

Synthesis and Characterization of Novel Biocompatible Multi-Component High-Entropy Alloys Produced by Powder Metallurgy

Masoud Yousefi ¹, Ahmad Razaghian Arani ²

¹ Postdoctoral Researcher in Materials Engineering, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Technical and Engineering, Imam Khomeini International University (IKIU), Qazvin, Iran.

² Professor, Department of Materials Science and Engineering, Faculty of Technical and Engineering, Imam Khomeini International University (IKIU), Qazvin, Iran.

*Corresponding Author's Email: masoud_yousefi@hotmail.com (Masoud Yousefi)

Paper History:

Received: 2025-12-04

Revised: 2025-12-23

Accepted: 2026-01-04

Keywords:

High Entropy Alloys,
Powder Metallurgy,
Biocompatible

Abstract In this study, three biocompatible high-entropy alloys were synthesized via mechanical alloying and powder metallurgy. The objective was to evaluate the influence of substituting Cr, Fe, and V elements on phase stability, microstructure, and mechanical properties. XRD results revealed a primary BCC structure in all three alloys, with the lowest secondary HCP and intermetallic phases in TiZrNbCrV. This alloy exhibited the highest BCC phase fraction, lowest porosity (3.11%), highest hardness (361 Vickers), highest compressive strength (1055 MPa), and low Young's modulus (24.8 GPa), demonstrating the best mechanical performance.



<https://doi.org/10.30501/jamt.2026.563755.1350>

URL: https://www.jamt.ir/article_243692.html

1. INTRODUCTION

Owing to the increasing demand for advanced metallic biomaterials, there is a critical need for materials that combine excellent biocompatibility with superior mechanical performance. High-entropy alloys (HEAs), particularly those specifically developed for biomedical applications (commonly referred to as Bio-HEAs), have emerged as highly promising candidates, as their multi-principal-element design enables the simultaneous fulfillment of these stringent requirements [Yousefi et al., 2024b](#); [Yousefi et al., 2024a](#); [Yousefi et al., 2025](#). These alloys are typically composed of biocompatible refractory elements from groups IV–VI, such as Ti, Zr, Nb, and Mo, incorporated in near-equimolar or equimolar proportions. In certain cases, additional elements, including Cr, Co, or Fe, are introduced to tailor mechanical properties or enhance phase stability.

The biocompatibility and long-term performance of Bio-HEAs are strongly governed by their elastic modulus, corrosion resistance, and microstructural stability. Conventional processing routes, however, frequently promote undesirable phase segregation, which severely compromises mechanical integrity and compositional homogeneity [Hori et al., 2019](#); [Nagase et al., 2020](#); [Castro et al., 2021](#).

To address these limitations, powder metallurgy combined with mechanical alloying has gained considerable attention as an effective alternative approach. These techniques offer precise control over chemical composition, grain refinement, and the intentional introduction of controlled porosity, features

that are beneficial for osseointegration [\(Vaidya et al., 2019; Shittu et al., 2020\)](#). Despite these advantages, challenges such as limited room-temperature ductility and phase instability remain major concerns in Bio-HEAs. Moreover, incorporating high-melting-point elements, such as Ta or Mo, often introduces significant processing difficulties [\(Yousefi et al., 2025; Hori et al., 2019\)](#). Consequently, strategic elemental substitution using more process-friendly alternatives has become essential. The present work focuses on TiZrNb-based high-entropy alloys containing different combinations of Cr, Fe, and V (specifically TiZrNbCrV, TiZrNbFeCr, and TiZrNbFeV) to systematically investigate the influence of such substitutions on phase formation, microstructural characteristics, and mechanical behavior. By comparing these three systems, this study aims to elucidate the role of elemental replacement in structural evolution and property optimization, ultimately providing valuable guidelines for the development of next-generation biomedical high-entropy alloys.

2. MATERIALS AND METHODS

2.1 Starting Materials and Mechanical Alloying

High-purity elemental powders (≥ 99.8 wt.%) of Ti, Zr, Nb, Cr, Fe, and V with particle sizes ranging from 1 to 93 μm were used as raw materials to produce three equimolar compositions: TiZrNbCrV, TiZrNbFeCr, and TiZrNbFeV. Mechanical alloying was carried out in a high-energy planetary ball mill (Figure 1). Absolute ethanol (purity $\geq 99\%$) was added as a process control agent (PCA) to minimize excessive cold welding of particles. Stearic acid was deliberately avoided due to

Please cite this article as: Yousefi, M. & Razaghian Arani, A. (2026). Synthesis and Characterization of Novel Biocompatible Multi-Component High-Entropy Alloys Produced by Powder Metallurgy. *Journal of Advanced Materials and Technologies*, Vol. 14, No. 4, 47-61. [in Persian]. <https://doi.org/10.30501/jamt.2026.563755.1350>

2783-0829/© 2026 The Author(s). Published by MERC.

This is an open access article under the CC BY license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/legalcode>)



safety concerns and waste-disposal issues. A ball-to-powder weight ratio of 10:1 was employed, and milling was performed at 120 rpm for a total duration of 40 hours.

2.2 Compaction and Sintering

After complete drying, the milled powders were uniaxially compacted in cylindrical steel dies (inner diameter 7.5 mm) under a pressure of 2000 MPa. Sintering was conducted at 1150 °C for 1 h in a flowing Ar-H₂ reducing atmosphere. The heating rate was set at 10 °C/min, and samples were furnace-cooled at an approximate rate of 1 °C/min. The reducing atmosphere was essential, particularly for vanadium-containing systems, to prevent severe oxidation of reactive refractory elements at elevated temperatures.

2.3 Characterization Techniques

Phase identification of both as-milled powders and sintered compacts was performed by X-ray diffraction (XRD) using a JEOL JDX-3530M diffractometer with Cu-K α radiation.

Thermal behavior of the mechanically alloyed powders was studied by differential thermal analysis (DTA) using a TA Instruments Q600 up to 1200 °C under flowing argon.

Sintered specimens were ground with progressive SiC papers, polished to a mirror finish, and chemically etched for 10 seconds in a reagent composed of 30 ml HNO₃ (1.40 M), 10 ml HF (40%), and 60 ml distilled water [10]. Microstructural observations and fracture surface analysis were conducted using a TESCAN Mira 3-XMU field-emission scanning electron microscope (FE-SEM) equipped with energy-dispersive X-ray spectroscopy (EDS).

2.4 Mechanical and Density Measurements

Compressive tests were performed on rectangular specimens (2 × 2 × 5 mm³) using a Shimadzu AG-X universal testing machine at a constant strain rate of 1.5 × 10⁻⁴ s⁻¹.

Vickers microhardness (HV) was measured with an Akashi MVK-E tester under a 1 kgf load (9.81 N); reported values are averages of at least ten random indentations on polished surfaces.



Figure 1. illustration of the mechanical alloying process in a planetary ball mill.

Bulk density was determined by the Archimedes method using ethanol (density 0.789 g/cm³) as the immersion medium. Experimental density (ρ_{ac}) was calculated as:

$$\rho_{ac} = (m \times \rho_l) / (m_a - m_{al}) \quad (1)$$

where m is the mass in air, m_a is the mass suspended in ethanol, and ρ_l is the density of ethanol. Total porosity (η) was calculated as:

$$\eta (\%) = [(\rho_{th} - \rho_{ac}) / \rho_{th}] \times 100 \quad (2)$$

where ρ_{th} represents the theoretical density computed by the rule of mixtures for equimolar compositions. This approach is widely accepted for evaluating densification and residual porosity in powder-metallurgy-processed components [11,12].

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1 X-ray Diffraction Analysis

XRD patterns confirmed that a body-centered cubic (BCC) structure dominated in all investigated alloys, consistent with numerous reports on biomedical high-entropy alloys (Bio-HEAs). While some studies describe single-phase BCC solid solutions others observe dual BCC phases without intermetallic formation. Intermetallic compounds have also been frequently reported in similar compositions ([Zyka et al., 2015](#)).

After 40 h of mechanical alloying (Figure 2a–c), dual BCC structures (major + minor) formed without detectable intermetallics. Sintering significantly intensified the primary BCC peaks and triggered the emergence of secondary phases (Figure 2d–f):

- TiZrNbFeV (post-sintering): dominant BCC + minor HCP
- TiZrNbFeCr and TiZrNbCrV (post-sintering): dominant BCC + minor HCP + two distinct intermetallic phases

Elemental composition strongly influences phase evolution, yet processing route and especially post-sintering cooling profile exert far greater control. The extremely slow furnace cooling (~1 °C/min) allowed prolonged exposure to temperature ranges favoring precipitation, markedly increasing HCP and intermetallic fractions compared to the as-milled state.

Previous works using spark plasma sintering (SPS) similarly reported enhanced intermetallic formation, while slow cooling of Ti-containing multi-principal-element alloys typically promotes HCP phase appearance. The present slow cooling regime consistently produced minor HCP in all three alloys and triggered two additional intermetallics in TiZrNbFeCr and TiZrNbCrV ([Todai et al., 2017](#)).

3.2 Differential Thermal Analysis (DTA)

DTA curves of the 40 h milled powders (Figure 3) revealed:

- Room temperature to ~250 °C: clear endothermic event attributed to PCA evaporation and desorption of trapped gases.
- ~250–1000 °C: predominantly exothermic behavior arising from recovery, recrystallization, strain relaxation, and especially stable/intermetallic phase formation.

- Derivative DTA plots (Figure 4–6) provided higher resolution of events between 250 and 1000 °C:
- TiZrNbCrV (Figure 4): multiple intense peaks/valleys (408, 448, 485, 504 °C) – highest phase-formation activity.
- TiZrNbFeCr (Figure 5): single prominent valley at 474 °C – simpler transformation sequence.
- TiZrNbFeV (Figure 6): very weak valleys (453, 491 °C) – lowest secondary-phase activity.

The complexity of derivative curves directly correlated with post-sintering XRD results: higher peak density \rightarrow greater secondary-phase fraction. The selected sintering temperature (1150 °C) successfully surpassed intense exothermic zones, but slow subsequent cooling provided sufficient time for unwanted HCP and intermetallic precipitation. Faster cooling (quenching or accelerated furnace cooling) is recommended to suppress these phases.

3.3. Thermodynamic and Kinetic Parameters

Phase-predicting parameters (VEC, δ , ΔH_{mix} , ΔS_{mix} , Ω , M_{O_2} , etc.) were calculated using as-milled XRD data (before secondary phases appeared due to slow cooling). Among them, VEC and Ω showed the strongest agreement with experimental phase constitution, confirming their reliability for predicting BCC stability in mechanically alloyed TiZrNb-based systems.

3.4. Density, Porosity, Microhardness, and Compressive Properties

Compressive engineering stress–strain curves are presented in Figure 7; extracted data.

TiZrNbCrV delivered the best overall performance:

- Young's modulus: 24.8 GPa
- 0.2% offset yield strength: 874 MPa
- Ultimate compressive strength: 1055 MPa
- Hardness: 361 HV

Despite lower absolute strength than many cast counterparts [11, 26–30], the combination of high strength, extremely low modulus, and controlled porosity is highly favorable for load-bearing implants. A biomechanical efficiency function $i = U_{\text{total}} / (E \times E_{\text{bone}})$ showed TiZrNbFeCr achieved the highest value among the three alloys due to optimal balance between energy absorption and modulus reduction induced by moderate porosity.

H/E and H^3/E^2 ratios (indicators of wear resistance) were highest for TiZrNbCrV, suggesting superior potential for articulating implant surfaces.

Lower strength than cast alloys primarily stems from insufficient interparticle bonding at the relatively low sintering temperature and residual porosity, both inherent to powder metallurgy routes.

In summary, TiZrNbCrV demonstrated the optimum combination of phase stability, microstructural homogeneity, mechanical strength, low elastic modulus, and fracture resistance, establishing it as the most promising composition among the studied alloys for load-bearing orthopedic implants.

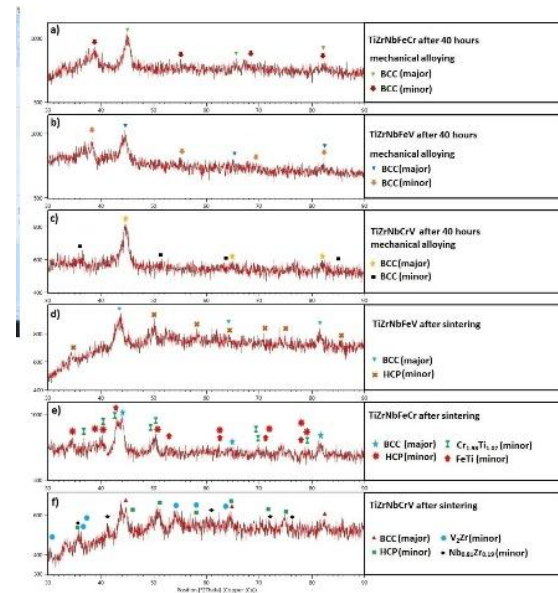


Figure 2. XRD patterns of the investigated alloys: (a) TiZrNbFeCr after 40 h mechanical alloying, (b) TiZrNbFeV after 40 h mechanical alloying, (c) TiZrNbCrV after 40 h mechanical alloying, (d) TiZrNbFeV after sintering, (e) TiZrNbFeCr after sintering, (f) TiZrNbCrV after sintering.

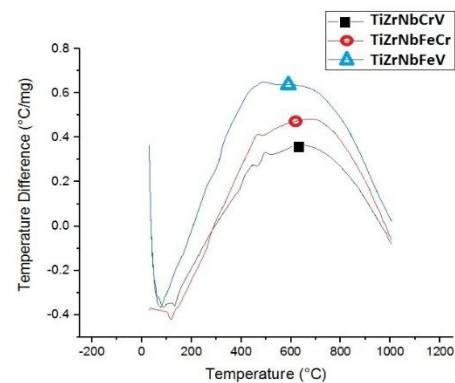


Figure 3. Differential thermal analysis (DTA) curves of the TiZrNbCrV, TiZrNbFeCr, and TiZrNbFeV powders after 40 hours of mechanical alloying.

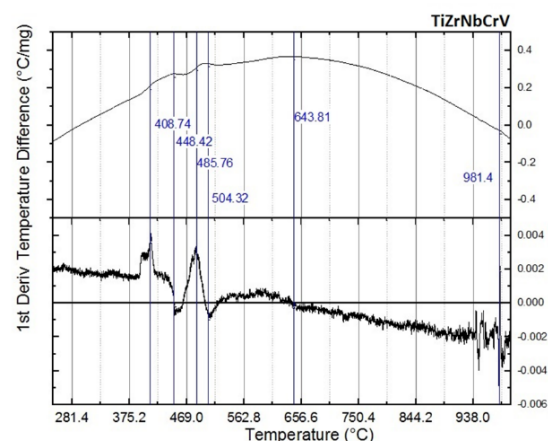


Figure 4. Derivative DTA curve of the TiZrNbCrV powder after 40 h mechanical alloying, showing two distinct exothermic peaks at 408 °C and 485 °C and two endothermic valleys at 448 °C and 504 °C — indicating the highest number and intensity of phase-formation reactions among the three alloys.

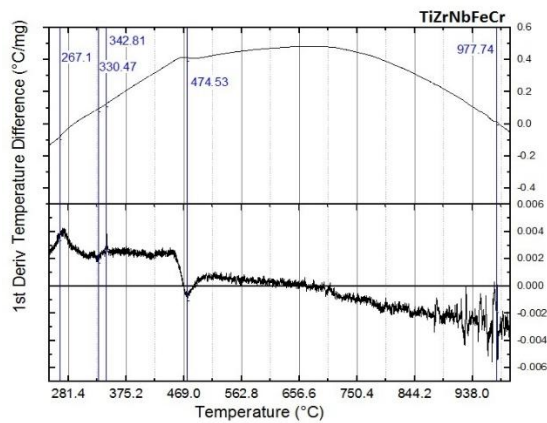


Figure 5. Derivative DTA curve of the TiZrNbFeCr powder after 40 h mechanical alloying, exhibiting only one prominent valley at 474 °C — reflecting a comparatively simpler phase-transformation behavior.

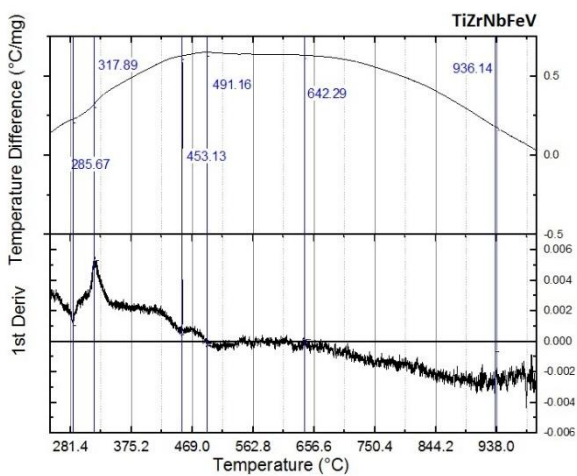


Figure 6. Derivative DTA curve of the TiZrNbFeV powder after 40 h mechanical alloying, displaying two very shallow valleys at 453 °C and 491 °C — corresponding to the least active behavior with respect to secondary-phase formation.

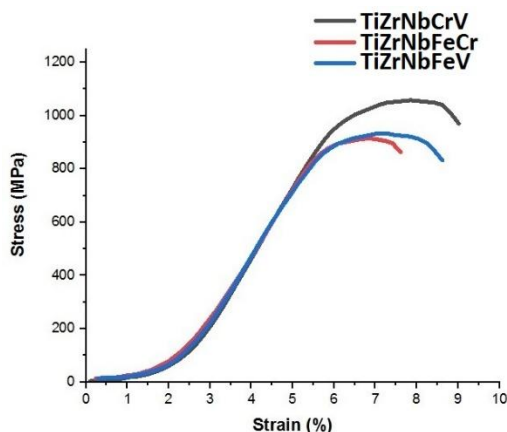


Figure 7. Room-temperature engineering compressive stress–strain curves of the sintered alloys.

4. CONCLUSION

In the present study, three biocompatible high-entropy alloys based on TiZrNb with nominal compositions of TiZrNbCrV, TiZrNbFeCr, and TiZrNbFeV were successfully fabricated using mechanical alloying followed by spark plasma sintering. Phase stability and mechanical behaviour were found to

be strongly influenced by the substitution of chromium, iron, and vanadium. Among the investigated compositions, the TiZrNbCrV alloy exhibited the optimum combination of properties, owing to its highest volume fraction of BCC phase, minimal presence of secondary HCP and intermetallic phases, and the lowest porosity level (11.3%). This alloy achieved a compressive strength of 1055 MPa, Vickers hardness of 361 HV, and a remarkably low Young's modulus of 24.8 GPa, making it the best-performing composition in this series. The combination of reduced elastic modulus and controlled porosity renders this material highly promising for load-bearing bone implant applications. Overall, the findings demonstrate that the TiZrNbCrV composition offers the most favourable balance of phase stability, microstructural homogeneity, and mechanical performance among the studied alloys, positioning it as the most suitable candidate for the development of next-generation load-bearing biocompatible materials.

5. ACKNOWLEDGEMENT

The authors express their sincere gratitude to Dr. Amiri for his invaluable assistance and significant contributions in conducting the experimental tests.

REFERENCES

- Castro, D., Jaeger, P., Baptista, A. C., & Oliveira, J. P. (2021). An overview of high-entropy alloys as biomaterials. *Metals*, *11*(4), 648. <https://doi.org/10.3390/met11040648>
- Hori, T., Nagase, T., Todai, M., Matsugaki, A., & Nakano, T. (2019). Development of non-equiatomic Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials. *Scripta Materialia*, *172*, 83-87. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.07.011>
- Nagase, T., Iijima, Y., Matsugaki, A., Ameyama, K., & Nakano, T. (2020). Design and fabrication of Ti–Zr–Hf–Cr–Mo and Ti–Zr–Hf–Co–Cr–Mo high-entropy alloys as metallic biomaterials. *Materials Science and Engineering: C*, *107*, 110322. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110322>
- Shittu, J., Pole, M., Cockerill, I., Sadeghilaridjani, M., Reddy, L. V. K., Manivasagam, G., ... & Mukherjee, S. (2020). Biocompatible high entropy alloys with excellent degradation resistance in a simulated physiological environment. *ACS Applied Bio Materials*, *3*(12), 8890-8900. <https://doi.org/10.1021/acsabm.0c01181>
- Todai, M., Nagase, T., Hori, T., Matsugaki, A., Sekita, A., & Nakano, T. (2017). Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials. *Scripta Materialia*, *129*, 65-68. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.028>
- Vaidya, M., Muralikrishna, G. M., & Murty, B. S. (2019). High-entropy alloys by mechanical alloying: A review. *Journal of Materials Research*, *34*(5), 664-686. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.37>
- Yousefi, M., Rahmani, K., Rajabi, M., Reyhani, A., & Asgari, N. (2025). The ensemble learning algorithms for prediction high entropy alloys phases. *Afrika Matematika*, *36*(3), 117. <https://doi.org/10.1007/s13370-025-01334-5>
- Yousefi, M., Rahmani, K., Rajabi, M., Reyhani, A., & Moudi, M. (2024a). Random forest classifier for high entropy alloys phase diagnosis. *Afrika Matematika*, *35*(3), 57. <https://doi.org/10.1007/s13370-024-01198-1>
- Yousefi, M., Rajabi, M., Reyhani, A., & Asgari, N. (2024b). Corrosion and biocompatibility properties of TiZrNbCrV, TiZrNbFeCr, and TiZrNbFeV high entropy alloys produced through mechanical alloying. *Journal of Materials Engineering and Performance*, *33*(24), 14390-14402. <https://doi.org/10.1007/s11665-023-08990-3>
- Zýka, J., Málek, J., Pala, Z., Andršová, I., & Veselý, J. (2015). Structure and mechanical properties of TaNbHfZrTi high entropy alloy. In *Metal 2015—24th International Conference on Metallurgy and Materials* (p. 1687). Ostrava, Czech Republic: Tanger. <https://konsys.tanger.cz/files/proceedings/21/papers/3963.pdf>



مقاله کامل پژوهشی

ساخت و مشخصه‌یابی آلیاژهای آنتروپی بالای چندجزئی زیست‌سازگار نوین تولیدشده به روش متالورژی پودر

مسعود یوسفی^۱، احمد رزاقیان آرانی^۲^۱ دانشجوی پسادکتری مهندسی مواد، گروه مهندسی و علم مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران^۲ استاد، گروه مهندسی و علم مواد، دانشکده فنی و مهندسی، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، قزوین، ایران

چکیده در این مطالعه، سه آلیاژ آنتروپی بالای زیست‌سازگار حاوی تیتانیم، زیرکونیم، نیوبیم و دو عنصر دیگر، با استفاده از فرایند آلیاژسازی مکانیکی و متالورژی پودر، سنتز شدند. هدف از این پژوهش، ارزیابی تأثیر جایگزینی عناصر Fe، Cr و V بر پایداری فاز، ریزساختار و خواص مکانیکی بود. نتایج XRD نشان‌دهنده ساختار اصلی BCC در هر سه آلیاژ و با کمترین فازهای فرعی HCP و بین‌فازی در TiZrNbCrV بود. این آلیاژ با بالاترین کسر فاز BCC، کمترین تخلخل (۱۱/۳ درصد)، بیشترین سختی (۳۶۱ ویکرز)، بالاترین مقاومت فشاری (۱۰۵۵ مگاپاسکال) و مدول یانگ پایین (۸/۲۴ گیگاپاسکال)، بهترین عملکرد مکانیکی را داشت.

تاریخچه مقاله:

ثبت اولیه: ۱۴۰۴/۰۹/۱۳

بازنگری: ۱۴۰۴/۱۰/۰۲

پذیرش قطعی: ۱۴۰۴/۱۰/۱۴

کلیدواژه‌ها:

آلیاژهای آنتروپی بالا،

متالورژی پودر،

زیست‌سازگاری



<https://doi.org/10.30501/jamt.2026.541757.1336> URL: https://www.jamt.ir/article_243692.html

۱- مقدمه

ترکیب افزوده می‌شوند. زیست‌سازگاری این آلیاژها به شدت به مدول الاستیک، مقاومت به خوردگی و پایداری میکروساختاری وابسته است؛ با این حال، مسیرهای فرآوری متداول، اغلب به جدایش فازی نامطلوب منجر می‌شوند که عملکرد مکانیکی و یکنواختی ماده نهایی را به طور جدی مختل می‌کند ([Hori et al., 2019](#); [Nagase et al., 2020](#); [Castro et al., 2021](#)).

برای غلبه بر این چالش‌ها، متالورژی پودر و آلیاژسازی مکانیکی^۳ به عنوان روش‌های جایگزین به کار گرفته شده‌اند. این روش‌ها امکان کنترل دقیق‌تر ترکیب شیمیایی، ریزدانه‌ی میکروساختار و حتی ایجاد تخلخل کنترل‌شده را (که برای یکپارچگی با بافت استخوانی مفید است) فراهم می‌کنند ([Vaidya et al., 2019](#); [Shittu et al., 2020](#)).

با وجود این مزایا، محدودیت‌هایی نظیر کاهش شکل‌پذیری و ناپایداری فازی در دمای اتاق همچنان از نگرانی‌های اصلی

پیشرفت بیومواد فلزی مدرن، موادی را طلب می‌کند که هم‌زمان دارای زیست‌سازگاری بالا و استحکام مکانیکی مطلوب باشد. آلیاژهایی با آنتروپی بالا^۱، به‌ویژه آنهایی که برای کاربردهای زیست‌پزشکی طراحی شده‌اند و معمولاً به عنوان آلیاژهای آنتروپی بالای زیست‌سازگار^۲ شناخته می‌شوند، به دلیل پیچیدگی ترکیبی و توانایی برآورده‌سازی هم‌زمان این دو الزام، به عنوان کاندیداهای بسیار امیدوارکننده مطرح شده‌اند ([Yousefi et al., 2024b](#); [Yousefi et al., 2024a](#); [Yousefi et al., 2025](#)). این آلیاژها عمدتاً از عناصر غیرسمی گروه‌های ۴ تا ۶ جدول تناوبی نظیر تیتانیم (Ti)، زیرکونیم (Zr)، نیوبیم (Nb) و مولیبدن (Mo) در نسبت‌های هم‌مولار یا نزدیک به هم‌مولار تشکیل می‌شوند. گاهی عناصری مانند کروم (Cr)، کبالت (Co) و آهن (Fe) به منظور تنظیم خواص مکانیکی یا افزایش پایداری فازی به

1. High-Entropy Alloys - HEAs

2. Bio-HEAs

3. Mechanical Alloying

*عهده‌دار مکاتبات: مسعود یوسفی

نشانی: ایران، قزوین، دانشگاه بین‌المللی امام خمینی (ره)، دانشکده فنی و مهندسی، گروه مهندسی و علم مواد

پیام‌نگار: masoud_yousefi@hotmail.com

۲۰۰۰ مگاپاسکال متراکم شدند. عملیات تف‌جوشی در دمای ۱۱۵۰ درجه سلسیوس به مدت ۱ ساعت و در اتمسفر کنترل شده آرگون-هیدروژن (جریان مخلوط گاز) انجام شد. سرعت گرمایش، ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه و سرد شدن نمونه‌ها در داخل کوره^۵ با نرخ تقریبی ۱ درجه سلسیوس بر دقیقه بود. استفاده از اتمسفر احیایی آرگون-هیدروژن به‌ویژه برای سیستم‌های حاوی وانادیوم حیاتی بود تا از اکسیداسیون شدید عناصر نسوز و فعال^۶ در دمای بالا جلوگیری شود (شکل ۱).



شکل ۱. فرایند آسیابکاری در آسیاب سیاره‌ای

۲-۳- مطالعات پراش اشعه ایکس (XRD)، آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) و میکروسکوپ الکترونی روبشی نشر میدانی (FE-SEM) شناسایی فازی آلیاژها پس از مراحل آلیاژسازی مکانیکی و تف‌جوشی با استفاده از دستگاه پراش اشعه ایکس^۷ (XRD) مجهز به لامپ مس و اشعه Cu-K α (مدل JEOL JDX-3530M، ساخت جمهوری چک) انجام شد. به‌منظور بررسی رفتار حرارتی پودرهای آلیاژسازی شده مکانیکی، آنالیز حرارتی افتراقی^۸ با دستگاه مدل Q600 (شرکت TA، آمریکا) در بازه دمایی تا ۱۲۰۰ درجه سلسیوس و تحت اتمسفر آرگون انجام شد.

نمونه‌های تف‌جوشی شده، ابتدا با سنباده‌هایی با درجه‌های زبری مختلف، پرداخت مکانیکی^۹ و سپس پولیش نهایی شدند.

در آلیاژهای آنتروپی بالای زیست‌سازگار، به‌شمار می‌روند. افزون‌براین، حضور عناصری با نقطه ذوب بسیار بالا مانند تانتالم (Ta) یا مولیبدن (Mo) مشکلات جدی در فرآوری ایجاد می‌کنند (Yousefi et al., 2025; Hori et al., 2019)؛ از این رو، جانشانی عنصری و جایگزینی این عناصر با گزینه‌های قابل فرآوری تر یک امر ضروری است. در همین راستا، پژوهش حاضر به بررسی آلیاژهایی با آنتروپی بالا بر پایه TiZrNb با ترکیبات مختلف Cr، Fe و V پرداخته است تا تأثیر این جانشانی‌ها بر ترکیب فازی، میکروساختار و عملکرد مکانیکی مشخص شود. هدف این مطالعه از مقایسه سه سیستم TiZrNbCrV، TiZrNbFeCr و TiZrNbFeV، روشن کردن چگونگی تأثیر جانشانی عنصری بر تکامل ساختاری و رفتار مکانیکی است تا از این طریق، راهنمایی برای طراحی نسل بعدی Bio-HEAs زیست‌پزشکی فراهم شود.

۲- مواد و روش تحقیق

۲-۱- مواد اولیه و آلیاژسازی مکانیکی

پودرهای عنصری تیتانیم (Ti)، زیرکونیم (Zr)، نیوبیم (Nb)، کروم (Cr)، آهن (Fe) و وانادیوم (V) با خلوص $\leq 99.8\%$ درصد و اندازه ذرات در محدوده ۱ تا ۹۳ میکرومتر برای تهیه سه ترکیب آلیاژی TiZrNbCrV، TiZrNbFeCr و TiZrNbFeV به کار گرفته شدند. آلیاژسازی مکانیکی در نسبت هم‌مولار^۱ و با استفاده از آسیاب گلوله‌ای سیاره‌ای^۲ انجام شد. الکل اتیلینک (خلوص $\leq 99\%$ درصد) به‌عنوان عامل کنترل فرایند^۳ به‌منظور جلوگیری از جوش خوردگی سرد^۴ ذرات به کار رفت. به‌دلایل ایمنی و مشکلات دفع پس‌ماند، از اسیداستناریک به‌عمد استفاده نشد. نسبت وزنی گلوله به پودر ۱:۱۰ و سرعت چرخش ظرف‌ها ۱۲۰ دور در دقیقه تعیین شد و فرایند آسیاب‌کاری به مدت ۴۰ ساعت ادامه یافت.

۲-۲- فشرده‌سازی و تف‌جوشی

پودرهای آسیاب شده پس از خشک شدن کامل، در قالب‌های استوانه‌ای با قطر داخلی ۵/۷ میلی‌متر و تحت فشار تک‌محوره

1. Equimolar
2. Planetary ball mill
3. Process control agent – pca
4. Cold welding
5. Furnace cooling
6. Oxidation-prone elements
7. X-ray diffraction
8. Differential thermal analysis – dta
9. Grinding

که در آن:

ρ_{ac} : چگالی واقعی (تجربی) نمونه

ρ_{th} : چگالی نظری محاسبه‌شده براساس قانون مخلوط^۵

برای ترکیب هم‌مولار

η : درصد تخلخل باز و بسته نمونه‌های تفجوشی شده

این روش استاندارد، برای ارزیابی میزان تراکم‌شدگی و تخلخل باقی‌مانده در قطعات تولیدشده به روش متالورژی پودر استفاده می‌شود. (Zyka et al., 2015; Wu et al., 2021)

۳- نتایج و بحث

مطالعات پیشین نشان داده‌اند که استفاده از روش متالورژی پودر همراه با تفجوشی پلاسمایی جرقه‌ای^۶ منجر به افزایش قابل توجه تشکیل ترکیبات بین‌فلزی می‌شود (Zyka et al., 2015). همچنین، کاهش نرخ سرد شدن پس از تفجوشی در آلیاژهای چندجزئی حاوی تیتانیوم، معمولاً باعث ظهور فاز هگزاگونال فشرده (HCP) در کنار فاز غالب می‌شود (Feng et al., 2017).

در پژوهش حاضر نیز مشاهده شد که سرد شدن آهسته در داخل کوره (با نرخ تقریبی ۱ درجه سلسیوس بر دقیقه) پس از تفجوشی، منجر به تشکیل مقدار اندکی فاز HCP در هر سه ترکیب شد. علاوه‌براین، در دو آلیاژ TiZrNbFeCr و TiZrNbCrV، همین پروفیل سرد شدن آهسته منجر به فعال‌سازی و تشکیل دو فاز بین‌فلزی مشخص شد.

نقش زمان و دما در مرحله تفجوشی برای کنترل تکامل فازی، کاملاً حیاتی است. به‌منظور بررسی دقیق این تأثیر، آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) با سرعت گرمایش ۱۰ درجه سلسیوس بر دقیقه و تحت اتمسفر آرگون انجام شد.

۳-۱- آنالیز حرارتی افتراقی (DTA)

شکل ۳ نمودار نتایج آنالیز حرارتی افتراقی پودرهای آلیاژسازی‌شده مکانیکی (پس از ۴۰ ساعت آسیاب) برای سه ترکیب TiZrNbCrV، TiZrNbFeCr و TiZrNbFeV را نشان می‌دهد.

برای آشکارسازی میکروساختار^۱، اسپینگ شیمیایی با غوطه‌وری در محلول اچ‌کننده شامل: ۳۰ میلی‌لیتر اسیدنیتریک (غلظت ۴۰/۱ مولار)، ۱۰ میلی‌لیتر اسیدهیدروفلوئوریک (۴۰ درصد) و ۶۰ میلی‌لیتر آب مقطر به مدت تقریبی ۱۰ ثانیه انجام شد. (Todai et al., 2017)

بررسی میکروساختاری و ریخت‌شناسی شکست با میکروسکوپ الکترونی روبشی میدان-انتشار^۲ مدل Mira 3-XMU (شرکت TESCAN، جمهوری چک) مجهز به طیف‌سنج پراش انرژی اشعه ایکس^۳ انجام شد.

۴-۲- آزمونهای استحکام فشاری، میکروسختی و چگالی

به‌منظور انجام آزمونهای مکانیکی فشاری، نمونه‌ها به ابعاد ۵×۲×۲ میلی‌متر برش داده شدند. آزمون‌ها با دستگاه اینسترون مدل AG-X (شرکت شیمادزو، ژاپن) و با نرخ کرنش ثابت ۱۰×۱۰/۵ میلی‌متر بر ثانیه انجام شد.

آزمون میکروسختی ویکرز (HV) با دستگاه MVK-E (شرکت Akashi Shisakushu، ساخت ژاپن) تحت بار ۱ کیلوگرم-نیرو (۹/۸۱ نیوتن) اجرا شد. مقدار میانگین از ۱۰ نقطه تصادفی روی سطح پولیش‌شده نمونه محاسبه شد. چگالی نمونه‌ها به روش ارشمیدس^۴ و با استفاده از الکل اتیلیک به‌عنوان سیال غوطه‌وری، اندازه‌گیری شد. رابطه محاسبه چگالی تجربی به‌صورت زیر است:

$$\rho = (m / (m_a - m_{al})) \times \rho_l \quad (1)$$

که در آن:

m : جرم نمونه در هوا

m_a : جرم نمونه در حالت معلق در الکل

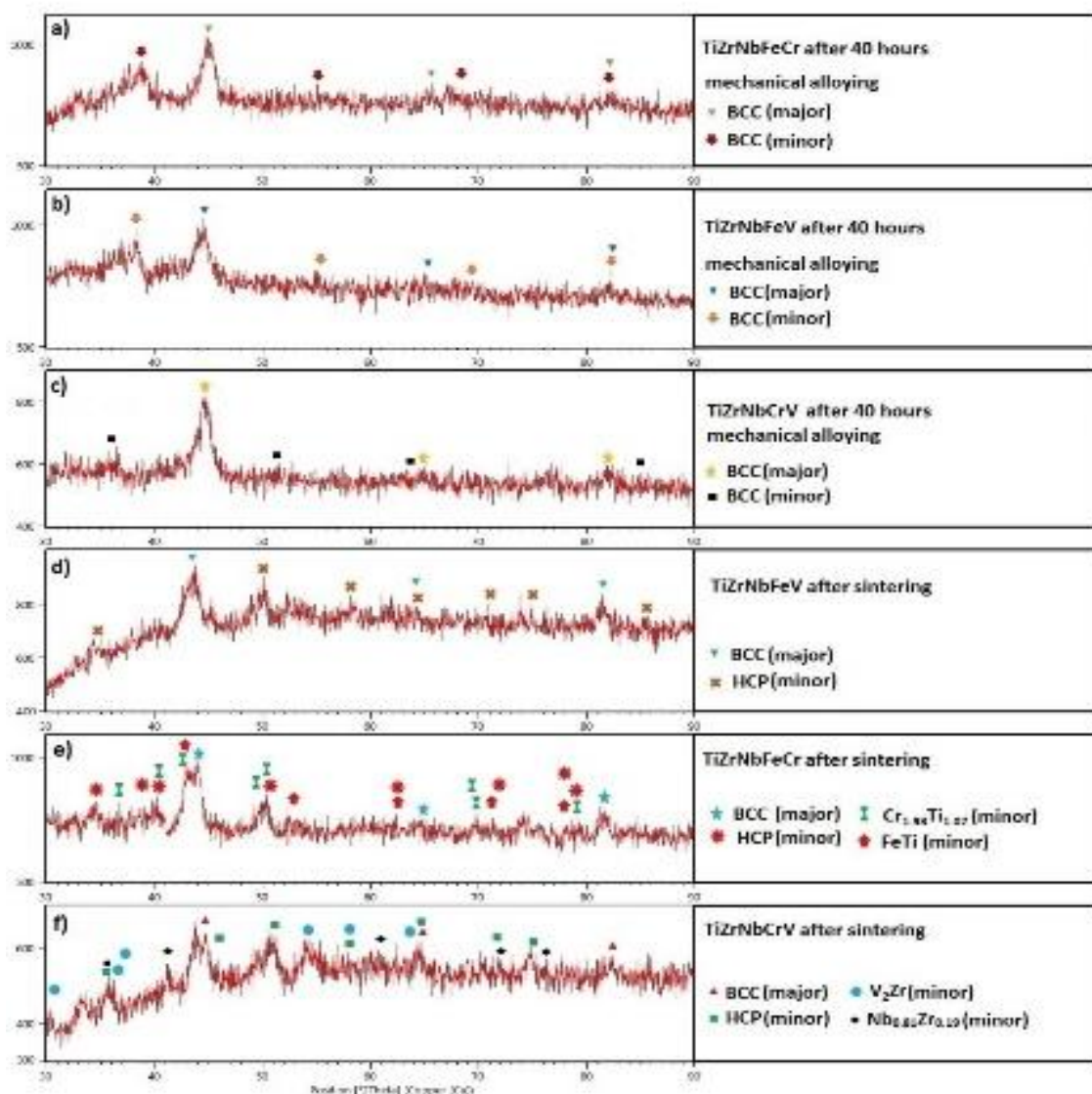
m_{al} : جرم الکل

ρ_l : چگالی الکل = ۰/۷۸۹ gr/cm³

درصد تخلخل (η)، براساس مقایسه چگالی واقعی اندازه‌گیری‌شده (ρ_{ac}) با چگالی نظری آلیاژ (ρ_{th}) از رابطه زیر محاسبه شد:

$$\eta (\%) = [(\rho_{th} - \rho_{ac}) / \rho_{th}] \times 100 \quad (2)$$

1. revelation of microstructure
2. Field-Emission Scanning Electron Microscope – FE-SEM
3. Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy – EDS
4. Archimedes' drainage method
5. rule of mixtures
6. Spark Plasma Sintering – SPS

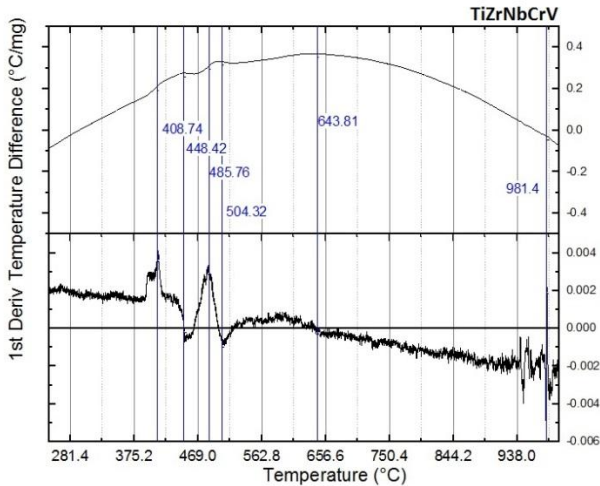


شکل ۲. الگوهای پراش اشعه ایکس: (a) آلیاژ TiZrNbFeCr پس از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی (b) آلیاژ TiZrNbFeV پس از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی (c) آلیاژ TiZrNbCrV پس از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی (d) آلیاژ TiZrNbFeV پس از عملیات تفجوشی (e) آلیاژ TiZrNbFeCr پس از عملیات تفجوشی (f) آلیاژ TiZrNbCrV پس از عملیات تفجوشی

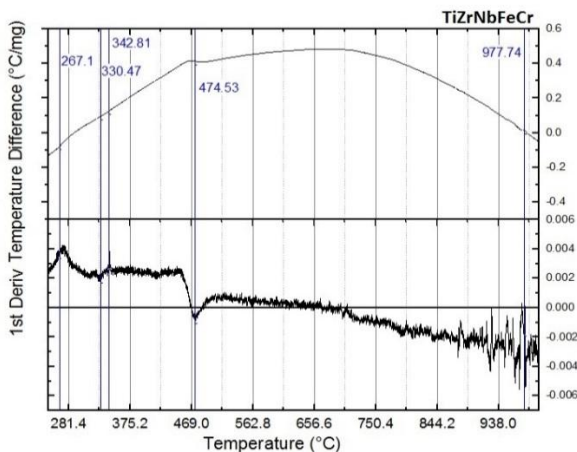
افت شدید سیگنال در زیر ۲۰۰ درجه سلسیوس در برخی نواحی نیز مستقیماً به خروج ترکیبات فرار (مانند باقی‌مانده الکل اتیلیک به‌عنوان PCA) نسبت داده می‌شود (King et al., 2016). مشاهدات DTA تأیید می‌کند که دمای تفجوشی انتخاب‌شده (۱۱۵۰ درجه سلسیوس) به‌طور کامل از ناحیه واکنش‌های اگزوترمیک شدید عبور کرده و انتخاب مناسبی بوده است؛ اما سرد شدن آهسته پس از آن، فرصت کافی برای تشکیل فازهای HCP و بین‌فلزی را فراهم می‌کند. برای کاهش این

- از دمای اتاق تا حدود ۲۵۰ درجه سلسیوس، واکنش اندوترمیک واضح (به‌دلیل تبخیر عامل کنترل فرایند PCA) و خروج گازهای جذب‌شده) دیده می‌شود.
- از حدود ۲۵۰ درجه سلسیوس تا نزدیک ۱۰۰۰ درجه سلسیوس، رفتار اگزوترمیک غالب ناشی از فرایندهای بازیابی^۱، تبلور مجدد^۲، حذف تنش‌های مکانیکی ناشی از آسیاب شدید و به‌ویژه تشکیل فازهای پایدار و بین‌فلزی است.

- هرچه نمودار مشتق پیچیده‌تر و دارای قله/دره‌های بیشتر و شدیدتر باشد مانند (TiZrNbCrV)، پس از تف‌جوشی، تعداد فازهای اضافی HCP + بین‌فلزی بیشتر است.
- هرچه نمودار مشتق صاف‌تر باشد (مانند (TiZrNbFeV)، فازهای فرعی کمتری در نمونه نهایی تشکیل شده است.



شکل ۴. نمودار مشتق سیگنال DTA پودر آلیاژ TiZrNbCrV در بازه دمایی ۲۵۰ تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس (پس از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی). در آلیاژ TiZrNbCrV، دو قله واضح در ۴۰۸ و ۴۸۵ درجه سلسیوس و دو دره مشخص در ۴۴۸ و ۵۰۴ درجه سلسیوس دیده می‌شود → نشان‌دهنده بیشترین تعداد و شدت واکنش‌های فازی است.

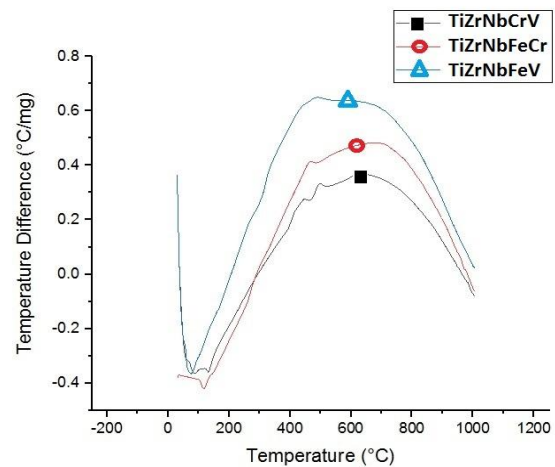


شکل ۵. نمودار مشتق سیگنال DTA پودر آلیاژ TiZrNbFeCr در بازه دمایی ۲۵۰ تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس (پس از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی). در آلیاژ TiZrNbFeCr، تنها یک دره برجسته در ۴۷۴ درجه سلسیوس دیده می‌شود → رفتار فازی، نسبتاً ساده‌تر است.

فازهای ناخواسته، اعمال سرد شدن سریع‌تر پس از تف‌جوشی توصیه می‌شود.

باتوجه به این‌که مهم‌ترین و پیچیده‌ترین بخش نمودار DTA در بازه دمایی ۲۵۰ تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس قرار دارد (زیرا از حدود ۹۰۰-۱۰۰۰ درجه سلسیوس به بالا، واکنش‌های اندوترمیک مربوط به ذوب شروع می‌شوند و هیچ تغییر فاز اندوترمیک دیگری مشاهده نمی‌شود)، نمودار مشتق سیگنال DTA برای هر سه نمونه در شکل‌های ۴ تا ۶ ارائه شده است تا جزئیات تغییرات حرارتی با دقت بیشتری قابل بررسی باشد. تحلیل مقایسه‌ای شکل نمودارهای مشتق نشان می‌دهد:

- قله‌ها و دره‌های مشاهده‌شده در بازه ۲۵۰-۴۰۰ درجه سلسیوس عمدتاً ناشی از آرامش تنش^۳، بازیابی و سازوکارهای تغییرشکل ذخیره‌شده در اثر آسیاب‌کاری شدید مکانیکی هستند.
- بازه ۴۰۰-۶۵۰ درجه سلسیوس به‌طور مشخص با تشکیل فازهای جدید^۴ و واکنش‌های اگزوترمیک مرتبط است (King et al., 2016).



شکل ۳. نمودار آنالیز حرارتی افتراقی (DTA) پودرهای TiZrNbCrV، TiZrNbFeV و TiZrNbFeCr پس از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی

نتایج نمودارهای مشتق:

رفتار نمودار مشتق در ناحیه تشکیل فاز (۶۵۰-۴۰۰ درجه سلسیوس) کاملاً با نتایج پراش اشعه ایکس نمونه‌های تف‌جوشی شده همخوانی دارد:

1. fast cooling or fast quenching
2. Derivative DTA
3. stress relief
4. phase formation

T_m : دمای ذوب متوسط (براساس قانون مخلوط)

VEC: ظرفیت الکترونی متوسط^۳

δ : اختلاف شعاع اتمی^۴

ΔH_{mix} : آنتالپی مخلوط شدن

ΔS_{mix} : آنتروپی پیکربندی مخلوط شدن

Ω : پارامتر ترکیبی آنتروپی-آنتالپی

Mo_eq: معادل مولیبدن^۵

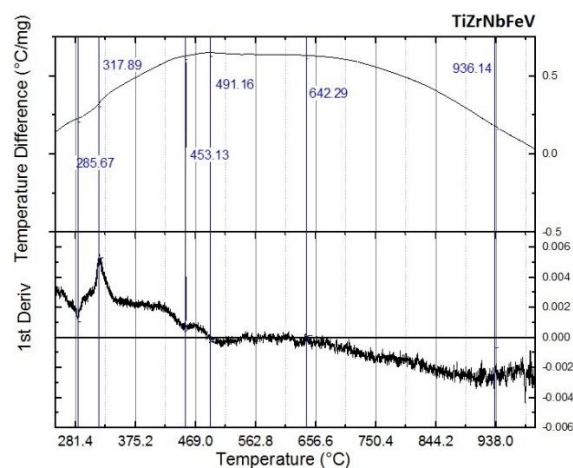
R: ثابت جهانی گازها

نتایج پراش اشعه ایکس پس از آلیاژسازی مکانیکی نشان داد که هر سه آلیاژ عمدتاً دارای دو فاز BCC اصلی و فرعی (بدون فاز بین‌فلزی قابل تشخیص) هستند؛ اما پس از عملیات تف‌جوشی و به دلیل محدودیت‌های دستگاهی، سرد شدن بسیار آهسته داخل کوره انجام شد که باعث ظهور فازهای فرعی HCP و بین‌فلزی گردید. تشکیل این فازهای اضافی در اثر نگهداری طولانی مدت در بازه دمایی خاص^۶، کاملاً شناخته شده است (Ji et al., 2014)؛ به همین دلیل، محاسبه و اعتبارسنجی پارامترهای پیش‌بینی فاز بر مبنای نتایج XRD، پس از آلیاژسازی مکانیکی (قبل از تف‌جوشی) انجام شد.

مقادیر محاسبه‌شده این پارامترها در جدول ۱ ارائه شده است.

- پارامتر Mo_eq (محاسبه‌شده براساس روش مرجع (Yousefi et al., 2024b)) در محدوده‌ای قرار دارد که تشکیل فاز HCP را پیش‌بینی می‌کند. این پیش‌بینی با نتایج پس از آلیاژسازی مکانیکی، همخوانی ندارد؛ اما کاملاً با فازهای مشاهده‌شده پس از تف‌جوشی مطابقت دارد.
- در مقابل، مقدار VEC در ناحیه پایداری فاز BCC قرار دارد و دقیقاً با نتایج تجربی مرحله آلیاژسازی مکانیکی (تشکیل فازهای BCC غالب) هم‌راستا است.

بنابراین، در میان پارامترهای موردبررسی، VEC و Ω بیشترین همخوانی را با نتایج تجربی (به‌ویژه قبل از تف‌جوشی) از خود نشان دادند و به‌عنوان قابل‌اعتمادترین معیارهای پیش‌بینی فاز در سیستم‌های TiZrNb پایه در شرایط آلیاژسازی مکانیکی شناخته شدند.



شکل ۶. نمودار مشتق سیگنال DTA پودر آلیاژ TiZrNbFeV در بازه دمایی ۲۵۰ تا ۱۰۰۰ درجه سلسیوس (پس از ۴۰ ساعت آلیاژسازی مکانیکی). در آلیاژ TiZrNbFeV، دو دره بسیار ملایم در ۴۵۳ و ۴۹۱ درجه سلسیوس مشاهده می‌شود → کم‌فعال‌ترین رفتار از نظر تشکیل فازهای اضافی را دارد.

جمع‌بندی تحلیل DTA (شکل‌های ۶-۳):

- دمای تف‌جوشی انتخاب‌شده (۱۱۵۰ درجه سلسیوس) کاملاً مناسب بوده و از ناحیه واکنش‌های اگزوترمیک شدید عبور کرده است.
- با این حال، به دلیل سرد شدن بسیار آهسته پس از تف‌جوشی، نمونه‌ها مدت‌زمان طولانی در بازه دمایی تشکیل فازهای ناخواسته (۶۵۰-۴۰۰ درجه سلسیوس) قرار گرفته‌اند که منجر به ظهور فازهای HCP و بین‌فلزی شده است. برای کاهش یا حذف این فازهای فرعی، افزایش نرخ سرد شدن^۱ یا حداقل خنک‌سازی سریع^۲ پس از تف‌جوشی، ضروری است تا از ناحیه بحرانی تشکیل رسوبات بین‌فلزی، عبور سریع انجام شود.

۲-۳- پارامترهای ترمودینامیکی و سینتیکی آلیاژها

در طراحی آلیاژهایی با آنتروپی بالا (HEAs)، مجموعه‌ای از پارامترهای فیزیکی-شیمیایی به‌منظور پیش‌بینی نوع فازهای تشکیل‌شده و خواص نهایی، توسعه یافته‌اند (Hori et al., 2019; Castro et al., 2021; Shittu et al., 2020). مهم‌ترین این پارامترها عبارت‌اند از:

1. Quenching
2. Fast furnace cooling
3. Valence electron concentration
4. Atomic size difference
5. Molybdenum equivalent
6. Diffusional transformation range

جدول ۱. پارامترهای ترمودینامیکی و فیزیکی سه آلیاژ با آنتروپی بالای مورد مطالعه در این پژوهش

Δx	Ω	Mo_eq	T_m (°C)	ΔH_{mix} (kJ/mol)	$\Delta S_{mix}/R$	δ (%)	VEC	آلیاژ
۱۶۲۹/۰	۹۵۴/۱	۶۲/۶	۸/۱۵۷۲	۶۴/۱۲-	۶۱/۱	۷۹/۹	۴/۵	TiZrNbFeCr
۱۶۰۸/۰	۳۳۹/۲	۷۷/۵	۳/۱۵۷۳	۵۶/۱۰-	۶۱/۱	۸۲/۸	۲/۵	TiZrNbFeV
۱۱۷۹/۰	۵۰۱/۵	۲۵/۳	۸/۱۶۳۴	۶۴/۴-	۶۱/۱	۶۶/۸	۸/۴	TiZrNbCrV

می‌کند. نتایج نشان می‌دهند که آلیاژ TiZrNbCrV بهترین عملکرد مکانیکی را دارد:

- مدول یانگ: ۸/۲۴ گیگاپاسکال
- تنش تسلیم (۰/۲ درصد غیرمستقیم): ۸۷۴ مگاپاسکال
- استحکام فشاری نهایی (شکست): ۱۰۵۵ مگاپاسکال
- سختی ویکرز: ۳۶۱HV

آلیاژ TiZrNbFeCr در اکثر خواص (به جز تنش تسلیم) اندکی برتر از TiZrNbFeV است؛ اما هر دو به طور واضحی از آلیاژ TiZrNbCrV ضعیف‌تر هستند. شکل‌پذیری پایین و استحکام نسبتاً بالا همراه با فقدان سیستم‌های لغزش کافی، ویژگی‌های شناخته‌شده فازهای مکعبی مرکزدار (BCC) نسوز و نیمه‌نسوز هستند (Zýka et al., 2015). این امر با تغییر شکل پلاستیک محدود و استحکام متوسط مشاهده‌شده در هر سه آلیاژ (علی‌رغم غلبه فاز BCC)، کاملاً همخوانی دارد. استحکام فشاری به دست آمده در هر سه آلیاژ، به طور قابل توجهی کمتر از نمونه‌های ریخته‌گری مشابه، گزارش شده در ادبیات است (Zýka et al., 2015; Miracle & Senkov., 2017; Wang & Xu., 2017; Torralba et al., 2019; Long & Rack., 1998; Zamani et al., 2023). این کاهش عمدتاً به دو عامل، نسبت داده می‌شود:

- دمای تفجوشی نسبتاً پایین (۱۱۵۰ درجه سلسیوس) نسبت به نقطه ذوب بسیار بالای عناصر نسوز موجود (Nb, Zr, V و). (Zýka et al., 2015; Wang & Xu., 2017).
- در نتیجه تشکیل پیوندهای فلزی ناکافی^۴ بین ذرات. حضور تخلخل‌های باقی مانده^۵ یکی از معایب ذاتی متالورژی پودر است که موجب تمرکز تنش^۶ در اطراف حفره‌ها، آغاز و رشد ترک و در نهایت کاهش چقرمگی و شکل‌پذیری می‌شود

پارامتر VEC (ظرفیت الکترونی متوسط) از مهم‌ترین معیارهای طراحی آلیاژهایی با آنتروپی بالا به شمار می‌رود و مطالعات متعدد، دقت بالای آن را تأیید کرده‌اند (Shittu et al., 2020). مقدار آنتروپی پیکربندی (ΔS_{mix}) در هر سه آلیاژ بالاتر از حد آستانه ۱/۵R قرار دارد که نشان‌دهنده رفتار واقعی «آنتروپی بالا» است (Yousefi et al., 2024b).

بر اساس پارامتر Ω (Castro et al., 2021)، هر سه ترکیب در ناحیه چندفازی^۱ قرار می‌گیرند؛ این پیش‌بینی کاملاً با نتایج پراش اشعه ایکس پس از آلیاژسازی مکانیکی همخوانی دارد و تأیید می‌کند که هیچ کدام از آلیاژها در محدوده محلول جامد، تک‌فاز نیستند. طبق نمودار Ω در برابر δ (Castro et al., 2021)، نقاط مربوط به آلیاژها، در ناحیه محلول جامد همراه با ترکیبات بین‌فلزی^۲ قرار دارند که دقیقاً با وضعیت فازی مشاهده‌شده در نمونه‌های تفجوشی‌شده TiZrNbFeCr و TiZrNbCrV مطابقت دارند. در مقابل، بر اساس نمودار ΔH_{mix} در برابر δ (Castro et al., 2021)، انتظار می‌رفت آلیاژها در ناحیه آمورف قرار گیرند؛ اما نتایج تجربی این پژوهش (تشکیل فازهای بلوری BCC)، غالب این پیش‌بینی را رد می‌کند. در مجموع، از میان تمام پارامترهای بررسی‌شده، VEC و Ω بیشترین همخوانی را با نتایج تجربی (به ویژه قبل و بعد از تفجوشی) نشان دادند.

۳-۳- تعیین تخلخل، میکروسختی و آزمون مکانیکی فشاری در اکثر پژوهش‌های مربوط به آلیاژهایی با آنتروپی بالا، خواص مکانیکی، با آزمون فشاری^۳ ارزیابی می‌شود (Huang et al., 2019). شکل ۷ منحنی‌های مهندسی تنش-کرنش فشاری نمونه‌های تفجوشی‌شده را نشان می‌دهد. جدول ۲ مقادیر میکروسختی ویکرز و داده‌های استخراج‌شده از شکل ۷ ارائه

1. multiphase region
2. solid solution + intermetallics
3. compressive test
4. insufficient metallurgical bonding
5. residual porosity
6. stress concentration

شده است. این دو نسبت از مهم‌ترین شاخص‌های پیش‌بینی مقاومت به سایش^۲ و طول عمر تماس سطحی در بیومواد محسوب می‌شوند (Yousefi et al., 2024a).

- H/E : نشان‌دهنده ظرفیت کرنش الاستیک تا شکست^۳ و توانایی بازیابی الاستیک تغییرشکل، تحت بار تماسی است.
- H^3/E^2 : معیاری مستقیم از مقاومت به تغییرشکل پلاستیک^۴ در شرایط بارگذاری تماسی است.

هرچه این دو نسبت بزرگ‌تر باشند، مقاومت به سایش، چقرمگی شکست و مقاومت هم‌زمان به تغییرشکل الاستیک و پلاستیک، بالاتر خواهد بود (Maya et al., 2012; Hardin & Beckermann., 2013). نتایج نشان می‌دهند:

نسبت H/E در هر سه آلیاژ در محدوده بیومواد شناخته شده قرار دارد؛ اما کمتر از بهترین آلیاژهای آنتروپی بالای زیست‌سازگار گزارش شده است

- نسبت H^3/E^2 در هر سه آلیاژ، به‌طور قابل‌توجهی بالاتر از سایر آلیاژهای مشابه است.

- بالاترین مقادیر هر دو نسبت، متعلق به آلیاژ TiZrNbCrV و پایین‌ترین مقادیر متعلق به آلیاژ TiZrNbFeCr است.

این نتایج حاکی از پتانسیل بالای TiZrNbCrV در کاربردهای نیازمند مقاومت سایشی عالی (مانند سطوح مفصلی ایمپلنت‌ها) است. کاهش استحکام مکانیکی مشاهده شده می‌تواند ناشی از همزیستی فازهای BCC + HCP باشد (Castro et al., 2021)؛ بااین‌حال، مقایسه منحنی‌های فشاری نمونه‌های متالورژی پودر با نمونه‌های ریخته‌گری نشان می‌دهد که در برخی آلیاژهای ریخته‌گری، تغییرشکل پلاستیک حتی از نمونه‌های پودری کمتر است؛ بنابراین این نتیجه، قطعی نیست (Huang et al., 2019).

جدول ۲. خواص مکانیکی فشاری آلیاژهای تف‌جوشی شده

آلیاژ	میانگین قطر دانه‌های فاز اصلی BCC (μm)	شماره اندازه دانه ASTM فاز اصلی BCC	میانگین قطر دانه‌های فازهای فرعی hcp و سایر فازها (μm)	شماره اندازه دانه ASTM فازهای فرعی hcp و سایر فازها
TiZrNbCrV	۸۶۶/۲	۲۲/۱۶	۳/۱	۹۴۵/۱۳
TiZrNbFeCr	۹۳/۱	۸/۱۵	۱۵۸/۱	۵۵۴/۱۶
TiZrNbFeV	۸۰۱/۱	۲۸/۱۵	۱۹۷/۱	۴۵۹/۱۶

(Vaidya et al., 2019; Yuan et al., 2019; Kang et al., 2018)؛

بااین‌حال، این سطح متوسط (یا حتی پایین) استحکام و چگالی در مقایسه با برخی آلیاژهای آنتروپی بالای زیست‌سازگار ریخته‌گری شده، لزوماً منفی نیست؛ زیرا در کاربردهای زیست‌پزشکی، اولویت اصلی بر خورداری از ترکیب زیر است:

- تنش تسلیم بالا
- مدول یانگ پایین (نزدیک به استخوان)
- شکل‌پذیری کافی برای تحمل بارهای چرخه‌ای و مقاومت به سایش (Castro et al., 2021).

برای ارزیابی این تعادل، تابع کارایی^۱ به‌صورت زیر تعریف می‌شود (Castro et al., 2021).

$$i = U_f / (E \times E_{\text{bone}}) \quad (3)$$

که در آن، U_f : انرژی جذب‌شده تا شکست فشاری (سطح زیر منحنی تنش-کرنش)، E : مدول یانگ آلیاژ، ($E_{\text{bone}} \approx 20 \text{ GPa}$) مدول استخوان کورتیکال

مقادیر این تابع برای هر سه آلیاژ در جدول ۲ محاسبه شده است. هرچند مقدار i در هر سه آلیاژ، کمتر از بهترین آلیاژهای آنتروپی بالای زیست‌سازگار گزارش شده است (Miracle & Senkov., 2017; Wang & Xu., 2017; Torralba et al., 2019; Long & Rack., 1998; Zamani et al., 2023)، اما همچنان در محدوده قابل‌قبول بیومواد قرار دارد. در میان سه ترکیب مورد مطالعه، آلیاژ TiZrNbFeCr بالاترین مقدار تابع کارایی را دارد که نشان‌دهنده تعادل بهتری بین مدول پایین و انرژی جذب‌شده است؛ البته مقدار بهینه این تابع، به نوع کاربرد ایمپلنت (استخوان فک، مفصل ران، پیچ‌های ارتوپدی و ...) بستگی دارد. نسبت‌های H/E و H^3/E^2 برای هر سه آلیاژ، محاسبه

1. efficiency function
2. elastic strain to failure
3. resistance to plastic deformation

توضیحات:

- چگالی نظری براساس قانون مخلوط^۲ و چگالی عناصر خالص محاسبه شده است.

$$\text{درصد تخلخل } (\eta) = [(\rho_{th} - \rho_{ac}) / \rho_{th}] \times 100$$

- تابع کارایی i نشان‌دهنده تعادل بین انرژی جذب شده تا شکست و مدول یانگ است؛ هرچه بزرگ‌تر باشد، آلیاژ برای کاربردهای استخوانی مناسب‌تر است.

- آلیاژ TiZrNbFeCr به دلیل ترکیب بهینه، تخلخل بالاتر (کاهش مدول) و حفظ انرژی جذب شده مناسب، بالاترین مقدار i را دارد.

براساس نتایج پژوهش‌های پیشین، استفاده از آلیاژسازی مکانیکی و متعاقباً یکپارچه‌سازی ذرات از طریق سازوکارهای استحکام‌بخشی نظیر استحکام‌بخشی محلول جامد، ریزدانه‌شدید، نانوبلورینگی مرزدانه و تشکیل دوقلوهای نانومقیاس، معمولاً منجر به دستیابی به استحکام و سختی به مراتب بالاتر نسبت به نمونه‌های ریخته‌گری می‌شود (Vaidya et al., 2019)؛ اما در پژوهش حاضر، افزایش قابل‌انتظار استحکام فشاری مشاهده نشد.

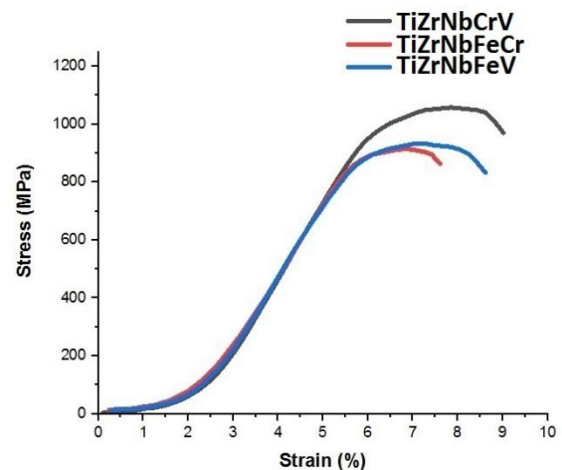
این پدیده به ویژگی‌های خاص آلیاژهای آنتروپی بالای زیست‌سازگار باز می‌گردد که شباهت زیادی به آلیاژهایی با آنتروپی بالای نسوز^۳ دارند. در یک مطالعه معروف (Wang & Xu., 2017)، آلیاژ WNbMoTaV با روش آلیاژسازی مکانیکی و تفجوشی پلاسمایی جرقه‌ای در ۱۵۰۰ درجه سلسیوس تولید شد و استحکام فشاری آن تقریباً دو برابر حالت ریخته‌گری بود (Wu et al., ۲۰۱۲ مگاپاسکال در برابر ۱۲۴۶ مگاپاسکال) (Wu et al., 2021). دو نکته کلیدی در اینجا وجود دارد:

- دستیابی به استحکام‌های بسیار بالا لزوماً برای کاربردهای زیست‌پزشکی مطلوب نیست (به دلیل خطر شکست ترد و دور شدن مدول یانگ از محدوده استخوان).
- در پژوهش حاضر و همچنین مطالعات دیگر (Vaidya et al., 2019)، به طور تقریبی می‌توان گفت که استفاده از آلیاژسازی مکانیکی منجر به افزایش شکل‌پذیری فشاری^۴ نسبت به نمونه‌های ریخته‌گری می‌شود.

وجود تخلخل در روش تولید پودری موجب کاهش چگالی و به طور هم‌زمان کاهش مدول یانگ می‌شود که برای کاربردهای استخوانی بسیار مطلوب است (Wu et al., 2021)؛ زیرا آلیاژهایی با آنتروپی بالای ریخته‌گری شده معمولاً مدول یانگ بسیار بالاتری (بالای ۸۰-۱۰۰ گیگاپاسکال) دارند (Chang & Huang., 2022).

مقدار بالاتر آهن در ترکیب آلیاژهای TiZrNbFeCr و TiZrNbFeV در مقایسه با TiZrNbCrV که فقط مقدار ناچیزی آهن ناشی از آلودگی آسیاب دارد، باعث افزایش قابل‌توجه تخلخل و ضریب η (درصد تخلخل، جدول ۳) شده است (Feng et al., 2017).

این امر به دلیل تفاوت زیاد نقطه ذوب و انرژی فعال‌سازی پخش آهن در مقایسه با سایر عناصر نسوز است که تراکم‌پذیری^۱ را در دمای تفجوشی محدود، کاهش می‌دهد.



شکل ۷. منحنی مهندسی تنش-کرنش فشاری آلیاژهای

تفجوشی شده در دمای اتاق

جدول ۳. چگالی و درصد تخلخل نمونه‌ها (اندازه‌گیری شده به روش ارشمیدس)

آلیاژ	ρ_{ac}	ρ_{re}	η
TiZrNbCrV	۶/۲۴۸۱	۶/۰۵	۳/۱۱
TiZrNbFeCr	۶/۴۶۸۷	۶/۰۰	۷/۱۷
TiZrNbFeV	۶/۳۲۸۶	۵/۹۹	۵/۲۵

بررسی شده، از نظر پایداری فازی، یکنواختی ریزساختار و تعادل خواص مکانیکی، مناسب‌ترین گزینه برای توسعه نسل بعدی مواد زیست‌سازگار باربر به‌شمار می‌رود.

سپاسگزاری

با تشکر از کمک‌های آقای دکتر امیری در انجام آزمونهای کشش و سختی.

مراجع

1. Castro, D., Jaeger, P., Baptista, A. C., & Oliveira, J. P. (2021). An overview of high-entropy alloys as biomaterials. *Metals*, 11(4), 648. <https://doi.org/10.3390/met11040648>
2. Chang, Y. Y., & Huang, K. C. (2022). Improvement of tribological performance of TiAlN hard coatings by adding AlCrN. *Materials*, 15(21), 7750. <https://doi.org/10.3390/ma15217750>
3. Feng, R., Liaw, P. K., Gao, M. C., & Widom, M. (2017). First-principles prediction of high-entropy-alloy stability. *npj Computational Materials*, 3(1), 50. <https://doi.org/10.1038/s41524-017-0049-4>
4. Hardin, R. A., & Beckermann, C. (2013). Effect of porosity on deformation, damage, and fracture of cast steel. *Metallurgical and Materials Transactions A*, 44(12), 5316-5332. <https://doi.org/10.1007/s11661-013-1669-z>
5. Hori, T., Nagase, T., Todai, M., Matsugaki, A., & Nakano, T. (2019). Development of non-equiatom Ti-Nb-Ta-Zr-Mo high-entropy alloys for metallic biomaterials. *Scripta Materialia*, 172, 83-87. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2019.07.011>
6. Hu, S., Li, T., Su, Z., Meng, S., Jia, Z., & Liu, D. (2021). A novel TiZrNb medium entropy alloy (MEA) with appropriate elastic modulus for biocompatible materials. *Materials Science and Engineering: B*, 270, 115226. <https://doi.org/10.1016/j.mseb.2021.115226>
7. Huang, W., Martin, P., & Zhuang, H. L. (2019). Machine-learning phase prediction of high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 169, 225-236. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.03.012>
8. Ji, W., Fu, Z., Wang, W., Wang, H., Zhang, J., Wang, Y., & Zhang, F. (2014). Mechanical alloying synthesis and spark plasma sintering consolidation of CoCrFeNiAl high-entropy alloy. *Journal of Alloys and Compounds*, 589, 61-66. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2013.11.146>
9. Kang, B., Lee, J., Ryu, H. J., & Hong, S. H. (2018). Ultra-high strength WNbMoTaV high-entropy alloys with fine grain structure fabricated by powder metallurgical process. *Materials Science and Engineering: A*, 712, 616-624. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.12.021>
10. King, D. J. M., Middleburgh, S. C., McGregor, A. G., & Cortie, M. B. (2016). Predicting the formation and stability of single phase high-entropy alloys. *Acta Materialia*, 104, 172-179. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.11.040>
11. Long, M., & Rack, H. J. (1998). Titanium alloys in total joint replacement—a materials science perspective. *Biomaterials*, 19(18), 1621-1639. [https://doi.org/10.1016/S0142-9612\(97\)00146-4](https://doi.org/10.1016/S0142-9612(97)00146-4)
12. Maya, A. A., Grana, D. R., Hazarabedian, A., Kokubu, G. A., Luppò, M. I., & Vigna, G. (2012). Zr-Ti-Nb porous alloys for biomedical application. *Materials Science and Engineering: C*, 32(2), 321-329. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2011.10.035>
13. Miracle, D. B., & Senkov, O. N. (2017). A critical review of high entropy alloys and related concepts. *Acta materialia*, 122, 448-511. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.08.081>
14. Nagase, T., Iijima, Y., Matsugaki, A., Ameyama, K., & Nakano, T. (2020). Design and fabrication of Ti-Zr-Hf-Cr-Mo and Ti-Zr-Hf-Co-Cr-Mo high-entropy alloys as metallic biomaterials. *Materials Science and Engineering: C*, 107, 110322. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2019.110322>

تحلیل دقیق داده‌های DTA و نتایج XRD نشان می‌دهد که چرخه حرارتی اعمال‌شده در مرحله تفجوشی (گرمایش تا ناحیه واکنش‌های اندوترمیک که رسوبات را در محلول جامد حل می‌کند و سپس سرد شدن بسیار آهسته داخل کوره و توقف طولانی‌مدت در ناحیه تشکیل رسوبات) عملاً نوعی عملیات سخت‌کاری رسوبی^۱ ناخواسته ایجاد کرده است. سختی بالاتر مشاهده‌شده در آلیاژ TiZrNbCrV (۳۶۱ HV) نیز مستقیماً نتیجه همین پدیده سخت‌کاری رسوبی ناشی از تشکیل فازهای بین‌فلزی و HCP در حین سرد شدن آهسته است (Vaidya et al., 2019).

بنابراین، اگر هدف اصلی، کاهش فازهای رسوبی و افزایش شکل‌پذیری باشد، اعمال سرد شدن سریع پس از تفجوشی، ضروری خواهد بود.

مزدانهای بالا و کیفیت مطلوب آلیاژسازی مکانیکی، در ترکیب TiZrNbFeV همخوانی دارد؛ با این حال، تردی بالاتر این آلیاژ در مقایسه با TiZrNbCrV احتمالاً ناشی از کسر بیشتر فازهای فرعی HCP و بین‌فلزی است.

۴- نتیجه‌گیری

در این پژوهش، سه آلیاژ پراآتروپی زیست‌سازگار با پایه TiZrNb و ترکیب‌های TiZrNbCrV، TiZrNbFeCr و TiZrNbFeV با موفقیت به روش آلیاژسازی مکانیکی و تفجوشی فشاری تولید شدند. بررسی‌ها نشان داد که جایگزینی عناصر کروم، آهن و وانادیم تأثیر بسیار قابل‌توجهی بر پایداری فازی و خواص مکانیکی دارد. آلیاژ TiZrNbCrV به دلیل برخورداری از بیشترین کسر حجمی فاز BCC، کمترین مقدار فازهای فرعی HCP و بین‌فلزی و همچنین پایین‌ترین میزان تخلخل (۱۱/۳ درصد)، بهترین مجموعه خواص مکانیکی را از خود نشان داد. این آلیاژ با دستیابی به مقاومت فشاری ۱۰۵۵ مگاپاسکال، سختی ۳۶۱ ویکرز و مدول یانگ بسیار پایین ۸/۲۴ گیگاپاسکال، به‌عنوان برترین ترکیب در میان سه نمونه، معرفی شد. کاهش مدول یانگ و وجود تخلخل کنترل‌شده در ساختار، این آلیاژ را به گزینه‌ای ایده‌آل برای کاربردهای ایمپلنت استخوانی باربر تبدیل می‌کند. در مجموع، نتایج این تحقیق بیانگر آن است که ترکیب TiZrNbCrV از میان ترکیب‌های

15. Shittu, J., Pole, M., Cockerill, I., Sadeghilaridjani, M., Reddy, L. V. K., Manivasagam, G., ... & Mukherjee, S. (2020). Biocompatible high entropy alloys with excellent degradation resistance in a simulated physiological environment. *ACS Applied Bio Materials*, 3(12), 8890-8900. <https://doi.org/10.1021/acsbm.0c01181>
16. Todai, M., Nagase, T., Hori, T., Matsugaki, A., Sekita, A., & Nakano, T. (2017). Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials. *Scripta Materialia*, 129, 65-68. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.10.028>
17. Torralba, J. M., Alvarado, P., & García-Junceda, A. (2019). High-entropy alloys fabricated via powder metallurgy. A critical review. *Powder Metallurgy*, 62(2), 84-114. <https://doi.org/10.1080/00325899.2019.1584454>
18. Vaidya, M., Muralikrishna, G. M., & Murty, B. S. (2019). High-entropy alloys by mechanical alloying: A review. *Journal of Materials Research*, 34(5), 664-686. <https://doi.org/10.1557/jmr.2019.37>
19. Wang, S. P., & Xu, J. (2017). TiZrNbTaMo high-entropy alloy designed for orthopedic implants: As-cast microstructure and mechanical properties. *Materials Science and Engineering: C*, 73, 80-89. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2016.12.057>
20. Wu, Y., Liaw, P. K., & Zhang, Y. (2021). Preparation of bulk TiZrNbMoV and NbTiAlTaV high-entropy alloys by powder sintering. *Metals*, 11(11), 1748. <https://doi.org/10.3390/met11111748>
21. Yousefi, M., Bahrololoumi Mofrad, N. S., Amiri Kerahroodi, M. S., Barikbin, H. S., & Moudi, M. (2019). Effect of the supplementary aging process on the microstructure and mechanical properties of Mg-5Sn and Mg-5Sn-0.5 Zn Alloys. *Transactions of the Indian Institute of Metals*, 72(2), 383-399. <https://doi.org/10.1007/s12666-018-1489-3>
22. Yousefi, M., Rahmani, K., Rajabi, M., Reyhani, A., & Asgari, N. (2025). The ensemble learning algorithms for prediction high entropy alloys phases. *Afrika Matematika*, 36(3), 117. <https://doi.org/10.1007/s13370-025-01334-5>
23. Yousefi, M., Rahmani, K., Rajabi, M., Reyhani, A., & Moudi, M. (2024a). Random forest classifier for high entropy alloys phase diagnosis. *Afrika Matematika*, 35(3), 57. <https://doi.org/10.1007/s13370-024-01198-1>
24. Yousefi, M., Rajabi, M., Reyhani, A., & Asgari, N. (2024b). Corrosion and biocompatibility properties of TiZrNbCrV, TiZrNbFeCr, and TiZrNbFeV high entropy alloys produced through mechanical alloying. *Journal of Materials Engineering and Performance*, 33(24), 14390-14402. <https://doi.org/10.1007/s11665-023-08990-3>
25. Yuan, Y., Wu, Y., Yang, Z., Liang, X., Lei, Z., Huang, H., ... & Lu, Z. (2019). Formation, structure and properties of biocompatible TiZrHfNbTa high-entropy alloys. *Materials Research Letters*, 7(6), 225-231. <https://doi.org/10.1080/21663831.2019.1584592>
26. Zamani, K., Tavoosi, M., & Ghasemi, A. (2023). Structural and Phase Stability in the 2TiC-Al-Ti System During Milling and Subsequent Annealing. <https://doi.org/10.30501/acp.2024.431563.1142>
27. Zýka, J., Málek, J., Pala, Z., Andršová, I., & Veselý, J. (2015). Structure and mechanical properties of TaNbHfZrTi high entropy alloy. In *Metal 2015—24th International Conference on Metallurgy and Materials* (p. 1687). Ostrava, Czech Republic: Tanger. <https://konsys.tanger.cz/files/proceedings/21/papers/3963.pdf>