



**ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ  
ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ  
«ΠΡΟΗΓΜΕΝΑ ΥΛΙΚΑ»**

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ  
ΠΕΤΡΟΓΛΟΥ ΔΗΜΗΤΡΙΟΣ**

**ΜΕΛΕΤΗ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΚΑΙ  
ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗΣ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΥΨΗΛΗΣ  
ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ ΤΟΥ ΣΥΣΤΗΜΑΤΟΣ MoTaNbVTi**

**ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2018**



Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στην εξειδίκευση:

### **Μεταλλικά Υλικά**

που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε την 28<sup>η</sup> Ιουνίου 2018 από την εξεταστική επιτροπή:

- 1. Αλέξανδρος Καράντζαλης**, Επίκουρος Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων, **Επιβλέπων**
- 2. Αγγελική Λεκάτου**, Καθηγήτρια του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων
- 3. Απόστολος Αυγερόπουλος**, Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων

#### **ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ**

*"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."*

(Υπογραφή υποψηφίου)



## Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Αλέξανδρο Ε. Καράντζαλη και επιβλέποντα της παρούσας διατριβής, για την ευκαιρία και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε ώστε να εκπονήσω τη Μεταπτυχιακή Διατριβή στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας, αλλά και για τις πολύτιμες γνώσεις που μου πρόσφερε όλο αυτό το διάστημα και το χρόνο που αφιέρωσε καθημερινά. Επιπλέον, οφείλω ένα μεγάλο ευχαριστώ για το άριστο κλίμα το οποίο υπήρχε ανάμεσα μας και την υποστήριξη που μου έδειχνε όλο αυτό το διάστημα.

Ακολουθως, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια κ. Αγγελική Λεκάτου για την δυνατότητα που μου πρόσφερε ώστε να εκπονήσω τη Μεταπτυχιακή μου Διατριβή στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας και τον Καθηγητή κ. Απόστολο Αυγερόπουλο που δέχτηκε να είναι μέλος της τριμελούς εξεταστικής μου επιτροπής.

Επιπλέον, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Μεταλλειολόγο Μεταλλουργό, κ. Μανώλη Γεωργάτη, για τις γνώσεις που μου μετέδωσε σε πρακτικό και θεωρητικό επίπεδο, τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσε ώστε να με βοηθήσει σε όλους του τομείς μέχρι το πέρας της συγκεκριμένης διατριβής, αλλά και ως άνθρωπο, ο οποίος ήταν πάντα στο πλευρό μου δίνοντας τις περισσότερες φορές λύση στο πρόβλημα. Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Μεταλλειολόγο Μεταλλουργό κ. Σπύρο Κλεφτάκη για τη σημαντική βοήθεια του σε όλα τα εργαστηριακά ζητήματα και γιατί ήταν κάθε στιγμή διαθέσιμος να βοηθήσει με χαρά.

Επίσης οφείλω ένα τεράστιο ευχαριστώ στην διδάκτορα Ανθούλα Πούλια, για την άριστη συνεργασία μας, τη στήριξη και βοήθεια της, σε όλα τα επίπεδα και το άριστο κλίμα που υπήρχε πάντα μεταξύ μας, αλλά και για το γεγονός ότι απέκτησα μια πολύ καλή φίλη από τη συγκεκριμένη συνεργασία μας. Ακόμα είναι σημαντικό να ευχαριστήσω, τον μετά – διδάκτορα κ. Κώστα Λέντζαρη, καθώς επίσης και όλους τους διδακτορικούς, μεταπτυχιακούς και προπτυχιακούς φοιτητές του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας για το άριστο κλίμα που υπήρχε όλο αυτό το διάστημα.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στην Κωνσταντίνα, η οποία ήταν κάθε στιγμή δίπλα μου, δείχνοντας υπομονή και εμπιστοσύνη σε όλες τις δύσκολες στιγμές.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στους γονείς μου, Γιάννη και Στέλλα, όπως και στη θεία μου Εύη, καθώς από την πρώτη στιγμή με στήριξαν ηθικά,

πνευματικά, ψυχικά και όχι μόνο, δείχνοντας υπομονή και κατανόηση στις διάφορες δυσκολίες που αντιμετώπισα.

*Ιωάννινα, 2018*

*Δημήτρης Πέτρογλου*

## Περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, με στόχο το σχεδιασμό νέων μών υψηλής εντροπίας και την αξιολόγηση της μηχανικής συμπεριφοράς και της επιφανειακής τους υποβάθμισης. Στα παραπάνω πλαίσια, συντέθηκε μέσω της τεχνικής τήξης τόξου εν κενώ, το πενταδικό πυρίμαχο σύστημα υψηλής εντροπίας MoTaNbVTi σε μεταβαλλόμενα ποσοστά περιεχόμενου τανταλίου (Ta) και βαναδίου (V).

Για κάθε επιμέρους σύστημα, μελετήθηκαν τα μικροδομικά χαρακτηριστικά και έγινε έλεγχος - αξιολόγηση των προτεινόμενων βιβλιογραφικών μοντέλων πρόβλεψης των φάσεων στερεών διαλυμάτων που δύναται να σχηματιστούν. Προτάθηκαν επίσης, οι αντίστοιχοι μηχανισμοί στερεοποίησης και αναλύθηκαν ορισμένα ενδιαφέροντα μορφολογικά χαρακτηριστικά που εντοπίστηκαν σε κάθε περίπτωση.

Στο σκέλος των ιδιοτήτων οι παραγόμενες δομές εξετάστηκαν ως προς τη μηχανική τους απόκριση και συγκεκριμένα, καταγράφηκαν οι τιμές της μικρο και μάκρο σκληρότητας και της συμπεριφοράς τους σε δοκιμές θλίψης. Προτάθηκαν ακόμα, οι μηχανισμοί ενίσχυσης των μηχανικών ιδιοτήτων, μέσω της δημιουργίας στερεού διαλύματος, όπως ακόμα και οι μηχανισμοί αστοχίας μετά τη θλίψη.

Τέλος, σε ότι αφορά τις επιφανειακές ιδιότητες, τα προαναφερθέντα συστήματα αξιολογήθηκαν ως προς την απόκριση τους σε δοκιμές φθοράς ολίσθησης τύπου σφαίρας-δίσκου (ball-on disc), με χρήση μεταλλικού αντιμαχόμενου υλικού για απόσταση 1000 μέτρων. Σε κάθε περίπτωση καταγράφηκαν αριθμητικά δεδομένα της απώλειας μάζας και του ρυθμού φθοράς, ενώ μελετήθηκαν και οι επιφάνειες-τροχιές φθοράς, καθώς και τα ψήγματα αυτής με στόχο τη διατύπωση των αντίστοιχων μηχανισμών υποβάθμισης.





## **Abstract**

The present Master Thesis was conducted in the Laboratory of Applied Metallurgy in the University of Ioannina, focusing on the design of new refractory high entropy alloys structures and the evaluation of their mechanical properties and surface degradation phenomena. In particular, a refractory high entropy MoTaNbVTi alloy with varying Ta and V content was synthesized via vacuum arc melting.

For each individual system, the microstructural features were studied and the phase formation prediction models were evaluated. The corresponding solidification mechanisms were also proposed, while some interesting morphological characteristics were identified.

As far as their properties are concerned, the aforementioned structures were studied in terms of their mechanical properties, namely the values of micro, macro hardness and compression test behavior. The possible enhancing mechanisms were proposed through solid solution strengthening theory, while the fracture mechanisms after compression testing were also analyzed.

In terms of the surface degradation properties, the synthesized materials were tested against ball-on disc sliding wear with the use of a metallic counter-body partner for 1000 m distance. In each case, the wear data of mass loss and wear rate were recorded, while the worn surfaces and debris were observed in order to formulate the corresponding degradation mechanisms.



## Περιεχόμενα

### Α.ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΥΠΟΒΑΘΡΟ

#### **Κεφάλαιο 1: Εισαγωγή στα Κράματα Υψηλής Εντροπίας**

1.1 Εισαγωγή.....	1
1.2 Ορισμός HEAs.....	2
1.3 Τέσσερα Σημεία Κλειδιά για την Κατανόηση των Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας..3	
1.3.1 Επίδραση Υψηλής Εντροπίας.....	3
1.3.2 Έντονη Παραμόρφωση Πλέγματος.....	5
1.3.3 Βραδεία Διάχυση.....	6
1.3.4 Φαινόμενο Cocktail.....	7
1.4 Θερμοδυναμικοί Παράμετροι Σχηματισμού Φάσεων Στερεών Διαλυμάτων στα Κράματα Υψηλής Εντροπίας.....	8
1.5 Μέθοδοι Σύνθεσης Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας.....	17
1.6 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας.....	20
1.6.1 BCC Στερεά Διαλύματα Υψηλής Εντροπίας.....	20
1.6.2 FCC Στερεά Διαλύματα Υψηλής Εντροπίας.....	22
1.6.3 HCP Στερεά Διαλύματα Υψηλής Εντροπίας.....	23
1.6.4 Πυρίμαχα Κράματα Υψηλής Εντροπίας (Refractory HEAs - RHEAs).....	24

#### **Κεφάλαιο 2: Ιδιότητες και Εφαρμογές HEAs**

2.1 Εισαγωγή.....	27
2.1.1 Μηχανικές Ιδιότητες.....	27
2.1.2 Τριβολογικές ιδιότητες.....	30
2.2 Εφαρμογές Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας.....	33

### B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

#### **Κεφάλαιο 3: Πειραματική Πορεία**

3.1 Παρουσίαση Πειραματικής Πορείας.....	35
3.2 Σύνθεση των Δειγμάτων.....	37
3.3 Μεταλλογραφική Προετοιμασία των Δειγμάτων.....	41
3.4 Αξιολόγηση Σκληρότητας των Δοκιμίων.....	43

3.5 Διεξαγωγή Δοκιμών Θλίψης των Δοκιμίων.....	45
3.6 Δοκιμές Φθοράς Ολίσθησης.....	46
3.7 Περίθλαση Ακτίνων-χ (XRD).....	48
3.8 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM).....	49

#### **Κεφάλαιο 4: Πειραματικά Αποτελέσματα**

4.1 Υπολογισμός των Θεωρητικών Κριτηρίων Σχηματισμού Στερεών Διαλυμάτων για το Κράμα $\text{MoTa}_x\text{NbV}_x\text{Ti}$ .....	51
4.2 Μελέτη Κρυσταλλικής Δομής του κράματος $\text{MoTa}_x\text{NbV}_x\text{Ti}$ .....	54
4.3 Μελέτη Μικροδομής του Κράματος $\text{MoTa}_x\text{NbV}_x\text{Ti}$ .....	55
4.3.1 Μικροδομή του Ισο-Ατομικού Κραματος $\text{MoTaNbVTi}$ .....	56
4.3.2 Μικροδομή του Κράματος $\text{MoTa}_{0.75}\text{NbVTi}$ .....	65
4.3.3 Μικροδομή του Κράματος $\text{MoTa}_{0.50}\text{NbVTi}$ .....	73
4.3.4 Μικροδομή του Κράματος $\text{MoTa}_{0.25}\text{NbVTi}$ .....	79
4.3.5 Μικροδομή του Κράματος $\text{MoTaNbV}_x\text{Ti}$ με ( $x=0.75, 0.50, 0.25$ ).....	85
4.4 Μηχανικές Ιδιότητες του Κράματος $\text{MoTa}_x\text{NbV}_x\text{Ti}$ .....	98
4.4.1 Αποτελέσματα Μίκρο και Μάκρο Σκληρότητας του Κράματος $\text{MoTa}_x\text{NbV}_x\text{Ti}$ .....	98
4.4.2 Αποτελέσματα Δοκιμών Θλίψης Συστήματος $\text{MoTa}_x\text{NbV}_x\text{Ti}$ .....	100
4.5 Τριβολογικές Ιδιότητες του Κράματος $\text{MoTa}_x\text{NbVTi}$ .....	106

#### **Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα – Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα**

5.1 Συμπεράσματα.....	113
5.2 Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα.....	115
<b>Βιβλιογραφία.....</b>	<b>117</b>

## **A. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **Κεφάλαιο 1**

#### **Εισαγωγή στα Κράματα Υψηλής Εντροπίας**

##### **1.1 Εισαγωγή**

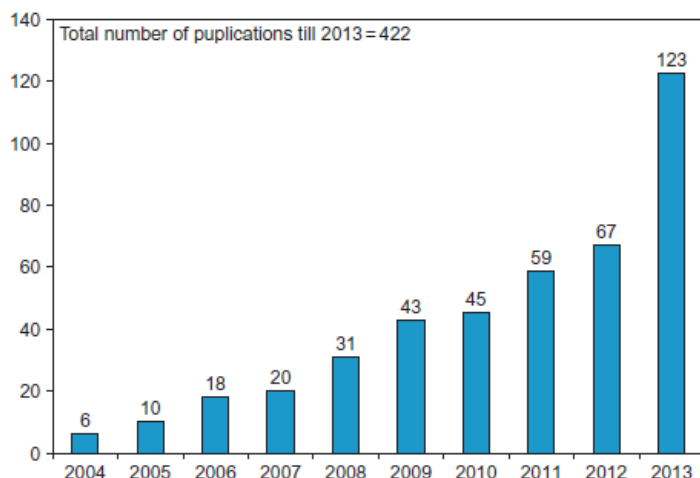
Με τη πάροδο των ετών, η αύξηση των απαιτήσεων των εφαρμογών του εκάστοτε υλικού σε συνδυασμό με τον αυξανόμενο αριθμό των ανθρώπινων αναγκών, οδήγησε στην περαιτέρω διερεύνηση και εξέλιξη των συνηθισμένων καθαρών μεταλλικών στοιχείων (χαλκός, χρυσός) σε πιο σύνθετα κράματα αυτών. Οι συνδυασμοί των επιμέρους στοιχείων για την δημιουργία των κραμάτων, πολλές φορές επιφέρει βελτιωμένες ιδιότητες σε σχέση με αυτές που διαθέτουν τα καθαρά μέταλλα, έχοντας ως αποτέλεσμα την εφαρμογή τους σε πολλούς και ιδιαίτερους τομείς.

Ως γνωστόν, εδώ και περίπου πέντε χιλιετίες τα μεταλλικά κράματα και η σύνθεσή τους βασίζονταν σε ένα κύριο κραματικό στοιχείο και επηρεάζονταν από τη δυνατότητα βελτίωσης των ιδιοτήτων του τελικού υλικού με την προσθήκη άλλων κραματικών μέσων σε μικρότερες αναλογίες. Γίνεται κατανοητό πως ο τρόπος παραγωγής των νέων μεταλλικών κραμάτων περιορίζει σε κάποιο ποσοστό το βαθμό ελευθερίας στη σύνθεση του κράματος και κατά συνέπεια δυσχεραίνει την περαιτέρω ίσως ανάπτυξη ιδιαίτερων μικροδομών, ιδιοτήτων αλλά και τελικών εφαρμογών.

Η πρώτη αναφορά για ορισμένα νέα πολυσύνθετα κράματα έγινε από τον F. K. Achard στα τέλη του δεκάτου όγδοου αιώνα, ο οποίος θεωρείται και ο προκάτοχος των συγκεκριμένων ερευνών. Ακολούθησαν οι καθηγητές Brian Cantor και Jien-Wei Yeh που εισήγαγαν στο επιστημονικό προσκήνιο μια νέα κατηγορία μεταλλικών υλικών, τα κράματα υψηλής εντροπίας (High Entropy Alloys - HEAs). Τα HEAs αρχικά απαρτιζόνταν κυρίως από στοιχεία μετάπτωσης (Al, Fe, Ni, Mo) τα οποία παρουσίαζαν εξαιρετικά υψηλές τιμές εντροπίας ανάμειξης μετά την σύνθεσή τους, πράγμα που αποτελεί τον κύριο λόγο για την ονομασία τους [ Yeh 2004, Tong 2005, Wang 2008, Shun 2012, Lee 2008].

Η νέα αυτή κατηγορία κραμάτων υψηλής εντροπίας, όπως παρατηρείται και από την **Εικόνα 1.1**, παρουσιάζει ραγδαία αύξηση του αριθμού των δημοσιεύσεων κυρίων την

τελευταία δεκαετία πράγμα που αποδεικνύει το συνεχώς αυξανόμενο ενδιαφέρον για αυτή την νέα και πολλά υποσχόμενη κατηγορία κραμάτων.



**Εικόνα 1.1:** Ετήσιες επιστημονικές δημοσιεύσεις στον τομέα των HEAs έως το 2013[Murty 2014]

## 1.2 Ορισμός HEAs

Η έρευνα και το ενδιαφέρον για η νέα κατηγορία κραμάτων υψηλής εντροπίας παρουσιάζει πραγματικά τεράστια αύξηση έως και σήμερα κυρίως λόγω του ποικίλου αριθμού διαφορετικών συστάσεων που μπορούν να δημιουργηθούν. Επιπλέον τα κράματα αυτά έχουν προσελκύσει ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω της μοναδικής σύνθεσης, των μικροδομικών και ρυθμιζόμενων ιδιοτήτων τους [Cantor 2004, Cantor 2007].

Ο συνήθης ορισμός ενός κράματος υψηλής εντροπίας δίδεται ως το κράμα εκείνο το οποίο περιέχει τουλάχιστον πέντε κύρια μεταλλικά στοιχεία ( $N \geq 5$ ), με το καθένα από αυτά να έχει συγκέντρωση μεταξύ 5 – 35 at.% [Cantor 2002, Yeh 2013, Miracle 2014]. Επιπροσθέτως τα κράματα αυτά έλαβαν τη συγκεκριμένη ονομασία διότι παρουσιάζουν σημαντικά υψηλότερες εντροπίες ανάμειξης σε σχέση με τα συμβατικά κράματα. Αξίζει να σημειωθεί ότι, το κατώτερο όριο των πέντε κραματικών στοιχείων πρέπει να τηρείται γιατί με αυτό τον τρόπο η εντροπία ανάμειξης του συστήματος είναι αρκετά υψηλή ώστε να εξισορροπήσει την ενθαλπία ανάμειξης του.

Λόγω της υψηλής εντροπίας ανάμειξης που εμφανίζουν τα HEAs σε συνδυασμό με άλλους θερμοδυναμικούς και κινητικούς παράγοντες, αποφεύγεται σε μεγάλο βαθμό η δημιουργία ενδομεταλλικών (ordered) ενώσεων και ευνοείται η δημιουργία φάσεων

στερεών διαλυμάτων σχηματίζοντας σχετικά απλές και σταθερές δομές στις περισσότερες περιπτώσεις.

### **1.3 Τέσσερα Σημεία Κλειδιά για την Κατανόηση των Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας**

Από την διεθνή βιβλιογραφία γίνεται αναφορά σε αρκετούς παράγοντες οι οποίοι δύναται να επηρεάσουν την τελική μικροδομή αλλά και τις ιδιαίτερες ιδιότητες που διαθέτουν τα HEAs. Ορισμένες από αυτές τις ιδιότητες είναι η υψηλή αντοχή-σκληρότητα, εξαιρετική αντίσταση σε φθορά, καλή δομική σταθερότητα καθώς επίσης καλή συμπεριφορά σε διάβρωση [Zhang 2014, Tsai 2014].

Τα τέσσερα σημεία κλειδιά στα οποία οφείλονται κυρίως και οι προαναφερθείσες ιδιότητες είναι τα εξής: 1) Από πλευράς θερμοδυναμικής, η υψηλή εντροπία ανάμειξης, 2) Από δομικής πλευράς, η έντονη παραμόρφωση του πλέγματος, 3) Από πλευράς κινητικής, η βραδεία διάχυση και 4) Από πλευράς ιδιοτήτων, το λεγόμενο φαινόμενο Cocktail [Yeh 2013, Yeh 2006, Zhang 2014].

#### **1.3.1 Επίδραση Υψηλής Εντροπίας**

Η επίδραση της υψηλής εντροπίας ανάμειξης στα HEAs είναι ίσως ο πιο σημαντικός παράγοντας ο οποίος επηρεάζει την τελική μορφή της μικροδομής και των φάσεων του παραγόμενου κράματος. Στα HEAs η διαφορά στην εντροπία των στερεών διαλυμάτων και των ενδομεταλλικών ενώσεων είναι ιδιαίτερα μεγάλη και αυτό οφείλεται κατά βάση στη σύσταση των πολλών κύριων κραματικών στοιχείων. Η θεμελιώδης θεώρηση των HEAs προκύπτει από την εξίσωση του Gibbs:

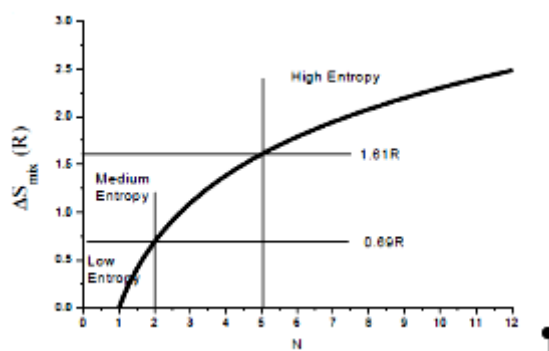
$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$$

Πιο συγκεκριμένα λόγω της υψηλής εντροπίας, μειώνεται η ελεύθερη ενέργεια σχηματισμού των στερεών διαλυμάτων έχοντας ως αποτέλεσμα την δημιουργία αυτών ειδικότερα σε υψηλές θερμοκρασίες τις περισσότερες φορές στα HEAs. Από την άλλη πλευρά αποφεύγεται συνήθως η δημιουργία ενδομεταλλικών ενώσεων οι οποίες σχηματίζουν διατεταγμένες φάσεις, με πολύ χαμηλές τιμές εντροπίας [Yeh 2013]. Γίνεται ακόμα κατανοητό ότι ακόμα και κράματα στην as-cast κατάσταση τους, που περιέχουν διατεταγμένες φάσεις, μπορούν να μετατραπούν σε τυχαία στερεά

διαλύματα σε υψηλές θερμοκρασίες. Αντιθέτως, σε περίπτωση που η ενθαλπία σχηματισμού μιας ενδομεταλλικής ένωσης είναι αρκετά υψηλή ώστε να υπερνικήσει την επίδραση της εντροπίας, τότε υπάρχει το ενδεχόμενο η ενδομεταλλική ένωση να αποδειχθεί πιο σταθερή ακόμα και σε υψηλές θερμοκρασίες [Tsai 2014].

Έτσι στόχος είναι η μεγιστοποίηση της εντροπίας ανάμειξης του κράματος αυξάνοντας τον αριθμό των στοιχείων κραματοποίησης της εκάστοτε δομής. Η εντροπία ανάμειξης χαρακτηρίζεται κυρίως από την διαμορφωτική εντροπία, την εντροπία λόγω δονήσεων πλέγματος, λόγω μαγνητικής περιστροφής και λόγω διέγερσης ηλεκτρονίων [He, 2016].

Για παράδειγμα, η εντροπία σχηματισμού σε ένα τυχαίο πενταδικό στερεό διάλυμα ισούται με  $13.38 \text{ J/K}\cdot\text{mol}$ , όπως διακρίνεται και στο διάγραμμα της **Εικόνας 1.2**. Η τιμή αυτή ορίζεται ως το προτεινόμενο κατώτερο όριο διάκρισης ενός κράματος υψηλής εντροπίας από αυτά της μέτριας ή χαμηλής [Murty 2014].



**Εικόνα 1.2:** Διάγραμμα απεικόνισης της εντροπίας ανάμειξης  $\Delta S_{\text{mix}}$  συνάρτηση του αριθμού συστατικών στοιχείων σε ισο-ατομικά κράματα [Murty 2014]

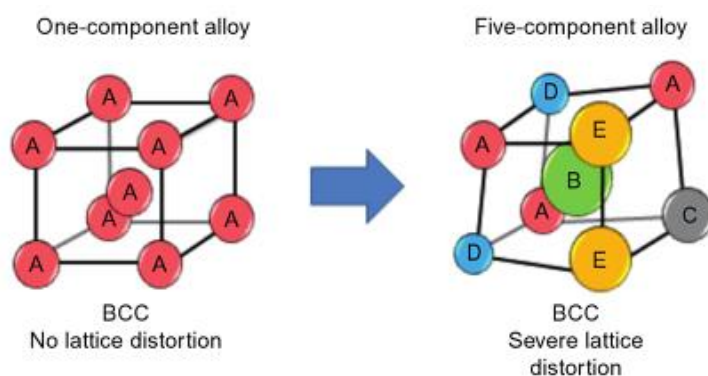
Σε αυτό το σημείο είναι σημαντικό να αναφερθεί, ότι παρατηρώντας τη διεθνή βιβλιογραφία εντοπίζονται δύο «μύθοι» οι οποίοι αφορούν την επίδραση της υψηλής εντροπίας. Ο πρώτος αναφέρει ότι η επίδραση της υψηλής εντροπίας είναι από μόνη της ικανή να εξασφαλίσει την δημιουργία μιας φάσης απλού στερεού διαλύματος (διατεταγμένης (ordered) ή μη διατεταγμένης (disordered) / BCC ή FCC) σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό δεν είναι πάντα αληθές, αφού υπάρχει η πιθανότητα σχηματισμού περισσότερων φάσεων. Στην πραγματικότητα το στοιχείο που θα καθορίσει το σχηματισμό της τελικής φάσης είναι ο ανταγωνισμός ανάμεσα στην ενθαλπία και την εντροπία. Ο δεύτερος «μύθος» αναφέρεται στο γεγονός ότι μόνο ο σχηματισμός απλών



φάσεων στερεών διαλυμάτων είναι επιθυμητές για τις πρακτικές εφαρμογές των HEAs. Και αυτή η υπόθεση δεν είναι αληθής, εφόσον στην πράξη υπάρχουν αρκετά HEAs τα οποία περιέχουν περισσότερες από μια ενδιάμεσες φάσεις και επιδεικνύουν πολύ καλές ιδιότητες.

### 1.3.2 Έντονη Παραμόρφωση Πλέγματος

Η έντονη παραμόρφωση του πλέγματος, εξηγείται από το γεγονός, ότι εντός του κρυσταλλικού πλέγματος του εκάστοτε κράματος υψηλής εντροπίας συμμετέχουν διαφορετικά στοιχεία τα οποία διαθέτοντας διαφορετικό μέγεθος, οδηγούν αναπόφευκτα και σε μεγάλη παραμόρφωση εντός αυτού. Πιο αναλυτικά, η εισαγωγή ατόμων αντικατάστασης στο αρχικό πλέγμα του μητρικού υλικού προκαλεί μετατόπιση των γειτονικών ατόμων διότι τα μεγάλα άτομα ωθούν τα μικρότερα γειτονικά τους μακριά, έχοντας ως αποτέλεσμα τη δημιουργία επιπλέον κενού χώρου γύρω από αυτά. Έτσι δημιουργούνται έντονα πεδία παραμόρφωσης προκαλώντας αλλαγές στην παράμετρο πλέγματος της τελικής δομής. Μια αναπαράσταση για το τι ακριβώς συμβαίνει με την παραμόρφωση του πλέγματος HEAs παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.3**.



**Εικόνα 1.3:** Σχηματική αναπαράσταση της παραμόρφωσης ενός πενταδικού bcc πλέγματος [Cheng 2006]

Η αυξημένη ενέργεια παραμόρφωσης αυξάνει και την συνολική ελεύθερη ενέργεια του πλέγματος των HEAs επιδρώντας καθοριστικά στη διαμόρφωση των τελικών ιδιοτήτων του κράματος. Το γεγονός αυτό λαμβάνει χώρα διότι εξαιτίας της έντονης παραμόρφωσης του πλέγματος εμποδίζεται η κίνηση των διαταραχών με αποτέλεσμα να υπάρχει ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού λόγω δημιουργίας στερεου

διαλύματος. Επιπλέον, υπάρχει αυξημένη σκέδαση κατά την διάδοση των ηλεκτρονίων και των φωτονίων οδηγώντας σε μειωμένη ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα στα κράματα υψηλής εντροπίας [Zhang 2012a, Zhou 2007, Yeh 2013].

### **1.3.3 Βραδεία Διάχυση**

Η διάχυση και η κινητική στα κράματα υψηλής εντροπίας είναι μειωμένες σε σχέση με αυτές των συμβατικών κραμάτων [Chen 2007]. Αυτό μπορεί να γίνει εύκολα κατανοητό κυρίως για δύο βασικούς λόγους.

Πρώτον στα HEAs τα γειτονικά άτομα κάθε πλεγματοτικής θέσης του κρυσταλλικού πλέγματος είναι διαφορετικά μεταξύ τους, με αποτέλεσμα αυτά που έχουν την δυνατότητα να μεταπηδούν σε μια κενή θέση του πλέγματος να είναι και αυτά διαφορετικά με τα γειτονικά τους. Έτσι η διαφορά στη τοπική ατομική διαμόρφωση, δημιουργεί διαφορετικούς δεσμούς και ως εκ τούτου διαφορετική τοπική ενέργεια σε κάθε σημείο. Γίνεται λοιπόν σαφές ότι όταν ένα άτομο μεταπηδά σε μια κατάσταση-θέση χαμηλότερης ενέργειας παγιδεύεται σε εκείνο το σημείο και η ικανότητα του να απομακρυνθεί από αυτή τη θέση είναι ελάχιστη. Από την άλλη πλευρά εάν η θέση στην οποία μεταβεί το άτομο είναι υψηλότερης ενέργειας, τότε το άτομο έχει περισσότερες πιθανότητες να επιστρέψει στην αρχική του κατάσταση. Και οι δύο αυτές εκδοχές επιβραδύνουν την κινητική της διάχυσης [Tsai 2014].

Δεύτερον, επειδή τα στοιχεία που συμμετέχουν στη σύνθεση των HEAs είναι διαφορετικά, προκύπτει ότι και ο ρυθμός διάχυσης είναι διαφορετικός μεταξύ των στοιχείων. Πιο συγκεκριμένα, κάποια στοιχεία είναι λιγότερο ενεργά (στοιχεία με υψηλό σημείο τήξης) με αποτέλεσμα να έχουν λιγότερες πιθανότητες μεταπήδησης σε κενές θέσεις σε σχέση με κάποια άλλα. Συνεπώς τα άτομα τα οποία κινούνται σχετικά αργά δυσκολεύουν την ανάπτυξη μιας νέας φάσης, καθώς είναι γνωστό ότι για την ανάπτυξη μιας νέας φάσης απαιτείται η ανακατανομή όλων των επιμέρους στοιχείων έτσι ώστε να επιτευχθεί η επιθυμητή σύσταση. Επιπροσθέτως, για την ανάπτυξη των κόκκων χρειάζεται η συνεισφορά όλων των στοιχείων για να μετακινηθούν τα όρια των κόκκων, γεγονός που και πάλι υποδηλώνει ότι τα άτομα τα οποία συνεισφέρουν λιγότερο λειτουργούν ως περιοριστικοί παράγοντες.

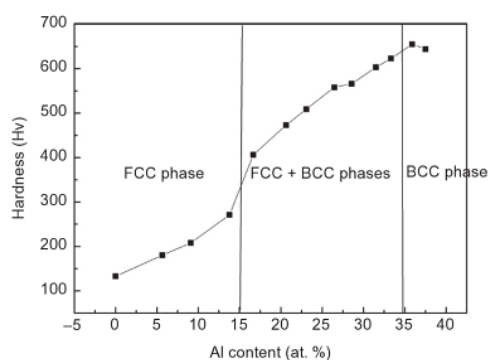
Εν κατακλείδι, δύναται να ειπωθεί ότι η βραδεία διάχυση των κραμάτων υψηλής εντροπίας καθιστά εφικτή την δημιουργία κατακρημνισμάτων πολύ μικρού μεγέθους

ακόμα και στην as-cast κατάσταση του κράματος [Chen 2007, Yeh 2004, Singh 2011]. Επίσης συμβάλει στις εξαιρετικές επιδόσεις των επικαλύψεων από HEAs ως φράγματα διάχυσης (thermal barrier coatings), ενώ ταυτόχρονα εξασφαλίζει και τη βελτιωμένη αντοχή και δομική σταθερότητα τους σε υψηλές θερμοκρασίες [Tsai 2008, Tsai 2011, Senkon 2010], δίνοντας την δυνατότητα να εμφανίσουν πολύ καλή αντοχή σε ερπυσμό.

### 1.3.4 Φαινόμενο Cocktail

Όπως είναι αναμενόμενο οι ιδιότητες των κραμάτων υψηλής εντροπίας εξαρτώνται άμεσα από τις ιδιότητες των επιμέρους στοιχείων από τα οποία αποτελούνται. Ωστόσο εκτός από τις ιδιότητες των επιμέρους στοιχείων, είναι σημαντικό να ερευνηθεί και η μεταξύ τους αλληλεπίδραση για τον καθορισμό των τελικών ιδιοτήτων του υλικού. Συνεπώς, οι μακροσκοπικές ιδιότητες των HEAs δεν προέρχονται προφανώς μόνο από τον μέσο όρο των ιδιοτήτων των επιμέρους στοιχείων, αλλά λαμβάνουν υπόψη και τις αλληλεπιδράσεις που πραγματοποιούνται ανάμεσα στα στοιχεία καθώς επίσης και την παραμόρφωση του πλέγματος στο τελικό κράμα.

Ένα πολύ αντιπροσωπευτικό παράδειγμα για την ορθότερη κατανόηση του φαινομένου Cocktail παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.4** στην οποία διακρίνεται η μεταβολή της σκληρότητας σε συνδυασμό με την μεταβολή των φάσεων από fcc σε fcc+bcc και τελικός bcc, με την αύξηση του ποσοστού του Al at.% στο κράμα  $Al_xCoCrCuFe$ .



**Εικόνα 1.4:** Επίδραση του φαινομένου Cocktail στις τιμές σκληρότητας και στην δομή του κράματος  $Al_xCoCrCuFe$ , με την αύξηση της προσθήκης Al [Yeh 2006]

#### 1.4 Θερμοδυναμικοί Παράμετροι Σχηματισμού Φάσεων Στερεών Διαλυμάτων στα Κράματα Υψηλής Εντροπίας

Δεδομένου ότι οι μοναδικές ιδιότητες των κραμάτων υψηλής εντροπίας προέρχονται κυρίως από το σχηματισμό φάσεων στερεών διαλυμάτων [ Yeh 2004, Yeh 2006], είναι απαραίτητο να γίνουν σαφείς και κατανοητοί οι εμπειρικοί κανόνες που διέπουν το σχηματισμό φάσεων στερεού διαλύματος.

Λαμβάνοντας υπόψη το όνομα των κραμάτων υψηλής εντροπίας, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι ο κυρίαρχος παράγοντας που καθορίζει τις φάσεις σχηματισμού στα HEAs θα είναι μόνο η εντροπία ανάμειξης, γεγονός το οποίο δεν ισχύει απόλυτα. Με βάση τον κλασσικό κανόνα των Hume-Rothery προκύπτει ότι για τον σχηματισμό ενός δυαδικού στερεού διαλύματος θα πρέπει κάποια χαρακτηριστικά μεγέθη των κραματικών στοιχείων να είναι παρόμοια όπως είναι το ατομικό μέγεθος και η ηλεκτραρνητικότητα. Ωστόσο, στα κράματα υψηλής εντροπίας υπάρχουν σημαντικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των διαφορετικών στοιχείων που συνθέτουν το κράμα, οι οποίες επηρεάζουν εξίσου την μορφή των τελικών φάσεων στα HEAs. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα δύο από τους κυριότερους παράγοντες για τον καθορισμό των τελικών φάσεων στα HEAs να είναι, η εντροπία και η ενθαλπία ανάμειξης.

Πιο συγκεκριμένα, με βάση τις έρευνες των Zhang [Zhang 2008] και Guo [Guo 2011a], οι παράγοντες οι οποίοι επηρεάζουν τον σχηματισμό απλών ή πολύπλοκων φάσεων είναι οι εξής: η διαφορά στο ατομικό μέγεθος ( $\delta$ ), η διαφορά στην εντροπία ανάμειξης ( $\Delta S_{\text{mix}}$ ) και η διαφορά στην ενθαλπία ανάμειξης ( $\Delta H_{\text{mix}}$ ) μεταξύ των επιμέρους στοιχείων που αποτελούν το κράμα. Επομένως για να προκύψουν απλές φάσεις στα HEAs θα πρέπει να ικανοποιούνται ταυτόχρονα οι παρακάτω συνθήκες:

$$-22 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 7 \text{ kJ/mol}$$

$$\delta \leq 8.5$$

$$11 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 19.5 \text{ J/(K}\cdot\text{mol)}$$

Οι παραπάνω παράμετροι υπολογίζονται από τις εξισώσεις που ακολουθούν [Guo 2011a]:

$$1) \Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j$$

όπου  $\Omega_{ij} = 4\Delta_{mix}^{AB}$ ,  $\Delta_{mix}^{AB}$  είναι η ενθαλπία ανάμειξης των δυαδικών συστημάτων AB.

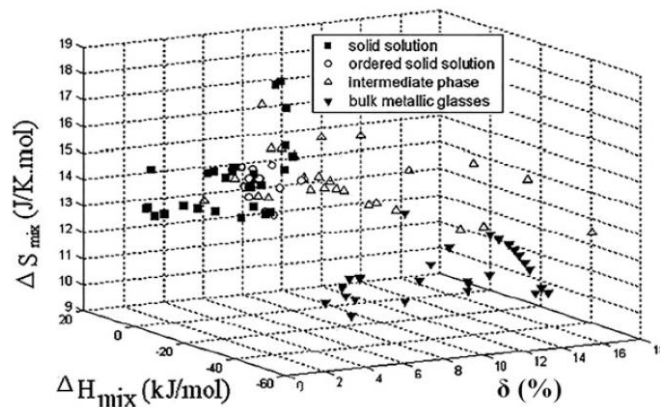
$$2) \delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i (1 - r_i / \bar{r})^2}$$

όπου  $\bar{r} = \sum_{i=1}^n c_i r_i$  με τα  $c_i$  και  $r_i$  να είναι το ατομικό ποσοστό και η ατομική ακτίνα του στοιχείου  $i$  αντίστοιχα και

$$3) \Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i$$

όπου το  $R$  είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Γενικά παρατηρείται ότι για να σχηματιστούν φάσεις στερεού διαλύματος θα πρέπει η ενθαλπία ανάμειξης να είναι ελαφρώς θετικές ή αρνητικές, ενώ ταυτόχρονα οι τιμές τις διαφορές στο ατομικό μέγεθος πρέπει να είναι μικρές σχετικά και η εντροπία ανάμειξης μεγάλη, όπως απεικονίζεται και στην **Εικόνα 1.5** [Gao 2016].



**Εικόνα 1.5:** Επίδραση της εντροπίας ανάμειξης ( $\Delta S_{mix}$ ), ενθαλπίας ανάμειξης ( $\Delta H_{mix}$ ) και της διαφοράς στο ατομικό μέγεθος ( $\delta$ ) στο σχηματισμό στερεών διαλυμάτων σε ισο-ατομικά HEAs [Gao 2016]

Η τιμή της εντροπίας ανάμειξης αντικατοπτρίζει την πολυπλοκότητα του συστήματος και λόγω της υψηλής εντροπίας το σύστημα καθίσταται ατακτικό,

δημιουργώντας έτσι μία μη διατεταγμένη δομή [Greer 1993]. Έτσι γίνεται αντιληπτό ότι η υψηλή εντροπία ανάμειξης ευνοεί το σχηματισμό φάσεων στερεού διαλύματος, αλλά για να αποφευχθεί η παραλαβή άμορφων φάσεων λόγω της υψηλής αταξίας που υπάρχει θα πρέπει να ικανοποιούνται ταυτόχρονα και οι άλλες δύο παράμετροι ( $\delta$ ,  $\Delta H_{\text{mix}}$ ).

Η μικρή διαφορά στο ατομικό μέγεθος επιδιώκεται κυρίως διότι τα άτομα υπόκειται σε μεγάλες πιέσεις εντός του κρυσταλλικού πλέγματος εξαιτίας της διαφοράς στο μέγεθός τους. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα να προκαλείται έντονη τοπική παραμόρφωση στο πλέγμα του κράματος και όταν αυτή ξεπεράσει μια κρίσιμη τιμή παραμόρφωσης το σύστημα καθίσταται ασταθές [Egami 1984, Egami 2011].

Η ενθαλπία ανάμειξης σχετίζεται με την σταθερότητα των φάσεων διότι όσο πιο αρνητικές είναι οι τιμές της, ευνοείται ο σχηματισμός χημικά διατεταγμένων φάσεων και όχι φάσεων στερεών διαλυμάτων [Fujita 2009, Mattern 2007]. Αξίζει να σημειωθεί, ότι οι τιμές της ενθαλπίας ανάμειξης δεν πρέπει να είναι ούτε πολύ υψηλές επειδή οδηγούν σε διαχωρισμό φάσεων, αλλά ούτε και πολύ αρνητικές διότι υπάρχει μεγάλη πιθανότητα δημιουργίας ενδομεταλλικών ενώσεων.

Άλλη μία παράμετρος η οποία αποδεικνύεται χρήσιμη για τον προσδιορισμό των φάσεων στα κράματα υψηλής εντροπίας είναι η συγκέντρωση ηλεκτρονίων σθένους (Valance Electron Concentration –VEC). Η VEC υπολογίζεται από την εξίσωση:

$$4) \quad VEC = \sum_{i=1}^n c_i (VEC)_i$$

όπου  $(VEC)_i$  είναι η VEC του εκάστοτε  $i$  στοιχείου.

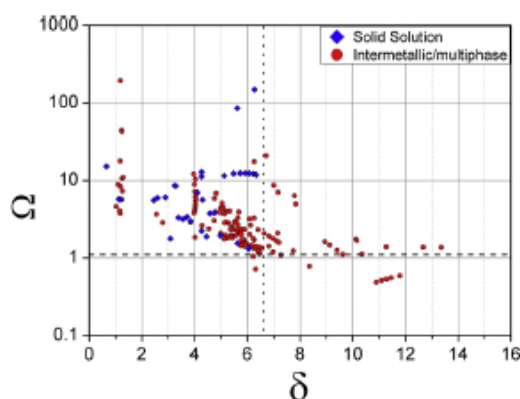
Η τιμή VEC παίζει καθοριστικό ρόλο στον προσδιορισμό του τύπου της κάθε φάσης στα HEAs. Έτσι για τιμές  $VEC \geq 8$  ευνοείται ο σχηματισμός στερεών διαλυμάτων τύπου FCC, ενώ για τιμές  $VEC < 6.87$  ευνοείται ο σχηματισμός στερεών διαλυμάτων τύπου BCC [Guo 2011b].

Εκτός από τις τέσσερις βασικές παραμέτρους που προαναφέρθηκαν, προτάθηκε μια ακόμη παράμετρος για τις ανάγκες σταθερότητας των σχηματιζόμενων στερεών διαλυμάτων  $\Omega$ , η οποία συνδυάζει την επίδραση της υψηλής εντροπίας ανάμειξης και την της ενθαλπίας ανάμειξης [Zhang 2012a]. Η παράμετρος  $\Omega$  υπολογίζεται από την ακόλουθη σχέση:

$$5) \quad \Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|}$$

με  $T_m = \sum_{i=1}^N x_i (T_m)_i$ , όπου  $T_m$  είναι η μέση τιμή της θερμοκρασίας τήξης ενός κράματος με  $i$  κραματικά στοιχεία, σύμφωνα με τον κανόνα των μιγμάτων.

Πιο συγκεκριμένα, σύμφωνα με το παραπάνω κριτήριο ( $\Omega$ ) και σε συνδυασμό με το κριτήριο της διαφοράς στο ατομικό μέγεθος ( $\delta$ ), γίνεται αντιληπτό ότι για τον σχηματισμό απλών στερεών διαλυμάτων οι τιμές των παραμέτρων θα πρέπει να είναι  $\Omega > 1.1$  και  $\delta \leq 6.6$  αντίστοιχα, όπως απεικονίζεται και στην παρακάτω **Εικόνα 1.6** [King 2016].



**Εικόνα 1.6:** Διάγραμμα  $\Omega$  συναρτήσεως του  $\delta$ , το οποίο απεικονίζει το πώς επηρεάζουν την τελική φάση σε 185 HEAs. Με μπλε παρουσιάζονται οι φάσεις στερεού διαλύματος και με κόκκινο οι ενδομεταλλικές ενώσεις ή πολυφασικές δομές [King 2016]

Η έρευνα πάνω στα κριτήρια και στις παραμέτρους που διέπουν το σχηματισμό μονοφασικών κραμάτων υψηλής εντροπίας συνεχίστηκε και τα τελευταία χρόνια στη διεθνή βιβλιογραφία προτάθηκε ένα ακόμα μοντέλο πρόβλεψης στερεών διαλυμάτων το οποίο βασίζεται στην ενθαλπία σχηματισμού των επιμέρους δυαδικών ενώσεων που συνιστούν το τελικό σύστημα. Έτσι το 2015 η Tropearevsky και άλλοι [Tropearevsky 2015], πρότειναν το νέο αυτό μοντέλο το οποίο υπολογίζει τις ενθαλπίες σχηματισμού των επιμέρους δυαδικών ενώσεων επαληθεύοντας το σχηματισμό πολλών γνωστών συστημάτων υψηλής εντροπίας, προβλέποντας ταυτόχρονα νέους πιθανούς συνδυασμούς στοιχείων (5, 6 ακόμα και 7) τα οποία θα μπορούσαν να δώσουν μονοφασικά στερεά διαλύματα.

Πιο αναλυτικά, στην περίπτωση των πενταδικών ισο-ατομικών κραμάτων υψηλής εντροπίας, οι προτεινόμενες ενθαλπίες σχηματισμού των δυαδικών ενώσεων θα πρέπει να είναι μέσα στα ακόλουθα πλαίσια ανάλογα με το είδος των κραματικών στοιχείων που χρησιμοποιούνται για το τελικό κράμα:

$$-138 < \Delta H_f < 37 \text{ meV/atom για } 3d \text{ μεταβατικά στοιχεία}$$

$$-232 < \Delta H_f < 37 \text{ meV/atom για πυρίμαχα στοιχεία}$$

Στα παραπάνω όρια η ελάχιστη τιμή ορίζεται βάση της ιδανικής εντροπίας ανάμειξης  $-T_{\text{ann}} \cdot \Delta S_{\text{mix}}$ , με  $T_{\text{ann}}$  να είναι η θερμοκρασία ανόπτησης που χρησιμοποιήθηκε κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων, ενώ η μέγιστη τιμή των ορίων αντιστοιχεί σε αυτή της μέγιστης  $\Delta H_f$  για την οποία το κράμα δεν υφίσταται διαχωρισμό φάσης εξαιτίας της αναμειξιμότητας κάποιων δυαδικών ζευγών [Οττο 2013].

Στην **Εικόνα 1.7** παρουσιάζεται ένας ενδεικτικός εναθαλπικός πίνακας (18×18) ο οποίος δείχνει όλες τις υπολογισθείσες τιμές της ενθαλπίας ανάμειξης των πιο ευρέως χρησιμοποιούμενων στοιχείων για την παραγωγή HEAs, κατανέμοντας τα σε μια ενεργειακή κλίμακα.

	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Nb	Mo	Ru	Rh	Pd	Ta	W	Re	Os	
Ti	0	37	-372	-277	-418	-386	-435	-147	-198	11	-167	-762	-790	-846	31	-82	-189	-211	Ti
V	37	0	-88	-286	-176	-199	-250	13	-51	-56	-127	-321	-393	-275	-122	-97	-148	-361	V
Cr	-372	-88	0	-110	-8	5	-30	108	44	-47	42	4	-129	-82	-130	76	4	-22	Cr
Mn	-277	-286	-110	0	9	-19	-115	29	-25	-153	-138	-15	-188	-251	-254	-92	-139	-40	Mn
Fe	-418	-176	-8	9	0	-60	-97	65	-23	-200	-484	41	-57	-116	-346	-54	-25	11	Fe
Co	-386	-199	5	-19	-60	0	-21	54	-58	-178	-52	52	12	-10	-253	-84	-72	34	Co
Ni	-435	-250	-30	-115	-97	-21	0	-6	-256	-316	-100	40	2	-6	-776	-116	-116	32	Ni
Cu	-147	54	108	29	65	54	-6	0	-92	-29	83	108	-4	-126	28	129	83	141	Cu
Zn	-198	-51	44	-25	-23	-58	-256	-92	0	-160	-42	-150	-391	-571	-88	58	8	21	Zn
Nb	11	-56	-47	-153	-208	-150	-316	-29	-160	0	-133	-249	-348	-435	-10	-76	-202	-276	Nb
Mo	-167	-127	42	-136	-484	-52	-100	83	-42	-133	0	-57	-248	-100	-193	-8	-2	-52	Mo
Ru	-762	-321	4	-15	41	52	40	108	-150	-249	-57	0	-8	47	-332	-66	-87	-16	Ru
Rh	-790	-393	-129	-188	-57	12	2	-4	-391	-648	-248	-8	0	37	-611	-273	-181	-8	Rh
Pd	-846	-275	-82	-251	-116	-10	-6	-126	-379	-435	-100	47	37	0	-480	-123	-57	67	Pd
Ta	31	-122	-130	-254	-346	-253	-740	28	-88	-10	-193	-332	-613	-480	0	-114	-226	-330	Ta
W	-82	-97	26	-92	-254	-84	-116	129	58	-76	-8	-66	-273	-123	-114	0	7	-56	W
Re	-189	-148	4	-139	-25	-72	-116	83	8	202	-2	-87	-181	-57	226	7	0	-89	Re
Os	-361	-22	-40	11	34	32	141	21	-276	-52	-16	-8	67	-330	-56	-89	0	0	Os

**Εικόνα 1.7:** Ενθαλπικός πίνακας με τις υπολογισθείσες τιμές της ενθαλπίας σχηματισμού των δομών χαμηλότερης ενέργειας των δυαδικών ενώσεων [Troparevsky 2015]

Παρατηρώντας το παραπάνω κριτήριο, αποδείχθηκε ότι και πάλι η εντροπία ανάμειξης δεν μπορεί από μόνη της να προβλέψει επαρκώς τον σχηματισμό



μονοφασικών στερεών διαλυμάτων. Αυτό συμβαίνει διότι στη περίπτωση που αυξηθούν τα κραματικά στοιχεία που συνιστούν το κράμα (επομένως και η εντροπία του), θα αυξηθεί και η πιθανότητα σχηματισμού σταθερών ενδομεταλλικών ενώσεων, γεγονός που οδηγεί σε πολύ αρνητικές τιμές ενθαλπίας σχηματισμού.

Ένα ακόμα κριτήριο για την πρόβλεψη σχηματισμού μη-διατεταγμένων στερεών διαλυμάτων προτάθηκε πρόσφατα με βάση το μοντέλο Miedema [Takeuchi 2005], το οποίο εισάγει μια νέα παράμετρο  $\Phi$  η οποία ορίζεται ως ο λόγος της διαφοράς της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ενός πλήρως μη διατεταγμένου στερεού διαλύματος προς αυτήν μιας ενδομεταλλικής ένωσης ή ενός δυαδικού συστήματος που εμφανίζει διαχωρισμό [King 2016]. Η σχέση με την οποία προσδιορίζεται το  $\Phi$  είναι:

$$\text{6) } \Phi = \frac{\Delta G_{ss}}{-|\Delta G_{\max}|}$$

Για τον υπολογισμό των παραπάνω μεγεθών χρησιμοποιείται η εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ( $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ ), όπου ως θερμοκρασία λαμβάνεται η θερμοκρασία τήξης που προκύπτει από τον κανόνα των μιγμάτων, έχοντας πρώτα υπολογιστεί η ενθαλπία και η εντροπία ανάμειξης για στερεά διαλύματα και ενδομεταλλικές ενώσεις, ( $\Delta H_{ss}$ ,  $\Delta H_{\text{int}}$ ,  $\Delta S_{ss}$  και  $\Delta S_{\text{int}}$ ) αντίστοιχα, όπως φαίνεται παρακάτω:

$$\text{7) } \Delta H^{\text{form}}(ss) = \sum_{i=0}^j x_i \sum_{\substack{k=0 \\ k \neq i}}^j x_k^f \Delta H_{i,k}^{\text{form}}(ss)$$

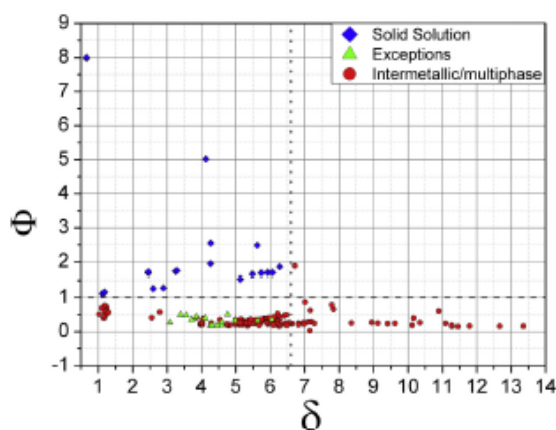
όπου  $x_k^f = \frac{x_k}{\sum_{\substack{l=0 \\ l \neq i}}^j x_l}$  είναι η συγκέντρωση σε ατομικό ποσοστό για το j-στοιχείο του

κράματος και  $\Delta H_{i,k}^{\text{form}}(ss)$  είναι η ενθαλπία ανάμειξης του δυαδικού κράματος ik, όπως αυτή υπολογίστηκε από την εξίσωση για ένα δυαδικό κράμα στην υγρή κατάσταση στο μοντέλο του Miedema. Για περεταίρω υπολογισμούς των παραπάνω θερμοδυναμικών μεγεθών και για οποιαδήποτε συνδυασμό στοιχείων, είναι διαθέσιμη μια βάση δεδομένων για τον υπολογισμό αυτών στην ιστοσελίδα [www.alloyASAP.com](http://www.alloyASAP.com).

Επιπλέον η διαφορά της εντροπίας ανάμειξης υπολογίζεται σύμφωνα με την εξίσωση 3, θεωρώντας αμελητέες τις υπόλοιπες τρεις συνεισφορές (δόννησης,

μαγνητικού διπόλου και ηλεκτρονιακής τυχαιότητας), ενώ η αντίστοιχη τιμή για τις ενδομεταλλικές ενώσεις θεωρείται μηδενική.

Στην **Εικόνα 1.8** [King 2016] παρουσιάζεται η εφαρμογή του μοντέλου σε 185 περίπου συστήματα κραμάτων υψηλής εντροπίας και από τα πειραματικά αποτελέσματα προέκυψε ότι για τον σχηματισμό ενός τυχαίου στερεού διαλύματος στα HEAs, η παράμετρος  $\Phi$  θα πρέπει να έχει τιμή μεγαλύτερη από 1 ( $\Phi \geq 1$ ).



**Εικόνα 1.8:** Διάγραμμα της παραμέτρου  $\Phi$  συναρτήσει του  $\delta$  στο οποίο απεικονίζονται με μπλε χρώμα τα συστήματα που σχημάτισαν στερεά διαλύματα ( $\Phi > 1$  και  $\delta < 6.6$ ), με κόκκινο αυτά που παρουσίασαν ενδομεταλλικές ή πολυφασικές ενώσεις και με πράσινο 16 από αυτά που εμφάνισαν μονοφασικά στερεά διαλύματα [King 2016]

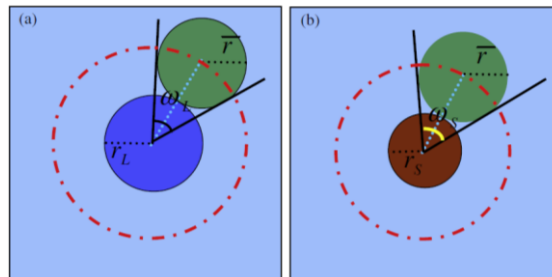
Στη συνέχεια άλλο ένα κριτήριο το οποίο σχετίζεται κυρίως με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του εκάστοτε συστήματος και συγκεκριμένα τον παράγοντα ατομικής πλήρωσης, χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά από τον Wang και άλλους [Wang 2015]. Η παράμετρος  $\gamma$ , έχει ως στόχο την ορθότερη ερμηνεία της επίδρασης του ατομικού μεγέθους στο σχηματισμό στερεών διαλυμάτων, λαμβάνοντας υπόψη τα άτομα με το μεγαλύτερο και το μικρότερο ατομικό μέγεθος και το πώς αυτά επηρεάζουν την σταθερότητα του πλέγματος σε ένα πολυστοιχειακό κράμα.

Για τον υπολογισμό της παραμέτρου  $\gamma$  χρησιμοποιείται η σχέση:

$$8) \quad \gamma = \frac{\omega_s}{\omega_L}$$

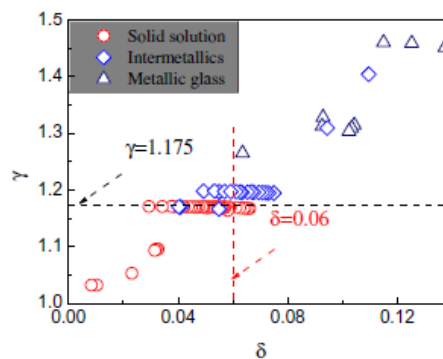
$$\text{με } \gamma = \left(1 - \sqrt{\frac{(r_s + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}{(r_s + r)^2}}\right) / \left(1 - \sqrt{\frac{(r_L + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}{(r_L + r)^2}}\right)$$

Ως  $\omega_s$  και  $\omega_L$  ορίζονται οι γωνίες ατομικής πλήρωσης για τα στοιχεία με το μικρότερο και το μεγαλύτερο ατομικό μέγεθος αντίστοιχα, ενώ τα  $r_s$  και  $r_L$  είναι οι αντίστοιχες ακτίνες του μικρότερου και του μεγαλύτερου σε μέγεθος ατόμου (**Εικόνα 1.9**).



**Εικόνα 1.9:** Σχηματική απεικόνιση της πλήρωσης των ατόμων γύρω από a) ένα άτομο μεγάλων διαστάσεων και b) ένα άτομο μικρών διαστάσεων [Wang, 2015]

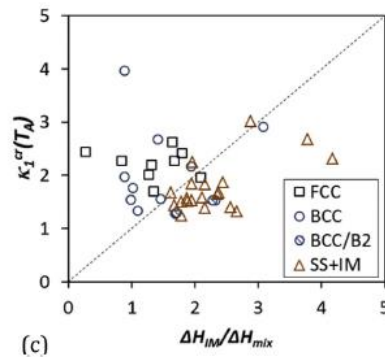
Αναλυτικότερα, σύμφωνα με το μοντέλο αυτό εξετάστηκαν 95 συστήματα υψηλής εντροπίας για τα οποία βρέθηκε ότι πολλά στερεά διαλύματα συνυπάρχουν με ενδομεταλλικές ενώσεις, όταν οι τιμές της παραμέτρου  $\delta$  κυμαίνονται από 0.04 έως 0.08. Το στοιχείο αυτό θεωρήθηκε αρκετά ασαφές και ως εκ τούτου η εισαγωγή της παραμέτρου  $\gamma$  περιόρισε την παραλαβή στερεών διαλυμάτων σε μια στενότερη περιοχή, όπου  $\gamma < 1.175$  (**Εικόνα 1.10**).



**Εικόνα 1.10:** Συγκριτικό διάγραμμα παραμέτρων  $\gamma$  και  $\delta$  κατά την εξέταση 95 συστημάτων της βιβλιογραφίας. Η διακεκομμένη γραμμή ορίζει την περιοχή διαχωρισμού των στερεών διαλυμάτων από τις ενδομεταλλικές ενώσεις ( $\gamma=1.175$ ) [Guo, 2013]

Τέλος, η φυσική σημασία της παραμέτρου  $\gamma$  σχετίζεται με την τοπολογική κατάσταση κάθε συστήματος, εξαρτάται από την πυκνότητα πλήρωσης μεταξύ του μεγαλύτερου και του μικρότερου ατόμου κάθε κράματος και σαφώς έχει μεγαλύτερη ισχύ εν συγκρίσει με την παράμετρο  $\delta$ , μιας και προσεγγίζει το όριο του 15% ως προς τη διαφορά ατομικού μεγέθους που ορίζεται στον κανόνα των Hume-Rothery.

Συνεχίζοντας, το πιο πρόσφατο βιβλιογραφικό κριτήριο πρόβλεψης των φάσεων στα HEAs προτάθηκε από τον Senkon και τους συνεργάτες του [Senkon, 2016] εισάγοντας μια νέα παράμετρο  $\kappa_1^{cr}$ . Σύμφωνα με αυτό, προβλέπεται η δημιουργία ενδομεταλλικών ενώσεων ή απλών στερεών διαλυμάτων στα κράματα υψηλής εντροπίας σε δεδομένη θερμοκρασία ανόπτησης  $T_A$ . Έτσι, με βάση το διάγραμμα της **Εικόνας 1.11**, και λαμβάνοντας υπόψη τόσο τους ενθαλπικούς, όσο και τους εντροπικούς όρους των αντιμαχόμενων φάσεων που ενδεχομένως να σχηματίζονται σε ένα HEA, προτείνεται η διάκριση των φάσεων στερεών διαλυμάτων από τις ενδομεταλλικές, με τις πρώτες να εντοπίζονται πάνω από τη διαγώνιο  $\kappa_1^{cr} = \Delta H_{IM} / \Delta H_{mix}$ .



**Εικόνα 1.11:** Διάγραμμα  $\kappa_1^{cr}(T_A)$  συναρτήσεως του λόγου  $\Delta H_{IM}/\Delta H_{mix}$  για 45 κράματα της βιβλιογραφίας [Senkon, 2016]

Έτσι, σε μία πρώτη προσέγγιση, θεωρείται ότι η σχέση μεταξύ των μεγεθών  $\Delta H_{IM}$  και  $\Delta H_{mix}$  και μεταξύ των  $\Delta S_{IM}$  και  $\Delta S_{mix}$  για HEAs με αρνητικές τιμές  $\Delta H_{mix}$ , είναι γραμμική του τύπου:  $\Delta H_{IM} = \kappa_1 \cdot \Delta H_{mix}$  και  $\Delta S_{IM} = \kappa_2 \cdot \Delta S_{mix}$  (9), όπου  $\kappa_1 > 1$  και  $0 \leq \kappa_2 < 1$ . Επιπλέον, με τη θερμοδυναμική συνθήκη για το σχηματισμό μίας φάσης στερεού διαλύματος σε θερμοκρασία  $T_A$  να είναι  $\Delta H_{mix} - T \cdot \Delta S < \Delta H_{IM} - T \cdot \Delta S_{IM}$  (10),

προκύπτει ότι  $\kappa_1 = \frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}} < -\frac{T\Delta S_{mix}}{\Delta H_{mix}}(1 - \kappa_2) + 1 \equiv \kappa_1^{cr}(T)$  (11) το οποίο διαφορετικά

ορίζεται και ως  $\kappa_1^{cr}(T) = \Delta H_{IM} / \Delta H_{mix}$  (12).

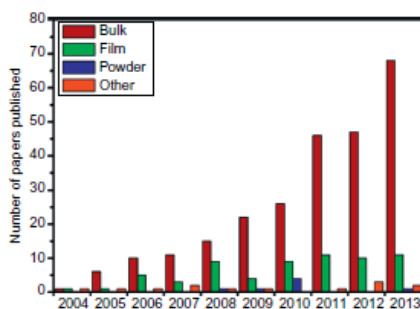
Το εν λόγω κριτήριο έχει επαληθευτεί για συστήματα της βιβλιογραφίας, στα οποία έχουν καταγραφεί οι φάσεις ισορροπίας και οι αντίστοιχες θερμοκρασίες ανόπτησής τους. Το μοντέλο συμβαδίζει ικανοποιητικά με τα αντίστοιχα πειραματικά ευρήματα και παρέχει μια ακόμα βελτιωμένη δυνατότητα πρόβλεψης του σχηματισμού φάσεων στερεών διαλυμάτων ή/και ενδομεταλλικών ενώσεων σε σχέση με άλλες προσπάθειες της βιβλιογραφίας.

Εν κατακλείδι, στο σημείο αυτό, θα πρέπει να επισημανθεί πως όλα τα παραπάνω μοντέλα/κριτήρια θα πρέπει να χρησιμοποιούνται συμπληρωματικά με την ακριβή αξιολόγηση των μικροδομικών δεδομένων του κάθε συστήματος με στόχο την ασφαλέστερη ερμηνεία και επαλήθευση αυτών. Όπως άλλωστε έχει αποδειχθεί, δεν είναι λίγες οι φορές όπου οι προβλέψεις των κριτηρίων αποκλίνουν από την πραγματική εικόνα της κρυσταλλικής δομής και μικροδομής των σχηματιζόμενων φάσεων σε κάποια εξετασθέντα κράματα [Tsai, 2017; Karantzalis, 2017].

## 1.5 Μέθοδοι Σύνθεσης Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

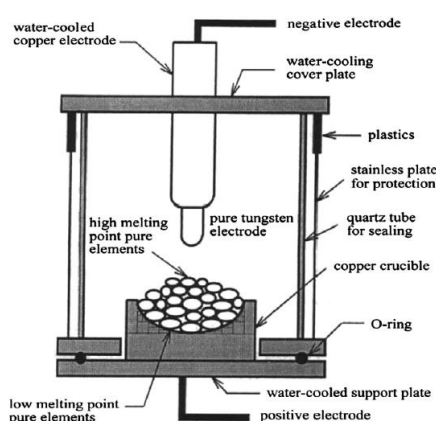
Για την σύνθεση των κραμάτων υψηλής εντροπίας εντοπίζεται μια μεγάλη ποικιλία μεθόδων στη διεθνή βιβλιογραφία. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα τελικά προϊόντα να εμφανίζονται με διαφορετικές μορφές, όπως προϊόντα κοννιομεταλλουργίας, συμπαγή υλικά ή ακόμα και με την μορφή επικαλύψεων. Οι πιο διαδεδομένες και συχνά χρησιμοποιούμενες τεχνικές σύνθεσης, ταξινομούνται σε τρεις βασικές κατηγορίες, α) από υγρή κατάσταση, β) από στερεά κατάσταση και γ) από αέρια φάση.

Στην **Εικόνα 1.12** παρουσιάζεται μια ενδεικτική καταγραφή των επιστημονικών ερευνών που έχουν δημοσιευτεί για τα HEAs, οι οποίες είναι κατηγοριοποιημένες ανάλογα με την τεχνική σύνθεσης τους. Γίνεται λοιπόν κατανοητό ότι περίπου το 75% των δημοσιεύσεων που πραγματοποιήθηκαν μέχρι το 2013, χρησιμοποίησαν τεχνικές χύτευσης και τήξης με σκοπό την παραγωγή bulk δοκιμίων.



**Εικόνα 1.12:** Αριθμός επιστημονικών δημοσιεύσεων για κράματα υψηλής εντροπίας με τις μεθόδους που παρήχθησαν και την μορφή του τελικού προϊόντος [Murty 2014]

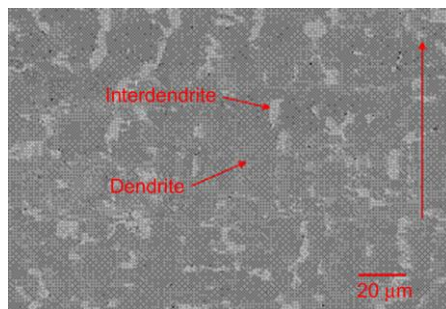
Η πιο δημοφιλής τεχνική σύνθεσης στα HEAs είναι από υγρή κατάσταση χρησιμοποιώντας μεθόδους όπως η τήξη τόξου εν κενό και η στερεοποίηση Bridgman [Murty 2014], για την παραγωγή κραμάτων υψηλής εντροπίας σε διάφορα σχήματα όπως ράβδους ή μπάρες. Από τις δύο αυτές τεχνικές προτιμάται κυρίως η τήξη το εν κενό (Vacuum Arc Melting – VAM), διότι είναι αρκετά αποτελεσματική ακόμα και στα πιο δύστηκτα κραματικά στοιχεία φτάνοντας πολύ υψηλές θερμοκρασίες τήξης ( $\approx 3000$  °C) [Fan 2014]. Παρ' όλα αυτά, στα μειονεκτήματα της μεθόδου αυτής περιλαμβάνεται η πιθανότητα διαφυγής ορισμένων στοιχείων (με χαμηλό σημείο τήξης κυρίως) κατά την διάρκεια προετοιμασίας του κράματος, γεγονός που καθιστά δυσκολότερο τον έλεγχο κατά τη σύνθεση αυτό.



**Εικόνα 1.13:** Αναπαράσταση φούρνου τήξης τόξου [Chen 2005]

Ένα ακόμα στοιχείο το οποίο χρειάζεται προσοχή κατά την διαδικασία τήξης τόξου εν κενό, είναι το στοιχείο της ανάπτυξης ετερογενούς μικροδομής η οποία οφείλεται

κυρίως σε διάφορους μηχανισμούς διαφορισμού και προκαλείται εξαιτίας του αργού ρυθμού στερεοποίησης. Μια ενδεικτική μικροδομή με ύπαρξη δενδριτικών και ενδοδενδριτικών περιοχών λόγω των φαινομένων διαφορισμού που προαναφέρθηκαν παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.14** [Hemphill 2012].



**Εικόνα 1.14:** Μικροδομή του κράματος  $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$  το οποίο παρήχθη με τήξη τόξου εν κενό [Hemphill 2012]

Τέτοιες δενδριτικές μορφολογίες έχουν παρατηρηθεί και στην περίπτωση άλλων μεθόδων σύνθεσης όπως η επαγωγική τήξη και χύτευση. Για παράδειγμα, το κράμα  $AlCoCrCuFeNi$  [Singh 2011] εμφάνισε χαρακτηριστικές δενδριτικές και ενδοδενδριτικές περιοχές με διατεταγμένα κατακρημνίσματα ( $B_2$  και  $L_2$ ), ενώ στο ίδιο σύστημα όταν ο ρυθμός ψύξης κατέσκει ταχύτερος (splat cooling) η μικροδομή του μετετράπη σε BCC με  $B_2$  κατακρημνίσματα.

Σε αυτό το σημείο γίνεται λοιπόν σαφές ότι η πιο γρήγορη ψύξη κατά την στερεοποίηση είναι πιθανό να αναστείλει το σχηματισμό και την δημιουργία δευτερογενών φάσεων και να οδηγήσει στην παραλαβή μονοφασικών κραμάτων. Το στοιχείο ανοίγει νέα ερωτήματα σχετικά με το κατά πόσο η παραλαβή μονοφασικών κραμάτων υψηλής εντροπίας, αποτελεί αποτέλεσμα μόνο κινητικών παραγόντων ή εάν υποκινείται και από θερμοδυναμικούς παράγοντες.

Εν κατακλείδι, πραγματοποιείται μια ενδεικτική αναφορά και στις υπόλοιπες τεχνικές που υπάρχουν για την παραγωγή HEAs. Από στερεή φάση η πιο διαδεδομένη τεχνική είναι αυτή της μηχανικής κραματοποίησης [Salemi 2016, Yu 2016] ακολουθούμενη από πυροσυσσωμάτωση [Wang 2014]. Από αέρια κατάσταση η πιο γνωστές τεχνικές είναι το magnetron sputtering, το laser cladding και η εναζώτωση μέσω πλάσματος (plasma nitriding), η οποίες έχουν ως κύριο στόχο την παραγωγή

λεπτών υμενίων ή στρωμάτων μεγάλου πάχους αποτελούμενων από HEAs εναποτεθειμένα πάνω σε ποικίλα υποστρώματα [Zhang 2016, Shon 2015, Tang 2012].

## 1.6 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Όπως έχει καταστεί ήδη σαφές από προηγούμενες παραγράφους, ο πολύ-στοιχειακός χαρακτήρας των κραμάτων υψηλής εντροπίας σε συνδυασμό με τις ιδιαίτερες θερμοδυναμικές παραμέτρους τους, εξασφαλίζει σε πολλές περιπτώσεις τη δημιουργία απλών στερεών διαλυμάτων τύπου bcc, fcc ή hcp, έναντι των ενδομεταλλικών ενώσεων. Ως εκ τούτου, βιβλιογραφικά αναφέρονται πλείστα παραδείγματα σύνθεσης κραμάτων υψηλής εντροπίας που ανήκουν σε κάποια από τις παραπάνω κατηγορίες και έχουν μελετηθεί εκτενώς.

Στην παρούσα υπο-ενότητα θα γίνει μια προσπάθεια ενδεικτικής καταγραφής ορισμένων παραδειγμάτων των κραμάτων που ανήκουν στους αντίστοιχους τύπους στερεών διαλυμάτων και επιδεικνύουν ορισμένα ιδιαίτερα μορφολογικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες.

### 1.6.1 BCC Στερεά Διαλύματα Υψηλής Εντροπίας

Τα bcc κράματα υψηλής εντροπίας έχουν προσελκύσει το επιστημονικό ενδιαφέρον μιας και εμφανίζουν βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τις fcc δομές, και συνεπώς θεωρούνται κατάλληλα για χρήση σε εφαρμογές με απαιτήσεις υψηλών αντοχών. Αρχικά, η σύνθεση των bcc κραμάτων υψηλής εντροπίας προσανατολίστηκε στη χρήση συμβατικών στοιχείων του περιοδικού πίνακα (π.χ. στοιχεία μετάβασης της τρίτης ομάδας), ενώ από το 2010 και έπειτα ο όρος bcc HEAs είναι άμεσα συνυφασμένος με τις πυρίμαχες δομές υψηλής εντροπίας. Η νέα αυτή υπο-κατηγορία κραμάτων υψηλής εντροπίας άνοιξε ένα καινούργιο πεδίο έρευνας στα HEAs και θα αναλυθεί εκτενώς σε επόμενη παράγραφο.

Επιστρέφοντας στα συμβατικά bcc κράματα υψηλής εντροπίας, ο κυριότερος εκπρόσωπος τους είναι το σύστημα AlCoCrFeNi που έχει συντεθεί με διάφορες τεχνικές (π.χ. τήξη τόξου εν κενώ [Manzoni 2013], στερεοποίηση Bridgman [Zhang 2012b], και electro-spark εναπόθεση [Li 2013]). Το αξιοσημείωτο στοιχείο της συγκεκριμένης δομής είναι ότι παρά το γεγονός ότι μόνο δυο εκ των πέντε στοιχείων



του (Cr και Fe) κρυσταλλώνονται στο κυβικό χωροκεντρωμένο σύστημα, το τελικό κράμα εμφανίζει μια δομή τύπου bcc/B2, ανεξαρτήτως της τεχνικής σύνθεσής του.

Αναλυτικότερα, σύμφωνα με τον Zhang και τους συνεργάτες του [Zhang, 2012b] το εν λόγω σύστημα παραγόμενο μέσω τήξης τόξου ή στερεοποίησης Bridgman (και ενώ οι ρυθμοί στερεοποίησης στις δυο αυτές περιπτώσεις διαφέρουν), επέδειξε τελικά μια μονοφασική bcc δομή. Ειδικότερα βέβαια, στη δεύτερη περίπτωση, εντοπίστηκε και η παρουσία B2 νανοσωματιδίων εντός των κόκκων του.

Σε μια προσπάθεια περαιτέρω εμβάθυνσης στο μηχανισμό παραλαβής της εκάστοτε φάσης σε ένα σύστημα υψηλής εντροπίας αξίζει κανείς να ανατρέξει και στα δυαδικά ζεύγη των επιμέρους κραματικών προσθηκών που συνιστούν το τελικό σύστημα, παρά στα μικροσυστατικά αυτού [Murty, 2014]. Έτσι, έχοντας ως οδηγό το σύστημα AlCoCrFeNi, φαίνεται πως «πυρήνας διαμόρφωσης» της τελικής δομής του είναι το στοιχείο του Cr [Qiao, 2011] μιας και αυτό διαθέτει τιμή παραμέτρου κρυσταλλικού πλέγματος εξαιρετικά κοντά σε αυτή του συνολικού πλέγματος και επίσης κρυσταλλώνεται στο bcc πλέγμα (όπως και ο Fe).

Ωστόσο, από την ανάλυση του συστήματος αποδείχθηκε ότι κυρίαρχο ρόλο στην παρούσα δομή παίζει και η παραλαβή της B2 φάσης (AlNi) που αποτελεί μια διατεταγμένη bcc φάση, με σταθερά πλέγματος αρκετά κοντά σε αυτή του συνολικού κράματος και υψηλή ενέργεια διατεταγμένης διαμόρφωσης μεταξύ των στοιχείων του Al και του Ni. Σημειώνεται ότι και άλλα δυαδικά ζεύγη του συστήματος διαθέτουν εξαιρετική χημική συνάφεια και φέρουν καλές τιμές εντροπίας ανάμειξης. Έτσι όπως προτείνεται βιβλιογραφικά, ο βαθμός διαμόρφωσης των διατεταγμένων δομών στα πολύ-στοιχειακά κράματα εξαρτάται προφανώς από τον αριθμό των συστατικών αυτών, αλλά και από το είδος/τύπο τους [Murty, 2014].

Ένα ακόμα παράδειγμα bcc κράματος υψηλής εντροπίας με έξι κραματικά μέσα αποτελεί το σύστημα AlCoCrCuFeNi, που έχει συντεθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες και διαφορετικές τεχνικές [Dolique 2009, Dolique 2010, Tariq 2013 και Zhang, 2009] και εμφάνισε μονοφασική δομή τύπου bcc. Στον κατάλογο των bcc HEAs, αξίζει επίσης να προστεθεί και το σύστημα AlCoCuNiTiZn, που παρά το γεγονός ότι κανένα από τα επιμέρους κραματικά στοιχεία δεν ανήκει στο bcc πλέγμα, η τελική δομή ήταν ένα απλό bcc στερεό διάλυμα. Δυο ακόμα παραδείγματα bcc HEAs αποτελούν και τα κράματα AlCoFeNiTi [Wang, 2012] και AlCrFeTiZnCu [Varalakshmi, 2008] που

συντέθηκαν μέσω της τεχνικής τήξης τόξου εν κενώ και επέδειξαν ενδιαφέροντα μικροδομικά χαρακτηριστικά.

Στον **Πίνακα 1.1.** που ακολουθεί συνοψίζονται ενδεικτικά παραδείγματα κραμάτων υψηλής εντροπίας που ανήκουν στο bcc κρυσταλλικό πλέγμα.

**Πίνακας 1.1:** Ενδεικτικά παραδείγματα bcc κραμάτων υψηλής εντροπίας

BCC HEAs	Βιβλιογραφική πηγή
AlCoCrFeNi	Zhang 2009, Manzoni 2013, Li 2013
AlCoCrCuFeNi	Dolique 2009, Tariq 2013, Zhang 2009, Kuznetsov 2012, Zhuang 2012
AlCoCuNiTiZn	Varalakshmi, 2010
AlCoFeNiTi	Wang, 2012
AlCrFeTiZnCu	Varalakshmi, 2008

### 1.6.2 FCC Στερεά Διαλύματα Υψηλής Εντροπίας

Τα FCC κράματα υψηλής εντροπίας εξαιτίας της closed-pack δομής τους, προβλέπεται να εμφανίσουν βραδύτερη κνητική διάχυσης σε υψηλές θερμοκρασίες σε σύγκριση με τις BCC δομές. Έτσι καθίστανται καταλληλότερα για χρήση σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών [Murty 2014].

Στην διεθνή βιβλιογραφία παραδείγματα FCC HEAs είναι τα κράματα CoFeNi και CoCuFeNi τα οποία παρήχθησαν με μηχανική κραματοποίηση [Praveen 2012]. Η δομή τους είναι παρόμοια με αυτή του Ni στην οποία διαλύονται τα υπόλοιπα στοιχεία, έχοντας ως αποτέλεσμα ο συνδυασμός της πλήρους διαλυτότητας των στοιχειακών ζευγών Co-Ni και Cu-Ni με την μερική διαλυτότητα του Fe στο Ni να φαίνεται ότι σταθεροποιούν την FCC τελική δομή των συγκεκριμένων κραμάτων. Γίνεται λοιπόν σαφές, ότι όταν τα στοιχεία αυτά συναντώνται μαζί, είναι πιθανό να προκύψει FCC δομή.

Ένα ακόμη παράδειγμα κράματος υψηλής εντροπίας το οποίο εμφάνισε FCC δομή είναι το ισο-ατομικό σύστημα CoCrFeMnNi [Otto 2013], του οποίου όλα τα κραματικά στοιχεία παρουσιάζουν παρόμοιο ατομικό μέγεθος, σθένος και τιμές ηλεκτραρνητικότητας. Όπως γίνεται αντιληπτό, το κράμα εμφανίζει FCC δομή ενώ δεν κρυσταλλώνονται και τα πέντε στοιχεία στο FCC πλέγμα σε θερμοκρασία

περιβάλλοντος, γεγονός που αποδεικνύει το πόσο καθοριστικό ρόλο παίζει η επίδραση της εντροπίας και της ενθαλπίας ανάμειξης.

Στον **Πίνακα 1.2** παρατίθενται κάποια ενδεικτικά συστήματα κραμάτων υψηλής εντροπίας τα οποία συνίστανται από FCC φάσεις στερεών διαλυμάτων και εντοπίστηκαν στη διεθνή βιβλιογραφία.

**Πίνακας 1.2:** Ενδεικτικά παραδείγματα FCC κραμάτων υψηλής εντροπίας

FCC HEAs	Βιβλιογραφική πηγή
<b>CoFeNi</b>	<i>Praveen 2012</i>
<b>CoCuFeNi</b>	<i>Praveen 2012</i>
<b>CoCrFeMnNi</b>	<i>Otto 2013</i>
<b>CrCuFeMoNi</b>	<i>Li 2009</i>
<b>CoCrFeMnNiCu</b>	<i>Cantor 2004</i>
<b>Al<sub>x</sub>CoFeNiSi<sub>0.2</sub></b>	<i>Zhang 2012c</i>
<b>CoCrFeMo<sub>0.3</sub>Ni</b>	<i>Shun 2010</i>
<b>CoCuFeNiSn<sub>x</sub></b>	<i>Liu 2012a</i>
<b>AgCoCuFeNiPt<sub>x</sub></b>	<i>Tsai 2009</i>

### 1.6.3 HCP Στερεά Διαλύματα Υψηλής Εντροπίας

Η πλειοψηφία των παραγόμενων κραμάτων υψηλής εντροπίας εμφανίζουν τελικές δομές FCC και BCC, γεγονός που έχει ως αποτέλεσμα να μην υπάρχουν αρκετά παραδείγματα στη διεθνή βιβλιογραφία με το σχηματισμό HCP δομών. Ακολούθως παρουσιάζονται ενδεικτικά συστήματα υψηλής εντροπίας από τα οποία προέκυψαν HCP δομές (**Πίνακας 1.3**).

**Πίνακας 1.3:** Ενδεικτικά παραδείγματα HCP κραμάτων υψηλής εντροπίας

HCP HEAs	Βιβλιογραφική πηγή
<b>BeCoMgTi</b>	<i>Chen 2010a</i>
<b>BeCoMgTiZn</b>	<i>Chen 2010a</i>
<b>DyGdHoTbY, DyGdLuTbY</b>	<i>Feuerbacher 2015, Takeuchi 2014</i>
<b>CoFeReRu</b>	<i>Gao 2016</i>
<b>CdHoLaTbY</b>	<i>Zhao 2016</i>

### 1.6.4 Πυρίμαχα Κράματα Υψηλής Εντροπίας (Refractory HEAs - RHEAs)

Πυρίμαχα μέταλλα είναι εκείνα τα οποία διαθέτουν σημείο τήξης πάνω από 2000 °C και εμφανίζουν ιδιαίτερη αντοχή σε έντονες συνθήκες θερμικής καταπόνησης, φθοράς και διάβρωσης [Savitskii 1970]. Ο πιο αυστηρός προσδιορισμός των πυρίμαχων μετάλλων στον Περιοδικό Πίνακα περιλαμβάνει πέντε στοιχεία: δύο στοιχεία της πέμπτης περιόδου (νιόβιο και μολυβδαίνιο) και τρία στοιχεία της έκτης (ταντάλιο, βολφράμιο και ρήνιο). Ωστόσο, υπό μία ευρύτερη έννοια, ως πυρίμαχα μέταλλα μπορούν να θεωρηθούν και τα στοιχεία Ti, V, Cr, Zr, Ru, Hf, Os και Ir (**Εικόνα 1.15**).

The image shows a standard periodic table of elements. A red rectangular box highlights a group of elements in the transition metal region, specifically those with high melting points. The highlighted elements are: Titanium (Ti), Vanadium (V), Chromium (Cr), Zirconium (Zr), Niobium (Nb), Molybdenum (Mo), Ruthenium (Ru), Rhodium (Rh), Palladium (Pd), Silver (Ag), Cadmium (Cd), Indium (In), Tin (Sn), Antimony (Sb), Tellurium (Te), Iodine (I), Xenon (Xe), Hafnium (Hf), Tantalum (Ta), Tungsten (W), Rhenium (Re), Osmium (Os), and Iridium (Ir). The rest of the periodic table is color-coded by groups.

**Εικόνα 1.15:** Προσδιορισμός πυρίμαχων μετάλλων στον Περιοδικό Πίνακα

Όπως προαναφέρθηκε τα πυρίμαχα στοιχεία παρουσιάζουν πολύ ιδιαίτερες ιδιότητες γεγονός που τα καθιστά αρκετά χρήσιμα για την σύνθεση νέων κραμάτων. Οι σημαντικότερες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες παρουσιάζονται στους πίνακες που ακολουθούν (**Πίνακας 1.4** και **Πίνακας 1.5**).

**Πίνακας 1.4:** Φυσικές ιδιότητες Πυρίμαχων Μετάλλων [Savitskii 1970]

Metal	Group of periodic system	Density, g/cm <sup>3</sup>	Melting point, °C	Boiling point, °C	Heat of fusion, cal/g	Heat of evaporation, cal/g
Titanium	IVa	4.5	1668	3260	104	2350
Zirconium		6.5	1852	3580	60.3	1360
Hafnium		13.09	2222	5400	29.1	885
Vanadium	Va	6.1	1919	3350	82.5	2150
Niobium		8.57	2468	4927	69	1782
Tantalum		16.6	3000	5427	41.5	995
Chromium	VIa	7.19	1875	2199	61.5	1474
Molybdenum		10.2	2610	5560	69.8	1222
Tungsten		19.3	3380	5900	46	1038
Rhenium	VIIa	21.02	3180	5630	42.4	815
Ruthenium	VIII	12.3	2250	4900	60.3	1340
Rhodium		12.5	1960	4500	50.5	1150
Osmium		22.5	3045	5500	36.9	790
Iridium		22.4	2445	5300	32.6	790
Platinum		21.5	1769	4530	24.1	625

**Πίνακας 1.5:** Μηχανικές ιδιότητες Πυρίμαχων Μετάλλων [Savitskii 1970]

Metal	HB, kg/mm <sup>2</sup>	Compressibility coefficient $\times 10^3$ , cm/kg	Normal elastic modulus, kg/mm <sup>2</sup>	Shear modulus, kg/mm <sup>2</sup>	Poisson ratio
Titanium	60	—	9,000-10,000	—	—
Zirconium	67	1.097	8,960	3,330	0.35
Hafnium	160	—	9,800-14,060	—	—
Vanadium	80	—	13,500	—	—
Niobium	80	—	9,080	8,820	0.39
Tantalum	125	0.52	18,830	7,000	0.35
Chromium	90-100	—	25,000	—	—
Molybdenum	150	0.347	33,630	12,200	0.31
Tungsten	286	0.293	41,500	15,140	0.30
Rhenium	274	—	47,000	—	—
Ruthenium	194	—	42,000	—	—
Rhodium	55	—	28,640	—	—
Osmium	350-600	—	57,000	—	—
Iridium	163	—	53,830	—	—
Platinum	30.5	—	15,320	—	—

Την τελευταία δεκαετία έχουν αναπτυχθεί αρκετοί συνδυασμοί πυρίμαχων στοιχείων με σκοπό την δημιουργία πυρίμαχων κραμάτων υψηλής εντροπίας με εξαιρετικές ιδιότητες τόσο σε υψηλές θερμοκρασίες όσο και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τα περισσότερα από τα υπάρχοντα συστήματα εμφανίζουν κυρίως FCC και BCC.

Στη διεθνή βιβλιογραφία οι πρώτες αναφορές στα πυρίμαχα κράματα υψηλής εντροπίας γίνονται από τον Senkon και άλλους, συνθέτοντας τα κράματα MoTaNbV και MoTaNbVW μέσω της τήξης τόξου εν κενό σε ισο-ατομικές συστάσεις [Senkon 2010]. Τα συστήματα αυτά εμφάνισαν μονοφασικές BCC δομές και ιδιαίτερα υψηλές τιμές σκληρότητας οι οποίες ήταν μεγαλύτερες από αυτές των επιμέρους στοιχείων ξεχωριστά. Έτσι γίνεται αντιληπτή η ύπαρξη ενός στερεού διαλύματος το οποίο λειτουργεί ως μηχανισμός ενίσχυσης στην περίπτωση των κραμάτων αυτών [Senkon 2011a]. Επιπροσθέτως τα δύο αυτά κράματα διατήρησαν τις πολύ καλές τους μηχανικές ιδιότητες ακόμα σε θερμοκρασίες κοντά στον 1600 °C [Senkon 2011b].

Η ίδια ερευνητική ομάδα συνέθεσε και άλλα πυρίμαχα κράματα υψηλής εντροπίας εκ των οποίων ένα ακόμα αρκετά ενδιαφέρον είναι TaNbHfZrTi. Το σύστημα παρουσίασε μονοφασική BCC δομή με υψηλές τιμές μηχανικών ιδιοτήτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [Senkon 2011a], ωστόσο αποδείχθηκε ότι με την επιπλέον μελέτη του συγκεκριμένου συστήματος παρουσιάστηκε μικροδιαφορισμός των στοιχείων Hf, Zr και Ti εντός των ενδοδενδρικών περιοχών που στερεοποιούνται τελευταίες [Couzinie 2014].

Αρκετά ακόμα παραδείγματα πυρίμαχων κραμάτων υψηλής εντροπίας έχουν δημοσιευθεί και αξίζει να αναφερθούν (Πίνακας 1.6), πολλά από αυτά με σημαντικά υψηλές μηχανικές ιδιότητες ακόμα σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες.

**Πίνακας 1.6:** Ενδεικτικά παραδείγματα RHEAs

RHEAs	Βιβλιογραφική πηγή
<b>MoTaNbW</b>	Senkov 2011b
<b>MoTaNbVW</b>	Senkov 2011b
<b>TaNbHfZrTi</b>	Senkov 2011a, Couzinie 2014
<b>Ti<sub>35</sub>Zr<sub>27.5</sub>Hf<sub>27.5</sub>Nb<sub>5</sub>Ta<sub>5</sub></b>	Lilensten 2014
<b>NbCrMo<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>TiZr</b>	Senkov 2012
<b>AlMo<sub>0.5</sub>NbTa<sub>0.5</sub>TiZr</b>	Senkov 2014a
<b>AlHf<sub>0.6</sub>NbTaTiZr</b>	Senkov 2014a
<b>MoNbHfZrTi</b>	Guo 2015
<b>MoWAlCrTi</b>	Corr 2015
<b>HfMoTaTiZr</b>	Juan 2015
<b>HfMoNbTaTiZr</b>	Juan 2015
<b>HfMo<sub>x</sub>NbTaTiZr(x≤1)</b>	Juan 2016
<b>MoNbV<sub>0.5</sub>TiZr</b>	Zhang 2012a

## Κεφάλαιο 2

### Ιδιότητες και Εφαρμογές HEAs

#### 2.1 Εισαγωγή

Όπως αναφέρθηκε και στο προηγούμενο κεφάλαιο οι ιδιότητες των κραμάτων υψηλής εντροπίας, αλλά και η ιδιαιτερότητα της μικροδομής τους είναι κάποιιοι από τους λόγους που παρουσιάζεται τόσο μεγάλο ενδιαφέρον για αυτά τα τελευταία χρόνια. Η μεγάλη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, η καλή αντίσταση σε φθορά και ιδιότητες όπως, μαγνητικές, ηλεκτρικές και αντιδιαβρωτικές, προκύπτουν από την μοναδική σύνθεση των HEAs [Murty 2014].

Στο παρόν κεφάλαιο θα πραγματοποιηθεί μια σύντομη αναφορά στις διάφορες ιδιότητες που παρουσιάζουν τα κράματα υψηλής εντροπίας, μεταξύ άλλων των μηχανικών και τριβολογικών ιδιοτήτων. Επιπλέον θα γίνει μια καταγραφή των πιθανών εφαρμογών των HEAs σε διάφορους τομείς, εξαιτίας των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών τους.

##### 2.1.1 Μηχανικές Ιδιότητες

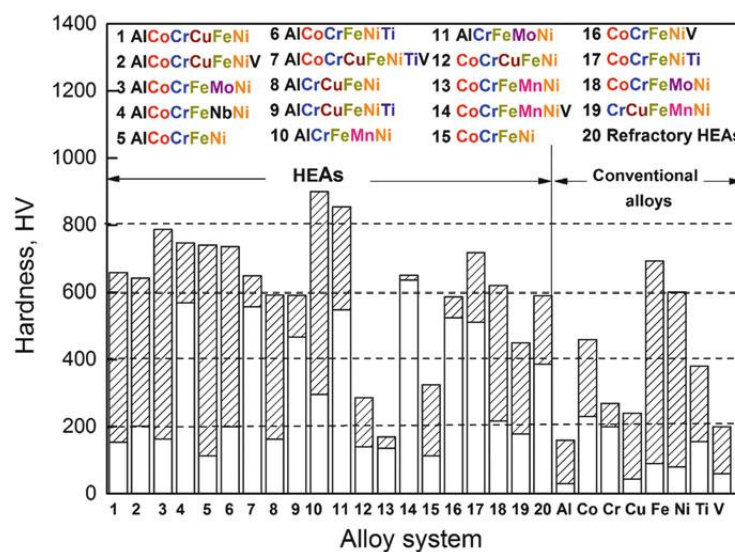
Οι μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων υψηλής εντροπίας σε σύγκριση με αυτές των συμβατικών κραμάτων είναι ένας από τους σημαντικότερους παράγοντες που τα καθιστά ξεχωριστά και αρκετά χρήσιμα. Ο συνδυασμός σκληρότητας, αντοχής σε εφελκυσμό-θλίψη, η επιμήκυνση και αντοχή σε κόπωση και ερπυσμό, αποτελεί ένα από τα πιο σημαντικά στοιχεία για την εφαρμογή και την επιτυχία του τελικού κράματος.

Στα συμβατικά κράματα όπως είναι γνωστό, ένα ή δύο είναι τα κύρια κραματικά στοιχεία στα οποία οφείλονται και κατά πλειοψηφία οι ιδιότητες τους και οι υπόλοιπες προσθήκες κραματικών στοιχείων, σε αρκετά μικρότερα ποσοστά, προσδίδουν κάποιες επιπλέον ιδιαιτερότητες στο τελικό προϊόν [Λεκάτου 2005]. Το γεγονός αυτό, δεν ισχύει στα κράματα υψηλής εντροπίας, διότι εξαιτίας των τεσσάρων σημείων που θεωρούνται κλειδιά (τα οποία αναφέρθηκαν στο κεφάλαιο 1), η σχέση δομής και ιδιοτήτων λειτουργεί διαφορετικά από ότι στα συμβατικά κράματα. Γίνεται λοιπόν

κατανοητό ότι η συσχέτιση του μηχανισμού δομής - ιδιοτήτων απαιτεί περαιτέρω επιστημονική εμβάθυνση στα HEAs [Svensson 2014].

Πιο αναλυτικά, η σκληρότητα των μεταλλικών υλικών είναι ένας από τους πιο βασικούς τρόπους περιγραφής των μηχανικών τους ιδιοτήτων [Tabor 1951]. Στα κράματα υψηλής εντροπίας η διεξαγωγή πειραμάτων μικροσκληρότητας είναι αρκετά εύκολη και μεγάλης ακρίβειας. Στη διεθνή βιβλιογραφία παρατηρείται ότι οι τιμές μικροσκληρότητας κυμαίνονται μεταξύ 140 HV και 900 HV για τα HEAs και εξαρτώνται κυρίως από τη σύνθεση του εκάστοτε συστήματος [Yeh 2004, Tong 2005a, Senkon 2010].

Στην **Εικόνα 2.1** παρουσιάζονται οι τιμές μικροσκληρότητας των 20 πιο ευρέως γνωστών και εξεταζόμενων HEAs, σε σχέση με συμβατικά κράματα αλουμινίου, κοβαλτίου, χρωμίου, χαλκού, σιδήρου, νικελίου και βαναδίου [Senkon 2011a, Senkon 2011b, Chuang 2011, Ren 2012, Guo 2013].



**Εικόνα 2.1:** Τιμές μικροσκληρότητας των 20 πιο ευρέως γνωστών και εξεταζόμενων HEAs, σε σχέση με συμβατικά κράματα αλουμινίου, κοβαλτίου, χρωμίου, χαλκού, σιδήρου, νικελίου και βαναδίου [Senkon 2011a, Senkon 2011b, Chuang 2011, Ren 2012, Guo 2013]

Παρατηρείται λοιπόν, ότι ανάλογα με τη σύσταση του κράματος οι τιμές της μικροσκληρότητας αλλάζουν, όπως για παράδειγμα στα συστήματα  $Al_xCoCrCuFeNi$  που κυμαίνονται μεταξύ 154 και 658 HV και εξαρτώνται άμεσα από τη χημική σύνθεση και τη μέθοδο παραγωγής του εκάστοτε τελικού προϊόντος [Yeh 2004, Tong 2005a].

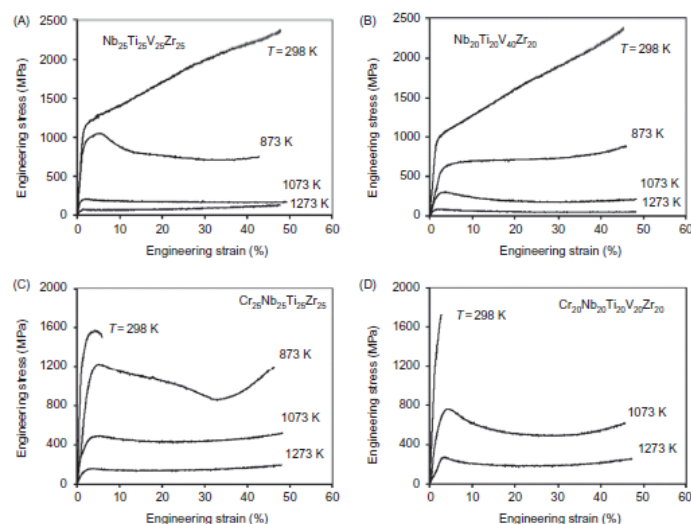


Επιπροσθέτως, τα κράματα AlCrFeMoNi και AlCrFeMnNi εμφάνισαν υψηλότερες τιμές μικροσκληρότητας από τα συμβατικά κράματα σιδήρου, αλλά και από αυτά των μη σιδηρούχων κραμάτων. Ωστόσο, τα as-cast HEAs που κρυσταλλώνονται στο FCC (CoCrFeNi, CoCrCuFeNi και CoCrFeMnNi), παρουσιάζουν χαμηλότερες σκληρότητες σε θερμοκρασία δωματίου [Lin 2010], εκτός από τα συστήματα τα οποία περιέχουν σε μεγάλες περιεκτικότητες τα στοιχεία του Al ή του Ti, διότι δημιουργούν ισχυρές δευτερογενείς φάσεις και διατηρούν σε υψηλές τιμές τη σκληρότητά τους.

Όσο αφορά τα πυρίμαχα κράματα υψηλής εντροπίας τα οποία παρουσίασαν BCC δομές, οι μέσες τιμές μικροσκληρότητας είναι αρκετά υψηλές με τιμές 390 HV, 454 HV, 535 HV, 591 HV, και 500 HV για τα HfNbTaTiZr, MoNbTaW, MoNbTaVW, AlMo<sub>0.5</sub>NbTa<sub>0.5</sub>TiZr και Al<sub>0.4</sub>Hf<sub>0.6</sub>NbTaTiZr αντίστοιχα [Senkon 2010, Senkon 2011a, Senkon 2014]. Και πάλι καθίσταται σαφές ότι και στα RHEAs η επιλογή της κατάλληλης σύστασης των κραματικών στοιχείων έτσι ώστε να πληρούνται τα κριτήρια σχηματισμού των κραμάτων υψηλής εντροπίας (τα οποία αναφέρθηκαν στο προηγούμενο κεφάλαιο), καθώς επίσης και οι μέθοδοι σύνθεσης που χρησιμοποιούνται, αποτελούν κρίσιμους παράγοντες για τον προσδιορισμό της σκληρότητας του τελικού υλικού [Murty 2014].

Τα πυρίμαχα κράματα MoNbTaW και MoNbTaVW εμφάνισαν όριο διαρροής 405 MPa και 477 MPa αντίστοιχα στους 1600 °C [Senkon 2010, Senkon 2011a]. Η ίδια ερευνητική ομάδα [Senkon 2013a, Senkon 2013b] ανέπτυξε και άλλα πυρίμαχα HEAs, συμπεριλαμβανομένων των NbTiVZr, NbTiV<sub>2</sub>Zr, CrNbTiZr και CrNbTiVZr, στα οποία διεξήχθησαν δοκιμές θλίψης υπό διαφορετικές θερμοκρασίες από 298 K έως 1273 K.

Οι καμπύλες μηχανικής τάσης-παραμόρφωσης των κραμάτων αυτών προβάλλονται στην **Εικόνα 2.2**, στην οποία παρατηρείται ότι η παραμόρφωση φτάνει σε ορισμένα συστήματα ακόμα και στο 50% χωρίς να επέλθει η θραύση τους. Αξίζει να σημειωθεί ότι στα συστήματα που περιέχουν Cr, αν και η ολκιμότητα τους είναι σχετικά χαμηλή σε θερμοκρασία δωματίου, σε υψηλές θερμοκρασίες είναι αρκετά μεγάλη.



**Εικόνα 2.2:** Καμπύλες μηχανικής τάσης-παραμόρφωσης των πυρίμαχων HEAs A) NbTiVZr, B) NbTiV<sub>2</sub>Zr, (C) CrNbTiZr, and (D) CrNbTiVZr σε θερμοκρασίες 298, 873, 1073 και 1273 K [Senkon 2013a]

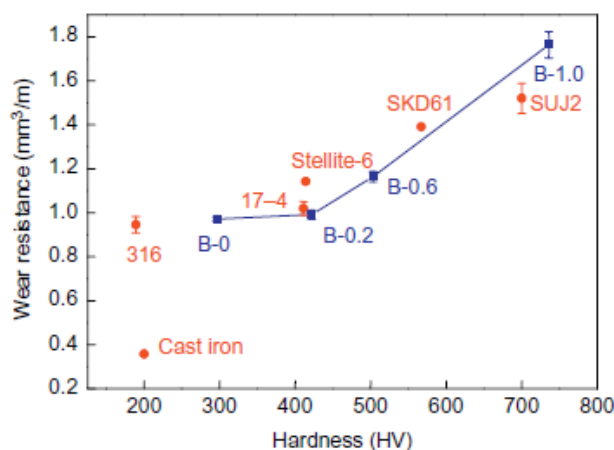
Εν κατακλείδι, η ειδική αντοχή του συστήματος CrNbTiVZr καταγράφηκε σε πολύ υψηλότερες τιμές από τα υπόλοιπα τρία κράματα υψηλής εντροπίας, αλλά και από γνωστά εμπορικά υπερ-κράματα όπως το Inconel 718 και Haynes 230 [Senkon 2013a].

### 2.1.2 Τριβολογικές ιδιότητες

Γενικά, η αντίσταση σε φθορά και η συμπεριφορά υπό συνθήκες τριβής είναι δύο πολύ σημαντικά χαρακτηριστικά, τα οποία δεν εξαρτώνται από τις ιδιότητες ενός μόνο υλικού, αλλά εξαρτώνται κυρίως από το προς εξέταση υλικό σε συνδυασμό με το χρησιμοποιούμενο αντιμαχόμενο υλικό. Σε δεύτερη φάση εξαρτώνται από τα προϊόντα της φθοράς αλλά και το περιβάλλον στο οποίο διεξάγεται η εκάστοτε διεργασία. Γίνεται λοιπόν αντιληπτό, ότι τα υλικά για τέτοιες εφαρμογές θα πρέπει να είναι σχετικά σκληρά, λιπαντικά, θερμικώς σταθερά και χημικώς μη αντιδραστικά.

Τα κράματα υψηλής εντροπίας διαθέτουν όλα αυτά τα χαρακτηριστικά σε αρκετά μεγάλο βαθμό και μπορούν να ανταπεξέλθουν σε πολλές πιθανές εφαρμογές. Στη διεθνή βιβλιογραφία, γίνονται ποικίλες αναφορές για την αντοχή σε φθορά των κραμάτων υψηλής εντροπίας [Tong 2005b, Wu 2006, Chen 2006a, Hsu 2010, Chuang 2011].

Πιο συγκεκριμένα, το σύστημα  $Al_{0.5}B_xCoCrCuFeNi$  εξετάστηκε ως προς την τριβολογική του συμπεριφορά για συστάσεις βορίου ίσες με  $x=0, 0.2, 0.6,$  και  $x=1.0$  [Hsu 2004]. Στην **Εικόνα 2.3** παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα της αντίστασης σε φθορά του κράματος υψηλής εντροπίας για διαφορετικές περιεκτικότητες βορίου, σε σχέση με γνωστά συμβατικά κράματα, τα οποία είναι ευρέως γνωστά για την υψηλή τους τριβολογική απόκριση.



**Εικόνα 2.3:** Διάγραμμα αντίστασης σε φθορά ως συνάρτηση της σκληρότητας για το κράμα  $Al_{0.5}B_xCoCrCuFeNi$  με  $x=0, 0.2, 0.6, 1.0,$  σε σχέση με συμβατικά κράματα [Hsu 2004]

Από την **Εικόνα 2.3** είναι εμφανές ότι το σύστημα με περιεκτικότητα βορίου ίση με 1.0, παρουσίασε την καλύτερη αντίσταση σε φθορά σε σχέση με τα υπόλοιπα συμβατικά κράματα, ακόμα και από του χάλυβα SUJ2.

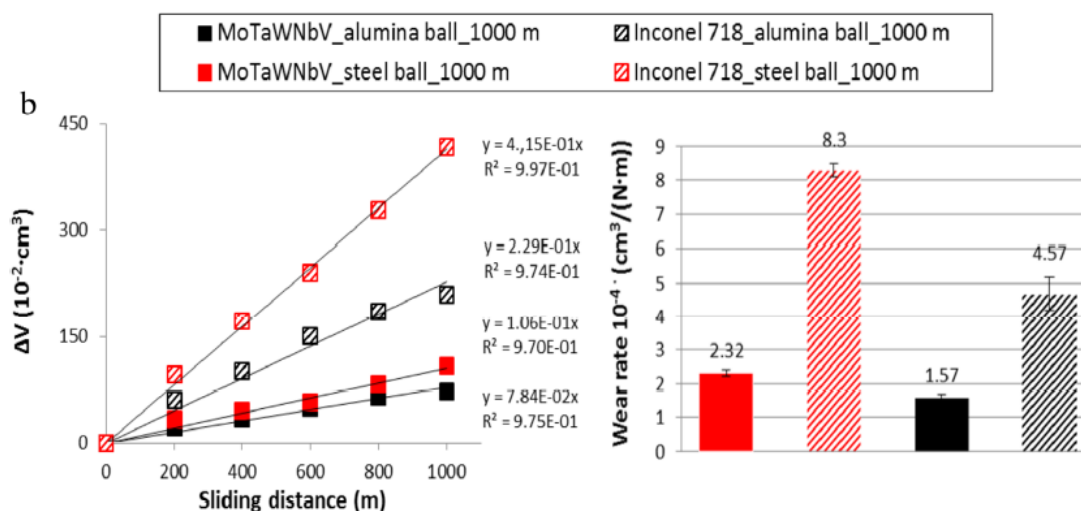
Στο ίδιο σύστημα, η ερευνητική ομάδα του Chen και των συνεργατών του, προχώρησε στην προσθήκη και άλλων κραματικών στοιχείων για τη βελτίωση των τριβολογικών ιδιοτήτων, χρησιμοποιώντας τα στοιχεία V και Ti [Chen 2006a, Chen 2006b]. Και σε αυτή την περίπτωση οι ερευνητές παρατήρησαν ότι υπήρχε βελτίωση της αντίστασης σε φθορά με την αύξηση του ποσοστού του Ti από 0.6 σε 1.0. Η βέλτιστη συμπεριφορά σε τριβή παρουσιάστηκε από τη σύσταση του κράματος με Ti 1.0, ακολουθούμενη από βαθμιαία μείωση την αντοχής σε φθορά για μεγαλύτερα ποσοστά Ti. Αυτή η υψηλή αντοχή σε φθορά του κράματος με συστάσεις Ti 0.8-1.0, οφείλεται κυρίως στο σχηματισμό της φάσης CoCr μεταξύ αυτών των ποσοστών. Επιπλέον με την προσθήκη του V, η αντοχή σε φθορά αυξήθηκε περαιτέρω κατά 20%,

καθώς το ποσοστό αυξανόταν από 0.6 σε 1.2, εξαιτίας του σχηματισμού μιας πολύ σκληρής σ-φάσης [Murty 2014].

Ένα ακόμα παράδειγμα μελέτης της αντίστασης σε φθορά πραγματοποιήθηκε από τον Tong και τους συνεργάτες του στο κράμα  $Al_xCoCrCuFeNi$  με τιμές  $x=0.5, 1.0$  και  $2.0$  [Tong 2005b]. Διαπιστώθηκε ότι το κράμα με ποσοστό  $Al_{0.5}$  εμφάνισε FCC δομή με σκληρότητα 223 HV και καλύτερη αντίσταση σε φθορά από ότι ο χάλυβας SKD-61 του οποίου η σκληρότητα είναι 567 HV. Τα συστήματα με περιεκτικότητα  $Al_{1.0}$  και  $Al_{2.0}$  δεν παρουσίασαν αισθητή βελτίωση όσο αφορά την αντοχή σε φθορά, παρόλο που οι τιμές σκληρότητας τους ήταν 410 HV και 570 HV, αντίστοιχα. Η εξαιρετική αντίσταση σε φθορά του κράματος με ποσοστά  $Al_{0.5}$ , αποδίδεται από τους ερευνητές στην σκλήρυνση της επιφάνειας λόγω ενδοτράχυνσης του εξεταζόμενου υλικού κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της δοκιμής φθοράς. Έτσι δικαιολογείται και το γεγονός πως τα κράματα με υψηλότερα ποσοστά Al παρότι εμφανίζουν BCC δομή η οποία από μόνη της είναι πιο σκληρή από την FCC, δεν παρουσιάζουν βελτίωση σε σχέση με το κράμα με  $Al_{0.5}$ .

Το σύστημα υψηλής εντροπίας  $Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti$  αποτελεί άλλο ένα παράδειγμα το οποίο μελετήθηκε ως προς την τριβολογική του απόκριση [Chuang 2011]. Η τιμή της σκληρότητας του κράματος είναι 717 HV και παρουσίασε πολύ καλή αντίσταση σε φθορά, η οποία ήταν 3.6 φορές μεγαλύτερη από τον χάλυβα SUJ2 (με παρόμοια σκληρότητα) και 2 φορές μεγαλύτερη από τον εργαλειοχάλυβα υψηλών ταχυτήτων SKH51 με σκληρότητα 870 HV.

Τέλος, σε ότι αφορά τα πυρίμαχα κράματα υψηλής εντροπίας, ένα ενδεικτικό παράδειγμα το οποίο εξετάστηκε ως προς την τριβολογική του απόκριση είναι το κράμα  $Mo_{20}Ta_{20}W_{20}Nb_{20}V_{20}$  [Poulia 2016]. Το συγκεκριμένο κράμα μελετήθηκε σε φθορά ολίσθησης τύπου ball-on-disc και συγκρίθηκε με το γνωστό για τις καλές τριβολογικές του ιδιότητες υπερ-κράμα νικελίου το Inconel 718. Όπως προβάλλεται και στην **Εικόνα 2.4**, σε όλες τις περιπτώσεις το πυρίμαχο κράμα υψηλής εντροπίας παρουσίασε καλύτερη αντίσταση σε φθορά από το Inconel 718.



**Εικόνα 2.4:** Συγκριτικό διάγραμμα απώλειας όγκου συνάρτηση της απόστασης ολίσθησης (a) και του ρυθμού φθοράς του κράματος  $\text{Mo}_{20}\text{Ta}_{20}\text{W}_{20}\text{Nb}_{20}\text{V}_{20}$  με το Inconel 718 (b), υπό διάφορες πειραματικές συνθήκες [Roulia 2016]

## 2.2 Εφαρμογές Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Τα κράματα υψηλής εντροπίας αν και βρίσκονται σχετικά σε πρώιμο στάδιο ανάπτυξης και είναι ένας αρκετά πρόσφατος κλάδος της μεταλλουργίας, ο οποίος χρήζει ακόμα και σήμερα περαιτέρω έρευνας, έχει αποδειχτεί μέσα από διάφορες μελέτες ότι υπάρχει δυνατότητα χρήσης τους σε πολλές εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων. Παρακάτω πραγματοποιείται μια ενδεικτική ανασκόπηση των πιθανών εφαρμογών στις οποίες θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν τα κράματα υψηλής εντροπίας:

- Τα κράματα υψηλής εντροπίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε αρκετές εφαρμογές ως μαγνητικά υλικά, εξαιτίας των εξαιρετικών υπερ-παραμαγνητικών και φερρομαγνητικών ιδιοτήτων που παρουσιάζουν [Zhang 2013].
- Τα HEAs μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως στρώματα μετάβασης (transitional layers) ανάμεσα σε δύο συμβατικά κράματα [Qu 2009].
- HEAs δύναται να χρησιμοποιηθούν ως επικαλύψεις με υψηλή αντοχή σε φθορά και τη θερμότητα (αεροπορική βιομηχανία), εξασφαλίζοντας όσο το δυνατόν καλύτερη πρόσφυση στο υπόστρωμα. Τέτοια παραδείγματα

επικαλύψεων μπορεί να είναι ακόμα και για ορθοπεδικές εφαρμογές και ως αντιβακτηριδιακά υλικά [Wang 2017].

- HEAs θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ακόμα και στην πυρηνική βιομηχανία. Εξαιτίας της υψηλής αντίστασης τους στην ακτινοβολία και την αντοχή τους στην διάβρωση είναι πιθανό να χρησιμοποιηθούν ως υλικά πυρηνικών αντιδραστηρίων και πυρηνικών καυσίμων [Zhang 2014].
- Μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως θερμικοί φραγμοί διάχυσης (thermal barrier coatings) [Tsai 2011].
- HEAs μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως υλικά αποθήκευσης υδρογόνου [Kao 2010].
- Τα HEAs είναι δυνατόν να εφαρμοστούν στο τομέα των μεταφορών και της ενέργειας, εξαιτίας του χαμηλού βάρους και της υψηλής σκληρότητας που διαθέτουν [Yeh 2004].
- Μπορούν τα HEAs να εφαρμοσθούν και ως επικαλύψεις νιτριδίων και καρβιδίων σε κοπτικά εργαλεία (ταχυχάλυβες), καθώς επίσης και σε βιοιατρικές εφαρμογές [Braic 2012].
- Τέλος θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν και ως επικαλύψεις ακόμα και στον τομέα των τροφίμων [Kumar 2016].

## **B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ**

### **Κεφάλαιο 3**

#### **Πειραματική Πορεία**

##### **3.1 Παρουσίαση Πειραματικής Πορείας**

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε μια προσπάθεια σύνθεσης του κράματος υψηλής εντροπίας  $\text{MoTa}_x\text{NbV}_x\text{Ti}$  με τιμές  $x = 0.25, 0.50, 0.75$  και  $1.0$ . Οι συγκεκριμένες συστάσεις επιλέχθηκαν για να εξεταστεί το πώς επηρεάζει την μικροδομή και τις μηχανικές ιδιότητες του συστήματος η αλλαγή του ποσοστού του τανταλίου και του βαναδίου στη κάθε περίπτωση. Χάριν συντομίας, τα κράματα  $\text{MoTa}_{0.25}\text{NbVTi}$ ,  $\text{MoTa}_{0.50}\text{NbVTi}$ ,  $\text{MoTa}_{0.75}\text{NbVTi}$ ,  $\text{MoTaNbV}_{0.25}\text{Ti}$ ,  $\text{MoTaNbV}_{0.50}\text{Ti}$  και  $\text{MoTaNbV}_{0.75}\text{Ti}$  θα καταγράφονται ως  $\text{Ta}_{0.25}$ ,  $\text{Ta}_{0.50}$ ,  $\text{Ta}_{0.75}$ ,  $\text{V}_{0.25}$ ,  $\text{V}_{0.50}$  και  $\text{V}_{0.75}$  αντίστοιχα. Οι ακριβής συστάσεις του συγκεκριμένου κράματος παρουσιάζονται στον **Πίνακα 3.1.1**.

Με βάση τα κριτήρια σχηματισμού τα οποία αναφέρθηκαν στην παράγραφο 1.4, οι συγκεκριμένες τιμές των συστάσεων ικανοποιούν τα κριτήρια αυτά σχεδόν σε όλες τις περιπτώσεις.

Η σύνθεση του κράματος πραγματοποιήθηκε μέσω της τεχνικής τήξης τόξου εν κενώ (Vacuum Arc Melting - VAM). Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση του κράματος ήταν σε μορφή σκόνης (καθαρότητας  $>99.5\%$ ) και αφού ζυγίστηκαν στις κατάλληλες ποσότητες σε ζυγαριά ακριβείας πέντε δεκαδικών ψηφίων (Mettler Toledo Classic Plus), συμπίεστηκαν σε ομοαξονική πρέσα με στόχο την κατασκευή πελετών για να διευκολυνθεί η παραγωγή τους μέσω VAM.

Τα δείγματα που παρήχθησαν είχαν ελλειψοειδή μορφολογία και εξετάστηκαν μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy - SEM) και Περίθλασης Ακτινών-χ (X-Ray Diffraction - XRD) για τον χαρακτηρισμό της μικροδομής τους, αφού πρώτα πραγματοποιήθηκε η κατάλληλη μεταλλογραφική προετοιμασία της επιφάνειας όλων των δειγμάτων.

**Πίνακας 3.1:** Σύσταση του κράματος  $\text{MoTa}_x\text{NbV}_x\text{Ti}$ 

Κράμα	Σύσταση	Mo	Ta	Nb	V	Ti
<b>MoTaNbVTi</b>	<b>at%</b>	20	20	20	20	20
	<b>wt%</b>	20.48	38.61	19.83	10.87	10.21
<b>Ta<sub>0.75</sub></b>	<b>at%</b>	21.05	15.8	21.05	21.05	21.05
	<b>wt%</b>	22.66	32.07	21.94	12.03	11.30
<b>Ta<sub>0.50</sub></b>	<b>at%</b>	22.22	11.11	22.22	22.22	22.22
	<b>wt%</b>	25.37	23.93	24.57	13.47	12.66
<b>Ta<sub>0.25</sub></b>	<b>at%</b>	23.53	5.88	23.53	23.53	23.53
	<b>wt%</b>	28.83	13.58	27.91	15.30	14.38
<b>V<sub>0.75</sub></b>	<b>at%</b>	21.05	21.05	21.05	15.8	21.05
	<b>wt%</b>	21.05	39.69	20.38	8.39	10.50
<b>V<sub>0.50</sub></b>	<b>at%</b>	22.22	22.22	22.22	11.11	22.22
	<b>wt%</b>	21.65	40.83	20.96	5.75	10.80
<b>V<sub>0.25</sub></b>	<b>at%</b>	23.53	23.53	23.53	5.88	23.53
	<b>wt%</b>	22.29	42.04	21.59	2.96	11.12

Στη συνέχεια για την μελέτη των μηχανικών τους ιδιοτήτων καταγράφηκαν οι τιμές σκληρότητας των δειγμάτων, υποβλήθηκαν σε δοκιμές θλίψεις και αξιολογήθηκε η συμπεριφορά τους σε φθορά ολίσθησης. Οι επιφάνειες θλίψης των δοκιμίων εξετάστηκαν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) για την περαιτέρω διερεύνηση των μηχανισμών θραύσης. Επιπλέον, τόσο οι επιφάνειες φθοράς όσο και τα παραγόμενα ψήγματα εξετάστηκαν με SEM, έτσι ώστε να ερμηνευτούν οι πιθανοί μηχανισμοί φθοράς ολίσθησης.



### 3.2 Σύνθεση των Δειγμάτων

Αρχικά πραγματοποιήθηκε ζύγιση πρώτων υλών σε ζυγαριά ακριβείας πέντε δεκαδικών ψηφίων (Mettler Toledo Classic Plus) για την παραγωγή δειγμάτων με τελικό βάρος 5 γραμμαρίων.

- Πρέσα ομοαξονικής συμπίεσης

Επειδή οι πρώτες ύλες ήταν σε μορφή σκόνης για την διευκόλυνση της παραγωγής των δοκιμίων υψηλής εντροπίας με την τήξη τόξου εν κενό, οι σκόνες συμπίεστηκαν σε πρέσα μονοαξονικής συμπίεσης. Η διαδικασία αυτή έχει ως αποτέλεσμα την δημιουργία πελετών (από τις αρχικές σκόνες), οι οποίες μειώνουν τις πιθανότητες απώλειας υλικού κατά την διαδικασία της τήξης. Για την Παρασκευή των δειγμάτων σε μορφή πελετών χρησιμοποιήθηκε υδραυλική πρέσα μονοαξονικής συμπίεσης της εταιρίας PIKE CrushIR. Αφού λοιπόν ζυγίστηκαν οι κατάλληλες ποσότητες κόνεων (τελικό μείγμα 5 γραμμαρίων) και αναμείχθηκαν με ανάδευση για όσο το δυνατόν καλύτερη ομογενοποίηση, στη συνέχεια συμπίεστηκαν σε κυλινδρικό καλούπι με πίεση 3-5 τόνους. Οι τελικά πελέτες που σχηματίστηκαν είχαν διάμετρο 1.5 cm και πάχος 1.5-3 mm.

Παρακάτω προβάλλεται η υδραυλική πρέσα συμπίεσης του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των πελετών (**Εικόνα 3.1**).



**Εικόνα 3.1:** Πρέσα μονοαξονικής συμπίεσης της εταιρείας PIKE CrushIR

- Φούρνος τήξης τόξου εν κενό

Για τη σύνθεση των δειγμάτων της παρούσας εργασίας, οι πρώτες ύλες (υπό την μορφή πελετών) τοποθετήθηκαν στη μήτρα του φούρνου τήξης τόξου του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Κατά την διαδικασία της τήξης, μετά την τοποθέτηση του δοκιμίου εντός του φούρνου, δημιουργείται κενό μέσω αντλίας κενού στο θάλαμο ( $\approx 10^{-2}$  atm) και ταυτοχρόνως υπάρχει ροή αερίου αργού (με 5% N<sub>2</sub>) εντός του θαλάμου. Έπειτα, ο φούρνος φορτίστηκε σε ένταση ρεύματος 120 A για την τήξη και τις ανατήξεις όλων των δειγμάτων, ενώ υπήρχε σε όλη την διάρκεια της τήξης ροή τρεχούμενου νερού στα τοιχώματα του θαλάμου και της μήτρας για την ομαλή στερεοποίηση του δείγματος.

Πιο αναλυτικά, η τήξη πραγματοποιήθηκε με το σχηματισμό τόξου μεταξύ του ηλεκτροδίου βολφραμίου και της μήτρας χαλκού που είχε τοποθετηθεί το δείγμα. Η θερμοκρασία που αναπτύχθηκε εντός του θαλάμου ήταν περίπου 2500-3000 °C, έχοντας ως αποτέλεσμα η πλήρης τήξη των δειγμάτων να επιτευχθεί μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα, ακολουθούμενη από άλλες πέντε ανατήξεις για την ορθότερη ομογενοποίηση των κραματικών στοιχείων. Το τελικό υλικό ήταν σε μορφή σταγόνας ελλειψοειδούς μορφολογίας (μηνίσκου).

Στην **Εικόνα 3.2** παρουσιάζεται ο φούρνος τήξης (ιδιοκατασκευή) που χρησιμοποιήθηκε για την παραγωγή των δειγμάτων υψηλής εντροπίας.



**Εικόνα 3.2:** Φούρνος τήξης τόξου εν κενό Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας (ιδιοκατασκευή)

Αξίζει να σημειωθεί, ότι πριν από κάθε τήξη πραγματοποιείται ελεγχόμενη τήξη σε δοκίμιο από Ti το οποίο βρίσκεται εντός του θαλάμου με σκοπό τη διασφάλιση

ύπαρξης αδρανούς ατμόσφαιρας εντός του θαλάμου τήξης, διότι το Ti παρουσιάζει μεγάλη αντιδραστικότητα με το ατμοσφαιρικό περιβάλλον.

Η χρήση της τεχνικής τήξης τόξου εν κενό (VAM) είναι ευρέως χρησιμοποιούμενη, διότι δύναται η παραγωγή μεταλλικών υλικών με εξαιρετικά ελεγχόμενες συνθήκες παραγωγής και παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα έναντι άλλων παραδοσιακών τεχνικών. Τα σημαντικότερα πλεονεκτήματα συνοψίζονται ως εξής:

- 1) Επιτυγχάνονται πολύ υψηλές θερμοκρασίες σε αρκετά μικρό χρονικά διάστημα.
- 2) Υπάρχει δυνατότητα κατευθυνόμενης στερεοποίησης του υλικού και έτσι ελέγχεται σε μεγάλο βαθμό η διαμόρφωση της μικροδομής και περιορίζονται σε μεγάλο ποσοστό τα φαινόμενα διαχωρισμού.
- 3) Αέρια όπως άζωτο, οξυγόνο και υδρογόνο που διαλυτοποιούνται στο υγρό μέταλλο κατά την τήξη των μετάλλων σε ανοικτούς φούρνους, θεωρούνται επιζήμια και υπεύθυνα για την υποβάθμιση των ιδιοτήτων αρκετών μεταλλικών υλικών. Ωστόσο, υπό τις συνθήκες κενού που επικρατούν κατά τη συγκεκριμένη τεχνική, τα αέρια αυτά απομακρύνονται από το υγρό μέταλλο καθώς απορροφούνται από την αντλία κενού που συνδέεται με το θάλαμο της τήξης.
- 4) Υπο-επιφανειακό πορώδες και ο διαχωρισμός των φάσεων μειώνονται αισθητά. Βέβαια, η τεχνική VAM εμφανίζει και ορισμένα μειονεκτήματα τα οποία είναι δυνατόν να εξαλειφθούν με κάποιες τροποποιήσεις της τεχνικής αυτής:

- 1) Η συγκεκριμένη τεχνική καταναλώνει μεγάλη ποσότητα ενέργεια για εργαστηριακό επίπεδο, ωστόσο κάτι τέτοιο δεν θεωρείται πρόβλημα σε βιομηχανικό επίπεδο, εξαιτίας και των εναλλακτικών πηγών ενέργειας που χρησιμοποιούνται στον κλάδο αυτό.
- 2) Κατά την επιβολή περιβάλλοντος κενού, υπάρχει η πιθανότητα να συμβεί μικρή απώλεια του αρχικού άτηκτου υλικού εάν αυτό βρίσκεται υπό τη μορφή σκόνης. Το συγκεκριμένο πρόβλημα μπορεί να αντιμετωπιστεί με την ανάμειξη πολυμερικών συγκολλητικών ουσιών με το προς τήξη υλικό και τη μορφοποίησή τους σε πελέτες με χρήση πρέσας, πριν την εισαγωγή του δείγματος στη διάταξη για τήξη.

Παρατηρώντας την **Εικόνα 3.2** τα βασικά μέρη από τα οποία αποτελείται η τεχνική VAM είναι τα εξής:

- 1) Ο θάλαμος
- 2) Η μήτρα
- 3) Το ηλεκτρόδιο
- 4) Η παροχή ρεύματος
- 5) Η παροχή αερίου αργού
- 6) Η αντλία κενού

Ο θάλαμος είναι το κύριο μέρος του φούρνου στο οποίο τοποθετούνται η μήτρα και το ηλεκτρόδιο και εντός αυτού πραγματοποιείται η τήξη. Τα περισσότερα τμήματα του φούρνου είναι κατασκευασμένα από εργαλειοχάλυβα, ώστε να ανταπεξέρχονται στις υψηλές θερμοκρασίες, την έκλυση αερίων κλπ. Το άνω και κάτω μέρος του θαλάμου είναι υδρόψυκτα.

Η μήτρα όπου και γίνεται η τήξη είναι κατασκευασμένη από χαλκό. Οι υψηλές θερμοκρασίες που δημιουργούνται κατά την τήξη, απαιτούν την χρήση ενός υδρόψυκτου υλικού και ο χαλκός ανήκει σε αυτά τα υλικά.

Το ηλεκτρόδιο είναι αυτό που θα δημιουργήσει το τόξο. Στην αιχμή του βρίσκεται ακίδα κατασκευασμένη από βολφράμιο με σημείο τήξης 3410°C. Με τυχόν τήξη της ακίδας, παρατηρείται απώλεια του τόξου και επιμόλυνση του δείγματος με βολφράμιο. Εφόσον προκληθεί η δημιουργία τόξου, η ακτίνα επικεντρώνεται χειροκίνητα στο δείγμα που είναι τοποθετημένο στη μήτρα του φούρνου. Η τήξη πραγματοποιείται με τη βοήθεια του σχηματιζόμενου τόξου μεταξύ του ηλεκτροδίου από βολφράμιο και της βάσης από χαλκό.

Η παροχή του ρεύματος γίνεται από γεννήτρια που ρυθμίζεται ώστε να παράγει ρεύμα με συγκεκριμένη ισχύ. Η παροχή αργού επιτρέπει τη διατήρηση των κατάλληλων συνθηκών κατά την τήξη, ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα οξειδωσης των παραγόμενων δειγμάτων. Τέλος, η αντλία αδρανούς αερίου χρησιμοποιείται ώστε να δημιουργείται κενό εντός του θαλάμου.

Η πλήρης τήξη των δειγμάτων επιτυγχάνεται μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα και ακολουθεί κατάλληλος αριθμός ανατήξεων, ώστε να εξασφαλιστεί η καλύτερη δυνατή ομοιογένεια του παραγόμενου δείγματος.

### 3.3 Μεταλλογραφική Προετοιμασία των Δειγμάτων

Κατά την μεταλλογραφική προετοιμασία των δειγμάτων ακολουθήθηκαν συγκεκριμένα στάδια για την επεξεργασία και την κατάλληλη μορφοποίηση της επιφάνειας των δειγμάτων, για την μετέπειτα παρατήρηση της μικροδομής τους. Τα στάδια είναι τα εξής: 1) Κοπή των δειγμάτων, 2) Εγκιβωτισμός των δειγμάτων, 3) Λείανση και στίλβωση των δοκιμίων.

- Συσκευή υγρής κοπής

Η κοπή των δειγμάτων μπορεί να γίνει με δύο κυρίως τρόπους, είτε με υγρή κοπή είτε με ξηρή. Στη διαδικασία της κοπής αφαιρείται ένα μικρό τμήμα του δοκιμίου έτσι ώστε να επέλθει το κατάλληλο σχήμα για την μελέτη και την κατεργασία του υλικού.

Γενικά η κοπή μπορεί να πραγματοποιηθεί με την βοήθεια κοπτικού δίσκου, σιδεροπρίονου, τροχού κοπής κ.α. Στην παρούσα εργασία η κοπή ήταν υγρή και έλαβε χώρα στο κοπτικό μηχάνημα της εταιρίας Struers / Acutom-5 με δίσκο κοπής 459CA του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (**Εικόνα 3.3**).



**Εικόνα 3.3:** Συσκευή υγρής κοπής της εταιρίας Struers / Acutom-5

Η κοπή των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε υπό συνεχή παροχή νερού (με λίγο υδατοδιαλυτό λάδι) το οποίο λειτουργούσε κυρίως ως ψυκτικό μέσο αλλά και ως λιπαντικό στοιχείο το οποίο βοήθησε στο να γίνει η κοπή ταχύτερα και ασφαλέστερα εμποδίζοντας την τοπική αύξηση της θερμοκρασίας. Τέλος η ταχύτητα που χρησιμοποιήθηκε για την κοπή ήταν 0.020 mm/s.

- Συσκευή εγκιβωτισμού

Για να πραγματοποιηθεί η μεταλλογραφική εξέταση των δειγμάτων και ο έλεγχος των μηχανικών τους ιδιοτήτων, τα δείγματα εγκιβωτίστηκαν, με σκοπό την διευκόλυνση των μετέπειτα διεργασιών. Ο εγκιβωτισμός αποτελεί μια διαδικασία ακινητοποίησης και προστασίας του δοκιμίου προς εξέταση.

Γενικά υπάρχουν δύο είδη εγκιβωτισμού: ο ψυχρός και ο θερμό εγκιβωτισμός. Στον ψυχρό εγκιβωτισμό οι χρησιμοποιούμενες ρητίνες μορφοποιούνται και στερεοποιούνται σε θερμοκρασία δωματίου, ενώ στον θερμό απαιτείται εφαρμογή πίεσης και ταυτόχρονης θερμότητας.

Στα πλαίσια διεξαγωγής των πειραμάτων της παρούσας εργασίας, τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε θερμό εγκιβωτισμό με χρήση φαινολικής ρητίνης τύπου Multifast της εταιρείας Struers. Αφού τοποθετήθηκαν στο θάλαμο της συσκευής εγκιβωτισμού της εταιρείας Struers-Labopress1 του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (**Εικόνα 3.4**), προστέθηκε κατάλληλη ποσότητα ρητίνης και θερμάνθηκαν στους 180°C με ταυτόχρονη εφαρμογή πίεσης ίσης περίπου με 25 kN - 30 kN για περίπου 5 λεπτά. Στη συνέχεια αφού ψύχθηκαν για περίπου 3 λεπτά εντός του θαλάμου της συσκευής, τα δείγματα ήταν έτοιμα για χρήση.



**Εικόνα 3.4:** Συσκευή εγκιβωτισμού της εταιρείας Struers-Labopress1

- Συσκευή λείανσης και στίλβωσης

Στο στάδιο της λείανσης επιχειρείται η απομάκρυνση των ατελειών και των πιθανών ακαθαρσιών από την επιφάνεια του δοκιμίου με σκοπό την ελάττωση της επιφανειακής του τραχύτητας. Η λείανση των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε στη συσκευή Struers-Rotopol-25 του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (**Εικόνα 3.5**). Τα λειαντικά χαρτιά που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή της λείανσης περιείχαν ως λειαντικό μέσο καρβίδιο του πυριτίου (80, 180, 500, 1000 και 2400 grid - κόκκου/τετραγωνική ίντσα).

Η διαδικασία της στίλβωσης πραγματοποιείται μετά το στάδιο της λείανσης και έχει ως στόχο να εξαλειφθούν εντελώς τα ίχνη από την μηχανική λείανση. Η στίλβωση πραγματοποιήθηκε στην ίδια συσκευή που έγινε και η λείανση (**Εικόνα 3.5**), κατά την διάρκεια της οποίας χρησιμοποιήθηκαν λειαντικά σωματίδια (αλούμινα ή διαμάντι) πολύ λεπτής κοκκομετρίας (0.1-10 μm) με παράλληλη χρήση σπρέι με κόκκους διαμαντιών Presi των 3 ή 6 μm. Με αυτόν τον τρόπο δύναται να απομακρυνθούν ακόμα μικρότερα σωματίδια-τεμάχια από την επιφάνεια του υλικού αποκαλύπτοντας μια λαμπερή μεταλλική επιφάνεια που αντανακλά το προσπίπτον φως σαν καθρέπτης.

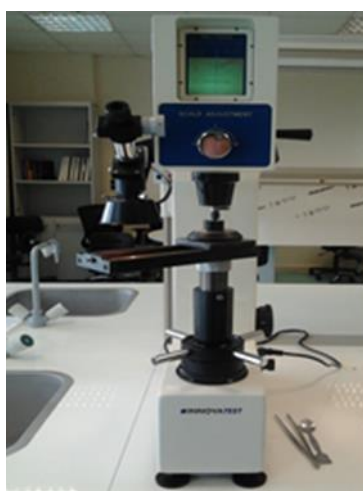


**Εικόνα 3.5:** Συσκευή λείανσης και στίλβωσης της εταιρίας Struers-Rotopol-25

### 3.4 Αξιολόγηση Σκληρότητας των Δοκιμίων

Η σκληρομέτρηση είναι μια τεχνική η οποία δεν επιφέρει ιδιαίτερες αλλαγές στις ιδιότητες του υλικού μετά το πέρας της και μπορεί να διεξαχθεί με μεγάλη ευκολία. Ανάλογα με τον διεισδυτή που χρησιμοποιείται και την δύναμη με την οποία διεισδύει στην επιφάνεια του δείγματος υπάρχουν τρεις διαφορετικές τεχνικές καταγραφής των τιμών σκληρότητας: 1) Brinell, 2) Vickers, 3) Rockwell.

Τα παρασκευασμένα δοκίμια της παρούσας εργασίας επιλέχθηκε να σκληρομετρηθούν στο σκληρόμετρο Innovatest IN-700M (**Εικόνα 3.6**) του Εργαστηρίου Μεταλλουργίας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων μέσω της μεθόδου Rockwell C (1471 N). Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην κάθετη, αργή και σταθερή διείσδυση στο δοκίμιο, ενός κώνου από διαμάντι με γωνία κορυφής  $120^\circ$  και ακτίνα 0.2mm, υπό την εφαρμογή ενός σταθερού φορτίου  $F$  για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Μετά την αποφόρτιση, υπολογίζονται με τη βοήθεια βαθμονομημένης κλίμακας του οργάνου οι τιμές σκληρότητας Rockwell.



**Εικόνα 3.6:** Σκληρόμετρο Innovatest IN-700M

Επιπλέον, τα παρασκευασμένα δοκίμια επιλέχθηκε να σκληρομετρηθούν μέσω της μεθόδου Vickers  $HV_{0.5}$  (500 g / 30 s) για την καταγραφή των τιμών της μικρο-σκληρότητας τους με το μικρο-σκληρόμετρο της εταιρίας Shimadzu HV (**Εικόνα 3.7**). Η μέθοδος Vickers θεωρείται ιδιαίτερα αξιόπιστη και χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου τα δοκίμια είναι λεπτά και από πολύ σκληρό υλικό, ή έχουν δεχθεί οποιαδήποτε επιφανειακή θερμική κατεργασία και η επιφάνειά τους έχει καταστεί πολύ σκληρή. Η λήψη των μετρήσεων βασίζεται στην αργή επιβολή ενός φορτίου, μέσω ενός διαμαντένιου διεισδυτή σε δοκίμιο που έχει υποστεί πολύ καλή λείανση. Ο διεισδυτής έχει σχήμα κανονικής τετραγωνικής πυραμίδας με γωνία απέναντι εδρών  $136^\circ$ .

Η μέτρηση της σκληρότητας του δοκιμίου γίνεται αυτόματα από τη μέτρηση των διαστάσεων του αποτυπώματος μέσω ενός ενσωματωμένου συστήματος φωτισμού και μεγεθυντικών φακών. Η τιμή της σκληρότητας κατά Vickers προκύπτει από την χρήση



του τύπου  $HV=1.854 (F/D^2)$ , όπου  $F$  είναι το φορτίο εφαρμογής σε kg και  $D$  η επιφάνεια του αποτυπώματος (σε mm).

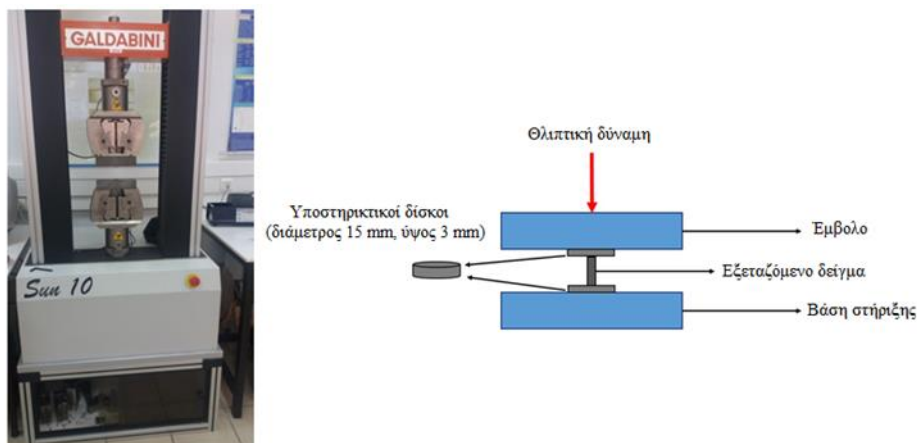


**Εικόνα 3.7:** Μικρο-σκληρόμετρο Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της Shimadzu HV

### 3.5 Διεξαγωγή Δοκιμών Θλίψης των Δοκιμών

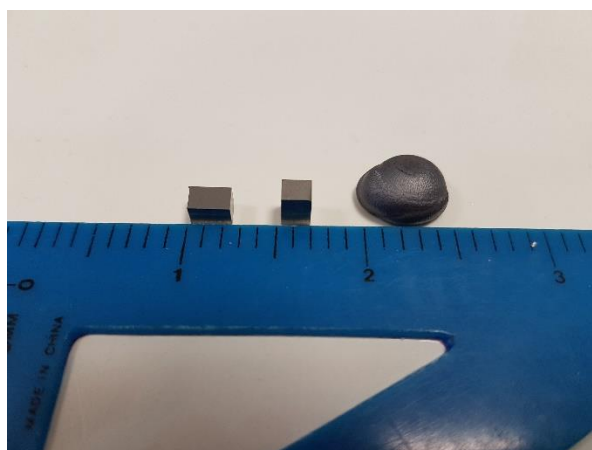
Δύο τουλάχιστον δοκίμια από κάθε σύσταση υποβλήθηκαν σε δοκιμή μονοαξονικής θλίψης, προκειμένου να παρατηρηθεί η απόκριση του εκάστοτε υλικού, όταν αυτό υπόκειται σε θλιπτικές δυνάμεις και να καταγραφούν βασικές παράμετροι των μηχανικών ιδιοτήτων του, όπως η μέγιστη αντοχή σε θλίψη, το μέτρο ελαστικότητας και η παραμόρφωση στο σημείο θραύσης.

Οι δοκιμές θλίψης διεξήχθησαν χρησιμοποιώντας την μηχανή Galdabini Sun 10 η οποία παρουσιάζεται στην **Εικόνα 3.8**. Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου (20-25 °C) σε δείγματα ορθογωνικής διατομής (4mm × 4mm × 6mm) (**Εικόνα 3.9**), με ρυθμό μετατόπισης 0.2mm / min. Με την βοήθεια ηλεκτρονικού υπολογιστή καταγραφόταν κάθε φορά η εφαρμοζόμενη θλιπτική δύναμη  $F$  και η μετατόπιση του αρχικού ύψους των δοκιμών  $\Delta L=L_0-L$  (με  $L_0$  να είναι το αρχικό ύψος του δοκιμίου και  $L$  το ύψος την εκάστοτε στιγμή). Ωστόσο, επειδή κατά την διαδικασία της θλίψης υπήρχε και ένα μικρό ποσοστό παραμόρφωσης το οποίο οφειλόταν στη μεταβολή του πάχους των χαλύβδινων πλακών της μηχανής θλίψης, διεξήχθη μία δοκιμή θλίψης χωρίς δοκίμιο για την καταγραφή αυτού του ποσοστού και την μετέπειτα αφαίρεση του από τα αποτελέσματα των δοκιμών για τα δείγματα ώστε να αποφευχθούν τυχόν σφάλματα των αποτελεσμάτων.



**Εικόνα 3.8:** Μηχανή θλιπτικών δοκιμών της εταιρίας Galdabini Sun 10

Όλες οι δοκιμές θλίψεις τερματίστηκαν αφού επήλθε η θραύση των δειγμάτων και στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε ανάλυση των αποσχηματισμένων επιφανειών, για την μελέτη των επιφανειών θραύσης και την ερμηνεία του μηχανισμού αστοχίας του εκάστοτε δείγματος, με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωση SEM.



**Εικόνα 3.9:** Αρχική σταγόνα μαζί με τα ορθογωνικής διατομής δείγματα θλίψης

### 3.6 Δοκιμές Φθοράς Ολίσθησης

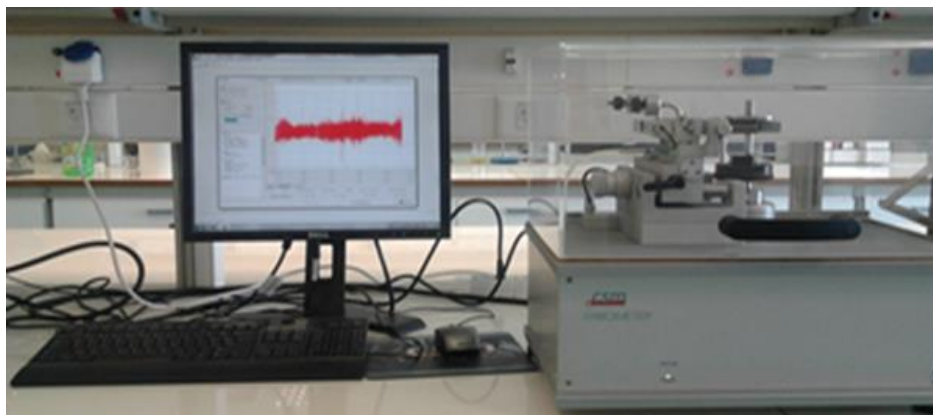
Η διαδικασία της φθοράς είναι ουσιαστικά η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο επιφανειών οι οποίες βρίσκονται σε επαφή και συνδυάζεται συνήθως με απομάκρυνση τεμαχιδίων του υλικού προς εξέταση ή παραμόρφωση αυτού επιφανειακά ως αποτέλεσμα της μηχανικής δράσης της αντιμαχόμενης επιφάνειας.

Πρακτικά η φθορά δεν αποτελεί ιδιότητα ενός μόνο υλικού αλλά εξαρτάται από πολλούς παράγοντες οι οποίοι σχετίζονται από όλα τα στοιχεία του τριβοσυστήματος. Οι παράγοντες αυτοί είναι: 1) το εξεταζόμενο υλικό, 2) το αντιμαχόμενο υλικό που χρησιμοποιείται σε σχέση με το προς εξέταση, 3) τα παραμένοντα προϊόντα της φθοράς και 4) το περιβάλλον στο οποίο διεξάγεται το πείραμα (θερμοκρασία, υγρασία κλπ.).

Γενικά υπάρχουν αρκετοί τύποι φθοράς των υλικών οι οποίοι διακρίνονται σε :

- α) Φθορά λόγω ολίσθησης: παρατηρείται, όταν οι επιφάνειες που βρίσκονται σε επαφή, ολισθαίνουν η μία πάνω στην άλλη, με ή χωρίς την παρουσία, στη διεπιφάνειά τους αποξεστικών σωματιδίων ή λιπαντικού μέσου.
- β) Φθορά λόγω κύλισης: συναντάται κατά την κύλιση μιας σφαίρας ή ενός κυλίνδρου σε μια στερεή επιφάνεια.
- γ) Φθορά λόγω παλινδρόμησης: οφείλεται σε παλινδρομικές κινήσεις υψηλής συχνότητας και μικρής έντασης.
- δ) Φθορά λόγω πρόσκρουσης: προκαλεί καταστροφή της επιφάνειας, λόγω πρόσκρουσης στερεών σωματιδίων.
- ε) Φθορά λόγω μηχανικής διάβρωσης: προκαλείται στην επιφάνεια του υλικού από στερεά σωματίδια μεταφερόμενα από κάποιο ρευστό, υγρό ή αέριο.
- στ) Φθορά λόγω δόνησης: προκαλείται στις διεπιφάνειες των εν επαφή υλικών όταν αυτά υποβάλλονται σε ταυτόχρονη φόρτιση παλινδρόμησης και ολίσθησης. Στις κατ' αυτόν το μηχανισμό φθειρόμενες επιφάνειες εμφανίζονται κοιλότητες και εσοχές οι οποίες περιβάλλονται από τα προϊόντα της φθοράς.

Στη παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή διεξήχθησαν πειράματα φθοράς ολίσθησης με τη χρήση του μηχανήματος ball-on-disc CSM-Instruments TRIBOMETER (**Εικόνα 3.10**). Εφαρμόστηκε φορτίο 5 N και ταχύτητα 10 cm/sec χρησιμοποιώντας ως αντιμαχόμενο υλικό σφαίρα από 100Cr6 steel διαμέτρου 6 mm και απόσταση ολίσθησης 1000m μέτρα σε όλες τις επαναλήψεις. Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων ανά 200 μέτρα τα δοκίμια ζυγίζονταν ενώ ταυτόχρονα συλλέγονταν και τα ψήγματα (debris) της φθοράς. Στη συνέχεια καθαρίζονταν με ακετόνη η επιφάνεια του δείγματος και επανατοποθετούνταν στη συσκευή για την συνέχιση της μέτρησης. Τέλος, μετά το πέρας τριών επαναλήψεων, τα αποτυπώματα φθοράς των δοκιμίων αλλά και τα ψήγματα της φθοράς εξετάστηκαν με SEM για την περαιτέρω ερμηνεία των αποτελεσμάτων.



**Εικόνα 3.10:** Τριβόμετρο ball-on disc CSM-Instruments

### 3.7 Περίθλαση Ακτίνων-χ (XRD)

Η τεχνική των ακτίνων-χ είναι μια μη καταστροφική μέθοδος χαρακτηρισμού των υλικών, με την οποία είναι εφικτό να προσδιοριστεί η κρυσταλλική ή άμορφη κατάσταση των υλικών.

Η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων-χ ενδείκνυται για τον χαρακτηρισμό και την ταυτοποίηση των πολυκρυσταλλικών φάσεων και δύναται να προσδιοριστούν τα συστατικά στοιχεία ενός κράματος μέσα από μία διαδικασία αναζήτησης-ταυτοποίησης σύμφωνα με βάσεις δεδομένων όπως αυτή της διεθνούς τράπεζας (Powder Diffraction Data File – PDF), που περιέχουν πίνακες για πολλές κρυσταλλικές ενώσεις.

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων-χ χρησιμοποιήθηκε και την παρούσα εργασία, με χρήση περιθλασίμετρου της εταιρίας Bruker, D8 Advance (**Εικόνα 3.11**) με λυχνία  $\text{CuK}_\alpha$  μήκους κύματος  $\lambda = 14.8 \text{ nm}$  και εύρος γωνιών  $2\theta$  από  $20^\circ$  έως  $120^\circ$ .

Σε αυτή την τεχνική, παράλληλη δέσμη ακτίνων-Χ, προσπίπτει στο δείγμα και περιθλάται από τις κρυσταλλικές φάσεις του δείγματος σύμφωνα με το νόμο του Bragg:  $n\lambda = 2d \sin\theta$  (όπου  $\lambda$  το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης,  $d$  η απόσταση των ατομικών επιπέδων και  $\theta$  η συμπληρωματική γωνία πρόσπτωσης).



**Εικόνα 3.11:** Συσκευή περίθλασης ακτίνων-χ της εταιρίας Bruker D8 Advance

### 3.8 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Τα δείγματα τα οποία προορίζονται να εξεταστούν με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM), αφού υποστούν την κατάλληλη μεταλλογραφική προετοιμασία, θα πρέπει να διαθέτουν και τις κατάλληλες διαστάσεις έτσι ώστε να είναι εφικτή η τοποθέτησή τους στο εσωτερικό του θαλάμου. Επιπλέον στις συνηθισμένες μετρήσεις με την τεχνική SEM, τα προς μελέτη δοκίμια θα πρέπει να είναι θερμικά αγωγίμα τουλάχιστον στην επιφάνειά τους, για την αποφυγή συγκέντρωσης ηλεκτροστατικού φορτίου στην επιφάνεια αυτών και διότι στα μη αγωγίμα είναι πολύ πιθανό να προκληθούν λάθη στη σάρωση και ατέλειες στις φωτογραφίες. Το γεγονός αυτό καθιστά απαραίτητες τις επικαλύψεις στα μη αγωγίμα υλικά, με λεπτές επικαλύψεις από κάποιο αγωγίμο (χρυσός, κράμα χρυσού - παλλαδίου, πλατίνα, όσμιο, ιρίδιο, βολφράμιο, χρώμιο και γραφίτης).

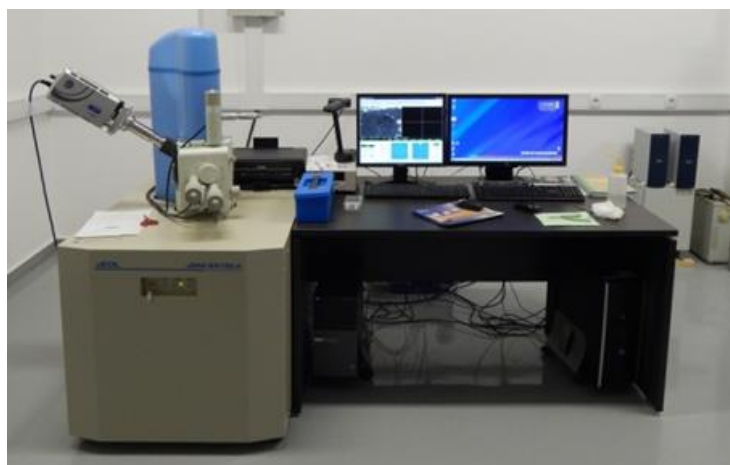
Τα μεταλλικά υλικά που εξετάζονται με SEM απαιτούν ελάχιστη προετοιμασία και τα αποτελέσματα της τεχνικής SEM είναι αρκετά αντιπροσωπευτικά με μεγάλη ακρίβεια και εύρος εφαρμογών.

Γενικά, η λειτουργία του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης είναι αποτέλεσμα της σκέδασης και της εκπομπής ηλεκτρονίων από την επιφάνεια του εξεταζόμενου υλικού. Το SEM δίνει εικόνες υψηλής ανάλυσης της επιφάνειας των δοκιμίων, αποκαλύπτοντας λεπτομέρειες σε μέγεθος μικρότερο από 1nm και επειδή η τεχνική παρέχει μεγάλο βάθος εστίασης, η τελική εικόνα που προβάλλεται είναι τρισδιάστατη.

Τα βασικά μέρη ενός τυπικού οργάνου ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης καταγράφονται ως εξής:

- 1) Πηγή ηλεκτρονίων (Electron gun)
- 2) Φακοί συμπύκνωσης (condenser lenses)
- 3) Σύστημα κενού (vacuum chamber)
- 4) Θάλαμος τοποθέτησης του δείγματος (Sample chamber)
- 5) Ανιχνευτές (Detectors)

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή χρησιμοποιήθηκε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM - JEOL 6510 LV) εξοπλισμένο με ανιχνευτές οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) και x-Act.EDS για δυνατότητα στοιχειακής ανάλυσης από την Oxford Instruments, το οποίο παρουσιάζεται στην παρακάτω **Εικόνα 3.12.**



**Εικόνα 3.12:** Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης JEOL 6510 LV

## Κεφάλαιο 4

### Πειραματικά Αποτελέσματα

#### 4.1 Υπολογισμός των Θεωρητικών Κριτηρίων Σχηματισμού Στερεών Διαλυμάτων για το Κράμα $\text{MoTa}_x\text{NbV}_x\text{Ti}$

Στη παρούσα μεταπτυχιακή εργασία όπως προαναφέρθηκε και σε προηγούμενο κεφάλαιο, πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και η μελέτη της μηχανικής συμπεριφοράς και επιφανειακής υποβάθμισης των συστημάτων  $\text{MoTa}_x\text{NbV}_x\text{Ti}$  με  $x=1, 0.75, 0.50$  και  $0.25$ . Για την σύνθεση όλων των συστημάτων υπολογίστηκαν τα κριτήρια σχηματισμού στερεών διαλυμάτων τα οποία παρουσιάζονται αναλυτικά στους πίνακες και εικόνα, που ακολουθούν (**Πίνακα 4.1, Πίνακας 4.2, Πίνακα 4.3, Εικόνα 4.1**).

**Πίνακας 4.1:** Υπολογισθείσες τιμές των κριτηρίων σχηματισμού στερεών διαλυμάτων για την ονομαστική σύσταση των κραμάτων

Κράμα	Κριτήρια Zhang et al 2008, Guo 2011a			Κριτήρια King et al 2016 www.alloyasap.com				
	δ%	$\Delta S_{\text{mix}}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{\text{mix}}$ (J/Kmol)	δ%	$H_{\text{max}}$ (kJ/mol)	$H_{\text{ss}}$ (kJ/mol)	$\Phi$	$T_m$ (K)
<b>MoTaNbVTi</b>	3.78	13.37	-2.56	3.57	-16.6981	-1.2776	2.1663	2608
<b>Ta<sub>0.75</sub></b>	3.85	13.33	-2.61	3.62	-16.6981	-1.277	2.1299	2572
<b>Ta<sub>0.50</sub></b>	3.92	13.14	-2.67	3.67	-16.6981	-1.3269	2.0726	2532
<b>Ta<sub>0.25</sub></b>	4.00	12.70	-2.71	3.71	-16.6981	-1.4663	1.9805	2487
<b>V<sub>0.75</sub></b>	3.60	13.33	-2.66	3.38	-16.6981	-1.4567	2.1882	2631
<b>V<sub>0.50</sub></b>	3.36	13.14	-2.76	3.12	-16.6981	-1.744	2.1964	2657
<b>V<sub>0.25</sub></b>	3.02	12.70	-2.88	2.76	-16.6981	-2.1728	2.1745	2686

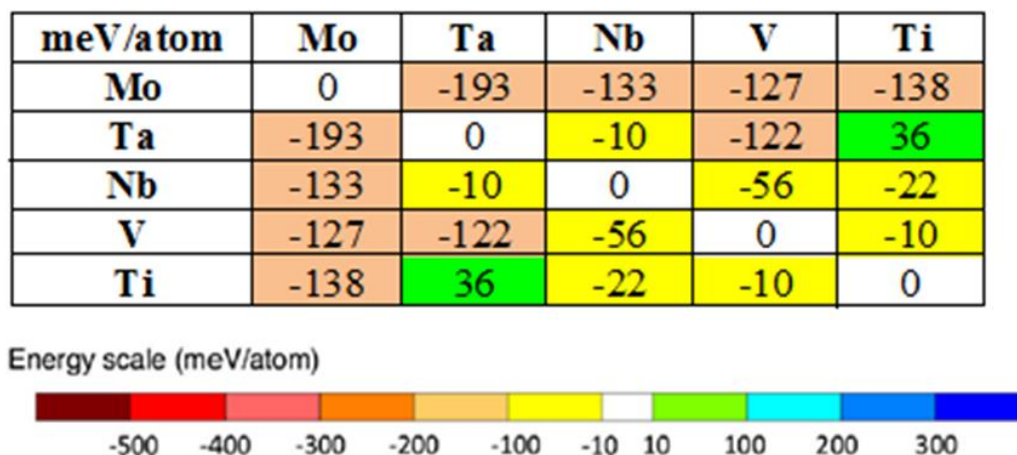
**Πίνακας 4.2:** Υπολογισθείσες τιμές των κριτηρίων σχηματισμού στερεών διαλυμάτων για την πραγματική σύσταση των κραμάτων

Κράμα	Κριτήρια Zhang et al 2008, Guo 2011a			Κριτήρια King et al 2016 www.alloyasap.com					
	Σύσταση	δ%	$\Delta S_{mix}$ (kJ/mol)	$\Delta H_{mix}$ (J/Kmol)	δ%	$H_{max}$ (kJ/mol)	$H_{ss}$ (kJ/mol)	$\Phi$	$T_m$ (K)
<b>MoTaNbVTi</b>		3.82	13.32	-2.59	3.57	-16.7055	-1.0541	2.111	2567
<b>Ta<sub>0.75</sub></b>		3.89	13.21	-2.36	3.61	-16.6462	-0.2902	2.0194	2521
<b>Ta<sub>0.50</sub></b>		3.97	12.94	-2.56	3.65	-16.7055	-0.6041	1.9604	2482
<b>Ta<sub>0.25</sub></b>		4.03	12.56	-2.62	3.71	-16.6916	-0.9646	1.9091	2458
<b>V<sub>0.75</sub></b>		3.65	13.28	-2.54	3.38	-16.7048	-0.8943	2.1158	2592
<b>V<sub>0.50</sub></b>		3.41	13.12	-2.66	3.13	-16.7037	-1.2477	2.1368	2625
<b>V<sub>0.25</sub></b>		3.03	12.62	-2.67	2.72	-16.7005	-1.4802	2.09	2647

**Πίνακας 4.3:** Κριτήρια Senkov et al. 2016

Κράμα	Κριτήρια Senkov et al. 2016	
	$\frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}}$	$k_{1^{cr}}$
<b>MoTaNbVTi</b>	4.25	3.67
<b>Ta<sub>0.75</sub></b>	4.19	3.60
<b>Ta<sub>0.50</sub></b>	4.02	3.51
<b>Ta<sub>0.25</sub></b>	4.92	3.41
<b>V<sub>0.75</sub></b>	4.24	3.69
<b>V<sub>0.50</sub></b>	4.13	3.69
<b>V<sub>0.25</sub></b>	4.01	3.61





**Εικόνα 4.1:** Κριτήρια Troparevsky 2015

Οι συγκεκριμένες συστάσεις των κραμάτων όπως παρατηρείται και από τον **Πίνακα 4.2** ικανοποιούν σε όλες τις περιπτώσεις τα πρωταρχικά κριτήρια σχηματισμού στερεών διαλυμάτων τα οποία αφορούν την εντροπία ανάμειξης  $\Delta S_{\text{mix}}$  ( $11 \leq \Delta S_{\text{mix}} \leq 19.5 \text{ J}/(\text{K}\cdot\text{mol})$ ), την ενθαλπία ανάμειξης  $\Delta H_{\text{mix}}$  η οποία είναι και αυτή μέσα στα όρια τα οποία ορίζει η βιβλιογραφία ( $-22 \leq \Delta H_{\text{mix}} \leq 7 \text{ kJ}/\text{mol}$ ) και την διαφορά στο ατομικό μέγεθος  $\delta$  ( $\delta \leq 8.5$ ). Από την **Εικόνα 4.1** γίνεται αντιληπτό ότι ικανοποιούνται και οι τιμές των ενθαλπιών ανάμειξης των δυαδικών ενώσεων που αφορούν το κριτήριο Troparevsky ( $-232 < \Delta H_{\text{f}} < 37 \text{ meV}/\text{atom}$ ), γεγονός που αποτελεί μια πρώτη ένδειξη ότι πιθανόν δεν θα υπάρχει διαχωρισμός φάσεων.

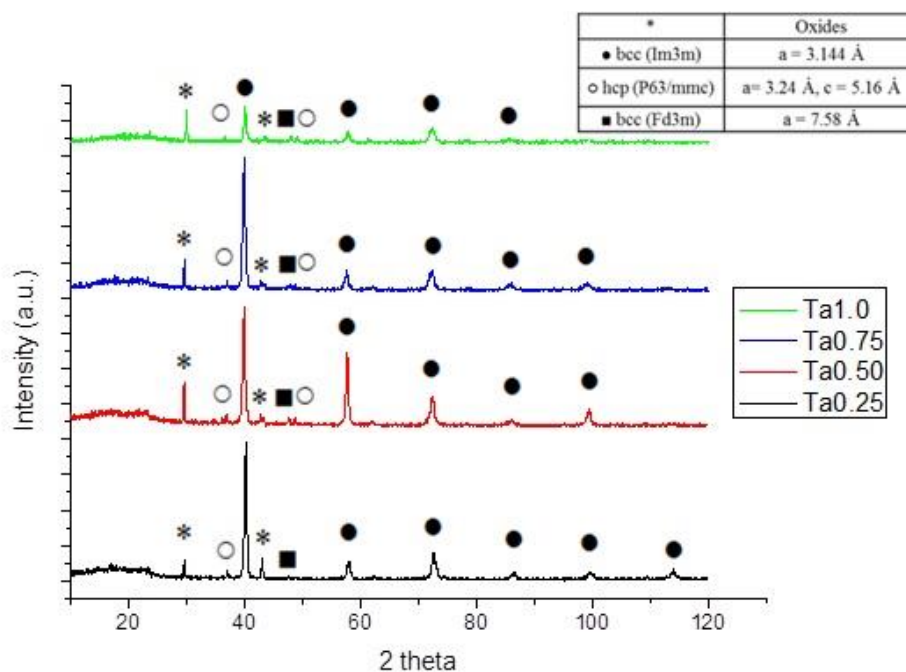
Όσο αφορά τα κριτήρια του King παρατηρείται ότι και σε αυτή την περίπτωση το  $\Phi$  είναι μέσα στα επιτρεπόμενα όρια ( $\Phi \geq 1$ ). Ωστόσο, το κριτήριο του Senkon όπως απεικονίζεται και στο διάγραμμα του **Πίνακα 4.3** δείχνει μια πρώτη ένδειξη ότι πιθανόν θα υπάρχει διαχωρισμός των φάσεων καθώς σε όλες τις συστάσεις του κράματος  $\text{MoTa}_x\text{NbV}_x\text{Ti}$ , παρατηρείται ότι το  $k_1^{\text{cf}}$  συναρτήσει του λόγου  $\Delta H_{\text{IM}}/\Delta H_{\text{mix}}$  βρίσκεται κάτω από τη διακεκομμένη γραμμή. Αυτός ο διαχωρισμός των φάσεων προβλέπεται και από την παράμετρο  $\gamma$  η οποία πρέπει να είναι  $\gamma < 1.175$ , ενώ στην περίπτωση του κράματος  $\text{MoTa}_x\text{NbV}_x\text{Ti}$  είναι  $\gamma = 1.38$ .

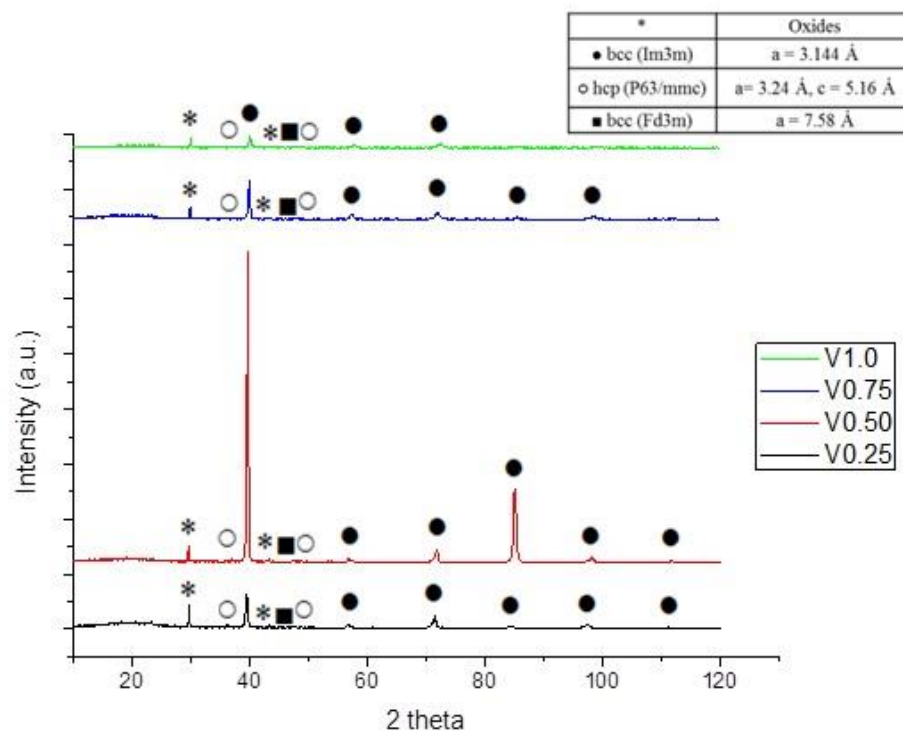
## 4.2 Μελέτη Κρυσταλλικής Δομής του κράματος $\text{MoTa}_x\text{NbV}_x\text{Ti}$

Τα διαγράμματα περίθλασης Ακτίνων-χ των κραμάτων  $\text{MoTaNbVTi}$ ,  $\text{MoTa}_{0.75}\text{NbVTi}$ ,  $\text{MoTa}_{0.50}\text{NbVTi}$ ,  $\text{MoTa}_{0.25}\text{NbVTi}$ ,  $\text{MoTaNbV}_{0.75}\text{Ti}$ ,  $\text{MoTaNbV}_{0.50}\text{Ti}$  και  $\text{MoTaNbV}_{0.25}\text{Ti}$  παρουσιάζονται στην **Εικόνα 4.2**.

Γίνεται κατανοητό από τα γραφήματα περίθλασης Ακτίνων-χ ότι σε όλες τις συστάσεις υπάρχει πιθανός διαχωρισμός φάσεων, με ταυτόχρονη την ύπαρξη πιθανόν οξειδίων τα οποία δημιουργήθηκαν κατά την διαδικασία της τήξης των δειγμάτων.

Πιο αναλυτικά, είναι φανερό από τη **Εικόνα 4.2** ότι υπάρχουν δύο κύριες φάσεις, μία BCC τύπου  $\text{Im}\bar{3}\text{m}$  και  $\text{Fd}\bar{3}\text{m}$  και μία HCP τύπου  $\text{P63}/\text{mmc}$ , συνοδευόμενες από κάποιες φάσεις οξειδίων οι οποίες προέρχονται πιθανότατα από την δημιουργία οξειδίων του τιτανίου, το οποίο αντιδρά ταχύτατα με το οξυγόνο σε υψηλές θερμοκρασίες.





**Εικόνα 4.2:** Περιθλασιογράφημα ακτίνων-X για όλες τις συστάσεις

### 4.3 Μελέτη Μικροδομής του Κράματος $\text{MoTa}_x\text{NbV}_x\text{Ti}$

Στο σημείο αυτό, θα πραγματοποιηθεί μια καταγραφή των αποτελεσμάτων από τη μελέτη της μικροδομής του συστήματος  $\text{MoTa}_x\text{NbV}_x\text{Ti}$  για την περαιτέρω ανάλυση και ερμηνεία του πιθανού διαχωρισμού φάσεων. Η μελέτη της μικροδομής πραγματοποιήθηκε με τη χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), ακολουθούμενη από αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις για περαιτέρω εμβάθυνση σε αυτή (EDS).

Παρακάτω παρουσιάζονται εικόνες της μικροδομής από τα συστήματα  $\text{MoTaNbVTi}$ ,  $\text{Ta}_{0.75}$ ,  $\text{Ta}_{0.50}$ ,  $\text{Ta}_{0.25}$ ,  $\text{V}_{0.75}$ ,  $\text{V}_{0.50}$  και  $\text{V}_{0.25}$  στην as-cast κατάσταση τους. Πιο συγκεκριμένα προβάλλονται εικόνες τις μικροδομής από κάθε σύσταση από την κάθετη τομή των δειγμάτων, απεικονίζοντας με αυτό τον τρόπο το κάτω μέρος, την μέση και το άνω μέρος του μνήσκου το οποίο βρίσκεται και μακρύτερα από την υδρόψυκτη περιοχή του χαλκού.

Είναι αντιληπτό ότι υπάρχει σε όλα σχεδόν τα κράματα χαρακτηριστική δενδριτική μορφολογία, η οποία διακρίνεται σε σκοτεινές (dark) και φωτεινές(light) περιοχές. Ο

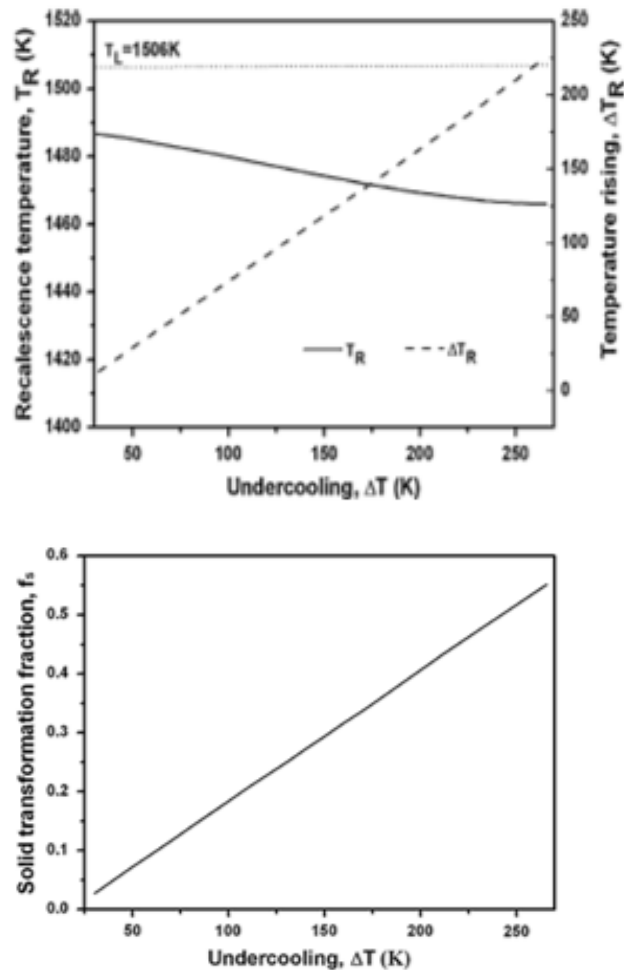
σχηματισμός και ο σαφής προσδιορισμός των δενδριτικών και ενδοδενδριτικών περιοχών αποτελεί αποτέλεσμα του γρήγορου ρυθμού στερεοποίησης κατά την διαδικασία της τήξης, δημιουργώντας συνήθως διαχωρισμό των στοιχείων που συμμετέχουν στο κράμα.

#### **4.3.1 Μικροδομή του Ισο-Ατομικού Κράματος MoTaNbVTi**

Στην **Εικόνα 4.4** παρουσιάζονται οι εικόνες SEM της μικροδομής της κάθετης τομής του ισο-ατομικού κράματος MoTaNbVTi. Πιο συγκεκριμένα στην **Εικόνα 4.4a** απεικονίζεται το άνω μέρος του μηνίσκου, στην **Εικόνα 4.4b** απεικονίζεται το κέντρο του μηνίσκου ενώ στην **Εικόνα 4.4c** προβάλλεται το κάτω μέρος του μηνίσκου το οποίο βρίσκεται σε επαφή με την υδρόψυκτη βάση του χαλκού. Όπως είναι αναμενόμενο ανάλογα με την περιοχή που λήφθηκε το δείγμα υπάρχει μια αισθητή διαφοροποίηση της μορφολογίας και του μεγέθους των δενδριτών, εντός του υλικού, γεγονός το οποίο οφείλεται σε μεγάλο βαθμό στο διαφορετικό ρυθμό στερεοποίησης της εκάστοτε περιοχής εστίασης.

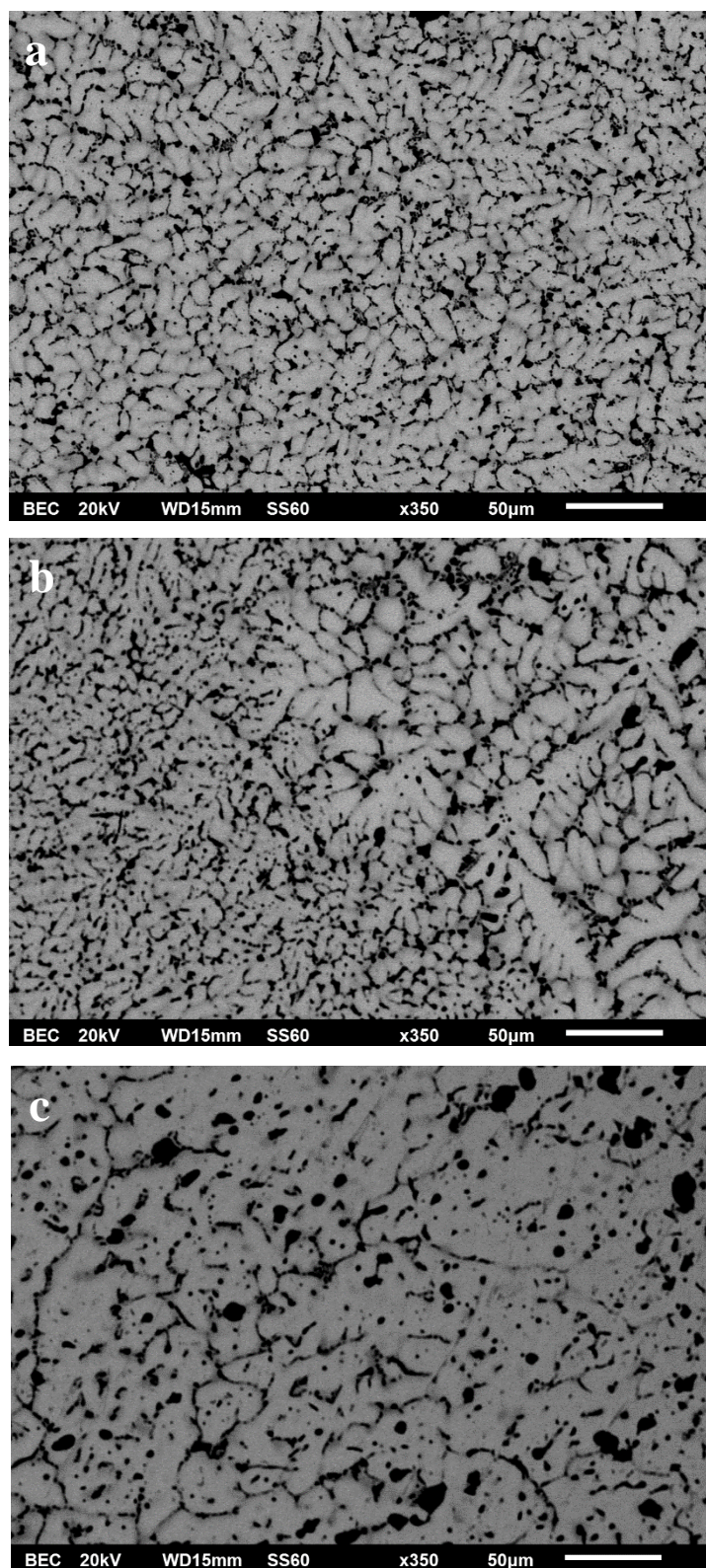
Μια πιθανή προτεινόμενη θεωρία στερεοποίησης βασίζεται στο μοντέλο του **Karma** [Karma 1998], το οποίο ουσιαστικά εξηγεί τη μικρή διαφοροποίηση που υπάρχει στο μέγεθος και σχήμα των δενδριτών από την κάτω στην άνω περιοχή του μηνίσκου. Με βάση αυτό το μοντέλο, το πιο σημαντικό ρόλο στη διαμόρφωση των δενδριτών κατέχει πιθανόν η εκλυόμενη λανθάνουσα θερμότητα ή εσωτερική ενέργεια τήξης (recallescensce), της οποίας το ποσοστό είναι αρκετά μικρό στο κάτω μέρος του μηνίσκου (που βρίσκεται κοντά στην υδρόψυκτη περιοχή), διότι υπάρχει πολύ περιορισμένος χρόνος για την έκφραση αυτού, έχοντας ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη δενδριτών με την έκλυση της θερμότητας. Αυτοί οι αρχικοί δενδρίτες παρουσιάζουν μια μικρή κατευθυντικότητα, η οποία όμως περιορίζεται σταδιακά με την απομάκρυνση από τη βάση του μηνίσκου επειδή αυξάνεται η εκλυόμενη θερμότητα (recallescensce), οδηγώντας σε μικρή εκλέπτυνση των δενδριτών στη μέση του μηνίσκου. Η εκλέπτυνση αυτή γίνεται ακόμα πιο έντονη στο άνω μέρος του μηνίσκου, διότι εκεί υπάρχει περισσότερος χρόνος δράσης και έκφρασης της λανθάνουσας θερμότητας (recallescensce), κάνοντας την πιο έντονη, με αποτέλεσμα να υπάρχει ακόμα μεγαλύτερη μείωση του μεγέθους των δενδριτών, λόγω κατακερματισμού των δευτερογενών δενδριτών. Ο κατακερματισμός των δενδριτικών άκρων οδηγεί σε

φαινόμενα δευτερογενούς εκλέπτυνσής τους. Επιπλέον το ποσοστό του στερεού κλάσματος που σχηματίζεται ( $f_s$ ) αυξάνεται καθώς αυξάνεται η θερμοκρασία σε συνδυασμό με το recalescensce ( $\Delta T_R$ ) με αποτέλεσμα να μειώνεται το υπολειπόμενο υγρό στο οποίο υπάρχει το στερεό, οδηγώντας στη γεφύρωση των λεπτομερών κόκκων που υπάρχουν και στην πιθανή εξαφάνιση των ορίων αυτών.



$$f_s = \frac{\Delta T_R C_P}{\Delta H} = \frac{(T_R + \Delta T - T_1) C_P}{\Delta H}$$

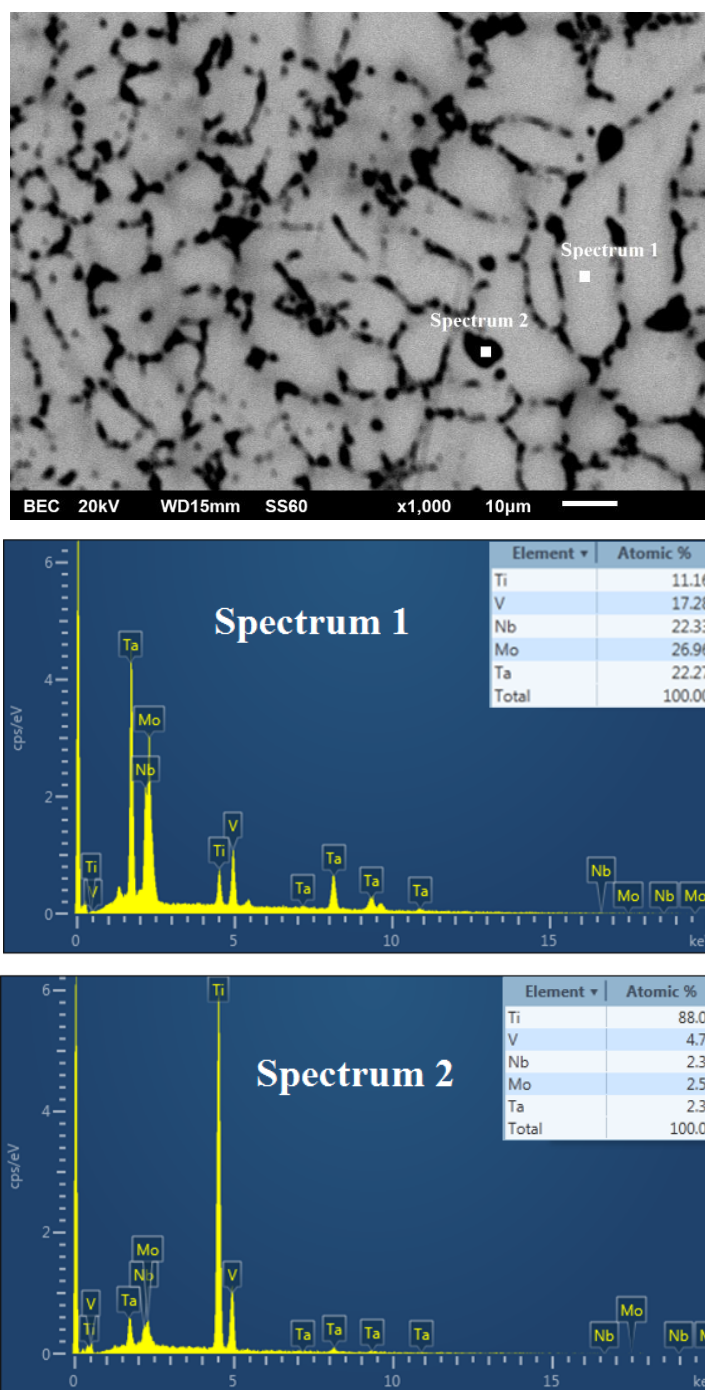
**Εικόνα 4.3:** Διάγραμμα εκλυόμενης λανθάνουσας θερμότητας (recalescensce) σε συνάρτηση με τη διαφορά θερμοκρασιακής υπόψυξης (undercooling) και διάγραμμα με το ποσοστό στερεού κλάσματος που σχηματίζεται ( $f_s$ ) σε συνάρτηση με τη διαφορά θερμοκρασιακής υπόψυξης (undercooling) [Karma 1998, Yang 2011]



**Εικόνα 4.4:** Εικόνες SEM της κάθετης τομής του κράματος MoTaNbVTi με a) το άνω μέρος του μινίσκου, b) η μέση του μινίσκου και c) το κάτω μέρος του μινίσκου

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η σημειακή στοιχειακή ανάλυση (EDS Point Analysis), η οποία παρέχει περισσότερες πληροφορίες όσο αφορά την κατανομή των στοιχείων στις δενδριτικές και ενδοδενδριτικές περιοχές.

Πιο συγκεκριμένα, στην **Εικόνα 4.5** παρατηρείται εύκολα το στοιχείο του διαχωρισμού των στοιχείων στο ισο-ατομικό σύστημα MoTaNbVTi.



**Εικόνα 4.5:** Σημειακή στοιχειακή ανάλυση του κράματος MoTaNbVTi

Όπως διακρίνεται, το σημείο 1 (Spectrum 1) βρίσκεται πάνω σε μια δενδριτική περιοχή (light), ενώ το σημείο 2 (Spectrum 2) βρίσκεται πάνω σε μια ενδοδενδριτική περιοχή (dark). Στο Spectrum 1, παρατηρείται σχεδόν ομοιόμορφη κατανομή όλων των κραματικών στοιχείων που μετέχουν στο σύστημα, με ελαφρό μειωμένο το ποσοστό του Ti το οποίο κυμαίνεται στο 11-12 %. Από την άλλη πλευρά, στο Spectrum 2 υπάρχει σαφής διαχωρισμός του Ti το οποίο βρίσκεται σε αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό από τα υπόλοιπα στοιχεία αγγίζοντας το 88 %. Ο μικρό-διαφορισμός του Ti στις ενδοδενδριτικές περιοχές, αποτελεί μια πρώτη ένδειξη ότι στερεοποιείται τελευταίο κατά τη διαδικασία της στερεοποίησης, διότι διαθέτει το χαμηλότερο σημείο τήξης μεταξύ των υπολοίπων στοιχείων. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα τα στοιχεία με τα υψηλότερα σημεία τήξης (Mo, Ta, Nb V) να στερεοποιούνται πρώτα δημιουργώντας τις δενδριτικές περιοχές, ωθώντας το στοιχείο του Ti (με χαμηλότερο  $T_m$ ) στις ενδοδενδριτικές περιοχές.

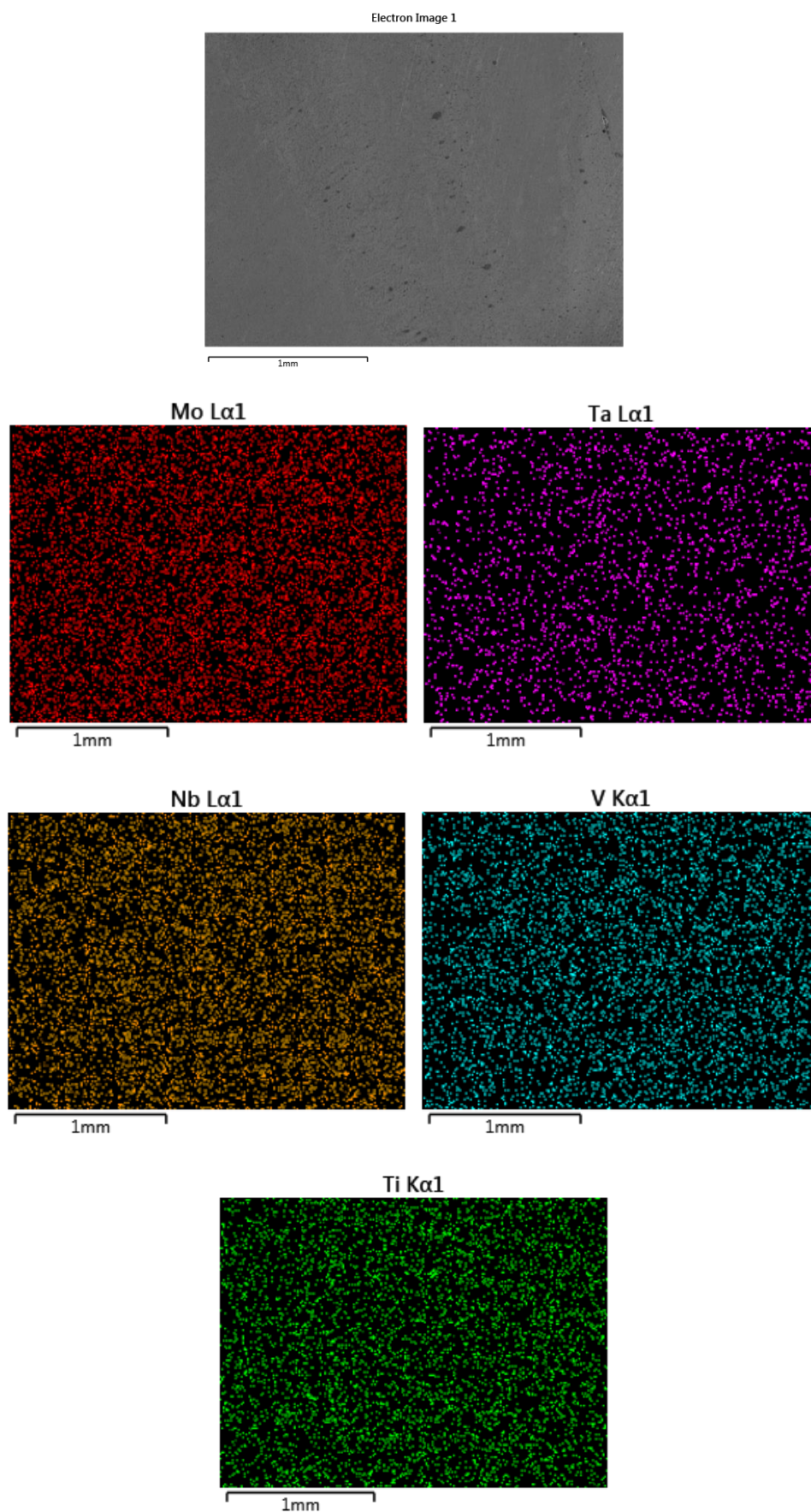
Επιπροσθέτως, το στοιχείο αυτό του διαχωρισμού του Ti επιβεβαιώνεται και από την ποσοτική στοιχειακή χαρτογράφηση (EDS Mapping Analysis) του κράματος MoTaNbVTi, στην οποία είναι και πάλι εμφανής η συγκέντρωση του Ti σε αρκετά μεγαλύτερο ποσοστό στις ενδοδενδριτικές περιοχές σε σχέση με τις δενδριτικές (Εικόνα 4.6).

Στον Πίνακα 4.4 παρουσιάζονται τα σημεία τήξης του κάθε στοιχείου που συμμετέχει στο κράμα.

**Πίνακας 4.4:** Σημεία τήξης των στοιχείων που συμμετέχουν στο σύστημα MoTaNbVTi

$T_m$ (°C)				
Mo	Ta	Nb	V	Ti
2623	3017	2477	1910	1668





**Εικόνα 4.6:** Ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του κράματος MoTaNbVTi

Παρατηρώντας ξανά τα μοντέλα σχηματισμού στερεών διαλυμάτων, για την πραγματική σύσταση του ισο-ατομικού κράματος MoTaNbVTi, σύμφωνα με την παράμετρο  $\gamma$  προβλέπεται ο πιθανός διαχωρισμός φάσεων, καθώς η υπολογισθείσα τιμή είναι  $\gamma = 1.38$  δηλαδή εκτός των ορίων που ορίζει η βιβλιογραφία ( $\gamma < 1.175$ ). Επιπλέον αναλύοντας και το διάγραμμα  $k_1^{cr}(T_m)$  συναρτήσει του λόγου  $\Delta H_{IM}/\Delta H_{mix}$  παρατηρείται επίσης ότι η τιμή για το κράμα MoTaNbVTi εμφανίζεται κάτω της οριακής διακεκομμένης γραμμής που οδηγεί πιθανόν στο σχηματισμό στερεού διαλύματος, αποτελώντας ακόμα μια ένδειξη διαχωρισμού των φάσεων, χωρίς όμως να καθορίζει με βεβαιότητα τη τελική μικροδομή.

Πιο συγκεκριμένα για μεγαλύτερη εμβάθυνση, οι τιμές των κριτηρίων υπολογίστηκαν ξεχωριστά, χρησιμοποιώντας την πλατφόρμα στη σελίδα [www.alloyASAP.com](http://www.alloyASAP.com), για τις δενδριτικές και τις ενδοδενδριτικές περιοχές και καταγράφονται στον **Πίνακα 4.5**.

**Πίνακας 4.5:** Υπολογισθείσες τιμές των κριτηρίων σχηματισμού στερεών διαλυμάτων για τις δενδριτικές (D-dendritic) και ενδοδενδριτικές (ID-inderdendritic) περιοχές του ισο-ατομικού κράματος MoTaNbVTi

	$\Phi$	$\delta$	$H_{max}$	$H_{ss}$	$T_m$
<b>D</b>	2.2867	3.4	-16.8467	-3.0365	2717
<b>ID</b>	0.114	2.05	-16.684	6.9803	2030

Είναι φανερό ότι ακόμα και από τη τιμή του παράγοντα  $\Phi$  προβλέπεται ότι πιθανόν θα υπάρξει διαχωρισμό κυρίως εντός των ενδοδενδριτικών περιοχών, καθώς η τιμή του για την σκοτεινή περιοχή (ενδοδενδριτική) είναι  $\Phi = 0.114$  αρκετά κάτω από το επιτρεπτό όριο ( $\Phi \geq 1$ ), γεγονός που δημιουργεί αβεβαιότητα για το αν το κράμα δύναται να σχηματίσει απλό στερεό διάλυμα.

Πιο συγκεκριμένα για την περεταίρω ερμηνεία του στοιχείου του μικρό διαφορισμού του Ti στις ενδοδενδριτικές περιοχές, παρουσιάζεται ο συντελεστής συμμετοχής (partition coefficient)  $K$  του κάθε στοιχείου [Leo 1971]. Παρατηρώντας τις τιμές του  $K$ , το οποίο είναι ο λόγος της συγκέντρωσης του εκάστοτε στοιχείου στις δενδριτικές περιοχές, προς τη συγκέντρωση του κάθε στοιχείου στις ενδοδενδριτικές περιοχές, γίνεται σαφές ότι τα στοιχεία Mo, Ta, Nb και V παρουσιάζουν τιμές πάνω από τη μονάδα ( $K > 1$ ), σε αντίθεση με το Ti το οποίο παρουσιάζει τιμή  $K = 0.13$ . Το

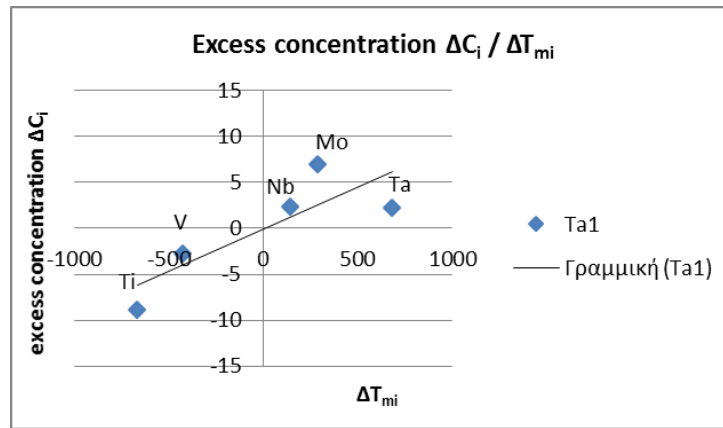
στοιχείο αυτό αποτελεί ακόμα μια ένδειξη της τάσης του στοιχείου του Ti για διαχωρισμό σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία. Ένα ακόμα στοιχείο άξιο αναφοράς είναι, ότι η θερμοκρασία τήξης του Ti περισσότερο και του V λιγότερο, εμφανίζονται χαμηλότερα από την θερμοκρασία τήξης του συνολικού κράματος, οδηγώντας το στοιχείο του Ti (σε πολύ μεγαλύτερο βαθμό) και του V (σε μικρότερο βαθμό) να στερεοποιηθούν τελευταία κατά την στερεοποίηση και με αυτό τον τρόπο να παρουσιάζονται σε μεγαλύτερα ποσοστά στις ενδοδενδρικές περιοχές από ότι τα υπόλοιπα στοιχεία.

**Πίνακας 4.6:** Υπολογισμός του συντελεστή συμμετοχής (partition coefficient) K του κάθε στοιχείου [Leo 1971]

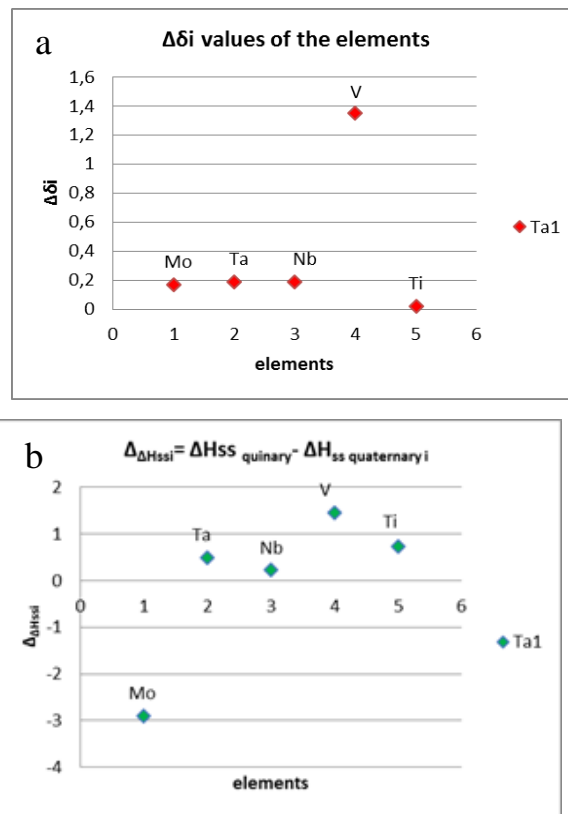
average at.%	Mo	Ta	Nb	V	Ti
<b>D</b>	26.96	22.27	22.33	17.28	11.16
<b>ID</b>	2.57	2.31	2.35	4.75	88.02
<b>K = C<sub>dr</sub>/C<sub>idr</sub></b>	10.49	9.64	9.50	3.64	0.13
<b>Δ<sub>c,i</sub> = C<sub>dr</sub> - C<sub>aver</sub></b>	6.96	2.27	2.33	-2.72	-8.84
<b>T<sub>m,i</sub> (K)</b>	2896	3290	2750	2183	1941
<b>T<sub>m,mix</sub></b>	2608				
<b>ΔT<sub>m,i</sub> = T<sub>m,i</sub> - T<sub>m,mix</sub></b>	288	682	142	-425	-667

Από την άλλη πλευρά τα στοιχεία Mo, Ta και Nb παρουσιάζουν θερμοκρασίες τήξης μεγαλύτερες από αυτή του συνολικού κράματος, γεγονός που δικαιολογεί και την παρουσία τους σε μεγαλύτερα ποσοστά εντός των δενδρικών περιοχών, οι οποίες στερεοποιούνται πρώτες.

Στην **Εικόνα 4.7** παρουσιάζεται η εξάρτηση του μεγέθους ΔC<sub>i</sub> το οποίο δηλώνει την πλεονάζουσα ή ελλιπή συγκέντρωση των πέντε συστατικών στοιχείων του κράματος, συναρτήσει του ΔT<sub>m,i</sub> που δηλώνει την θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας τήξης του κάθε στοιχείου και της θερμοκρασίας τήξης του κράματος. Όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα, όσο αυξάνει το ΔT<sub>m,i</sub> αυξάνει κατά μικρό ποσοστό και η απόκλιση του Ti από την γραμμική σχέση των υπολοίπων. Επιπλέον παρατηρείται ότι το V λιγότερο και το Ti περισσότερο εμφανίζουν αρνητικές τιμές ΔC<sub>i</sub> γεγονός το οποίο σημαίνει ότι παρουσιάζουν ελλιπή συγκέντρωση στο δενδρίτη με αποτέλεσμα να διαχωρίζονται στον ενδοδενδρίτη.



**Εικόνα 4.7:** Διάγραμμα της πλεονάζουσας ή ελλιπούς συγκέντρωσης του κάθε στοιχείου ( $\Delta c_i$ ), που συμμετέχει στο κράμα, συναρτήσει της διαφοράς θερμοκρασίας τήξης του εκάστοτε στοιχείου σε σχέση με αυτή του κράματος ( $\Delta T_{m,i}$ )



**Εικόνα 4.8:** a) Συνεισφορά του  $i$  στοιχείου στη παραμόρφωση του πλέγματος του πενταδικού κράματος  $\Delta\delta_i$ , b) διαφορά στην ενθαλπία ανάμειξης του πενταδικού μεταξύ του τετραδικού κράματος εκτός του στοιχείου  $i$

Από την **Εικόνα 4.8a** φαίνεται ότι η προσθήκη του V προκαλεί τη μεγαλύτερη παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος στο κράμα, καθώς η απόλυτη διαφορά μεταξύ στη τιμή 'δ' του πενταδικού κράματος και αυτής του τετραδικού κράματος χωρίς το στοιχείο του V είναι περίπου 6 με 7 φορές μεγαλύτερη από αυτή των υπολοίπων στοιχείων.

Από θερμοδυναμικής πλευράς, παρατηρείται από την **Εικόνα 4.8b** ότι, το στοιχείο του V είναι αυτό το οποίο χρειάζεται τη μεγαλύτερη ενέργεια συγκριτικά με τα υπόλοιπα στοιχεία για να πραγματοποιηθεί η κραματοποίηση του με τα υπόλοιπα τέσσερα στοιχεία.

Και τα δύο παραπάνω στοιχεία της **Εικόνα 4.8a** και της **Εικόνας 4.8b** είναι δύο ακόμα πιθανές ενδείξεις της ύπαρξης μικρο-διαφορισμού του V, πράγμα το οποίο δεν φαίνεται να επιβεβαιώνεται από τις εικόνες SEM (**Εικόνα 4.5**, **Εικόνα 4.6**) της μικροδομής του ισο-ατομικού κράματος MoTaNbVTi.

#### **4.3.2 Μικροδομή του Κράματος MoTa<sub>0.75</sub>NbVTi**

Στην **Εικόνα 4.10** παρουσιάζονται οι εικόνες SEM της μικροδομής του κράματος MoTa<sub>0.75</sub>NbVTi, από την κάθετη τομή του μηνίσκου. Και σε αυτή την περίπτωση προβάλλεται η εξέλιξη της μορφολογίας της μικροδομής (δενδριτικών και ενδοδενδριτικών περιοχών) κατά την διαδικασία της στερεοποίησης από το κάτω **Εικόνα 4.10a** στο το μέσο **Εικόνα 4.10b** και το άνω μέρος του μηνίσκου **Εικόνα 4.10c**.

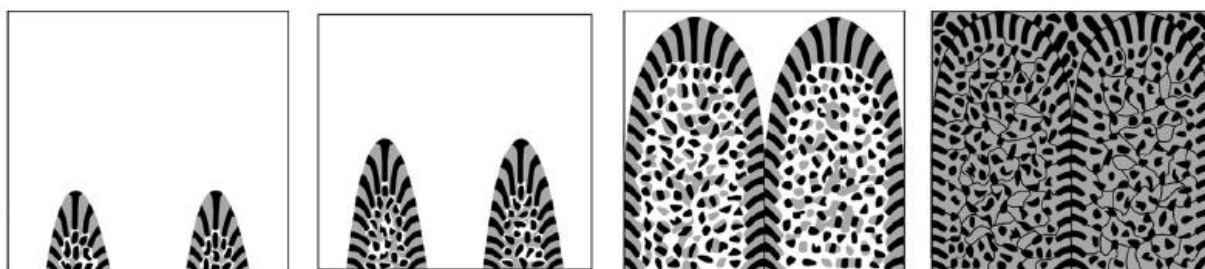
Πιο αναλυτικά, με την μείωση του ποσοστού συμμετοχής του Ta είναι εμφανής μια αισθητή διαφοροποίηση στην ανάπτυξη της μικροδομής κυρίως μετά το μέσο του μηνίσκου και προς το άνω μέρος, όπου παρατηρείται μια συνύπαρξη δενδριτικών και ενδοδενδριτικών περιοχών, εμφανίζοντας όμως μια χαρακτηριστική ανώμαλη ευτηκτική μικροδομή, η οποία πιθανόν λαμβάνει χώρα κατά τη διαδικασία της στερεοποίησης.

Το γεγονός αυτό συμβαίνει πιθανόν, διότι, κατά τη στερεοποίηση ένα τουλάχιστον από τα συστατικά στοιχεία εμφανίζει υψηλή εντροπία τήξης. Έτσι, καθώς αναπτύσσεται ο ευτηκτικός δενδρίτης στο τήγμα, στο πίσω μέρος του το στερεό που δημιουργείται ανατήκεται και η ανάπτυξη των μετασχηματιζόμενων ζωνών και στις δύο φάσεις, έχει ως αποτέλεσμα των κατακερματισμό του κεντρικού στερεού σε μεμονωμένα μικρότερα τμήματα. Αυτά τα μικρότερα τμήματα στερεού, είναι ελεύθερα

να κινούνται μέσα στο υγρό και δύναται στη συνέχεια να περιστρέφονται με μεγάλες γωνίες πριν ολοκληρωθεί η στερεοποίηση. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα, και οι δύο φάσεις να είναι τυχαία προσανατολισμένες στην ανώμαλη ευτηκτική δομή.

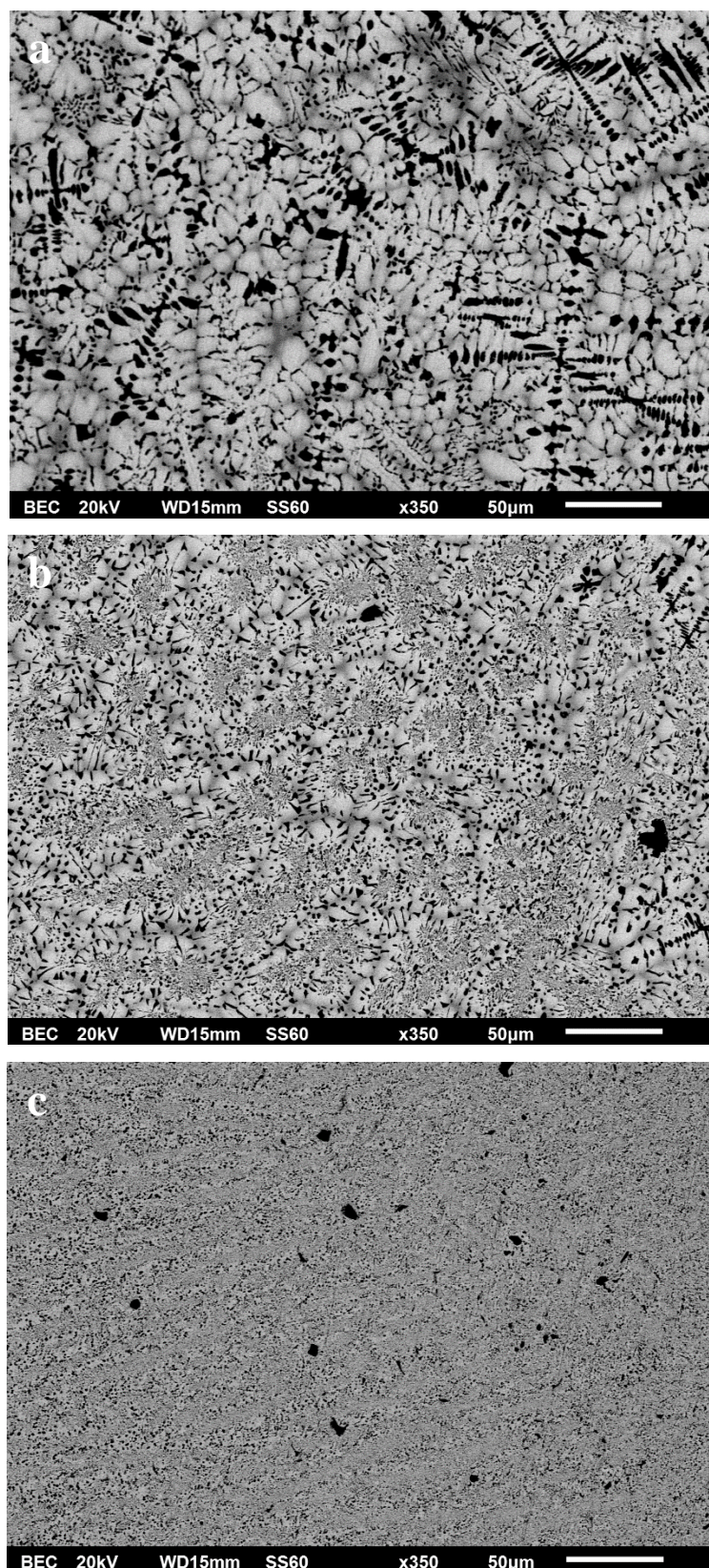
Εν κατακλείδι, οι κόκκοι της φάσης με μικρότερο κλάσμα όγκου (σκούρες περιοχές) στη μικροδομή σφαιροποιούνται, ενώ οι κρύσταλλοι της μητρικής φάσης με υψηλότερο κλάσμα όγκου στο υλικό (γκρίζες περιοχές), αναπτύσσονται και προσκρούουν ο ένας με τον άλλο, οδηγώντας στη δημιουργία πολλών ορίων κόκκων εντός της μικροδομής [Wei 1993].

Στην παραπάνω εκδοχή της ανώμαλης ευτηκτικής μορφολογίας, συμβάλει σε μεγάλο βαθμό η υψηλή υπόψυξη (undercooling) κάτω από τη θερμοκρασία τήξης του υλικού, καθώς όσο μεγαλύτερη είναι αυτή, τόσο πιθανότερο είναι να σχηματιστεί ανώμαλη ευτηκτική μορφολογία, επειδή το πρωτογενές στερεό που δημιουργείται είναι πιθανότερο να ανατηχθεί. Αντίθετα αν το undercooling είναι σχετικά χαμηλό-μικρό, τότε σε θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι πολύ πιθανό το πρωτογενές στερεό που δημιουργείται κατά την έναρξη της στερεοποίησης να διατηρήσει τη αρχική μορφή του και να μην διασπαστεί, οδηγώντας στο να μην δημιουργηθεί ανώμαλη ευτηκτική δομή [Wei 2015].



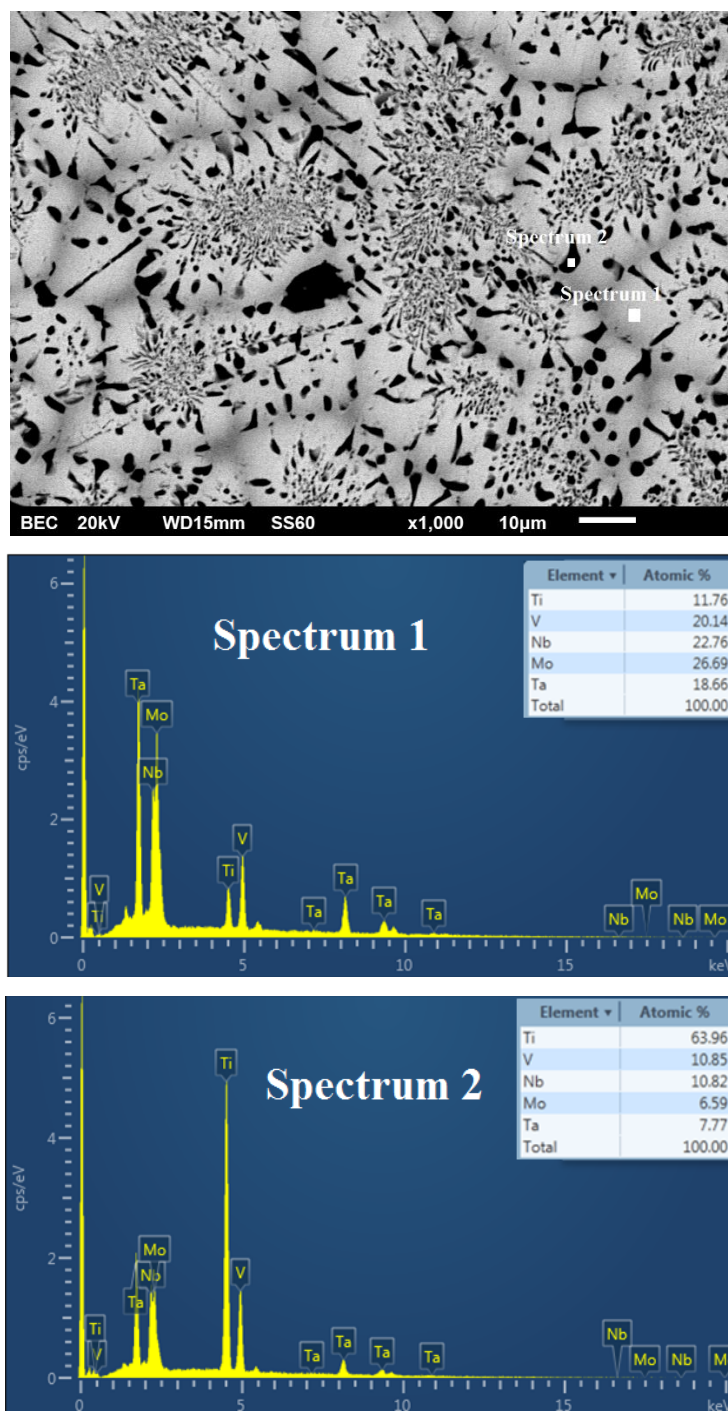
**Εικόνα 4.9:** Σχηματική απεικόνιση του ανώμαλου ευτηκτικού σχηματισμού από πρωτογενείς ευτηκτικούς δενδρίτες [Wei 20015]

Αξίζει στο σημείο αυτό να σημειωθεί, η παρουσία άσπρων μορφολογιών και γκρι μαύρων, ως πρωτογενείς φάσεις εντός της μικροδομής, των οποίων ο σχηματισμός θα αναλυθεί με λεπτομέρεια σε επόμενες παραγράφους.



**Εικόνα 4.10:** Εικόνες SEM της κάθετης τομής του κράματος MoTa<sub>0.75</sub>NbVTi με  
a) το άνω μέρος του μνηίσκου, b) η μέση του μνηίσκου και c) το κάτω μέρος του  
μνηίσκου

Στη συνέχεια παρουσιάζεται η σημειακή στοιχειακή ανάλυση (EDS Point Analysis) του κράματος  $\text{MoTa}_{0.75}\text{NbVTi}$ , με την βοήθεια της οποίας θα πραγματοποιηθεί η περεταίρω ερμηνεία της πιθανής ανώμαλης ευτηκτικής δομής αλλά και του στοιχείου του διαχωρισμού.

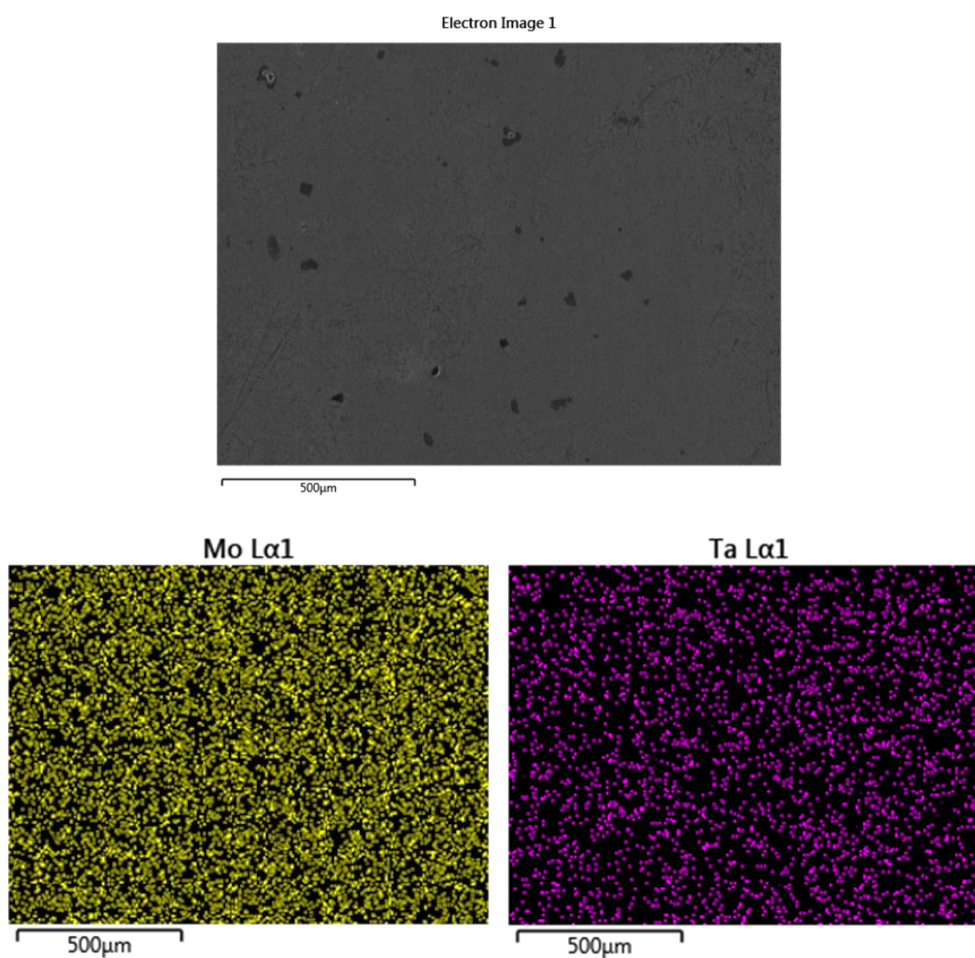


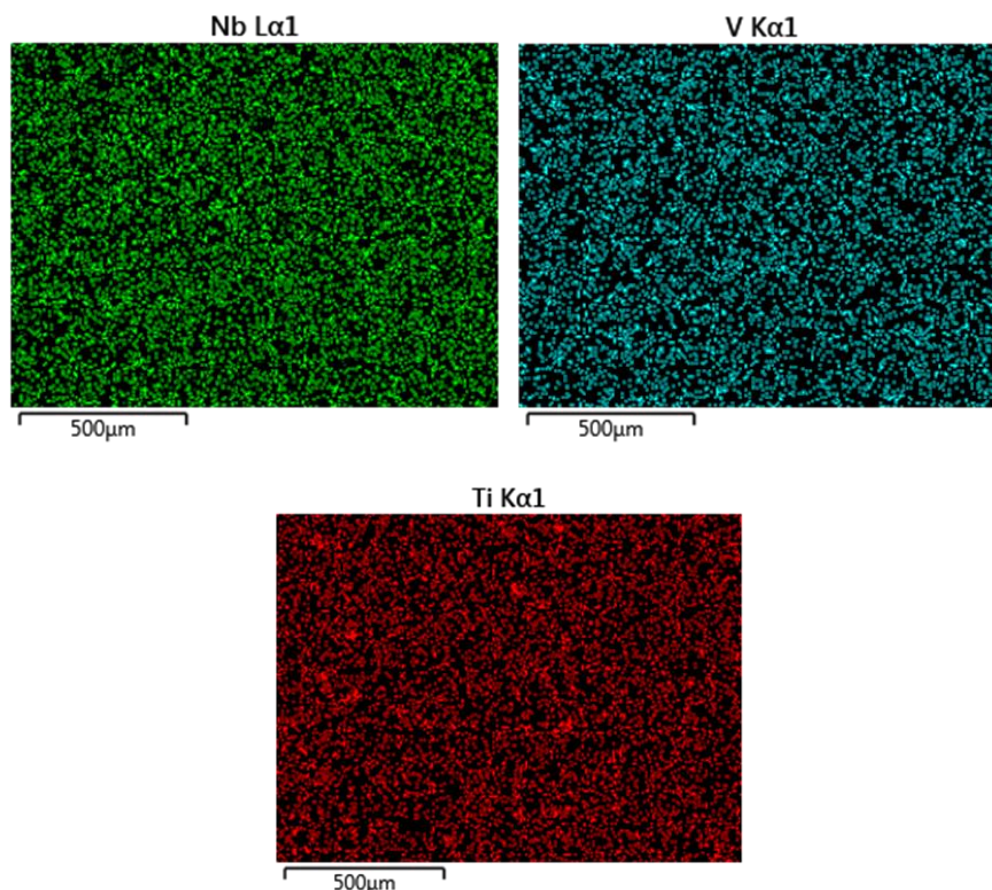
**Εικόνα 4.11:** Σημειακή στοιχειακή ανάλυση του κράματος  $\text{MoTa}_{0.75}\text{NbVTi}$



Στην **Εικόνα 4.11**, είναι εμφανές και πάλι το στοιχείο του διαχωρισμού ανάμεσα στις δενδριτικές και στις ενδοδενδριτικές περιοχές. Πιο αναλυτικά στο σημείο 1 (Spectrum 1) το οποίο βρίσκεται πάνω σε μία δενδριτική περιοχή παρατηρείται σχεδόν ομοιόμορφη κατανομή όλων το κραματικών στοιχείων που μετέχουν στο υλικό. Αντιθέτως, στο σημείο 2 (Spectrum 2) το οποίο βρίσκεται πάνω σε μια ενδοδενδριτική περιοχή, διακρίνεται, όπως και στο ισο-ατομικό κράμα, ο διαχωρισμός κυρίως του Ti το οποίο βρίσκεται σε ποσοστά πολύ μεγαλύτερα από τα υπόλοιπα στοιχεία. Το γεγονός αυτό, όπως προαναφέρθηκε και για το ισο-ατομικό κράμα (MoTaNbVTi), έτσι και στη περίπτωση του  $\text{MoTa}_{0.75}\text{NbVTi}$ , οφείλεται κυρίως στο χαμηλότερο σημείο τήξεως του Ti σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία του κράματος.

Το έντονο αυτό στοιχείο του διαχωρισμού επιβεβαιώνεται και από τη ποσοτική στοιχειακή χαρτογράφηση (EDS Mapping Analysis) του κράματος, η οποία προβάλλεται στην **Εικόνα 4.12**.





**Εικόνα 4.12:** Ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του κράματος  $\text{MoTa}_{0.75}\text{NbVTi}$

Επιστρέφοντας και πάλι στα μοντέλα σχηματισμού στερεών διαλυμάτων για το κράμα  $\text{MoTa}_{0.75}\text{NbVTi}$  και αναλύοντας τις υπολογισθείσες τιμές των συστάσεων των φάσεων εντός των δενδριτικών και ενδοδενδριτικών περιοχών, είναι δυνατόν να πραγματοποιηθεί η περαιτέρω εμβάθυνση και διερεύνηση του στοιχείου του διαχωρισμού κατά την στερεοποίηση. Οι τιμές των κριτηρίων για τις δενδριτικές και ενδοδενδριτικές περιοχές καταγράφονται στον **Πίνακα 4.7** που ακολουθεί.

**Πίνακας 4.7:** Υπολογισθείσες τιμές των κριτηρίων σχηματισμού στερεών διαλυμάτων για τις δενδριτικές (D-dendritic) και ενδοδενδριτικές (ID-inderdendritic) περιοχές του κράματος  $\text{MoTa}_{0.75}\text{NbVTi}$

	$\Phi$	$\delta$	$H_{\max}$	$H_{\text{ss}}$	$T_m$
<b>D</b>	2.2415	3.51	-16.916	-2.8323	2676
<b>ID</b>	0.9962	2.99	-15.1805	5.3366	2203

Είναι εμφανές ότι στο κράμα με Ta<sub>0.75</sub>, το στοιχείο του μικρο-διαφορισμού στις ενδοδενδριτικές, το οποίο παρατηρείται από τις εικόνες SEM, επιβεβαιώνεται και πάλι από το παράγοντα Φ ο οποίος ενώ για τις δενδριτικές περιοχές είναι εντός των επιτρεπόμενων ορίων που προβλέπουν τη δημιουργία στερεών διαλυμάτων ( $\Phi \geq 1$ ), για τις ενδοδενδριτικές είναι ελάχιστα πιο κάτω. Το γεγονός αυτό δημιουργεί μια αβεβαιότητα για την μετέπειτα εξέλιξη της στερεοποίησης και για το αν θα σχηματίσει απλό στερεό διάλυμα, πράγμα που είναι αντιληπτό και από τις εικόνες τις μικροδομής αλλά και από τα XRD του κράματος.

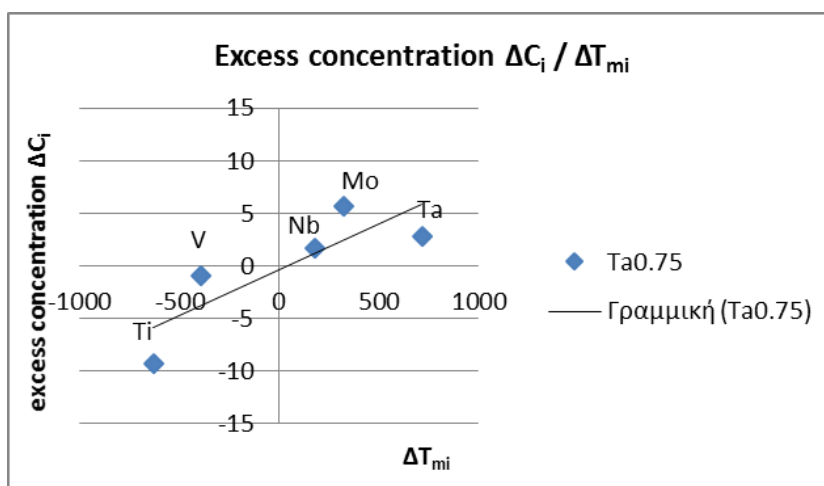
Στη συνέχεια παρουσιάζονται στον **Πίνακα 4.8** οι τιμές του λόγου της συγκέντρωσης του εκάστοτε στοιχείου στις δενδριτικές περιοχές, προς τη συγκέντρωση του κάθε στοιχείου στις ενδοδενδριτικές περιοχές (K).

**Πίνακας 4.8:** Υπολογισμός του συντελεστή συμμετοχής (partition coefficient) K του κάθε στοιχείου [Leo 1971]

average at.%	Mo	Ta	Nb	V	Ti
<b>D</b>	26.69	18.66	22.76	20.14	11.76
<b>ID</b>	6.42	6.68	10.335	11.32	65.24
<b>K = C<sub>dr</sub>/C<sub>idr</sub></b>	4.16	2.79	2.20	1.78	0.18
<b>Δ<sub>c,i</sub> = C<sub>dr</sub>-C<sub>aver</sub></b>	5.64	2.86	1.71	-0.91	-9.29
<b>T<sub>m,i</sub> (K)</b>	2896	3290	2750	2183	1941
<b>T<sub>m,mix</sub></b>	2572				
<b>ΔT<sub>m,i</sub> = T<sub>m,i</sub> - T<sub>m,mix</sub></b>	324	718	178	-389	-631

Με βάση τις υπολογισθείσες τιμές του K, είναι ξεκάθαρο ότι και σε αυτή την περίπτωση η τιμή του K για το στοιχείο του τιτανίου είναι αρκετά κάτω από το όριο που προβλέπει η βιβλιογραφία ( $K > 1$ ), γεγονός που δημιουργεί ακόμα μια ένδειξη του πιθανού διαχωρισμού του. Το στοιχείο αυτό, σε συνδυασμό με το αρκετά χαμηλότερο σημείο τήξεως που διαθέτει το Ti από το αντίστοιχο του κράματος, οδηγούν στο να στερεοποιείται τελευταίο κατά την διάρκεια της στερεοποίησης, συνεπώς να υπάρχει σε πολύ μεγαλύτερα ποσοστά εντός των ενδοδενδριτικών περιοχών.

Παρακάτω, προβάλλεται η εξάρτηση του μεγέθους  $\Delta C_i$  το οποίο δηλώνει την πλεονάζουσα ή ελλειπή συγκέντρωση των πέντε συστατικών στοιχείων του κράματος, συναρτήσει του  $\Delta T_{m,i}$  που δηλώνει την θερμοκρασιακή διαφορά μεταξύ της θερμοκρασίας τήξης του κάθε στοιχείου και της θερμοκρασίας τήξης του κράματος (**Εικόνα 4.13**)

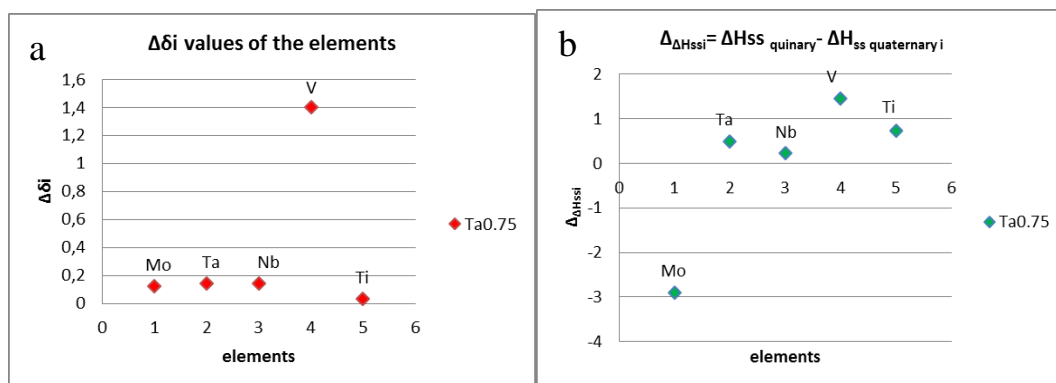


**Εικόνα 4.13:** Διάγραμμα της πλεονάζουσας ή ελλειπούς συγκέντρωσης του κάθε στοιχείου ( $\Delta C_i$ ), που συμμετέχει στο κράμα, συναρτήσει της διαφοράς θερμοκρασίας τήξης του εκάστοτε στοιχείου σε σχέση με αυτή του κράματος ( $\Delta T_{m,i}$ )

Το στοιχείο του Ti, παρατηρείται ότι καθώς αυξάνει  $\Delta T_{m,i}$  αυξάνει και η απόκλιση του από την γραμμική σχέση των υπολοίπων, γεγονός που εν μέρει δικαιολογεί πιθανό την παρουσία του σε μεγαλύτερα ποσοστά στις ενδοδενδριτικές περιοχές.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται, τα διαγράμματα από τα οποία απεικονίζεται ο τρόπος με τον οποίο επηρεάζει κάθε στοιχείο με την προσθήκη του τα υπόλοιπα τέσσερα στοιχεί, με βάση τη διαφορά στο ατομικό του μέγεθος (a) και με βάση την διαφορά στην ενέργεια που απαιτείται ώστε να ενταχθεί στα υπόλοιπα τέσσερα (b) (**Εικόνα 4.14**).

Είναι φανερό ότι, και στην πρώτη περίπτωση (a) το V προκαλεί την μεγαλύτερη παραμόρφωση στο πλέγμα και στη δεύτερη (b) το V είναι αυτό που απαιτεί την υψηλότερη ενέργεια ώστε να μπορέσει να ενταχθεί-κραματοποιηθεί με τα υπόλοιπα στοιχεία.

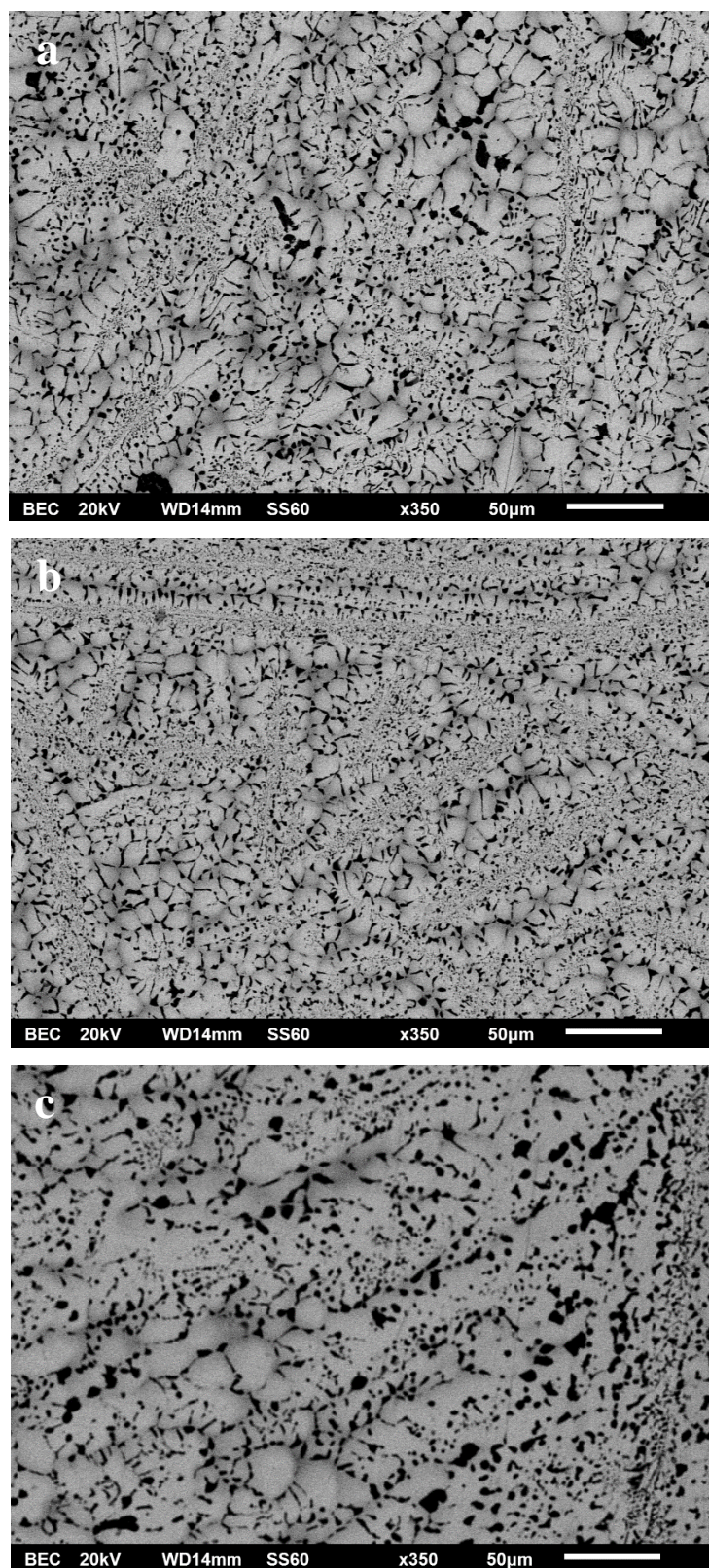


**Εικόνα 4.14:** α) Συνεισφορά του  $i$  στοιχείου στη παραμόρφωση του πλέγματος του πενταδικού κράματος  $\Delta\delta_i$ , β) διαφορά στην ενθαλπία ανάμειξης του πενταδικού μεταξύ του τετραδικού κράματος εκτός του στοιχείου  $i$

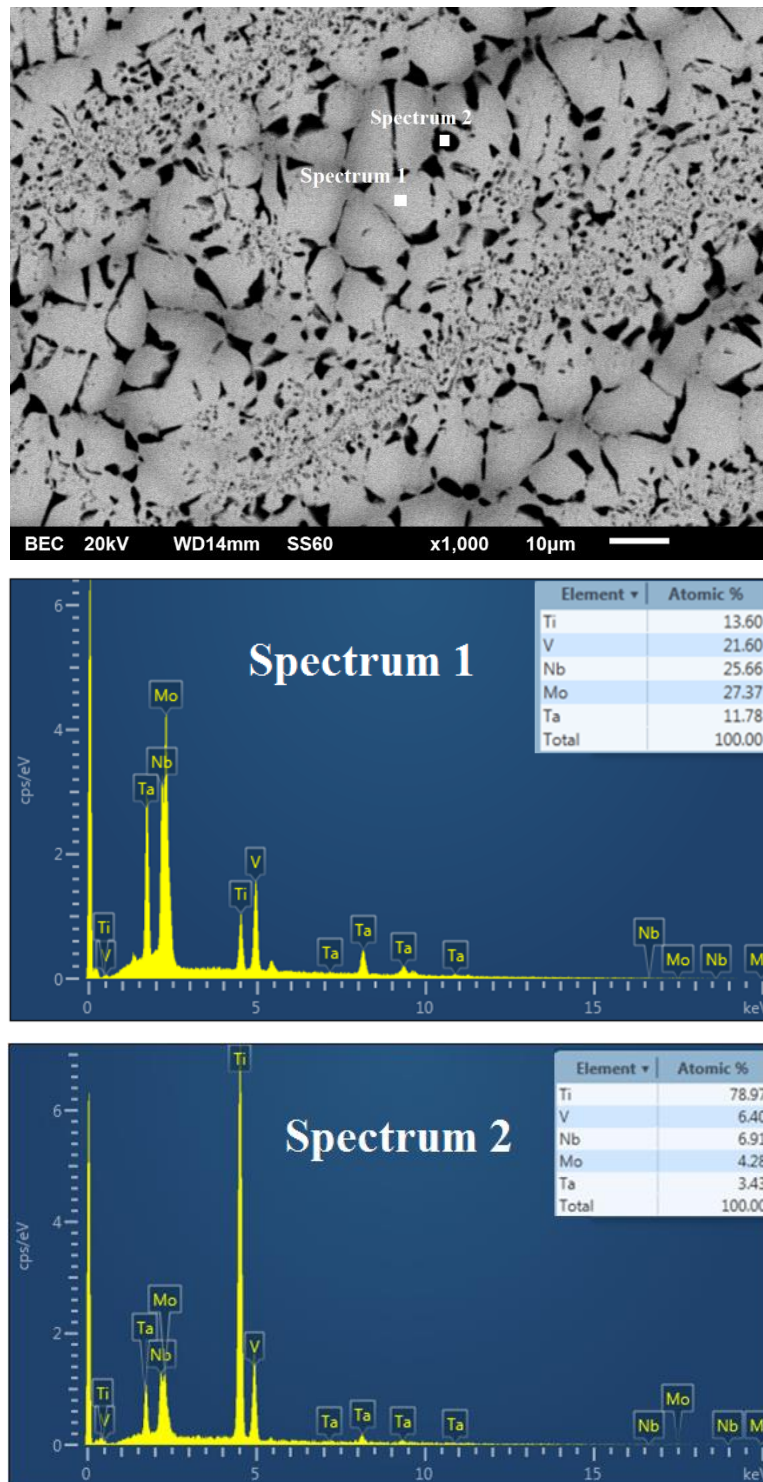
### 4.3.3 Μικροδομή του Κράματος $MoTa_{0.50}NbVTi$

Στην **Εικόνα 4.15** και στην **Εικόνα 4.16** παρουσιάζονται οι εικόνες SEM της μικροδομής από την κάθετη τομή του μνήσκου και η σημειακή στοιχειακή ανάλυση αντίστοιχα (EDS Point Analysis), του κράματος  $MoTa_{0.50}NbVTi$ .

Από τις εικόνες της μικροδομής του κράματος παρατηρείται ότι, καθώς συνεχίζει να μειώνεται το ποσοστό του Ta ( $Ta_{0.75} \rightarrow Ta_{0.50}$ ), η μορφολογία της δομής παραμένει σχετικά παρόμοια με του κράματος  $Ta_{0.75}$ , εμφανίζοντας και σε αυτή την περίπτωση χαρακτηριστική ανώμαλη ευτηκτική μορφολογία. Βέβαια, στην περίπτωση του κράματος με  $Ta_{0.50}$  είναι αντιληπτό ότι υπάρχει μια πιθανή μείωση του μεγέθους της ευτηκτικής δομής εντός των κόκκων σε σχέση με το κράμα με  $Ta_{0.75}$ , πράγμα που πιθανόν να οφείλεται στο γεγονός ότι με την μείωση του ποσοστού του Ta μειώνεται η δράση της λανθάνουσας θερμότητας (recalenscence) οδηγώντας στη μείωση του κατακερματισμού στο πίσω μέρος του μετώπου στερεοποίησης. Επιπλέον, λόγω της μείωσης του recalenscence, μειώνεται η θερμοκρασία στο υπόψυκτο υγρό μπροστά από το μέτωπο στερεοποίησης, οδηγώντας σε ευκολότερη ανάπτυξη δενδριτών γύρω από την ευτηκτική δομή, με αποτέλεσμα οι δενδρίτες να εμφανίζονται με πιθανόν μεγαλύτερο μέγεθος από ότι στην προηγούμενη περίπτωση ( $Ta_{0.75}$ ).



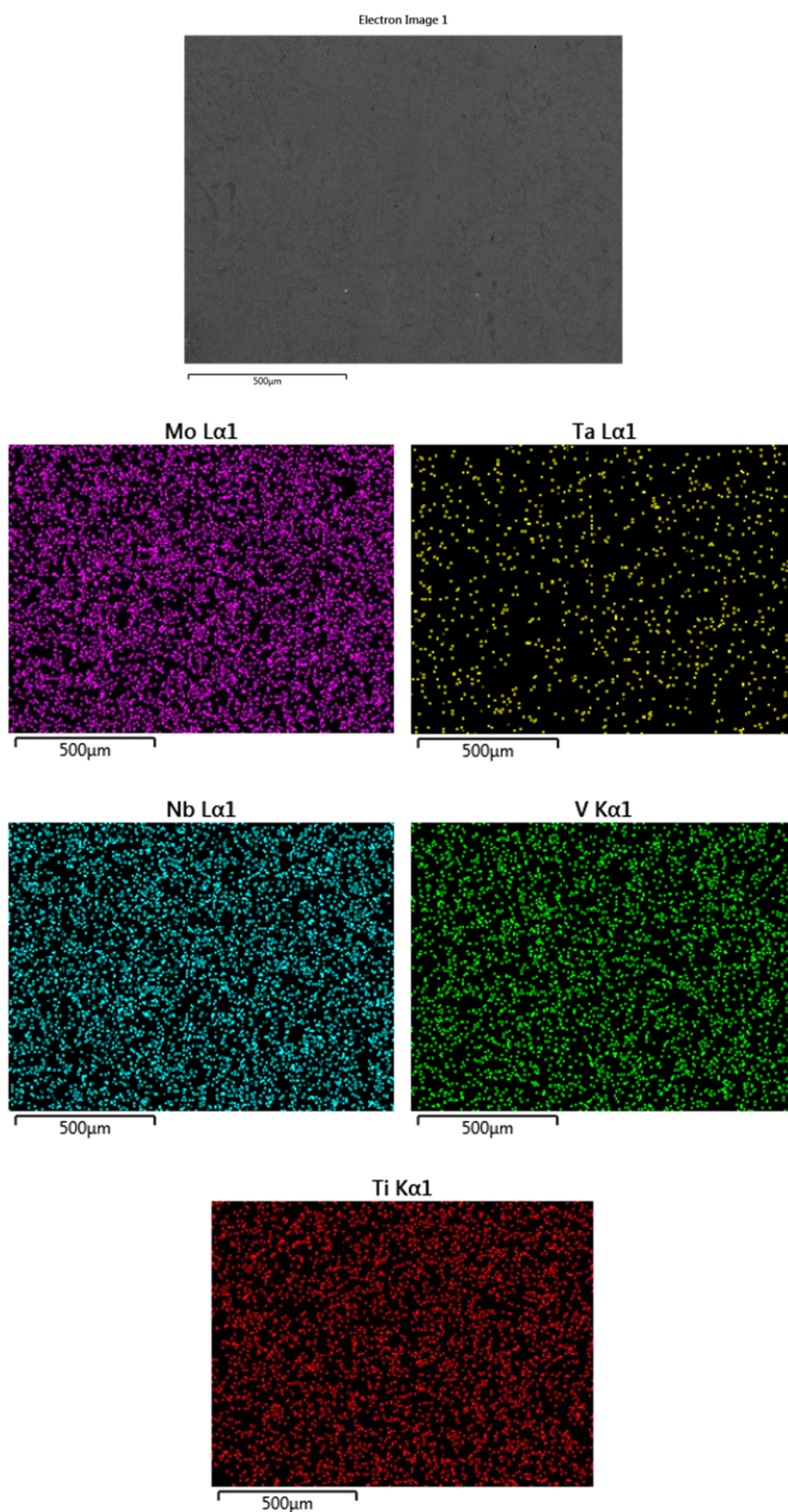
**Εικόνα 4.15:** Εικόνες SEM της κάθετης τομής του κράματος  $\text{MoTa}_{0.50}\text{NbVTi}$  με  
a) το άνω μέρος του μνήσκου, b) τη μέση του μνήσκου και c) το κάτω μέρος του  
μνήσκου



**Εικόνα 4.16:** Σημειακή στοιχειακή ανάλυση του κράματος  $\text{MoTa}_{0.50}\text{NbVTi}$

Το φαινόμενο του διαχωρισμού του Ti, υπάρχει και στο κράμα  $\text{Ta}_{0.50}$  όπως και στα προηγούμενα ( $\text{MoTaNbVTi}$ ,  $\text{MoTa}_{0.75}\text{NbVTi}$ ), γεγονός το οποίο δείχνει ότι η μείωση του ποσοστού του τανταλίου δεν επηρεάζει μέχρι στιγμής το συγκεκριμένο φαινόμενο μικρο-διαφορισμού.

Στην συνέχεια παρουσιάζεται η ποσοτική στοιχειακή χαρτογράφηση (EDS Mapping Analysis) του κράματος  $\text{MoTa}_{0.50}\text{NbVTi}$  (Εικόνα 4.17).



**Εικόνα 4.17:** Ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του κράματος  $\text{MoTa}_{0.50}\text{NbVTi}$



Στον **Πίνακα 4.9** που ακολουθεί παρουσιάζονται οι υπολογισθείσες τιμές των κριτηρίων σχηματισμού στερεών διαλυμάτων, από τις οποίες είναι εμφανές ότι θα υπάρξει πιθανόν διαχωρισμός εντός κυρίως των δευτερογενών φάσεων (ενδοδενδριτικές περιοχές), διότι ο παράγοντας  $\Phi$  είναι αρκετά πιο χαμηλά από το όριο ( $\Phi \geq 1$ ). Επίσης και από τον συντελεστή συμμετοχής (partition coefficient)  $K$  παρατηρείται, ότι και πάλι οι τιμές του  $T_i$  βρίσκονται αρκετά πιο κάτω από το όριο ( $K > 1$ ) που οδηγεί στη δημιουργία απλού στερεού διαλύματος.

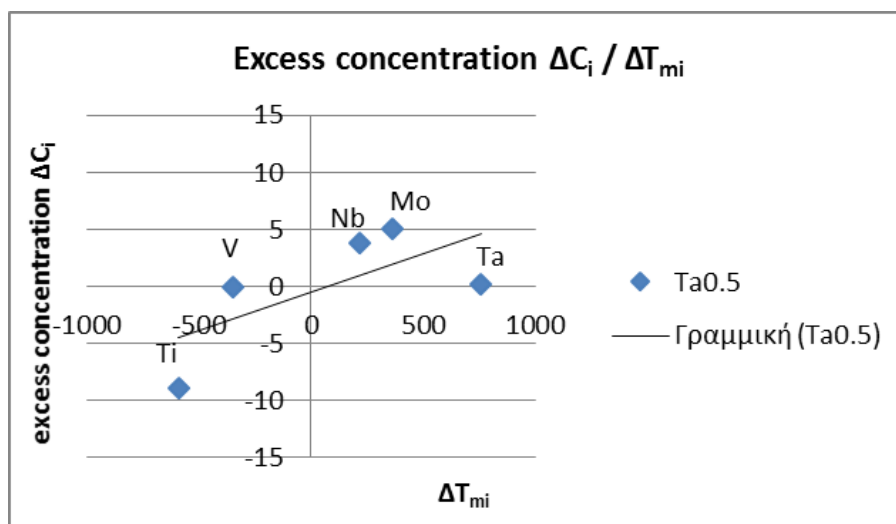
**Πίνακας 4.9:** Υπολογισθείσες τιμές των κριτηρίων σχηματισμού στερεών διαλυμάτων για τις δενδριτικές (D-dendritic) και ενδοδενδριτικές (ID-indendritic) περιοχές του κράματος  $MoTa_{0.50}NbVTi$

	$\Phi$	$\delta$	$H_{max}$	$H_{ss}$	$T_m$
<b>D</b>	2.1891	3.58	-16.7048	-2.8438	2612
<b>ID</b>	0.5186	2.44	-14.466	6.4163	2097

**Πίνακας 4.10:** Υπολογισμός του συντελεστή συμμετοχής (partition coefficient)  $K$  του κάθε στοιχείου [Leo 1971]

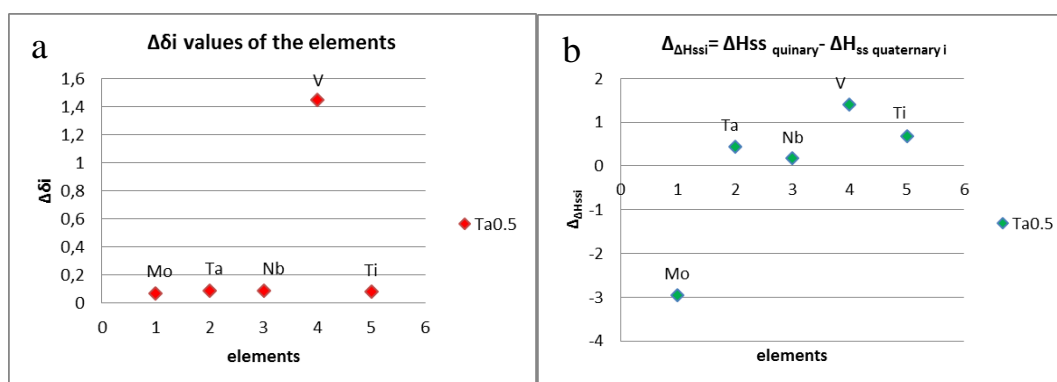
average at. %	<b>Mo</b>	<b>Ta</b>	<b>Nb</b>	<b>V</b>	<b>Ti</b>
<b>D</b>	27.22	11.29	26.04	22.16	13.31
<b>ID</b>	4.08	2.95	7.35	6.91	78.74
<b>K = <math>C_{dr}/C_{idr}</math></b>	6.67	3.86	3.55	3.21	0.17
$\Delta c_{,i} = C_{dr} - C_{aver}$	5	0.175	3.82	-0.06	-8.915
<b><math>T_{m,i} (K)</math></b>	2896	3290	2750	2183	1941
<b><math>T_{m,mix}</math></b>	2532				
<b><math>\Delta T_{m,i} = T_{m,i} - T_{m,mix}</math></b>	364	758	218	-349	-591

Επιπλέον παρατηρώντας τα διαγράμματα στην **Εικόνα 4.20** είναι εμφανής η πιθανότητα του διαχωρισμού του  $Ti$  κυρίως και του  $V$ , καθώς και στις δύο περιπτώσεις τα στοιχεία εμφανίζουν αρνητικές τιμές ( $\Delta T_{m,i}$ ), οδηγώντας στο μικρο-διαφορισμό τους εντός των δευτερογενών φάσεων (σκούρες περιοχές).



**Εικόνα 4.20:** Διάγραμμα της πλεονάζουσας ή ελλειπούς συγκέντρωσης του κάθε στοιχείου ( $\Delta C_i$ ), που συμμετέχει στο κράμα, συναρτήσει της διαφοράς θερμοκρασίας τήξης του εκάστοτε στοιχείου σε σχέση με αυτή του κράματος ( $\Delta T_{m,i}$ )

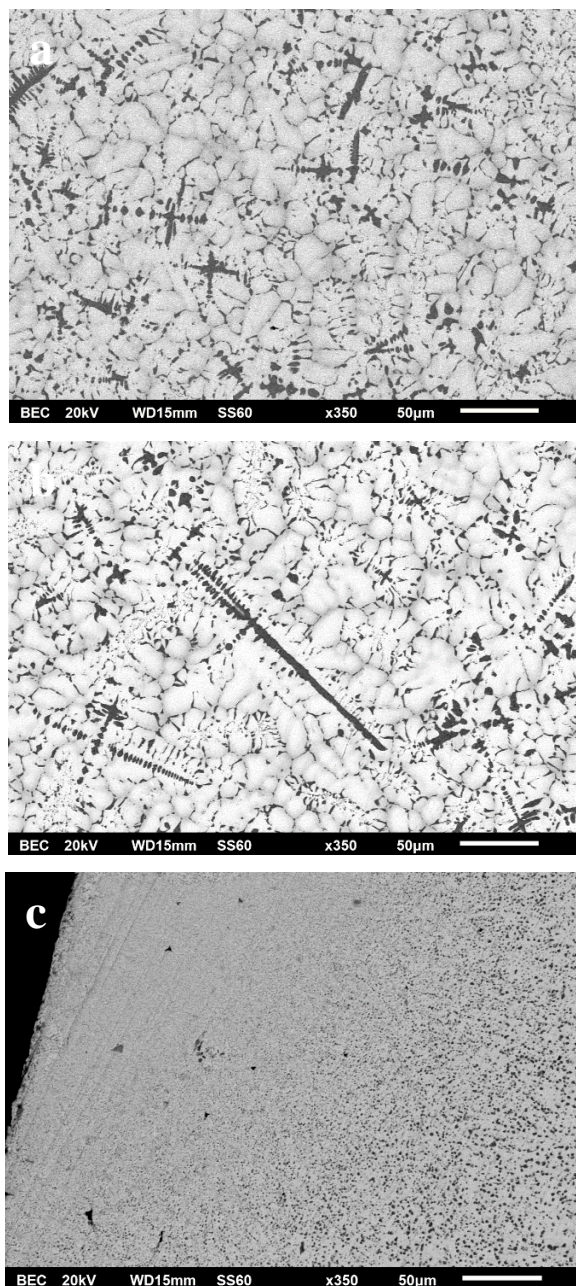
Στη συνέχεια ερμηνεύοντας τον τρόπο με τον οποίο επηρεάζει το κάθε στοιχείο την παραμόρφωση του πλέγματος με την προσθήκη του στα άλλα τέσσερα στοιχεία (Εικόνα 4.21), γίνεται αντιληπτό ότι στη περίπτωση του κράματος με Ta<sub>0.5</sub> η προσθήκη του V προκαλεί μια αύξηση στη δυσκολία του τετραδικού συστήματος να το δεχτεί, συνεπώς σε μια πιθανή καθυστέρηση στην ανάπτυξη του πλέγματος και των κόκκων, οδηγώντας σε έναν ακόμα λόγο εκλέπτυνσης τις μικροδομής.



**Εικόνα 4.21:** a) Συνεισφορά του  $i$  στοιχείου στη παραμόρφωση του πλέγματος του πενταδικού κράματος  $\Delta \delta_i$ , b) διαφορά στην ενθαλπία ανάμειξης του πενταδικού μεταξύ του τετραδικού κράματος εκτός του στοιχείου  $i$

#### 4.3.4 Μικροδομή του Κράματος $\text{MoTa}_{0.25}\text{NbVTi}$

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι εικόνες SEM της μικροδομής του κράματος  $\text{MoTa}_{0.25}\text{NbVTi}$  και πραγματοποιείται περαιτέρω εμβάθυνση στα μικροδομικά χαρακτηριστικά, με τη σημειακή στοιχειακή ανάλυση και τη ποσοτική στοιχειακή χαρτογράφηση για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων (Εικόνα 4.22, Εικόνα 4.23, Εικόνα 4.24).



**Εικόνα 4.22:** Εικόνες SEM της κάθετης τομής του κράματος  $\text{MoTa}_{0.25}\text{NbVTi}$  με  
a) το άνω μέρος του μηνίσκου, b) τη μέση του μηνίσκου και c) το κάτω μέρος του  
μηνίσκου

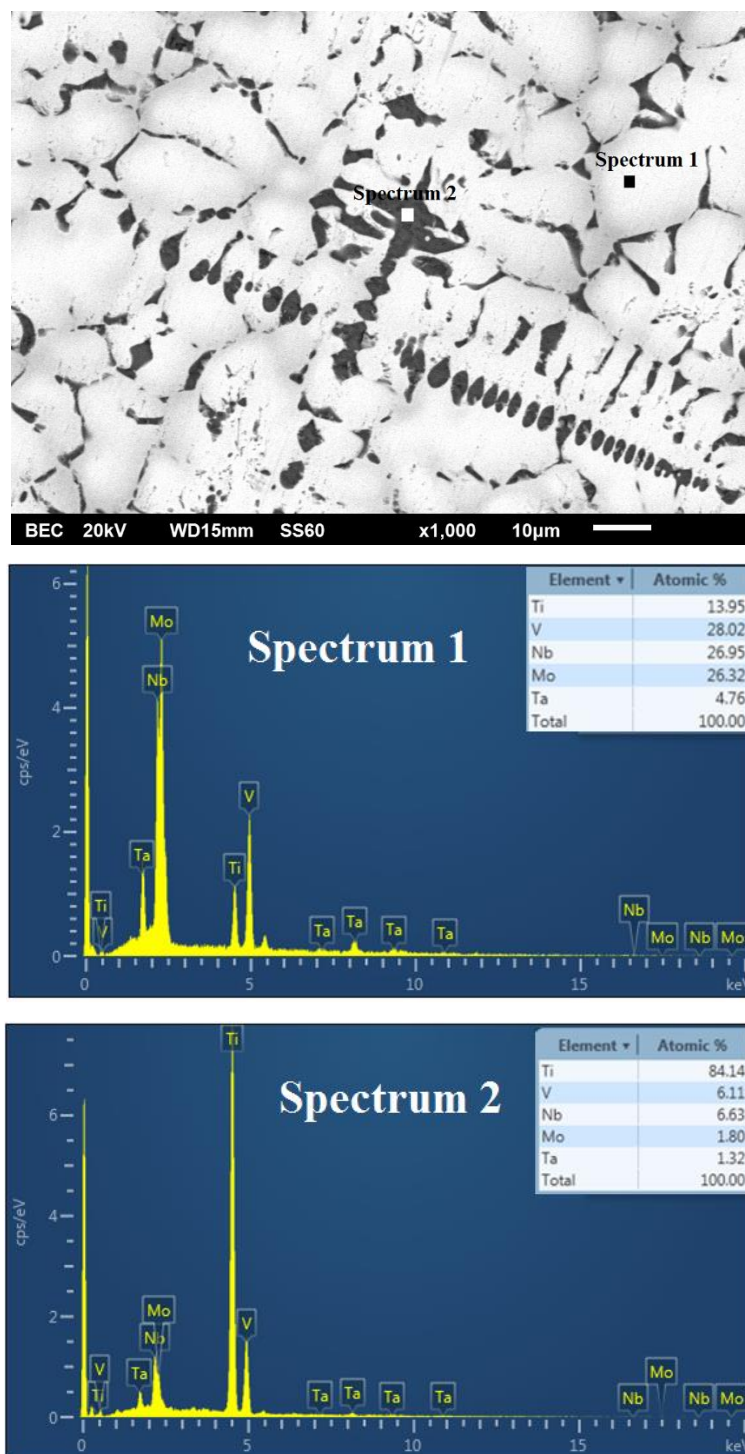
Παρατηρώντας τις εικόνες SEM της μικροδομής του κράματος  $\text{MoTa}_{0.25}\text{NbVTi}$ , είναι εμφανής η διαφοροποίηση της μικροδομής με την περαιτέρω μείωση του ποσοστού του Ta σε σχέση με τα προηγούμενα δύο συστήματα υψηλής εντροπίας ( $\text{Ta}_{0.75}$ ,  $\text{Ta}_{0.50}$ )

Πιο αναλυτικά, ερμηνεύοντας την μορφολογία της μικροδομής που εμφανίζεται κυρίως στη μέση ( **Εικόνα 4.22b**) και στο άνω μέρος ( **Εικόνα 4.22c**) του μηνίσκου γίνεται αντιληπτό ότι τα κατακρημνίσματα της φάσης που είναι πλούσια σε Ti (σκούρες περιοχές), εσωτερικά του κόκκου είναι πολύ πιο μικρά σε μέγεθος από ότι στις άλλες δύο περιπτώσεις ( $\text{Ta}_{0.75}$ ,  $\text{Ta}_{0.50}$ ) που εμφανίζονται η ανώμαλη ευτηκτική δομή.

Μια πιθανή θεωρία ερμηνείας της μείωσης του μεγέθους της φάσης που είναι πλούσια σε Ti εντός των κόκκων, είναι ότι λόγω της μείωσης του *recallescense* στο πίσω μέρος του δενδρίτη που έχει αρχίσει να σχηματίζεται μέσα στο υγρό, παύει πλέον να λαμβάνει χώρα σε τόσο έντονο βαθμό ο κατακερματισμός στο πίσω μέρος του μετώπου στερεοποίησης. Το γεγονός αυτό, έχει ως αποτέλεσμα το *recallescense* να είναι λιγότερο έντονο και μπροστά από το μέτωπο στερεοποίησης στο υπόψυκτο υγρό, οδηγώντας με αυτό τον τρόπο στην μείωση της θερμοκρασίας σε αυτό και στην επιτάχυνση της ανάπτυξης των δενδριτών εντός αυτού. Έτσι, η μικροδομή εμφανίζεται με πιθανόν μεγαλύτερο μέγεθος δενδριτών αλλά με εμφανώς μικρότερο μέγεθος της φάσης που είναι πλούσια σε Ti στο εσωτερικό των κόκκων, από ότι στα κράματα με  $\text{Ta}_{0.75}$ ,  $\text{Ta}_{0.50}$ .

Από την άλλη πλευρά, καθώς το *recallescense* είναι λιγότερο έντονο στο μέτωπο στερεοποίησης, κατά το τέλος της στερεοποίησης είναι πολύ πιθανό οι φάσεις οι οποίες είναι πλούσιες σε Ti και δεν έχουν στερεοποιηθεί ακόμα, να λαμβάνουν την μορφή των “σπαθιών”, καθώς με βάση τη θεωρία της υπόψυξης (*undercooling*) όταν ο λόγος  $G/v$  μικραίνει πολύ, κατά πάσα πιθανότητα εξαιτίας της μείωσης του  $G$  (όπου  $G$  η κλίση της θερμοκρασίας και  $v$  η ταχύτητα μετακίνησης του μετώπου στερεοποίησης), κατά τη μετάβαση από την ευτηκτική στην δενδριτική ανάπτυξη πιθανόν η μία φάση να ωθείται στο να στερεοποιηθεί αμέσως [Lin 2017].

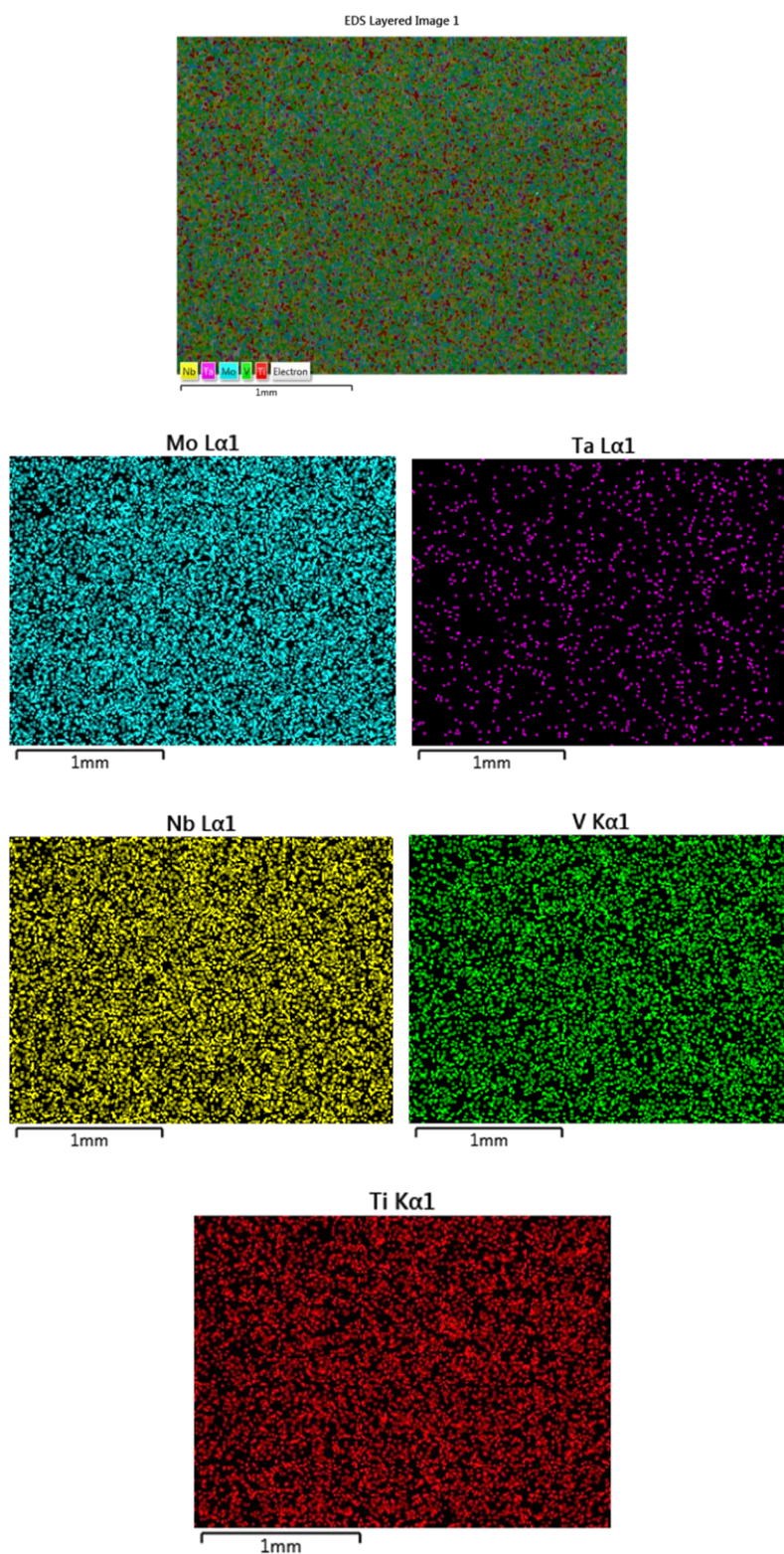
Στη συνέχεια από την **Εικόνα 4.23** γίνεται μια προσπάθεια ερμηνείας της μικροδομής της δευτερογενούς φάσης (σκούρες περιοχές-‘σπαθιά’) και της πρωτογενούς φάσης (άσπρες- γκριζες περιοχές), με βάση την κατανομή των στοιχείων σε αυτές τις περιοχές.



**Εικόνα 4.23:** Σημειακή στοιχειακή ανάλυση του κράματος  $\text{MoTa}_{0.25}\text{NbVTi}$

Από το σημείο 1 (Spectrum 1), το οποίο βρίσκεται εντός των δενδριτικών περιοχών, γίνεται αντιληπτό ότι όλα τα στοιχεία υπάρχουν στα αναμενόμενα σχεδόν ποσοστά εκτός του Ti το οποίο, όπως και στις προηγούμενες περιπτώσεις διαχωρίζεται στις σκούρες περιοχές οι οποίες στερεοποιούνται τελευταίες. Αντιθέτως στο σημείο 2 (Spectrum 2), το οποίο βρίσκεται εντός μιας ενδοδενδριτικής περιοχής (‘σπαθιά’),

παρατηρείται και πάλι έντονος διαχωρισμός του Τι σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία, γεγονός το οποίο κυρίως οφείλεται στο χαμηλότερο σημείο τήξης που εμφανίζει σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία.



**Εικόνα 4.24:** Ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του κράματος  $\text{MoTa}_{0.25}\text{NbVTi}$

Το έντονο στοιχείο του διαχωρισμού του Ti στις δευτερογενείς φάσεις αλλά και η ταυτόχρονη ομοιόμορφη διασπορά στις πρωτογενείς φάσεις όλων των κραματικών στοιχείων που συμμετέχουν στο κράμα διακρίνεται και από την ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του υλικού (EDS Mapping Analysis) η οποία παρατίθεται στην **Εικόνα 4.24**.

Παρακάτω στους **Πίνακες 4.11** και **Πίνακα 4.12** παρουσιάζονται οι υπολογισθείσες τιμές των κριτηρίων σχηματισμού στερεών διαλυμάτων ξεχωριστά για τις δενδριτικές και ενδοδενδριτικές περιοχές και οι τιμές του συντελεστή συμμετοχής του κάθε στοιχείου στην κάθε περιοχή αντίστοιχα.

**Πίνακας 4.11:** Υπολογισθείσες τιμές των κριτηρίων σχηματισμού στερεών διαλυμάτων για τις δενδριτικές (D-dendritic) και ενδοδενδριτικές (ID-inderdendritic) περιοχές του κράματος MoTa<sub>0.25</sub>NbVTi

	$\Phi$	$\delta$	$H_{max}$	$H_{ss}$	$T_m$
<b>D</b>	1.9802	3.74	-16.6979	-1.8541	2490
<b>ID</b>	0.215	2.12	-13.9689	6.5951	2033

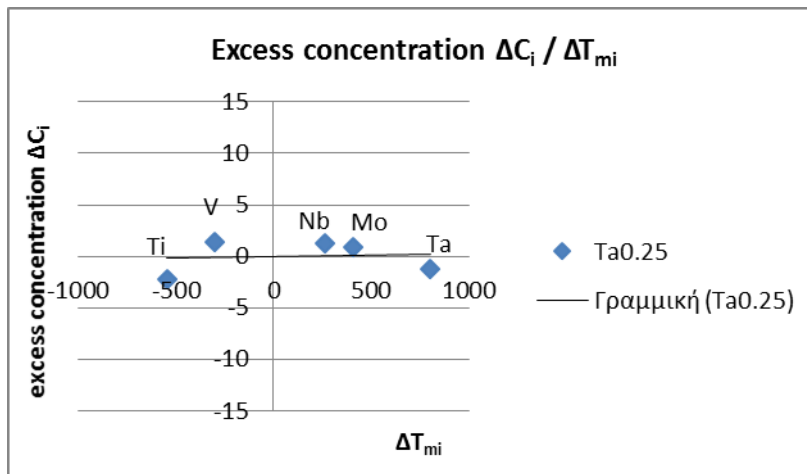
**Πίνακας 4.12:** Υπολογισμός του συντελεστή συμμετοχής (partition coefficient) K του κάθε στοιχείου [Leo 1971]

average at.%	Mo	Ta	Nb	V	Ti
<b>D</b>	24.39	4.6	24.75	24.92	21.35
<b>ID</b>	0.9	1.19	6.44	5.75	85.73
$K = C_{dr}/C_{idr}$	27.09	3.88	3.84	4.34	0.25
$\Delta c_{,i} = C_{dr} - C_{idr}$	0.855	-1.28	1.215	1.385	-2.18
$T_{m,i} (K)$	2896	3290	2750	2183	1941
$T_{m,mix}$	2487				
$\Delta T_{m,i} = T_{m,i} - T_{m,mix}$	409	803	263	-304	-546

Από τις τιμές των κριτηρίων που προβλέπουν το πιθανό σχηματισμό στερεών διαλυμάτων, είναι εμφανές ότι με την περαιτέρω μείωση του ποσοστού του Ta στο σύστημα ο παράγοντας  $\Phi$  μειώνεται ακόμα περισσότερο με αποτέλεσμα να προβλέπεται εντονότερος διαχωρισμός εντός κυρίως των δευτερογενών φάσεων οι

οποίες παρουσιάζουν τιμές αρκετά εκτός των προβλεπόμενων ορίων  $\Phi = 0.215$  ( $\Phi \geq 1$ ). Επιπλέον, και από τις τιμές του συντελεστή κατανομής των επιμέρους στοιχείων εντός της μικροδομής, γίνεται σαφές ότι ιδιαίτερα το στοιχείο του τιτανίου παρουσιάζει τιμή αρκετά πιο κάτω από τη μονάδα πράγμα που δημιουργεί και πάλι αμφιβολίες ως προς τον έντονο διαχωρισμό του.

Ένα ακόμα στοιχείο το οποίο επιβεβαιώνει τον διαχωρισμό Ti (περισσότερο) και του V (λιγότερο), είναι αυτό της διαφοράς της συγκέντρωσης μεταξύ των δενδριτικών και ενδοδενδριτικών περιοχών, με βάση το οποίο και τα δύο αυτά στοιχεία εμφανίζουν αρνητικές τιμές στην περίπτωση του κράματος με Ta<sub>0.25</sub>. Αντιθέτως, λαμβάνοντας υπόψη τη γραμμική σχέση που παρουσιάζουν όλα τα στοιχεία μεταξύ τους, παρατηρείται ότι με την περαιτέρω μείωση του ποσοστού του Ta στο σύστημα τα κραματικά στοιχεία αποκλίνουν αρκετά λιγότερο σε σχέση με τις προηγούμενες περιπτώσεις (Ta<sub>1</sub>, Ta<sub>0.75</sub>, Ta<sub>0.50</sub>), στοιχείο το οποίο δείχνει ότι με την αύξηση της διαφοράς της θερμοκρασίας τήξης του κάθε στοιχείου σε σχέση με αυτή του κράματος (όπως αυτή προέκυψε μέσω του κανόνα των μιγμάτων) ( $\Delta T_{m,i}$ ), δεν υπάρχει έντονη αλλαγή στη συγκέντρωση του κάθε στοιχείου.

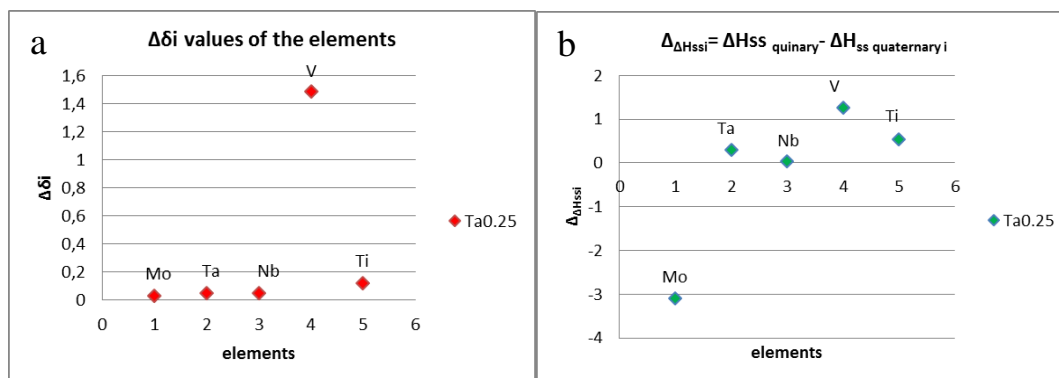


**Εικόνα 4.25:** Διάγραμμα της πλεονάζουσας ή ελλειπούς συγκέντρωσης του κάθε στοιχείου ( $\Delta C_i$ ), που συμμετέχει στο κράμα, συναρτήσει της διαφοράς θερμοκρασίας τήξης του εκάστοτε στοιχείου σε σχέση με αυτή του κράματος ( $\Delta T_{m,i}$ )

Εν κατακλείδι, σύμφωνα με τα διαγράμματα της **Εικόνας 4.26**, διακρίνεται ότι με την μείωση του ποσοστού του Ta, ο τρόπος που επηρεάζει το V την παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος του συστήματος υψηλής εντροπίας, αυξάνει κατά ένα μικρό



ποσοστό σύμφωνα με την διαφορά στο ατομικό του μέγεθος από τα υπόλοιπα τέσσερα (Εικόνα 4.26a).



**Εικόνα 4.26:** a) Συνεισφορά του  $i$  στοιχείου στη παραμόρφωση του πλέγματος του πενταδικού κράματος  $\Delta\delta_i$ , b) διαφορά στην ενθαλπία ανάμειξης του πενταδικού μεταξύ του τετραδικού κράματος εκτός του στοιχείου  $i$

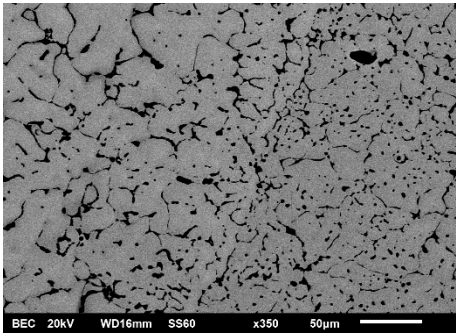
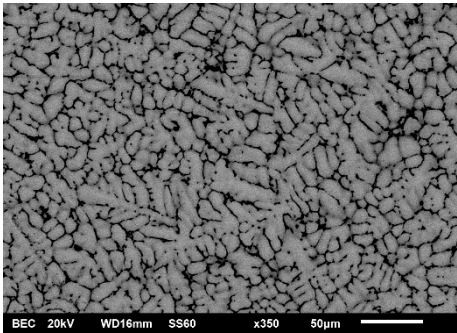
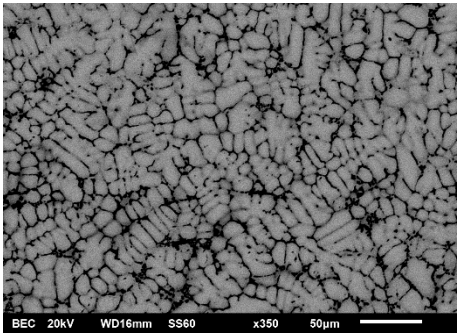
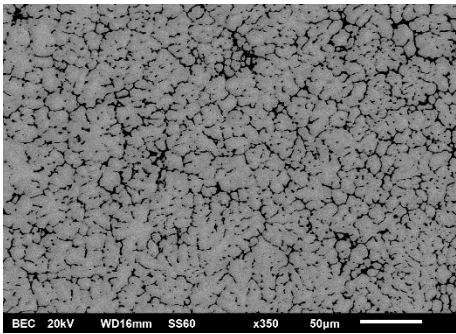
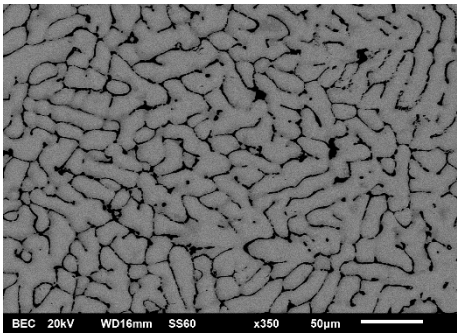
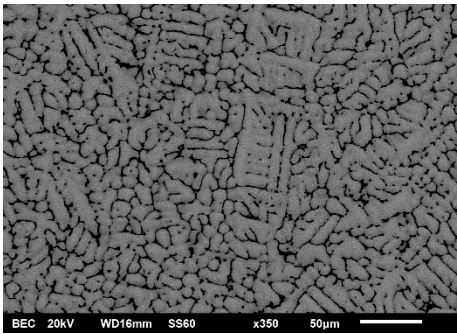
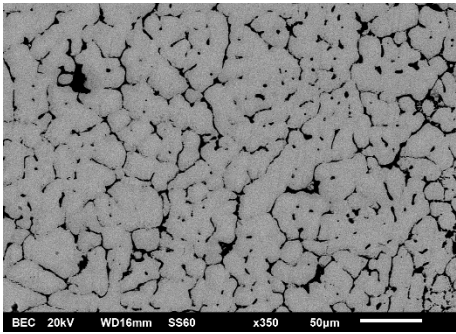
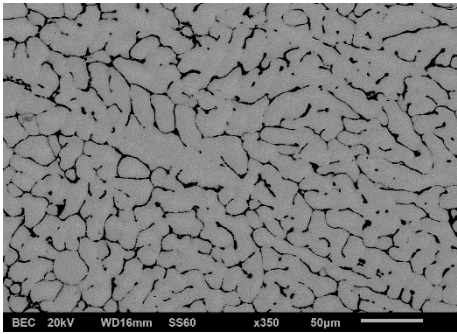
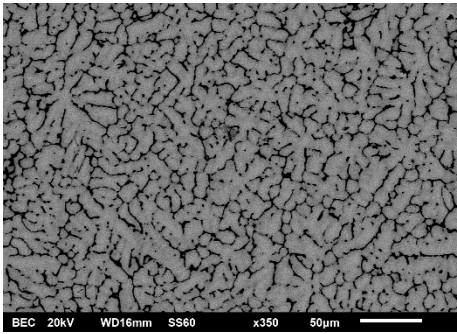
#### 4.3.5 Μικροδομή του Κράματος $MoTaNbV_xTi$ με ( $\chi=0.75, 0.50, 0.25$ )

Στη παρούσα υπο-ενότητα παρατίθενται τα αποτελέσματα και η ερμηνεία των μικροδομών των συστημάτων  $MoTaNbV_{0.75}Ti$ ,  $MoTaNbV_{0.50}Ti$  και  $MoTaNbV_{0.25}Ti$ .

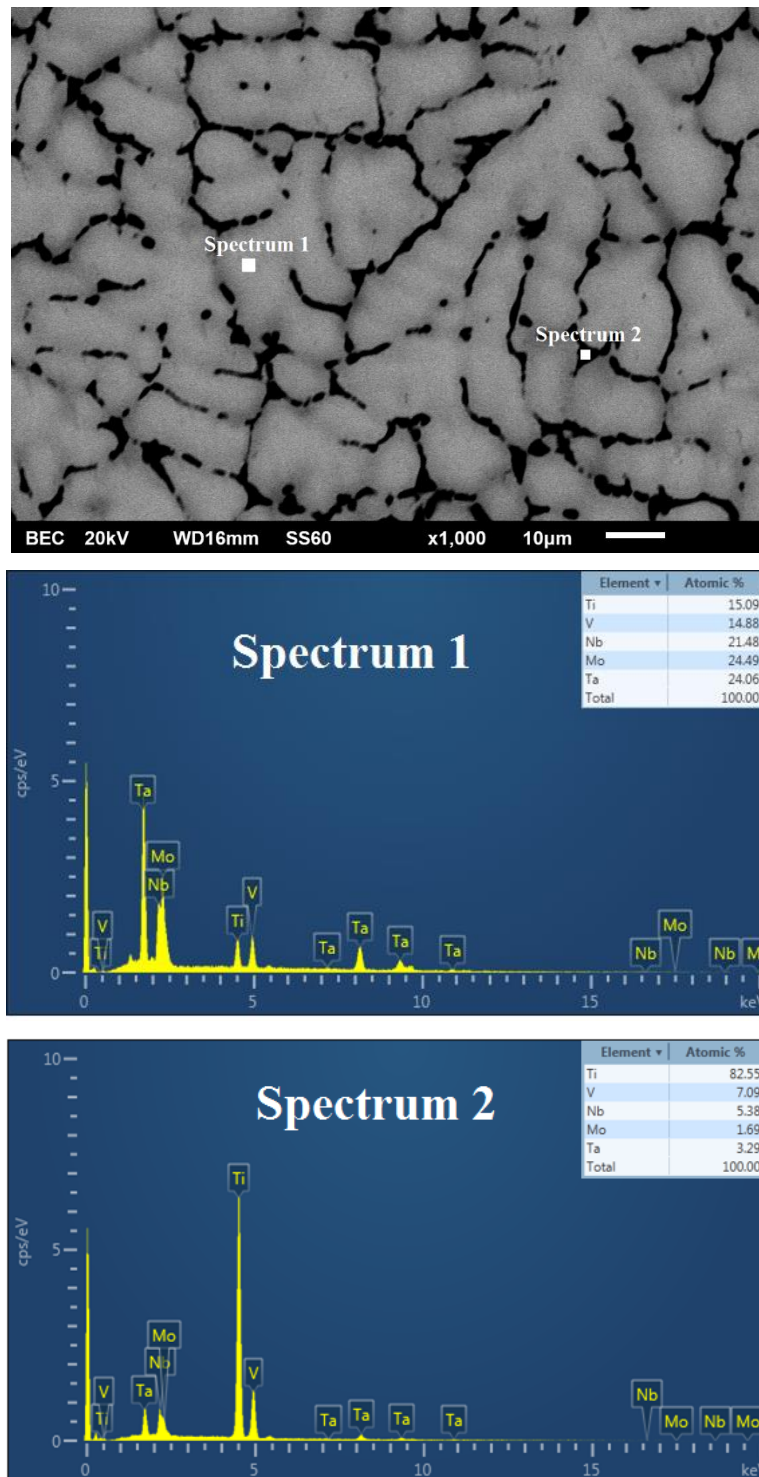
Στον Πίνακα 4.13 που ακολουθεί, παρουσιάζονται συγκριτικά οι εικόνες SEM των μικροδομών των συστημάτων από τις κάθετες τομές του μηνίσκου με το κάτω μέρος τη μέση και το άνω μέρος να απεικονίζονται από αριστερά προς τα δεξιά. Η ύπαρξη χαρακτηριστικής δενδριτικής μορφολογίας και στις τρεις περιπτώσεις είναι εμφανής και είναι αποτέλεσμα του ρυθμού στερεοποίησης. Από την περεταίρω ανάλυση και ερμηνεία των μικροδομικών χαρακτηριστικών μέσω της σημειακής στοιχειακής ανάλυσης (EDS Point Analysis), γίνεται μια προσπάθεια ανάλυσης των φαινομένων του διαχωρισμού που πιθανόν λαμβάνουν χώρα στο εσωτερικό τις μικροδομής των τριών συστημάτων υψηλής εντροπίας.

Στην Εικόνα 4.27 απεικονίζεται η σημειακή στοιχειακή ανάλυση του κράματος  $MoTaNbV_{0.75}Ti$ , από την οποία γίνεται αντιληπτό ότι τα στοιχεία με υψηλότερο σημείο τήξεως (Mo, Ta, Nb) που στερεοποιούνται πρώτα, διαμορφώνουν τις δενδριτικές κυρίως περιοχές, ενώ τα στοιχεία με χαμηλότερο σημείο τήξης (V, Ti κυρίως) διαχωρίζονται στις ενδοδενδριτικές περιοχές.

**Πίνακας 4.13:** Εικόνες SEM της κάθετης τομής των κραμάτων  $\text{MoTaNbV}_{0.75}\text{Ti}$   
 $\text{MoTaNbV}_{0.50}\text{Ti}$   $\text{MoTaNbV}_{0.25}\text{Ti}$

Κράμα	Κάτω μέρος του μνήσκου	Μέση του μνήσκου	Άνω μέρος του μνήσκου
$\text{V}_{0.75}$			
$\text{V}_{0.50}$			
$\text{V}_{0.25}$			

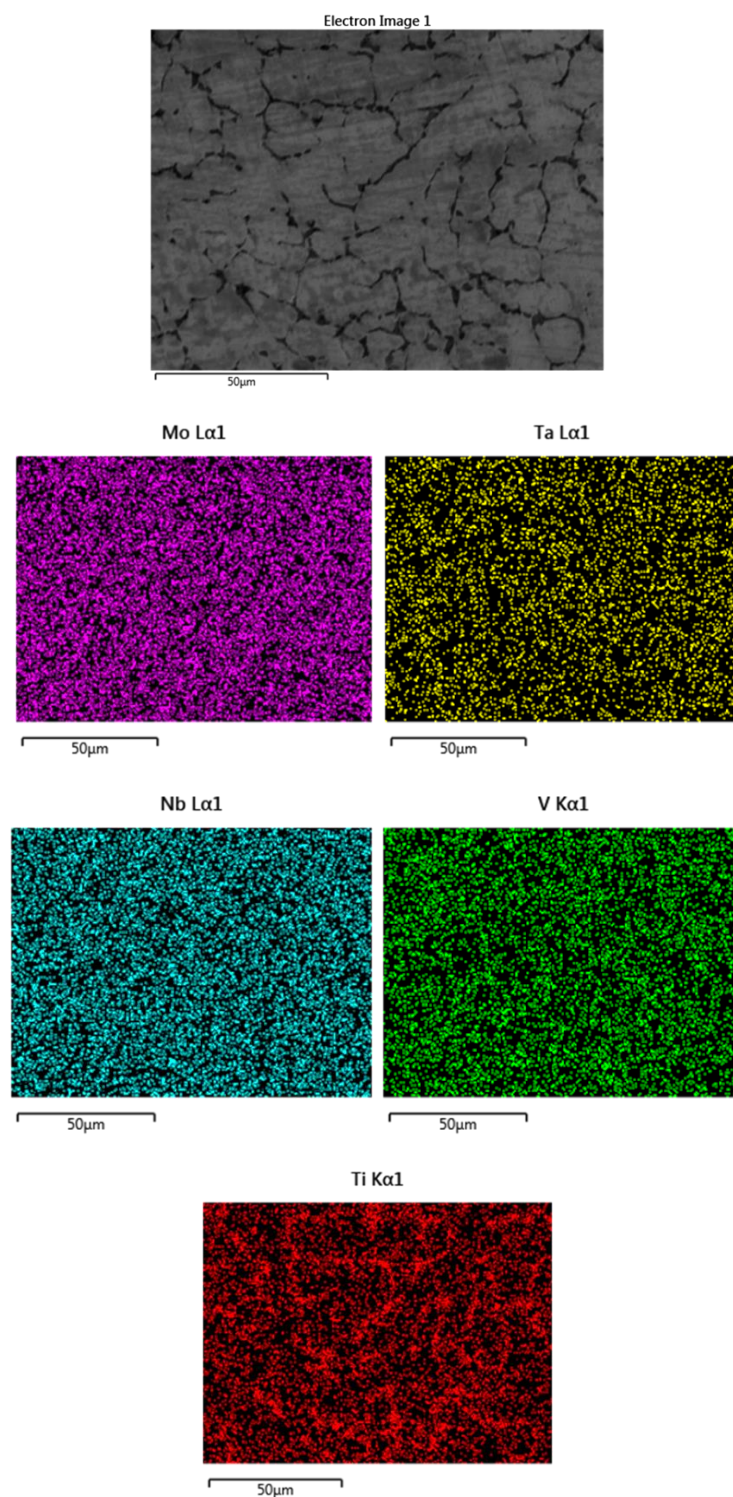
Πιο συγκεκριμένα, από το σημείο 1 (Spectrum 1) το οποίο βρίσκεται πάνω σε μια δενδριτική περιοχή, απεικονίζεται ότι όλα τα στοιχεία παρουσιάζουν μια σχετικά ομοιόμορφη κατανομή. Από την άλλη πλευρά βλέποντας το σημείο 2 το οποίο βρίσκεται πάνω σε μια ενδοδενδριτική περιοχή, παρατηρείται έντος διαχωρισμός του Ti με ποσοστό κοντά στο 83% με τα υπόλοιπα στοιχεία να βρίσκονται σε αρκετά μικρότερες ποσότητες.



**Εικόνα 4.27:** Σημειακή στοιχειακή ανάλυση του κράματος  $\text{MoTaNbV}_{0.75}\text{Ti}$

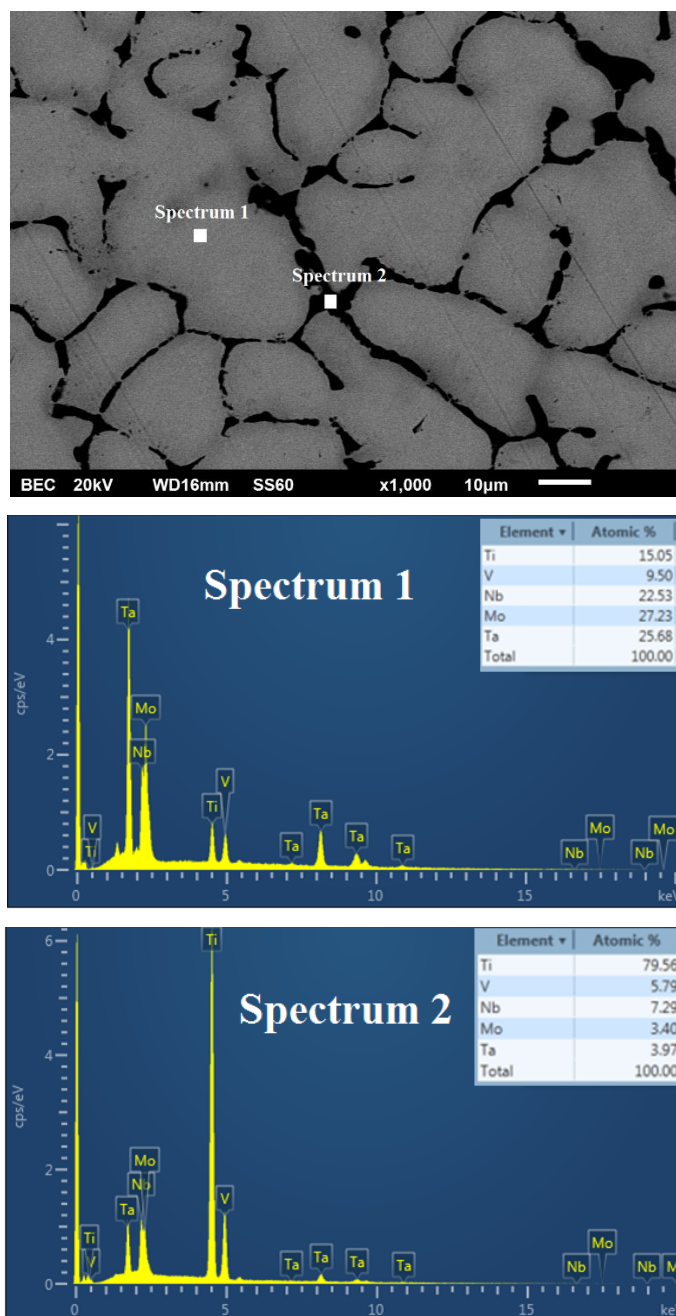
Το στοιχείο του διαχωρισμού του Ti στις δευτερογενείς φάσεις, είναι αρκετά αναμενόμενο καθώς παρουσιάζει και το χαμηλότερο σημείο τήξης σε σύγκριση με τα υπόλοιπα στοιχεία, οπότε στερεοποιείται τελευταίο κατά την στερεοποίηση με αποτέλεσμα να πηγαίνει κυρίως στις δευτερογενείς φάσεις οι οποίες και αυτές

δημιουργούνται τελευταίες. Το στοιχείο αυτό του διαχωρισμού επαληθεύεται και από τη ποσοτική στοιχειακή χαρτογράφηση του κράματος  $\text{MoTaNbV}_{0.75}\text{Ti}$  (**Εικόνα 4.28**).



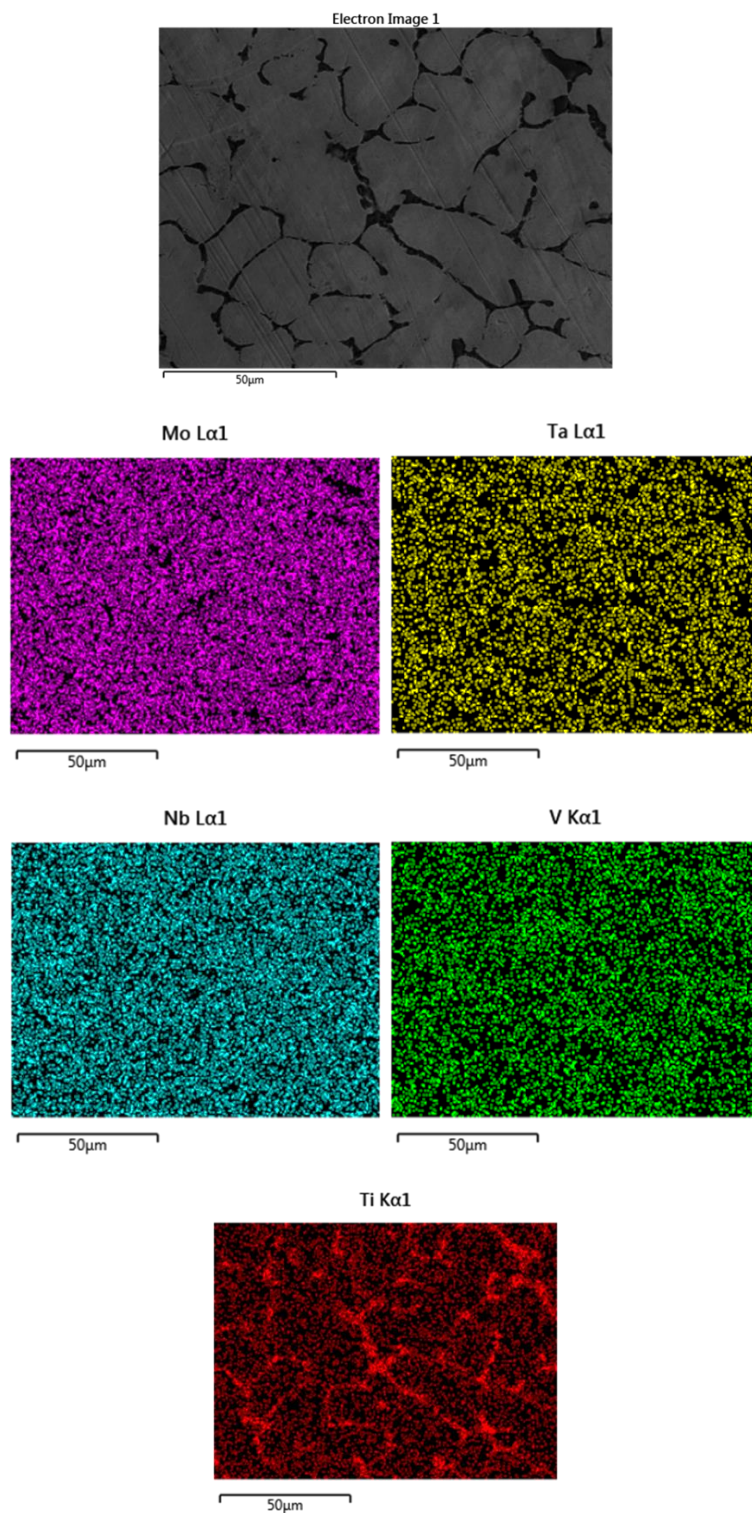
**Εικόνα 4.28:** Ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του κράματος  $\text{MoTaNbV}_{0.75}\text{Ti}$

Όπως διακρίνεται από την σημειακή στοιχειακή ανάλυση του κράματος  $\text{MoTaNbV}_{0.50}\text{Ti}$  που παρατίθεται στην **Εικόνα 4.29**, με την περαιτέρω μείωση του ποσοστού του V ( $\text{V}_{0.75} \rightarrow \text{V}_{0.50}$ ) δεν παρατηρείται κάποια αισθητή διαφορά στην κατανομή των στοιχείων εντός της μικροδομής του κράματος, με το στοιχείο του διαχωρισμού του Ti εντός των ενδοδενδρικών περιοχών, ως αποτέλεσμα της στερεοποίησης, να υπάρχει και σε αυτή την περίπτωση.



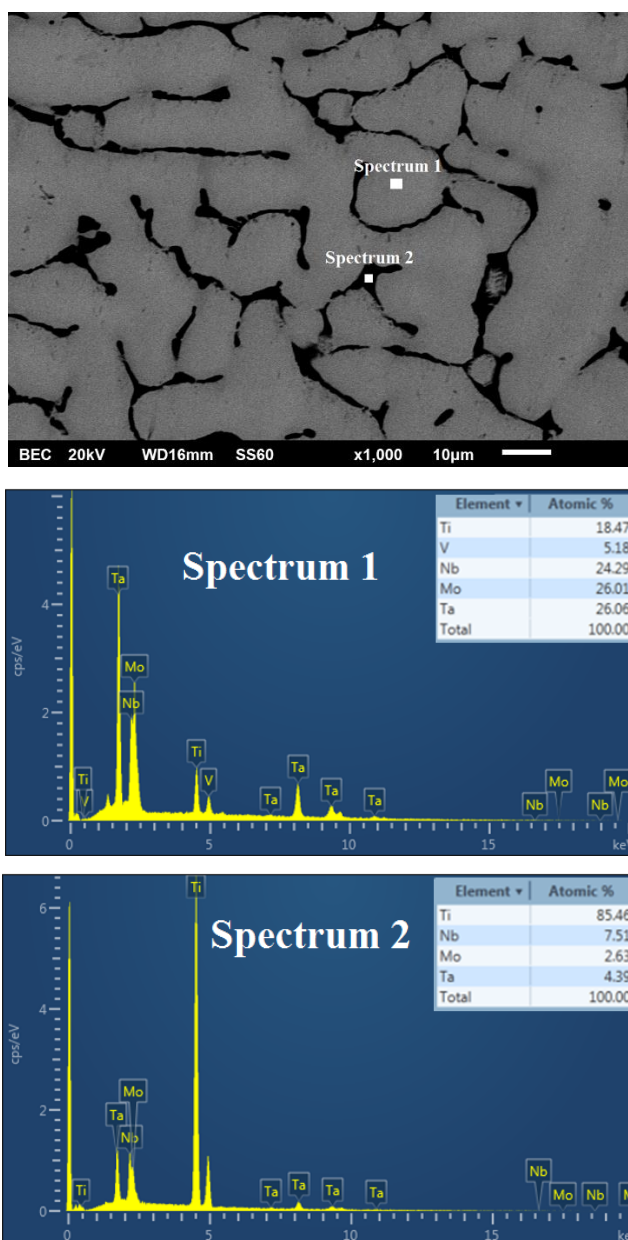
**Εικόνα 4.29:** Σημειακή στοιχειακή ανάλυση του κράματος  $\text{MoTaNbV}_{0.50}\text{Ti}$

Και στην περίπτωση του κράματος με  $V_{0.50}$ , η ομοιόμορφη διασπορά όλων των στοιχείων εκτός του Ti το οποίο διαχωρίζεται έντονα στις δευτερογενείς περιοχές απεικονίζεται και στην ποσοτική στοιχειακή χαρτογράφηση του κράματος (**Εικόνα 4.30**).



**Εικόνα 4.30:** Ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του κράματος  $MoTaNbV_{0.50}Ti$

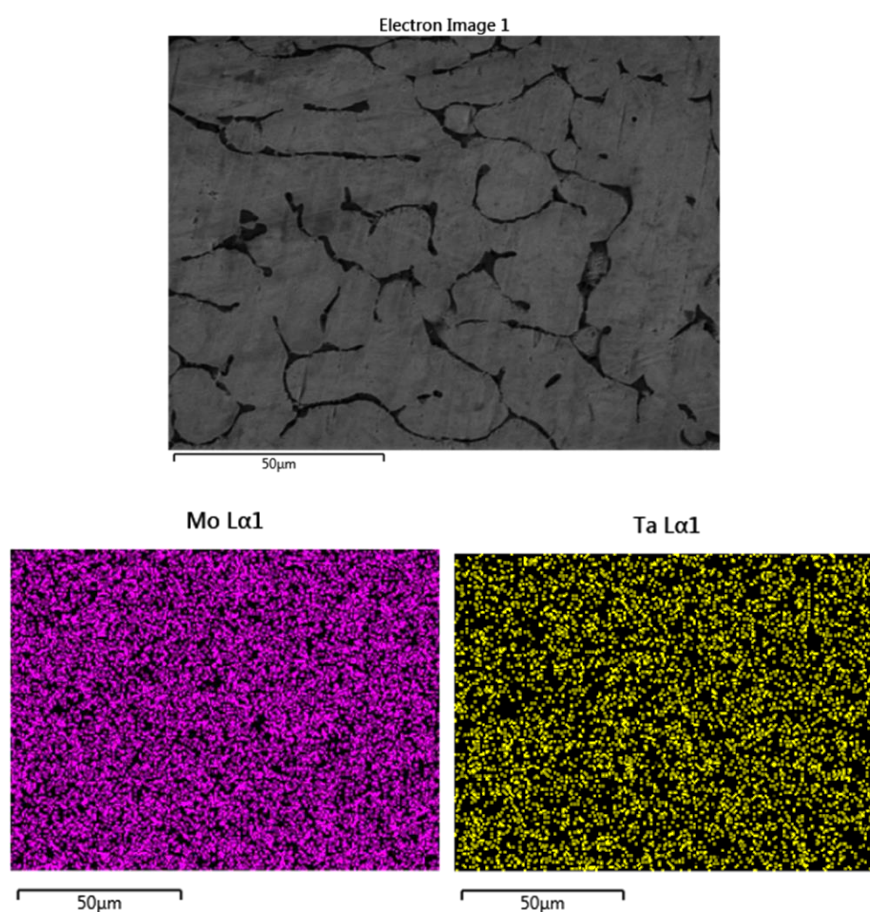
Στην **Εικόνα 4.31** παρουσιάζεται η σημειακή στοιχειακή ανάλυση του κράματος  $\text{MoTaNbV}_{0.25}\text{Ti}$ . Από το σημείο 1 (Spectrum 1) το οποίο βρίσκεται πάνω σε μια δενδριτική περιοχή γίνεται και πάλι αντιληπτό ότι με την ακόμα περισσότερη μείωση του V ( $\text{V}_{0.50} \rightarrow \text{V}_{0.25}$ ), δεν παρατηρείται κάποια μεγάλη διαφορά στην κατανομή των στοιχείων. Επίσης, και από το σημείο 2 (Spectrum 2) το οποίο βρίσκεται σε μια ενδοδενδριτική περιοχή, είναι εμφανής ο διαχωρισμός του Ti όπως και στα προηγούμενα δύο συστήματα υψηλής εντροπίας ( $\text{V}_{0.75}, \text{V}_{0.50}$ ).



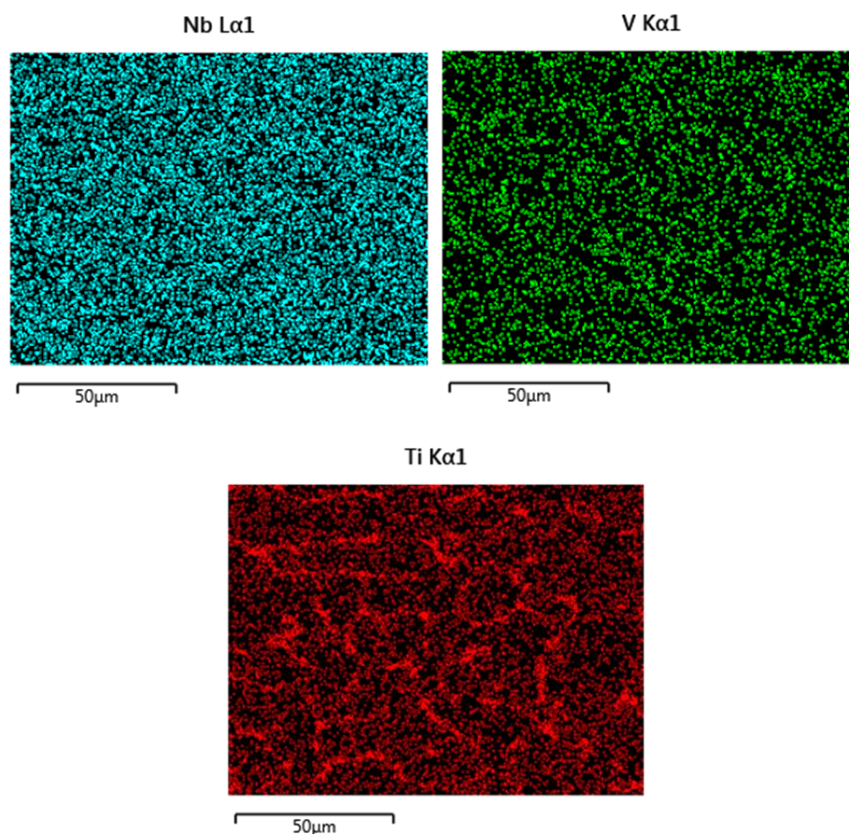
**Εικόνα 4.31:** Σημειακή στοιχειακή ανάλυση του κράματος  $\text{MoTaNbV}_{0.25}\text{Ti}$

Βέβαια αξίζει να σημειωθεί, ότι με την περαιτέρω μείωση του ποσοστού του V ( $V_{0.50} \rightarrow V_{0.25}$ ), παρατηρείται από το σημείο 2 ότι στις ενδοδενδριτικές περιοχές το V δεν εμφανίζεται καθόλου. Το γεγονός αυτό, δικαιολογείται πιθανόν εξαιτίας της πολύ μικρής περιεκτικότητας σε V, η οποία απορροφάτε σχεδόν όλη κατά την στερεοποίηση από την πρωτογενή φάση με αποτέλεσμα να μην μπορεί να πάει και στις δευτερογενείς φάσεις οι οποίες στερεοποιούνται στο τέλος της στερεοποίησης.

Έπειτα, προβάλλεται η ποσοτική στοιχειακή χαρτογράφηση του κράματος  $MoTa_{0.25}NbV_{0.25}Ti$ , από την οποία και πάλι είναι εμφανές το στοιχείο του διαχωρισμού του Ti (**Εικόνα 4.32**).







**Εικόνα 4.32:** Ποσοτική στοιχειακή ανάλυση του κράματος  $\text{MoTaNbV}_{0.25}\text{Ti}$

Παρακάτω παρουσιάζονται οι υπολογισθείσες τιμές των κριτηρίων σχηματισμού στερεών διαλυμάτων και για τα τρία συστήματα υψηλής εντροπίας ( $\text{MoTaNbV}_{0.75}\text{Ti}$ ,  $\text{MoTaNbV}_{0.50}\text{Ti}$ ,  $\text{MoTaNbV}_{0.25}\text{Ti}$ ), σύμφωνα με τις οποίες θα πραγματοποιηθεί η περεταίρω διερεύνηση και ερμηνεία του στοιχείου του διαχωρισμού.

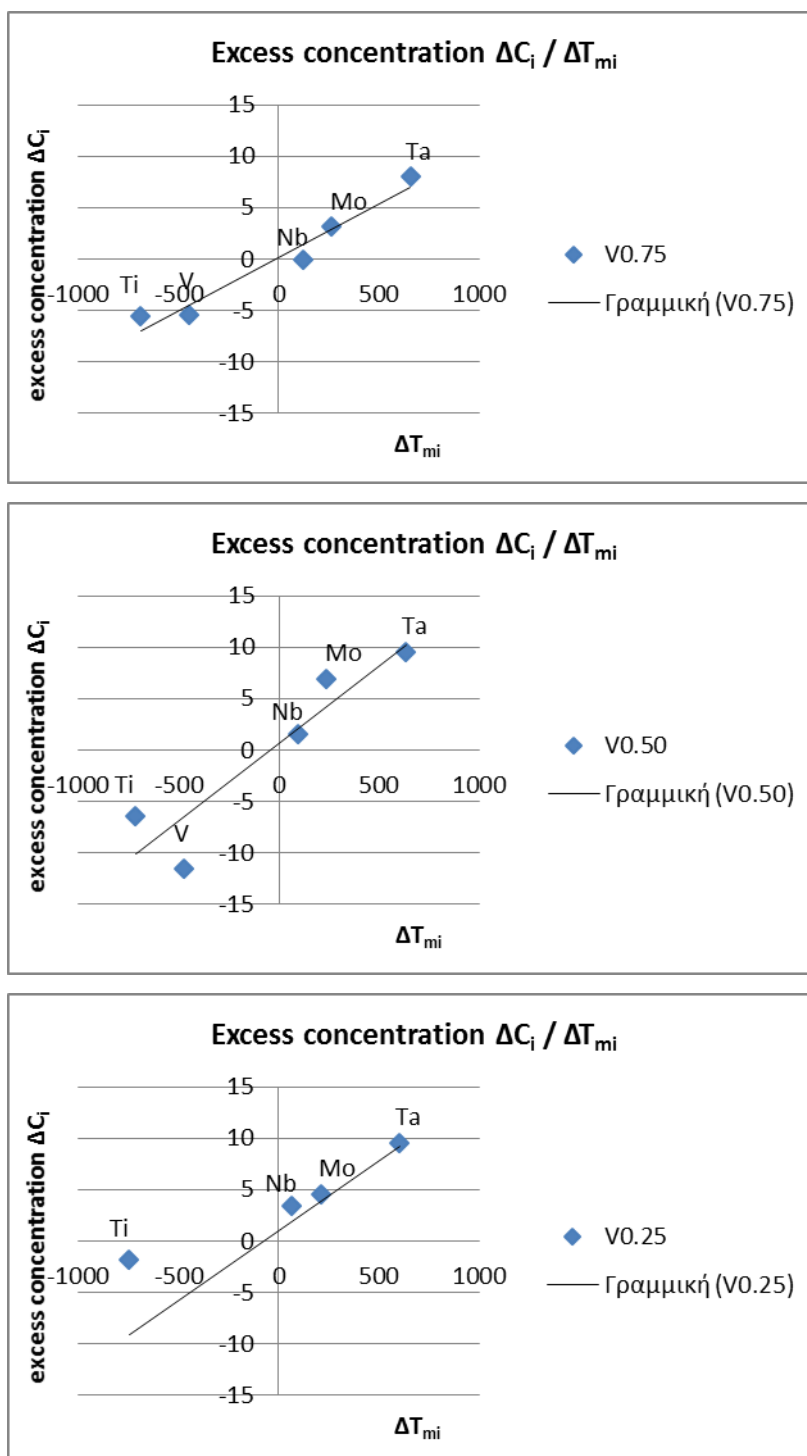
Πιο συγκεκριμένα, από τον **Πίνακα 4.13** παρατηρώντας των παράγοντα  $\Phi$  και για τα τρία συστήματα, γίνεται σαφές ότι για τις ενδοδενδριτικές περιοχές και στις τρεις περιπτώσεις οι τιμές της παραμέτρου είναι εκτός των ορίων ( $\Phi \geq 1$ ) που προβλέπουν την δημιουργία στερεού διαλύματος, γεγονός το οποίο αποτελεί μια πρώτη ένδειξη της ύπαρξης μικροδιαφορισμού κυρίως στις δευτερογενείς φάσεις. Επιπλέον, με βάση τη διαφορά στο ατομικό μέγεθος ( $\delta$ ), είναι αντιληπτό ότι στην περίπτωση του κράματος με  $\text{V}_{0.25}$ , η τιμή της παραμέτρου για την ενδοδενδριτικές περιοχές είναι αρκετά κοντά στο όριο που ορίζει η βιβλιογραφία  $0 < \delta < 8.5$  [Guo 2011a], δημιουργώντας ακόμα μία αμφιβολία για την ύπαρξη έντονου φαινομένου διαχωρισμού.

**Πίνακας 4.13:** Υπολογισθείσες τιμές των κριτηρίων σχηματισμού στερεών διαλυμάτων για τις δενδριτικές (D-dendritic) και ενδοδενδριτικές (ID-inderdendritic) περιοχές του συστήματος MoTaNbV<sub>χ</sub>Ti

Κράμα	Περιοχή	Φ	δ	H <sub>max</sub>	H <sub>ss</sub>	T <sub>m</sub>
V <sub>0.75</sub>	D	2.2522	3.35	-16.9475	-2.4976	2697
	ID	0.405	2.22	-11.6755	6.6136	2062
V <sub>0.50</sub>	D	2.3148	3.03	-16.7762	-3.4657	2753
	ID	0.4143	2.1	-13.997	6.6314	2086
V <sub>0.25</sub>	D	2.2492	2.73	-16.7047	-3.092	2737
	ID	0.1996	0.84	-12.3938	6.795	2081

Επιπροσθέτως, από την **Εικόνα 4.33**, σύμφωνα με τα διαγράμματα ελλίπους ή πλεονάζουσας συγκέντρωσης του κάθε στοιχείου ( $\Delta_c i$ ), που συμμετέχει στο κράμα, συναρτήσει της διαφοράς θερμοκρασίας τήξης του εκάστοτε στοιχείου σε σχέση με αυτή του κράματος ( $\Delta T_{m, i}$ ), παρατηρείται ότι καθώς μειώνεται το ποσοστό του V στο σύστημα, το στοιχείο του V αποκλίνει όλο και περισσότερο από την γραμμική σχέση που παρουσιάζουν τα υπόλοιπα στοιχεία. Το ίδιο ακριβώς συμβαίνει και με το στοιχείο του Ti το οποίο ενώ αρχικά αποκλίνει σχετικά λίγο από την γραμμική σχέση, στη συνέχεια με την μείωση του ποσοστού του V αρχίζει σταδιακά να αυξάνεται η απόκλιση του.

Επιπλέον, είναι εμφανές ότι οι τιμές ( $\Delta_c i$ ) των στοιχείων του V και του Ti παρουσιάζουν αρνητικές τιμές, γεγονός το οποίο αποδεικνύει ότι υπάρχει εντός διαχωρισμός των δύο αυτών κραματικών στοιχείων εντός των δενδριτικών περιοχών. Στην περίπτωση βέβαια του κράματος με V<sub>0.25</sub> παρατηρείται ότι η τιμή του V δεν υπάρχει διότι το στοιχείο αυτό στις ενδοδενδριτικές περιοχές δεν εμφανίστηκε καθόλου.



**Εικόνα 4.33:** Διάγραμμα της πλεονάζουσας ή ελλειπούς συγκέντρωσης του κάθε στοιχείου ( $\Delta C_i$ ), που συμμετέχει στο κράμα, συναρτήσει της διαφοράς θερμοκρασίας τήξης του εκάστοτε στοιχείου σε σχέση με αυτή του κράματος ( $\Delta T_{m,i}$ )

Στη συνέχεια στον **Πίνακα 4.14** απεικονίζονται αναλυτικά οι τιμές του συντελεστή συμμετοχής (partition coefficient)  $K$  του κάθε στοιχείου [Leo 1971].

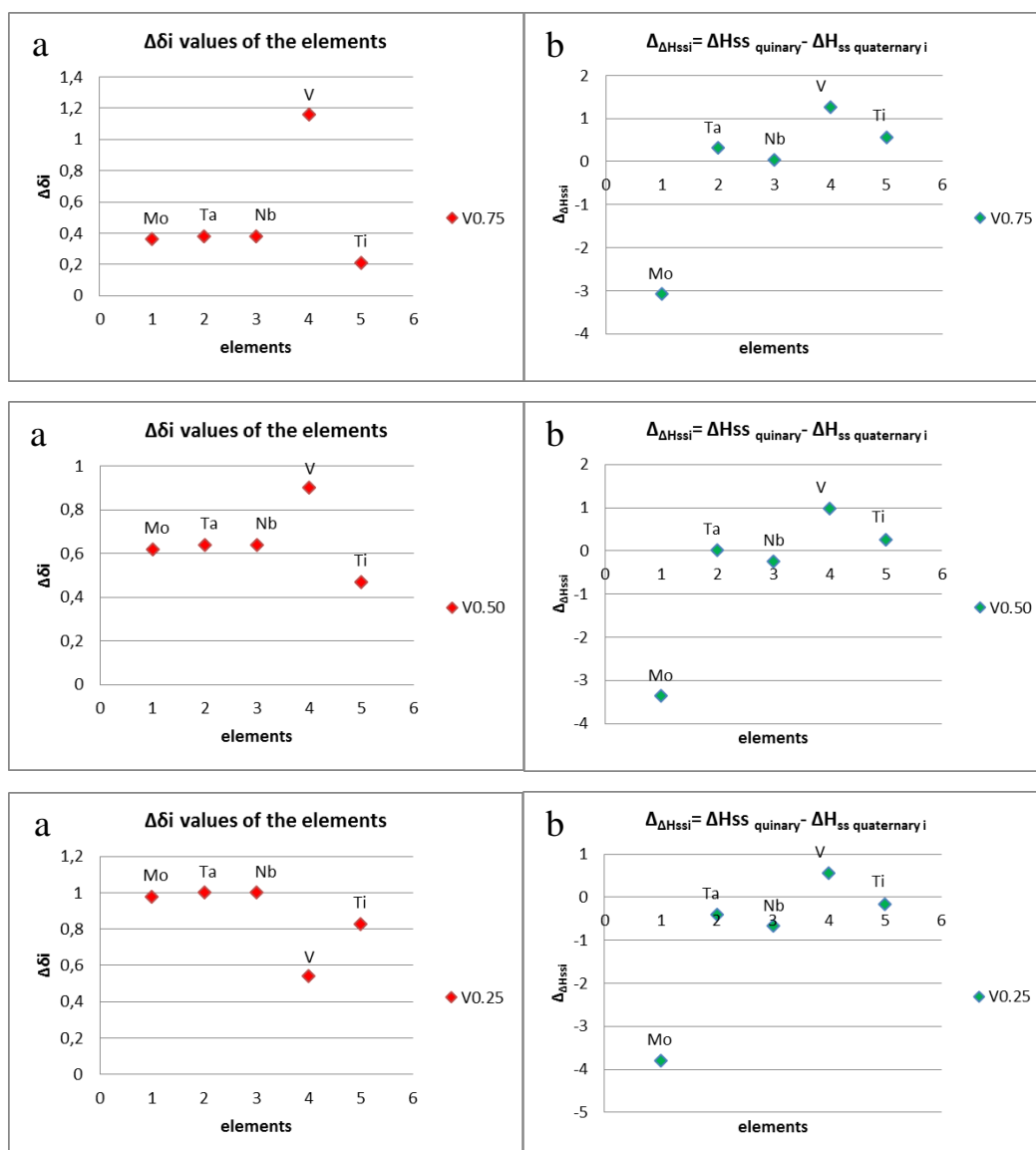
**Πίνακας 4.14:** Υπολογισμός του συντελεστή συμμετοχής (partition coefficient)  $K$  του κάθε στοιχείου [Leo 1971]

average at. %	Mo	Ta	Nb	$V_{0.75}$	Ti
<b>D</b>	24.20	23.79	20.95	15.57	15.46
<b>ID</b>	1.625	3.345	5.4	6.175	83.46
<b><math>K = C_{dr}/C_{idr}</math></b>	14.89	7.11	3.88	2.52	0.19
<b><math>\Delta c_{,i} = C_{dr} - C_{aver}</math></b>	3.145	7.99	-0.105	-5.48	-5.595
<b><math>T_{m,i} (K)</math></b>	2896	3290	2750	2183	1941
<b><math>T_{m,mix}</math></b>	2631				
<b><math>\Delta T_{m,i} = T_{m,i} - T_{m,mix}</math></b>	265	659	119	-448	-690

average at. %	Mo	Ta	Nb	$V_{0.50}$	Ti
<b>D</b>	27.95	25.37	22.56	9.51	14.61
<b>ID</b>	2.85	3.715	6.61	4.98	81.845
<b><math>K = C_{dr}/C_{idr}</math></b>	9.81	6.83	3.41	1.91	0.18
<b><math>\Delta c_{,i} = C_{dr} - C_{aver}</math></b>	6.9	9.565	1.51	-11.54	-6.44
<b><math>T_{m,i} (K)</math></b>	2896	3290	2750	2183	1941
<b><math>T_{m,mix}</math></b>	2657				
<b><math>\Delta T_{m,i} = T_{m,i} - T_{m,mix}</math></b>	239	633	93	-474	-716

average at. %	Mo	Ta	Nb	$V_{0.25}$	Ti
<b>D</b>	25.60	25.34	24.48	5.38	19.22
<b>ID</b>	2.305	4.225	7.12	0	86.345
<b><math>K = C_{dr}/C_{idr}</math></b>	11.10	5.997	3.44	-	0.22
<b><math>\Delta c_{,i} = C_{dr} - C_{aver}</math></b>	4.545	9.54	3.43	-15.67	-1.835
<b><math>T_{m,i} (K)</math></b>	2896	3290	2750	2183	1941
<b><math>T_{m,mix}</math></b>	2686				
<b><math>\Delta T_{m,i} = T_{m,i} - T_{m,mix}</math></b>	210	604	64	-503	-745

Από τις τιμές του συντελεστή κατανομής των κραματικών στοιχείων γίνεται και πάλι αντιληπτό ότι η υπολογισθείσα τιμή για το στοιχείο του Ti είναι αρκετά εκτός ορίων ( $K > 1$ ), πράγμα το οποίο αποτελεί ακόμα μια ένδειξη για το στοιχείο του διαχωρισμού του στις ενδοδενδριτικές περιοχές. Από την άλλη πλευρά στην τελευταία περίπτωση, παρατηρείται ότι η τιμή του συντελεστή κατανομής για το στοιχείο του V δεν ορίζεται, καθώς όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως δεν εμφανίστηκαν τιμές που να αποδεικνύουν την παρουσία του V στις ενδοδενδριτικές περιοχές για το σύστημα με  $V_{0.25}$ .



**Εικόνα 4.34:** a) Συνεισφορά του  $i$  στοιχείου στη παραμόρφωση του πλέγματος του πενταδικού κράματος  $\Delta\delta_i$ , b) διαφορά στην ενθαλπία ανάμειξης του πενταδικού μεταξύ του τετραδικού κράματος εκτός του στοιχείου  $i$

Με βάση τα διαγράμματα της **Εικόνας 4.34a**, παρατηρείται ότι ενώ αρχικά στο κράμα με ποσοστό  $V_{0.75}$  και  $V_{0.50}$ , την μεγαλύτερη παραμόρφωση στο κρυσταλλικό πλέγμα την προκαλούσε η είσοδος του V στα υπόλοιπα τέσσερα κραματικά στοιχεία λόγω της διαφοράς του ατομικού του μεγέθους, στο κράμα με ποσοστό  $V_{0.25}$ , συμβαίνει το ακριβώς αντίθετο καθώς όπως απεικονίζεται στο διάγραμμα το στοιχείο του V προκαλεί την μικρότερη παραμόρφωση στο κρυσταλλικό πλέγμα.

Ταυτόχρονα όσο αφορά την ενέργεια που απαιτείται ώστε να ενσωματωθεί το κάθε στοιχείο στα υπόλοιπα τέσσερα, παρατηρείται ότι και πάλι το V είναι αυτό που απαιτεί την υψηλότερη ενέργεια έτσι ώστε να φιλοξενηθεί από τα υπόλοιπα, αλλά καθώς μειώνεται η περιεκτικότητα του V στο συνολικό σύστημα από  $V_{0.75} \rightarrow V_{0.50} \rightarrow V_{0.25}$ , μειώνεται σταδιακά και η ενέργεια που απαιτείται ώστε να ενσωματωθεί το στοιχείο του V στο υπόλοιπο σύστημα.

#### 4.4 Μηχανικές Ιδιότητες του Κράματος $MoTa_xNbV_xTi$

Στην παρούσα υποενότητα θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα από την καταγραφή των τιμών της σκληρότητας HRC του συστήματος  $MoTa_xNbV_xTi$ , καθώς και η ερμηνεία του μηχανισμού ενίσχυσης των μηχανικών του ιδιοτήτων μέσω της δημιουργίας στερεού διαλύματος. Θα ακολουθήσει η παρουσίαση των δεδομένων που συλλέχθηκαν ύστερα από τη διεξαγωγή δοκιμών θλίψης και η ερμηνεία των αντίστοιχων μηχανισμών υποβάθμισης, μέσω της παρατήρησης των επιφανειών θλίψης με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM - EDX).

##### 4.4.1 Αποτελέσματα Μίκρο και Μάκρο Σκληρότητας του Κράματος $MoTa_xNbV_xTi$

Στον **Πίνακα 4.15** παρουσιάζονται οι τιμές της μικρο (Vickers,  $HV_{0.5}$ ) και μακροσκληρότητας HRC (Rockwell C) που διεξήχθησαν σε 5 τυχαία σημεία της επιφάνειας των δοκιμίων, με επιβαλλόμενο φορτίο  $F= 5N$  και  $F= 1471N$  αντίστοιχα. Από τις αναγραφόμενες τιμές σκληρότητας των συστημάτων, παρατηρείται ότι σχεδόν σε όλα τα συστήματα οι μέσες τιμές σκληρότητας κυμαίνονται κοντά στα **55-60 HRC**. Το γεγονός αυτό αποτελεί μια πρώτη ένδειξη ότι δεν υπάρχει σημαντική αλλαγή στις τιμές της σκληρότητας με την αλλαγή του ποσοστού του Ta και του V, διότι ακόμα και

στο σύστημα με  $V_{0.50}$  το οποίο εμφανίζει την υψηλότερη τιμή παρατηρείται ότι με βάση την απόκλιση που υπάρχει είναι αρκετά μικρή η διαφορά από τα υπόλοιπα συστήματα.

**Πίνακας 4.15:** Τιμές μικρο και μάκρο-σκληρότητας του συστήματος  $MoTa_xNbV_xTi$

Κράμα	Τεχνική	1	2	3	4	5	Μέση Τιμή Σκληρότητας
MoTaNbVTi	HRC	59	62	61	62	58	$60 \pm 2$
	HV <sub>0.5</sub> (MPa)	5999	5839	5969	5988	5827	$5925 \pm 84$
Ta <sub>0.75</sub>	HRC	61	61	61	63	62	$62 \pm 1$
	HV <sub>0.5</sub> (MPa)	7036	7125	7135	7449	7417	$7232 \pm 187$
Ta <sub>0.50</sub>	HRC	59	57	58	59	58	$58 \pm 1$
	HV <sub>0.5</sub> (MPa)	6596	6301	6418	6532	6434	$6456 \pm 113$
Ta <sub>0.25</sub>	HRC	57	55	55	56	54	$55 \pm 1$
	HV <sub>0.5</sub> (MPa)	6180	5913	5916	5933	5728	$5934 \pm 161$
V <sub>0.75</sub>	HRC	57	57	56	58	57	$57 \pm 1$
	HV <sub>0.5</sub> (MPa)	6204	6201	5996	6336	6164	$6180 \pm 122$
V <sub>0.50</sub>	HRC	54	54	55	54	56	$55 \pm 1$
	HV <sub>0.5</sub> (MPa)	5612	5623	5867	5652	6012	$5753 \pm 178$
V <sub>0.25</sub>	HRC	52	52	55	53	54	$53 \pm 1$
	HV <sub>0.5</sub> (MPa)	5293	5316	5806	5576	5603	$5519 \pm 215$

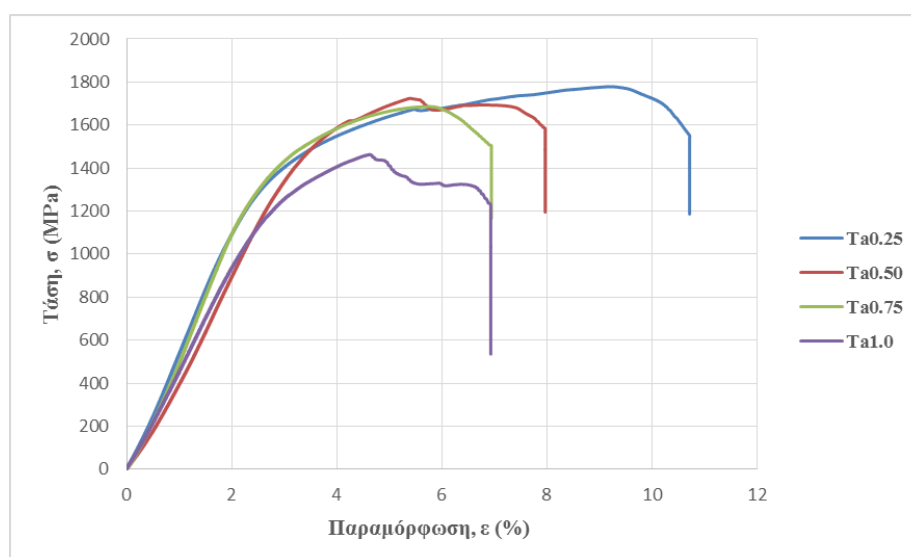
Αξίζει να σημειωθεί, ότι σύμφωνα με τις τιμές μικρο και μάκρο σκληρότητας που εμφανίζουν τα κράματα υψηλής εντροπίας, είναι εμφανές ότι οι τιμές του εκάστοτε κράματος είναι αρκετά υψηλότερες από αυτές των αντίστοιχων στοιχείων που τα απαρτίζουν ( $Mo = 1530$  MPa,  $Ta = 873$  MPa,  $Nb = 1320$  MPa,  $V = 628$  MPa,  $Ti = 3420$  MPa) [Senkon 2010]. Το γεγονός αυτό υποδεικνύει τη λειτουργία ενός μηχανισμού σκλήρυνσης με τη δημιουργία στερεού διαλύματος, όπως αυτό έχει παρατηρηθεί και σε άλλες περιπτώσεις [Senkon, 2010; Senkon, 2011a].

Ο μηχανισμός αυτός σχετίζεται άμεσα με την παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος, η οποία προκαλείται κυρίως λόγω των διαφορετικών μεγεθών των ατόμων που συνιστούν την κυψελίδα. Επίσης, σε αντίθεση με τα συμβατικά κράματα, στα κράματα υψηλής εντροπίας η έντονη παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος

επάγεται, εξαιτίας της έντονης αλληλεπίδρασης των πεδίων παραμόρφωσης γύρω από τις διαταραχές με τη καθ' αυτή παραμόρφωση του πλέγματος [Senkon, 2011a].

#### 4.4.2 Αποτελέσματα Δοκιμών Θλίψης Συστήματος $MoTa_xNbV_xTi$

Στην **Εικόνα 4.35** παρουσιάζεται μια ενδεικτική καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης του συστήματος  $MoTa_xNbVTi$ , η οποία προέκυψε μετά από δοκιμές θλίψης οι οποίες διεξήχθησαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με ρυθμό παραμόρφωσης 0.2 mm/min. Ταυτόχρονα στον **Πίνακα 4.16** καταγράφονται οι υπολογισθείσες τιμές της μέγιστης αντοχής σε θλίψη  $\sigma_m$  (MPa), της παραμόρφωσης θραύσης  $\varepsilon_p$  (%), του μέτρου ελαστικότητας σε θλίψη  $E_{comp}$  (GPa) και της ενέργειας θραύσης ανά μονάδα όγκου  $W$  ( $kJ/m^3$ ) έως το σημείο της θραύσης, του συστήματος με μεταβαλλόμενο ποσοστό τανταλίου.



**Εικόνα 4.35:** Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης του συστήματος  $MoTa_xNbVTi$

**Πίνακας 4.16:** Συγκριτικές τιμές μηχανικών μεγεθών θλίψης για το κράμα  $MoTa_xNbVTi$  (με  $x=1.0, 0.75, 0.50, 0.25$ )

Θλιπτικές ιδιότητες	$MoTaNbVTi$	$Ta_{0.75}$	$Ta_{0.50}$	$Ta_{0.25}$
Μέγιστη αντοχή σε θλίψη, $\sigma_m$ (MPa)	$1463 \pm 124$	$1686 \pm 193$	$1724 \pm 131$	$1778 \pm 175$
Παραμόρφωση θραύσης, $\varepsilon_p$ (%)	$6.94 \pm 0.22$	$6.95 \pm 1.31$	$7.97 \pm 1.63$	$10.72 \pm 0.54$
Μέτρο ελαστικότητας, $E_{comp}$ (GPa)	$49 \pm 8$	$62 \pm 6$	$52 \pm 4$	$60 \pm 2$
Ενέργεια θραύσης, $W$ ( $kJ/m^3$ )	$7378 \pm 120$	$8648 \pm 200$	$10072 \pm 350$	$15253 \pm 410$



Από την **Εικόνα 4.35** και από τον **Πίνακα 4.16** διαπιστώνεται πως, το κράμα με τις υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες θλίψεις είναι αυτό το οποίο περιέχει το χαμηλότερο ποσοστό τανταλίου ( $Ta_{0.25}$ ). Το αξιοσημείωτο είναι ότι καθώς μειώνεται το ποσοστό του Ta διακρίνεται και μια μικρή αύξηση στις μηχανικές ιδιότητες του συστήματος  $MoTa_xNbVTi$ .

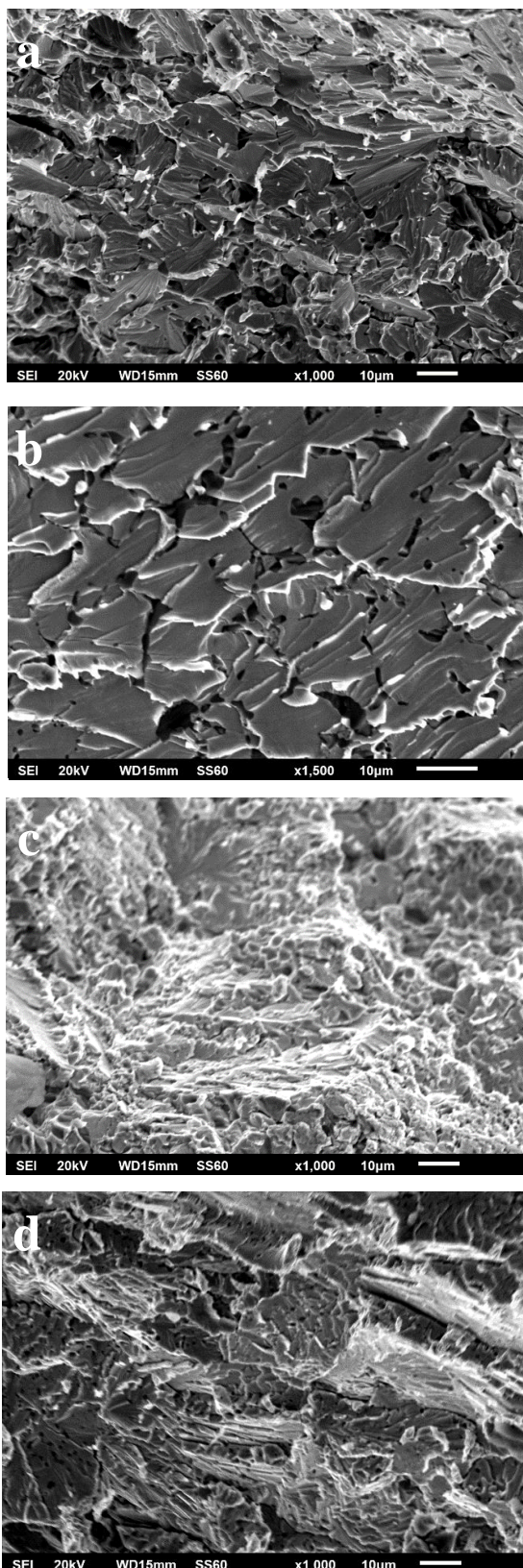
Το γεγονός αυτό μπορεί να ερμηνευθεί καθώς στην βιβλιογραφία έχει προταθεί ότι, η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων η οποία προκαλείται από την αναντιστοιχία των ατομικών μεγεθών των επιμέρους κραματικών στοιχείων που απαρτίζουν το κράμα, αυξάνεται καθώς αυξάνει η διαφορά στο ατομικό μέγεθος των επιμέρους στοιχείων [Yang 2011b]. Σύμφωνα με αυτή την παραδοχή, παρατηρώντας τη διαφορά στο ατομικό μέγεθος  $\delta$  που παρουσιάζουν τα συστήματα, είναι αντιληπτό ότι καθώς μειώνεται το ποσοστό του Ta στο σύστημα, αυξάνεται και η διαφορά στο συνολικό ατομικό μέγεθος αυτού.

Πιο συγκεκριμένα το σύστημα  $Ta_{0.25}$  εμφανίζει διαφορά στο ατομικό μέγεθος  $\delta = 3.71\%$ , ενώ το  $Ta_{0.50}$   $\delta = 3.65\%$ , το  $Ta_{0.75}$   $\delta = 3.61\%$  και το ισο ατομικό σύστημα  $MoTaNbVTi$  εμφανίζει  $\delta = 3.57\%$ .

Πιο αναλυτικά, η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων με την μείωση του ποσοστού του τανταλίου μπορεί να ερμηνευθεί και από τις εικόνες θραύσης των δοκιμίων οι οποίες παρουσιάζονται στην **Εικόνα 4.36**. Από τις εικόνες θραύσης διακρίνεται ότι υπάρχει μικτός τρόπος θραύσης, εξαιτίας διατμητικών τάσεων και αξονικού διαχωρισμού λόγω της πλευρικής εφελκυστικής τάσης που προκαλείται από τη διαμήκη φόρτιση. Στην **Εικόνα 4.36a**, η οποία είναι η επιφάνεια θραύσης του ισοατομικού συστήματος, εντοπίζονται κάποια πιθανά σημάδια ψαθυρής θραύσης με χαρακτηριστικά διάσπασης/σχισίματος (cleavage fracture), γεγονός που αποτελεί χαρακτηριστικό γνώρισμα αστοχίας σε θλίψη των κραμάτων υψηλής εντροπίας [Senkov 2011b, Joseph 2017, Xiao 2017].

Συγκεκριμένα, διακρίνονται πυκνές γραμμές ολίσθησης λόγω υψηλής διατμητικής παραμόρφωσης, καθώς επίσης και μοτίβα σε σχήμα βεντάλιας σε συνδυασμό με έντονο μοτίβο σε σχήμα αυλακώσεων (river like pattern). Το παρατηρούμενο μοτίβο river-like είναι γνωστό ότι σχηματίζεται λόγω της διασύνδεσης των επιμέρους βημάτων διάσπασης σε κάθε κόκκο [Hull 1996] και οδηγεί στην παραλαβή μιας πολύπλευρης επιφάνειας θραύσης. Επιπλέον, φαίνεται ότι είναι πιθανόν να υπάρχουν και

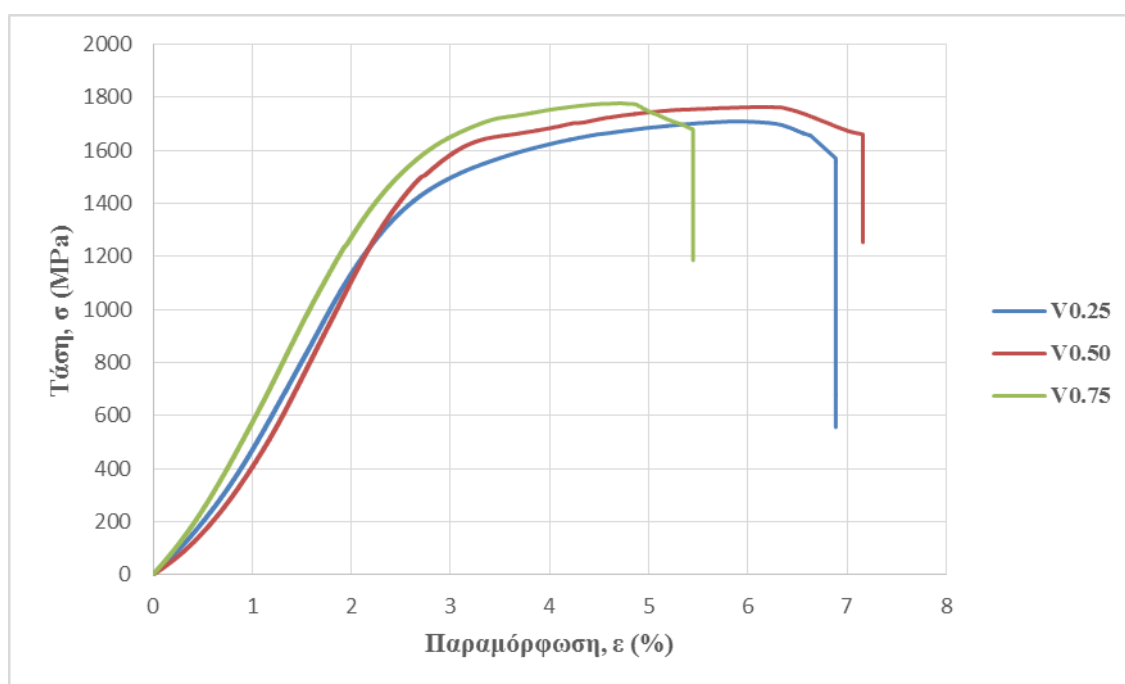
δευτερογενής ρωγμές στην επιφάνεια θραύσης οι οποίες με τη σειρά τους οδηγούν στο μηχανισμό αστοχίας μέσω σχισμού-διάσπασης.



**Εικόνα 4.36:** Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης των επιφανειών θραύσης του συστήματος  $\text{MoTa}_x\text{NbVTi}$  ( $a=\text{Ta}_{1.0}$ ,  $b=\text{Ta}_{0.75}$ ,  $c=\text{Ta}_{0.50}$ ,  $d=\text{Ta}_{0.25}$ )

Αντίθετα, καθώς το ποσοστό του τανταλίου μειώνεται στο σύστημα υψηλής εντροπίας, παρατηρείται πως περιορίζονται τα έντονα φαινόμενα του μηχανισμού διάσπασης-σχισίματος, καθώς στην επιφάνεια θραύσης του συστήματος με Ta<sub>0.75</sub> (**Εικόνα 4.36b**) εντοπίζονται κυρίως μόνο μοτίβα σε σχήμα ροής ποταμού (river like pattern). Επίσης, παρατηρώντας τις επιφάνειες θραύσης των συστημάτων με Ta<sub>0.50</sub> και Ta<sub>0.25</sub> (**Εικόνα 4.36c και Εικόνα 4.36d**) γίνεται αντιληπτό ότι υπάρχει μια περαιτέρω μείωση των έντονων φαινομένων που οδηγούν σε αστοχία μέσω σχισίματος, ενώ διακρίνονται και πάλι κάποιες διαβαθμισμένες περιοχές-όψεις.

Στη συνέχεια στην **Εικόνα 4.37** παρουσιάζεται ενδεικτικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης του συστήματος MoTaNbV<sub>x</sub>Ti με μεταβαλλόμενο πλέον το ποσοστό του βαναδίου (V<sub>0.75</sub>, V<sub>0.50</sub>, V<sub>0.25</sub>), η οποία προέκυψε μετά από δοκιμές θλίψης οι οποίες διεξήχθησαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με ρυθμό παραμόρφωσης 0.2 mm/min.



**Εικόνα 4.37:** Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης του συστήματος MoTaNbV<sub>x</sub>Ti

Από τις καμπύλες τάσης-παραμόρφωσης της **Εικόνας 4.37**, είναι εμφανές ότι αντίθετα με το σύστημα με μεταβαλλόμενο το ποσοστό του τανταλίου, σε αυτή την περίπτωση, όσο το ποσοστό του V μειώνεται τόσο μειώνεται και η μέγιστη αντοχή σε θλίψη του συστήματος.

Πιο αναλυτικά στον **Πίνακα 4.17** παρουσιάζονται οι υπολογισθείσες τιμές της μέγιστης αντοχής σε θλίψη  $\sigma_m$  (MPa), της παραμόρφωσης θραύσης  $\epsilon_p$  (%), του μέτρου

ελαστικότητας σε θλίψη  $E_{\text{comp}}$  (GPa) και της ενέργειας θραύσης ανά μονάδα όγκου  $W$  ( $\text{kJ/m}^3$ ) έως το σημείο της θραύσης των κραμάτων ( $\text{MoTaNbV}_{0.75}\text{Ti}$ ,  $\text{MoTaNbV}_{0.50}\text{Ti}$ ,  $\text{MoTaNbV}_{0.25}\text{Ti}$ ) για την περαιτέρω ερμηνεία και κατανόηση των αποτελεσμάτων.

**Πίνακας 4.16:** Συγκριτικές τιμές μηχανικών μεγεθών θλίψης για το κράμα  $\text{MoTaNbV}_x\text{Ti}$  (με  $x=0.75, 0.50, 0.25$ )

Θλιπτικές ιδιότητες	$V_{0.75}$	$V_{0.50}$	$V_{0.25}$
Μέγιστη αντοχή σε θλίψη, $\sigma_m$ (MPa)	$1778 \pm 92$	$1764 \pm 77$	$1710 \pm 78$
Παραμόρφωση θραύσης, $\varepsilon_p$ (%)	$5.45 \pm 0.86$	$7.16 \pm 0.93$	$6.89 \pm 0.71$
Μέτρο ελαστικότητας, $E_{\text{comp}}$ (GPa)	$74 \pm 2$	$73 \pm 1$	$67 \pm 0.03$
Ενέργεια θραύσης, $W$ ( $\text{kJ/m}^3$ )	$6945 \pm 400$	$9434 \pm 550$	$8775 \pm 450$

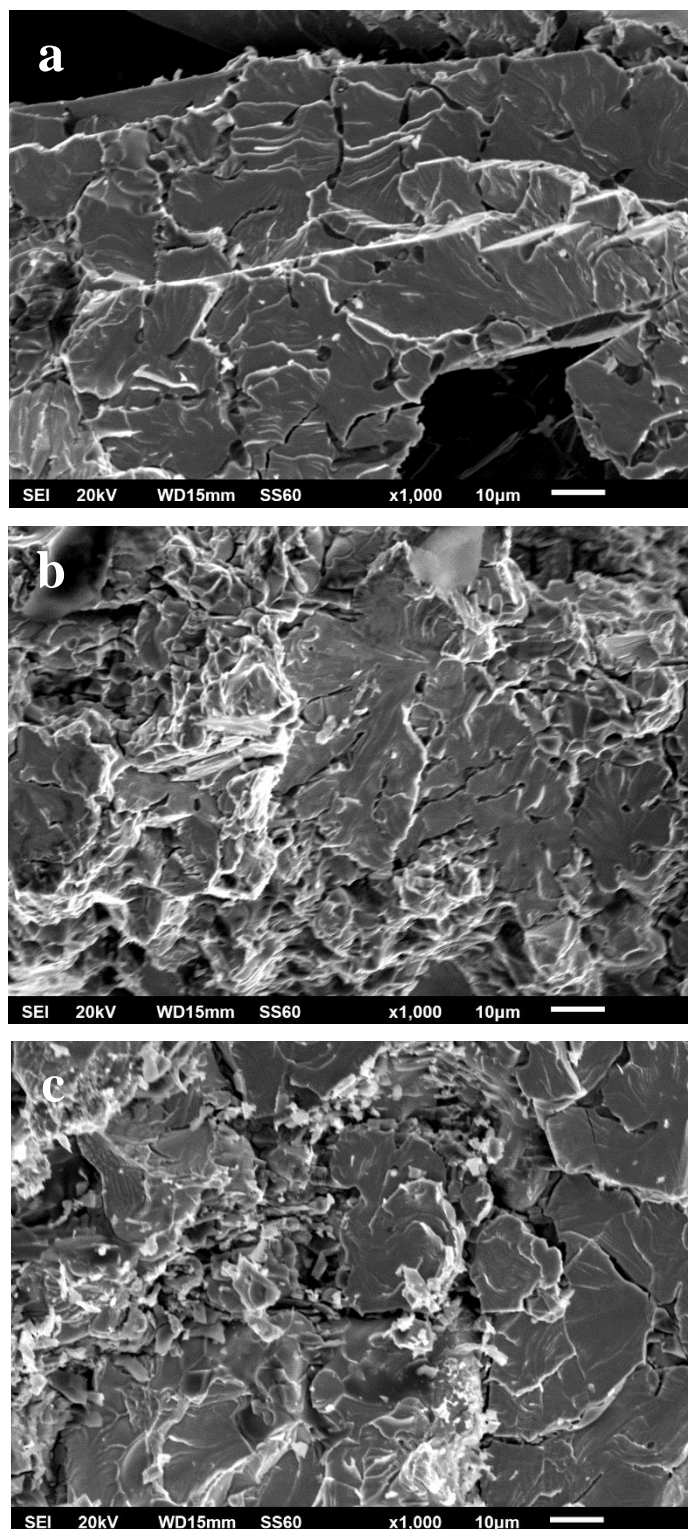
Από τις τιμές των αποτελεσμάτων των δοκιμών θλίψης, φαίνεται ότι καθώς το ποσοστό του βαναδίου μειώνεται, αυξάνονται και οι μηχανικές ιδιότητες ελαφρώς (κυρίως η μέγιστη αντοχή σε θλίψη  $\sigma_m$  (MPa)). Το γεγονός αυτό, συμβαδίζει και πάλι με την θεωρία, σύμφωνα με την οποία η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων η οποία προκαλείται από την αναντιστοιχία των ατομικών μεγεθών των επιμέρους κραματικών στοιχείων που απαρτίζουν το κράμα, αυξάνεται καθώς αυξάνει η διαφορά στο ατομικό μέγεθος των επιμέρους στοιχείων [Yang 2011b].

Πιο συγκεκριμένα το σύστημα  $V_{0.75}$  εμφανίζει διαφορά στο ατομικό μέγεθος  $\delta = 3.38\%$ , ενώ το  $V_{0.50}$   $\delta = 3.13\%$ , και το  $V_{0.25}$   $\delta = 2.72\%$ . Με αυτόν τον τρόπο γίνεται σαφές ότι καθώς μειώνεται το ποσοστό του βαναδίου στο σύστημα, μειώνεται η διαφορά στο ατομικό μέγεθος  $\delta$ , συνεπώς μειώνεται και η αναντιστοιχία των ατομικών μεγεθών εντός του κρυσταλλικού πλέγματος, οδηγώντας σε μείωση της ενίσχυσης των μηχανικών ιδιοτήτων λόγω δημιουργίας στερεού διαλύματος.

Στη συνέχεια, στην **Εικόνα 4.38** προβάλλονται οι εικόνες ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) από τις επιφάνειες θραύσης και των τριών συστημάτων, σε μια προσπάθεια σύγκρισης και ερμηνείας των παραπάνω αποτελεσμάτων.

Στις εικόνες των επιφανειών θραύσης διακρίνονται ποικίλες μορφές γραμμών ολίσθησης, ενώ εντοπίζονται και διαβαθμισμένα σχισίματα. Η ύπαρξη περιοχών που προσομοιάζουν τη ροή ενός ποταμού με τη δημιουργία χαρακτηριστικών αυλακώσεων (river-like pattern), αποτελεί μια ένδειξη ότι και τα εν λόγω συστήματα ( $V_{0.75}$ ,  $V_{0.50}$ ,

$V_{0.25}$ ) υψηλής εντροπίας, εμφανίζουν χαρακτηριστικό μηχανισμό θραύσης μέσω διάσπασης-σχισίματος.

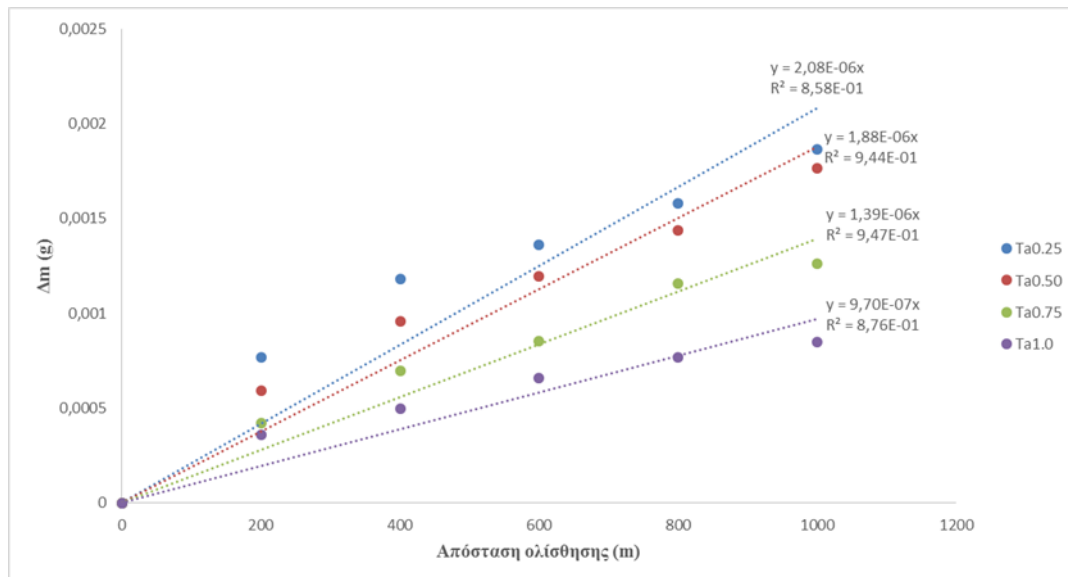


**Εικόνα 4.38:** Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης των επιφανειών θραύσης του συστήματος  $MoTaNbV_xTi$  ( $a=V_{0.75}$ ,  $b=V_{0.50}$ ,  $c=V_{0.25}$ .)

Πιο αναλυτικά, στην **Εικόνα 4.38a** ( $V_{0.75}$ ) παρατηρείται ότι υπάρχουν κάποια σημάδια ψαθυρής θραύσης με χαρακτηριστικά διάσπασης/σχισίματος (cleavage fracture), τα οποία όμως καθώς το στοιχείο του βαναδίου μειώνεται, αρχίζουν να γίνονται περισσότερα και πιο έντονα (**Εικόνα 4.38b**, **Εικόνα 4.38c**), εξαιτίας της ύπαρξης περισσότερων river-like pattern, ακόμα και κάποιων πιθανών δευτερογενών ρωγμών. Τα στοιχεία αυτά είναι εκείνα τα οποία πιθανόν οδηγούν και αυτά με τη σειρά τους στη μικρή μείωση της μέγιστης αντοχής σε θλίψη των κραμάτων, με τη μείωση του ποσοστού του βαναδίου.

#### 4.5 Τριβολογικές Ιδιότητες του Κράματος $MoTa_xNbVTi$

Στην **Εικόνα 4.39** παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα απώλειας μάζας συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για τα κράματα  $MoTaNbVTi$ ,  $MoTa_{0.75}NbVTi$ ,  $MoTa_{0.50}NbVTi$  και  $MoTa_{0.25}NbVTi$ , με χρήση μεταλλικής σφαίρας (100Cr6) ως αντιμαχόμενο υλικό.

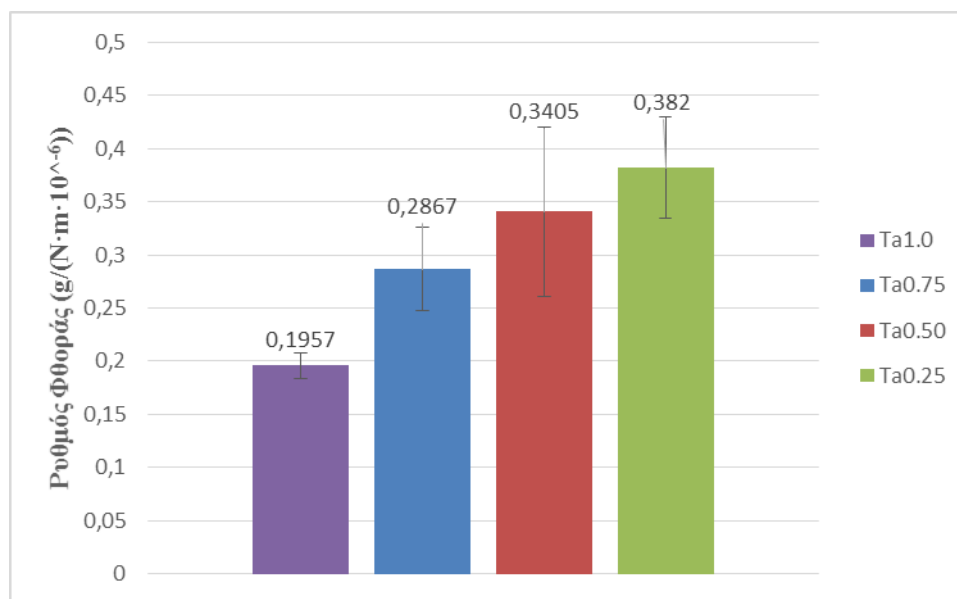


**Εικόνα 4.39:** Συγκριτικό διάγραμμα απώλειας μάζας συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για τα κράματα  $MoTaNbVTi$ ,  $MoTa_{0.75}NbVTi$ ,  $MoTa_{0.50}NbVTi$  και  $MoTa_{0.25}NbVTi$ , με χρήση μεταλλικής σφαίρας (100Cr6) ως αντιμαχόμενο υλικό

Από την περαιτέρω ανάλυση και επεξεργασία των διαγραμμάτων απώλειας μάζας συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης, προέκυψαν τα αντίστοιχα γραφήματα του

ρυθμού φθοράς του εκάστοτε συστήματος, από τα οποία γίνεται ευκολότερα κατανοητή η συμπεριφορά του υλικού έναντι της φθοράς ολίσθησης.

Στην **Εικόνα 4.40** προβάλλονται οι ρυθμοί φθοράς των συστημάτων με μεταβαλλόμενο ποσοστό τανταλίου, από την οποία γίνεται αντιληπτό ότι το κράμα υψηλής εντροπίας με το υψηλότερο ποσοστό τανταλίου ( $Ta_{1.0}$ ) εμφανίζει την καλύτερη συμπεριφορά σε φθορά ολίσθησης σε σύγκριση με τα υπόλοιπα με χαμηλότερο.

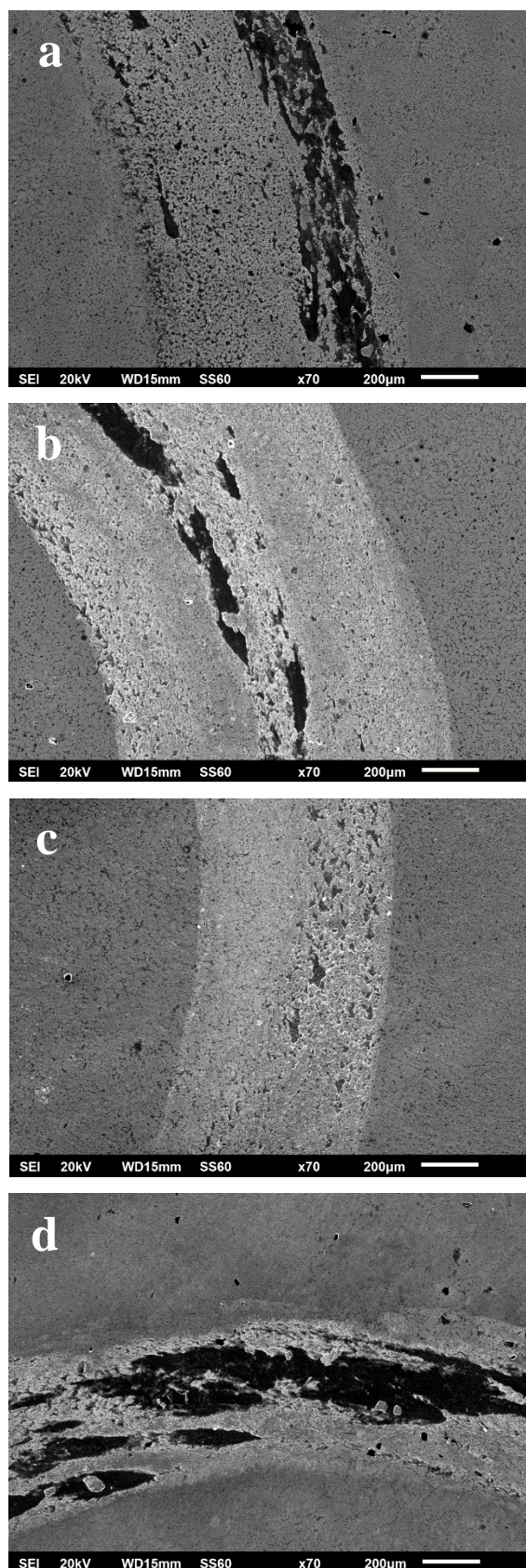


**Εικόνα 4.40:** Συγκριτικό γράφημα ρυθμού φθοράς των κραμάτων  $MoTaNbVTi$ ,  $MoTa_{0.75}NbVTi$ ,  $MoTa_{0.50}NbVTi$  και  $MoTa_{0.25}NbVTi$  για απόσταση ολίσθησης 1000m, με χρήση αντιμαχόμενου υλικού μεταλλική σφαίρα (100Cr6)

Πιο αναλυτικά όπως διακρίνεται και από τον **Πίνακα 4.17**, καθώς το ποσοστό του τανταλίου μειώνεται, αυξάνεται και ο ρυθμός φθοράς του κράματος. Το γεγονός αυτό επιβεβαιώνεται και από την **Εικόνα 4.41** στην οποία παρουσιάζονται οι εικόνες SEM από τα ίχνη του αποτυπώματος της φθοράς των κραμάτων με μεταβαλλόμενο ποσοστό τανταλίου ( $Ta_{1.0}$ ,  $Ta_{0.75}$ ,  $Ta_{0.50}$ ,  $Ta_{0.25}$ ).

**Πίνακας 4.17:** Τιμές ρυθμού φθοράς για το σύστημα  $MoTa_xNbVTi$  για απόσταση ολίσθησης 1000m με χρήση μεταλλικής σφαίρας

	$Ta_{1.0}$	$Ta_{0.75}$	$Ta_{0.50}$	$Ta_{0.25}$
<b>K [10<sup>-6</sup>·g/(N·m)]</b>	0.1957 ± 0.012	0.2867 ± 0.040	0.3405 ± 0.079	0.382 ± 0.048



**Εικόνα 4.41:** Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σαρώσης των τροχιών φθοράς του συστήματος  $\text{MoTa}_x\text{NbVTi}$  με a)  $\text{Ta}_{1.0}$ , b)  $\text{Ta}_{0.75}$ , c)  $\text{Ta}_{0.50}$  και d)  $\text{Ta}_{0.25}$



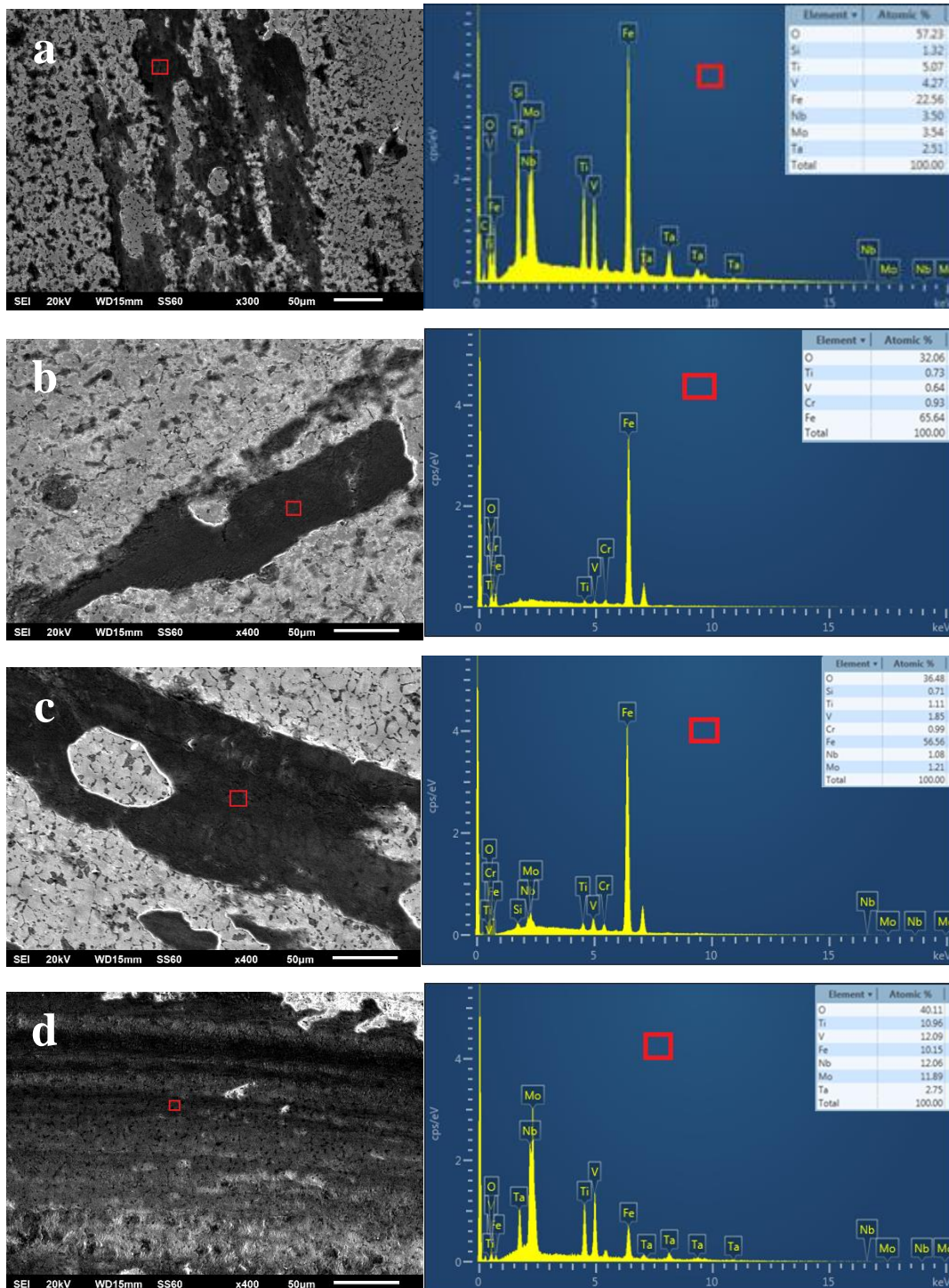
Πιο συγκεκριμένα, παρατηρώντας τις εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης των αποτυπωμάτων τις φθοράς (**Εικόνα 4.41**), γίνεται αντιληπτό ότι καθώς το ποσοστό του τανταλίου μειώνεται και αυξάνεται ο ρυθμός φθοράς, μειώνεται και το εύρος της τροχιάς της φθοράς κυρίως από το Ta<sub>0.50</sub> και μετά, με εμφανή έντονα σημάδια φθοράς στο εσωτερικό της τροχιάς.

Εξαιτίας της δράσης του επιβαλλόμενου φορτίου και της ταχύτητας ολίσθησης είναι πιθανό να αναπτύσσονται και κάποιες επιφανειακές μικρό - ρωγματώσεις στην επιφάνεια ολίσθησης, έχοντας ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση υλικού από την επιφάνεια με τη μορφή ψηγμάτων (debris). Το γεγονός αυτό αποτυπώνεται και στην εξέταση των τεσσάρων επιφανειών φθοράς (Ta<sub>1.0</sub>, Ta<sub>0.75</sub>, Ta<sub>0.50</sub>, Ta<sub>0.25</sub>), μεσώ της δυνατότητας της στοιχειακής ανάλυσης (EDS) που απεικονίζεται στην **Εικόνα 4.42**.

Επίσης από την **Εικόνα 4.42**, διακρίνονται οξειδωμένες επιφάνειες οι οποίες πιθανόν προέκυψαν από την καταπόνηση των εξεταζόμενων υλικών αλλά και από την καταπόνηση κυρίως του αντιμαχόμενου υλικού. Έτσι είναι χαρακτηριστική η ύπαρξη αρκετά μεγάλων ποσοστών Fe και O<sub>2</sub> εντός της τροχιάς της φθοράς κυρίως στις συστάσεις με Ta<sub>1.0</sub>, Ta<sub>0.75</sub>, Ta<sub>0.50</sub>. Από την άλλη πλευρά παρατηρείται ότι με περισσότερη μείωση του ποσοστού του τανταλίου (Ta<sub>0.25</sub>), διακρίνεται μια μείωση στα ποσοστά του Fe και O<sub>2</sub> εντός της τροχιάς, συνοδευόμενη με μια αύξηση των ποσοστών των στοιχείων που μετέχουν στο κράμα, γεγονός που πιθανόν αποτελεί μια ένδειξη της μεγαλύτερης αποκόλλησης σωματιδίων του υλικού, πράγμα που δικαιολογεί και τον υψηλότερο ρυθμό φθοράς του εν λόγω συστήματος.

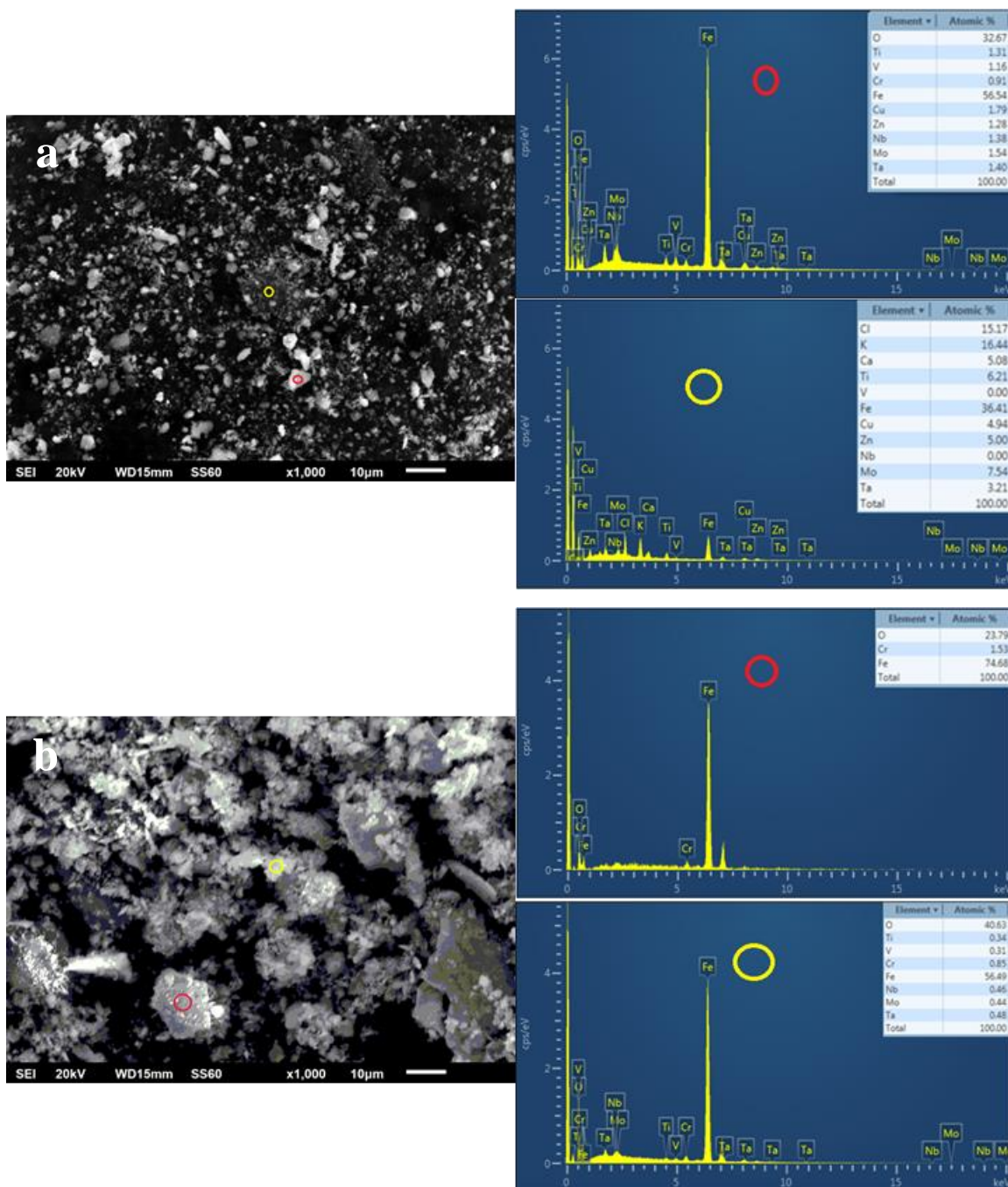
Για την περαιτέρω εμβάθυνση και ανάλυση των συγκεκριμένων αποτελεσμάτων στην **Εικόνα 4.43** παρουσιάζονται και τα παραγόμενα ψήγματα της φθοράς τα οποία συλλέχθηκαν μετά από κάθε διακοπή του πειράματος για τη ζύγιση των δειγμάτων. Τα ψήγματα ουσιαστικά μπορεί να προέρχονται είτε από το προς εξέταση υλικό, είτε από το αντιμαχόμενο υλικό, λόγω της επαφής τους με οξείες προεκβολές που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της ολίσθησης. Οι προεκβολές αυτές ενώ αρχικά, μπορεί να υπόκεινται σε μιας μορφής εσωτερική πλαστική παραμόρφωση, λόγω ισχυρών διεπιφανειακών δυνάμεων, στη συνέχεια επέρχεται η ρήξη αυτών που βρίσκονται υπό ολίσθηση αποτελώντας τα πρώτα σημάδια απώλειας υλικού με τη μορφή ψηγμάτων (debris). Τα ψήγματα αυτά είτε εγκλωβίζονται μεταξύ των διεπιφανειών που ολισθαίνουν, είτε απομακρύνονται από την επιφάνεια της φθοράς. Στην περίπτωση που υπάρχουν ισχυρές διασυνδέσεις μεταξύ των προεξοχών-

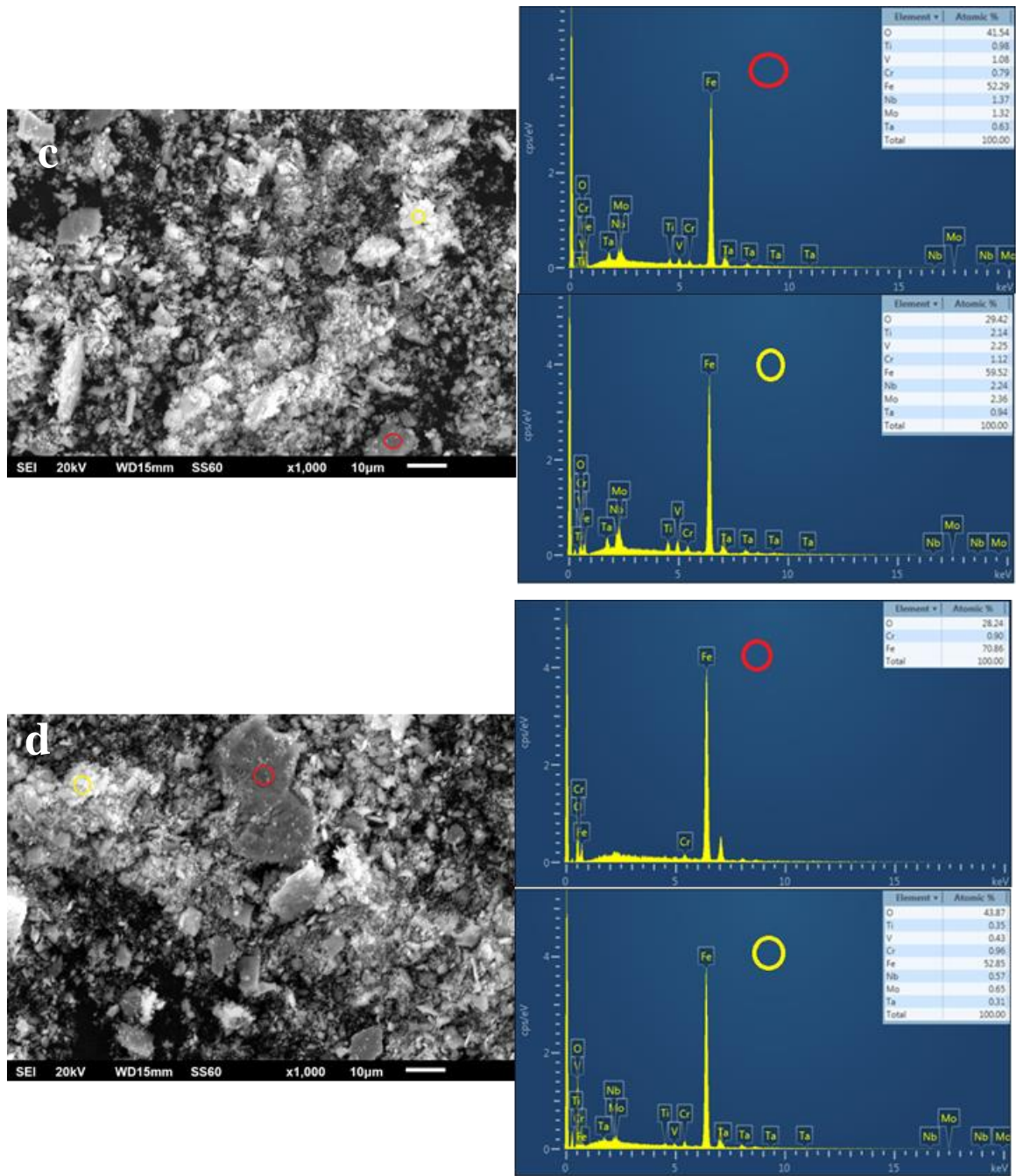
προεκβολών, τότε υπάρχει και έντονη απώλεια υλικού (είτε του προς εξέταση υλικού, είτε του αντιμαχόμενου) [Buckley 1981].



**Εικόνα 4.42:** Εικόνες σημειακής στοιχειακής ανάλυσης επί της τροχιάς της φθοράς των συστημάτων a) Ta<sub>1.0</sub>, b) Ta<sub>0.75</sub>, c) Ta<sub>0.50</sub> και d) Ta<sub>0.25</sub>

Από τις εικόνες των ψηγμάτων που παρήχθησαν κατά τη διάρκεια διεξαγωγής του πειράματος της φθοράς, παρατηρούνται μεταξύ των ψηγμάτων και μεγάλα τεμάχια υλικού προερχόμενα από την επιφάνεια της μεταλλικής σφαίρας (αντιμαχόμενου υλικού). Το στοιχείο αυτό, υποδεικνύει την έντονη ρήξη και αποκόλληση τμημάτων του αντιμαχόμενου υλικού κατά τη διάρκεια της δοκιμής φθοράς ολίσθησης.





**Εικόνα 4.43:** Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης των ψηγμάτων φθοράς των συστημάτων a) Ta<sub>1.0</sub>, b) Ta<sub>0.75</sub>, c) Ta<sub>0.50</sub> και d) Ta<sub>0.25</sub>

## Κεφάλαιο 5

### Συμπεράσματα – Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

#### 5.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή επιχειρήθηκε η σύνθεση και η μελέτη της μηχανικής συμπεριφοράς και επιφανειακής υποβάθμισης του κράματος υψηλής εντροπίας MoTaNbVTi. Στο εν λόγω ισο-ατομικό σύστημα επιχειρήθηκε η μεταβολή του ποσοστού του τανταλίου ( $Ta_{1.0}$ ,  $Ta_{0.75}$ ,  $Ta_{0.50}$   $Ta_{0.25}$ ) και του βαναδίου ( $V_{0.75}$ ,  $V_{0.50}$ ,  $V_{0.25}$ ), με σκοπό τη διερεύνηση της επίδρασης τους στις μηχανικές ιδιότητες του κράματος.

Τα συμπεράσματα τα οποία διεξήχθησαν σχεικά με το εν λόγω κράμα υψηλής εντροπίας (MoTaNbVTi) μετά το πέρας της μεταπτυχιακής διατριβής είναι τα εξής:

- Πραγματοποιήθηκε επιτυχής σύνθεση του κράματος MoTaNbVTi και των επιμέρους με μεταβαλλόμενο ποσοστό τανταλίου καθώς και βαναδίου, εκπληρώνοντας τα κριτήρια σχηματισμού για τα HEAs, τα οποία αναφέρονται στη διαφορά του ατομικού μεγέθους ( $\delta$ ), τη διαφορά ενθαλπίας ανάμειξης ( $\Delta H_{mix}$ ) και τη διαφορά εντροπίας ανάμειξης ( $\Delta S_{mix}$ ). Επιπλέον, αποδείχθηκε ορθή η πρόβλεψη για τη δημιουργία BCC ή FCC στερεού διαλύματος από την εκπλήρωση του κριτηρίου για τη συγκέντρωση ηλεκτρονίων σθένους (VEC). Από την άλλη πλευρά, ενώ πληρούνται τα όρια του κριτηρίου περί μονοφασικών στερεών διαλυμάτων, που βασίζεται στη χρήση των ενθαλπιών σχηματισμού των δυαδικών ενώσεων για την εύρεση των ιδανικότερων συνδυασμών στοιχείων που συνθέτουν το κράμα, παρατηρήθηκε η δημιουργία μη μονοφασικού στερεού διαλύματος στα εν λόγω συστήματα.
- Όσο αφορά τα πρόσφατα κριτήρια σχηματισμού στερεών διαλυμάτων στα HEAs, που αφορούν κυρίως τον παράγοντα  $\Phi$ ,  $k_1^{cr}$  και  $\gamma$ , οι υπολογισθείσες τιμές για το ισο-ατομικό σύστημα αλλά και αυτών με μεταβαλλόμενο ταντάλιο και βανάδιο, διαπιστώθηκε ότι εκπλήρωσαν τα επιτρεπόμενα όρια σύμφωνα με τον παράγοντα  $\Phi$ , αλλά απόκλιναν οριακά από τα κριτήρια  $\gamma$  και  $k_1^{cr}$ . Το γεγονός αυτό δικαιολογείται, διότι με την περεταίρω ανάλυση της μικροδομής αλλά και της

- κρυσταλλικής δομής των εν λόγω κραμάτων αποδείχθηκε ότι πιθανόν υπάρχει διαχωρισμός των φάσεων και ύπαρξη κρυσταλλικών δομών BCC και HCP.
- Η χρήση της τεχνικής τήξης τόξου εν κενό και οι παράμετροι που επιλέχθηκαν για την παραγωγή των κραμάτων, αποδείχθηκαν αποτελεσματικοί.
  - Προσδιορίστηκαν οι κρυσταλλικές δομές των κραμάτων, με τη τεχνική Περίθλασης ακτίνων-χ, εμφανίζοντας δύο τύπους BCC δομής σε συνδυασμό με έναν HCP.
  - Η παρατήρηση των κραμάτων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και η περεταίρω ανάλυση με στοιχειακή ανάλυση (EDS), αποκάλυψαν τη δημιουργία μιας μικροδομής με δενδριτικά χαρακτηριστικά σε όλες τις συστάσεις. Οι δενδριτικές περιοχές ήταν πλούσιες σχεδόν με όλα τα κραματικά στοιχεία, με έντονο το στοιχείο του διαχωρισμού κυρίως του Ti εντός των ενδοδενδριτικών περιοχών. Επίσης παρατηρήθηκε μια πολύ ενδιαφέρουσα μορφολογία πιθανόν ανώμαλης ευτηκτικής δομής, η οποία δημιουργήθηκε ιδιαίτερα καθώς μειωνόταν το ποσοστό συμμετοχής του τανταλίου στο σύστημα ( $\text{MoTa}_{0.75}\text{NbVTi}$ ,  $\text{MoTa}_{0.50}\text{NbVTi}$ ,  $\text{MoTa}_{0.25}\text{NbVTi}$ ).
  - Από την καταγραφή των τιμών μικρο και μάκρο σκληρότητας, προσδιορίστηκαν οι μέσες τιμές μάκρο σκληρότητας Rockwell C και μικρο σκληρότητας Vickers  $\text{HV}_{0.5}$  για το ισο-ατομικό σύστημα  $\text{MoTaNbVTi}$  ( $60 \pm 2$  HRC,  $\text{HV}_{0.5} = 5925 \pm 84$  MPa) και για τα συστήματα με  $\text{Ta}_{0.75}$  ( $62 \pm 1$  HRC,  $\text{HV}_{0.5} = 7232 \pm 187$  MPa),  $\text{Ta}_{0.50}$  ( $58 \pm 1$  HRC,  $\text{HV}_{0.5} = 6456 \pm 113$  MPa),  $\text{Ta}_{0.25}$  ( $55 \pm 1$  HRC,  $\text{HV}_{0.5} = 5934 \pm 161$  MPa),  $\text{V}_{0.75}$  ( $57 \pm 1$  HRC,  $\text{HV}_{0.5} = 6180 \pm 122$  MPa),  $\text{V}_{0.50}$  ( $55 \pm 1$  HRC,  $\text{HV}_{0.5} = 5753 \pm 178$  MPa) και  $\text{V}_{0.25}$  ( $53 \pm 1$  HRC,  $\text{HV}_{0.5} = 5519 \pm 215$  MPa). Οι ιδιαίτερα υψηλές τιμές σκληρότητας που εμφάνισαν όλα τα συστήματα, είναι μεγαλύτερες από αυτές των επιμέρους στοιχείων που συνθέτουν το κράμα, στοιχείο που υποδεικνύει τη λειτουργία ενός μηχανισμού σκλήρυνσης με στερεό διάλυμα.
  - Η διεξαγωγή δοκιμών θλίψης για την ανάλυση των μηχανικών ιδιοτήτων των κραμάτων, έδειξαν ότι καθώς το ποσοστό του τανταλίου μειώνεται στο σύστημα, διακρίνεται μια αύξηση στη μέγιστη αντοχή σε θλίψη του κράματος ( $\text{Ta}_{1.0} \sigma_m = 1463 \pm 124$  MPa,  $\text{Ta}_{0.75} \sigma_m = 1686 \pm 193$ ,  $\text{Ta}_{0.50} \sigma_m = 1724 \pm 131$ ,  $\text{Ta}_{0.25} \sigma_m = 1778 \pm 175$ ), ενώ καθώς το ποσοστό του βαναδίου μειώνεται διακρίνεται μια μείωση στη μέγιστη αντοχή σε θλίψη ( $\text{V}_{0.75} \sigma_m = 1778 \pm 92$ ,  $\text{V}_{0.50} \sigma_m = 1764 \pm 77$ ,  $\text{V}_{0.25} \sigma_m = 1710 \pm 78$ ). Επίσης, μελετήθηκαν με SEM/EDS οι επιφάνειες θραύσης του εκάστοτε δείγματος, με σκοπό την περεταίρω ερμηνεία του μηχανισμού θραύσης στην κάθε περίπτωση.

- Η αξιολόγηση της συμπεριφοράς των κραμάτων με μεταβαλλόμενο ποσοστό τανταλίου σε φθορά ολίσθησης, με επιβαλλόμενο φορτίο 5 N , απόσταση 1000 μέτρα και χρήση μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό, καταγράφηκε και αναλύθηκε. Από τα αποτελέσματα των ρυθμών φθοράς, παρατηρήθηκε ότι καθώς το ποσοστό του τανταλίου μειωνόταν, ταυτόχρονα αυξήθηκαν και αντίστοιχες τιμές στο ρυθμό φθοράς του κράματος. Έτσι, έγινε αντιληπτό ότι το κράμα με την καλύτερη συμπεριφορά σε φθορά ολίσθησης ήταν το ισο ατομικό σύστημα MoTaNbVTi. Επιπλέον παρατηρήθηκαν και μελετήθηκαν με SEM/EDS οι επιφάνειες της φθοράς και τα παραγόμενα ψήγματα, τα οποία υπέδειξαν το μηχανισμό υποβάθμισης.

## 5.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

- Μελέτη της θερμικής σταθερότητας του κράματος  $\text{MoTa}_x\text{NbV}_x\text{Ti}$ , με χρήση της τεχνικής DTA/TG.
- Μελέτη συμπεριφοράς των κραμάτων σε διάφορα περιβάλλοντα υδατικής διάβρωσης.
- Μελέτη συμπεριφοράς κράματος έναντι οξειδωσης.
- Μελέτη συμπεριφοράς κράματος σε συνθήκες μηχανικής διάβρωσης υπό διάφορες πειραματικές συνθήκες.
- Διεξαγωγή μετρήσεων Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας διέλευσης (TEM) για περεταίρω ερμηνεία της μικροδομής και του μηχανισμού ανάπτυξης των διαταραχών σε αυτή.
- Βελτιστοποίηση των τεχνικών παραγωγής δοκιμίων θλίψης για μεγαλύτερη και ορθότερη επαναληψιμότητα των αποτελεσμάτων.
- Μέτρηση του βαθμού υπόψυξης (undercooling) και της λανθάνουσας θερμότητας (recallescence) με τεχνική μετεώρισης (Levitation technique).





**ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ**

- Braic V, Balaceanu M, Braic M, Vladescu A, Panseri S, Russo A, Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications, *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*, 10, 2012, p. 197–205
- Buckley D.H., *Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear and Lubrication*, Elsevier Scientific Publishing Company, 1981
- Cantor B, Kim KB, Warren PJ, Novel multicomponent amorphous alloys, *Mater. Sci. Forum*, 27, 2002, p. 386–388
- Cantor B, Chang ITH, Knight P, Vincent AJB, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Mater. Sci. Eng.*, 375, 2004, p. 213–218.
- Cantor B, Stable and metastable multicomponent alloys, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 32, 2007, p. 245–256.
- Chen YY, Duval T, Hung UD, Yeh JW, Shih HC, Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys - a comparison with type-304 stainless steel, *Corros. Sci.*, 47, 2005, p. 2257–2279
- Chen MR, Lin SJ, Yeh JW, Chuang MH, Chen SK, Huang YS, Effect of vanadium addition on the microstructure, hardness, and wear resistance of Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNi high-entropy alloy, *Metall. Mater. Trans. A*, 37, 2006a, p. 1363–1369
- Chen MR, Lin SJ, Yeh JW, Chen SK, Huang YS, Tu CP, Microstructure and properties of Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNiTi<sub>x</sub> (x=0 - 2.0) high-entropy alloys, *Mater. Trans.*, 47, 2006b, p. 1395–1401
- Chen YY, Duval T, Hong UT, Yeh JW, Shih HC, Wang LH, Oung JC, Corrosion properties of a novel bulk Cu<sub>0.5</sub>NiAlCoCrFeSi glassy alloy in 288°C high-purity water, *Mater. Lett.*, 61, 2007, p. 2692–2696
- Chen YL, Tsai CW, Juan CC, Chuang MH, Yeh JW, Chin TS, Amorphization of equimolar alloys with HCP elements during mechanical alloying. *J. Alloy Compd.*, 506, 2010a, p. 210–215
- Cheng KH, Lai CH, Lin SJ, Yeh JW, Recent progress in multi-element alloy and nitride coatings sputtered from high-entropy alloy targets, *Ann. Chim.-Sci. Mat.*, 31, 2006, p. 723–736
- Chuang MH, Tsai MH, Wang WR, Lin SJ, Yeh JW, Microstructure and wear behavior of Al<sub>x</sub>Co<sub>1.5</sub>CrFeNi<sub>1.5</sub>Ti<sub>y</sub> high-entropy alloys, *Acta Mater.*, 59, 2011, p. 6308–6317
- Couzinié JP, Dirras G, Perrière L, Chauveau T, Leroy E, Champion Y, Guillot I, Microstructure of a near-equi molar refractory high-entropy alloy, *Mater. Lett.*, 126, 2014, p. 285–287

- Dolique V, Thomann AL, Brault P, Tessier Y, Gillon P, Complex structure/composition relationship in thin films of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy, *Mater. Chem. Phys.*, 117 2009, p. 142–147
- Dolique V, Thomann AL, Brault P, Tessier Y, Gillon P, Thermal stability of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy thin films studied by in-situ XRD analysis, *Surf. Coat. Technol.*, 204, 2010, p. 1989–1992
- Egami T, Wasadey Y, Atomic size effect on the formability of metallic glasses, *J. of Non-Crystalline Solids*, 64, 1984, p. 113–134
- Egami T, Atomic level stresses, *Prog. Mater. Sci.*, 56, 2011, p. 637–653
- Fan QC, Li BS, Zhang Y, The microstructure and properties of (FeCrNiCo)Al<sub>x</sub>Cu<sub>y</sub> high-entropy alloys and their TiC-reinforced composites, *Mat.Sci. & Eng. A*, 598, 2014, p. 244–250
- Feuerbacher M, Heidelmann M, Thomas C, Hexagonal high-entropy alloys, *Mater. Res. Lett.*, 3, 2015, p. 1–6
- Fujita T, Konno K, Zhang W, Atomic-scale heterogeneity of a multicomponent bulk metallic glass with excellent glass forming ability, *Phys. Rev. Lett.*, 103, 2009, p. 075502-1 – 075502-4
- Gao MC, Yeh JW, Liaw PK, Zhang Y, *High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications* 1st ed. Springer, 2016
- Greer AL, Confusion by design, *Nature*, 366, 1993, p. 303 – 304
- Gorr B, Azim M, Christ HJ, Mueller T, Schliephake D, Heilmaier M, Phase equilibria, microstructure, and high temperature oxidation resistance of novel refractory high-entropy alloys, *J. Alloy Compd.*, 624, 2015, p. 270–278
- Guo S, Liu CT, Phase stability in high entropy alloys: formation of solid-solution phase or amorphous phase, *Prog Nat Sci: Mater. Int.*, 21, 2011a, p. 433–446
- Guo S, Ng C, Lu J, Liu CT, Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys, *J. Appl. Phys.*, 109, 2011b, p. 103505-1 – 103505-5
- Guo S, Hu Q, Ng C, Liu CT, More than entropy in high entropy alloys: forming solid solutions or amorphous phase, *Intermetallics*, 41, 2013, p. 96–103
- Guo NN, Wang L, Luo LS, Li XZ, Su YQ, Guo JJ, Fu HZ, Microstructure and mechanical properties of refractory MoNbHfZrTi high-entropy alloy, *Mater. Des.*, 81, 2015, p. 87–94
- He QF, Ye YF, Yang Y, The configurational entropy of mixing of metastable random solid solution in complex multicomponent alloys, *J. Appl. Phys.*, 120, 2016, p. 154902-1–154902-10
- Hemphill MA, Yuan T, Wang GY, Yeh JW, Tsai CW, Chuang A, Fatigue behaviour of Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNi high entropy alloys, *Acta Mater.*, 60, 2012, p. 5723–5734

- Hsu CY, Yeh JW, Chen SK, Shun TT, Wear resistance and high-temperature compression strength of FCC CuCoNiCrAl<sub>0.5</sub>Fe alloy with boron addition. *Metall. Mater. Trans.* 35A, 2004, p. 1465–1469
- Hsu CY, Sheu TS, Yeh JW, Chen SK, Effect of iron content on wear behavior of AlCoCrFe<sub>x</sub>Mo<sub>0.5</sub>Ni high-entropy alloys, *Wear*, 268, 2010, p. 653–659
- Hull D, Interpretation of river line patterns on indentation generated fracture surfaces with comments on the fractal characteristics, *J. Mater. Sci. Lett.*, 15, 1996, p. 651–653
- Joseph J, Stanford N, Hodgson P, Fabijanec DM, Tension/compression asymmetry in additive manufactured face centered cubic high entropy alloy, *Scripta Mater.*, 129, 2017, p. 30–34
- Juan CC, Tsai MH, Tsai CW, Lin CM, Wang WR, Yang CC, Chen SK, Lin SJ, Yeh JW, Enhanced mechanical properties of HfMoTaTiZr and HfMoNbTaTiZr refractory high-entropy alloys, *Intermetallics*, 62, 2015, p. 76–83
- Juan CC, Tseng KK, Hsu WL, Tsai MH, , Lin CM, Chen SK, Lin SJ, Yeh JW, Solution strengthening of ductile refractory HfMo<sub>x</sub>NbTaTiZr high-entropy alloys, *Mater. Lett.*, 175, 2016, p. 284–287
- Kao YF, Chen SK, Sheu JH, Lin JT, Lin WE, Yeh JW, Lin SJ, Liou TH, Wang CW, Hydrogen storage properties of multi-principal-component CoFeMnTi<sub>x</sub>V<sub>y</sub>Zr<sub>z</sub> alloys, *Int. J. Hydrogen Energ.*, 35, 2010, p. 9046–9059
- Karantzalis A, Poulia A, Georgatis E, Petroglou D, Phase formation criteria assessment on the microstructure of a new refractory high entropy alloy, *Scripta Mater.*, 131, 2017, p. 51–54
- Karma A, Model of grain refinement in solidification of undercooled melts, *Int. J. Non-Equilibrium Processing*, 11, 1998, p. 201–233
- Kumar S, Kumar S, Singh V, Kumar JJ, High entropy alloys: a review, *IRJET*, 3, 2016, p. 1563–1566
- Kuznetsov AV, Shaysultanov DG, Stepanov ND, Salishchev GA, Senkov ON, Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions, *Mater. Sci. Eng. A*, 533, 2012, p. 107–118
- King DJM, Middleburgh SC, McGregor AG, Cortie MB, Predicting the formation and stability of single phase high-entropy alloys, *Acta Mater.*, 104, 2016, p. 172–179
- Lee CP, Chang CC, Chen YY, Yeh JW, Shih HC, Effect of the aluminium content Al<sub>x</sub>CrFe<sub>1.5</sub>MnNi<sub>0.5</sub> high-entropy alloys on the corrosion behavior in aqueous environments, *Corros. Sci.*, 50, 2008, p. 2053–2060
- Leo A, Hansch C, Elkins D, Partition coefficients and their uses, *Chem. Rev.*, 71, 1971, p. 525–616

- Liu L, Zhu JB, Zhang C, Li JC, Jiang Q, Microstructure and the properties of FeCoCuNiSn<sub>x</sub> high entropy alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 548, 2012a, p. 64–68
- Li C, Li JC, Zhao M, Jiang Q, Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys, *J. Alloys Compd.*, 475, 2009, p. 752–757
- Li QH, Yue TM, Guo ZN, Lin X, Microstructure and corrosion properties of AlCoCrFeNi high entropy alloy coatings deposited on AISI 1045 steel by the electrospark process, *Metall. Mater. Trans. A*, 44, 2013, p. 1767–1778
- Lilensten L, Couzinié JP, Perrière L, Bourgon J, Emery N, Guillot I, New structure in refractory high-entropy alloys, *Mater. Lett.*, 132, 2014, p. 123–125
- Lin CM, Tsai HL, Bor HY, Effect of aging treatment on microstructure and properties of high-entropy Cu<sub>0.5</sub>CoCrFeNi alloy, *Intermetallics*, 18(6), 2010, p. 1244–1250
- Lin X, Cao Y-Q, Wang Z-T, Cao J, Wang L-L, Huang W-D, Regular eutectic and anomalous eutectic growth behavior in laser remelting of Ni-30wt%Sn alloys, *Acta Materialia*, 126, 2017, p. 210–220
- Manzoni A, Daoud H, Völkl R, Glatzel U, Wanderka N, Phase separation in equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy, *Ultramicroscopy*, 132, 2013, p. 212–215
- Mattern N, Structure formation in liquid and amorphous metallic alloys, *J. Non Cryst. Solids*, 353, 2007, p. 1723–1731
- Miracle DB, Miller JD, Senkov ON, Woodward C, Uchic MD, Tiley J, Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications, *Entropy*, 16, 2014, p. 494–525
- Murty BS, Yeh JW, Ranganathan S, *High - Entropy Alloys*, Butterworth-Heinemann, 1<sup>st</sup> edition, 2014
- Otto F, Yang Y., Beia H, George EP, Relative Effects of Enthalpy and Entropy on the Phase Stability of Equiatomic High-Entropy Alloys, *Acta Mater.*, 61, 2013, p. 2628–2638
- Poulia A, Georgatis E, Lekatou A, Karantzalis AE, Dry-sliding wear response of MoTaWNbV high entropy alloy, *Adv. Eng. Mater.*, 2016, DOI: 10.1002/adem.201600535
- Praveen S, Murty BS, Kottada RS, Alloying behaviour in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, 534, 2012, p. 83–9
- Qiao JW, Ma SG, Huang EW, Chuang CP, Liaw PK, Zhang Y, Microstructural characteristics and mechanical behaviours of AlCoCrFeNi high-entropy alloys at ambient and cryogenic temperatures, *Mater. Sci. Forum*, 688, 2011, p. 419–425

- Qu Q, Xu J, Patent CN101554686-A, Preparation method of high-entropy alloy solder used for welding hard alloys and steels, 2009
- Ren B, Liu ZX, Li DM, Shi L, Cai B, Wang MX, Corrosion behavior of CuCrFeNiMn high entropy alloy system in 1 M sulfuric acid solution, *Mater. Corr.*, 63, 2012, p. 828–834
- Salemi F, Abbasi MH, Karimzadeh F, Synthesis and thermodynamic analysis of nanostructured CuNiCoZnAl high entropy alloy produced by mechanical alloying, *J. Alloys Compd.*, 685, 2016, p. 278–286
- Savitskii EM, Burkhanov GS, *Physical Metallurgy of Refractory Metals and Alloys*, Consultants Bureau, New York, 1970
- Senkov ON, Wilks GB, Miracle DB, Chuang CP, Liaw PK, Refractory high-entropy alloys, *Intermetallics*, 18, 2010, p. 1758–1765
- Senkov ON, Scott JM, Senkova SV, Miracle DB, Woodward CF, Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy, *J. Alloys Compd.*, 509, 2011a, p. 6043–6048
- Senkov ON, Wilks GB, Scott JM, Miracle DB, Mechanical properties of Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> and V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub>W<sub>20</sub> refractory high entropy alloys, *Intermetallics*, 19, 2011b, p. 698–706
- Senkov ON, Senkova SV, Dimiduk DM, Woodward C, Miracle DB, Oxidation behavior of a refractory NbCrMo<sub>0.5</sub>Ta<sub>0.5</sub>TiZr alloy, *J. Mater. Sci.*, 47, 2012, p. 6522–6534
- Senkov ON, Senkova SV, Miracle DB, Woodward C, Mechanical properties of low-density, refractory multi-principal element alloys of the CrNbTiVZr system., *Mater. Sci. Eng., A* 565, 2013a, p. 51–62
- Senkov ON, Senkova SV, Woodward C, Miracle DB, Low-density, refractory multi-principal element alloys of the CrNbTiVaZr system: microstructure and phase analysis, *Acta Mater.*, 61, 2013b, p. 1545–1557
- Senkov ON, Senkova SV, Woodward CF, Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys, *Acta Mater.*, 68, 2014a, p. 214–228
- Senkov O, Miracle DB, A new thermodynamic parameter to predict formation of solid solution or intermetallic phases in high entropy alloys, *J. Alloys Compd.*, 658, 2016, p. 603–607
- Shon Y, Joshi SS, Katakam S, Rajamure RS, Dahotre NB, Laser additive synthesis of high entropy alloy coating on aluminum: Corrosion behavior, *Mater. Lett.*, 142, 2015, p. 122–125
- Shun TT, Hung CH, Lee CF, Formation of ordered/disordered nano particles in FCC high entropy alloys, *J. Alloys Compd.*, 493, 2010, p. 105–109

- Shun TT, Chang LY, Shiu MH, Microstructure and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiMox alloys, *Mater. Charact.*, 70, 2012, p. 63–67
- Singh S, Wanderka N, Murty BS, Glatzel U, Banhart J, Decomposition in multicomponent AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy, *Acta Mater.*, 59, 2011, p. 182–190
- Svensson DO, High Entropy Alloys: Breakthrough Materials for Aero Engine Applications, Department of Materials and Manufacturing Technology Chalmers University of Technology, 2014
- Tabor D, The hardness of metals, Oxford University Press, New York, 1951
- Takeuchi A, Inoue A, Classification of Bulk Metallic Glasses by Atomic Size Difference, Heat of Mixing and Period of Constituent Elements and Its Application to Characterization of the Main Alloying Element, *Mater. Trans.*, 46, 2005, p. 2817–2829
- Takeuchi A, Amiya K, Wada T, Yubuta K, Zhang W, High-entropy alloys with a hexagonal close-packed structure designed by equi-atomic alloy strategy and binary phase diagrams, *JOM*, 66, 2014, p. 984–992
- Tang WY, Chuang MH, Lin SJ, Yeh JW, Microstructures and mechanical performance of plasma-nitrided Al<sub>0.3</sub>CrFe<sub>1.5</sub>MnNi<sub>0.5</sub> high-entropy alloys, *Metall. Mater. Trans. A*, 43, 2012, p. 2390–2400
- Tariq NH, Naeem M, Hasan BA, Akhter JI, Siddique M, Effect of W and Zr on structural, thermal and magnetic properties of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy. *J. Alloys Compd.*, 556, 2013, p. 79–85
- Tong CJ, Chen YL, Chen SK, Yeh JW, Shun TT, Tsau CH, Lin SJ, Chang SY, Microstructure characterization of Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements, *Metall. Mater. Trans. A*, 36A, 2005a, p. 881–893
- Tong CJ, Chen MR, Yeh JW, Lin SJ, Chen SK, Shun TT, Chang SY, Mechanical performance of the Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements, *Metall. Mater. Trans. A*, 36, 2005b, p. 1263–1271
- Troparevsky MC, Morris JR, Kent PR, Lupini AR, Stocks GM, Criteria for predicting the formation of single-phase high-entropy alloys, *Phys. Rev.*, 5, 2015, p. 011041-1–011041-5
- Tsai MH, Yeh JW, Gan JY, Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon, *Thin solid Films*, 516, 2008, p. 5527–5530
- Tsai CF, Yeh KY, Wu PW, Hsieh YF, Lin P, Effect of platinum present in multi-element nano particles on methanol oxidation, *J. Alloys Compd.*, 478, 2009, p. 868–871

Tsai MH, Wang CW, Tsai CW, Shen WJ, Yeh WJ, Gan JY, Wu WW, Thermal stability and performance of NbSiTaTiZr high-entropy alloy barrier for copper metallization, *J. Electrochem. Soc.*, 158, 2011, p. 1161–1165

Tsai MH, Yeh JW, High-Entropy Alloys: A Critical Review, *Materials Research Letters*, 2, 2014, p. 107–123

Tsai MH, Li JH, Fan AC, Tsai PH, Incorrect predictions of simple solid solution high entropy alloys: Cause and possible solution, *Scripta Mater.*, 127 2017, p. 6–9

Varalakshmi S, Kamaraj M, Murty BS, Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying, *J. Alloys Compd.*, 460, 2008, p. 253–257.

Varalakshmi S, Kamaraj M, Murty BS, Formation and stability of equiatomic and nonequiatomic nanocrystalline CuNiCoZnAlTi high-entropy alloys by mechanical alloying. *Metall. Mater. Trans. A*, 41A, 2010, p. 2703–2709

Wang YP, Li BS, Ren MX, Yang C, Fu HZ, Microstructure and compressive properties of AlCrFeCoNi high entropy alloy, *Mater. Sci. Eng. A*, 491, 2008, p. 154–158

Wang X, Xie H, Jia L, Lu Z, Effect of Ti, Al and Cu addition on structural evolution and phase constitution of FeCoNi system equimolar alloys, *Mater. Sci. Forum*, 724, 2012, p. 335–338

Wang C, Wei J, Fu Z, Mechanical alloying and spark plasma sintering of CoCrFeNiMnAl high-entropy alloy, *Adv. Powder Technol.*, 25, 2014, p. 1334–1338

Wang Z, Huang Y, Yang Y, Wang J, Liu CT, Atomic-size effect and solid solubility of multicomponent alloys, *Scripta Mater.*, 94, 2015, p. 28–31

Wang SP, Xu J, TiZrNbTaMo high-entropy alloy designed for orthopedic implants: As-cast microstructure and mechanical properties, *Mater. Sci. Eng. C*, 73, 2017, p. 80–89

Wei B, Herlach DM, Feuerbacher B, Sommer F, Dendritic and eutectic solidification of undercooled Co-Sb alloys, *Acta Metall. Mater.*, 41, 1993, p. 1801–1809

Wei XX, Lin X, Xu W, Huang QS, Ferry M, Li JF, Zhou YH, Remelting-induced anomalous eutectic formation during solidification of deeply undercooled eutectic alloy melts, *Acta Mater.*, 95, 2015, p. 44–56

Wu JM, Lin SJ, Yeh JW, Chen SK, Huang YS, Chen HC, Adhesive wear behavior of Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content, *Wear*, 261, 2006, p. 513–519

Xiao DH, Zhou PF, Wu WQ, Diao HY, Gao MC, Song M, Liaw PK, Microstructure, mechanical and corrosion behaviors of AlCoCuFeNi-(Cr,Ti) high entropy alloys, *Mater. Des.*, 116, 2017, p. 438–447

- Yang W, Liu F, Xu ZF, Lu BP, Yang GC, Use of recalescence behaviour analysis for the prediction of grain refinement in undercooled Cu-Ni alloy, *J. Mater. Sci.*, 46, 2011, p. 3101–3107
- Yang X, Zhang Y, Liaw PK, Microstructure and compressive properties of NbTiVTaAl<sub>x</sub> high entropy alloys, *Procedia Eng.*, 36, 2011b, p 292 – 298
- Yeh JW, Chen SK, Lin SJ, Gan JY, Chin TS, Shun TT, Tsau CH, Chang SY, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes, *Adv. Eng. Mater.*, 6, 2004, p. 299–303
- Yeh JW, Recent progress in high-entropy alloys, *Ann. Chim. Sci. Mat.*, 31, 2006, p. 633–648
- Yeh JW, Alloy design strategies on high-entropy alloys, *JOM*, 65, 2013, p. 1759–1771
- Yu PF, Zhang LJ, Cheng H, Zhang H, Ma MZ, Li YC, Li G, Liaw PK, Liu RP, The high-entropy alloys with high hardness and soft magnetic property prepared by mechanical alloying and high-pressure sintering, *Intermetallics*, 70, 2016, p. 82–87
- Zhang Y, Zhou YJ, Lin JP, Chen GL, Liaw PK, Solid solution phase formation rules for multi-component alloys, *Adv. Eng. Mater.*, 10, 2008, p. 534–538
- Zhang KB, Fu ZY, Zhang JY, Shi J, Wang WM, Wang H, Nanocrystalline CoCrFeNiCuAl high-entropy solid solution synthesized by mechanical alloying, *J. Alloys Compd.*, 485, 2009, p. 31–34
- Zhang Y, Yang X, Liaw PK, Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys, *JOM*, 64, 2012a, p. 830–838
- Zhang Y, Ma SG, Qiao JW, Morphology transition from dendrites to equiaxed grains for AlCoCrFeNi high-entropy alloys by copper mold casting and Bridgman solidification, *Metall. Mater. Trans. A*, 43, 2012b, p. 2625–2630
- Zhang Y, Zuo TT, Liao WB, Liaw PK, Processing and properties of high-entropy alloys and micro- and nano-wires, *Electro Chem. Soc. Trans.*, 41, 2012c, p. 49–60
- Zhang Y, Zuo T, Cheng Y, Liaw PK, High-entropy alloys with high saturation magnetization, electrical resistivity and malleability, *Sci. Rep.*, 3, 2013, p. 1455-1 – 1455-7
- Zhang Y, Zuo TT, Tang Z, Gao MC, Dahmen KA, Liaw PK, Lu ZP, Microstructures and properties of high-entropy alloys, *Progress in Materials Science*, 61, 2014, p. 1 – 93
- Zhang H, Wu W, He Y, Li M, Guo S, Formation of core–shell structure in high entropy alloy coating by laser cladding, *Appl. Surf. Sci.*, 363, 2016, p. 543–547
- Zhao YJ, Qiao JW, Ma SG, Gao MC, Yang HJ, Chen MW, Zhang Y, A hexagonal close-packed high-entropy alloy: The effect of entropy, *Mater. Des.*, 96, 2016, p. 10–15



Zhou YJ, Zhang Y, Wang YL, Chen GL, Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTi<sub>x</sub> with excellent room-temperature mechanical properties, Appl. Phys. Lett., 90, 2007, 181904

Zhuang Y, Liu WJ, Chen ZY, Xue HD, He JC, Effect of elemental interaction on microstructure and mechanical properties of FeCoNiCuAl alloys, Mater. Sci. Eng. A, 556, 2012, p. 395–399

Α. Λεκάτου, Βιομηχανικά κράματα, Αθήνα, Εκδόσεις Παπασωτηρίου, (2005)