

UNIVERSITATEA POLITEHNICA DIN BUCUREȘTI
FACULTATEA DE ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR
ȘCOALA DOCTORALĂ DE ȘTIINȚA ȘI INGINERIA MATERIALELOR



REZUMAT
TEZĂ DE DOCTORAT

CERCETĂRI TEORETICE ȘI EXPERIMENTALE
PRIVIND OBTINEREA DE NOI ALIAJE CU ENTROPIE
ÎNALTĂ CU PROPRIETĂȚI BIOCOMPATIBILE

THEORETICAL AND EXPERIMENTAL RESEARCHES
REGARDING THE OBTAINING OF NEW HIGH ENTROPY
ALLOYS WITH BIOCOMPATIBLE PROPERTIES

Autor: Drd. Ing. Beatrice Adriana Cârlan (Șerban)

Coordonator științific: Prof. Dr. Ing. Nicolae Constantin

COMISIA DE DOCTORAT

Președinte: Prof. Dr. Ing. Valeriu Gabriel Ghica	de la Universitatea Politehnica București
Coordonator științific: Prof. Dr. Ing. Nicolae Constantin	de la Universitatea Politehnica București
Referent: Prof. Dr. Ing. Mihai Buzatu	de la Universitatea Politehnica București
Referent: Prof.dr. Rodica Mariana Ion	de la Universitatea Valahia Târgoviște
Referent: CS I Dr. Ing. Vasile Soare	de la Institutul Național de Cercetare Dezvoltare pentru Metale Neferoase și Rare

București,
2020

Cuprins

PARTEA I: STUDIU TEORETIC ASUPRA OBȚINERII ȘI PROPRIETĂȚILOR MATERIALELOR BIOCOMPATIBILE	3
I. CONSIDERAȚII TEORETICE ASUPRA MATERIALELOR BIOCOMPATIBILE	3
I.1 Caracteristici ale materialelor biocompatibile.....	3
I.2 Aplicații ale materialelor biocompatibile	4
II. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND UTILIZAREA ALIAJELOR CU ENTROPIE ÎNALTĂ ÎN APLICAȚII MEDICALE.....	4
II.1 Generalități ale aliajelor cu entropie înaltă. Efecte și caracteristici.....	4
II.2 Situația actuală a aliajelor cu entropie înaltă cu aplicații medicale.....	6
II.3 Obiective de realizat.....	7
Cuvinte cheie:	7
PARTEA A II-A: CERCETĂRI EXPERIMENTALE PROPRII ASUPRA OBȚINERII ȘI CARACTERIZĂRII MATERIALELOR BIOCOMPATIBILE.....	8
III. METODE DE SELECȚIE ȘI MODELAREA COMPOZIȚIEI ALIAJELOR CU ENTROPIE ÎNALTĂ CU PROPRIETĂȚI BIOCOMPATIBILE.....	8
III.1 Influența elementelor de aliere asupra proprietăților aliajelor cu entropie înaltă	8
III.2 Modelarea structurii aliajelor HEA în funcție de concentrație.....	9
III.3 Selecția aliajelor cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile utilizând softul MatCalc și criteriile specifice aliajelor cu entropie înaltă	10
IV. ELABORAREA ALIAJELOR CU ENTROPIE ÎNALTĂ CU PROPRIETĂȚI BIOCOMPATIBILE.....	11
V. METODE DE ÎMBUNĂTĂȚIRE A ALIAJELOR CU ENTROPIE ÎNALTĂ CU PROPRIETĂȚI BIOCOMPATIBILE	12
VI. CARACTERIZAREA ALIAJELOR OBȚINUTE PRIN TOPIRE ÎN CUPTOR CU INDUCȚIE	14
VI.1 Caracterizarea chimică	14
VI.2 Caracterizarea prin microscopie optică	15
VI.3 Caracterizarea prin difracție de raze X.....	16
VI.4 Caracterizarea prin microscopie electronică	18
VI.5 Caracterizarea mecanică.....	19
VI.6 Studii privind rezistența la coroziune a aliajelor cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile.....	21
VI.7 Selectarea aliajului cu cele mai bune proprietăți utilizând metoda TOPSIS.....	24
CONCLUZII.....	27
C1. Concluzii generale	27
C2. Contribuții originale.....	29
C3. Perspective de dezvoltare ulterioară.....	30
BIBLIOGRAFIE	31

PARTEA I: STUDIU TEORETIC ASUPRA OBȚINERII ȘI PROPRIETĂȚILOR MATERIALELOR BIOCOMPATIBILE

I. CONSIDERAȚII TEORETICE ASUPRA MATERIALELOR BIOCOMPATIBILE

Biocompatibilitatea reprezintă proprietatea biomaterialelor prin care, în urma implantării lor într-un organism viu, nu produc reacții adverse și sunt acceptate de țesuturile ce le înconjoară [8]. Cercetătorii Wintermatel și Mayer [8] au extins definiția biocompatibilității și au ajuns la separarea acesteia în două categorii: biocompatibilitate intrinsecă și biocompatibilitate extrinsecă (funcțională).

Biocompatibilitatea unui implant depinde de numeroși factori precum: starea generală a pacientului, vârsta, permeabilitatea țesutului, factori imunologici și caracteristicile implantului (rugozitatea și porozitatea materialului, reacțiile chimice, proprietățile de coroziune, toxicitatea) [9].

În funcție de natura lor, biomaterialele [9] pot fi:

- Biomateriale naturale (materiale biologice): organice; anorganice.
- Biomateriale sintetice: metale; polimeri; ceramice; compozite.

I.1 Caracteristici ale materialelor biocompatibile

Fiecare clasă de biomateriale prezintă o serie de caracteristici, în funcție de materialele din care sunt realizate și de cerințele funcționale ale implantului [6]. Proprietățile pe care trebuie să le îndeplinească un implant sunt:

- Proprietăți mecanice: modulul de elasticitate; rezistența la tracțiune, compresiune și forfecare; rezistența la încovoiere și la oboseală; ductilitatea; duritatea [19].
- Proprietăți ale suprafețelor: tensiunea superficială și energia superficială; rugozitatea suprafeței.
- Proprietăți de biocompatibilitate: biocompatibilitatea acoperă toate aspectele legate de funcția biodispozitivelor, inclusiv interacțiunea celulelor și țesuturilor cu biomaterialele implantate. Cerințele de biocompatibilitate sunt complexe și stricte, variind în funcție de aplicațiile medicale specifice [6].

- Rezistența la coroziune: rezistența la coroziune presupune împotrivirea materialului față de pierderea ionilor metalici de pe suprafața sa și cedarea acestora în mediul înconjurător [23].

- Eficiența biomaterialelor: se referă la fiabilitatea în utilizare, accesibilitatea în fabricație, un preț de cost cât mai redus datorat materiilor prime accesibile, capacitatea ușoară de prelucrare și de sterilizare, aspectul estetic.

I.2 Aplicații ale materialelor biocompatibile

În funcție de natura biomaterialelor, acestea pot avea aplicații multiple [26], precum:

- Înlocuirea unei părți bolnave sau vătămate: articulații artificiale de șold, rinichi artificiali, etc;
- Asistarea la vindecare: suturile, plăcile sau șuruburile la os;
- Îmbunătățirea funcției: stimulator cardiac, lentile de contact, etc;
- Corectarea anomaliilor funcționale: tijă verticală Harrinton;
- Corectarea unor probleme estetice: mărirea bărbiei, etc;
- Ajutor în stabilirea diagnosticului: sonde, tuburi de drenaj, etc;
- Ajutor în aplicarea tratamentelor: tuburi de drenaj, canule, etc.

II. STADIUL ACTUAL AL CERCETĂRILOR PRIVIND UTILIZAREA ALIAJELOR CU ENTROPIE ÎNALTĂ ÎN APLICAȚII MEDICALE

II.1 Generalități ale aliajelor cu entropie înaltă. Efecte și caracteristici.

Aliajele cu entropie înaltă (HEA) reprezintă o clasă nouă de materiale metalice cu o strategie distinctă de sinteză. Acestea sunt diferite de aliajele convenționale, care au la bază unul sau două elemente principale, deoarece sunt compuse din cinci sau mai multe elemente principale [33].

S-a raportat în literatura de specialitate [33] că HEA prezintă o multitudine de caracteristici atractive, cum ar fi duritatea mare, rezistență foarte bună la uzură, rezistență la oboseală, o foarte bună rezistență la rupere la temperaturi ridicate, stabilitate termică bună și rezistență sporită la oxidare și coroziune.

Majoritatea studiilor științifice din literatura de specialitate s-au axat pe investigarea corelației dintre compoziția fazică, microstructură și proprietățile mecanice [34]. Pentru elaborarea unor aliaje multicomponente echiatomice este necesară o înțelegere aprofundată a aspectelor termodinamice care definesc aceste aliaje. În estimarea entropiei de formare a unui

aliaj metalic, ipoteza lui Boltzmann afirmă că aceasta este maximă în cazul compozițiilor echiatomice, după cum rezultă din următoarea formulă [33]:

$$\Delta S = -k \ln w = -R \left(\frac{1}{n \ln 1/n} + \frac{1}{n \ln 1/n} + \dots + \frac{1}{n \ln 1/n} \right) = -R \ln \frac{1}{n} = R \ln n \quad (\text{II.1})$$

R: constanta universală a gazului ideal;

n: numărul de elemente din sistem.

Începând cu $n = 5$, ΔS devine mai ridicată decât în cazul majorității compușilor intermetalici, conducând astfel la formarea preferențială a soluțiilor solide. În intervalul dintre $n = 5$ și $n = 13$ elemente, aliajele au entropii cu valori între $1.61R$ și $2.56R$ și aparțin domeniului de entropie înaltă (figura II.1.1).

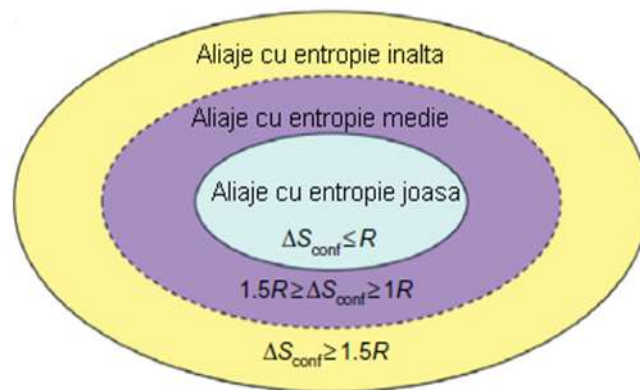


Figura II.1.1 - Domeniile de entropie ale aliajelor (După Murty B. S. et al, [33])

Limita superioară preconizată este de treisprezece elemente și este arbitrară. S-a demonstrat că odată ce această valoare este depășită, beneficiile obținute prin adăugarea de elemente de aliere sunt nesemnificative [33].

Fiind diferite de aliajele convenționale, compozițiile chimice ale aliajelor cu entropie înaltă diferă de cele ale aliajelor convenționale, având un grad mai mare de complexitate, datorită concentrației echimolare a fiecărui element constituent [33].

În literatura de specialitate au fost evidențiate patru efecte principale care influențează și definesc aliajele cu entropie înaltă [33], astfel:

- Din punct de vedere termodinamic: efectul de entropie înaltă;
- Din punct de vedere cinetic: difuzia lentă;
- Din punct de vedere structural: deformarea severă a rețelei atomice;

- Din punct de vedere al proprietăților: efectul de cocktail.

Cercetările realizate până în prezent au demonstrat faptul că aliajele cu entropie înaltă pot fi elaborate, procesate și analizate în aceleași moduri ca aliajele convenționale. De asemenea, s-a constatat că HEA prezintă o serie de caracteristici deosebit de interesante [39], [40], precum:

1. Tendința de a forma faze simple compuse din soluții solide CFC sau CVC, nanostructuri sau chiar structuri amorfe;
2. Duritate care poate varia între 100 și 1100 HV;
3. Microstructură care prezintă o bună stabilitate termică;
4. Deformare printr-un mecanism de îmbinare la nivel nanometric;
5. Rezistență foarte bună la înmuierea la recoacere;
6. Durificare prin precipitare la temperaturi înalte, situate între 500 și 1000°C;
7. Rezistența mecanică are un coeficient mare de temperatură, ce determină o rezistență ridicată la temperaturi înalte;
8. Rezistență foarte bună la coroziune, oxidare și uzură.

II.2 Situația actuală a aliajelor cu entropie înaltă cu aplicații medicale

Materialele metalice reprezintă elemente cheie pentru fabricarea implanturilor, datorită avantajelor pe care le au, comparativ cu alte materiale: proprietăți mecanice superioare – rezistența la rupere și la curgere, ductilitatea, rezistența la oboseală. În prezent, aliajele de Co – Cr – Mo și cele de Ti sunt utilizate pentru înlocuirea artificială a articulațiilor (proteze de șold, de genunchi și de umăr). Totuși, deși prezintă o bună biocompatibilitate, aliajele de titan (exemplu: Ti6Al4V) nu pot fi utilizate ca suprafețe de contact între două materiale, datorită rezistenței scăzute la uzură, asociată cu o rezistență scăzută la forfecare și comportarea la repasivare a stratului de oxid de la suprafață [6].

Aliajele din sistemul Co – Cr – Mo (exemplu: Co₂₈Cr₆Mo) au o rezistență mai mare la uzură și pot fi utilizate ca suprafețe de contact ale protezelor articulare, însă în ultima perioadă s-a observat că la unele aliaje, rata de eșec este din ce în ce mai mare [42].

Cercetând aliajele din sistemul Ti – Nb – Ta – Zr, bogate în titan, cu o fază CVC, Kambic H. E. [45] consideră că acestea au proprietăți mecanice superioare biomaterialelor metalice pe bază de titan. Elementele constitutive ale acestor aliaje nu sunt toxice și nu provoacă alergii. Combinația dintre Ti, Nb, Ta și Zr este favorabilă pentru formarea unei singure faze de soluție solidă în aceste aliaje, bazat pe o proiectare compozițională potrivită. În aceste aliaje există

posibilitatea de formare a unei soluții solide în aliajul echiatomic TiNbTaZr și TiNbTaZrX (X poate fi Cr, V, Mo, W, Fe).

II.3 Obiective de realizat

Aliajele cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile este necesar să aibă o valoare a modulului de elasticitate similară cu a osului uman (pentru a asigura o distribuție uniformă a rezistenței implantului și pentru a minimiza mișcarea relativă la interfața osului cu implantul), duritate ridicată, conductivitate termică scăzută și rezistență la coroziune. În cadrul tezei de doctorat se are în vedere proiectarea unor compoziții de aliaje cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile, cu caracteristici superioare materialelor utilizate în mod tradițional la realizarea implanturilor. În acest context, au fost luate în considerare următoarele obiective:

- Proiectarea unor aliaje cu entropie înaltă utilizând un model termodinamic și cinetic, bazat pe metoda de analiză de tip CALPHAD și pe transformările de fază în stare solidă;
- Elaborarea aliajelor cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile din sistemele FeTaNbTiZr și FeMnNbTiZr, prin procedeul de topire – turnare în cuptor cu inducție;
- Aplicarea de tratamente termice de recoacere aliajelor cu entropie înaltă elaborate în cuptorul cu inducție, în scopul eliminării tensiunilor interne și îmbunătățirii structurii interne;
- Caracterizarea structurală și microstructurală a aliajelor cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile, prin microscopie electronică;
- Caracterizarea mecanică a aliajelor obținute;
- Determinarea rezistenței la coroziune în medii simulant fiziologice umane, precum soluția perfuzabilă de NaCl și soluția perfuzabilă de tip lactat Ringer;
- Elaborarea unui model matematic, utilizând tehnica de ordonare prin similaritate cu soluție ideală, TOPSIS, prin care se poate determina care din aliajele cu entropie înaltă elaborate în cuptorul cu inducție are cele mai bune proprietăți.

Cuvinte cheie:

- aliaje cu entropie înaltă;
- biocompatibilitate;
- model matematic;
- elaborare;
- caracterizare;
- proprietăți.

PARTEA A II-A: CERCETĂRI EXPERIMENTALE PROPRII ASUPRA OBTINERII ȘI CARACTERIZĂRII MATERIALELOR BIOCOMPATIBILE

III. METODE DE SELECȚIE ȘI MODELAREA COMPOZIȚIEI ALIAJELOR CU ENTROPIE ÎNALTĂ CU PROPRIETĂȚI BIOCOMPATIBILE

III.1 Influența elementelor de aliere asupra proprietăților aliajelor cu entropie înaltă

Pentru a determina compoziția optimă a aliajelor cu entropie înaltă, cu proprietăți biocompatibile, au fost utilizate diverse metode de selecție bazate pe: influența elementelor de aliere asupra proprietăților aliajului, criteriile structurale, termodinamice și cinetice.

Aliajele cu entropie înaltă (HEA) conțin în special elemente din grupele tranziționale, dintre care Co, Cr, Fe și Ni sunt utilizate cel mai des la dezvoltarea de compoziții care formează structuri fazice stabile [6].

Compoziția aliajelor cu entropie înaltă se bazează, în special, pe elemente chimice precum Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Mo, Ni, Ti, Nb, Zr, V, W, Ta, Mg, Ca, Y, Zn, Hf, Ce, Sn, dintre care Co, Cr, Fe și Ni formează un grup de elemente care sunt prezente în cele mai studiate sisteme de aliaje. Elementele din grupele principale (de ex. Al, Si, B, etc.) sunt adăugate în anumite compoziții HEA pentru îmbunătățirea stabilității structurale, având un rol important în proiectarea aliajelor cu proprietăți prestabilite [6].

Considerând că principalele elemente care sunt utilizate la formarea structurilor aliajelor cu entropie înaltă sunt Co, Cr, Fe și Ni, sistemele ce pot fi constituite sunt: sistemul cu fețe centrate, sistemul cristalin cubic, sau o combinație dintre ele. În prezent, se știe că Ni este un stabilizator al sistemului cu fețe centrate, iar Cr este un stabilizator al sistemului cristalin cubic; astfel, Ren et al [51] au stabilit un model matematic de identificare a tipului de structură ce se găsește în aliajele cu entropie înaltă, asemănătoare cu oțelurile inoxidabile. Proprietățile mecanice sunt puternic influențate de tipul structurii; astfel, se cunoaște că aliajele aflate în sistemul cu fețe centrate sunt ductile și maleabile, în timp ce aliajele aparținând sistemului cristalin cubic sunt rezistente și casante. Totuși, aceste ecuații nu sunt suficiente pentru a descrie comportamentul structural al aliajelor cu entropie înaltă, deoarece există numeroase modalități de combinare a elementelor chimice, dar și datorită influenței elementelor adiționale (Al, Si, Ti, Zr, etc.). Spre exemplu, adăugarea echimolară a aluminiului va produce faze aflate în sistemul cubic cristalin în cazul aliajelor cu entropie înaltă [52, 53].

Analizând proprietățile principalelor elemente chimice utilizate la obținerea aliajelor cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile, au fost selectate patru elemente care se folosesc în prezent în practică: Ti, Zr, Nb, Ta, care sunt considerate baza sistemelor de aliaje elaborate. Acestea au proprietăți anticorozive excelente, rezistență la uzură, prelucrabilitate și biocompatibilitate. Acestui grup de elemente au fost adăugate Fe și Mn care deși nu fac

parte din grupul elementelor cu biocompatibilitate ridicată au calitatea de a stabiliza structuri bazate preponderent pe soluții solide în aliajele cu entropie înaltă. De asemenea, aceste elemente au un preț redus și pot scădea semnificativ costul final al aliajului. Pe baza acestor elemente chimice au fost selectate două sisteme de aliaje: unul dintre ele conține Ta, care deși este un element cu un preț de cost ridicat, are proprietăți de biocompatibilitate excelente (FeTaNbTiZr). Cel de-al doilea sistem de aliaje conține Mn în loc de Ta (FeMnNbTiZr), în scopul reducerii costurilor de elaborare, manganul fiind un element cu preț de achiziție scăzut, comparativ cu tantalul și oferă aliajului rezistență la oboseală, o proprietate necesară în cazul implanturilor.

III.2 Modelarea structurii aliajelor HEA în funcție de concentrație

MatCalc este un program utilizat în simularea termodinamică și cinetică a sistemelor metalice, cu o interfață grafică ușor de utilizat. Modelarea termodinamică este bazată pe metoda de analiză de tip CALPHAD (CALculation of PHase Diagrams – calculul diagramelor de fază), iar modulele cinetice sunt dezvoltate pe baza transformărilor de fază în stare solidă, având în vedere în special precizia calculului efectuate și aplicabilitatea lor în cazul sistemelor multicomponente.

Sistemul de aliaje FeTaNbTiZr

În figura III.2.1 - a este reprezentată evoluția fazelor în funcție de conținutul de Zr, la temperatura de 200°C. Se poate observa că odată cu creșterea conținutului de Zr crește proporția de soluție solidă de tip CVC-A2 și scade conținutul de fază intermetalică de tip Laves. La un procent de 20%Zr apare faza dură hexagonală compactă de tip A3, caracteristică structurii de bază a zirconului. În concluzie, Zr este favorabil formării soluțiilor solide, cu mențiunea de a se introduce până la un procent de 20%, când pot apărea structuri fragile. Creșterea procentului de Nb din aliaj (figura III.2.1 - b) are un rezultat asemănător cu influența creșterii Zr, și tot până la 20% unde faza HCP-A3 începe să se formeze accentuat. În acest caz totuși, până la 15%Nb se întâlnește o proporție însemnată de fază HCP-A3, care apoi este suprimată în intervalul 15-20%Nb. Asemănător s-au obținut proporțiile fazelor și pentru restul elementelor: Fe, Ta, Ti.

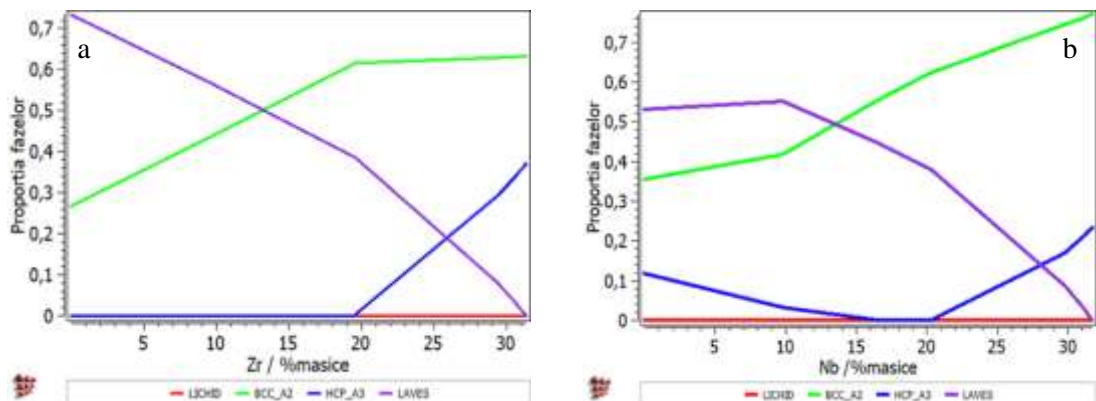


Figura III.2.1 - Proportia fazelor care apar în sistemul de aliaje FeTaNbTiZr, în funcție de variația (a: Zr; b: Nb), la o temperatură de 200°C

Sistemul de aliaje FeMnNbTiZr:

Influența elementelor de aliere asupra evoluției fazelor din sistemul de aliaje FeMnNbTiZr este prezentată în figura III.2.2. Se observă că odată cu creșterea procentului de Ti se produce o creștere semnificativă a procentului de soluție solidă CVC-A2 și o scădere importantă a fazei hexagonale HCP-A3. Niobiul are o capacitate ridicată de stabilizare a fazei CVC-A2, superioară Ti și Zr, astfel la procente de peste 27% poate forma exclusiv soluții solide în aliaj. Similar s-au obținut proporțiile fazelor și pentru restul elementelor: Fe, Ta, Mn.

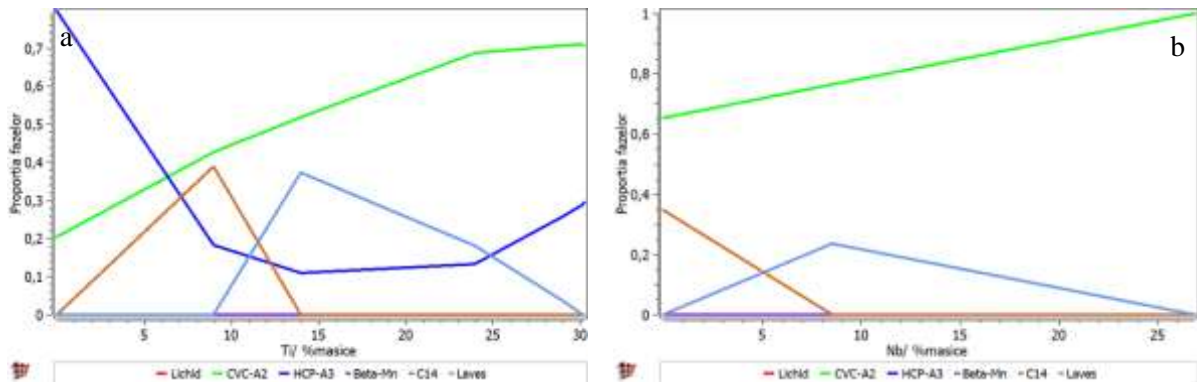


Figura III.2.2 - Proportia fazelor care apar în sistemul de aliaje FeMnNbTiZr, în funcție de variația (a: Ti; b: Nb), la o temperatură de 200°C

III.3 Selecția aliajelor cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile utilizând softul MatCalc și criteriile specifice aliajelor cu entropie înaltă

Din analiza rezultatelor de modelare MatCalc pentru sistemul de aliaje FeTaNbTiZr, se observă că obținerea unei structuri preponderent formată din soluții solide se realizează la procente ridicate de Ta, Nb și Zr. În caz contrar Ti trebuie menținut la procente relativ scăzute. Se observă că prin înlocuirea Ta cu Mn, în sistemul de aliaje FeMnNbTiZr, influența cea mai importantă la formarea structurii bogate în soluții solide o are Zr. Totuși, celelalte elemente se mențin la un procent relativ ridicat.

În urma efectuării analizei influenței elementelor de aliere asupra caracteristicilor cerute pentru aliajele biocompatibile și a tendinței de formare a soluțiilor solide pentru fiecare sistem de aliaje în parte, au fost propuse trei aliaje cu entropie înaltă:

- $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$
- $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$
- $\text{FeMnNb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$

După cum se observă, au fost alese două aliaje din sistemul FeTaNbTiZr, pentru a determina influența procentului de Ti din aliaj. În acest caz, Ti va înlocui o parte din Ta pentru a reduce considerabil densitatea și costul aliajului. Ta, Nb, și Zr au fost menținute la un procent egal

pentru a induce structura tipică aliajelor cu entropie înaltă. Cifrele din formula aliajelor reprezintă fracțiile molare modificate în conformitate cu simbolistica aliajelor cu entropie înaltă, unde fracția molară este egală cu unu când elementul se află la concentrație echimolară.

În tabelul III.3.1 sunt prezentate rezultatele calculelor criteriilor HEA pentru aliajele selectate.

Tabel III.3.1 – Criteriile termodinamice de formare a aliajelor cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile optime

Aliaj	ΔS_{conf} , J/molK	ΔH_{mix} , kJ/mol	δ , %	VEC, %	Δ_{mix} , % Allen	T_m	Ω	ΔH_{im}	k1c r	ρ
FeTa _{0,5} Nb _{0,5} Ti _{1,5} Zr _{0,5}	12,42	-15,56	8,02	5,25	12,78	2201,78	1,76	-15,56	1,31	7,61
FeTa _{0,5} Nb _{0,5} TiZr _{0,5}	12,89	-16,41	8,52	5,43	13,28	2239,01	1,76	-16,41	1,31	8,06
FeMnNb _{0,5} TiZr _{0,5}	12,97	-15,38	8,23	5,88	12,92	1927,40	1,63	-15,38	1,33	6,65

IV. ELABORAREA ALIAJELOR CU ENTROPIE ÎNALTĂ CU PROPRIETĂȚI BIOCOMPATIBILE

Aliajele cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile pot fi obținute ca materiale solide, prin topire – turnare [77]. Elaborarea aliajelor cu entropie înaltă (FeMnNb_{0,5}TiZr_{0,5}, FeTa_{0,5}Nb_{0,5}Ti_{1,5}Zr_{0,5}, FeTa_{0,5}Nb_{0,5}TiZr_{0,5}) s-a realizat într-un cuptor cu inducție de tip Linn MFG – 30 cu atmosferă inertă de argon (figura IV.1). Ca materii prime pentru realizarea șarjelor s-au folosit metale de puritate tehnică. Aliajul topit a fost turnat în cuptor, într-o cochilă cilindrică de cupru (Ø5x20 cm). Ulterior (în cazul aliajului FeTa_{0,5}Nb_{0,5}Ti_{1,5}Zr_{0,5}), materialul metalic a fost retopit în aceleași condiții de lucru pentru obținerea unei compoziții chimice mai omogene.



Figura IV.1 - Cuptorul cu inducție Linn MFG – 30: 1 – generator de tensiune; 2 – camera de topire; 3 – recirculator de apă de răcire

Procesul tehnologic de elaborare - turnare a aliajelor cu entropie înaltă este prezentat în figura IV.2.

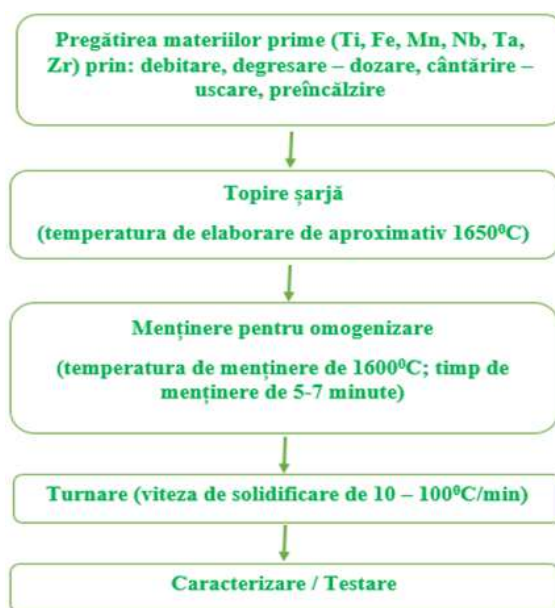


Figura IV.2 – Procesul tehnologic de elaborare – turnare a aliajelor cu entropie înaltă

V. METODE DE ÎMBUNĂTĂȚIRE A ALIAJELOR CU ENTROPIE ÎNALTĂ CU PROPRIETĂȚI BIOCOMPATIBILE

Îmbunătățirea structurii aliajelor cu entropie înaltă se realizează prin aplicarea de tratamente termice de recoacere, pentru a elimina tensiunile interne și a îmbunătăți structura obținută în urma proceselor de topire/turnare [87].

Tratamentul termic de recoacere are scopul de a dirija, prin încălzire și răcire, transformările în stare solidă, în sensul apropierii aliajului de echilibrul energetic și structural, al omogenizării chimice sau al obținerii unor constituenți cu un anumit grad de finețe, de uniformitate dimensională și distribuție în structură [88].

Tratamentul termic aplicat redă plasticitatea aliajelor cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile și elimină tensiunile interne și asigură o structură de echilibru, condiții necesare pentru o rezistență ridicată la coroziune și rezistență la temperaturi înalte [88].

În cazul aliajelor cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile, elaborate prin metoda de topire – turnare în cuptorul cu inducție, au fost aplicate tratamente termice de recoacere, în scopul omogenizării structurii (figura V.1). A fost utilizat un cuptor de tratament termic Nabertherm (figura V.2), aflat în cadrul Institutului Național de Cercetare – Dezvoltare pentru

Metale Neferoase și Rare (INCDMNR – IMNR). În figura V.3 sunt prezentate probele de aliaje după aplicarea tratamentului termic.

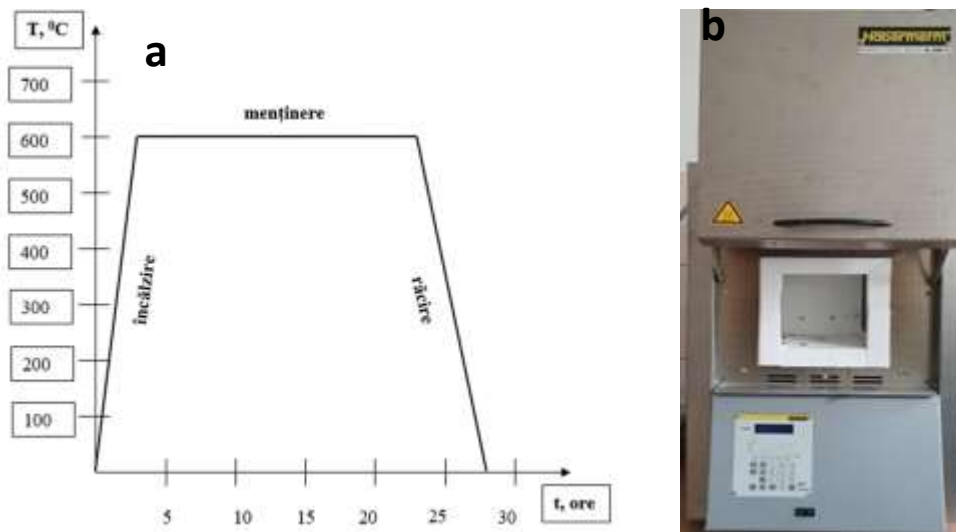


Figura V.1 – a. Diagramă transfer termic aliaje cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile; b. Cuptor de tratament termic Nabertherm



Figura V.3 – Probele aliajelor cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile după aplicarea tratamentului termic de recoacere de omogenizare

Se poate observa că aliajul cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile pe bază de Mn ($\text{FeMnNb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$) a fost afectat puternic de atmosfera oxidantă în timpul tratamentului termic, lingoul introdus deteriorându-se accentuat. Cele trei lingouri de aliaje cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile pe bază de Ta ($\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$; $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$; $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ retopit) au rezistat foarte bine tratamentului la temperaturi înalte.

VI. CARACTERIZAREA ALIAJELOR OBTINUTE PRIN TOPIRE ÎN CUPTOR CU INDUCȚIE

VI.1 Caracterizarea chimică

Aliajele cu entropie înaltă elaborate în cuptorul cu inducție au fost analizate chimic pentru stabilirea procentului de elemente chimice. Datele obținute sunt prezentate în tabelul VI.1.1.

Tabel VI.1.1 – Compoziția chimică nominală și cea determinată prin analiză chimică a aliajelor elaborate

	%. gr					
	Ti	Fe	Mn	Nb	Ta	Zr
FeTa_{0,5}Nb_{0,5}Ti_{1,5}Zr_{0,5} – ρ = 7,61 g/ cm³						
Nominal	23,14	18,02	-	14,97	29,17	14,7
Analiză	22,0	22,0	-	16,1	18,0	13,0
FeMnNb_{0,5}TiZr_{0,5} – ρ = 6,65 g/ cm³						
Nominal	19,09	22,28	21,92	18,53	-	18,18
Analiză	16,8	20,4	21,0	20,7	-	15,0
FeTa_{0,5}Nb_{0,5}TiZr_{0,5} – ρ = 8,06 g/ cm³						
Nominal	16,73	19,51	-	16,22	31,62	15,92
Analiză	17,0	22,1	-	14,7	23,0	13,5
FeTa_{0,5}Nb_{0,5}Ti_{1,5}Zr_{0,5} retopit – ρ = 7,61 g/ cm³						
Nominal	23,14	18,02	-	14,97	29,17	14,7
Analiză	19,2	18,42	-	15,8	25,0	12,4
FeTa_{0,5}Nb_{0,5}Ti_{1,5}Zr_{0,5} tratat termic						
Analiză	24,0	19,0	-	16,9	15,8	15,5
FeTa_{0,5}Nb_{0,5}TiZr_{0,5} tratat termic						
Analiză	16,4	18,7	-	11,2	30,0	14,0
FeMnNb_{0,5}TiZr_{0,5} tratat termic						
Analiză	20,0	16,0	-	16,1	25,0	13,0

VI.2 Caracterizarea prin microscopie optică

Caracterizarea prin microscopie optică s-a realizat cu ajutorul unui microscop Axio Scope A1m Imager (Figura VI.2.1) produs de compania Zeiss, care oferă funcții de câmp luminos, câmp obscur, DIC și polarizație și care este dotat cu lentile de contrast EC Epiplan 10 X / 50 X / 100X. Microscopul este prevăzut cu o cameră digitală de tip Canon Pomer Shot A 640 cu Zoom digital 10X pentru captare de imagini performante și soft de tip AxioVision Release 4.6.3 pentru analiza și procesarea de imagini de specialitate.

În figura VI.2.1 sunt prezentate probe ale aliajelor cu entropie înaltă, cu proprietăți biocompatibile, elaborate în cuptorul cu inducție și înglobate în vederea caracterizării optice.

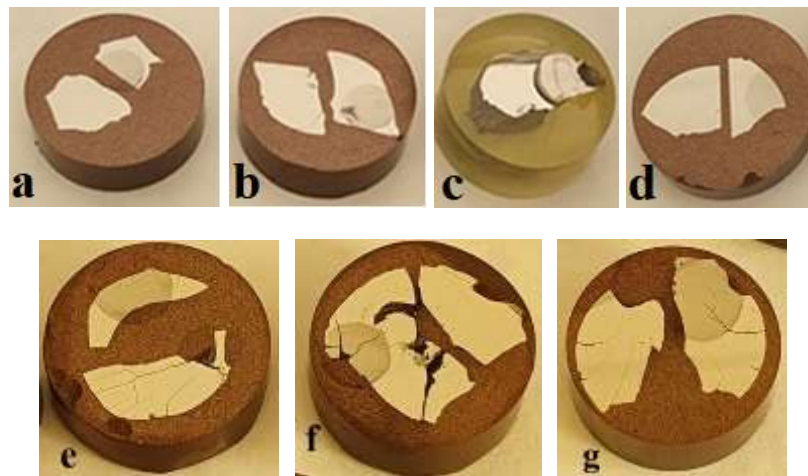


Figura VI.2.1 – Aliaje cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile înglobate în vederea caracterizării optice (a- $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$; b – $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$; c – $\text{FeMnNb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$; d - $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ retopit; e - $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ tratat termic; f – $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$ tratat termic; g - $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ retopit, tratat termic)

În figurile VI.2.2 și VI.2.3 sunt prezentate micrografiile aliajelor $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ și $\text{FeMnNb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$.



Figura VI.2.2 – Micrografiile aliajului $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ (a – proba neatacată, 200x; b – proba atacată, imersată în ulei de cedru, 900x)

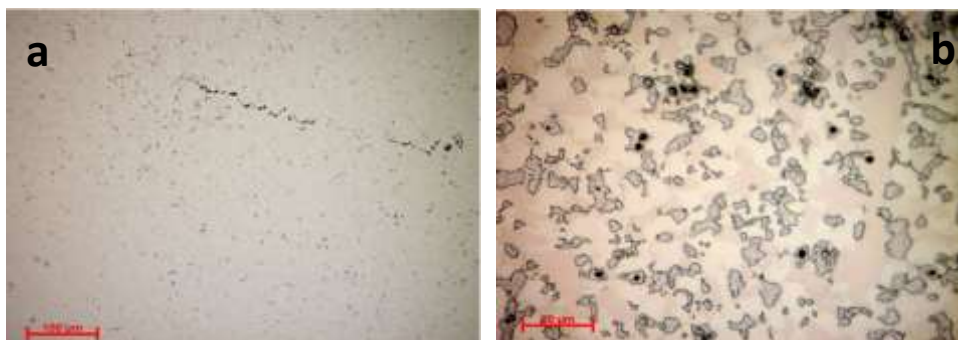


Figura VI.2.3 – Micrografiile aliajului $\text{FeMnNb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$ (a – proba neatacată, 200x; b – proba atacată, imersată în ulei de cedru, 900x)

Pentru a putea analiza comportamentul aliajelor cu entropie ridicată cu proprietăți biocompatibile, a fost determinată microdurețea Vickers [97 - 98], prin realizarea a trei indentații, în urma cărora s-a făcut o medie care este trecută în tabelul VI.2.1.

Tabel VI.2.1 – Valorile microdureților Vickers pentru aliajele cu entropie înaltă

Aliaj	Microdurețate Vickers
$\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$	802,8 HV
$\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$	898,2 HV
$\text{FeMnNb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$	802,9 HV
$\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ retopit	699,0 HV
$\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ tratat termic	910,4 HV
$\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$ tratat termic	782,2 HV
$\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ retopit, tratat termic	729,4 HV

VI.3 Caracterizarea prin difracție de raze X

Deteția XRD s-a realizat cu ajutorul unui difractometru Bruker D8, care dispune de un tub de focalizare de radiație X, pe lungimea de undă a Cu și un detector SOL X în geometrie Bragg-Brentano, cu raza primară și cea secundară de 250 mm.

În figurile VI.3.1 – VI.3.2 sunt reprezentate difractogramele probelor de aliaje cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ retopit și $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$ tratat termic și analizele calitative ale faze identificate.

În tabelele VI.3.1 – VI.3.2 sunt prezentate legendele analizelor calitative de fază pentru aliajele cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$ retopit și $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$ tratat termic elaborate anterior. Au fost utilizate notațiile: BCC – structură cubică cu volum centrat (body centered cubic); HC – structură hexagonal compactă (hexagonal compact); CC – structura cubica complexă (complex cubic).

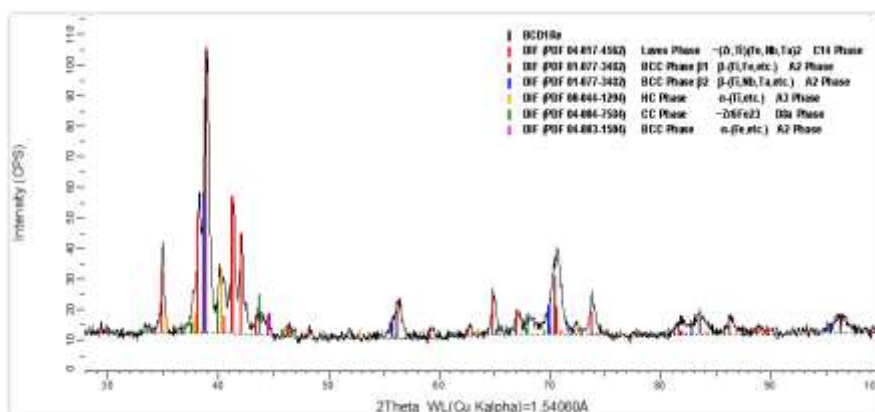


Figura VI.3.1 - Porțiune reprezentativă a analizei calitative de fază pentru proba de aliaj FeTa_{0.5}Nb_{0.5}Ti_{1.5}Zr_{0.5} retopit

Tabel VI.3.1 – Legenda analizei calitative de fază pentru aliajul FeTa_{0.5}Nb_{0.5}Ti_{1.5}Zr_{0.5} retopit

Legenda	Denumirea fazelor	Proporția fazelor	Legenda	Denumirea fazelor	Proporția fazelor
Roșu	Faza Laves; tip C14; (Zr,Ti)(Fe,Nb,Ta) ₂	32	Portocaliu	Faza HC; Tip A3 α-(Ti, etc.)	11
Maro	Faza CVC- β1; Tip A2 β-(Ti, Fe, etc.)	31	Verde	Faza CC; Tip D8 _a ~Zr ₆ Fe ₂₃	9
Albastru	Faza CVC β2; Tip A2 β-(Ti, Nb, Ta, etc.)	15	Magenta	Faza CVC; Tip A2 α-(Fe, etc.)	2

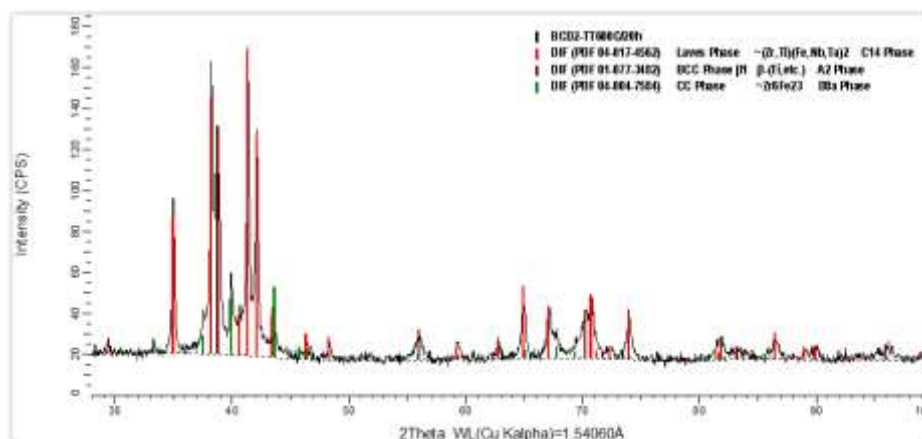


Figura VI.3.2 - Porțiune reprezentativă a analizei calitative de fază pentru proba de aliaj FeTa_{0.5}Nb_{0.5}TiZr_{0.5} tratat termic

Tabel VI.3.2 – Legenda analizei calitative de fază pentru aliajul FeTa_{0.5}Nb_{0.5}TiZr_{0.5} tratat termic

Legenda	Denumirea fazelor	Proporția fazelor	Legenda	Denumirea fazelor	Proporția fazelor
Roșu	Faza Laves; tip C14; (Zr,Ti)(Fe,Nb,Ta) ₂	63	Verde	Faza CC; Tip D8 _a ~Zr ₆ Fe ₂₃	14
Maro	Faza CVC- β1; Tip A2 β-(Ti, Fe, etc.)	23			

Fazele identificate în aliajele cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile sunt soluții solide (ss) de substituție. De asemenea, se poate observa că variația proporției fazelor este mai sensibilă la retopire decât la tratament termic (TT): Faza Laves rămâne practic constantă după aplicarea tratamentului termic, dar scade în aliajul retopit. Pe de altă parte, cantitatea fazelor CVC: β1 + β2 tinde să crească prin retopire.

VI.4 Caracterizarea prin microscopie electronică

Caracterizarea SEM-EDAX a fost realizată cu un microscop electronic cu baleiaj de înaltă rezoluție FEI Inspect F50 (Field Emission Gun) și spectrometrie de raze X tip EDAX, cu evaluarea gradientilor de compoziție chimică, identificarea și evaluarea cantitativă a elementelor chimice din eșantion sau din elementele de structură: faze, precipitați, incluziuni, etc [103 - 105]. Imagini SEM-EDAX reprezentative pentru probele de aliaj FeMnNb_{0,5}TiZr_{0,5} și FeTa_{0,5}Nb_{0,5}TiZr_{0,5} tratat termic rezultate în urma procesului de elaborare, sunt prezentate în figurile VI.4.1 și VI.4.2.

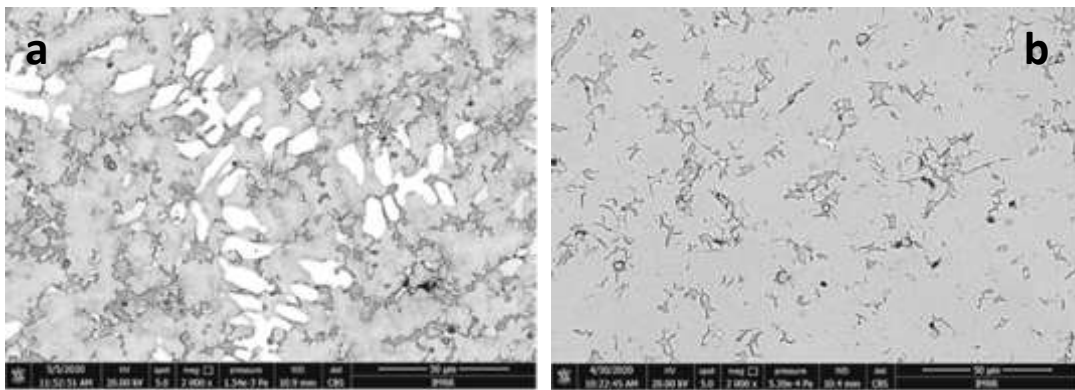


Figura VI.4.1 - Imaginile SEM ale probelor de aliaj a: FeTa_{0,5}Nb_{0,5}TiZr_{0,5} tratat termic și b: FeMnNb_{0,5}TiZr_{0,5}

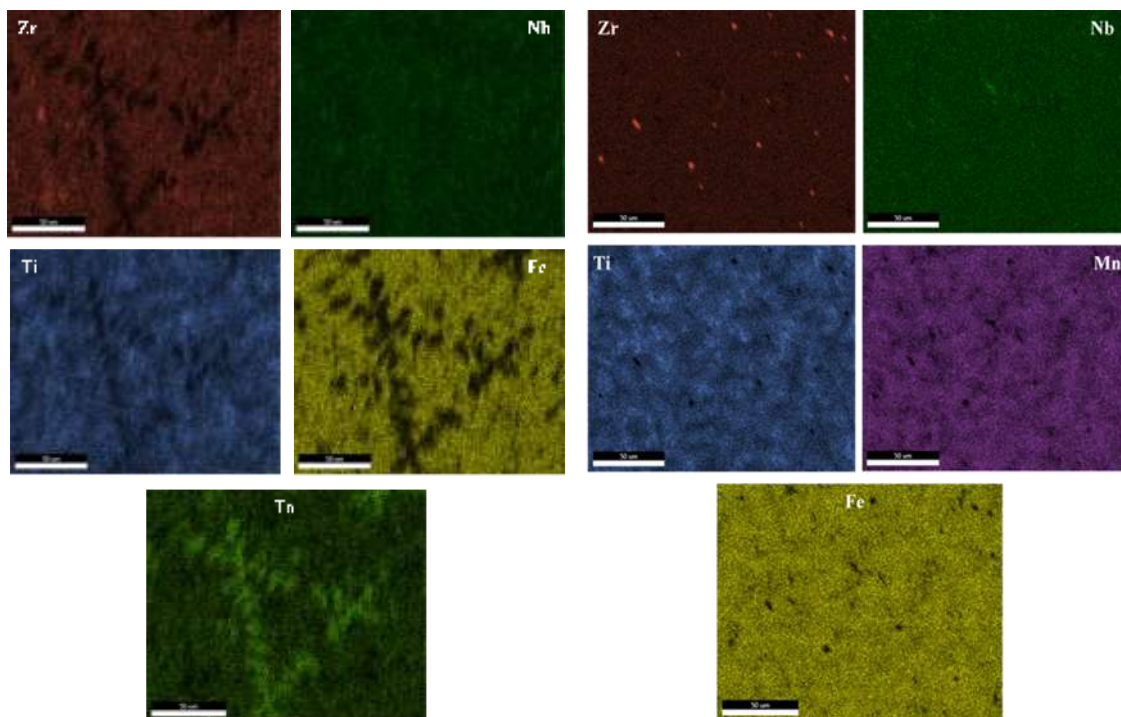


Figura VI.4.2 – Rezultatele analizelor EDS/Map ale probelor de aliaj a: $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$ tratat termic și b: $\text{FeMnNb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$

VI.5 Caracterizarea mecanică

Proprietățile mecanice ale aliajelor determină modul de comportare sub acțiunea forțelor exterioare, în cazul diferitelor solicitări mecanice [106 - 109]. Pentru caracterizarea mecanică au fost alese aliajele cu entropie înaltă $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ și $\text{FeMnNb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$, care au fost obținute prin procedee de topire – turnare în cuptor cu inducție. Au fost alese aceste două aliaje, deoarece trei din cele patru aliaje elaborate au fost selectate din sistemul FeTaNbTiZr , diferența dintre ele fiind proporția elementelor constituente. De asemenea, aliajul $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ a fost retopit, în scopul omogenizării structurii interne, astfel obținându-se un nou aliaj. Cel de-al patrulea aliaj cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile elaborat face parte din sistemul FeMnNbTiZr , astfel că o comparație a modului de comportare a aliajelor $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ și $\text{FeMnNb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$ la aplicarea diferitelor forțe exterioare este extrem de utilă.

În figurile VI.5.1 este prezentată o comparație a modulelor de elasticitate ale aliajelor cu entropie înaltă $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ și $\text{FeMnNb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$, iar în figura VI.5.2 este realizată o comparație a modulelor de rigiditate ale acestor aliaje.

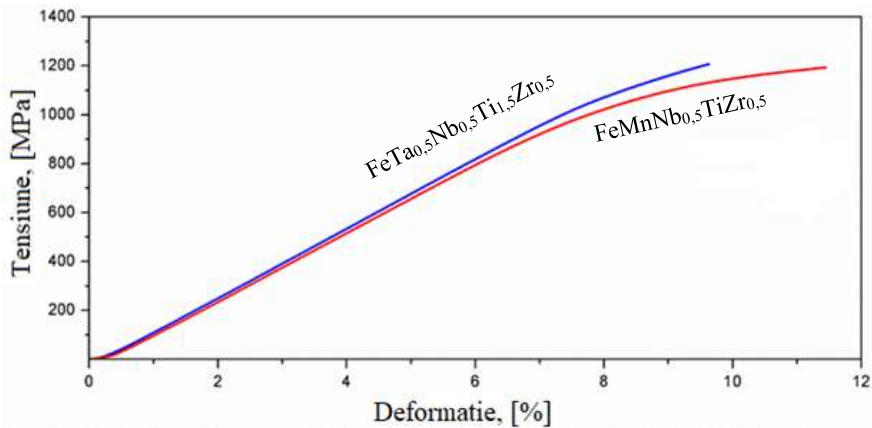


Figura VI.5.1 - Comparație a modulelor de elasticitate ale aliajelor cu entropie înaltă $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ și $\text{FeMnNb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$

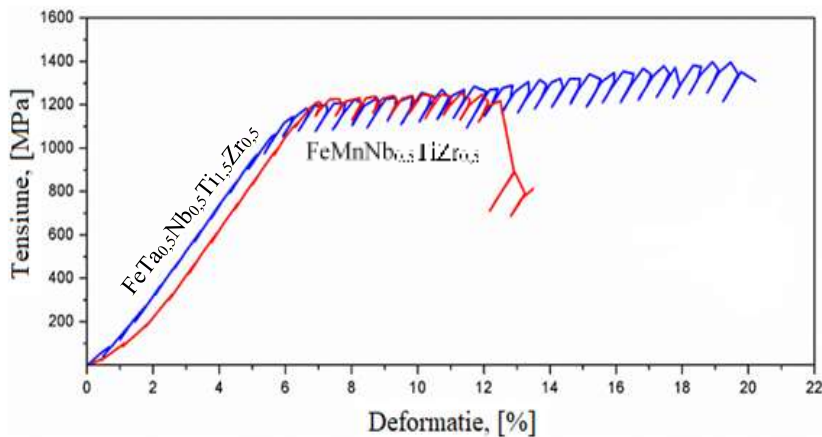


Figura VI.5.2 - Comparație a modulelor de rigiditate ale aliajelor cu entropie înaltă $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ și $\text{FeMnNb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$

Modulele de elasticitate au fost obținute din panta curbelor pentru cele două probe de aliaj. Se observă că rezistențele la curgere ale celor două aliaje sunt mai mari de 1200 MPa, iar modulele de elasticitate pentru cele două probe sunt de 35,49 GPa, respectiv 34,47 GPa.

Modulele de rigiditate pentru cele două probe de aliaje sunt 13,34 GPa și, respectiv, 12,96 GPa.

Testele de compresiune au evidențiat valori ridicate pentru deformarea relativă, comparabilă cu ale aliajelor pe bază de Ti, la o rezistență mult superioară. Proba de aliaj $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ (1255,89 GPa și o deformare la rupere de 13,491%) are proprietăți superioare la compresiune față de proba de aliaj $\text{FeMnNb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$ (rezistență de 1398,45 GPa și deformare la rupere de 20,21).

VI.6 Studii privind rezistența la coroziune a aliajelor cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile

Comportarea la coroziune a aliajelor cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile, obținute pe cale experimentală, a fost cercetată în medii simulant fiziologice umane, respectiv în mediul de soluție perfuzabilă de tip NaCl și soluție perfuzabilă lactat Ringer. Experimentele au fost realizate prin testare potențio - dinamică folosind un potențiostat – galvanostat tip AUTOLAB, echipat cu soft specializat de coroziune, incluzând modulele PGSTAT302N, BA și SCAN250, aflat în dotarea Facultății de Știința și Ingineria Materialelor, Universitatea Politehnică din București. Rezultatele privind comportarea la coroziune sunt redată pentru tipul de aliaj și soluția de testare în figurile VI.6.1 – VI.6.2.

□ Mediu de soluție perfuzabilă de NaCl (cu NaCl 9g la 1000ml de soluție perfuzabilă)

Pentru aliajele experimentale, se observă că potențialul de coroziune se deplasează la valori mai electropozitive, în funcție de tipul de aliaj experimental, respectiv de la -187mV (la aliajul $\text{FeMnNb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$), la -177mV (la aliajul $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$), apoi la -70mV (la aliajul $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$), ajungând la o valoare pozitivă de +79 mV (la aliajul $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$). În aceeași măsură scad și valorile curenților de coroziune, respectiv $1,99 \cdot 10^{-3} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (la aliajul $\text{FeMnNb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$), $1,13 \cdot 10^{-3} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (la aliajul $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$), $5,89 \cdot 10^{-5} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (la aliajul $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$), având cea mai mică valoare la aliajul retopit, respectiv $3,16 \cdot 10^{-6} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (la aliajul $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$). De asemenea, viteza de coroziune, care este în legătură cu densitatea curentului de coroziune, scade în același mod de la $40,36 \mu\text{m}/\text{an}$ (la aliajul $\text{FeMnNb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$), la $22,9 \mu\text{m}/\text{an}$ (la aliajul $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$), $11,93 \mu\text{m}/\text{an}$ (la aliajul $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$) și ajungând la $0,067 \mu\text{m}/\text{an}$ (la aliajul $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$). Se poate concluziona că în acest mediu de testare, toate aliajele elaborate prin topire - turnare au comportări similare, existând o diferențiere dată de compoziția chimică a aliajului experimental, respectiv deplasarea valorilor potențialului de coroziune la valori mai electropozitive, determină scăderea densității curentului de coroziune și scăderea vitezei de coroziune până la o valoare foarte mică, de $0,067 \mu\text{m}/\text{an}$.

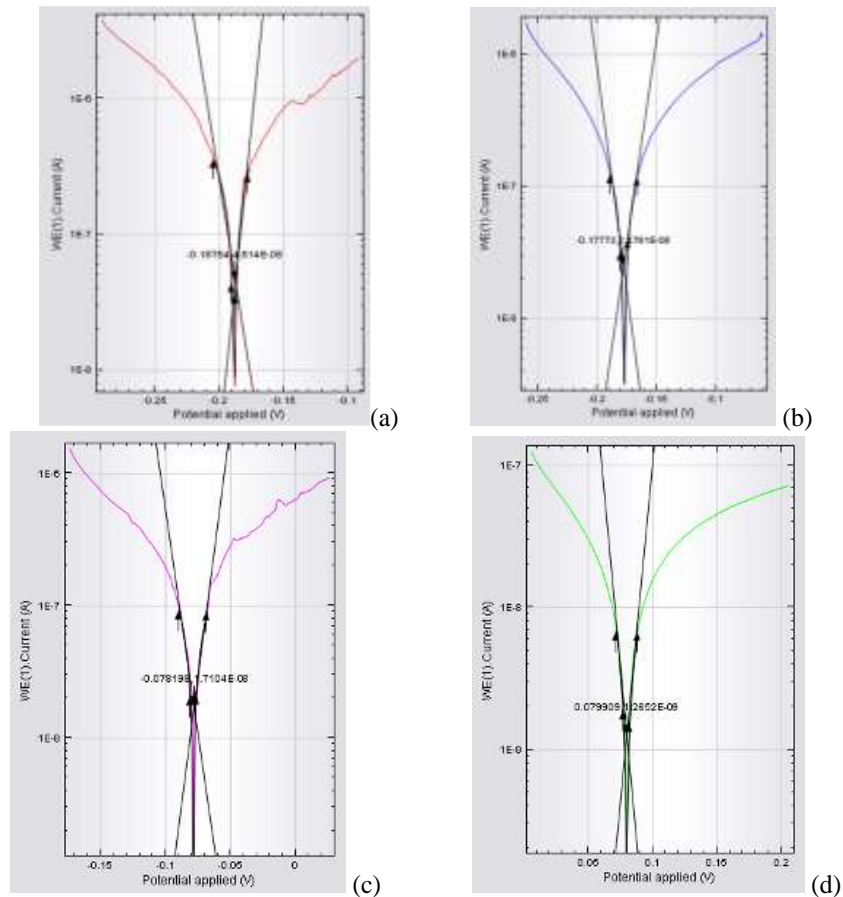


Figura VI.6.1 - Construirea pantei Tafel a aliajelor cu entropie înaltă, cu proprietăți biocompatibile, obținute pe cale experimentală, după testare în soluția perfuzabilă de NaCl: a - aliaj FeMnNb_{0,5}TiZr_{0,5}; b – aliaj FeTa_{0,5}Nb_{0,5}TiZr_{0,5}; c - aliaj FeTa_{0,5}Nb_{0,5}Ti_{1,5}Zr_{0,5}; d- aliaj FeTa_{0,5}Nb_{0,5}Ti_{1,5}Zr_{0,5} retopit în cuptor cu inducție

❖ Mediu de lactat, soluție Ringer

Pentru aliajele experimentale se observă deplasarea potențialului de coroziune de la -188mV (la aliajul FeTa_{0,5}Nb_{0,5}Ti_{1,5}Zr_{0,5}), la -177mV (la aliajul FeTa_{0,5}Nb_{0,5}TiZr_{0,5}), -90mV (la aliajul FeTa_{0,5}Nb_{0,5}Ti_{1,5}Zr_{0,5}) ajungând la valori de -80mV (la aliajul FeTa_{0,5}Nb_{0,5}Ti_{1,5}Zr_{0,5} retopit în cuptor cu inducție). De asemenea, valorile densității de coroziune scad de la 1,16 · 10⁻³ μA/cm² (la aliajul FeMnNb_{0,5}TiZr_{0,5}), la 2,01 · 10⁻⁴ μA/cm² (la aliajul FeTa_{0,5}Nb_{0,5}TiZr_{0,5}), 8,24 · 10⁻³ μA/cm² (la aliajul FeTa_{0,5}Nb_{0,5}Ti_{1,5}Zr_{0,5}) și respectiv 3,71 · 10⁻⁵ μA/cm² (la aliajul FeTa_{0,5}Nb_{0,5}Ti_{1,5}Zr_{0,5} retopit în cuptor cu inducție). În același mod scad și valorile vitezei de coroziune, de la 23,45 μm/an (la aliajul FeMnNb_{0,5}TiZr_{0,5}), la 4,063 μm/an (la aliajul FeTa_{0,5}Nb_{0,5}TiZr_{0,5}), la 1,66 μm/an (la aliajul FeTa_{0,5}Nb_{0,5}Ti_{1,5}Zr_{0,5}), până la 0,75 μm/an (la aliajul FeTa_{0,5}Nb_{0,5}Ti_{1,5}Zr_{0,5} retopit în cuptor cu inducție). Față de comportamentul aliajelor în soluție de NaCl, valorile parametrilor de coroziune în soluție Ringer se pot aprecia aproximativ similare, cu excepția aliajului FeTa_{0,5}Nb_{0,5}Ti_{1,5}Zr_{0,5} retopit în cuptor cu inducție, cu o valoare pozitivă a potențialului de coroziune și un curent foarte scăzut la coroziune în raport cu celelalte aliaje, în aceeași stare.

Se constată, de asemenea, pentru testarea în soluție Ringer, faptul că potențialul de coroziune se deplasează la valori mai electropozitive, curentul de coroziune și vitezele de coroziune scad în același mod în funcție de compoziția chimică a aliajului. Aceeași observație poate fi făcută atât pentru valorile densităților de curent, de la $3,43 \cdot 10^{-4} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (la aliajul $\text{FeMnNb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$), la $9,89 \cdot 10^{-5} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (la aliajul $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$), la $2,36 \cdot 10^{-5} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (la aliajul $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$) și $1,23 \cdot 10^{-6} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ (la aliajul $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ retopit in cuptor cu inducție), cât și pentru valorile vitezelor de coroziune, care se află într-un domeniu cuprins între $6,9 \mu\text{m}/\text{an} \div 0,026 \mu\text{m}/\text{an}$. Potențialul de coroziune deplinsându-se de la -188mV (la aliajul $\text{FeMnNb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$), -70mV (la aliajul $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$), -40mV (la aliajul $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$), ajungând la -20mV (la aliajul $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ retopit in cuptor cu inducție). De asemenea, are loc și o micșorare atât a valorilor densităților de curent, de la $4,67 \cdot 10^{-3} \mu\text{A}/\text{cm}^2$, la $1,26 \cdot 10^{-3} \mu\text{A}/\text{cm}^2$, la $1,13 \cdot 10^{-3} \mu\text{A}/\text{cm}^2$ și $9,83 \cdot 10^{-7} \mu\text{A}/\text{cm}^2$, cât și a vitezelor de coroziune de la $99,7 \mu\text{m}/\text{an}$, la $22,5 \mu\text{m}/\text{an}$, $22,9 \mu\text{m}/\text{an}$ și ajungând la $0,021 \mu\text{m}/\text{an}$ la aliajul $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ retopit in cuptor cu inducție.

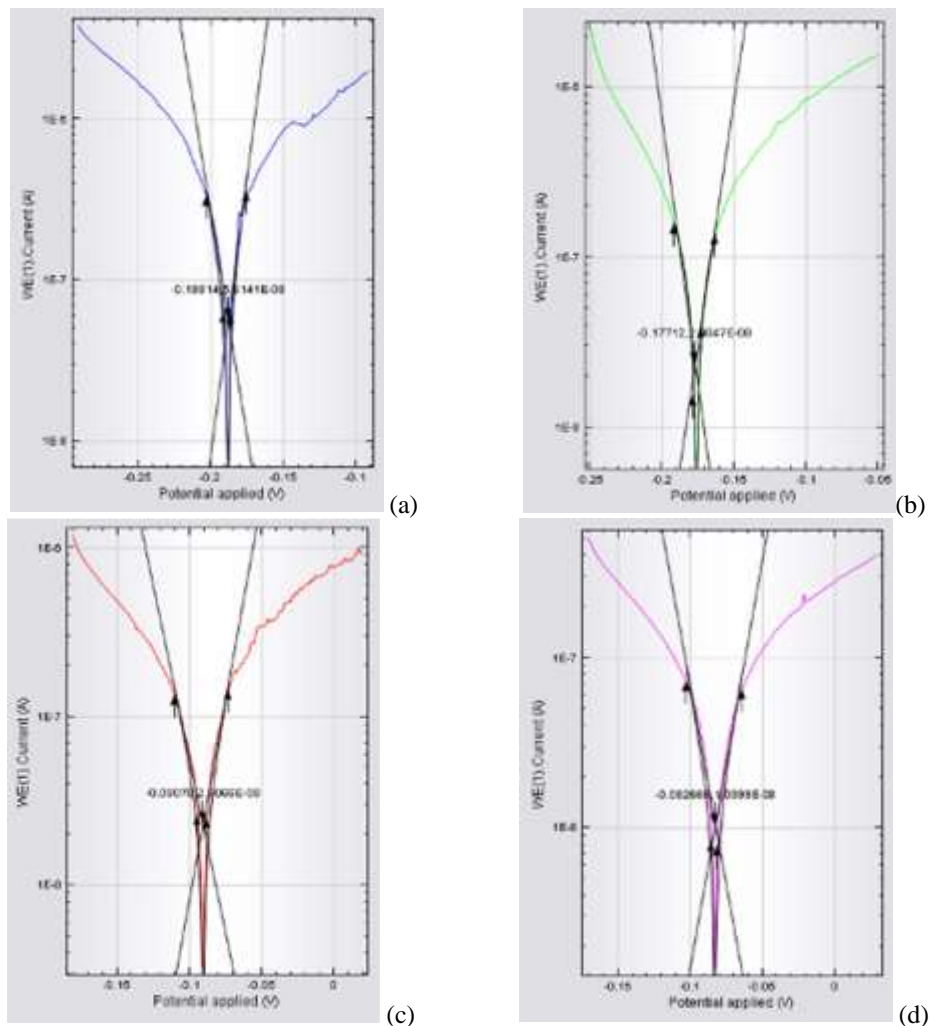


Figura VI.6.2 - Construirea pantei Tafel a aliajelor cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile, după testare în soluția Ringer: a – aliaj $\text{FeMnNb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$; b – aliaj $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$; c- aliaj $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$; d – aliaj $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ retopit în cuptor cu inducție

În figura VI.6.3 sunt prezentate rezultatele comparative ale vitezelor de coroziune ale aliajelor obținute pe cale experimentală după testare în medii simulant umane.

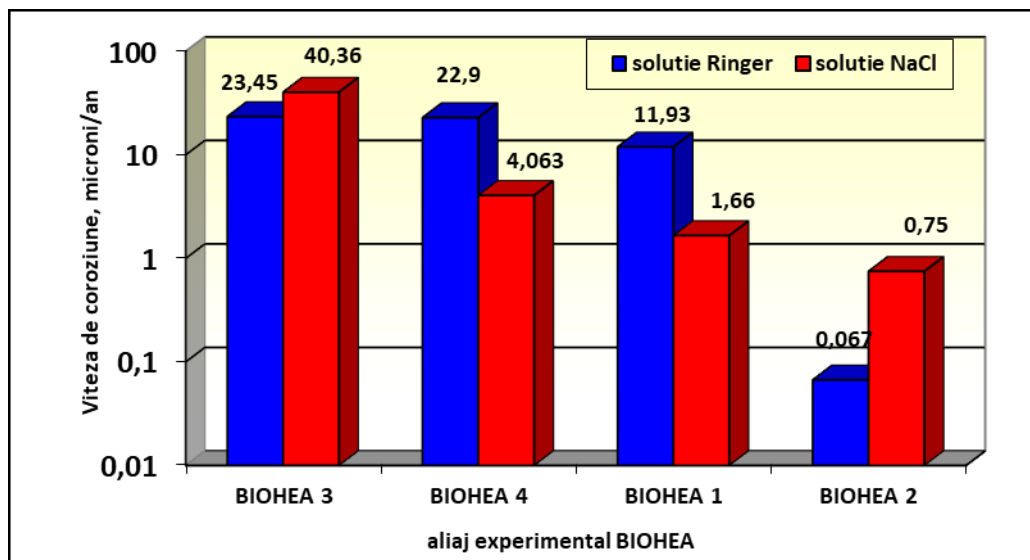


Figura VI.6.3 - Rezultate comparative ale vitezelor de coroziune ale aliajelor obținute pe cale experimentală după testare în medii simulant umane (BIOHEA 1: $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$; BIOHEA 2: $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$; BIOHEA 3: $\text{FeMnNb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$; BIOHEA 4: $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$)

VI.7 Selectarea aliajului cu cele mai bune proprietăți utilizând metoda TOPSIS

Metoda TOPSIS a fost elaborată de Hwang și Youn și dezvoltă o tehnică de ordonare prin similaritate cu soluția ideală.

În cadrul tezei de doctorat a fost utilizată această metodă în scopul determinării aliajului care este cel mai potrivit pentru a fi utilizat la realizarea implanturilor. Pentru alegerea aliajului care se află la cea mai mică distanță de soluția ideală au fost selectate patru criterii: densitate, microduratea, viteza de coroziune în NaCl și viteza de coroziune în soluție Ringer.

A fost calculată matricea consecințelor normalizate (tabel VI.7.1)

Tabel VI.7.1 – Matricea consecințelor normalizate

Aliaj	Densitate, g/cm^3	Microduratea, HV	Viteza coroziune, NaCl, $\mu\text{m}/\text{an}$	Viteza coroziune, Ringer, $\mu\text{m}/\text{an}$
$\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$	0,5073	0,4994	0,2490	0,0695

FeTa _{0,5} Nb _{0,5} TiZr _{0,5}	0,5373	0,5587	0,4779	0,1702
FeMnNb _{0,5} Ti _{1,5} Zr _{0,5}	0,4433	0,4994	0,8424	0,9824
FeTa _{0,5} Nb _{0,5} Ti _{1,5} Zr _{0,5} retopit	0,5073	0,4348	0,0014	0,0314

A fost calculată matricea decizională normalizată (tabel VI.7.2)

Tabel VI.7.2 – Matricea decizională normalizată

Aliaj	Densitate, g/cm ³	Microduritate, HV	Viteza coroziune, NaCl, μm/an	Viteza coroziune, Ringer, μm/an
FeTa _{0,5} Nb _{0,5} Ti _{1,5} Zr _{0,5}	0,1015	0,0999	0,0498	0,0139
FeTa _{0,5} Nb _{0,5} TiZr _{0,5}	0,1075	0,1117	0,0956	0,0340
FeMnNb _{0,5} Ti _{1,5} Zr _{0,5}	0,0887	0,0999	0,1685	0,1965
FeTa _{0,5} Nb _{0,5} Ti _{1,5} Zr _{0,5} retopit	0,1015	0,0870	0,0003	0,0063

A fost calculată soluția ideală pozitivă V⁺ și soluția ideală negativă V⁻ (tabel VI.7.3).

Tabel VI.7.3 – Soluția ideală pozitivă și soluția ideală negativă pentru criteriile analizate

Soluția ideală pozitivă, soluția ideală negativă	Densitate, g/cm ³	Microduritate, HV	Viteza coroziune, NaCl, μm/an	Viteza coroziune, Ringer, μm/an
V ⁺	0,0887	0,1117	0,0003	0,0063
V ⁻	0,1075	0,0870	0,1685	0,1965

A fost determinată distanța ideală de la orice alternativă la soluția ideală pozitivă sau soluția ideală negativă (tabel VI.7.4).

A fost calculat un scor de performanță, R_i (tabel VI.7.4).

Tabel VI.7.4 – Distanța ideală de la orice alternativă la soluția ideală pozitivă sau soluția ideală negativă și scorul de performanță

Aliaj	d_i^+	d_i^-	R_i
$\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$	0,06	0,22	0,79
$\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{TiZr}_{0,5}$	0,11	0,18	0,61
$\text{FeMnNb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$	0,27	0,02	0,08
$\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ retopit	0,03	0,27	0,91

Analizând rezultatele obținute, se poate observa că cea mai ridicată valoare o are aliajul $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ retopit, urmat de $\text{FeTa}_{0,5}\text{Nb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$. De asemenea, cea mai scăzută valoare a scorului de performanță o are aliajul $\text{FeMnNb}_{0,5}\text{Ti}_{1,5}\text{Zr}_{0,5}$ (figura VI.7.1).

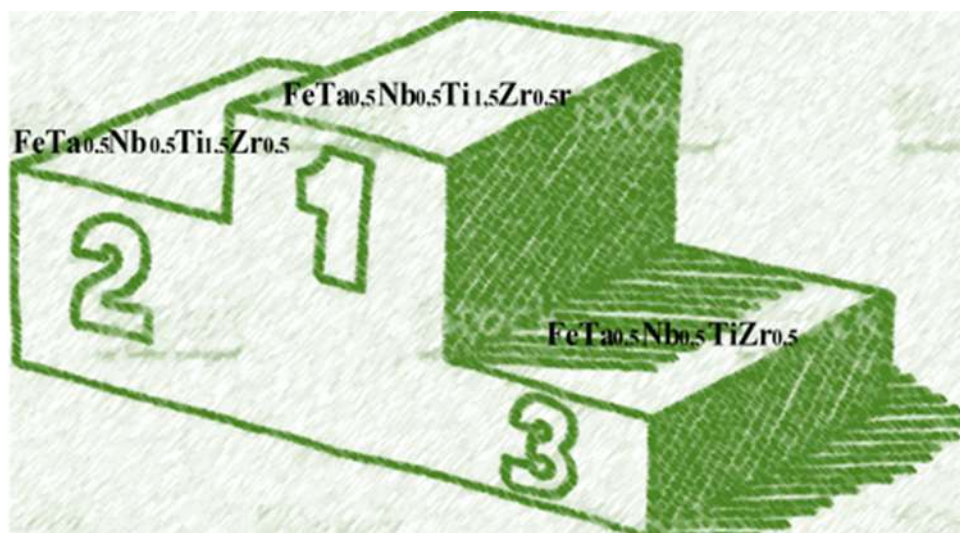


Figura VI.7.1 – Clasament al scorului de performanță obținut de aliajele cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile elaborate în cuptor cu inducție

CONCLUZII

C1. Concluzii generale

- Încă de la început, oamenii au fost preocupați de restaurarea unor părți ale corpului, care au fost deteriorate sau pierdute datorită unor accidente sau boli.
- Deși calătoria civilizațională a început odată cu descoperirea metalelor native și utilizarea lor, descoperirea primelor aliaje și a tehnicilor de obținere a acestora a adus proprietăți mai bune și întrebuințări noi ale acestora.
- Biocompatibilitatea reprezintă proprietatea biomaterialelor prin care, în urma implantării lor într-un organism viu, nu produc reacții adverse și sunt acceptate de țesuturile ce le înconjoară.
- Fiecare clasă de biomateriale prezintă o serie de caracteristici, în funcție de materialele din care sunt realizate și de cerințele funcționale ale implantului. Proprietățile pe care trebuie să le îndeplinească un implant sunt: proprietăți mecanice (modul de elasticitate, rezistența la tracțiune, compresiune, forfecare, ductilitate, duritate) proprietăți ale suprafețelor (tensiunea și energia superficială, rugozitatea), proprietăți de biocompatibilitate, rezistența la coroziune, eficiența biomaterialelor.
- Biomaterialele pot avea aplicații multiple, precum: înlocuirea unei părți bolnave sau vătămate (articulații artificiale de șold, rinichi artificiali, etc), asistarea la vindecare (suturile, plăcile sau șuruburile la os), îmbunătățirea funcției (stimulator cardiac, lentile de contact, etc), corectarea anomaliilor funcționale (tijă verticală Harrinton), corectarea unor probleme estetice (mărirea bărbiei, etc), ajutor în stabilirea diagnosticului (sonde, tuburi de drenaj, etc), ajutor în aplicarea tratamentelor (tuburi de drenaj, canule, etc).
- O nouă categorie de biomateriale metalice pot fi considerate aliajele cu entropie înaltă. Acestea reprezintă o clasă nouă de materiale metalice cu o strategie distinctă de sinteză și sunt diferite de aliajele convenționale, care au la bază unul sau două elemente principale, deoarece sunt compuse din cinci sau mai multe elemente principale. Limita superioară preconizată este de treisprezece elemente și este arbitrară. S-a demonstrat că odată ce această valoare este depășită, beneficiile obținute prin adăugarea de elemente de aliere sunt ne semnificative.
- Aliajele cu entropie înaltă prezintă o multitudine de caracteristici atractive, cum ar fi duritatea mare, rezistență foarte bună la uzură, rezistență la oboseală, o foarte bună rezistență la rupere la temperaturi ridicate, stabilitate termică bună și rezistență sporită la oxidare și coroziune.
- Pentru a determina compoziția optimă a aliajelor cu entropie înaltă, cu proprietăți biocompatibile, au fost utilizate diverse metode de selecție bazate pe: influența elementelor de aliere asupra proprietăților aliajului, criteriile structurale, termodinamice și cinetice.

- Analizând proprietățile principalelor elemente chimice utilizate la obținerea aliajelor cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile, au fost selectate patru elemente care se folosesc în prezent în practică: Ti, Zr, Nb, Ta, care sunt considerate baza sistemelor de aliaje elaborate. Acestea au proprietăți anticorozive excelente, rezistență la uzură, prelucrabilitate și biocompatibilitate. Acestui grup de elemente au fost adăugate Fe și Mn care deși nu fac parte din grupul elementelor cu biocompatibilitate ridicată au calitatea de a stabiliza structuri bazate preponderent pe soluții solide în aliajele cu entropie înaltă. De asemenea, aceste elemente au un preț redus și pot scădea semnificativ costul final al aliajului. Pe baza acestor elemente chimice au fost selectate două sisteme de aliaje: FeTaNbTiZr și FeMnNbTiZr.
- Pentru a cerceta procesul de redistribuire a soluțiilor solide în timpul procesului de solidificare a fost utilizat programul de calcul MatCalc. Instrumentele de analiză utilizate au constat în realizarea unor diagrame de echilibru și de tip Scheill – Gulliver, care oferă informații privind procesul de difuzie lentă, caracteristic aliajelor cu entropie înaltă și estimarea teoretică a pragului de solidificare.
- Pentru a putea proiecta compozițiile optime ale aliajelor cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile, în cazul celor două sisteme de aliaje alese, FeTaNbTiZr și FeMnNbTiZr, au fost efectuate calcule al criteriilor termodinamice, variind proporția fiecărui element în parte.
- Din analiza rezultatelor de modelare MatCalc pentru sistemul de aliaje FeTaNbTiZr, se observă că obținerea unei structuri preponderent formată din soluții solide se realizează la procente ridicate de Ta, Nb și Zr. În caz contrar Ti trebuie menținut la procente relativ scăzute. Prin înlocuirea Ta cu Mn, în sistemul de aliaje FeMnNbTiZr, influența cea mai importantă la formarea structurii bogate în soluții solide o are Zr.
- Din analiza criteriilor aliajelor cu entropie înaltă, de determinarea a structurii, s-a observat că creșterea sau diminuarea proporției unui element poate avea efecte pozitive sau negative asupra formării de soluții solide.
- Principalul factor la definirea compozițiilor de aliaje finale sunt caracteristicile cerute de domeniul de aplicabilitate al acestora. Dintre acestea specificăm: biocompatibilitate, modul de elasticitate moderat, densitate redusă și costul aliajului. Biocompatibilitatea este influențată major de conținutul de Ti, Ta, Nb, Zr. Modulul de elasticitate este îmbunătățit prin reducerea conținutului de compuși intermetalici, iar densitatea prin creșterea conținutului de Ti și Mn și scăderea conținutului de Ta. Costul materialului este îmbunătățit considerabil la adăugarea unui conținut ridicat de Fe și Mn.
- În urma efectuării analizei influenței elementelor de aliere asupra caracteristicilor cerute pentru aliajele biocompatibile și a tendinței de formare a soluțiilor solide pentru fiecare sistem de aliaje în parte, au fost propuse trei aliaje cu entropie înaltă: FeTa_{0,5}Nb_{0,5}Ti_{1,5}Zr_{0,5}; FeTa_{0,5}Nb_{0,5}TiZr_{0,5}; FeMnNb_{0,5}TiZr_{0,5}.
- Aliajele propuse au fost elaborate prin metoda de topire - turnare în cuptorul cu inducție de tip Linn MFG – 30 cu atmosferă inertă de argon. Acesta oferă avantaje deosebite, permițând

obținerea unei omogenități compoziționale la topirea de aliaje cu conținuturi de elemente cu puncte de topire mult distanțate valoric, cu condiția miscibilității în stare solidă.

- Îmbunătățirea structurii aliajelor cu entropie înaltă se realizează prin aplicarea de tratamente termice de recoacere (menținere timp de 20 de ore la temperatura de 600⁰C), pentru a elimina tensiunile interne și a îmbunătăți structura obținută în urma proceselor de topire/turnare.
- După aplicarea tratamentelor termice, aliajele cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile au fost analizate din punct de vedere mecanic, structural și fizico – chimic. De asemenea, a fost evaluată și rezistența la coroziune a acestora în medii fiziologice simulate.
- Aliajele obținute prin procedeul de topire/turnare în cuptorul cu inducție au fost caracterizate din punct de vedere chimic, optic, difracție de raze X, SEM – EDAX, mecanic și au fost determinate microduratea și rezistența la coroziune.
- Analizele de difracție de microscopie optică și SEM/EDS efectuate indică prezența unor incluziuni nemetalice, atât cu aspect sferoidal, cât și de simetrie rombică, ce sunt cuprinse preponderent în zona interdendritică.
- Aliajele obținute au fost caracterizate și din punct de vedere mecanic; au fost alese aliaje din sistemele FeTaNbTiZr și FeMnNbTiZr, cărora le-au fost determinate modulele de elasticitate și rigiditate și deformația la rupere. S-a putut observa că aliajele pe bază de Ta au proprietăți mecanice superioare aliajelor pe bază de Mn.
- Au fost efectuate studii privind rezistența la coroziune a aliajelor cu entropie înaltă din sistemele FeTaNbTiZr și FeMnNbTiZr, în medii simulant fiziologice umane, respectiv în mediul de soluție perfuzabilă de tip NaCl și soluție perfuzabilă lactat Ringer. Cele mai bune rezultate privind rezistența la coroziune au fost obținute de aliajul FeTa_{0,5}Nb_{0,5}Ti_{1,5}Zr_{0,5}.
- Pentru a putea determina care din aliajele cu entropie înaltă elaborate în cuptorul cu inducție are cele mai bune proprietăți, a fost utilizată metoda TOPSIS. În cadrul modelului matematic, s-au avut în vedere caracteristici precum densitatea, microduratea, sau viteza de coroziune, atât în mediu de soluție perfuzabilă de NaCl, cât și mediu de lactat, soluție Ringer. În urma efectuării calculului, s-a constatat că aliajul FeTa_{0,5}Nb_{0,5}Ti_{1,5}Zr_{0,5} rețopit este cel mai potrivit pentru a fi utilizat în aplicații biocompatibile.

C2. Contribuții originale

Contribuțiile originale rezultate în urma cercetărilor realizate în teza de doctorat au derivat din abordarea unor domenii încă neinvestigate pe plan național și internațional, la obținerea aliajelor cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile:

- ❖ A fost realizat un studiu documentar actualizat privind procedeele de elaborare și utilizarea materialelor biocompatibile la fabricarea implanturilor;

- ❖ A fost realizat un model termodinamic și cinetic bazat pe metoda de analiză de tip CALPHAD și pe transformările de fază în stare solidă, prin care s-au determinat proporțiile fazelor care apar în sistemele de aliaje FeTaNbTiZr și FeMnNbTiZr, în funcție de variațiile elementelor constituente. În acest sens au fost efectuate calcule de echilibru termodinamic, cinetica precipitărilor și simulări de microstructură, bazate pe trei modele teoretice: analiza multicomponentă a teoriei nucleerii; modelarea creșterii fazelor precipitate într-un sistem multicomponent complex; modelarea energiilor formate la interfața dintre precipitat și matrice;
- ❖ Au fost determinate criteriile termodinamice specifice de studiu ale formării soluțiilor solide simple în aliajele cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile, unde au fost asociate criteriile de formare a fazelor cu regula Hume – Rothery. În funcție de rezultatele obținute, au fost variate concentrațiile fiecărui element în parte, pentru a putea analiza influența acestora asupra tendinței de formare a soluțiilor solide;
- ❖ Pentru a determina concentrațiile optimizate, a fost studiată influența elementelor de aliere asupra structurii bazate pe soluții solide;
- ❖ Au fost obținute materiale noi cu proprietăți biocompatibile;
- ❖ Compozițiile selectate în urma analizei de tip CALPHAD și a calculelor criteriilor termodinamice au fost elaborate prin procedeul de topire – turnare în cuptorul cu inducție;
- ❖ Au fost aplicate tratamente termice de recoacere aliajelor cu entropie înaltă elaborate în cuptorul cu inducție, în scopul eliminării tensiunilor interne și îmbunătățirii structurii interne. Astfel, au fost obținute eșantioane de aliaje cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile tratate termic;
- ❖ S-au stabilit metode specifice de caracterizare chimică, și structurală a eșantioanelor de aliaje obținute prin microscopie optică, difracție de raze X, SEM, EDX, precum și analize de microduritate, rezistență mecanică și rezistență la coroziune ale aliajelor cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile;
- ❖ A fost selectat aliajul cu cele mai bune proprietăți, utilizând tehnica de ordonare prin similaritate cu soluția ideală, numită TOPSIS.

C3. Perspective de dezvoltare ulterioară

- ❖ Dezvoltarea unor procese de sinteză și procesare optime pentru a obține produse finite cu structura și dimensiunile cerute. Încercarea tehnicilor din metalurgia pulberilor sau de depunere de filme subțiri multistrat;
- ❖ Continuarea testelor de biocompatibilitate a aliajelor selectate, prin cercetări in vitro;
- ❖ Extinderea studiului aliajelor cu entropie înaltă cu proprietăți biocompatibile utilizând elemente chimice precum yttriu sau ceriu și determinarea proprietăților fizice, chimice, structurale și mecanice;
- ❖ Dezvoltarea unui program multi-scale de modelare materiale biocompatibile pe bază de aliaje cu entropie înaltă;

- ❖ Realizarea de proiecte viitoare pentru transferul cunoștințelor acumulate la agenții economici din domeniu.

BIBLIOGRAFIE

[1] Bunea D., Nocivin A., "Materiale biocompatibile", Editura și Atelierele Tipografice Bren, București, 1998.

[2] Agricola G., „De re metallica”, 1556; traducere a primei versiuni în limba latină, realizată de Herbert Clark Hoover și Lou Henry Hoover, Dover Publications Inc, New York, 1950.

[4] Constantinescu D., Cârlan B. A., "A short history of the iron and steel industry in Central Europe during the Roman Iron Age", METAL 2016, 25 – 27 May, Czech Republic, <http://metal2016.tanger.cz/en/>

[5] Constantinescu, D., Cârlan, B. A., "A point of view about the metallic materials during the human evolution", METAL 2017, 24 – 26 May, Brno, Czech Republic, https://www.metal2018.com/files/uploads/02/METAL2017_conference_proceedings_content.pdf

[6] Geantă V., Voiculescu I., "Tratat de obținere a materialelor metalice biocompatibile", Editura Printech, București, 2018.

[10] Răducanu D., Cincă I., Nocivin A., Cojocaru D., "Materiale nanostructurate biocompatibile pentru aplicații medicale", Editura Printech, București, 2008.

[11] Ghosh S., Sanghavi S., Sancheti P., "Metallic biomaterial for bone support and replacement", Woodhead Publishing Series – Biomaterials, July 2018, pp. 139 – 165, DOI 10.1016/B978-0-08-102205-4.00006-4.

[12] Love B., "Metallic biomaterials", AcademicPress, July 2017, DOI 10.1016/B978-0-12-809478-5.00007-9.

[18] Breme H. J., Biehi V., Helsen J. A., "Metals and implants. Metals as biomaterials", John Wiley and Sons Ltd., Baffins Lane, Cichester, West Sussex PO19 IUD, England, ISBN 0471 969354, 1998.

[23] Manivasagam G., Dhinasekaran D., Rajamanickam A., "Biomedical implants : corrosion and its prevention – A review", Recent Patents on Corrosion Science, 2010, 2.

[25] Jien-Wei Yeh, „High entropy multielement alloys”, Pat. US 0159914, 2002.

[33] Murty B. S., Yeh J. W., Ranganathan S., Bhattacharjee P. P., "High entropy alloys" – second edition, Elsevier, 2019.

[35] Cantor B., "High entropy alloys", Encyclopedia of materials: science and technology, second edition, 2011, <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-043152-9.02274-0>.

[36] Yeh J. W., Chen S. K., Gan J. Y., Lin S. J., Chin T. S., Shun T. T., "Formation of simple crystal structures in Cu – Co – Ni – Cr – Al – Fe – Ti – V alloys with multiprincipal metallic elements", Metall. Mater., Trans., A 35, 2533 – 2536.

[40] Kao Y. F., Chen S. K., Chen T. J., Chua P. C., Yeh J. W. and Lin S. J., "Electrical, magnetic, and Hall properties of Al_xCoCrFeNi high-entropy alloys", Journal of Alloys and Compounds, vol. 509, 2011, p. 1607-1614.

[43] Santos G. A., "The importance of metallic materials as biomaterials", issue 1, 2017, DOI: 10.15406/atroat.2017.03.00054.

[45] Kambic H. E., "Changing strategies for biomaterials and biotechnology", Biomaterials mechanical properties, ASTM STP 173, Kambic H. E., and Yokobory A. T. Jr., Eds., American Society for Testing and Materials, Philadelphia, 1994, pp. 293 – 301.

[46] Mitsuharu T., Takesi N., Takao H., Aira M., Aiko S., Takayoshi N., "Novel TiNbTaZrMo high entropy alloys for metallic biomaterials", Scripta Materialia, 129, 2017, pp. 65 – 68.

[49] Wang Y. B., Li H. F., Cheng Y., Zheng Y. F., Ruan L. Q., "In vitro and in vivo studies on Ti – based bulk metallic glass as potential dental implant material", Materials Science and Engineering C 33, 2013, pp. 3489 – 3497.

[52] Tang Z. et al., "Aluminum alloying effects on lattice types, microstructures, and mechanical behavior of high-entropy alloys systems". JOM 65, 1848–1858, 2013.

[55] Tung C. C., Yeh J. W., Shun T., Chen S. K., Huang Y. S. and Chen H. C., "On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system", Materials Letters, Vol. 61, No. 1, 2007, p. 1-5.

[57] Wen L. H., Kou H. C., Li J. S., Chang H., Xue X. Y., and Zhou L., "Effect of aging temperature on microstructure and properties of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy", Intermetallics, Vol. 17, No. 4, 2009, p. 266-269.

[58] Hsu Y. J., Chiang W. C. and Wu J. K. "Corrosion behavior of FeCoNiCrCu_x high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution", Mater. Chem. Phys., vol. 92, 2005, p. 112–117.

[64] Sankara Narayanan T. S. N., Song Park I., Lee M. H., "Surface modification of magnesium and its alloys for biomedical application", Elsevier, 2015, ISBN 978-1-78242-078-1 DOI <https://doi.org/10.1016/C2013-0-16448-3>.

[67] Geetha M., Singh A. K., Asokamani R., Gogia A. K., "Ti based biomaterials, the ultimate choice for orthopaedic implants – A review", *Progress in Materials Science*, Vol.54, Iss.3, 2009, pg.397-425.

[68] Yang X., Zhang Y., "Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 132, No 2-3, 2012, p.233–238.

[72] Senkov O. N., Miracle D. B., "Effect of the atomic size distribution on glass forming ability of amorphous metallic alloys", *Materials Research Bulletin*, vol. 36, 2001, p.

[77] Callister W. D., Rethwisch D. G., „Materials Science and Engineering”, John Wiley & Sons Inc., 2010.

[78] „ASM Handbook Volume 15: Casting”, ASM International, 1998.

[83] Popa B., Arădău D., Biriş I., Iosifescu C., "Manualul Inginerului Termotehnician", Volum 1, Editura Tehnică, 1986.

[84] Brunklaus H. J., „Cuptoare industriale”, Editura Tehnică, Bucureşti, 1977.

[91] Zhang Y., Zhou Y., Lin J. P., Chen G. L., Liaw P. K., "Solid solution formation rules for multi – component alloys", *Advanced Engineering Materials*, Vol. 10, Issue 6, 2008, pp. 534 - 538.

[92] Cantor B., Chang I. T., Knight P., Vincent A. J., "Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys", *Materials Science and Engineering, A*, 2004, pp. 213 – 218, DOI: 10.1016/j.msea.2003.10.257.

[96] Jiang H., Han K., Qiao D., Lu Y., Cao Z., Li T., "Effects of Ta addition on the microstructures and mechanical properties of CoCrFeNi high entropy alloy", *Materials Chemistry and Physics*, 2018, pp. 43 – 48.

[99] Liang J., Tang Y., Liao C., Meng J., Zhu J., Zhu Q., Nong L., "Contribution on the phase equilibria in Zr-Nb-Fe system", *Journal of Nuclear Materials*, 466, 2015, pp. 627 – 633.

[100] Lu H., Zou N., Zhao X., Shen J., Lu X., He Y., "Thermodynamic investigation of the Zr – Fe – Nb system and its applications", *Intermetallics* 88, 2017, pp. 91 – 100, DOI: 10.1016/j.intermet.2017.05.008.

[102] Wang C., Zheng J., Yu Y., Hu H., Liu X., "Experimental investigation and thermodynamic calculation of the phase equilibria in the Fe – Nb – Ti ternary system", *Materials Chemistry and Physics*, Vol. 130, 2011, pp. 806 – 814.

[105] Kong D., Guo J., Liu R., Zhang X., Song Y., Li Z., Guo F., Xing X., Xu Y., Wang W., "Effect of remelting and annealing on the wear resistance of AlCoCrFeNiTi_{0.5} high entropy alloys", *Intermetallics*, vol. 114, 2019, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2019.106560>.

[107] Zheng H., Xu Q., Chen R., Qin G., Li X., Su Y., Guo J., Fu H., " Microstructure evolution and mechanical property of directionally solidified CoCrFeMnNi high entropy alloy", *Intermetallics*, vol. 119, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106723>.

[109] He Y., Wang H., Huang H., Xu X., Chen M., Wu Y., Liu X., Nieh T., An K., Lu Z., " A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties", *Acta Materialia*, 2016, pp. 187 – 196.

[112] Yang W., Liu Y., Pang S., Liaw P., Zhang T., „Bio-corrosion behavior and in vitro biocompatibility of equimolar TiZrHfNbTa high-entropy alloy", *Intermetallics*, vol. 124, 2020, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.106845>.

[113] Qiu X., „Corrosion behavior of Al₂CrFeCo_xCuNiTi high-entropy alloy coating in alkaline solution and salt solution", *Results in Physics*, vol. 12, 2019, pp. 1737 – 1741, <https://doi.org/10.1016/j.rinp.2019.01.090>.

[115] Lu P., Saal J., Olson G., Li T., Sahu S., Swanson O., Frankel G., Gerard A., Scully J., „Computational design and initial corrosion assessment of a series of non-equimolar high entropy alloys", *Scripta Materialia*, vol. 172, 2019, pp. 12-16, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.07.003>.

[117] Shukla A., Agarwal P., Rana R., Purohit R., " Applications of TOPSIS Algorithm on various Manufacturing Processes: A Review", *Materials Today Proceedings*, vol. 4, issue 4, 2017, pp. 5320 – 5329, <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2017.05.042>.