lake Bluff, IL, USA) with 6 μm to 1 μm particle sizes, a porous, neoprene MD-Chem polishing cloth from Stures (Ballerup, Denmark), and a silica dioxide (SiO₂) colloidal suspension OP-S (Struers, Ballerup, Denmark) with 0.04 μm particle size were applied to prepare metallographic specimens from the as-cast alloys. The metallographic specimens were prepared using a Metkon Forcimat IV grinding-polishing machine equipped with an automatic header Metkon Forcipol (Borsa, Turkey).

Experimental X-ray diffraction (XRD) patterns were recorded in an angular range of $2\theta = 20\text{--}130^\circ$ with a 0.026° step in Bragg–Brentano scan geometry (θ – θ) at room temper-

ature using a Panalytical Empyrean diffractometer (Malvern Instruments, Malvern, UK) equipped with a Cu anode ($\lambda = 1.54056 \text{ \AA}$ wavelength). The operating electric current and voltage were 30 mA and 40 kV, respectively. Additionally, the XRD equipment included a solid-state hybrid, ultra-fast PIXcel^{3D} X-ray detector (Malvern Instruments, Malvern, UK). The Pawley refinement method was applied to refine the lattice parameters using FullProf software (<https://www.ill.eu/sites/fullprof/>) [39].

Scanning electron microscopy (SEM) microstructure observations and X-ray spectroscopy energy-dispersive (SEM-EDS) chemical composition analysis were performed using a JEOL JSM-6480 (JEOL Ltd., Tokyo, Japan) scanning electron microscope equipped with an XRF detector (EDX, Austin, TX, USA). An accelerating voltage of 20 kV was applied to record microstructure microphotographs. ImageJ free-of-charge computer software (version: 1.51j8) was used to calculate the average percentage phase contribution from the recorded microstructure images.

An electrochemical measurement was performed to determine the corrosion resistance behaviour of the studied Zr-containing HEAs. The sample preparation process included SiC sandpaper grinding (grit 800 to 2500) and polishing using a colloidal OP-S (Straers, Ballerup, Denmark) silica dioxide (SiO_2) suspension and an MD-Chem cloth. Ringer's solution (8.6 g/L NaCl, 0.3 g/L KCl, 0.48 g/L $\text{CaCl}_2 \times 6\text{H}_2\text{O}$) simulated the body fluid environment. Before the measurements, argon with 99.999% purity was applied to deaerated Ringer's solution. The measurements were carried out at 37(1) °C using Metrohm/Eco Chemie Autokab PGSTAT30 Potentiostat/Galvanostat Electrochemical System (Herisau, Switzerland). The research apparatus included a three-electrode electrochemical cell mounted in a Luggin's capillary: (1) the working electrode (WE), which studied Zr-containing HEAs, (2) the platinum (Pt) counter electrode (CE), and (3) the saturated calomel electrode (SCE) as the reference electrode (RE). For the 10 min study, the HEAs were de-passivated at -1.2 V vs. SCE and further measured using open-circuit potential (E_{OC})—collected for 2 h, potentiodynamic polarisation ($v = 2 \text{ mV s}^{-1}$ sweep rate), and using electrochemical impedance spectroscopy (EIS) techniques. The EIS measurements were performed at E_{OC} with 10 frequencies per decade scanned using a sine-wave amplitude of 10 mV and a frequency range $f = 50 \text{ kHz} - 1 \text{ mHz}$.

The mechanical properties of the obtained alloys were focused on the microhardness measurements, which were carried out using a MicroVickers tester 401MVD (Wilson Instruments, Norwood, MA, USA). A pyramid-shaped -136° Vickers tip was applied for the microhardness measurements. During the investigation, 1 kgf (HV1) and a dwell time of 10 s were adjusted. For each sample, 20 indent areas were chosen, and the average microhardness was determined.

3. Results and Discussion

3.1. XRD Phase Analysis of Studied High-Entropy Alloys

The experimental XRD patterns with the phase marks for all the studied Zr-containing high-entropy alloys are presented in Figure 3.

An X-ray diffraction phase analysis confirmed the presence of diffraction peaks corresponding to two BCC phases (dual-BCC), denoted as BCC1 and BCC2, respectively. The direct agreement between the XRD phase analysis and the thermodynamical calculations presented in Table 1 should be underlined. The obtained XRD measurements closely correlated to the predictions made based on atomic size mismatch (δ), VEC, and Zhang (Ω) parameters calculations. The calculations of both parameters predicted the formation of a multi-phase structure (Ω) with a BCC-type structure (VEC). Additionally, a similar phenomenon was observed for our previous literature-reported XRD phase analysis of Hf- and Mo-containing HEAs [27,28]. The dual-BCC phase is often visible in the literature for high-entropy alloys with similar chemical composition [33]. The XRD phase analysis also showed the differences in BCC1- and BCC2-phase lattice parameters, which were refined by Pawley's refinement and are presented in Table 3. Our previous works also showed

slight differences in the lattice parameters of similar phases [27,28]. The obtained results are also graphically presented below (Figure 4).

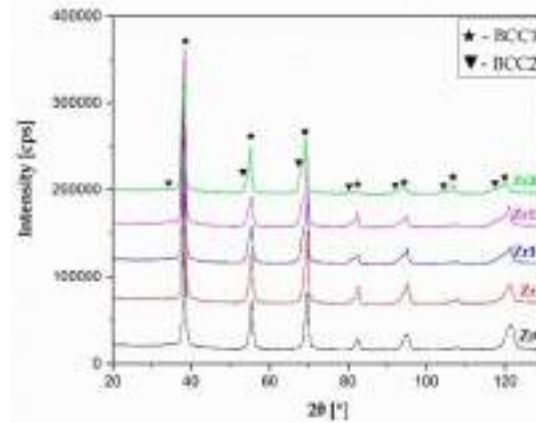


Figure 3. Diffraction patterns of the studied high-entropy alloys collected using the XRD technique.

Table 3. Pawley’s refined lattice parameters based on the collected XRD data.

Sample	Phase	Lattice Parameters a_0 [Å]
Zr_0	BCC1	3.3072(1)
	BCC2	3.3072(1)
Zr_5	BCC1	3.3102(1)
	BCC2	3.3102(1)
Zr_10	BCC1	3.3088(1)
	BCC2	3.3527(1)
Zr_15	BCC1	3.3088(1)
	BCC2	3.3612(1)
Zr_20	BCC1	3.3264(1)
	BCC2	3.3811(1)

The obtained result reveals that the lattice parameters for both the BCC1 and BCC2 phases increased with the increase in the Zr content. The lattice parameters of both BCC phases were similar for the Zr_0 sample. It was also revealed that the lattice parameters of the BCC2 phase were higher than for the BCC1 phase, indicated by 2θ shift to the lower values. The differences in lattice parameters of both phases underlines a high agreement with the literature-reported data for bio-HEAs with similar chemical composition and our previous studies of HEAs with different Hf and Mo content [27,28,33]. Due to the largest atomic radii of the Zr element ($r_{Zr} = 1.603 \text{ \AA}$ [27]), the increase in the lattice parameters with an increase in the Zr content was expected and experimentally confirmed. The highest atomic radii of the Zr contributed to the high level of the lattice distortion effect, which is one of the core effects of HEAs [40]. Moreover, the increase in the lattice parameters was also described in the literature for the ternary Ti-35Nb-XZr alloys, where the a_0 parameter increases with the increase in the Zr content [41]. A similar phenomenon was also confirmed in our previous studies of Hf-containing HEAs due to the second large atomic radii of the Hf [28]. Additionally, the above-presented refined lattice parameters were compared with our previous data for high-entropy alloys with different Hf and Mo content as reported

in [27,28] and presented in Figure 5. It is worth noting that the presented curves cross each other close to $x = 0.13$, which would be a composition with the equiatomic concentration of the Zr, Hf, and Mo elements.

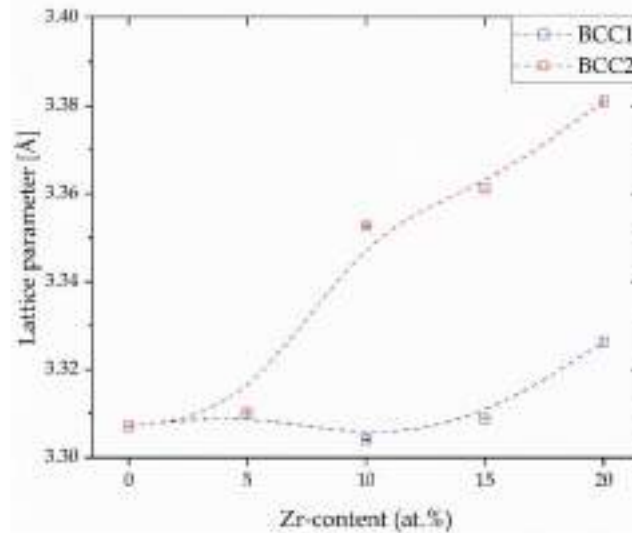


Figure 4. The variation in the unit cell parameters for BCC1 and BCC2 phases with the Zr content change for all HEAs after the Pawley refinement.

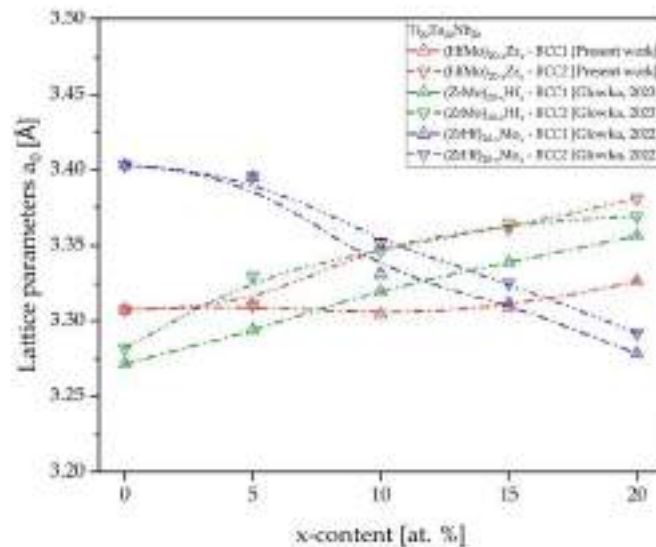


Figure 5. The comparison of the lattice parameters refined using Pawley refinement with lattice parameters of Hf- and Mo-containing high-entropy alloys [27,28].

The obtained result reveals that only for Mo-containing bcc-HEAs, the decrease in the lattice parameters for both the BCC phases was confirmed [27]. As it was mentioned above,

for the Zr- and Hf-containing bio-HEAs, the inverse phenomenon was observed [28]. For the BCC1 phase, it was confirmed that the lowest lattice parameters were confirmed in the Hf_0 sample $a_0 = 3.2716(1) \text{ \AA}$, and the largest lattice parameter of this phase was confirmed in the Mo_0 sample ($a_0 = 3.4031(1) \text{ \AA}$) [27,28]. On the other hand, for the BCC2 phase, the smallest a_0 was revealed in the Hf_0 sample ($a_0 = 3.2817(1) \text{ \AA}$), but the highest was in the Mo_5 sample $a_0 = 3.3960(1) \text{ \AA}$ [27,28]. The above-presented results underline the highest impact of the different Hf and Mo content on the lattice parameters of the studied materials.

3.2. SEM Microstructure and EDS Chemical Composition Analysis of Studied High-Entropy Alloys

The morphology of the elemental powders recorded on the secondary electron contrast images (SEI) was previously presented in the bio-HEAs with different Mo content [27].

According to the thermodynamical parameter calculations, the Zhang parameter (Ω) predicted the formation of a multi-phase structure for all the investigated materials (see Table 1). The recorded microstructure images using backscattered electron contrast (BSE) confirmed the calculations of the parameters, and the presence of two phases was revealed. The phases denoted as BCC1 and BCC2 corresponded to the dendritic and interdendritic regions, respectively (Figure 6). It should be underlined that the microstructure presented in the current work is similar to the microstructure of high-entropy alloys with different Hf and Mo content, described in our published work [27,28]. Moreover, the recorded micrograph stays in high agreement with the XRD phase analysis, where the presence of diffraction of peaks corresponding to the dual-BCC phases was confirmed (earlier in the text and Figure 3).

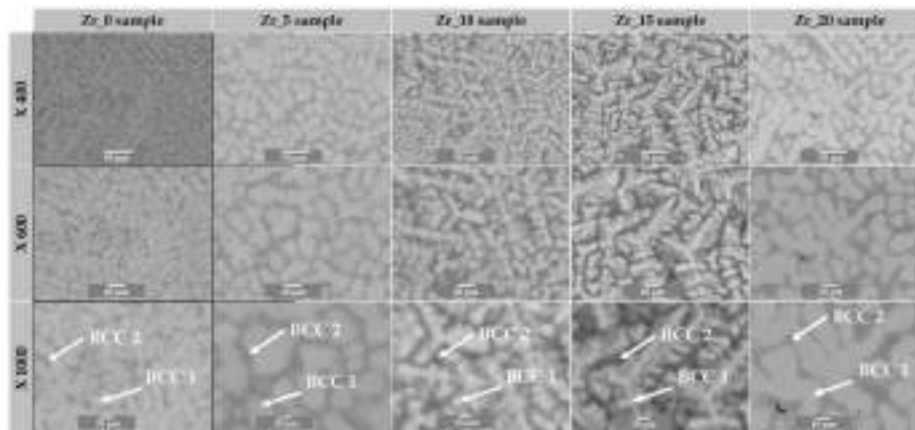


Figure 6. SEM microstructure images recorded using backscattered electron contrast (BSE) of studied materials with denoted BCC1 and BCC2 regions.

According to the recorded SEM images, the smallest chemical contrast (corresponding to the atomic number (Z)) between the BCC1 and BCC2 phases was observed in the Zr_0 sample. For the Zr_5 and Zr_20 samples, the dendritic phase's elongation was revealed compared to the Zr_10 and Zr_15 samples, where a characteristic dendritic structure was confirmed. For all the studied HEAs, the separation of the BCC2 phase corresponding to the interdendritic region from the dendritic region was also observed and corresponds to the grain boundary wetting phenomena described by Cahn and Straumal et al. [42–45]. Our previous work also observed grain boundary wetting for different Mo-containing high-entropy alloys [27].

Based on the recorded micrographs, each phase average percentage contribution was calculated using the image processing computer software and is presented below (Table 4). The average percentage contribution of the phases was determined based on the four microstructure micrographs for each sample (the summarised surface area was 0.14 mm²).

Table 4. Phase contribution of BCC1 and BCC2 phases.

Sample	Phase	Phase Contribution [%]
Zr_0	BCC1	78(5)
	BCC2	22(5)
Zr_5	BCC1	73(9)
	BCC2	27(9)
Zr_10	BCC1	57(6)
	BCC2	43(6)
Zr_15	BCC1	47(10)
	BCC2	53(10)
Zr_20	BCC1	58(7)
	BCC2	42(7)

According to the results above, it can be confirmed that the average contribution of the BCC2 phase increased up to 15% of the Zr concentration from 23(5) to 56(10)%. However, a further decrease in this phase was revealed. The average phase contribution was also compared with the average phase contribution calculated for the literature-reported Hf-containing HEAs (Figure 7) [28].

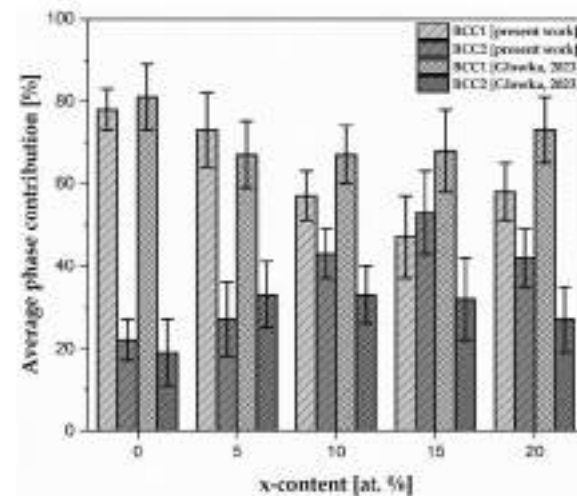


Figure 7. The average phase contribution of the BCC1 and BCC2 with the literature-reported Hf-containing HEAs [28].

The results reveal that the average phase contribution of BCC1 for Zr_0, Zr_10, Zr_15, and Zr_20 was smaller than that of the Hf-containing samples with similar concentrations [28]. On the other hand, only for the Zr_5 sample was the increase in the contribution of the BCC1 phase measured compared with the BCC1 phase for the Hf_5 sample [28]. Anal-

ogously, a higher contribution of the BCC2 phase was observed for the Zr_0, Zr_10, Zr_15, and Zr_20 samples, but it was smaller for Zr_5 than for the Hf-containing materials [28].

The average chemical composition of the BCC1 and BCC2 phases was calculated based on 40 areas for each phase and is presented in Figure 8. The colours of the bars correspond to the elemental distribution maps (EDMs) presented in Figure 9.

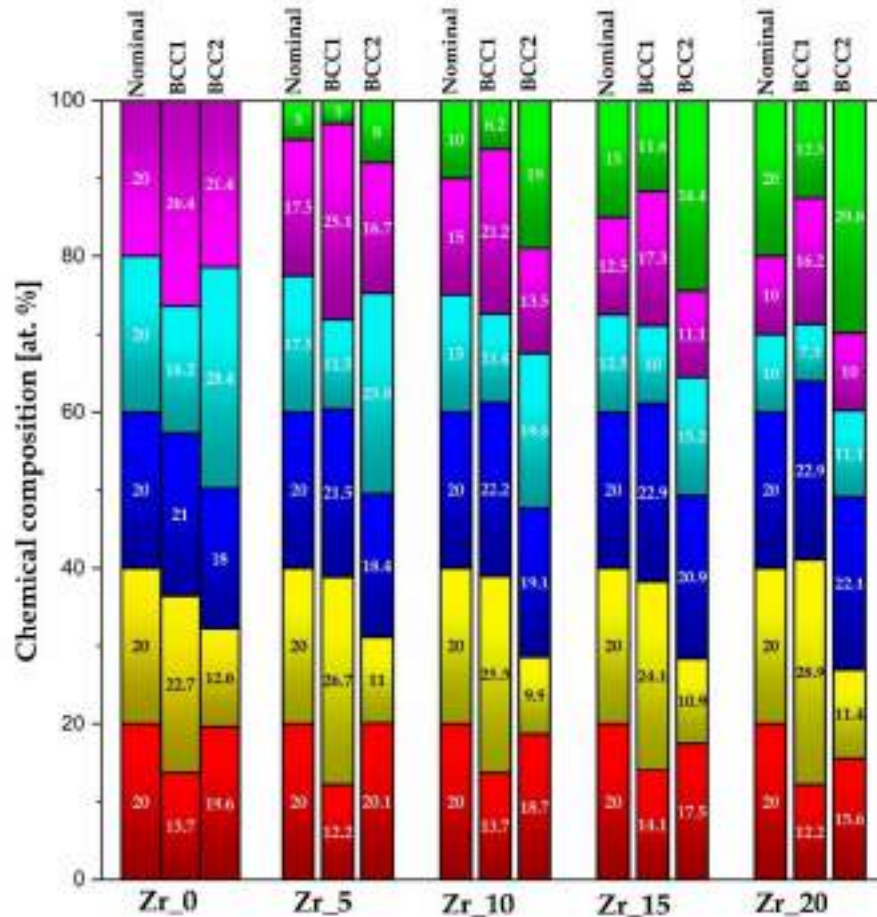


Figure 8. Graphical presentation of the SEM-EDS chemical composition analysis (colour bars: red—Ti, yellow—Ta, blue—Nb, light blue—Hf, purple—Mo, and green—Zr). Moreover, colour bars correspond to the elemental distribution maps (Figure 9).

The as-cast state of the studied high-entropy alloys contributed to the segregation of the alloying, similar to our previous results of different Hf and Mo content [27,28]. For all the studied HEAs samples, the elemental segregation according to the melting point of the alloying elements was observed. Due to that, the BCC1 phase was mainly Ta-, Nb-, and Mo-enriched due to their higher melting temperature in comparison to Ti, Hf, and Zr, mainly located in the BCC2 regions. The colours of the bars correspond to the elemental distribution maps (EDMs) presented in Figure 8.

Due to the alloying elements' segregations in the microstructure, confirmed in Figure 8, the SEM-EDS intensity elemental distribution maps were also recorded (Figure 9).

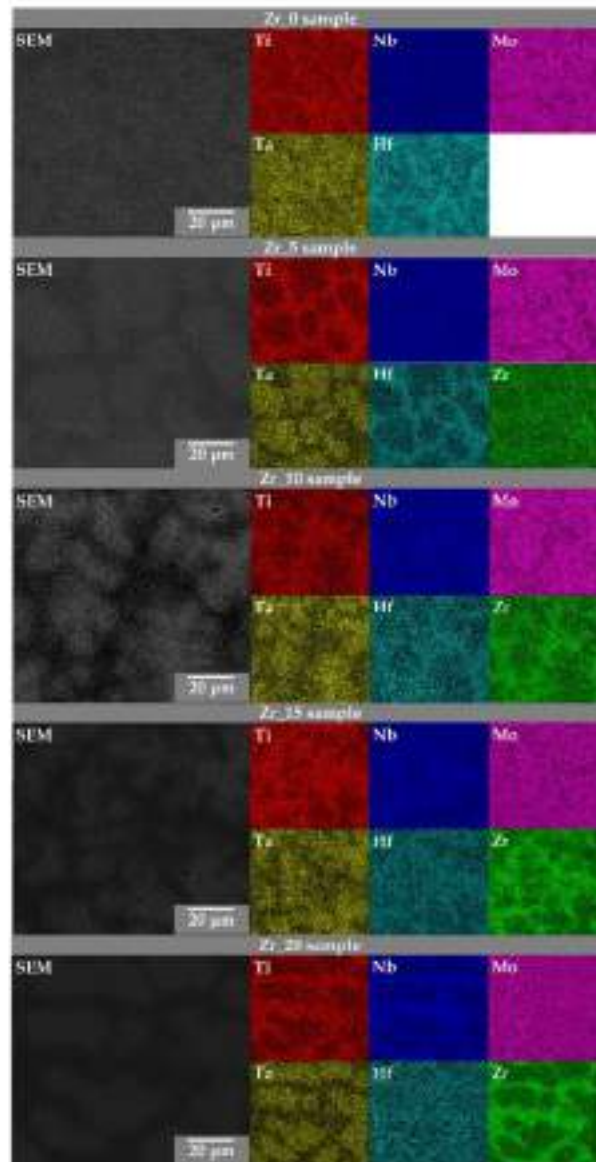


Figure 9. Elemental distribution maps (EDMs) showing relative chemical composition recorded using the SEM-EDS technique.

According to the presented results, it can be concluded that for the samples with the lowest Zr, Hf, and Mo concentrations (0 at.%), the BCC1 phases were mainly Ta-, Nb-, and Mo-enriched (Zr_0 and Hf_0 samples). However, for the Mo_0 sample, this phase was Ti-,

Nb-, and Zr-enriched. The comparison of the chemical composition of the BCC2 phases revealed higher concentrations of Ti and Hf for the Zr_0 sample, Zr and Nb for the Hf_0 sample, and Ti, Nb, and Zr for the Mo_0 sample [27,28].

The samples with 5 at.% of Zr, Hf, and Mo content revealed a higher Ta, Nb, and Mo concentration in the BCC1 phases for the Zr_5 and Hf_5 samples. Moreover, the Mo_5 sample confirmed Ti, Ta, Nb, Hf, and Zr enrichment. For the BCC2 phase, the highest Ti, Hf, and Zr concentration was confirmed for all the studied Zr_5, Hf_5, and Mo_5 samples [27,28].

The samples with 10 at.% of Zr, Hf, and Mo concentration confirmed the main enrichment of the BCC1 phases in Ta, Nb, and Mo (Zr_10 and Hf_10 samples). Additionally, for the Mo_10 sample, a higher Ti content was also present. For BCC2 phases, all the studied materials confirmed Ti, Hf, and Zr enrichment. It should be underlined that such phenomena were also confirmed for the chemical composition of the BCC2 phases for samples with 5% of Zr, Hf, and Mo [27,28].

For the Zr_15, Hf_15, and Mo_15 samples, the chemical composition of the BCC1 phases confirmed similar results compared to the above-described chemical composition analysis of the Zr_10, Hf_10, and Mo_10 samples. For the BCC1 phases, higher Ta, Nb, and Mo content was observed. However, the enrichment in Hf and Ti was also revealed in the Hf_15 and Mo_15 samples, respectively. The chemical composition analysis of the BCC2 phases confirmed the similarity to the EDS chemical composition of the samples with 5% and 10% of Zr, Hf, and Mo. The investigated BCC2 confirmed Ti, Hf, and Zr enrichment [27,28].

For the samples with the highest Zr, Hf, and Mo content (20 at.%), the SEM-EDS analysis confirmed the enrichment in Ta, Nb, and Mo in the Zr_20 and Mo_20 samples in the BCC1 phases. Additionally, the BCC1 phase for the Hf_20 sample was Ta- and Hf-enriched. For BCC2, Ti, Hf, and Zr enrichment phenomena were confirmed for the Zr_20 and Mo_20 samples. Furthermore, the BCC2 phase of the Hf_20 sample also confirmed Nb enrichment [27,28].

3.3. Microhardness of Investigated HEAs

Microhardness tests measured the influence of the Zr/(HfMo) ratio to determine the selected mechanical properties of the obtained high-entropy materials. As it was mentioned in the Materials and Methods section of the manuscript, for each Zr-containing sample, 20 indent areas were chosen. Nevertheless, the micrometric sizes of the pyramidal Vicker's tip contributed to the calculations of the average microhardness for the BCC1 and BCC2 phases (Table 5).

Table 5. Average microhardness (HV1) of the studied biomedical high-entropy alloys

Sample	Microhardness [HV1]
Zr_0	510(18)
Zr_5	507(18)
Zr_10	489(19)
Zr_15	497(21)
Zr_20	476(25)

A graphical presentation of the dependence of the Zr/(HfMo) ratio on the microhardness is presented in Figure 10.

The decrease in the microhardness could be provoked by the microstructure evolution, especially in the case of the Hall–Petch relation between the hardness and average grain size. Based on the SEM microstructure analysis (Figure 6) and phase contribution (Figure 7 and Table 4), it was calculated that the phase contribution of the dendrites (BCC1 phase) decreased, but the contribution of the interdendritic phase increased (BCC2 phase). This

phase contribution increase could contribute to the phase growth, which increases the microhardness. However, a detailed analysis of this phenomenon needs to be undertaken.

Moreover, the microhardness of the studied Zr-containing HEAs was compared with our Hf- and Mo-containing bio-HEAs with similar chemical composition, conventional biomaterials, and human bone (Table 6).

Table 6. Comparison of microhardness of Zr-containing HEAs with literature-described Hf- and Mo-containing biomedical high-entropy materials, conventional biomaterials, and human bone.

Sample	Microhardness (HV1)	Reference
Zr_0	510(18)	Present work
Zr_5	507(18)	Present work
Zr_10	489(19)	Present work
Zr_15	497(21)	Present work
Zr_20	476(25)	Present work
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrMo) ₂₀	512	[28]
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrMo) ₁₅ Hf ₁₀	502	
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrMo) _{17.5} Hf ₅	499	
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrMo) _{13.5} Hf ₁₅	490	
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrMo) ₁₀ Hf ₂₀	482	
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) ₁₀ Mo ₁₀	557	
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) _{12.5} Mo ₁₅	505	
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) ₂₀	475	
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) _{17.5} Mo ₅	469	
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) ₁₅ Mo ₁₀	427	
NiTi (hot-pressed and rolled)	693	[46]
316L SS (laser-cladded)	467.8	[47]
Ti-6Al-4V (selective laser-melted)	390	[48]
Ti-40Nb-10Ag (sintered at 975 °C)	360.4	[49]
Titanium Grade 4 (after SPD process)	330	[50]
cp-Ti (after high-pressure torsion)	305	[51]
316L SS (additive-manufactured)	300	[52]
Lamellar bone	88.8	[53]

According to the presented results, the microhardness of all the studied Zr-containing HEAs was comparable with the literature reporting Hf- and Mo-containing HEAs [27,28]. Nevertheless, the microhardness was higher in comparison to Ti-based biomaterials and human bone. However, only the microhardness of the Zr_20 sample was slightly higher compared to the additive-manufactured surgical stainless steel. On the other hand, the microstructure of the studied HEAs was lower than NiTi after the deformation process.

Additionally, the influence of Zr addition on microhardness was compared with the influence of Hf and Mo, as characterised in previous publications, and is presented in Figure 11 [27,28].

According to the above-presented data, it can be concluded that the microhardness of the studied Zr-containing HEAs was comparable with the microhardness of high-entropy alloys with different Hf content [28]. On the other hand, for the Zr_0, Zr_5 and Zr_10 samples, the microhardness was higher compared to the Mo-containing HEAs [27]. Additionally, the Zr_15 sample exhibited a decrease in microhardness compared to the Mo_15

sample [27]. For the Zr_20 sample, the microhardness was the smallest in comparison to the Hf- and Mo-containing materials with similar chemical composition [27,28].

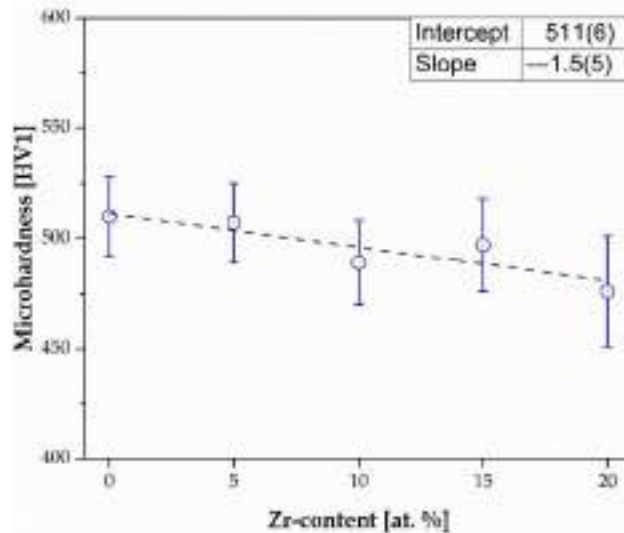


Figure 10. Microhardness of studied Zr-containing bio-HEAs with a linear fit.

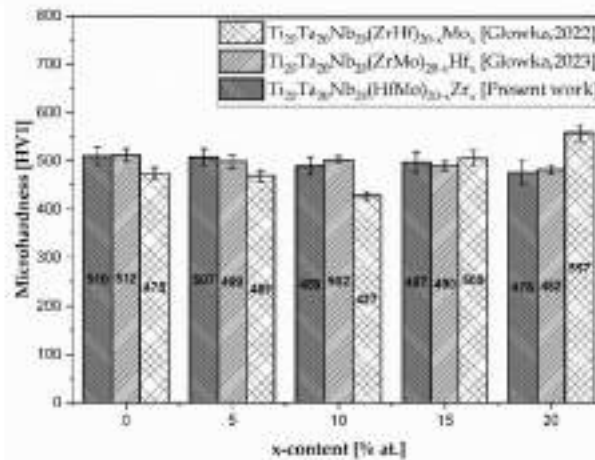


Figure 11. Comparison of microhardness with literature-reported biomedical high-entropy alloys with different Hf and Mo concentrations [27,28].

3.4. Corrosion Resistance of Investigated HEAs

Electrochemical measurements were performed in Ringer’s solution to characterise the corrosion resistance of the investigated alloys. The open-circuit potential measurements were carried out for 2 h for all the Zr-containing samples. During this period, the value of the E_{OC} was stabilised, and the results are summarised in Table 8. The results obtained for all the investigated samples of high-entropy alloy differ slightly and fluctuate between

the values of -271 and -314 mV. There is no visible tendency for the E_{CC} values to shift towards positive or negative potentials with increasing Zr content. This result might suggest that the Zr content does not significantly influence corrosion resistance. The results of the AC impedance measurements are presented in the form of a Bode diagram in Figure 12.

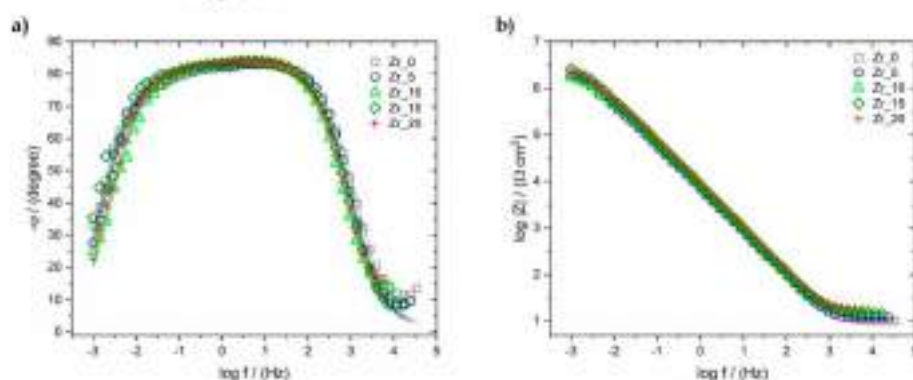


Figure 12. (a) Bode diagram registered at E_{CC} and (b) $\log |Z| = \phi(\log f)$ curves exposed in Ringer's solution at 37°C .

Based on the results of the EIS, an oxide layer could be assumed to be present on the surface of the investigated alloys. Such phenomenon may be evidenced by a one-time constant, a broad plateau in the range of medium frequencies (0.01–100 Hz) visible on the graph (Figure 12a), which indicates passive protection of the investigated material. Figure 12b displays the $\log |Z|$ in a function of the logarithm of the measuring frequency. The slope of $\log |Z|$ indicates the captive character of the passive film. The value of $\log |Z|_{f=0.01\text{ Hz}}$ at low frequencies corresponds to the material's resistance to pitting corrosion. A slight increase in the value of $\log |Z|_{f=0.01\text{ Hz}}$ with an increase in the Zr content in the high-entropy alloy was observed, which may indicate an improvement in the resistance of the studied materials to pitting corrosion.

The experimental EIS data were analysed based on the concept of equivalent electrical circuits (EEC) concerning the physical meaning of the used circuit elements. The EQUIV-CRT program was used for calculation. The Randle's cell (Figure 13a), which represents the physical model of the oxide layer–Ringer's solution system, was utilised for the obtained data. R_s represents the resistance of the solution; R_{ct} is the resistance of charge transfer through the oxide layer–Ringer's solution interface; and C is the electrical double-layer capacitance parameter, corresponding to an ideal capacitor. The constant phase element (CPE) was used instead of a capacitor for the approximation procedure. The error of the particular parameter determination was consistently below 3%. The results are presented on Bode plots in the form of continuous lines and summarised in Table 7.

Table 7. Summary of the parameters obtained using Randle's equivalent circuit model.

Sample	R_s [$\Omega\text{-cm}^2$]	R_{ct} [$\Omega\text{-cm}^2$]	T [$\text{F}\text{-cm}^{-2}\text{-s}^{\phi-1}$]	ϕ	C [$\text{F}\text{-cm}^{-2}$]
Zr_0	9.88	2.53×10^6	0.99×10^{-5}	0.918	4.34×10^{-6}
Zr_5	11.10	2.14×10^6	0.11×10^{-4}	0.921	5.08×10^{-6}
Zr_10	16.00	1.74×10^6	0.11×10^{-4}	0.927	5.57×10^{-6}
Zr_15	14.61	3.19×10^6	0.92×10^{-5}	0.925	4.47×10^{-6}
Zr_20	17.23	2.41×10^6	0.91×10^{-5}	0.931	4.75×10^{-6}

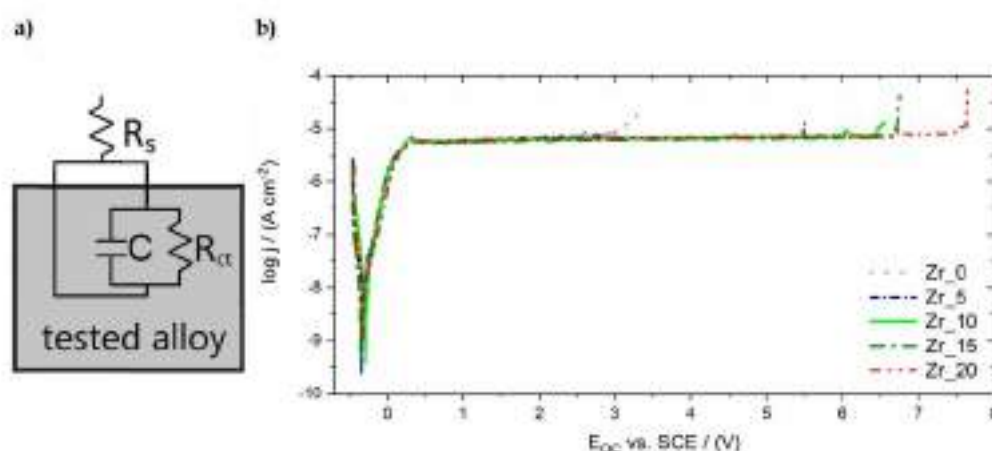


Figure 13. (a) Randle's equivalent circuit model and (b) anodic polarisation curves exposed in Ringer's solution at 37 °C.

The values of the R_{ct} , which characterises the resistance of the oxide layer presented on the surface of the alloys, varied from 1.74×10^6 up to $3.19 \times 10^9 \Omega \cdot \text{cm}^2$ depending on the Zr content. The obtained results indicate very good corrosion resistance of the studied Zr-containing bio-HEAs. This corresponds to the calculated low value of the double-layer capacitance.

The registered potentiodynamic curves exhibited a similar shape to a broad plateau, which indicates the protective properties of the oxide layer and can be related to the transpassivation process (Figure 13b).

The passive range varies depending on the investigated sample. The end of the passive ranges was observed with a significant increase in the current density. This phenomenon is correlated with the break-down of the protection oxide layer and the dissolution of the surface. The summarised results confirm that the break-down potential value (E_{OD}) increased with the increase in the Zr amount (Table 8). The sample with the highest Zr content exhibited the best corrosion resistance due to the anodic dissolution of the passive layer starting above 7.60 V. On the other hand, the break-down of the oxide layer started around 3.00 V for the sample without a Zr concentration.

Additionally, the obtained results were compared with the previous literature-reported biomedical high-entropy alloys with different Hf and Mo content and commercial biomaterials (Table 8).

Based on the obtained results, it should be underlined that for the Zr_5, Zr_10, Zr_15, and Zr_20 samples, the break-down potential was the highest in comparison to all the presented data for the high-entropy alloys and commercial biomaterials. The $E_{OD} = -3.00$ V vs. SCE was lower than the Hf- and Mo-containing bio-HEAs and biomedical Ti-15Mo alloy only for the Zr_0 sample. However, the break-down potential of this sample was still higher compared to the Titanium Grade 7, Ti-6Al-4V, cp-Ti Grade 2, Ti-6Al-7Nb, Ti-13Nb-13Zr, 316L, SS, pure Ti, NiTi, and Ti-45Nb biomaterials. Electrochemical measurements underlined the high impact of the Zr on the corrosion resistance in the presented high-entropy alloys. Moreover, the literature data also underlines that the oxide layers of the alloying elements TiO_2 , Ta_2O_5 , Nb_2O_5 , ZrO_2 , HfO_2 , and MoO_2 also ensured the high corrosion resistance of the studied materials [32,62].

Table 8. Registered open-circuit potential (E_{OC}), the $\log |Z|_{f \rightarrow 0}$ [28] and break-down potential (E_{BD}) for Zr-containing HEAs and the comparison of obtained E_{BD} with literature-reported Hf- and Mo-containing high-entropy alloys and conventional biomaterials.

Sample	E_{OC} vs. SCE [mV]	$\log Z _{f \rightarrow 0}$ [$\Omega \cdot \text{cm}^2$]	E_{BD} vs. SCE [V]	Reference
Zr_0	-271	5.70	-3.00	Present work
Zr_5	-313	5.67	3.50	Present work
Zr_10	-278	5.73	6.50	Present work
Zr_15	-314	5.77	6.70	Present work
Zr_20	-294	5.84	7.60	Present work
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) ₁₀ Mo ₂₀	-333	6.28	>6.18	[27]
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) _{12.5} Mo ₂₀	-365	6.39	-6.11	
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) ₁₅ Mo ₁₀	-195	5.84	5.57	
Ti-15Mo	—	—	5.50	[54]
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrMo) ₁₀ Hf ₁₀	-199	5.50	-5.50	[28]
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrMo) ₁₀ Hf ₂₀	-139	5.64	-5.45	
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrMo) _{12.5} Hf ₂₀	-170	5.59	-5.35	
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) _{17.5} Mo ₅	-142	5.40	5.15	
Ti-Nb-Zr-Ta	—	—	5.00	
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrMo) ₂₀	-228	6.05	-5.00	[28]
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrMo) _{17.5} Hf ₅	-270	5.54	-4.60	
Ti-15Mo	—	—	4.51	[56]
Ti ₂₀ Ta ₂₀ Nb ₂₀ (ZrHf) ₂₀	-423	4.93	4.33	[27]
Titanium Grade 7	—	—	2.40	[57]
Ti-6Al-4V	—	—	1.53	[58]
Cp-Ti Grade 2	—	—	1.48	
Ti-6Al-7Nb	—	—	1.38	
Ti-13Nb-13Zr	—	—	1.25	
316L stainless steel	—	—	0.96	
Pure Ti	—	—	0.50	[57]
Ti-15Nb	—	—	0.45	[60]
NiTi SMA	—	—	0.45	[61]
Ti-45Nb	—	—	0.28	[60]

The obtained break-down potential (E_{BD}) was compared with those previously reported for the Hf- and Mo-containing HEAs and is graphically presented below (Figure 14) [27,28].

According to the above-presented results, the Zr content contributed to a significant increase in the break-down potential. It was confirmed that the E_{BD} of the Zr_5, Zr_10, Zr_15, and Zr_20 bio-HEAs was the highest compared to the previously reported break-down potential for the Hf- and Mo-containing bio-HEAs [28,29]. However, the sample without Zr content (Zr_0) presented the lowest break-down potential compared to all the samples.

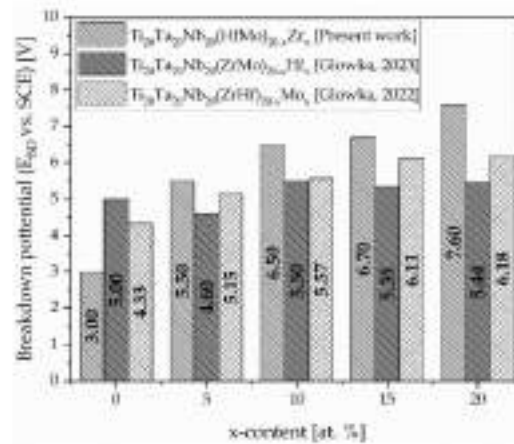


Figure 14. The comparison of the break-down potential (E_{BD}) with previously reported Hf- and Mo-containing HEAs [27,28].

4. Conclusions

In the presented study, the influence of Zr/(HfMo) was investigated for the six-elemental $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(HfMo)_{20-x}Zr_x$ (where $x = 0, 5, 10, 15,$ and 20 at.%) high-entropy alloys in an as-cast state, produced from powders by the arc-melting technique. Additionally, the obtained results were compared with those previously presented in the literature for Hf- and Mo-containing HEAs.

The experimental process directly confirmed the correctness of the thermodynamic calculations of the phase formation parameters. The multi-phase microstructure composed of BCC phases expected based on the calculations was observed on the collected XRD patterns. Similar dual-BCC phases were observed for the previously reported Hf- and Mo-containing HEAs. The published results also show direct agreement between the thermodynamical calculations and phase analysis results. The slight differences in the lattice parameters were determined for the Zr-, Hf-, and Mo-containing alloys. Moreover, the increase in Zr content increased the lattice parameter due to the highest atomic radii of the Zr element. The exact correlation was observed for the literature-described ternary Ti-Nb-Zr alloys. Additionally, a similar phenomenon was observed for our previously characterised Hf-containing bio-HEAs. Only for the Mo-containing HEAs was the decrease in the lattice parameters determined. The highest impact on the lattice parameters of BCC1 and BCC2 was observed for the Hf- and Mo-containing HEAs.

The BSE micrographs show that the microstructure of all the studied alloys is composed of dendritic and interdendritic regions. The observed microstructure corresponds to the dual-BCC phases identified during the XRD phase analysis and predicted by the atomic size mismatch (δ), VEC (BCC), and Ω (multi-phase) parameters. The phase contribution corresponding to the literature-reported wetting phenomena reveals the higher contribution of dendritic (BCC1) phases compared to the interdendritic region (BCC2). However, the opposite phenomenon was observed for 15% of the Zr addition. Compared to the literature-described Hf-containing HEAs, a smaller contribution of the BCC1 phase was observed for the samples with 0, 10, 15, and 20 at.% of Zr content.

The segregation of the alloying elements based on the melting temperatures was also observed using the SEM-EDS method and presented by elemental distribution maps (EDMs). The obtained SEM-EDS exhibits high agreement with previous results for Hf- and Mo-containing HEAs. The chemical composition analysis of the BCC1 phases confirms the enrichment mainly in Ta, Nb, and Mo for all the studied Zr-, Hf- and Mo-containing samples. However, the higher content of Ti and Hf was also observed for single samples.

On the other hand, the chemical compositions of the BCC2 phases revealed prominent enrichment in Ti, Hf, and Zr, as well as in the Nb.

The microhardness of the studied Zr-containing HEAs decreased from 510(18) to 476(25) HV1 with increased Zr content. Additionally, the obtained microhardness was comparable with the previously reported microhardness of Hf-containing HEAs. Furthermore, the microhardness of the five-elemental $\text{Ti}_{30}\text{Ta}_{20}\text{Nb}_{20}\text{Hf}_{20}\text{Mo}_{20}$ (Zr_0), Zr_5, and Zr_10 samples was higher than the Mo-containing HEAs. Approximately 15% of the Zr addition contributed to the decrease in the microhardness compared to the Mo-containing sample with the same concentration. It should be underlined that the lowest microhardness compared to the literature-reported Hf- and Mo-containing HEAs was measured for the sample with 20% Zr addition. Unfortunately, the microhardness is still high compared to Ti-based conventional biomaterials.

The electrochemical characteristic of the studied materials in Ringer's solution confirms the significant impact of the Zr addition on the break-down potential (E_{BD}) of the oxide layer. The obtained results vary from 3.00 V vs. SCE to 7.60 V vs. SCE for the Zr_0 and Zr_20 samples, respectively. It should be underlined that the increase in the Zr content from 5 at.% up to 20 at.% contributed to the increase in the E_{BD} . Furthermore, the obtained results for these samples were the highest compared to the previous literature-reported Hf- and Mo-containing bio-HEAs and conventional biomaterials. However, the break-down potential of the Zr_0 sample was lower than the Hf- and Mo-containing bio-HEAs and Ti5Mo biomaterial but still higher compared to the selected biomaterials, such as Ti6Al4V, pure Ti, and NiTi.

Author Contributions: Conceptualisation, K.G., P.S., M.Z. and D.S.; methodology, K.G., M.Z., M.S. and P.S.; resources and material manufacturing, K.P. and D.S.; investigation, K.G., M.Z. and M.S.; writing—original draft preparation, K.G. and M.Z.; and data analysis, K.G., P.S., M.Z., M.S. and D.S. All the authors contributed to writing—review and editing. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: Data are contained within the article.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflicts of interest.

References

- Niinomi, M. Metallic biomaterials. *J. Artif. Organs* **2008**, *31*, 105–110. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Wilson, J. I—Metallic biomaterials: State of the art and new challenges. In *Essentials Biomaterials: Metals*; Balakrishnan, P.M.S., Thomas, S., Eds.; Woodhead Publishing Series in Biomaterials; Woodhead Publishing: Sawston, UK, 2018; pp. 1–33. ISBN 978-0-08-102205-4.
- Sanaa, A.; Häknes, S.J. Repairing Holes in the Head: A History of Cranioplasty. *Neurosurgery* **1997**, *40*, 588–603. [\[PubMed\]](#)
- Shah, A.M.; Jung, H.; Skirboll, S. Materials used in cranioplasty: A history and analysis. *Neurosurg. Focus FOC* **2014**, *36*, E19. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Donaldson, J.A. The use of gold in dentistry. *Gold Bull.* **1980**, *13*, 117–124. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Abraham, C.M. A brief historical perspective on dental implants, their surface coatings and treatments. *Open Dent. J.* **2014**, *8*, 50–55. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
- Liu, X.; Chu, P.K.; Ding, C. Surface modification of titanium, titanium alloys, and related materials for biomedical applications. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **2004**, *47*, 49–121. [\[CrossRef\]](#)
- Bischoffski, A.; Wang, J.; Abdel-Hady Gepreel, M.; Wen, C. A new look at biomedical Ti-based shape memory alloys. *Acta Biomater.* **2012**, *8*, 1661–1669. [\[CrossRef\]](#)
- Zaman, H.A.; Sbarif, S.; Idris, M.H.; Kamarudin, A. Metallic Biomaterials for Medical Implant Applications: A Review. *Appl. Mech. Mater.* **2015**, *735*, 19–25. [\[CrossRef\]](#)
- Niinomi, M. Mechanical properties of biomedical titanium alloys. *Mater. Sci. Eng. A* **1998**, *243*, 231–236. [\[CrossRef\]](#)
- Semlitsch, M.; Willert, H.G. Properties of implant alloys for artificial hip joints. *Met. Biol. Eng. Comput.* **1986**, *18*, 511–520. [\[CrossRef\]](#)

12. Jamesh, M.; Kumar, S.; Sankana Narayanan, T.S.N. Effect of Thermal Oxidation on Corrosion Resistance of Commercially Pure Titanium in Acid Medium. *J. Mater. Eng. Perform.* **2012**, *21*, 900–906. [\[CrossRef\]](#)
13. Sivakumar, B.; Pathak, L.C.; Singh, R. Role of surface roughness on corrosion and fretting corrosion behaviour of commercially pure titanium in Ringer's solution for bio-implant application. *Appl. Surf. Sci.* **2017**, *401*, 385–398. [\[CrossRef\]](#)
14. Callejas, J.A.; Brizuela, A.; Rios-Corresco, B.; Gil, J. The Characterization of Titanium Particles Released from Bone-Level Titanium Dental Implants: Effect of the Size of Particles on the Ion Release and Cytotoxicity Behaviour. *Materials* **2022**, *15*, 3636. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
15. Ali, S.; Rani, A.M.A.; Baig, Z.; Ahmed, S.W.; Hussain, G.; Subramaniam, K.; Hastuty, S.; Rao, T.V. Biocompatibility and corrosion resistance of metallic biomaterials. *Corros. Rev.* **2020**, *38*, 381–402. [\[CrossRef\]](#)
16. Lütjering, G.; Williams, J.C. Special Properties and Applications of Titanium. In *Titanium*; Springer: Berlin/Heidelberg, Germany, 2007; pp. 383–415. ISBN 978-3-540-73056-1.
17. Zajc, J.; Moličerik, A.; Fokter, S.K. Dual Modular Titanium Alloy Femoral Stem Failure Mechanisms and Suggested Clinical Approaches. *Mater* **2021**, *14*, 3078. [\[CrossRef\]](#)
18. Kumar, S.; Sankana Narayanan, T.S.N. Electrochemical characterization of β -Ti alloy in Ringer's solution for implant application. *J. Alloys Compd.* **2009**, *479*, 694–703. [\[CrossRef\]](#)
19. Wang, K. The use of titanium for medical applications in the USA. *Mater. Sci. Eng. A* **1996**, *213*, 134–137. [\[CrossRef\]](#)
20. Assis, S.L.; Welync, S.; Costa, I. The electrochemical behaviour of Ti-13Nb-13Zr alloy in various solutions. *Mater. Corros.* **2008**, *59*, 728–743. [\[CrossRef\]](#)
21. Yamamoto, T.; Nakamura, T.; Iida, H.; Matsuda, Y. *A New Model of Bone-Conserving Cementless Hip Prosthesis Made of High-Tech Materials: Kobalco H-5 BT—Joint Arthroplasty*; Imura, S., Wada, M., Omori, H., Eds.; Springer: Tokyo, Japan, 1999; pp. 213–224.
22. Simka, W.; Mosialek, M.; Nawrat, G.; Nowak, P.; Zak, J.; Szade, J.; Winiarski, A.; Maciej, A.; Szyk-Warszyńska, I. Electrochemical polishing of Ti-13Nb-13Zr alloy. *Surf. Coat. Technol.* **2012**, *213*, 239–246. [\[CrossRef\]](#)
23. Qazi, J.I.; Rack, H.J. Metastable Beta Titanium Alloys for Orthopedic Applications. *Adv. Eng. Mater.* **2005**, *7*, 993–998. [\[CrossRef\]](#)
24. Iijima, Y.; Nagase, T.; Matsugaki, A.; Wang, P.; Ameyama, K.; Nakano, T. Design and development of Ti-Zr-Hf-Nb-Ta-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials. *Mater. Des.* **2021**, *202*, 109588. [\[CrossRef\]](#)
25. Todai, M.; Nagase, T.; Hori, T.; Matsugaki, A.; Sekita, A.; Nakano, T. Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials. *Scr. Mater.* **2017**, *129*, 65–68. [\[CrossRef\]](#)
26. Hori, T.; Nagase, T.; Todai, M.; Matsugaki, A.; Nakano, T. Development of non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials. *Scr. Mater.* **2019**, *172*, 83–87. [\[CrossRef\]](#)
27. Glowka, K.; Zubko, M.; Świec, P.; Prusik, K.; Szklarska, M.; Chrobak, D.; Libár, J.L.; Striž, D. Influence of Molybdenum on the Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$ (Where $x = 0, 5, 10, 15, 20$) High Entropy Alloys. *Materials* **2022**, *15*, 393. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
28. Glowka, K.; Zubko, M.; Cebura, S.; Świec, P.; Prusik, K.; Szklarska, M.; Striž, D. Influence of Hafnium Addition on the Microstructure, Microhardness and Corrosion Resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrMo)_{20-x}Hf_x$ (where $x = 0, 5, 10, 15$ and 20 at.%) High Entropy Alloys. *Materials* **2023**, *16*, 1456. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
29. de Oliveira, T.G.; Fagundes, D.V.; Capellato, P.; Sachs, D.; da Silva, A.A.A.P. A Review of Biomaterials Based on High-Entropy Alloys. *Metals* **2022**, *12*, 1940. [\[CrossRef\]](#)
30. Derce, G.; Matula, I.; Moxzybrocka, J. Properties of Porous Ti-26Nb-6Mo-1.5Sn Alloy Produced via Powder Metallurgy for Biomedical Applications. *Phys. Met. Metallogr.* **2019**, *120*, 1384–1391. [\[CrossRef\]](#)
31. Eisenbarth, E.; Velten, D.; Müller, M.; Thull, R.; Breme, J. Biocompatibility of β -stabilizing elements of titanium alloys. *Biomaterials* **2004**, *25*, 5705–5713. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
32. Yang, W.; Pang, S.; Liu, Y.; Wang, Q.; Liaw, P.K.; Zhang, T. Design and properties of novel Ti-Zr-Hf-Nb-Ta high-entropy alloys for biomedical applications. *Intermetallics* **2022**, *141*, 107421. [\[CrossRef\]](#)
33. Wang, S.P.; Xu, J. TiZrNbTaMo high-entropy alloy designed for orthopedic implants: As-cast microstructure and mechanical properties. *Mater. Sci. Eng. C* **2017**, *73*, 80–89. [\[CrossRef\]](#)
34. Moallabzadeh, A.; Poighambarlouei, N.S.; Sheikh, S.; Murakami, H.; Guo, S.; Canadine, D. Microstructural, mechanical and electrochemical characterization of TiZrTaHfNb and Ti1.5ZrTa0.5Hf0.5Nb0.5 refractory high-entropy alloys for biomedical applications. *Intermetallics* **2019**, *113*, 106372. [\[CrossRef\]](#)
35. Li, Z.; Qiao, D.; Xu, Y.; Zhou, E.; Yang, C.; Yuan, X.; Lu, Y.; Gu, J.-D.; Wolfgang, S.; Xu, D.; et al. Co-bearing high-entropy alloys with excellent antiviral properties. *J. Mater. Sci. Technol.* **2021**, *84*, 59–64. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
36. Carol, S.; Yagci, M.B.; Bal, B.; Canadine, D. Corrosion behavior of novel Titanium-based high entropy alloys designed for medical implants. *Mater. Chem. Phys.* **2020**, *234*, 123377. [\[CrossRef\]](#)
37. Glowka, K.; Zubko, M.; Świec, P.; Prusik, K.; Albrecht, R.; Derce, G.; Loskot, J.; Witala, B.; Striž, D. Microstructure and mechanical properties of Co-Cr-Mo-Si-Y-Zr high entropy alloy. *Metals* **2020**, *10*, 1456. [\[CrossRef\]](#)
38. Yeh, J.-W. Overview of High-Entropy Alloys. In *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications*; Gao, M.C., Yeh, J.-W., Liaw, P.K., Zhang, Y., Eds.; Springer International Publishing: Cham, Switzerland, 2016; pp. 1–19. ISBN 978-3-319-27013-5.
39. Rodriguez-Carvajal, J. Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Phys. B Condens. Matter* **1993**, *152*, 85–89. [\[CrossRef\]](#)

40. Murty, B.S.; Yeh, J.W.; Ranganathan, S. Chapter 2—High-Entropy Alloys: Basic Concepts; Murty, B.S., Yeh, J.W., Ranganathan, S.B.T.-H.E.A., Eds.; Butterworth-Heinemann: Boston, MA, USA, 2014; pp. 13–35. ISBN 978-0-12-800251-3.
41. Mílek, J.; Hrnčík, P.; Veselý, J.; Šmolc, B.; Kolář, K.; Fojt, J.; Vlach, M.; Kodetová, V. The effect of Zr on the microstructure and properties of Ti-35Nb-XZr alloy. *Mater. Sci. Eng. A* **2016**, *675*, 1–10. [\[CrossRef\]](#)
42. Cahn, J.W. Critical point wetting. *J. Chem. Phys.* **1977**, *66*, 2667–2672. [\[CrossRef\]](#)
43. Straumal, B.B.; Kómesvá, A.; Lopez, G.A.; Kuzmin, A.; Rabkin, E.; Gerstein, G.; Straumal, A.B.; Gornakova, A.S. Grain Boundary Wetting by a Second Solid Phase in the High Entropy Alloys: A Review. *Materials* **2021**, *14*, 7506. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
44. Straumal, B.B.; Korneva, A.; Kuzmin, A.; Lopez, G.A.; Rabkin, E.; Straumal, A.B.; Gerstein, G.; Gornakova, A.S. The grain boundary wetting phenomena in the ti-containing high-entropy alloys: A review. *Metals* **2021**, *11*, 1881. [\[CrossRef\]](#)
45. Straumal, B.; Baretzky, B. Grain boundary phase transitions and their influence on properties of polycrystals. *Interface Sci.* **2004**, *12*, 147–155. [\[CrossRef\]](#)
46. Purohit, R.; Patel, K.K.; Gupta, G.K.; Jana, R.S. Development of Ni-Ti Shape Memory Alloys through Novel Powder Metallurgy Route and Effect of Rolling on their properties. *Mater. Today Proc.* **2017**, *4*, 5330–5335. [\[CrossRef\]](#)
47. Gao, Y.; Liu, Y.; Wang, L.; Yang, X.; Zeng, T.; Sun, L.; Wang, R. Microstructure evolution and wear resistance of laser clad 316L stainless steel reinforced with in-situ VC-Cr7C3. *Surf. Coat. Technol.* **2022**, *435*, 128264. [\[CrossRef\]](#)
48. Wang, D.; Wang, Y.; Wu, S.; Lin, H.; Yang, Y.; Fan, S.; Gu, C.; Wang, J.; Song, C. Customized a Ti6AlV Bone Plate for Complex Pubic Fracture by Selective Laser Melting. *Materials* **2017**, *10*, 35. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
49. Zhu, B.; Zhang, Y.; Chen, Y.; Yuan, P.; Wang, W.; Duan, H.; Wang, Z. Synthesis, Characterization and Antimicrobial Studies of Ti-40Nb-10Ag Implant Biomaterials. *Metals* **2022**, *12*, 1391. [\[CrossRef\]](#)
50. Prusa, P.; Bernatková, A.; Palan, J. Ultra-High Strength Ti Grade 4 Prepared by Intensive Plastic Deformation. *Manuf. Technol. J.* **2017**, *17*, 819–822. [\[CrossRef\]](#)
51. Wang, C.T.; Gao, N.; Gee, M.G.; Wood, R.J.K.; Langdon, T.G. Effect of grain size on the micro-tribological behavior of pure titanium processed by high-pressure torsion. *Wear* **2012**, *280–281*, 28–35. [\[CrossRef\]](#)
52. Kunčická, L.; Kocich, R.; Benč, M.; Dvořák, J. Affecting Microstructure and Properties of Additively Manufactured AISI 316L Steel by Rotary Swaging. *Materials* **2022**, *15*, 6291. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
53. Stea, S.; Visentini, M.; Savarino, L.; Ciapetti, G.; Donati, M.E.; Moroni, A.; Caja, V.; Pizzoferrato, A. Microhardness of bone at the interface with ceramic-coated metal implants. *J. Biomat. Mater. Res.* **1995**, *29*, 695–699. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
54. Seklarska, M.; Losiewicz, B.; Dercz, G.; Zubko, M.; Albrecht, R.; Stróž, D. Characterization of long-term corrosion performance of Ti5Mo alloy in saline solution. *Arch. Metall. Mater.* **2019**, *64*, 773–778. [\[CrossRef\]](#)
55. Samsad, S.; Nag, S.; Nasrazadani, S.; Ukirde, V.; El Bouamani, M.; Mohandas, A.; Nguyen, K.; Banerjee, R. Corrosion resistance and in vitro response of laser-deposited Ti-Nb-Zr-Ta alloys for orthopedic implant applications. *J. Biomat. Mater. Res.-Part A* **2010**, *94*, 1251–1256. [\[CrossRef\]](#)
56. Seklarska, M.; Dercz, G.; Rak, J.; Simka, W.; Losiewicz, B. The influence of passivation type on corrosion resistance of Ti5Mo alloy in simulated body fluids. *Arch. Metall. Mater.* **2015**, *60*, 2687–2693. [\[CrossRef\]](#)
57. Handzlik, P.; Fitzner, K. Corrosion resistance of Ti and Ti-Pd alloy in phosphate buffered saline solutions with and without H₂O₂ addition. *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* **2013**, *23*, 866–875. [\[CrossRef\]](#)
58. Cai, Z.; Shafer, T.; Watanabe, I.; Nunn, M.E.; Okabe, T. Electrochemical characterization of cast titanium alloys. *Biomaterials* **2003**, *24*, 213–218. [\[CrossRef\]](#) [\[PubMed\]](#)
59. Hryniewicz, T.; Rokosz, K. Corrosion resistance of magnetoelectropolished AISI 316L SS biomaterial. *Anti-Corros. Methods Mater.* **2014**, *61*, 57–64. [\[CrossRef\]](#)
60. Godley, R.; Starosvetsky, D.; Gotman, I. Corrosion behavior of a low modulus β -Ti-45% Nb. *J. Mater. Science Med.* **2006**, *17*, 63–67. [\[CrossRef\]](#)
61. Rondelli, G. Corrosion resistance tests on NiTi shape memory alloy. *Biomaterials* **1998**, *17*, 2003–2008. [\[CrossRef\]](#)
62. Song, Q.-T.; Xu, J. (TiZrNbTa)90(Mo)10 high-entropy alloy: Electrochemical behavior and passive film characterization under exposure to Ringer's solution. *Corros. Sci.* **2020**, *167*, 108515. [\[CrossRef\]](#)

Disclaimer/Publisher's Note: The statements, opinions and data contained in all publications are solely those of the individual author(s) and contributor(s) and not of MDPI and/or the editor(s). MDPI and/or the editor(s) disclaim responsibility for any injury to people or property resulting from any ideas, methods, instructions or products referred to in the content.

Oświadczenia współautorów publikacji naukowych



Chorzów, 04.06.2024 r.

Prof. dr hab. Danuta Stróż
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Inżynierii Materiałowej
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Polska

OŚWIADCZENIE WSPÓLAUTORSTWA

Oświadczam, że w następujących publikacjach naukowych:

1. K. Glowka, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, R. Albrecht, G. Derez, J. Loskot, B. Witala, D. Stróż "Microstructure and Mechanical Properties of Co-Cr-Mo-Si-Y-Zr High Entropy Alloy", *Metals*, Volume 10, Issue 11, (2020), doi: 10.3390/met10111456
2. K. Glowka, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, M. Szklarska, D. Chrobak, J. L. Lábár, D. Stróż "Influence of Molybdenum on the Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of $Ti_{50}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_x-Mo_x$ (Where: $x = 0, 5, 10, 15, 20$) High Entropy Alloys", *Materials*, Volume: 15, Issue: 1, (2021), doi: 10.3390/ma15010393
3. K. Glowka, M. Zubko, S. Gębura, P. Świec, K. Prusik, M. Szklarska, D. Stróż "Influence of Hafnium Addition on the Microstructure, Microhardness and Corrosion Resistance of $Ti_{50}Ta_{20}Nb_{20}(ZrMo)_x-Hf_x$ (where $x = 0, 5, 10, 15$ and 20 at.%) High Entropy Alloys", *Materials MDPI*, Volume: 16, Issue: 4, (2023), doi: 10.3390/ma16041456
4. K. Glowka, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, M. Szklarska, D. Stróż "Influence of Zirconium on the Microstructure, Selected Mechanical Properties, and Corrosion Resistance of $Ti_{50}Ta_{20}Nb_{20}(HfMo)_x-Zr_x$ High-Entropy Alloys", *Materials MDPI*, Volume: 17, Issue: 11, (2024), doi: 10.3390/ma17112730

Mój wkład w powstanie powyższych publikacji naukowych obejmował:

- opiekę merytoryczną prowadzonych działań badawczych,
- współtworzenie manuskryptów publikacji,
- konsultacje merytoryczne oraz naukowe w procesie recenzyjnym,
- współtworzenie finalnych wersji manuskryptów po procesie recenzyjnym.

4.06.24 

(data, podpis)

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Instytut Inżynierii Materiałowej
ul. 75 Pałku Piechoty 3a, 41-500 Chorzów
tel.: +48 32 349 75 15, e-mail: inom@us.edu.pl

www.us.edu.pl



Chorzów, 07.02.2022 r.

dr hab. Dariusz Chrobak, prof. UŚ
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Inżynierii Materiałowej
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Polska


OŚWIADCZENIE WSPÓLAUTORSTWA

Oświadczam, że w następującej publikacji naukowej:

1. K. Glowka, M. Zubko, P. Świąc, K. Prusik, M. Szklarska, **D. Chrobak**, J. L. Lábár, D. Stróż, "Influence of Molybdenum on the Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of $\text{Ti}_{10}\text{Ta}_x\text{Nb}_x(\text{ZrHf})_{10-x}\text{Mo}_x$ (Where: $x = 0, 5, 10, 15, 20$) High Entropy Alloys", Materials, Volume: 15, Issue: 1, (2021), doi: 10.3390/ma15010393

Mój wkład w powstanie tej publikacji naukowej obejmował:

- przygotowanie manuskryptu publikacji,
- wykonanie pomiarów nanoindentacji,
- pomoc w analizie uzyskanych wyników.

15.02.2022, 

(data, podpis)

Chorzów, dn. 07.01.2021 r.

Dr Jan Loskot
Zakład Fizyki
Uniwersytet Hradec Kralove
Republika Czeska

OŚWIADCZENIE WSPÓLAUTORSTWA

Oświadczam, że w następującej publikacji naukowej:

1. K. Głowka, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, R. Albrecht, G. Dercz, **J. Loskot**, B. Witala, D. Stróż, "Microstructure and Mechanical Properties of Co-Cr-Mo-Si-Y-Zr High Entropy Alloy", Metals, Volume 10, Issue 11, (2020), doi: 10.3390/met10111456

Swoją wkład w powstanie tej publikacji naukowej obejmował:

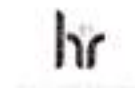
- przygotowanie manuskryptu publikacji,
- analiza wyników za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz spektroskopii dyspersji promieniowania rentgenowskiego (EDS)
- pomoc w procesie recenzyjnym,
- przygotowanie finalnej wersji manuskryptu.

7.1.2021 

(data, podpis)

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Instytut Inżynierii Materiałowej
ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów
tel.: +48 32 549 75 35, e-mail: inom@us.edu.pl

www.us.edu.pl



Chorzów, 7.04.2022 r.

Prof. János László Lábár
Institute for Technical Physics and Materials Science
Centre for Energy Research
Hungary

OŚWIADCZENIE WSPÓLAUTORSTWA

Oświadczam, że w następującej publikacji naukowej:

1. K. Glowka, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, M. Szklarska, D. Chrobak, J. L. Lábár, D. Stróż, "Influence of Molybdenum on the Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of $Ti_{50}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_x$ -Mo $_x$ (Where: $x = 0, 5, 10, 15, 20$) High Entropy Alloys", Materials, Volume: 15, Issue: 1, (2021), doi: 10.3390/ma15010393

Śwój wkład w powstanie tej publikacji naukowej obejmował:

- przygotowanie manuskryptu publikacji,
- przygotowanie próbki metodą skupionej wiązki jonów (FIB) do obserwacji mikrostruktury za pomocą skaningowo – transmisyjnej mikroskopii elektronowej (STEM),
- pomoc w procesie recenzyjnym,
- przygotowanie finalnej wersji manuskryptu.



(data, podpis)

7.04.2022



Chorzów, 04.06.2024 r.

Dr Krystian Prusik
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Inżynierii Materiałowej
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Polska

OŚWIADCZENIE WSPÓLAUTORSTWA

Oświadczam, że w następujących publikacjach naukowych:

1. K. Glowka, M. Zubko, P. Świec, **K. Prusik**, R. Albrecht, G. Dercz, J. Loskot, B. Witala, D. Stróż "Microstructure and Mechanical Properties of Co-Cr-Mo-Si-Y-Zr High Entropy Alloy", *Metals*, Volume 10, Issue 11, (2020), doi: 10.3390/met10111456
2. K. Glowka, M. Zubko, P. Świec, **K. Prusik**, M. Szklarska, D. Chrobak, J. L. Lábár, D. Stróż "Influence of Molybdenum on the Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$ (Where: $x = 0, 5, 10, 15, 20$) High Entropy Alloys", *Materials*, Volume: 15, Issue: 1, (2021), doi: 10.3390/ma15010393
3. K. Glowka, M. Zubko, S. Gębura, P. Świec, **K. Prusik**, M. Szklarska, D. Stróż "Influence of Hafnium Addition on the Microstructure, Microhardness and Corrosion Resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(ZrMo)_{20-x}Hf_x$ (where $x = 0, 5, 10, 15$ and 20 at.%) High Entropy Alloys", *Materials MDPI*, Volume: 16, Issue: 4, (2023), doi: 10.3390/ma16041456
4. K. Glowka, M. Zubko, P. Świec, **K. Prusik**, M. Szklarska, D. Stróż "Influence of Zirconium on the Microstructure, Selected Mechanical Properties, and Corrosion Resistance of $Ti_{20}Ta_{20}Nb_{20}(HfMo)_{20-x}Zr_x$ High-Entropy Alloys", *Materials MDPI*, Volume: 17, Issue: 11, (2024), doi: 10.3390/ma17112730

Mój wkład w powstanie powyższych publikacji naukowych obejmował:

- przygotowanie badanych materiałów metodą topienia łukowego (VAM),
- pomoc w analizie mikrostruktury za pomocą transmisyjnej (TEM) oraz skaningowo – transmisyjnej (STEM) mikroskopii elektronowej,
- pomoc w przygotowaniu manuskryptów publikacji,
- pomoc w przygotowaniu finalnych wersji manuskryptów po procesie recenzyjnym.

4.06.2024 

(data, podpis)

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Instytut Inżynierii Materiałowej
ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów
tel.: +48 32 349 75 15, e-mail: inom@us.edu.pl

www.us.edu.pl



Chorzów, 04.06.2024 r.

Dr Maciej Zubko, prof. UŚ
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Inżynierii Materiałowej
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Polska

OŚWIADCZENIE WSPÓLAUTORSTWA

Oświadczam, że w następujących publikacjach naukowych:

1. K. Glowka, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, R. Albrecht, G. Dercz, J. Loskot, B. Witala, D. Stróż "Microstructure and Mechanical Properties of Co-Cr-Mo-Si-Y-Zr High Entropy Alloy", *Metals*, Volume 10, Issue 11, (2020), doi: 10.3390/met10111456
2. K. Glowka, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, M. Szklarska, D. Chrobak, J. L. Lábár, D. Stróż "Influence of Molybdenum on the Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of $Ti_{50}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{10-x}Mo_x$ (Where: $x = 0, 5, 10, 15, 20$) High Entropy Alloys", *Materials*, Volume: 15, Issue: 1, (2021), doi: 10.3390/ma15010393
3. K. Glowka, M. Zubko, S. Gębura, P. Świec, K. Prusik, M. Szklarska, D. Stróż "Influence of Hafnium Addition on the Microstructure, Microhardness and Corrosion Resistance of $Ti_{50}Ta_{20}Nb_{20}(ZrMo)_{10-x}Hf_x$ (where $x = 0, 5, 10, 15$ and 20 at.%) High Entropy Alloys", *Materials MDPI*, Volume: 16, Issue: 4, (2023), doi: 10.3390/ma16041456
4. K. Glowka, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, M. Szklarska, D. Stróż "Influence of Zirconium on the Microstructure, Selected Mechanical Properties, and Corrosion Resistance of $Ti_{50}Ta_{20}Nb_{20}(HfMo)_{10-x}Zr_x$ High-Entropy Alloys", *Materials MDPI*, Volume: 17, Issue: 11, (2024), doi: 10.3390/ma17112730

Mój wkład w powstanie powyższych publikacji naukowych obejmował:

- opiekę merytoryczną prowadzonych działań badawczych,
- współtworzenie manuskryptów publikacji,
- przeprowadzenie pomiarów metodą dyfrakcji rentgenowskiej (XRD) i udokładnienie parametrów komórek elementarnych metodą Powleya,
- pomoc w procesie recenzyjnym,
- współtworzenie finalnych wersji manuskryptów po procesie recenzyjnym.

4.06.2024 
(data, podpis)

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Instytut Inżynierii Materiałowej
ul. 75 Pułku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów
tel.: +48 32 349 75 15, e-mail: inom@us.edu.pl

www.us.edu.pl



Dr Magdalena Szklarska
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Inżynierii Materiałowej
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Polska

OŚWIADCZENIE WSPÓLAUTORSTWA

Oświadczam, że w następujących publikacjach naukowych:

1. K. Glowka, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, **M. Szklarska**, D. Chrobak, J. L. Lábár, D. Stróż "Influence of Molybdenum on the Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of $Ti_{50}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{20-x}Mo_x$ (Where: $x = 0, 5, 10, 15, 20$) High Entropy Alloys", *Materials*, Volume: 15, Issue: 1, (2021), doi: 10.3390/ma15010393
2. K. Glowka, M. Zubko, S. Gębura, P. Świec, K. Prusik, **M. Szklarska**, D. Stróż "Influence of Hafnium Addition on the Microstructure, Microhardness and Corrosion Resistance of $Ti_{50}Ta_{20}Nb_{20}(ZrMo)_{20-x}Hf_x$ (where $x = 0, 5, 10, 15$ and 20 at.%) High Entropy Alloys", *Materials* MDPI, Volume: 16, Issue: 4, (2023), doi: 10.3390/ma16041456
3. K. Glowka, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, **M. Szklarska**, D. Stróż "Influence of Zirconium on the Microstructure, Selected Mechanical Properties, and Corrosion Resistance of $Ti_{50}Ta_{20}Nb_{20}(HfMo)_{20-x}Zr_x$ High-Entropy Alloys", *Materials* MDPI, Volume: 17, Issue: 11, (2024), doi: 10.3390/ma17112730

Mój wkład w powstanie powyższych publikacji naukowych obejmował:

- przygotowanie badanych materiałów w postaci elektrod do pomiarów odporności korozyjnej w płynie Ringera,
- wykonanie pomiarów odporności korozyjnej,
- pomoc w analizie uzyskanych wyników,
- pomoc w przygotowaniu manuskryptów publikacji,
- konsultacje merytoryczne oraz naukowe w procesie recenzyjnym,
- przygotowanie finalnych wersji manuskryptów po procesie recenzyjnym.

04.06.24 

(data, podpis)

Dr inż. Paweł Świec
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Inżynierii Materiałowej
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Polska

OŚWIADCZENIE WSPÓLAUTORSTWA

Oświadczam, że w następujących publikacjach naukowych:

1. K. Glowka, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, R. Albrecht, G. Dercz, J. Loskot, B. Witala, D. Stróż "Microstructure and Mechanical Properties of Co-Cr-Mo-Si-Y-Zr High Entropy Alloy", Metals, Volume 10, Issue 11, (2020), doi: 10.3390/met10111456
2. K. Glowka, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, M. Szklarska, D. Chrobak, J. L. Lábár, D. Stróż "Influence of Molybdenum on the Microstructure, Mechanical Properties and Corrosion Resistance of $Ti_{50}Ta_{20}Nb_{20}(ZrHf)_{x-10}Mo_x$ (Where: $x = 0, 5, 10, 15, 20$) High Entropy Alloys", Materials, Volume: 15, Issue: 1, (2021), doi: 10.3390/ma15010393
3. K. Glowka, M. Zubko, S. Gębura, P. Świec, K. Prusik, M. Szklarska, D. Stróż "Influence of Hafnium Addition on the Microstructure, Microhardness and Corrosion Resistance of $Ti_{50}Ta_{20}Nb_{20}(ZrMo)_{x-10}Hf_x$ (where $x = 0, 5, 10, 15$ and 20 at.%) High Entropy Alloys", Materials MDPI, Volume: 16, Issue: 4, (2023), doi: 10.3390/ma16041456
4. K. Glowka, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, M. Szklarska, D. Stróż "Influence of Zirconium on the Microstructure, Selected Mechanical Properties, and Corrosion Resistance of $Ti_{50}Ta_{20}Nb_{20}(HfMo)_{x-10}Zr_x$ High-Entropy Alloys", Materials MDPI, Volume: 17, Issue: 11, (2024), doi: 10.3390/ma17112730

Mój wkład w powstanie powyższych publikacji naukowych obejmował:

- pomoc w obliczeniach parametrów termodynamicznych przewidywania faz,
- pomoc w współtworzeniu manuskryptów publikacji,
- pomoc w analizie wyników uzyskanych metodą wysokotemperaturowej skaningowej kalorymetrii różnicowej (HT-DSC).

4.06.24 Paweł Świec

(data, podpis)



Chorzów, 07.01.2021 r.

dr inż. Robert Albrecht
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Inżynierii Materiałowej
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Polska

OŚWIADCZENIE WSPÓLAUTORSTWA

Oświadczam, że w następującej publikacji naukowej:

1. K. Glowka, M. Zubko, P. Świec, K. Prusik, **R. Albrecht**, G. Dercz, J. Loskot, B. Witala, D. Stróż, "Microstructure and Mechanical Properties of Co-Cr-Mo-Si-Y-Zr High Entropy Alloy", *Metals*, Volume 10, Issue 11, (2020), doi: 10.3390/met10111456

Swoj wkład w powstanie tej publikacji naukowej obejmował:

- dostarczenie pierwiastków w postaci litej do wytworzenia badanego materiału,
- pomoc w przygotowaniu manuskryptu publikacji.

07.01.2021 Robert Albrecht

(data, podpis)

Chorzów, dn. 16.03.2023 r.

mgr inż. Sandra Gębura
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych
Instytut Inżynierii Materiałowej
Uniwersytet Śląski w Katowicach
Polska

OŚWIADCZENIE WSPÓLAUTORSTWA

Oświadczam, że w następującej publikacji naukowej:

1. K. Glowka, M. Zubko, S. Gębura, P. Świec, K. Prusik, M. Szklarska, D. Stróż, „Influence of Hafnium Addition on the Microstructure, Microhardness and Corrosion Resistance of $Ti_{50}Ta_{30}Nb_{10}(ZrMo)_x$ -Hf. (where $x = 0, 5, 10, 15$ and 20 at.%) High Entropy Alloys”, Materials MDPI, Volume: 16, Issue: 4, (2023), doi: 10.3390/ma16041456

Mój wkład w powstanie tej publikacji naukowej obejmował:

- pomoc w przygotowaniu próbek w postaci zglądów metalograficznych,
- współuczestnictwo w obrazowaniu próbek za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz w analizie składu chemicznego metodą spektroskopii dyspersji promieniowania rentgenowskiego (EDS).

12.02.24. 
(data, podpis)

Uniwersytet Śląski w Katowicach
Wydział Nauk Ścisłych i Technicznych, Instytut Inżynierii Materiałowej
ul. 75 Półku Piechoty 1a, 41-500 Chorzów
tel.: +48 32 349 75 15, e-mail: inom@us.edu.pl

www.us.edu.pl



HR

