ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΑΝΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ (REFRACTORY HIGH ENTROPY ALLOYS) ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗΣ ΤΟΥΣ

ΑΝΘΟΥΛΑ Β. ΠΟΥΛΙΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2018

ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΑΠΤΥΞΗ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΠΥΡΙΜΑΧΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ (REFRACTORY HIGH ENTROPY ALLOYS) ΚΑΙ ΑΞΙΟΛΟΓΗΣΗ ΤΗΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑΣ ΚΑΙ ΤΗΣ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗΣ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗΣ ΤΟΥΣ

ΑΝΘΟΥΛΑ Β. ΠΟΥΛΙΑ

ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2018

«Η έγκριση της διδακτορικής διατριβής από το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών της Πολυτεχνικής Σχολής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων δεν υποδηλώνει αποδοχή των γνωμών του συγγραφέα (Ν. 5343 /32, άρθρο. 202, παράγραφος 2)»

Ημερομηνία αίτησης της κ. Πούλια Ανθούλας: 22-10-2014

Ημερομηνία Ορισμού Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής: 29-10-2014

Μέλη Τριμελούς Συμβουλευτικής Επιτροπής:

Επιβλέπων

Αλέξανδρος Καράντζαλης, Επίκουρος Καθηγητής ΤΜΕΥ, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Μέλη

Αγγελική Λεκάτου, Καθηγήτρια ΤΜΕΥ, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Συμεών Αγαθόπουλος, Καθηγητής ΤΜΕΥ, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

Ημερομηνία ορισμού θέματος: 29-10-2014

Ανάπτυξη, Χαρακτηρισμός και Αξιολόγηση της Συμπεριφοράς Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας (High Entropy Alloys) και Συνθέτων Υλικών με Μήτρα Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Ημερομηνία τροποποίησης θέματος: 31-10-2017

Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Πυρίμαχων Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας (Refractory High Entropy Alloys) και Αξιολόγηση της Μηχανικής Συμπεριφοράς και της Επιφανειακής Υποβάθμισής τους

ΔΙΟΡΙΣΜΟΣ ΕΠΤΑΜΕΛΟΥΣ ΕΞΕΤΑΣΤΙΚΗΣ ΕΠΙΤΡΟΠΗΣ: 02-05-2018

1. Αλέξανδρος Καράντζαλης, Επίκουρος Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
2. Αγγελική Λεκάτου, Καθηγήτρια, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
3. Συμεών Αγαθόπουλος, Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
4. Νικόλαος Μιχαηλίδης, Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών, Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης
5. Ηλιάνα Χαλικιά, Καθηγήτρια, Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
6. Ευάγγελος Χριστοφόρου, Καθηγητής, Σχολής Ηλεκτρολόγων Μηχανικών και Μηχανικών Ηλεκτρονικών Υπολογιστών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο
7. Σπυρίδων Δίπλας, Research Manager, SINTEF, Νορβηγία

Έγκριση Διδακτορικής Διατριβής με βαθμό **«ΑΡΙΣΤΑ»** στις **06-06-2018**

Ο Πρόεδρος του Τμήματος | **Η Γραμματέας του Τμήματος**

Αλκιβιάδης Παϊπέτης
Καθηγητής

Μαρία Κόντου

Στον παππού μου, Ναπολέοντα

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ i
ΠΕΡΙΛΗΨΗ iii
ABSTRACT vi
ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ - ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ ix
Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΕΙΣΑΓΩΓΗ 1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 1
Εισαγωγή στα Κράματα Υψηλής Εντροπίας 1
1.1 Εισαγωγή 1
1.2 Ορισμός Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας 2
1.3 Σημεία Κλειδιά στην 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 7
1.3.4 Φαινόμενο Cocktail 8
1.4 Θερμοδυναμικοί Παράμετροι – Εμπειρικά Κριτήρια Σχηματισμού Φάσεων Στερεών Διαλυμάτων στα Κράματα Υψηλής Εντροπίας 9
1.5 Μέθοδοι Σύνθεσης Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας 17
1.6 Συνοπτική Βιβλιογραφική Ανασκόπηση Συστημάτων Υψηλής Εντροπίας 21
1.6.1 BCC Στερεά Διαλύματα Υψηλής Εντροπίας 21
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 24
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 28
Ιδιότητες - Εφαρμογές Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας 28
2.1 Δομικές Ιδιότητες Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας 28
2.1.1 Μηχανικές Ιδιότητες 28
2.1.2 Τριβολογικές Ιδιότητες 32
2.1.3 Ηλεκτροχημικές Ιδιότητες 34
2.2 Εφαρμογές Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας 40
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 42
Φαινόμενα Στερεοποίησης που Σχετίζονται με Ειδικά Μορφολογικά Χαρακτηριστικά Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας 42
3.1 Επίδραση Υπόψυξης και Εκλυόμενης Λανθάνουσας Θερμότητας 42
3.2 Φαινόμενα Εκλέπτυνσης Μικροδομής 45
3.3 Ανώμαλη Ευτηκτική Στερεοποίηση 47
Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ 51
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 51

Πειραματική Πορεία **51**
4.1 Συστάσεις Παραγόμενων Κραμάτων 51
4.2 Πρώτες Ύλες 51
4.3 Σύνθεση Δειγμάτων 52
4.4 Μεταλλογραφική Προετοιμασία Δειγμάτων 54
3.5 Περίθλαση Ακτίνων-Χ 56
4.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης 56
4.7 Αξιολόγηση Σκληρότητας και Μικροσκληρότητας 57
4.8 Δοκιμές Θλίψης 58
4.9 Δοκιμές Φθοράς Ολίσθησης 59
4.10 Δοκιμές Υδατικής Διάβρωσης 60
Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ **63**
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ..... **63**
Μελέτη Μικροδομικών Χαρακτηριστικών και Αξιολόγηση Θεωρητικών Μοντέλων Πρόβλεψης Φάσεων στα Κράματα Υψηλής Εντροπίας **63**
5.1 Σύστημα MoTaNbVW 63
5.1.1 Κριτήρια Επιλογής Συστήματος MoTaNbVW 63
5.1.2 Αξιολόγηση Κριτηρίων Σχηματισμού Φάσεων Στερεών Διαλυμάτων στο Σύστημα MoTaNbVW (Ονομαστική Σύσταση) 67
5.1.3 Κρυσταλλική Δομή Συστήματος MoTaNbVW 69
5.1.4 Μικροδομικά Χαρακτηριστικά Συστήματος MoTaNbVW 70
5.1.5 Εφαρμογή Θεωρητικών Μοντέλων Πρόβλεψης Φάσεων Στερεών Διαλυμάτων στα Ακριβή Μικροδομικά Χαρακτηριστικά του Συστήματος MoTaNbVW 74
5.2 Σύστημα MoTaNbZrTi 78
5.2.1 Κριτήρια Επιλογής Συστήματος MoTaNbZrTi 78
5.2.2 Αξιολόγηση Κριτηρίων Σχηματισμού Φάσεων Στερεών Διαλυμάτων στο Σύστημα MoTaNbZrTi (Ονομαστική Σύσταση) 78
5.2.3 Κρυσταλλική Δομή Συστήματος MoTaNbZrTi 79
5.2.4 Μικροδομικά Χαρακτηριστικά Συστήματος MoTaNbZrTi 80
5.2.5 Εφαρμογή Θεωρητικών Μοντέλων Πρόβλεψης Φάσεων Στερεών Διαλυμάτων στα Ακριβή Μικροδομικά Χαρακτηριστικά του Συστήματος MoTaNbZrTi 83
5.3 Σύστημα MoTaNbVTi 88
5.3.1 Κριτήρια Επιλογής Συστήματος Mo_xTaNbVTi 88
5.3.2 Αξιολόγηση Κριτηρίων Σχηματισμού Φάσεων Στερεών Διαλυμάτων στο Σύστημα MoTaNbVTi (Ονομαστική Σύσταση) 89
5.3.3 Μελέτη Κρυσταλλικής Δομής και Μικροδομικών Χαρακτηριστικών Συστήματος MoTaNbVTi 90
5.3.4 Συσχέτιση των Κριτηρίων Σχηματισμού Φάσεων Στερεών Διαλυμάτων με τα Ακριβή Μικροδομικά Χαρακτηριστικά του Ισο-ατομικού Συστήματος MoTaNbVTi 93
5.3.5 Μελέτη Μικροδομικών Χαρακτηριστικών Συστημάτων $Mo_{0.25}$TaNbVTi και $Mo_{0.75}$TaNbVTi και Διατύπωση Προτεινόμενης Θεωρίας Στερεοποίησης 94

5.4 Σύστημα HfZrTiNbV 104
5.4.1 Κριτήρια Επιλογής Συστήματος HfZrTiNbV 104
5.4.2 Αξιολόγηση Παραμετρικών Μοντέλων για την Ονομαστική Σύσταση του Συστήματος HfZrTiNbV 105
5.4.3 Αξιολόγηση Κρυσταλλικής Δομής και Μικροδομικών Χαρακτηριστικών Συστήματος HfZrTiNbV 106
5.4.4 Το Παράδοξο του Στοιχείου με το Μεγαλύτερο Σημείο Τήξης 109
5.5 Σύστημα HfZrTiMoW 114
5.5.1 Αξιολόγηση Παραμετρικών Μοντέλων για την Ονομαστική Σύσταση του Συστήματος HfZrTiMoW 114
5.5.2 Αξιολόγηση Κρυσταλλικής Δομής και Μικροδομικών Χαρακτηριστικών του Συστήματος HfZrTiMoW 115
5.6 Σύστημα HfZrTiMoWTa 124
5.6.1 Κριτήρια Επιλογής Συστήματος HfZrTiMoWTa 124
5.6.1 Αξιολόγηση Παραμετρικών Μοντέλων για την Ονομαστική Σύσταση του Συστήματος HfZrTiMoWTa 124
5.6.2 Αξιολόγηση Κρυσταλλικής Δομής και Μικροδομικών Χαρακτηριστικών του Συστήματος HfZrTiMoWTa 125
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6 132
Μηχανικές Ιδιότητες Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας 132
6.1 Μηχανικές Ιδιότητες Συστήματος MoTaNbVW 132
6.1.1 Σκληρότητα Συστήματος MoTaNbVW και Ερμηνεία Μηχανισμού Σκλήρυνσης Λόγω Δημιουργίας Στερεού Διαλύματος 132
6.1.2 Αποτελέσματα Δοκιμών Θλίψης Συστήματος MoTaNbVW 137
6.2 Μηχανικές Ιδιότητες Συστήματος MoTaNbZrTi 140
6.2.1 Σκληρότητα Συστήματος MoTaNbZrTi 140
6.2.2 Αποτελέσματα Δοκιμών Θλίψης Συστήματος MoTaNbZrTi 140
6.3 Μηχανικές Ιδιότητες Συστήματος MoTaNbVTi 142
6.3.1 Σκληρότητα Συστήματος MoTaNbVTi 142
6.3.2 Αποτελέσματα Δοκιμών Θλίψης Συστήματος MoTaNbVTi 143
6.4 Σύγκριση Μηχανικών Ιδιοτήτων Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας και Εμπορικών Μεταλλικών Κραμάτων 145
6.4.1 Σύγκριση Μηχανικών Ιδιοτήτων Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας 145
6.4.2 Σύγκριση Μηχανικών Ιδιοτήτων Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας με το Εμπορικό Κράμα Inconel 718 148
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7 151
Αποτελέσματα Δοκιμών Φθοράς Ολίσθησης 151
7.1 Αποτελέσματα Δοκιμών Φθοράς Ολίσθησης Συστήματος MoTaNbVW 151
7.2 Αποτελέσματα Δοκιμών Φθοράς Ολίσθησης Συστήματος MoTaNbZrTi 161
7.3 Αποτελέσματα Δοκιμών Φθοράς Ολίσθησης Συστήματος MoTaNbVTi 173

7.4 Συγκριτικά Αποτελέσματα Δοκιμών Φθοράς Ολίσθησης Μεταξύ των Τριών Μελετώμενων Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας 186
7.5 Συγκριτικά Αποτελέσματα Δοκιμών Φθοράς Ολίσθησης Μεταξύ των Μελετώμενων Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας και του Υπερ-Κράματος Inconel 718 188
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8 194
Αποτελέσματα Δοκιμών Υδατικής Διάβρωσης 194
8.1 Αποτελέσματα Δοκιμών Υδατικής Διάβρωσης Συστήματος MoTaNbVW 194
8.2 Αποτελέσματα Δοκιμών Υδατικής Διάβρωσης Συστήματος MoTaNbZrTi 203
8.3 Αποτελέσματα Δοκιμών Υδατικής Διάβρωσης Συστήματος MoTaNbVTi 213
8.4 Συγκριτικά Αποτελέσματα Δοκιμών Διάβρωσης Μεταξύ των Τριών Μελετώμενων Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας 224
Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ 228
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9 228
9.1 Συμπεράσματα 228
9.2 Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα 239
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ 240
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1 252
Υπολογισμός Θερμοδυναμικών Μεγεθών 252
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2 253
Επεξεργασία Αποτελεσμάτων Δοκιμών Θλίψης (Calibration) 253
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3 255
Υπολογισμός Ευθειών Tafel 255

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διδακτορική διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων. Η υλοποίησή της συγχρηματοδοτήθηκε μέσω της Πράξης «Πρόγραμμα Χορήγησης Υποτροφιών για Μεταπτυχιακές Σπουδές Δεύτερου Κύκλου Σπουδών» του Επιχειρησιακού Προγράμματος «Ανάπτυξη Ανθρωπίνου Δυναμικού, Εκπαίδευση και Δια Βίου Μάθηση», του ΕΣΠΑ 2014-2020 με τη συγχρηματοδότηση του Ευρωπαϊκού Κοινωνικού Ταμείου.

Ολοκληρώνοντας τη διδακτορική μου διατριβή θα ήθελα από καρδιάς να ευχαριστήσω τους παρακάτω ανθρώπους:

Τον Επίκουρο Καθηγητή και επιβλέποντα της διδακτορικής μου διατριβής κο **Αλέξανδρο Καράντζαλη**, γιατί ήταν, είναι και θα είναι ο λόγος που αγάπησα τη Μεταλλουργία και ήρθα πριν 6 χρόνια για πρώτη φορά στο Εργαστήριο μας. Ευχαριστώ που με εμπιστευτήκατε, που με στηρίξατε και που δουλέψαμε μαζί σε ένα ασφαλές και χαρούμενο περιβάλλον. Ευχαριστώ που φτιάξατε το «HEAs group» και ήμουν και εγώ μέρος αυτού. Ευχαριστώ για όλες τις στιγμές (εύκολες και δύσκολες) που μοιραστήκαμε και ελπίζω να υπάρχει έστω και μια μέσα σ' αυτές, που να σας έκανα να νιώσετε υπερήφανος για μένα. Θέλω να ξέρετε πως θα είστε πάντα στην καρδιά μου σε μια ξεχωριστή θέση. Και αν, ακόμα, οι επαγγελματικοί μας δρόμοι κάποτε χωρίσουν, εγώ θα ξέρω πως η πόρτα του Εργαστηρίου μας θα είναι ανοιχτή για μένα και εσείς θα είστε εκεί να τραγουδάτε δυνατά «I faced it all and I stood tall. And did it my way…».

Ιδιαίτερα θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια και μέλος της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής κα **Αγγελική Λεκάτου** γιατί μου επέτρεψε να γίνω μέλος και να δουλέψω, τόσο στη διπλωματική μου εργασία, όσο και στο διδακτορικό στο Εργαστήριο που διευθύνει. Η προθυμία της να με βοηθήσει και να μου παρέχει κάθε είδους γνώση ήταν πολύ σημαντικές για μένα. Την ευχαριστώ ακόμα, για την εμπιστοσύνη και την εκτίμηση που ένιωσα ότι με περιέβαλε όλα αυτά τα χρόνια.

Ευχαριστώ επίσης τον Καθηγητή και μέλος της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής κο **Συμεών Αγαθόπουλο** για το ειλικρινές ενδιαφέρον, τη βοήθεια και τις γνώσεις που μου προσέφερε απ' τα φοιτητικά μου χρόνια έως και σήμερα. Ευχαριστώ που με εμπιστευτήκατε και με αντιμετωπίσατε σαν μέλος της δικής σας ομάδας.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω επίσης στον Καθηγητή κο **Νικόλαο Μιχαηλίδη**, την Καθηγήτρια κα **Ηλιάνα Χαλικιά**, τον Καθηγητή κο **Ευάγγελο Χριστοφόρου** και τον Ερευνητή κο **Σπύρο Δίπλα** που δέχθηκαν να συμμετάσχουν στην επταμελή εξεταστική επιτροπή της διατριβής μου.

Το Εργαστήριο Μεταλλουργίας και η παραμονή μου σε αυτό δεν θα ήταν ίδια αν δεν υπήρχαν εδώ δυο σημαντικά του μέλη:

Ο Μεταλλειολόγος Μεταλλουργός κος **Μανώλης Γεωργάτης**, τον οποίο ευχαριστώ για κάθε βοήθεια που μου πρόσφερε τόσα χρόνια, για τις νέες του ιδέες και τις επιστημονικές μας συζητήσεις. Ελπίζω ο τοίχος στο γραφείο σας να γεμίζει συνεχώς με φωτογραφίες μικροδομών που αναζητούν διερεύνηση. Είμαι σίγουρη πως η όρεξη και η έμπνευσή σας, δε θα σταματήσουν ποτέ!

Και ο Μεταλλειολόγος Μεταλλουργός κος **Σπύρος Κλεφτάκης**, τον οποίο ευχαριστώ για κάθε βοήθεια που μου προσέφερε τόσα χρόνια, για το ευχάριστο κλίμα που δημιουργεί και για την εξασφάλιση της απαραίτητης οργάνωσης και εύρυθμης λειτουργίας του Εργαστηρίου μας.

Ένα ξεχωριστό ευχαριστώ θα ήθελα να δώσω επίσης και στο Μεταδιδακτορικό Ερευνητή κο **Κωνσταντίνο Λέντζαρη**. Ευχαριστώ για την όμορφη συνεργασία μας και το φιλικό κλίμα που είχαμε στο Εργαστήριο. Ελπίζω να υπάρξουν στο μέλλον οι κατάλληλες συνθήκες, ώστε να παραμείνουμε όλοι στο ίδιο («HEAs») group.

Όλα αυτά τα χρόνια στο Εργαστήριο κύλησαν υπέροχα γιατί τα μοιράστηκα με πολλά μέλη του. Ανάμεσά τους θα ήθελα να ξεχωρίσω τον Μεταπτυχιακό Φοιτητή **Δημήτρη Πέτρογλου** και την Υποψήφια Διδάκτορα **Χριστίνα Μαθιού** που δουλέψαμε μαζί, ως ομάδα, στα HEAs. Απ' αυτή τη συνεργασία γνώρισα δυο αληθινούς ανθρώπους και κέρδισα δυο φίλους.

Μαζί μ' αυτούς, πάντα θα θυμάμαι και όλους τους διδακτορικούς, μεταπτυχιακούς και προπτυχιακούς φοιτητές που πέρασαν απ' το Metalab και για μένα υπήρξαν οι άνθρωποι που δουλέψαμε μαζί, που γελάσαμε, που περάσαμε κοινές αγωνίες και μοιραστήκαμε τις ίδιες χαρές. Ήταν κομμάτι της καθημερινότητας και της ζωής μου στο Εργαστήριο μας.

Τέλος, ευχαριστώ τη φίλη μου **Νένα** για τα αξέχαστα πρωινά στο γραφειάκι μας, τη φίλη μου **Μαίρη** για όσα όμορφα ζήσαμε απ' τα φοιτητικά μας χρόνια έως σήμερα και τη φίλη και κουμπάρα μου **Ελεονώρα** για τη μεγάλη στήριξη και την πολύτιμη αγάπη της.

Φυσικά, τίποτα δε θα ήταν εύκολο στη ζωή μου χωρίς την παρουσία και τη βοήθεια της οικογένειάς μου. Κυρίως των **γονέων μου** και της αδερφής μου, που με στήριξαν και με ενθάρρυναν σε κάθε μου επιλογή. Μαμά, μπαμπά σας αγαπώ πολύ και σας ευχαριστώ! **Ναυσικά**, με λίγες μέρες διαφορά, είσαι ήδη μια νέα Διδάκτορας και εγώ είμαι περήφανη για σένα. Είσαι η δίδυμη ψυχή μου! **Βαγγέλη**, ευχαριστώ για όσα ζήσαμε μαζί…

Κλείνοντας, θα ήθελα να αφιερώσω τη διδακτορική μου διατριβή στον **παππού μου, Ναπολέοντα**, που έφυγε απ' τη ζωη πριν λίγες μέρες και ξέρω πως θα είναι υπερήφανος για μένα !!

Ιωάννινα, 6 Ιουνίου 2018

Ανθούλα Πούλια

Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Πυρίμαχων Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας και Αξιολόγηση της Μηχανικής Συμπεριφοράς και της Επιφανειακής Υποβάθμισής τους

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Στόχος της παρούσας διδακτορικής διατριβής ήταν ο σχεδιασμός νέων δομών υψηλής εντροπίας και η αξιολόγηση της μηχανικής συμπεριφοράς και της επιφανειακής τους υποβάθμισης. Στα παραπάνω πλαίσια, συντέθηκαν έξι δομές πυρίμαχων κραμάτων υψηλής εντροπίας με τη μέθοδο της τήξης τόξου εν κενώ. Ειδικότερα, τα κράματα αυτά ήταν το ***MoTaNbVW***, το ***MoTaNbZrTi***, το ***MoTaNbVTi***, το ***HfZrTiNbV***, το ***HfZrTiMoW*** και τέλος το ***HfZrTiMoTaW***.

Για κάθε επιμέρους σύστημα μελετήθηκαν τα μικροδομικά χαρακτηριστικά και έγινε έλεγχος/αξιολόγηση των 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, επιλεγμένες δομές (MoTaNbVW, MoTaNbZrTi και MoTaNbVTi) μελετήθηκαν ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες και συγκεκριμένα καταγράφηκαν οι τιμές της μικρο- και μακρο-σκληρότητας και της συμπεριφοράς των κραμάτων σε δοκιμές θλίψης. Προτάθηκαν ακόμα οι μηχανισμοί ενίσχυσης των μηχανικών ιδιοτήτων μέσω της δημιουργίας στερεού διαλύματος, όπως επίσης και οι μηχανισμοί αστοχίας τους ύστερα από τις δοκιμές θλίψης.

Σε ότι αφορά τις επιφανειακές ιδιότητες, τα προαναφερθέντα συστήματα εξετάστηκαν ως προς την απόκριση τους σε δοκιμές φθοράς ολίσθησης τύπου σφαίρας-δίσκου υπό διάφορες πειραματικές συνθήκες (τρείς αποστάσεις ολίσθησης (400 m, 1000 m και 2000 m) και δυο αντιμαχόμενα υλικά (μεταλλική και κεραμική σφαίρα)). Σε κάθε περίπτωση καταγράφηκαν τα αριθμητικά δεδομένα της φθοράς (απώλεια μάζας, ρυθμός φθοράς, συντελεστής τριβής), ενώ μελετήθηκαν τόσο οι επιφάνειες φθοράς, όσο και τα ψήγματα με στόχο τη διατύπωση των αντίστοιχων μηχανισμών υποβάθμισης. Τα αποτελέσματα των εξετασθέντων κραμάτων υψηλής εντροπίας συγκρίθηκαν τόσο μεταξύ τους, όσο και με γνωστά εμπορικά μεταλλικά υλικά.

Ο χαρακτηρισμός των συγκεκριμένων δομών υψηλής εντροπίας ολοκληρώθηκε με τη μελέτη της συμπεριφοράς τους σε διάβρωση σε περιβάλλον προσομοίωσης του θαλασσινού νερού (3.5 % κ.β. NaCl) και των υγρών του ανθρωπίνου σώματος (διάλυμα Hank). Και σε αυτή την περίπτωση, η ανάλυση των αριθμητικών δεδομένων και η παρατήρηση των διαβρωμένων επιφανειών και τομών των δειγμάτων, συνέβαλε στη διατύπωση και ερμηνεία των αντίστοιχων μηχανισμών υποβάθμισής τους.

Αναλυτικότερα, σε ότι αφορά το σύστημα ***MoTaNbVW***, αυτό συντέθηκε μέσω της τεχνικής τήξης τόξου εν κενώ, ενώ η αξιολόγηση των θεωρητικών μοντέλων πρόβλεψης φάσεων στερεών διαλυμάτων υπέδειξε το σχηματισμό ενός απλού στερεού διαλύματος. Πράγματι, από την αξιολόγηση της κρυσταλλικής δομής και της μικροδομής του συστήματος προέκυψε μια bcc δομή, ενώ εντοπίστηκαν και σημάδια διαχωρισμού μεταξύ των δενδριτικών και ενδοδενδριτικών περιοχών. Το κράμα εμφάνισε υψηλές τιμές μικρο- και

μακρο-σκληρότητας που ερμηνεύτηκαν μέσω της ανάλυσης του μηχανισμού δημιουργίας στερεού διαλύματος. Σε ότι αφορά την αντοχή του σε θλίψη, τα αριθμητικά δεδομένα προσέγγισαν ικανοποιητικά τα αντίστοιχα βιβλιογραφικά ευρήματα, ενώ η περαιτέρω μελέτη των επιφανειών θραύσης υπέδειξε τη λειτουργία του μηχανισμού αστοχίας μέσω διάσπασης/σχισίματος. Σε ένα επόμενο στάδιο, η τριβολογική συμπεριφορά του εν λόγω κράματος εξετάστηκε με χρήση δυο αντιμαχόμενων υλικών και τριών διαφορετικών αποστάσεων ολίσθησης. Με τη χρήση της μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό, η μορφολογία της τροχιάς της φθοράς και η παρουσία οξειδωμένων φάσεων του σιδήρου φαίνεται πως καθόρισαν τις τιμές του ρυθμού φθοράς. Προς την ίδια κατεύθυνση, όταν χρησιμοποιήθηκε κεραμικό αντιμαχόμενο υλικό, καταγράφηκαν παρόμοιες παρατηρήσεις σχετικά με το εύρος των αποτυπωμάτων της φθοράς και τη μείωση του συντελεστή τριβής με την αύξηση της απόστασης ολίσθησης. Επίσης, η εξέταση των ψηγμάτων της φθοράς ερμήνευσε περαιτέρω τους μηχανισμούς υποβάθμισης κάθε περίπτωσης. Τέλος, από τη μελέτη των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων του συστήματος σε δυο περιβάλλοντα (διάλυμα 3.5 % κ.β. NaCl και διάλυμα Hank) υπογραμμίστηκε σε γενικές γραμμές η πολύ καλή αντιδιαβρωτική του δράση, και η ελάχιστη προσβολή των δειγμάτων από τα σημάδια της διάβρωσης.

Το σύστημα ***MoTaNbZrTi*** συντέθηκε μέσω της τεχνικής τήξης τόξου εν κενώ ακολουθούμενη από πέντε ανατήξεις για πλήρη ομοιογένεια του υλικού. Σε ότι αφορά τα μικροδομικά του χαρακτηριστικά η επιλογή της ισο-ατομικής σύστασης ικανοποίησε μεν τα εμπειρικά κριτήρια σχηματισμού στερεών διαλυμάτων, ωστόσο η ακριβής ανάλυση της κρυσταλλικής δομής και της μικροδομής του υπέδειξαν το σχηματισμό ενός bcc και ενός hcp πλέγματος με εμφανή χαρακτηριστικά δενδριτικής μορφολογίας και στοιχεία διαφορισμού. Η προέλευση των φαινομένων διαφορισμού επιβεβαιώθηκε περαιτέρω μέσω της ανάλυσης θερμοδυναμικών και γεωμετρικών παραγόντων. Επιπλέον, οι ιδιαίτερα υψηλές τιμές μικρο- και μακρο-σκληρότητας του συστήματος υπέδειξαν τη λειτουργία ενός μηχανισμού σκλήρυνσης με τη δημιουργία στερεού διαλύματος. Προχωρώντας, τα δεδομένα θλίψης ήταν τα πρώτα που καταγράφηκαν έως σήμερα για τη συγκεκριμένη δομή, ενώ και η μελέτη των επιφανειών θραύσης συνέβαλε στην κατανόηση του μηχανισμού αστοχίας κυρίως μέσω διάσπασης με την εμφάνιση των βασικότερων χαρακτηριστικών αυτού (σχισίματα, αυλακώσεις, δευτερογενείς ρωγμές κ.ά.). Επιπροσθέτως, το εν λόγω κράμα παρουσίασε εξαιρετική συμπεριφορά έναντι της φθοράς ολίσθησης (τη βέλτιστη μεταξύ των εξετασθέντων δομών), που ερμηνεύτηκε τόσο μέσω της παρουσίας των εξαγωνικών μεταλλικών στοιχείων στη δομή του, όσο και της ικανότητας αυτών προς οξείδωση. Τέλος, οι μετρήσεις κυκλικών ποτενσιοδυναμικών πολώσεων υπέδειξαν την μικρής έκτασης διάβρωση του υλικού, με τη γενική διάβρωση να φαίνεται ως ο κυρίαρχος μηχανισμός.

Το σύστημα ***MoTaNbVTi*** συντέθηκε μέσω της τεχνικής τήξης τόξου εν κενώ τόσο στην ισο-ατομική του σύσταση, όσο και με μεταβαλλόμενα ποσοστά συμμετοχής του στοιχείου του Mo (x=0.25 at.% και x=0.75 at.%). Ειδικότερα, στην περίπτωση της ισοατομικής δομής διαπιστώθηκε η τροποποίηση των μικροδομικών χαρακτηριστικών κατά μήκος της κάθετης τομής του δείγματος, εύρημα που συσχετίστηκε με την εμφάνιση και δράση των φαινομένων της υπόψυξης και της εκλυόμενης λανθάνουσας θερμότητας. Απ' την άλλη πλευρά, η τροποποίηση του ποσοστού συμμετοχής του Mo στο σύστημα, έδωσε τη δυνατότητα ερμηνείας των παρατηρούμενων φαινομένων εκλέπτυνσης σε πρώτη φάση

με χρήση και σύγκριση των δεδομένων από τα θεωρητικά μοντέλα πρόβλεψης και σε δεύτερη φάση μέσω βασικών εννοιών στερεοποίησης. Και το εν λόγω σύστημα εμφάνισε υψηλές τιμές μικρο- και μακρο-σκληρότητας, που κυμάνθηκαν στο ίδιο επίπεδο με αυτές των δυο προαναφερόμενων υλικών. Σε ότι αφορά τη συμπεριφορά του σε θλίψη το σύστημα επέδειξε την καλύτερη συμπεριφορά μεταξύ των τριών συστημάτων που μελετήθηκαν, εξασφαλίζοντας τις υψηλότερες τιμές πλαστικότητας. Αναφορικά με τα αποτελέσματα φθοράς ολίσθησης, η χρήση μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό σε συνδυασμό με την αύξηση της απόστασης ολίσθησης οδήγησε σε πιθανά φαινόμενα θερμικής κόπωσης, ενώ η παρουσία της κεραμικής σφαίρας συνδυάστηκε με την αύξηση των σχηματιζόμενων οξειδίων και τη βελτίωση της τριβολογικής απόκρισης όταν η απόσταση ολίσθησης αυξάνονταν. Τέλος, και το συγκεκριμένο δείγμα δεν φάνηκε να παρουσιάζει έντονα σημάδια διάβρωσης όπως υπέδειξαν τα ηλεκτροχημικά δεδομένα και η παρατήρηση των διαβρωμένων επιφανειών και τομών του.

Συνεχίζοντας, το σύστημα ***HfZrTiNbV***, παρά την αρχική πρόβλεψη των παραμετρικών μοντέλων για δημιουργία ενός μονοφασικού στερεού διαλύματος, τελικά εμφάνισε έντονο διαφορισμό με τη συμμετοχή δυο ευδιάκριτων φάσεων. Το μελετώμενο σύστημα επέδειξε μια παράδοξη συμπεριφορά ως προς τη σειρά των στοιχείων που ηγήθηκαν των φαινομένων στερεοποίησης, γεγονός που ερμηνεύτηκε τόσο μέσω των διμερών διαγραμμάτων φάσεων των εμπλεκόμενων στοιχείων, όσο και μετά την αξιολόγηση θερμοδυναμικών και γεωμετρικών μεγεθών (πχ διαφορά ενθαλπίας ανάμειξης, παραμόρφωση πλέγματος, ενέργεια Gibbs κ.ά.).

Το σύστημα ***HfZrTiMoW*** παρά τις ισχυρές ενδείξεις για δημιουργία μονοφασικής δομής, τελικά εμφάνισε ένα κυβικό και ένα εξαγωνικό πλέγμα καθώς και μια εξαιρετικά λεπτομερή μικροδομή. Αφού σε πρώτη φάση, ερμηνεύτηκε ο παρατηρούμενος διαφορισμός μεταξύ πρωτογενούς και δευτερογενούς φάσης στερεοποίησης, σε ένα επόμενο στάδιο διατυπώθηκε η πιθανότητα παρουσίας φαινομένων ανώμαλης ευτηκτικής μορφολογίας. Το εύρημα αυτό στηρίχθηκε με ανάλογα βιβλιογραφικά δεδομένα, ωστόσο χρίζει περαιτέρω ανάλυσης.

Τέλος, το σύστημα ***HfZrTiMoW*****Ta** συντέθηκε ως μια προέκταση της προηγούμενης δομής και παρά το γεγονός ότι δεν εμφάνισε κάποια μορφολογική ομοιότητα με αυτό, επέδειξε προφανή χαρακτηριστικά ανώμαλης ευτηκτικής διαμόρφωσης που ξεκινά από πρωτογενούς ευτηκτικούς δενδρίτες και συνδέεται με την παρουσία έντονων φαινομένων υπόψυξης. Και σε αυτή την περίπτωση, αν και οι παρατηρήσεις στηρίχθηκαν και βιβλιογραφικά, απαιτούνται περαιτέρω υπολογισμοί για την επιβεβαίωση των παρατηρούμενων φαινομένων.

Development and Characterization of Refractory High Entropy Alloys – Evaluation of their Mechanical Properties and Surface Degradation Behavior

Anthoula Poulia*

***** Department of Materials Science and Engineering, University of Ioannina, 45110, Ioannina, Greece

ABSTRACT

One of the main objectives of the present PhD thesis was the design new refractory high entropy structures and the evaluation of their mechanical behavior and surface degradation phenomena. In particular, six high entropy refractory alloys were produced by means of vacuum arc melting, namely ***MoTaNbVW***, ***MoTaNbZrTi***, ***MoTaNbVTi***, ***HfZrTiNbV***, ***HfZrTiMoW*** and ***HfZrTiMoTaW***.

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 identified in each case, were analyzed.

As far as the properties are concerned, selected structures (MoTaNbVW, MoTaNbZrTi and MoTaNbVTi) were studied in terms of their mechanical properties, namely the values of micro- and macro-hardness and their compression test behavior. The possible mechanisms for enhancing mechanical properties were also proposed through solid solution formation theory, while the fracture mechanisms after compression tests were also analyzed.

In terms of the surface degradation properties, the aforementioned systems were tested against ball-on disc sliding wear under various experimental conditions (three sliding distances (400 m, 1000 m and 2000 m) and two counterbody materials (metallic and ceramic ball)). In each case, the wear data (e.g. mass loss, wear rate, friction coefficient) were recorded, while the wear surfaces and debris were studied in order to formulate the corresponding degradation mechanisms. The results of the high entropy alloys tested were compared both with each other and with well-known commercial metallic materials.

Finally, the characterization of the specific high entropy structures was completed by evaluating their anti- corrosion resistance in simulated seawater (3.5 wt.% NaCl) and human body fluids environment (Hank's solution). In this case, the analysis of the numerical data and the observation of the corroded surfaces and cross-sections of the samples, contributed to the formulation and interpretation of their respective degradation mechanisms.

More specifically, with respect to the ***MoTaNbVW*** system, this was synthesized by vacuum arc melting, while the evaluation of the phase selection theoretical models indicated the formation of a single solid solution. In fact, the evaluation of the actual crystal structure and microstructure of the system revealed a bcc structure, and signs of segregation between the dendritic and interdendritic regions. The alloy exhibited high micro- and macro-hardness values that were attributed to the solid solution strengthening mechanism. In terms of its compressive strength, the numerical data approached the corresponding

bibliographic findings, while further analysis of the fracture surfaces indicated the operation of the cleavage / splitting failure mode. In a next step, the tribological behavior of the alloy was examined using two opposing materials and three different sliding distances. By using the metallic ball as a counterbody partner, the morphology of the wear tracks and the presence of Fe oxidized phases seemed to determine the wear rate values. In the same direction, when a ceramic ball was used, similar observations were made regarding the range of wear tracks and the reduction of the friction coefficient by increasing the sliding distance. Debris examination further defined the degradation mechanisms of each case. Finally, the anti-corrosive properties of the system in two testing environments (3.5 wt% NaCl solution and Hank's solution) revealed the overall good anti-corrosive behavior of the alloy, as well as the presence of a very few signs of corrosion.

MoTaNbZrTi system was synthesized via vacuum arc melting technique followed by five re-melting efforts in order to ensure the best homogeneity of the material. In terms of its microstructural characteristics, the choice of equi-atomic composition initially satisfied the empirical criteria for solid solution formation, yet the exact analysis of its crystal structure and microstructure indicated the formation of a bcc and a hcp phase with apparent dendritic morphology characteristics and element segregation tendency. The origins of these segregation phenomena were further confirmed by the analysis of numerous thermodynamic and geometric factors. In addition, the extremely high micro- and macro-hardness values of the system, indicated the operation of a solid solution strengthening mechanism. Moving forward, the compression data were the first to be recorded for the particular structure, while the study of the fracture surfaces further contributed to the understanding of the alloy's failure mechanisms mainly through cleavage and the presence of its main features (tears, river-like patterns, secondary cracks etc.). In addition, the alloy exhibited excellent behavior against sliding wear (the best among the examined structures), which was analyzed both by the presence of the hexagonal metallic elements in its structure and by their ability to be oxidized. Finally, cyclic dynamic polarization results indicated the low corrosion tendency of the material, with the general corrosion being the dominant degradation mechanism.

MoTaNbVTi system was synthesized by the vacuum arc melting technique both in its equi-atomic composition and after varying the Mo content ($x = 0.25$ at.% and $x = 0.75$ at.%). In particular, in the case of the equi-atomic structure, the modification of the microstructural features along the vertical cross-section of the sample was associated with undercooling phenomena and the release of heat of fusion. On the other hand, the modification of Mo content led the way to a microstructural refinement, explained in terms of both theoretical prediction models' data and basic solidification principles. The examined system also exhibited high micro- and macro-hardness values, ranging within the same level as those of the two aforementioned materials. Concerning its compression tests, the alloy presented the best behavior among the three systems studied, ensuring the highest ductility values. Regarding the sliding wear effects, the use of a metallic ball combined with the increase in sliding distance, led to possible thermal fatigue effects, while the presence of the ceramic ball was combined with the increase of the formed oxides and the improvement of the tribological response when the sliding distance increased. Finally, this speci-

men did not appear to exhibit severe corrosion signs as indicated by the electrochemical data and the observation of its corroded surfaces and cross-sections.

HfZrTiNbV system, despite the initial prediction of the parametric models to create a single solid solution, eventually displayed intensive segregation phenomena with the presence of two distinct phases. The studied system demonstrated a paradox in terms of the order of the elements that led to the solidification sequence, which was explained both through the binary phase diagrams examination and the evaluation of various thermodynamic and geometric factors (e.g. difference in the enthalpy of mixing, lattice distortion, Gibbs energy, etc.).

HfZrTiMoW system, despite strong indications for single phase formation, eventually displayed a cubic and a hexagonal lattice as well as an extremely refined microstructure. Initially, the observed compositional difference between the primary and secondary solidification phases was analyzed, then the possibility of anomalous eutectic phenomena presence was expressed. This finding was based on similar bibliographic data, but further analysis is required.

Finally, ***HfZrTiMoWTa*** system was synthesized as an extension of the previous structure and despite the fact that it did not show any morphological similarity with it, it exhibited obvious features of anomalous eutectic formation, starting from primary eutectic dendrites and associated with the presence of intense undercooling phenomena. Also in this case, although microstructural observations were further supported by bibliographic research findings, additional work is needed to further validate the observed phenomena.

ΑΝΤΙΚΕΙΜΕΝΟ - ΚΑΙΝΟΤΟΜΙΑ ΔΙΔΑΚΤΟΡΙΚΗΣ ΔΙΑΤΡΙΒΗΣ

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή, πέρα από την επιλογή μιας καθαρά σύγχρονης κατηγορίας μεταλλικών υλικών, η πρωτοτυπία της ερευνητικής προσπάθειας έγκειται και στα ακόλουθα πέντε σημεία:

1) Ορισμένες από τις συστάσεις των κραμάτων που επιλέχθηκαν δεν έχουν καταγραφεί ξανά σε άλλες ερευνητικές εργασίες της βιβλιογραφίας. Εύκολα καθίσταται αντιληπτό το τεράστιο εύρος των διαφορετικών συστάσεων που δύναται να προκύψει είτε από την αλλαγή των εκάστοτε κραματικών προσθηκών, είτε και των ποσοστών συμμετοχής αυτών σε μια τελική δομή υψηλής εντροπίας. Έτσι, στα πλαίσια της παρούσας διατριβής συντέθηκαν μεν σε πρώτη φάση δομές με συστάσεις που υποδείχθηκαν από τη βιβλιογραφία, αλλά **πραγματοποιήθηκε και σε δεύτερη φάση η σύνθεση καινοτόμων συστημάτων** με νέες συστάσεις (ισο-ατομικές ή μη) **που δεν έχουν καταγραφεί βιβλιογραφικά σε άλλες ερευνητικές προσπάθειες**.

Αναλυτικότερα, οι κατευθυντήριες αρχές και η βασική φιλοσοφία πάνω στην οποία στηρίχθηκε η επιλογή της σύνθεσης των **έξι** πυρίμαχων κραμάτων υψηλής εντροπίας που θα αναλυθούν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, βασίστηκε στο κάτωθι σκεπτικό:

1Α) Από το 2014 (ημερομηνία έναρξης της παρούσας διατριβής) έως και σήμερα, το μεγαλύτερο ποσοστό παραγωγής κραμάτων υψηλής εντροπίας καλύπτεται βιβλιογραφικά από τα συστήματα εκείνα που αποτελούνται από μεταβατικά μέταλλα της τρίτης κυρίως σειράς του Περιοδικού Πίνακα, με τις περισσότερες από αυτές τις δομές να ανήκουν στο fcc κυβικό κρυσταλλικό σύστημα. Ωστόσο, μια ενδιαφέρουσα υποκατηγορία των κραμάτων υψηλής εντροπίας που, από το 2010 και έπειτα, φάνηκε να αναπτύσσεται με ταχύτατους ερευνητικούς ρυθμούς, αφορά στα πυρίμαχα κράματα υψηλής εντροπίας. Οι περισσότερες δομές αυτού του τύπου αφορούν την παραλαβή bcc τύπου στερεών διαλυμάτων και ο βασικότερος πυρήνας τους αποτελείται από την τριάδα των στοιχείων Mo-Ta-Nb.

1Β) Επικεντρώνοντας το ερευνητικό μας ενδιαφέρον στις bcc δομές, ήτοι στα πυρίμαχα κράματα υψηλής εντοπίας, η επιλογή του πρώτου συστήματος **MoTaNb-VW** έγινε με την προσθήκη στην κλασσική κυβική τριπλέτα (Mo, Ta και Nb) δυο ακόμα κυβικών στοιχείων (V και W). Το προκύπτον σύστημα ήταν το πρώτο πυρίμαχο κράμα υψηλής εντροπίας που καταγράφηκε βιβλιογραφικά και θεωρήθηκε ως η καταλληλότερη επιλογή έναρξης των προσπαθειών της ερευνητικής μας ομάδας για τη σύνθεση δομών υψηλής εντροπίας. Ακολούθως, στην προαναφερθείσα κυβική τριπλέτα διερευνήθηκε η δυνατότητα προσθήκης είτε δυο εξαγωνικών στοιχείων για την παραλαβή της δομής **MoTaNb-ZrTi**, είτε η προσθήκη ενός κυβικού και ενός εξαγωνικού στοιχείου για τη σύνθεση της δομής **MoTaNb-VTi**. Και στις δυο αυτές περιπτώσεις κύριος στόχος επιλογής των συγκεκριμένων συστάσεων ήταν η διερεύνηση και η ανάλυση των τελικών μικροδομικών χαρακτηριστικών των παραγόμενων κραμάτων και η πιθανή τροποποίηση της κρυσταλλικής τους δομής με την προσθήκη στοιχείων που ανήκουν σε διαφορετικά κρυσταλλικά πλέγματα. Η ανάλυση αυτή στηρίχθηκε και ερμηνεύτηκε περαιτέ-

ρω με τη χρήση και αξιολόγηση των ποικίλων θεωρητικών εργαλείων πρόβλεψης για το σχηματισμό φάσεων στερεών διαλυμάτων στα HEAs, όπως αυτά προτείνονται βιβλιογραφικά.

1Γ) Σε μια επόμενη φάση, ακολούθησε η σύνθεση τριών ακόμα πυρίμαχων κραμάτων υψηλής εντροπίας που ξεφεύγουν αυτή τη φορά από τον κλασσικό κυβικό πυρήνα (Mo-Ta-Nb). Σε αυτές τις περιπτώσεις, συντέθηκαν αρχικά με βάση την εξαγωνική τριπλέτα Hf-Zr-Ti τα συστήματα **HfZrTi-NbV** και **HfZrTi-MoW**. Και στις δυο αυτές περιπτώσεις διερευνήθηκε αρχικά η επίδραση της προσθήκης των δυο αντίστοιχων κυβικών στοιχείων (Nb-V στην πρώτη περίπτωση και Mo-W στη δεύτερη περίπτωση) στην αρχική εξαγωνική τριπλέτα του Hf-Zr-Ti και σε δεύτερη φάση μελετήθηκε η επίδραση της αλλαγής του σημείου τήξης στην εξέλιξη των φαινομένων στερεοποίησης στις δυο δομές. Τέλος, έλαβε χώρα και η σύνθεση ενός ακόμα κράματος υψηλής εντροπίας στο οποίο συμμετείχαν έξι κραματικά στοιχεία. Πιο συγκεκριμένα στο προαναφερθέν σύστημα του HfZrTi-MoW προστέθηκε ένα ακόμα κυβικό στοιχείο για τη σύνθεση της τελικής δομής **HfZrTi-MoWTa**. Στόχος της συγκεκριμένης προσπάθειας ήταν η διερεύνηση της επίδρασης της αύξησης του αριθμού των κραματικών προσθηκών στη μεταβολή του εντροπικού παράγοντα της λαμβανόμενης μικροδομής και ο συσχετισμός αυτού με την πιθανή τροποποίηση στα τελικά μικροδομικά χαρακτηριστικά του λαμβανόμενου συστήματος.

2) Η **μέθοδος σύνθεσης** των τελικών κραμάτων με την τεχνική της τήξης τόξου εν κενώ και την κατάλληλη ρύθμιση των παραμέτρων αυτής (πχ αριθμός ανατήξεων, ένταση ρεύματος κ.ά.) προσέδωσε έναν μοναδικό χαρακτήρα στα τελικά υλικά, εξασφαλίζοντας την καλύτερη δυνατή ομοιογένεια των τελικών δομών. Μαζί μ' αυτά η συγκεκριμένη τεχνική, συνετέλεσε στην παραλαβή κάποιων **ιδιαίτερων μορφολογικών χαρακτηριστικών** (όπως πχ η δενδριτική μορφολογία, η ανώμαλη ευτηκτική μορφολογία ή η παρουσία κάποιων φαινομένων μικροδομικής εκλέπτυνσης) που ερμηνεύτηκαν περαιτέρω με χρήση βασικών αρχών στερεοποίησης (όπως πχ η υπόψυξη και η εκλυόμενη λανθάνουσα θερμότητα).

3) Όπως αναφέρθηκε ήδη, η εμβάθυνση στα μικροδομικά χαρακτηριστικά κάθε κράματος με την ταυτόχρονη ανάλυση ποικίλων θεωρητικών μοντέλων, παρείχε τη δυνατότητα περαιτέρω **πρόβλεψης, καταγραφής και αξιολόγησης μη συμβατικών φαινομένων στερεοποίησης** στις προκύπτουσες μικροδομές. Η αναλυτικότερη ερμηνεία των μηχανισμών στερεοποίησης που έλαβαν χώρα σε κάθε περίπτωση, δεν έχει καταγραφεί σε τέτοια έκταση σε παρόμοιες ερευνητικές προσπάθειες και πιστεύεται ότι αποτελεί την αιχμή της έρευνας σε ότι αφορά την ανάλυση των μικροδομικών χαρακτηριστικών των συστημάτων υψηλής εντροπίας. Αναδεικνύεται επίσης ως ένα πρώτο **εργαλείο πρόβλεψης** των πιθανώς σχηματιζόμενων φάσεων και έρχεται να υποστηρίξει συμπληρωματικά τα ακριβή δεδομένα από τη μελέτη της πραγματικής κρυσταλλικής δομής και μικροδομής των εξεταζόμενων συστημάτων.

4) Μαζί μ' αυτά, και η **μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων** επιλεγμένων κραμάτων (μακρο- και μικρο-σκληρότητα και αντοχή σε θλίψη) αποτελούν ενδιαφέρουσες πρακτικές ιδιότητες, με ιδιαίτερες προεκτάσεις για τη μελλοντική εφαρμογή των κραμάτων υψηλής εντροπίας σε υψηλών απαιτήσεων τομείς της έρευνας και της βιομηχανίας. Ειδικότερα η καταγραφή των μηχανικών μεγεθών που προέκυψαν για ορισμένα από τα εξετασθέντα συστήματα ύστερα από τις δοκιμές θλίψης, δεν έχει εντοπιστεί σε άλλες ερευνητικές εργασίες στη βιβλιογραφία και μαρτυρά τις **εξαιρετικές επιδόσεις των μελετώμενων συστημάτων ως προς τη μηχανική τους απόκριση**. Τα δεδομένα που προέκυψαν παρουσιάζονται συγκριτικά τόσο μεταξύ των δομών υψηλής εντοπίας, όσο και με γνωστά εμπορικά μεταλλικά κράματα.

5) Τέλος, ο χαρακτηρισμός επιλεγμένων παραγόμενων πυρίμαχων συστημάτων όσον αφορά στη **διερεύνηση της τριβολογικής τους συμπεριφοράς και της απόκρισής τους σε επιθετικά περιβάλλοντα διάβρωσης δεν έχει αναπτυχθεί εκτενώς βιβλιογραφικά**. Ειδικότερα, σε ότι αφορά την πρώτη κατηγορία δοκιμών, οι περισσότερες ερευνητικές προσπάθειες αφορούν συστήματα που συνίστανται από μεταβατικά μέταλλα της τρίτης σειράς του Περιοδικού Πίνακα και όχι από πυρίμαχα στοιχεία, και ως εκ τούτου τα δεδομένα της παρούσας διδακτορικής διατριβής είναι τα πρώτα σε ότι αφορά στην απόκριση των πυρίμαχων δομών υψηλής εντροπίας στις συγκεκριμένες δοκιμές φθοράς ολίσθησης.

Επιπροσθέτως, και η **αντι-διαβρωτική μελέτη** των εν λόγω δομών σε χλωριούχα περιβάλλοντα είναι βιβλιογραφικά περιορισμένη, ενώ σε ότι αφορά τα περιβάλλοντα προσομοίωσης υγρών του ανθρωπίνου σώματος, **δεν έχει εντοπισθεί κάποια αντίστοιχη ερευνητική εργασία στη διεθνή βιβλιογραφία**. Προς αυτή την κατεύθυνση λοιπόν, η παρούσα διδακτορική διατριβή επιδιώκει να καλύψει το εν λόγω επιστημονικό κενό, προτείνοντας ταυτόχρονα και τους αντίστοιχους μηχανισμούς υποβάθμισης ανάλογα με τις εκάστοτε πειραματικές συνθήκες. Συμπερασματικά, θα μπορούσε να σημειωθεί ότι η βελτιωμένη απόκριση των παραγόμενων δειγμάτων όσον αφορά στις εξεταζόμενες επιφανειακές ιδιότητες και η σύγκριση των πειραματικών αποτελεσμάτων με τα αντίστοιχα δεδομένα εμπορικών μεταλλικών κραμάτων, αναμένεται να συντελέσει στην επέκταση της καινοτομικότητας του εν λόγω επιστημονικού εγχειρήματος σε εξειδικευμένους τομείς εφαρμογών με αντίστοιχες υψηλές απαιτήσεις.

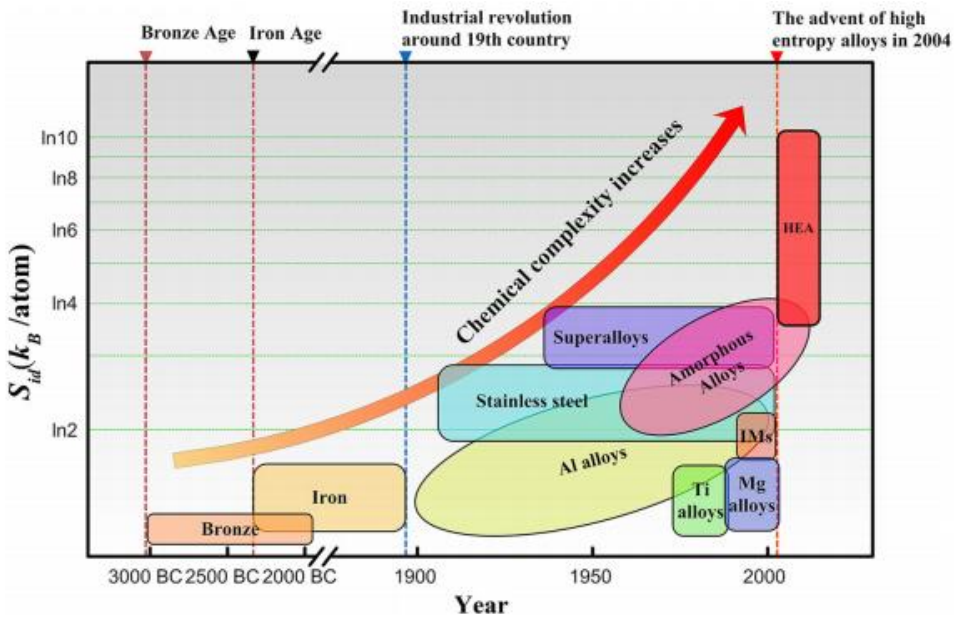
Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ - ΕΙΣΑΓΩΓΗ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή στα Κράματα Υψηλής Εντροπίας

1.1 Εισαγωγή

Κατά τη διάρκεια της εξέλιξης του ανθρώπινου είδους και της τεχνολογικής έρευνας, δημιουργήθηκε έντονα η ανάγκη εξερεύνησης των πρώτων υλικών που υπήρξαν στη Γη. Αρχικά διερευνήθηκαν μεταλλικά υλικά όπως ο χαλκός ή ο σίδηρος, ενώ στις μέρες μας διαθέτουμε πρόσβαση σε έναν αστρονομικά υψηλό αριθμό και ποικιλία καινοτόμων υλικών. Η **Εικόνα 1.1** παρέχει μια πανοραμική άποψη της προόδου στην ανάπτυξη και χρήση των υλικών με το πέρασμα χιλιάδων ετών. Η γραφική απεικόνιση των διαφόρων υλικών από τα κεραμικά ως τα μέταλλα ή τα πολυμερή και πιο πρόσφατα τα σύνθετα υλικά, αποδίδεται παραστατικά με τη συγκεκριμένη χαρτογράφηση. Η μετάβαση από την ανακάλυψή των νέων υλικών στη δυνατότητα χρήσης και περαιτέρω εξέλιξής τους είναι εμφανής σε βάθος ετών.



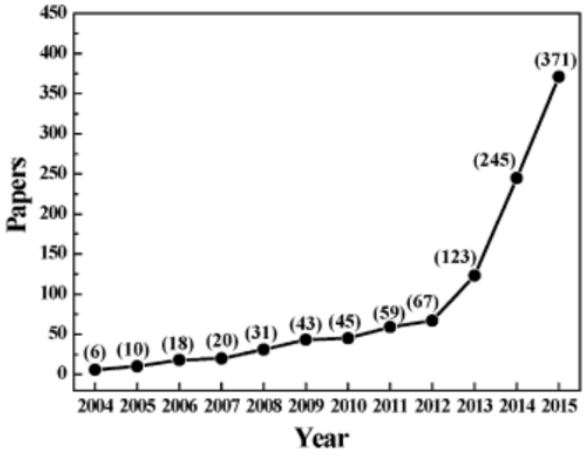
***Εικόνα 1.1*:** *Εξέλιξη της χημικής πολυπλοκότητας των μεταλλικών κραμάτων [He, 2017]*

Με βάση τα παραπάνω δεδομένα, για πάνω από πέντε χιλιετίες, τόσο ο σχεδιασμός, όσο και η παραγωγή των μεταλλικών κραμάτων βασίζονταν σε μια γενικότερη φιλοσοφία σύνθεσης με χρήση ενός κύριου κραματικού μέσου. Ωστόσο, στα εν λόγω μεταλλικά συστήματα παρατηρείται ένας περιορισμός σχετικά με το βαθμό ελευθερίας στην επιλογή διαφορετικών συστάσεων. Το στοιχείο αυτό εμπόδισε εν μέρη την ανάπτυξη νέων ιδιοτή-

των και μετέπειτα εφαρμογών και κατ' επέκταση ο τομέας του μετάλλου δε θα μπορούσε να θεωρηθεί πλήρως εξερευνημένος.

Η παραπάνω καινοτομία δεν άργησε να αναπτυχθεί και στα τέλη περίπου του 18ου αιώνα ο Γερμανός μεταλλουργός F.K. Achard ήταν ο πρώτος που μελέτησε τα πολυστοιχειακά κράματα αποτελούμενα από πέντε έως επτά κραματικά στοιχεία, ακολουθούμενος από τον B. Cantor *[Cantor, 2004]*. Στις αρχές του 20ου αιώνα ο J.W. Yeh *[Yeh, 2004]* που προέβη σε μια καθοριστικής σημασίας αλλαγή στον τρόπο σύνθεσης των μεταλλικών κραμάτων, εισάγοντας στο επιστημονικό προσκήνιο μια νέα κατηγορία μεταλλικών υλικών, τα ***Κράματα Υψηλής Εντροπίας - High Entropy Alloys (HEAs)***.

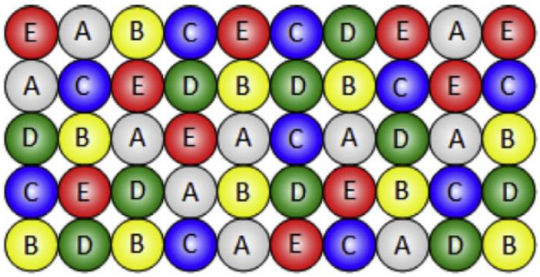
Η νέα αυτή ομάδα κραμάτων αναπτύσσεται έκτοτε με ταχύτατους ερευνητικούς ρυθμούς, ενώ η αλματώδεις αύξηση του αριθμού των επιστημονικών δημοσιεύσεων σχετικά με τα HEAs που διακρίνεται στην **Εικόνα 1.2** μαρτυρά το ολοένα αυξανόμενο ενδιαφέρον για την πολλά υποσχόμενη αυτή κατηγορία μεταλλικών υλικών *[Gao, 2016]*.



Εικόνα 1.2**:** *Ετήσιες δημοσιεύσεις στον τομέα των HEAs έως το 2015 [Gao, 2016]*

1.2 Ορισμός Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Ο συνήθης ορισμός ενός κράματος υψηλής εντροπίας δίδεται ως το κράμα εκείνο που περιέχει τουλάχιστον πέντε κύρια μεταλλικά κραματικά στοιχεία (N ≥ 5), με το καθένα απ' αυτά να έχει συγκέντρωση μεταξύ 5 – 35 at.% (**Εικόνα 1.3**) *[Cantor, 2007; Yeh, 2013; Miracle, 2014]*. Το κατώτερο όριο των πέντε στοιχείων επιβάλλεται μιας και αυτό θεωρείται το σημείο στο οποίο η εντροπία ανάμειξης του συστήματος είναι αρκετά υψηλή ώστε να εξισορροπήσει την ενθαλπία ανάμειξής του.



Εικόνα 1.3**:** *Σχηματική απεικόνιση ενός τυχαίου πενταδικού στερεού διαλύματος (Υπόθεση: όλα τα άτομα είναι του ιδίου μεγέθους) [Murty, 2014]*

Η όλη ιδέα πίσω από τον παραπάνω ορισμό βασίζεται στο γεγονός ότι η περιπλοκότητα των συστάσεων δεν είναι απαραίτητο να οδηγήσει και σε περίπλοκες μικροδομές, λόγω της επίδρασης θερμοδυναμικών παραμέτρων, αλλά και κινητικών παραγόντων. Πιο συγκεκριμένα, προτείνεται ότι τα μη διατεταγμένα (disordered) στερεά διαλύματα που δημιουργούνται στις περισσότερες περιπτώσεις των HEAs είναι ικανά να σχηματίσουν σταθερές δομές σε σχέση, για παράδειγμα, με κάποιες ενδομεταλλικές διατεταγμένες (ordered) ενώσεις, όταν το κράμα φέρει υψηλές τιμές εντροπίας ανάμειξης (ΔS_{mix}) *[Yeh, 2013]*.

1.3 Σημεία Κλειδιά στην Κατανόηση των Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Βιβλιογραφικά καταγράφονται πολλοί παράγοντες που επηρεάζουν την τελική μικροδομή και τις ιδιότητες ενός κράματος υψηλής εντροπίας. Ανάμεσα σε αυτούς, τέσσερα σημεία έχουν αναδειχθεί ως ιδιαίτερα σημαντικά *[Yeh, 2013; Yeh, 2006]*. Τα τέσσερα αυτά σημεία-κλειδιά είναι:

1) Από θερμοδυναμικής πλευράς, η υψηλή εντροπία
2) Από δομικής πλευράς, η έντονη παραμόρφωση του πλέγματος
3) Από κινητικής πλευράς, η βραδεία διάχυση και
4) Από πλευράς ιδιοτήτων, το φαινόμενο Cocktail.

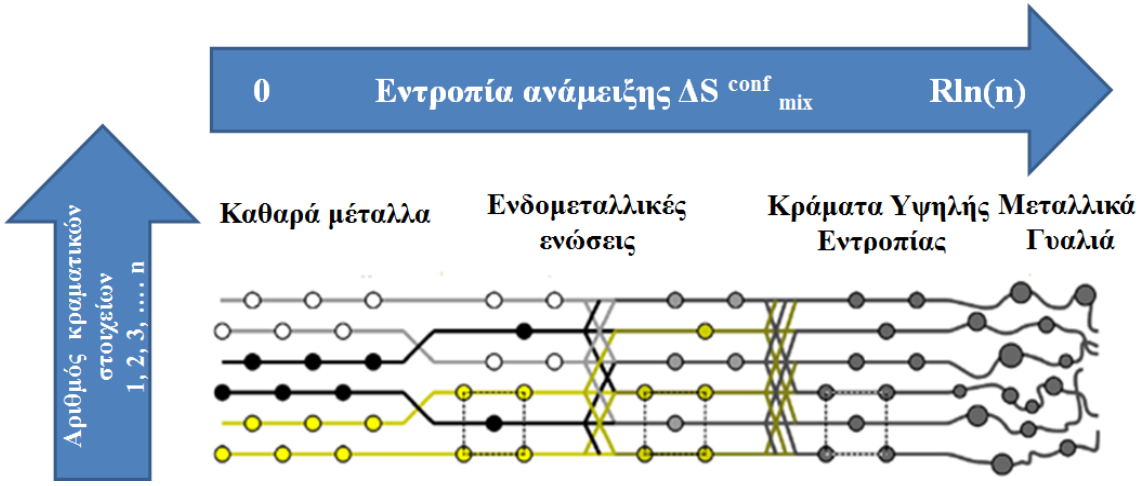
Στις παραγράφους που ακολουθούν θα γίνει μια σύντομη αναφορά στο καθένα από αυτά τα τέσσερα σημεία-κλειδιά για την πληρέστερη κατανόησή τους.

1.3.1 Επίδραση Υψηλής Εντροπίας

Η επίδραση της υψηλής εντροπίας ως ένας από τους παράγοντες που επηρεάζουν ή σταθεροποιούν τις προκύπτουσες φάσεις των κραμάτων υψηλής εντοπίας προτάθηκε για πρώτη φορά από τον Yeh *[Yeh, 2006]*. Με βάση τις έως τότε θεωρήσεις αναμένονταν πως στα ισο-ατομικά ή/και μη ισο-ατομικά πολυστοιχειακά κράματα θα επικρατούσε ο σχηματισμός πολύπλοκων ενδομεταλλικών ενώσεων έναντι των απλών φάσεων στερεών διαλυμάτων, αφού σύμφωνα με τον κανόνα φάσεων του Gibbs, ο αριθμός των φάσεων (P) ενός κράματος σε σταθερή πίεση και σε κατάσταση ισορροπίας δίδεται από τη σχέση P = C + 1 – F, όπου C είναι ο αριθμός των συστατικών και F ο μέγιστος αριθμός των θερμοδυναμικών βαθμών ελευθερίας του συστήματος. Ωστόσο, στην περίπτωση των περισσότερων HEAs παρατηρήθηκε κυρίως ο σχηματισμός απλών φάσεων στερεών διαλυμάτων, παρά πολύπλοκων ενδομεταλλικών ενώσεων *[Cantor, 2004; Yeh, 2004; Zhang, 2008; Zhang, 2012a]*.

Πιο συγκεκριμένα, στα HEAs παρατηρήθηκε ότι όσο υψηλότερη είναι η τιμή της διαφοράς στην εντροπία ανάμειξής τους, τόσο χαμηλότερη είναι η τιμή της ελεύθερης ενέργειας των σχηματιζόμενων στερεών διαλυμάτων, όπως προτείνει ο νόμος του Gibbs. Με αυτόν τον τρόπο ευνοείται η παραλαβή απλών στερεών διαλυμάτων ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες. Αντιθέτως, οι ενδομεταλλικές ενώσεις συνήθως σχηματίζουν διατεταγμένες φάσεις, με πολύ χαμηλές τιμές εντροπίας (**Εικόνα 1.4**), ενώ ειδικότερα οι στοιχειομε-

τρικές ενδομεταλλικές ενώσεις χαρακτηρίζονται από σχεδόν μηδενικές τιμές εντροπίας *[Yeh, 2013]*.

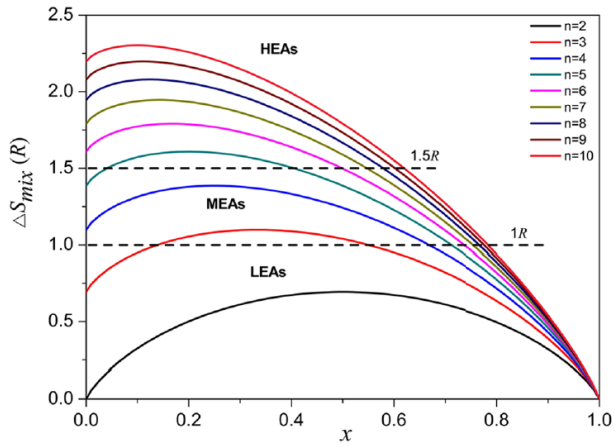


Εικόνα 1.4: *Εξέλιξη από την κατάσταση των καθαρών μετάλλων ως τα μεταλλικά γυαλιά με βάση τις τιμές της εντροπίας ανάμειξής τους*

Η βασική ιδέα πίσω από την παραλαβή απλών φάσεων στερεών διαλυμάτων, στηρίζεται στη θεωρία του χάους. Κύρια επιδίωξη είναι η μεγιστοποίηση της λεγόμενης εντροπίας ανάμειξης ενός κράματος αυξάνοντας τον αριθμό των στοιχείων κραματοποίησης της εκάστοτε δομής. *[He, 2016]*.

Μέσω της μεγιστοποίησης της εντροπίας ανάμειξης, ελαχιστοποιείται η ελεύθερη ενέργεια Gibbs υπέρ ενός μονοφασικού υλικού ($\mathbf{\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}}$). Έτσι, με την παραγωγή ενός υψηλού βαθμού σύγχυσης στο κράμα, λόγω της ανάμειξης πολλών διαφορετικών κραματικών μέσων, το υλικό «αποφασίζει» να κρυσταλλώσει μόνο σε μία φάση. Αυτή η ιδέα φυσικά δε λειτουργεί για όλες τις παραλλαγές των ενώσεων, ωστόσο, έχουν εντοπιστεί αρκετά κράματα που ακολουθούν αυτήν την υπόθεση.

Όπως αναφέρθηκε, η διαφορά εντροπίας μεταξύ των στερεών διαλυμάτων και των ενδομεταλλικών ενώσεων είναι ιδιαίτερα μεγάλη εξαιτίας του πολυ-στοιχειακού σχεδιασμού των HEAs. Για παράδειγμα, η εντροπία ανάμειξης ενός πενταδικού στερεού διαλύματος ισούται με 1.61R, δηλαδή με 13.38 J/K·mol, όπως απεικονίζεται και στο διάγραμμα της **Εικόνας 1.5**. Η τιμή αυτή προτείνεται ως το κατώτερο όριο διάκρισης μεταξύ ενός κράματος υψηλής εντροπίας σε σχέση με ένα κράμα μέτριας εντοπίας. Επίσης, η τιμή 0.69R ορίζεται ως το όριο μετάβασης από τα κράματα μέτριας στα κράματα χαμηλής εντροπίας, μιας και κάθε μικρότερη τιμή εντροπίας σε σχέση με αυτή, αναμένεται πως δε θα είναι ικανή να υπερκεράσει τις ενδεχόμενες ασθενείς δεσμικές ενέργειες των προκυπτόντων στερεών διαλυμάτων διασφαλίζοντας έτσι τηθερμοδυναμική του σταθερότητα *[Murty, 2014]*.



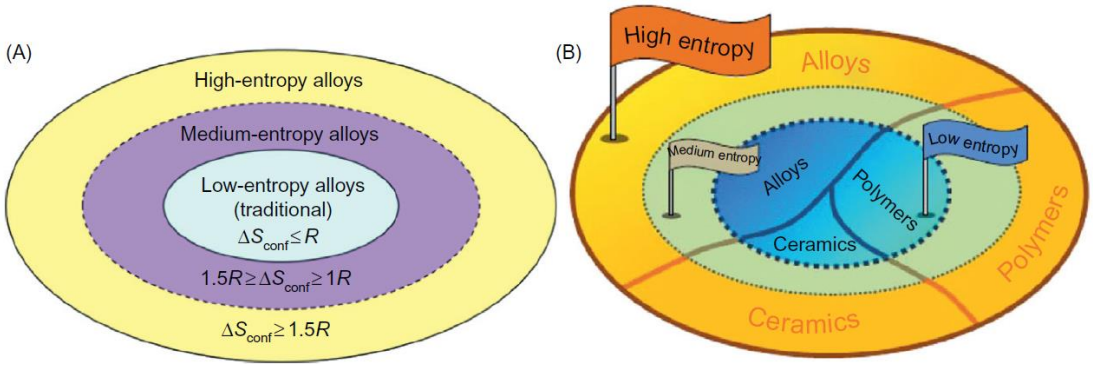
Εικόνα 1.5*: *Εντροπία ανάμειξης ΔS_{mix} ισο-ατομικών κραμάτων συναρτήσει του αριθμού των συστατικών τους (n=2-10) [Zhou, 2018]

Στον **Πίνακα 1.1** συνοψίζονται όλες οι τιμές της εντροπίας ανάμειξης για ισο-ατομικά κράματα που διαθέτουν έως και 10 κραματικά στοιχεία.

Πίνακας 1.1*: *Τιμές εντροπίας ανάμειξης για ισο-ατομικά κράματα με έως 10 κραματικά στοιχεία (N = 1 - 10)

N	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ΔS_{mix}	0	0.69R	1.1R	1.39R	1.61R	1.79R	2.08R	2.2R	2.3R	2.4R

Με βάση την παραπάνω κατηγοριοποίηση μπορεί να δοθεί και μια πρώτη σχηματική αναπαράσταση του παγκόσμιου χάρτη των κραμάτων, λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές τις εντροπίας τους, καθώς και τη θέση τους σε σχέση με τις υπόλοιπες κατηγορίες των υλικών (**Εικόνα 1.6**).



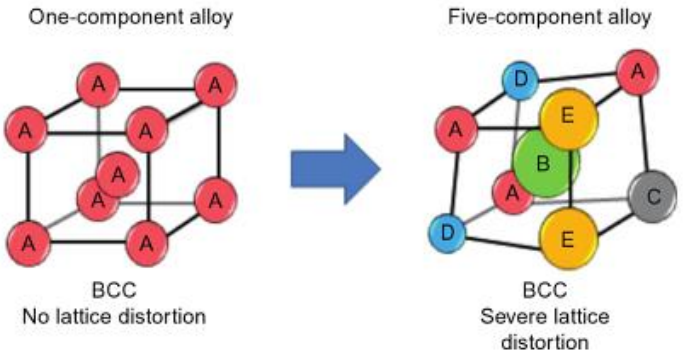
Εικόνα 1.6*: *Α) Παγκόσμιος χάρτης κραμάτων με βάση τις τιμές της εντροπίας και Β) Θέση HEAs σε σχέση με τα υπόλοιπα υλικά [Cheng, 2006]

1.3.2 Έντονη Παραμόρφωση Πλέγματος

Το κρυσταλλικό πλέγμα ενός κράματος υψηλής εντροπίας δομείται από διαφορετικά στοιχεία, καθένα εκ των οποίων διαθέτει προφανώς και διαφορετικό μέγεθος. Αυτές οι διαφορές μεγέθους μεταξύ των κραματικών στοιχείων αναπόφευκτα οδηγούν και σε έντονη παραμόρφωση του πλέγματος του εκάστοτε κράματος. Πιο συγκεκριμένα, η εισα-

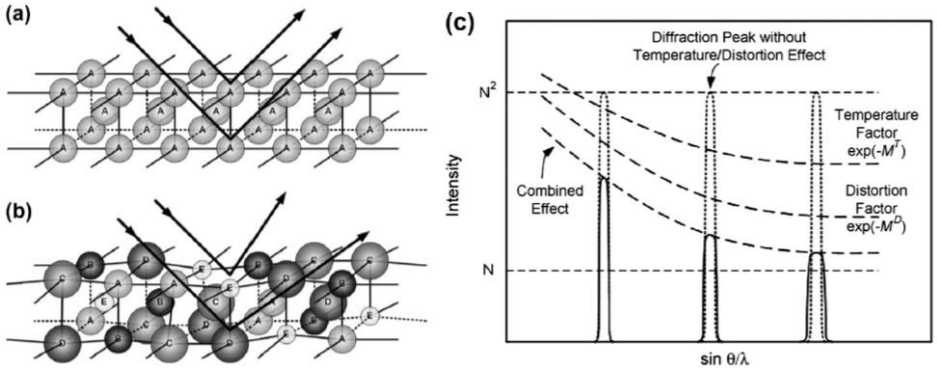
γωγή ατόμων αντικατάστασης στο αρχικό πλέγμα του μητρικού υλικού προκαλεί μετατόπιση των ατόμων που γειτνιάζουν από τις αρχικές τους θέσεις, δημιουργώντας έντονα πεδία παραμόρφωσης και προκαλώντας αλλαγές στην παράμετρο πλέγματος της τελικής δομής *[Pickering, 2016]*. Η τοπική παραμόρφωση γύρω από κάθε άτομο συνδέεται και με την κίνηση των διαταραχών του υλικού, οδηγώντας στη δημιουργία μηχανισμού σκλήρυνσης λόγω στερεού διαλύματος *[Zhang, 2012a; Zhou, 2007]*..

Αναλυτικότερα, εκτός από τη διαφορά ατομικού μεγέθους και η διαφορά της δεσμικής ενέργειας και της κρυσταλλικής δομής μεταξύ των επιμέρους στοιχείων από τα οποία αποτελείται το εκάστοτε κράμα, αποδεικνύεται ότι προκαλούν έντονη παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος. Στην **Εικόνα 1.7** παρουσιάζεται σχηματικά η παραμόρφωση πλέγματος ενός κράματος με bcc δομή αποτελούμενο από πέντε συστατικά.



Εικόνα 1.7**:** *Σχηματική παρουσίαση της παραμόρφωσης ενός πενταδικού bcc πλέγματος [Cheng, 2006]*

Η έντονη παραμόρφωση του πλέγματος μειώνει επίσης τη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα των κραμάτων υψηλής εντροπίας, εξαιτίας της αυξημένης δυνατότητας σκέδασης κατά τη διάδοση των ηλεκτρονίων *[Yeh, 2013]*. Μαζί μ' αυτά, ερευνητές συσχέτισαν την παραμόρφωση του πλέγματος των HEAs και με μια πιθανή ανώμαλη μείωση των εντάσεων των κορυφών Περίθλασης Ακτίνων-Χ σε διάφορα συστήματα υψηλής εντροπίας (**Εικόνα 1.8**) *[Yeh, 2007]*.



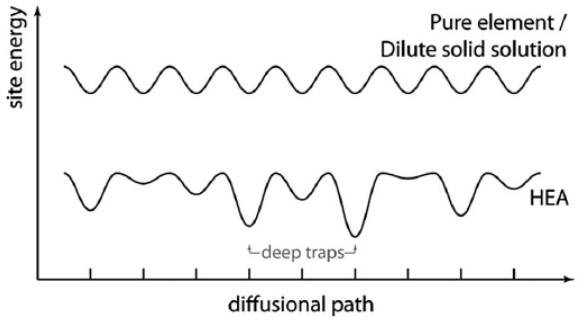
Εικόνα 1.8**:** *Σχηματική αναπαράσταση της επίδρασης της παραμόρφωσης του πλέγματος α) σε μια κυψελίδα με όλα τα άτομα να είναι ίδια; b) σε μια παραμορφωμένη κυψελίδα με άτομα διαφορετικών μεγεθών; c) επίδραση θερμοκρασίας και παραμόρφωσης πλέγματος στην ένταση κορυφών XRD [Yeh, 2007]*

1.3.3 Βραδεία Διάχυση

Η διάχυση και η κινητική του εκάστοτε μετασχηματισμού φάσεων στα HEAs είναι μικρότερες σε σχέση με αυτές των συμβατικών κραμάτων *[Chen, 2007]*. Η παρατήρηση αυτή συνδέεται με τις διακυμάνσεις των τιμών της ενέργειας σε συγκεκριμένες θέσεις του κρυσταλλικού πλέγματος των HEAs (**Εικόνα 1.9**) και μπορεί να αποδοθεί στους εξής λόγους:

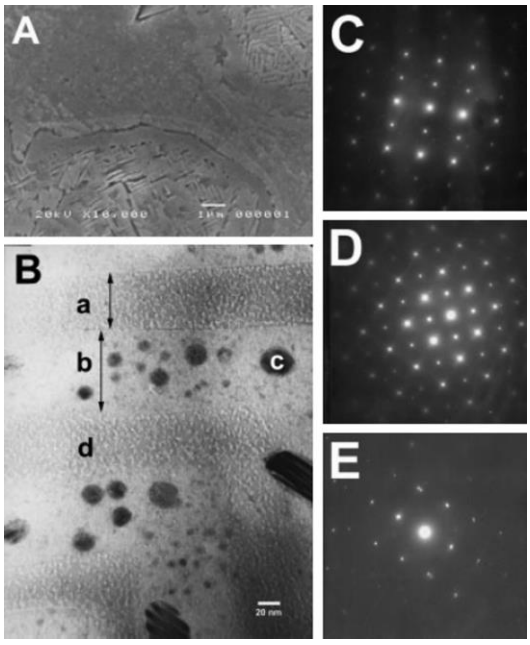
α) Στα κράματα υψηλής εντροπίας τα γειτονικά άτομα κάθε πλεγματικής θέσης είναι διαφορετικά μεταξύ τους. Αυτή η διαφορά στην ατομική χωρική διευθέτηση δημιουργεί διαφορετικές δεσμικές και τοπικές ενέργειες σε κάθε σημείο. Όταν για παράδειγμα, ένα άτομο μεταπηδά σε μια θέση κατώτερης ενεργειακής στάθμης, «εγκλωβίζεται» εκεί και η δυνατότητα να ξεφύγει είναι μειωμένη. Αντιθέτως, εάν η θέση στην οποία θα μεταβεί το άτομο είναι ενεργειακά αναβαθμισμένη, τότε έχει μεγαλύτερες πιθανότητες να επιστρέψει στην αρχική του θέση. Και τα δυο αυτά σενάρια μειώνουν την κινητική της διάχυσης.

β) Ο ρυθμός διάχυσης κάθε στοιχείου σε ένα HEA είναι επίσης διαφορετικός. Κάποια στοιχεία είναι λιγότερο ενεργά (όπως για παράδειγμα τα στοιχεία με τα υψηλότερα σημεία τήξης) και έχουν μικρότερες πιθανότητες επιτυχούς μεταπήδησης σε κενές θέσεις σε σχέση με άλλα. Ωστόσο, κατά το μετασχηματισμό φάσεων, απαιτείται ουσιαστικά μια συνεργατική δράση για τη διάχυση όλων των εμπλεκόμενων στοιχείων.



Εικόνα 1.9: *Σχηματική αναπαράσταση της διαφοράς του ενεργειακού προφίλ κατά τη διάχυση σε ένα κοινό στερεό διάλυμα και σε μια δομή υψηλής εντροπίας [Pickering, 2016]*

Σε γενικές γραμμές, προτείνεται ότι η βραδεία διάχυση των HEAs μπορεί να οδηγήσει ακόμα και στη δημιουργία υπέρκορων καταστάσεων ή στην παραλαβή νανοκατακρημνισμάτων *[Yeh, 2004; Tsai, 2008; Singh, 2011]*. Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση του κράματος CuCoNiCrFe (**Εικόνα 1.10**) με την εμφάνιση νανοκατακρημνισμάτων διαμέτρου της τάξεως των 7-50 nm, κοντά στην fcc φάση *[Yeh, 2004]*. Η εικόνα αυτή αποδεικνύει επίσης πως οι λαμβανόμενες δομές των HEAs μπορεί να είναι ιδιαιτέρως περίπλοκες, αποτελούμενες από ποικίλες φάσεις (στερεά διαλύματα, διατεταγμένες ή μη ακόμα και άμορφες φάσεις). Το στοιχείο αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι οι αλληλεπιδράσεις μεταξύ των επιμέρους στοιχείων του κράματος με το τελικό υλικό είναι ιδιαίτερα υψηλές, χωρίς αυτό όμως να υποβαθμίζει και την τελική σπουδαιότητα του αντίστοιχου συστήματος από πλευράς μικροδομικού ενδιαφέροντος και μετέπειτα εφαρμογών *[Zhang, 2014a]*.



Εικόνα 1.10**:** *Μικροδομή κράματος CuCoNiCrAlFe. Διακρίνεται η ύπαρξη νανο-κατακρημνισμάτων [Yeh, 2004]*

Τέλος, το φαινόμενο της βραδείας διάχυσης συμβάλει και στην εξαιρετική δράση των HEAs ως μέσα επικάλυψης σε συστήματα φραγμών διάχυσης (thermal barrier coatings) *[Tsai, 2011; Senkov, 2010]*, ενώ εξασφαλίζει και τη βελτιωμένη αντοχή και δομική σταθερότητά τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Για τους ίδιους λόγους, τα HEAs παρουσιάζουν και εξαιρετική αντοχή σε ερπυσμό, γεγονός που επιμηκύνει και το χρόνο ζωής τους σε υψηλές θερμοκρασίες *[Cheng, 2006]*.

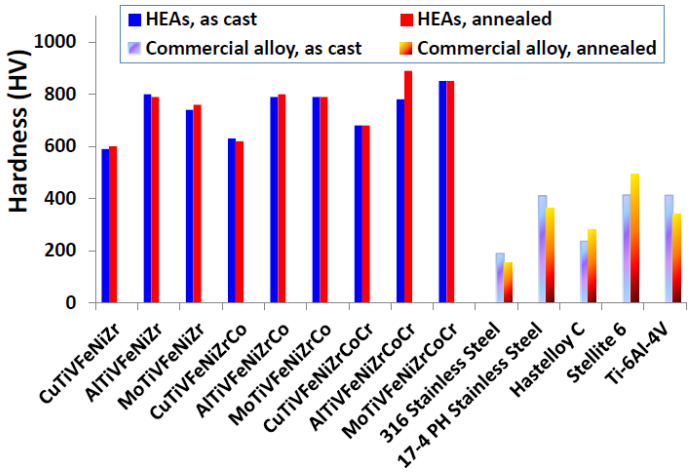
1.3.4 Φαινόμενο Cocktail

Οι ιδιότητες των HEAs σχετίζονται προφανώς με τις ιδιότητες των επιμέρους στοιχείων από τα οποία αυτά αποτελούνται. Στα κράματα υψηλής εντροπίας η επίδραση του φαινόμενου cocktail στο σύνολο των ιδιοτήτων του τελικού κράματος δίνει έμφαση στην ενίσχυση των ιδιοτήτων στην περίπτωση που το HEA αποτελείται από τουλάχιστον πέντε κραματικά στοιχεία.

Ωστόσο, πέρα από τις ιδιότητες των επιμέρους στοιχείων, η αλληλεπίδραση μεταξύ των κραματικών στοιχείων θα πρέπει να ληφθεί πολύ σοβαρά υπόψη. Έτσι, οι μακροσκοπικές ιδιότητες των HEAs δεν προέρχονται μόνο από τη μέση τιμή της εκάστοτε ιδιότητας κάθε στοιχείου, αλλά περιλαμβάνουν επίσης και τις πιθανές επιδράσεις που προέρχονται από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στοιχείων και της παραμόρφωσης του πλέγματός τους. Στο σύνολό του, το φαινόμενο cocktail φαίνεται να επηρεάζει το τελικό κράμα, τόσο σε ατομική κλίμακα όσο και σε επίπεδο μικρο-κλίμακας *[Yeh, 2013]*.

Ένα αντιπροσωπευτικό παράδειγμα της υπέρθεσης των ιδιοτήτων του τελικού κράματος ανάλογα με την προσθήκη των επιμέρους συστατικών του, παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.11**. Στο διάγραμμα, παρουσιάζονται ενδεικτικές τιμές σκληρότητας διαφόρων HEAs στην as-cast κατάστασή τους και μετά από ανόπτηση (1000^{o}C -12 ώρες) εν συγκρίσει με

τις αντίστοιχες τιμές γνωστών εμπορικών κραμάτων (π.χ. του ανοξείδωτου χάλυβα 17-4 PH, του χάλυβα 316L και του κράματος Hastelloy). Ενδεικτικά επισημαίνεται ότι το κράμα MoTiVFeNiZrCoCr φέρει πολύ υψηλές τιμές σκληρότητας της τάξεως των 800 HV, ενώ το κράμα CuTiVFeNiZr σκληρομετρήθηκε περίπου στα 600 HV *[Zhang, 2014a]*.



Εικόνα 1.11*: *Εύρος τιμών σκληρότητας για διάφορα HEAs στην as-cast κατάστασή τους και μετά από ανόπτηση σε σχέση με διάφορα εμπορικά κράματα [Zhang, 2014a]

1.4 Θερμοδυναμικοί Παράμετροι – Εμπειρικά Κριτήρια Σχηματισμού Φάσεων Στερεών Διαλυμάτων στα Κράματα Υψηλής Εντροπίας

Παρόλο που το όνομα των κραμάτων υψηλής εντροπίας παραπέμπει στο ότι ο κυρίαρχος παράγοντας για τον έλεγχο του σχηματισμού των φάσεών τους θα είναι μόνο η εντροπία ανάμειξης, αυτό δεν ισχύει απόλυτα.

Οι κλασσικοί κανόνες των Hume-Rothery για το σχηματισμό δυαδικών στερεών διαλυμάτων περιλαμβάνουν τα εξής μεγέθη: 1) τη διαφορά στο ατομικό μέγεθος 2) τη συγκέντρωση ηλεκτρονίων 3) τη διαφορά στην κρυσταλλική δομή και 4) τη διαφορά ηλεκτραρνητικότητας *[Zhang, 2008]*. Πέρα από αυτούς τους παράγοντες, η ενθαλπία και η εντροπία ανάμειξης αποδεικνύεται πως είναι οι κυριότερες θερμοδυναμικοί παράμετροι σχηματισμού φάσεων στερεών διαλυμάτων στα HEAs.

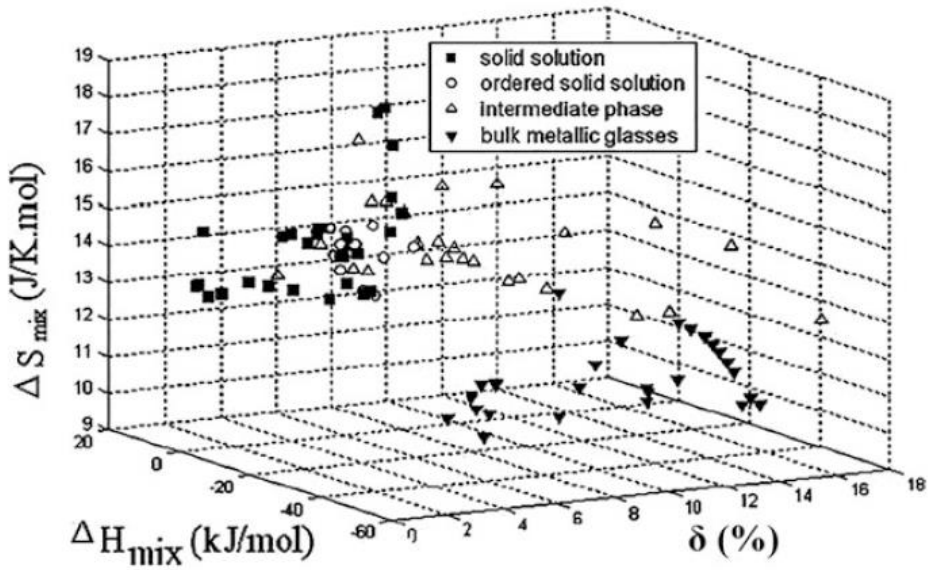
Α) Θερμοδυναμικά Κριτήρια Zhang - Guo (δ, ΔH_{mix}, ΔS_{mix}, VEC)

Οι Zhang *[Zhang, 2008]* και Guo *[Guo, 2011a]* μελέτησαν πρώτοι την επίδραση των νέων αυτών παραμέτρων στο σχηματισμό φάσεων στερεών διαλυμάτων στα κράματα υψηλής εντροπίας και κατέληξαν σε παρόμοια συμπεράσματα: ο σχηματισμός απλών ή περίπλοκων φάσεων εξαρτάται κυρίως από την διαφορά στην ενθαλπία ανάμειξης (ΔH_{mix}), τη διαφορά στην εντροπία ανάμειξης (ΔS_{mix}) και τη διαφορά ατομικού μεγέθους (δ) μεταξύ των επιμέρους κραματικών στοιχείων που συνιστούν το εκάστοτε κράμα υψηλής εντροπίας.

Έτσι, για να σχηματιστούν στα HEAs απλές φάσεις (fcc, bcc, διατεταγμένες ή μη) θα πρέπει να πληρούνται ταυτόχρονα οι ακόλουθες 3 συνθήκες:

$$-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7 \text{ kJ/mol}$$
$$\delta \leq 8.5$$
$$11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19.5 \text{ J/(K·mol)}$$

Στην **Εικόνα 1.12** παρουσιάζεται η υπέρθεση των τριών αυτών μεγεθών.



Εικόνα 1.12*: *Επίδραση των παραμέτρων ΔH_{mix}, δ, και ΔS_{mix} στη σταθερότητα των φάσεων ισο-ατομικών HEAs [Gao, 2016]

Όπως γίνεται αντιληπτό από την παραπάνω εικόνα, η εκπλήρωση της συνθήκης μόνο για την εντροπία ανάμειξης δεν είναι επαρκής ώστε να σχηματιστεί μια φάση απλού στερεού διαλύματος στα ισο-ατομικά HEAs.

Γενικά, η εντροπία ανάμειξης αντικατοπτρίζει την πολυπλοκότητα του παραγόμενου συστήματος. Όσο υψηλότερη είναι η τιμή της, τόσο πιο δύσκολο είναι για το σύστημα να σχηματίσει διατεταγμένες δομές. Έτσι, οι τιμές της ΔS_{mix} θα πρέπει να είναι αρκετά υψηλές μιας και αποτελούν έναν από τους βασικούς παράγοντες σταθεροποίησης των απλών φάσεων. Επίσης, ο σχηματισμός τυχαίων στερεών διαλυμάτων ή μερικώς διατεταγμένων στερεών φάσεων ευνοείται από τις υψηλές τιμές της εντροπίας ανάμειξης. Παρόλα αυτά, όταν το σύστημα οδηγείται σε κατάσταση υψηλής αταξίας υπάρχει και η πιθανότητα να δημιουργηθούν άμορφες φάσεις. Σε αυτή την περίπτωση θα χρειαστεί να εισαχθούν οι άλλες δυο προαναφερθείσες παράμετροι, αυτές της διαφοράς στο ατομικό μέγεθος και στην ενθαλπία ανάμειξης.

Ειδικότερα, η απαίτηση για μικρές διαφορές στο ατομικό μέγεθος των επιμέρους στοιχείων που συνιστούν το εκάστοτε κράμα υπαγορεύεται από τη θεωρία περί μη τοπολογικής σταθερότητας που πρότεινε ο Egami *[Egami, 1984; Egami, 1997; Egami, 2011]*. Πιο συγκεκριμένα, τα άτομα που έχουν διαφορετικό ατομικό μέγεθος δέχονται έντονες πιέσεις όταν βρίσκονται σε ένα κρυσταλλικό πλέγμα, γεγονός που οδηγεί σε τοπική ελαστική παραμόρφωση αυτού. Έτσι, πάνω από μια κρίσιμη τιμή παραμόρφωσης το σύστημα καθίσταται μη σταθερό και μπορεί να οδηγηθεί ακόμα και σε υαλώδη μετάβαση.

Απ' την άλλη, η απαίτηση για χαμηλή τιμή ενθαλπίας ανάμειξης σχετίζεται με το σχηματισμό clusters, υπό την έννοια ότι όσο πιο αρνητικές τιμές έχει η τιμή της ενθαλπίας, τόσο πιο ευνοϊκός είναι ο σχηματισμός χημικά διατεταγμένων ενώσεων και όχι φάσεων στερεών διαλυμάτων *[Mattern, 2007; Fujita, 2009; Tong, 2005a]*. Επίσης, η ενθαλπία ανάμειξης δε θα πρέπει να λαμβάνει ούτε ιδιαίτερα μεγάλη τιμή, διότι οι πολύ θετικές τιμές ενθαλπίας οδηγούν σε διαχωρισμό φάσεων, ενώ οι πολύ αρνητικές τιμές οδηγούν συνήθως σε παραλαβή ενδομεταλλικών ενώσεων.

Οι παραπάνω θερμοδυναμικοί παράμετροι προσδιορίζονται μαθηματικά από τις ακόλουθες εξισώσεις *[Zhang, 2008; Guo, 2011a]*:

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

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

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i\#j}^{n} \Omega_{i\ j} c_i c_j \quad \textbf{(2)}$$

όπου $\Omega ij = 4\Delta H_{mix}{}^{AB}$, $\Delta H_{mix}{}^{AB}$ είναι η ενθαλπία ανάμειξης των δυαδικών συστημάτων AB; και

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

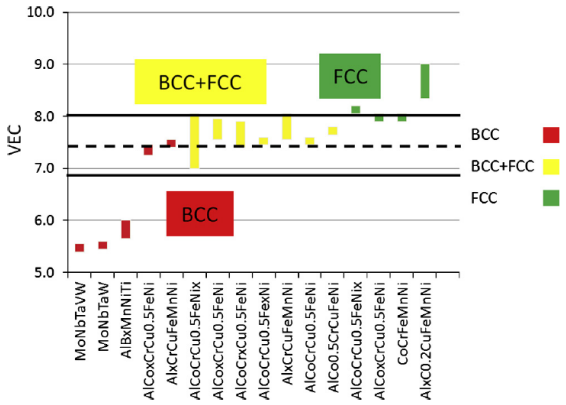
όπου R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Μια ακόμα παράμετρος που αποδεικνύεται χρήσιμη στον επιμέρους προσδιορισμό των φάσεων των HEAs αφορά τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων σθένους (Valance Electron Concentration - VEC). Η VEC προσδιορίζεται από την εξίσωση:

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

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

Η τιμή VEC παίζει καθοριστικό ρόλο στον προσδιορισμό του τύπου της λαμβανόμενης φάσης στα HEAs. Έτσι, για τιμές VEC ≥ 8 ευνοείται ο σχηματισμός στερεών διαλυμάτων τύπου fcc, ενώ για τιμές VEC < 6.87 ευνοείται ο σχηματισμός στερεών διαλυμάτων τύπου bcc *[Guo, 2011b]* (**Εικόνα 1.13**).



***Εικόνα 1.13**: Εξάρτηση μεταξύ του αριθμού VEC και του είδους των φάσεων που θα σχηματιστούν σε διάφορα συστήματα HEAs [Guo, 2011b]*

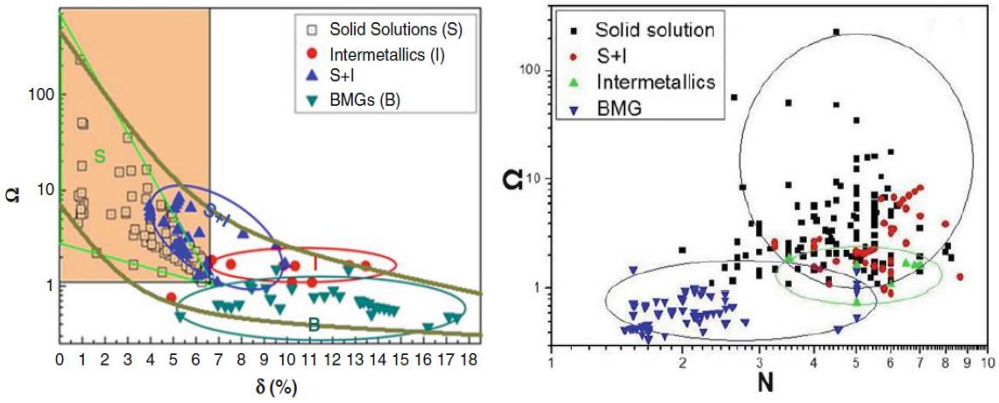
Β) Θερμοδυναμικό Κριτήριο Yang – Zhang (Ω)

Μια νέα παράμετρος, Ω, που συνδυάζει την επίδραση μεταξύ της διαφοράς εντροπίας ΔS_{mix} και αυτής της ενθαλπίας ΔH_{mix} στη σταθερότητα των σχηματιζόμενων στερεών διαλυμάτων, προτάθηκε από τους Yang και Zhang *[Yang, 2012a; Zhang, 2012a]*. Η παράμετρος Ω προσδιορίζεται από την εξίσωση:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad \textbf{(5)} \quad \text{με} \quad T_m = \sum_{i=1}^{N} x_i (T_m)_i \quad \textbf{(6)}$$

όπου T_m είναι η μέση τιμή της θερμοκρασίας τήξης ενός N-συστατικού κράματος με i κραματικά μέσα, όπως αυτή προκύπτει από τον κανόνα των μιγμάτων.

Αναλύοντας το σχηματισμό των λαμβανόμενων φάσεων με χρήση των παραμέτρων Ω και δ σε διάφορα συστήματα της βιβλιογραφίας (**Εικόνα 1.14**), προέκυψαν οι οριακές τιμές των δυο παραμέτρων γα την παραλαβή απλών φάσεων στερεών διαλυμάτων. Οι τιμές αυτές υποδεικνύονται ως $\Omega > 1.1$ και $\delta \leq 6.6$, αντίστοιχα.



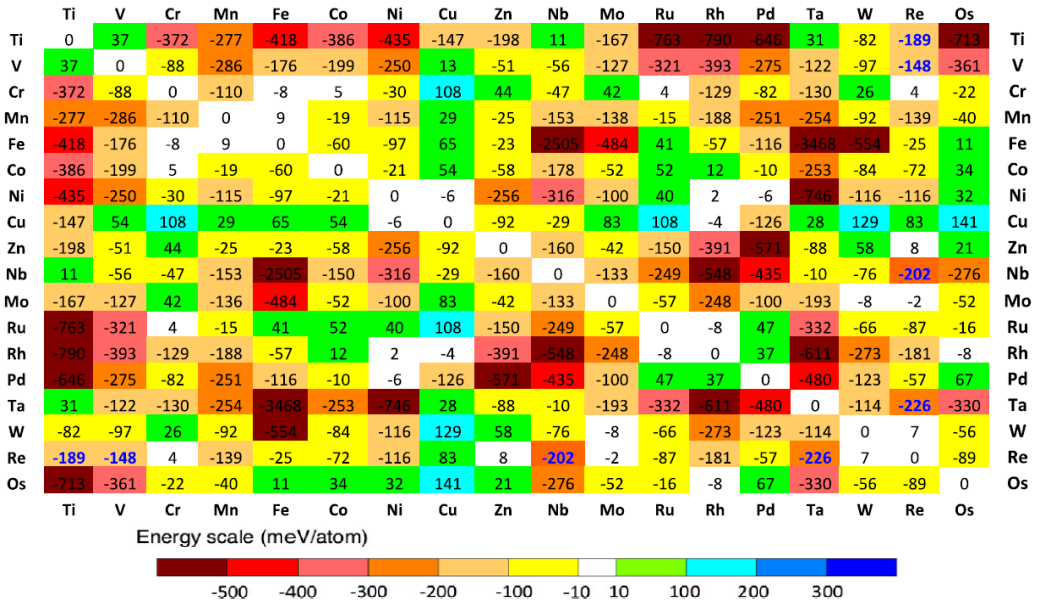
Εικόνα 1.14: *Διαγράμματα επιλογής φάσεων στα HEAs με βάση τις παραμέτρους Ω και δ και με βάση τον αριθμό (N) των κραματικών στοιχείων του εκάστοτε κράματος [Zhang, 2014c]*

Γ) Θερμοδυναμικό Κριτήριο Troparevsky (ΔH_f)

Στην πρόσφατη διεθνή βιβλιογραφία προτείνεται ένα ακόμα μοντέλο πρόβλεψης των μονοφασικών κραμάτων υψηλής εντροπίας που βασίζεται στη χρήση υπολογιστικών μεγεθών σχετικά με την ενθαλπία σχηματισμού των επιμέρους δυαδικών ενώσεων που συνιστούν το τελικό σύστημα. Το συγκεκριμένο μοντέλο *[Troparevsky, 2015]* επαληθεύει το σχηματισμό πολλών γνωστών μονοφασικών κραμάτων υψηλής εντροπίας και προβλέπει νέες πιθανές συστάσεις που θα μπορούσαν να δώσουν μονοφασικά στερεά διαλύματα με πέντε, έξι ή/και επτά συστατικά.

Πιο συγκεκριμένα, στην περίπτωση των πενταδικών ισο-ατομικών κραμάτων υψηλής εντροπίας το προτεινόμενο μοντέλο προτείνει ότι οι τιμές των ενθαλπιών σχηματισμού των δυαδικών ενώσεων θα πρέπει να κυμαίνονται στο εύρος $-138 < \Delta H_f < 37$ meV/atom, έτσι ώστε ιδανικά να προκύψουν μονοφασικά στερεά διαλύματα. Το ίδιο όριο διευρύνεται στο εύρος $-232 < \Delta H_f < 37$ meV/atom για την περίπτωση που στο κράμα μετέχουν πυρίμαχα στοιχεία.

Η ελάχιστη τιμή του παραπάνω εύρους ορίζεται βάσει της ιδανικής εντροπίας ανάμειξης $-T\cdot\Delta S_{mix}$, ενώ η μέγιστη τιμή αντιστοιχεί σε αυτή της μέγιστης ΔH_f για την οποία το κράμα δεν υφίσταται διαχωρισμό φάσης εξαιτίας της αναμειξιμότητας κάποιων δυαδικών ζευγών *[Otto, 2013]*. Στην **Εικόνα 1.15** παρουσιάζεται ένας ενδεικτικός ενθαλπικός χάρτης (18x18) με τις υπολογισθείσες τιμές της ενθαλπίας ανάμειξης των πιο ευρέως χρησιμοποιούμενων στοιχείων στα HEAs, κατανέμοντάς τα χρωματικά σε μια αντίστοιχη ενεργειακή κλίμακα.



***Εικόνα 1.15**: Υπολογισμένες τιμές ενθαλπίας σχηματισμού των δομών χαμηλότερης ενέργειας των δυαδικών ενώσεων σχετικά με το σχηματισμό φάσεων από τα αντίστοιχα στοιχεία [Troparevsky, 2015]*

Από την αξιολόγηση των παραπάνω δεδομένων αποδεικνύεται για μια ακόμα φορά πως η εντροπική συμβολή δεν είναι από μόνη της αρκετή για το σχηματισμό μονοφασι-

κών δομών. Αυξάνοντας τον αριθμό των συστατικών σε ένα σύστημα (και κατ' επακόλουθο την εντροπία αυτού), αυξάνεται αναπόφευκτα και η πιθανότητα σχηματισμού σταθερών ενδομεταλλικών ενώσεων. Το γεγονός αυτό όπως αναφέρθηκε ήδη, σχετίζεται άμεσα με την παραλαβή πολύ αρνητικών τιμών στις ενθαλπίες σχηματισμού.

Δ) Θερμοδυναμικό Κριτήριο King (Φ)

Ένα ακόμα κριτήριο για την πρόβλεψη σχηματισμού μονοφασικών κραμάτων υψηλής εντροπίας αναπτύχθηκε πρόσφατα, χρησιμοποιώντας ως βάση το μοντέλο Miedema *[Takeutchi, 2005]* για τον υπολογισμό των τιμών της ενθαλπίας ανάμειξης μεταξύ των δυαδικών ζευγών των ενώσεων που συνιστούν το εκάστοτε τελικό σύστημα *[King, 2016]*.

Το μοντέλο αυτό, εισάγει μια νέα παράμετρο, Φ, που 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 διαφορισμό. Έτσι, η παράμετρος Φ δίδεται από τη σχέση: $\Phi = \frac{\Delta G_{ss}}{-|\Delta G_{\max}|}$ **(7)**

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

$$\Delta H^{form}(ss) = \sum_{i=0}^{j} x_i \sum_{\substack{k=0 \\ k\neq i}}^{j} x_k^f \, \Delta H_{i,k}^{form}(ss) \quad \textbf{(8)}$$

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-στο στοιχείο του κράματος και $\Delta H_{i,k}{}^{form}(ss)$ 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. Τα ανωτέρω θερμοδυναμικά μεγέθη για οποιοδήποτε συνδυασμό στοιχείων υπολογίζονται σε βάση δεδομένων η οποία είναι διαθέσιμη στην ιστοσελίδα www.alloyASAP.com.

Η τιμή της διαφοράς εντροπίας υπολογίζεται με βάση την εξίσωση (3), θεωρώντας αμελητέες τις υπόλοιπες τρεις συνεισφορές (δόνησης, μαγνητικού διπόλου και ηλεκτρονιακής τυχαιότητας), ενώ η αντίστοιχη τιμή για ενδομεταλλικές ενώσεις θεωρείται μηδενική.

Το μοντέλο έχει εξεταστεί σε περίπου 185 πειραματικά συστήματα υψηλής εντροπίας που έχουν ήδη προταθεί βιβλιογραφικά, προτείνοντας το σχηματισμό ενός τυχαίου στερεού διαλύματος στα HEAs όταν η τιμή της παραμέτρου Φ είναι μεγαλύτερη από 1 (Φ>1).

Μεταξύ των εξεταζόμενων συστημάτων, δεκαέξι κράματα απέκλιναν σε ότι αφορά τη θεωρητική πρόβλεψη περί μονοφασικότητας, γεγονός που αποδίδεται στο σχηματισμό ενός βαθμού τακτικότητας (ordering), όπως αυτό επαληθεύτηκε και με DFT υπολογι-

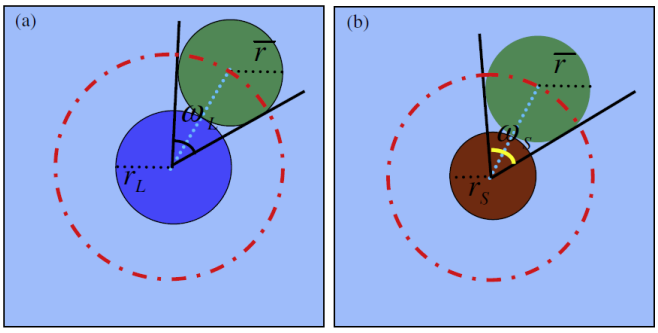
σμούς. Σε κάθε περίπτωση και το εν λόγω κριτήριο αποτελεί ένα ακόμα θεωρητικό εργαλείο πρόβλεψης διαφόρων θερμοδυναμικών παραμέτρων που σχετίζονται με την παραλαβή μονοφασικών ή μη στερεών διαλυμάτων στα HEAs.

Ε) Γεωμετρικό Κριτήριο Wang (γ)

Συνεχίζοντας την προσπάθεια εύρεσης αποτελεσματικών κριτηρίων πρόβλεψης των σχηματιζόμενων στερεών διαλυμάτων στα HEAs, εισήχθη μια ακόμα παράμετρος που σχετίζεται με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του εκάστοτε συστήματος και πιο συγκεκριμένα με τον παράγοντα ατομικής πλήρωσης, **γ**. Η παράμετρος αυτή προσεγγίζει την επίδραση του ατομικού μεγέθους στο σχηματισμό στερεών διαλυμάτων *[Wang, 2015]*, λαμβάνονται υπόψη τα άτομα με το μεγαλύτερο και μικρότερο μέγεθος τα οποία είναι και αυτά που καθορίζουν τη σταθερότητα του πλέγματος σε ένα πολυστοιχειακό σύστημα. Πιο συγκεκριμένα, η παράμετρος γ ορίζεται σύμφωνα με τη σχέση:

$$\gamma = \frac{\omega_S}{\omega_L} \quad \textbf{(9)} \quad \text{όπου} \quad \gamma = \left(1-\sqrt{\frac{(r_s+\bar{r})^2-\bar{r}^2}{(r_s+\bar{r})^2}}\right) / \left(1-\sqrt{\frac{(r_L+\bar{r})^2-\bar{r}^2}{(r_L+\bar{r})^2}}\right) \quad \textbf{(10)}$$

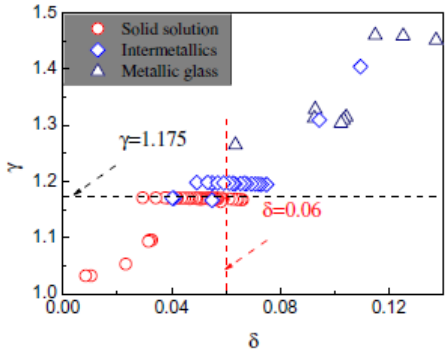
Τα μεγέθη ω_S και ω_L είναι οι γωνίες ατομικής πλήρωσης για τα στοιχεία με το μικρότερο και μεγαλύτερο ατομικό μέγεθος, και r_S και r_L οι αντίστοιχες ακτίνες τους (**Εικόνα 1.16**). Στην **Εικόνα 1.17** *[Guo, 2013a]* παρατίθεται το συγκριτικό διάγραμμα 95 εξεταζόμενων συστημάτων και οι υπολογισθείσες τιμές των παραμέτρων γ και δ αντίστοιχα. Σύμφωνα με αυτό, πολλά στερεά διαλύματα συνυπάρχουν με ενδομεταλλικές ενώσεις στο εύρος τιμών δ μεταξύ 0.04 και 0.08, επομένως η παράμετρος δ δεν μπορεί να θεωρηθεί αρκούντως ικανή για να διαχωρίσει αποτελεσματικά τα στερεά διαλύματα από τις ενδομεταλλικές ενώσεις. Αντίθετα, η εισαγωγή της παραμέτρου γ εντοπίζει τα στερεά διαλύματα στην περιοχή όπου γ<1.175.



***Εικόνα 1.16**: Σχηματική απεικόνιση της πλήρωσης των ατόμων γύρω από a) ένα άτομο μεγάλων διαστάσεων και b) ένα άτομο μικρών διαστάσεων [Wang, 2015]*

Συμπερασματικά, η παράμετρος ατομικής πλήρωσης, γ, λαμβάνει υπόψη τη διαφορά στην πυκνότητα πλήρωσης μεταξύ του μεγαλύτερου και του μικρότερου ατόμου κάθε συστήματος, καθώς και την επίδραση της μέσης ακτίνας αυτών. Έτσι, έχει μεγαλύτερη φυσική σημασία όσον αφορά την τοπολογική αστάθεια ή σταθερότητα του εκάστοτε συστήματος σε σχέση με την διαφορά ατομικού μεγέθους, δ, ενώ επιπλέον συμβαδίζει και

με το όριο του 15% ως προς τη διαφορά στο ατομικό μέγεθος των στοιχείων που προτείνεται από τον κανόνα των Hume-Rothery.

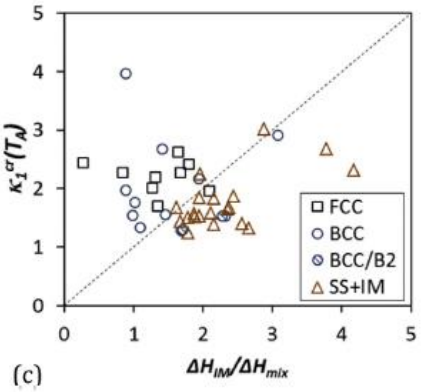


Εικόνα 1.17: *Συγκριτικό διάγραμμα παραμέτρων γ και δ κατά την εξέταση 95 συστημάτων της βιβλιογραφίας. Αναγράφεται η οριακή τιμή διαχωρισμού των στερεών διαλυμάτων από τις ενδομεταλλικές ενώσεις (γ=1.175) [Guo, 2013a]*

ΣΤ) Θερμοδυναμικό Κριτήριο Senkov (k_1^{cr})

Τέλος, πρόσφατα ο Senkov και οι συνεργάτες του *[Senkov, 2016]* εισήγαγαν ένα ακόμα απλό θερμοδυναμικό κριτήριο για την πρόβλεψη σχηματισμού ενδομεταλλικών ενώσεων στα κράματα υψηλής εντροπίας σε δεδομένη θερμοκρασία ανόπτησης T_A. Το εν λόγω κριτήριο επαληθεύτηκε με την εξέταση 45 διαθέσιμων συστημάτων της βιβλιογραφίας, για τα οποία έχουν καταγραφεί οι φάσεις ισορροπίας και οι αντίστοιχες θερμοκρασίες ανόπτησής τους. Το μοντέλο επέδειξε καλή συσχέτιση με αντίστοιχα πειραματικά ευρήματα και παρέχει μια ακόμα βελτιωμένη δυνατότητα πρόβλεψης του σχηματισμού φάσεων στερεών διαλυμάτων και ενδομεταλλικών ενώσεων σε σύγκριση με προγενέστερες προσπάθειες.

Σύμφωνα με το μοντέλο, όσα κράματα βρίσκονται πάνω από τη νοητή διακεκομμένη γραμμή $k_1^{cr}(T_A) = \Delta H_{IM}/\Delta H_{mix}$ του διαγράμματος της **Εικόνας 1.18** πρόκειται να σχηματίσουν απλές φάσεις στερεών διαλυμάτων, ενώ αντίθετα όσα κράματα είναι κάτω από αυτή αναμένεται να σχηματίσουν και ενδομεταλλικές ενώσεις.



Εικόνα 1.18: *Σχηματική αναπαράσταση τιμών $k_1^{cr}(T_A)$ συναρτήσει του λόγου $\Delta H_{IM}/\Delta H_{mix}$ για 45 κράματα της βιβλιογραφίας [Senkov, 2016]*

Πιο συγκεκριμένα, το μοντέλο λαμβάνει υπόψη τόσο τους ενθαλπικούς, όσο και τους εντροπικούς όρους των αντιμαχόμενων φάσεων που ενδεχομένως να σχηματίζονται σε ένα ΗΕΑ. Σε μία πρώτη προσέγγιση, θεωρεί ότι η σχέση μεταξύ των μεγεθών ΔH_{IM} και ΔH_{mix} και μεταξύ των ΔS_{IM} και ΔS_{mix} για HEAs με αρνητικές τιμές ΔH_{mix}, είναι γραμμική του τύπου:

$$\Delta H_{IM} = \kappa_1 \cdot \Delta H_{mix} \text{ και } \Delta S_{IM} = \kappa_2 \cdot \Delta S_{mix} \quad \textbf{(11)}$$

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:

$$\Delta H_{mix} - T \cdot \Delta S_{mix} < \Delta H_{IM} - T \cdot \Delta S_{IM} \quad \textbf{(12)}$$

προκύπτει ότι :

$$\kappa_1 = \frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}} < -\frac{T\Delta S_{mix}}{\Delta H_{mix}}\left(1-\kappa_2\right)+1 \equiv \kappa_1^{cr}(T) \quad \textbf{(13)}$$

το οποίο διαφορετικά ορίζεται ως:

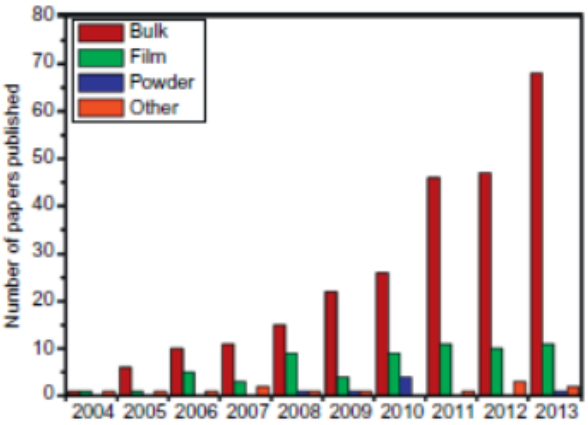
$$\kappa_1^{cr}(T) = \Delta H_{IM} / \Delta H_{mix} \quad \textbf{(14)}$$

Στο σημείο αυτό κρίνεται σκόπιμο να τονιστεί πως όλα τα παραπάνω μοντέλα αποτελούν θεωρητικά εργαλεία πρόβλεψης των πιθανώς σχηματιζόμενων φάσεων και βασίζονται στην επαλήθευση των ήδη υπαρχουσών μικροδομών. Όπως πρόσφατα καταγράφηκε στη βιβλιογραφία, υπάρχουν και περιπτώσεις συστημάτων που ενώ τα θεωρητικά μοντέλα υποδεικνύουν το σχηματισμό μονοφασικών κραμάτων, οι πραγματικές τους μικροδομές αποκλίνουν από το ιδανικό σενάριο και συνίστανται από ενδομεταλλικές ενώσεις ή διφασικές δομές *[Tsai, 2017; Karantzalis, 2017]*. Παρόλα αυτά η χρήση των προαναφερθέντων μοντέλων πρόβλεψης αποτελεί ένα χρήσιμο θεωρητικό εφόδιο στην προσπάθεια κατανόησης του πολύπλοκου χαρακτήρα των κραμάτων υψηλής εντροπίας.

1.5 Μέθοδοι Σύνθεσης Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

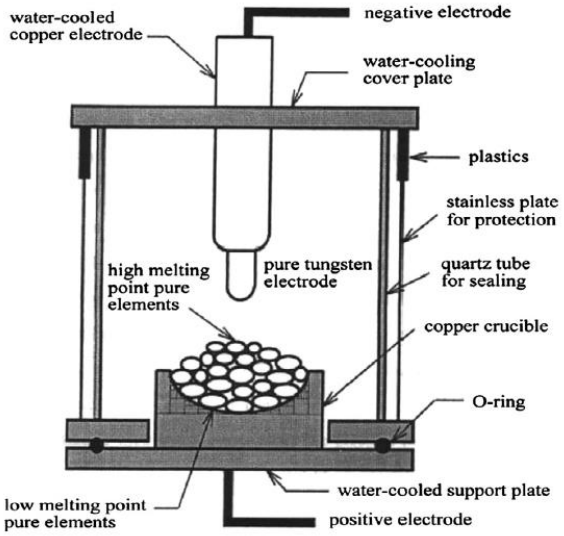
Μέχρι σήμερα μια μεγάλη ποικιλία από μεθόδους έχει χρησιμοποιηθεί για τη σύνθεση των διαφόρων κραμάτων υψηλής εντροπίας. Τα παραγόμενα τελικά κράματα μπορεί να έχουν τη μορφή συμπαγών υλικών, προϊόντων κοννιομεταλλουργίας ή και επικαλύψεων. Οι πλέον διαδεδομένες τεχνικές σύνθεσης κατηγοριοποιούνται σε τρείς ευρύτερες ομάδες με βάση την κατάσταση των αρχικών υλικών που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Έτσι συναντώνται: α) οι μέθοδοι παρασκευής από υγρή κατάσταση β) από στερεή κατάσταση και γ) από αέρια φάση.

Στην **Εικόνα 1.19** παρουσιάζεται μια ενδεικτική κατηγοριοποίηση των ποικίλων τεχνικών που χρησιμοποιήθηκαν στις επιστημονικές δημοσιεύσεις έως το 2013, για την παραγωγή HEAs σε διάφορες μορφές *[Murty, 2014]*.



***Εικόνα 1.19*:** *Αριθμός επιστημονικών δημοσιεύσεων για συστήματα HEAs που παρήχθησαν με διάφορες τεχνικές και η μορφή του εκάστοτε τελικού υλικού [Murty, 2014]*

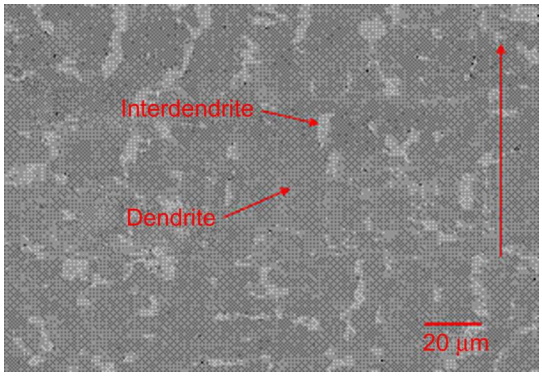
Στην κατηγορία των κραμάτων υψηλής εντροπίας που προέρχονται από την *υγρή φάση*, κυριότερες τεχνικές σύνθεσης είναι η τήξη τόξου εν κενώ και η στερεοποίηση Bridgman. Μεταξύ αυτών, η πιο δημοφιλής τεχνική είναι η τήξη τόξου εν κενώ (Vacuum Arc Melting - VAM) *[Tong, 2005a; Li, 2013a; Fan, 2014]*. Η συγκεκριμένη μέθοδος προτιμάται γιατί οι υψηλές θερμοκρασίες (της τάξης περίπου των 3000 ^{o}C) που επιτυγχάνονται κατά τη διάρκειά της είναι επαρκείς για την αποτελεσματική τήξη ακόμα και των πιο δύστηκτων μετάλλων (**Εικόνα 1.20**). Ωστόσο, στα μειονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγεται η πιθανότητα μικρής απώλειας του αρχικού άτηκτου υλικού εάν αυτό βρίσκεται υπό τη μορφή σκόνης, λόγω της επιβολής περιβάλλοντος κενού.



***Εικόνα 1.20*:** *Σχηματική αναπαράσταση φούρνου τήξης τόξου [Chen, 2005]*

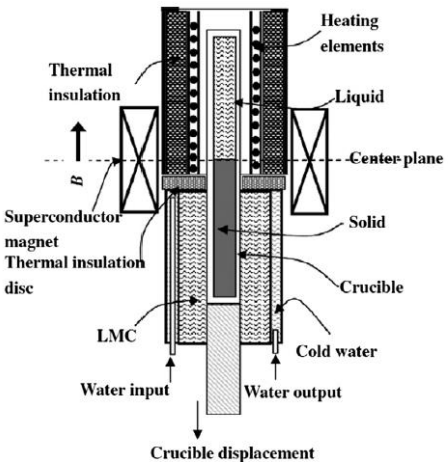
Σε ότι αφορά τις λαμβανόμενες μικροδομές έπειτα από VAM, ένα από τα βασικά χαρακτηριστικά που συναντάται συχνά είναι η λήψη ετερογενών μικροδομών ως αποτέλεσμα του πιθανού διαφορισμού εξαιτίας διαφορετικών ρυθμών ψύξης. Έτσι η βασική μικροδομή που λαμβάνεται συνήθως μετά τη στερεοποίηση φέρει δενδριτικά χαρακτηριστικά με στοιχεία διαφορισμού εντός των ενδοδενδριτικών περιοχών που στερεοποιού-

νται τελευταίες. Μια τέτοια χαρακτηριστική μορφολογία παρουσιάζεται στην **Εικόνα 1.21** για το κράμα $Al_{0.5}$CoCrCuFeNi που συντέθηκε με VAM *[Singh, 2011; Hemphill, 2012]*.



Εικόνα 1.21*: *Μικροδομή $Al_{0.5}$CoCrCuFeNi HEA παραγόμενου με τήξη τόξου εν κενώ. Διακρίνονται οι δενδρίτες και οι ενδοδενδριτικοί σχηματισμοί [Hemphill, 2012]

Όπως αναφέρθηκε ήδη, στις τεχνικές σύνθεσης HEAs από την υγρή κατάσταση συναντάται και η μέθοδος στερεοποίησης Bridgman, γνωστή και ως μέθοδος Bridgman-Stockbarger (**Εικόνα 1.22**). Η συγκεκριμένη τεχνική χρησιμοποιείται κυρίως για την παραλαβή μονοκρυστάλλων και περιλαμβάνει θέρμανση ενός πολυκρυσταλλικού υλικού πάνω από το σημείο τήξεως του και μετέπειτα αργή ψύξη *[Ma, 2013]*.

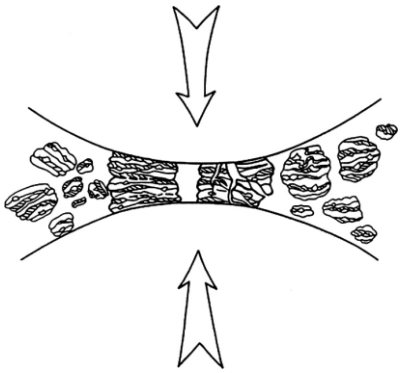


Εικόνα 1.22*: *Σχηματική αναπαράσταση μεθόδου Bridgman [Zhang, 2014a]

Στις μεθόδους σύνθεσης από *στερεή φάση*, πιο διαδεδομένη είναι η τεχνική της μηχανικής κραματοποίησης *[Zhang, 2009; Salemi, 2016; Yu, 2016]* ακολουθούμενη από πυροσυσσωμάτωση (συνήθως Spark Plasma Sintering - SPS) *[Wang, 2014]*. Κατά τη διαδικασία αυτή επιχειρείται η επεξεργασία του υλικού σε στερεά κατάσταση για την παραγωγή πυροσυσσωματωμένων τελικών προϊόντων. Στη διεθνή βιβλιογραφία εντοπίζεται μόλις ένα μικρό ποσοστό κραμάτων υψηλής εντροπίας (της τάξης του 5%) που έχουν συντεθεί μέσω τεχνικών στερεής κατάστασης *[Chen, 2010a; Varalakshmi, 2010]*.

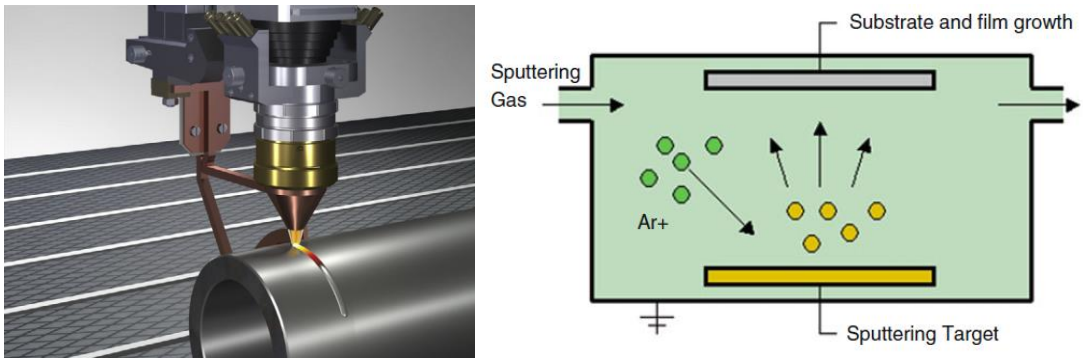
Ειδικότερα, η μέθοδος σύνθεσης που αφορά τη μηχανική κραματοποίηση (Mechanical alloying - MA) (**Εικόνα 1.23**) στοιχειακών μειγμάτων σε πλανητικούς μύλους υψηλής

ενέργειας έχει ως απώτερο στόχο την παραλαβή ομοιογενών κραμάτων *[Murty, 2014]*. Η ερευνητική ομάδα που χρησιμοποίησε πρώτη την τεχνική της μηχανικής κραματοποίησης για τη σύνθεση νανοδομημένων HEAs *[Varalakshami, 2008]* εξασφάλισε πολύ υψηλή θερμική σταθερότητα και καλές μηχανικές ιδιότητες στα παραγόμενα συστήματα.



Εικόνα 1.23*: *Σχηματική αναπαράσταση μηχανικής κραματοποίησης [Zhang, 2014a]

Τέλος, και στις μεθόδους παραγωγής HEAs από *αέρια κατάσταση* εντοπίζονται διάφορες τεχνικές *[Zhang, 2016; Shon, 2015; Zhang, 2014b; Zhang, 2015a; Tsai, 2013a; Tang, 2012]* που οδηγούν στην παραγωγή λεπτών υμενίων ή στρωμάτων μεγάλου πάχους αποτελούμενων από HEAs εναποτεθειμένα πάνω σε ποικίλα υποστρώματα. Οι εν λόγω τεχνικές καλύπτουν περίπου το 20% των έως σήμερα γνωστών HEAs και μεταξύ των πιο διαδεδομένων μεθόδων αυτής της κατηγορίας συναντώνται το magnetron sputtering, το laser cladding (**Εικόνα 1.24**) και η εναζώτωση μέσω πλάσματος (plasma nitriding). Κύριος στόχος των προσπαθειών αυτών είναι η παραγωγή φιλμ ή στρώσεων από HEAs σε επιφάνειες κυρίως μαλακών χαλύβων, κραμάτων Al ή / και άλλων HEAs με σκοπό τη βελτίωση της αντοχής των παραγόμενων τελικών υλικών σε διάβρωση, οξείδωση και φθορά.



Εικόνα 1.24*: *Τυπική διάταξη laser cladding [Zhang, 2014a] και sputtering deposition

1.6 Συνοπτική Βιβλιογραφική Ανασκόπηση Συστημάτων Υψηλής Εντροπίας

Όπως αναφέρθηκε ήδη, τα κράματα υψηλής εντροπίας ιδανικά τείνουν να σχηματίσουν μη διατεταγμένα ή μερικώς διατεταγμένα στερεά διαλύματα με bcc, fcc ή/και hcp δομές, αντί για μείγματα από πολλές ενδομεταλλικές ενώσεις [*Cantor, 2004; Yeh, 2004; Zhang, 2008; Zhang, 2012a]*.

Στην παρούσα ενότητα επιχειρείται μια ενδεικτική καταγραφή των σημαντικότερων συστημάτων HEAs που έχουν εντοπιστεί στη διεθνή βιβλιογραφία, καθώς και των αντίστοιχων τύπων στερεών διαλυμάτων τους. Τα εν λόγω συστήματα επιδεικνύουν ορισμένα ιδιαίτερα μορφολογικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες.

1.6.1 BCC Στερεά Διαλύματα Υψηλής Εντροπίας

Τα bcc κράματα υψηλής εντροπίας έχουν αποδειχθεί ιδιαίτερα σημαντικά σε εφαρμογές με απαιτήσεις υψηλών αντοχών μιας και συνήθως εμφανίζουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες σε σχέση με τα αντίστοιχα fcc HEAs *[Zhang, 2014a]*. Ο σχηματισμός των bcc δομών ευνοείται στις περιπτώσεις όπου τα περισσότερα από τα δυαδικά ζεύγη στοιχείων που συνιστούν το τελικό HEA κρυσταλλώνονται στο bcc πλέγμα. Οι πρώτες προσπάθειες σύνθεσης bcc HEAs επικεντρώθηκαν στη χρήση απλών στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα (κυρίως στοιχείων μετάβασης της τρίτης σειράς) που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά κόρον και για την παραγωγή συμβατικών κραμάτων.

Μια από τις μικροδομές που έχει μελετηθεί εκτενέστατα αφορά το σύστημα AlCoCrFeNi και τη σύνθεσή του με διάφορες τεχνικές (πχ τήξη τόξου εν κενώ *[Manzoni, 2013]*, στερεοποίηση Bridgman *[Zhang, 2012b]* και electro-spark εναπόθεση *[Li, 2013b]*). Παραδόξως, και ανεξάρτητα από τη μέθοδο σύνθεσης που επιλέχθηκε κάθε φορά, το συγκεκριμένο κράμα εμφανίζει μια bcc/B2 δομή, ενώ μόνο δυο εκ των πέντε συστατικών του (Cr και Fe) κρυσταλλώνονται στο bcc πλέγμα.

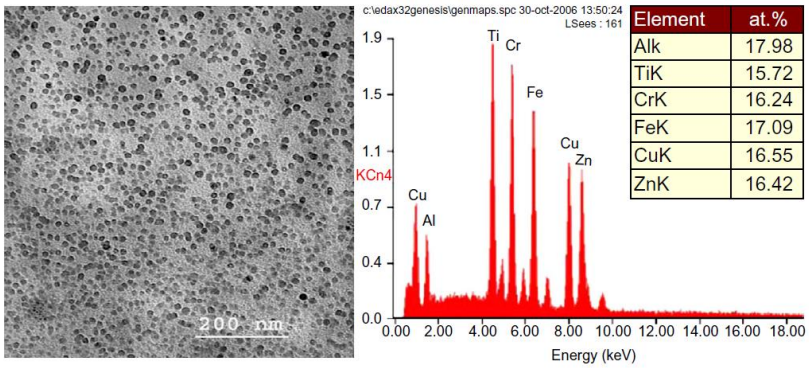
Ο Zhang και οι συνεργάτες του *[Zhang, 2012b]* έδειξαν ότι το συγκεκριμένο κράμα παραγόμενο είτε μέσω τήξης τόξου εν κενώ, είτε μέσω στερεοποίησης Bridgman (και ενώ οι ρυθμοί στερεοποίησης στις δυο περιπτώσεις ήταν διαφορετικοί), έδωσε μια μονοφασική bcc δομή. Στην περίπτωση μάλιστα που η σύνθεση πραγματοποιήθηκε μέσω στερεοποίησης Bridgman, νανοσωματίδια B2 εντοπίστηκαν στους bcc κόκκους του υλικού.

Ο σχηματισμός των εκάστοτε φάσεων στα HEAs φαίνεται πως ελέγχεται σε μεγαλύτερο βαθμό από τα δυαδικά ζεύγη των επιμέρους στοιχείων που αναπτύσσονται πρώτα, και όχι τόσο από τα ξεχωριστά μικροσυστατικά του κράματος *[Qiao, 2011; Murty, 2014]*.

Ένα ακόμα παράδειγμα bcc εξαδικού συστήματος υψηλής εντροπίας που έχει μελετηθεί σε μεγάλο βαθμό είναι αυτό του AlCoCrCuFeNi. Η σύνθεση του έχει επιχειρηθεί από πολλές ερευνητικές ομάδες μέσω διαφόρων τεχνικών μη ισορροπίας (πχ DC magnetron sputtering *[Dolique, 2009, 2010]* και μηχανική κραματοποίηση *[Tariq, 2013; Zhang, 2009]*) και σε όλες τις περιπτώσεις προέκυψε μονοφασική bcc μικροδομή. Στην περίπτωση βέβαια που οι τεχνικές παραγωγής βασίστηκαν σε μεθόδους ισορροπίας (πχ τήξη τόξου εν κενώ ή χύτευση *[Kuznetsov, 2012; Zhuang, 2012]*) παρατηρήθηκαν και φαινόμενα

διαφορισμού του χαλκού εντός των ενδοδενδριτικών περιοχών, λόγω της θετικής τιμής ενθαλπίας ανάμειξής του με τα υπόλοιπα στοιχεία.

Στον κατάλογο των bcc HEAs αξίζει να προστεθεί και η περίπτωση του κράματος AlCoCuNiTiZn που εμφάνισε μονοφασική bcc δομή, ενώ κανένα από τα επιμέρους στοιχεία τα οποία το συνιστούν δεν κρυσταλλώνεται στο bcc πλέγμα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Το εν λόγω κράμα έχει συντεθεί μέσω μηχανικής κραματοποίησης *[Varalakshmi, 2010]* και οι νανοκρύσταλλοί του επέδειξαν εξαιρετική ομοιογένεια ως προς τη σύσταση τους (**Εικόνα 1.25**).



Εικόνα 1.25: *Μικροδομή κράματος AlCoCuNiTiZn παραγόμενο με MA. Διακρίνεται η νανοκρυσταλλική του δομή και η αντίστοιχη EDS ανάλυσή του [Varalakshmi, 2010]*

Δυο ακόμα παραδείγματα bcc HEAs που εντοπίζονται στη διεθνή βιβλιογραφία αφορούν τα κράματα AlCoFeNiTi *[Wang, 2012]* και AlCrFeTiZnCu *[Varalakshmi, 2008]* που συντέθηκαν μέσω τεχνικών μηχανικής κραματοποίησης και επέδειξαν ενδιαφέρουσες μικροδομές.

Στον **Πίνακα 1.2** συγκεντρώνονται ενδεικτικά κράματα υψηλής εντροπίας που συνίστανται από bcc φάσεις στερεών διαλυμάτων.

Πίνακας 1.2: *Ενδεικτικά HEAs που συνίστανται από BCC φάσεις στερεών διαλυμάτων*

BCC HEAs	Βιβλιογραφική πηγή
AlCoCrFeNi	*Zhang, 2012b; Manzoni, 2013; Li, 2013b*
AlCoCrCuFeNi	*Dolique, 2009, 2010; 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 HEAs λόγω της closed-packed δομής τους, αναμένεται να εμφανίσουν βραδύτερη κινητική διάχυσης σε υψηλές θερμοκρασίες σε σχέση με τις bcc δομές υψηλής εντροπίας. Γι' αυτό το λόγω καθίστανται καταλληλότερα για χρήση σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών *[Murty, 2014]*.

Χαρακτηριστικά παραδείγματα fcc HEAs αποτελούν τα κράματα CoFeNi και CoCuFeNi που συντέθηκαν με μηχανική κραματοποίηση *[Praveen, 2012]* και η δομή τους μοιάζει με αυτή του Ni στην οποία διαλύονται τα υπόλοιπα στοιχεία. Η πλήρης διαλυτότητα των στοιχειακών ζευγών Co-Ni και Cu-Ni και η μερική διαλυτότητα του Fe στο Ni φαίνεται πως σταθεροποιούν την τελική fcc δομή των εν λόγω κραμάτων. Έτσι, όταν τα στοιχεία αυτά συναντώνται μαζί, είναι πιθανό να προκύψει fcc δομή.

Στο ισο-ατομικό σύστημα CoCrFeMnNi *[Otto, 2013]* όλα τα κραματικά στοιχεία έχουν παρόμοιο μέγεθος, σθένος και τιμές ηλεκτραρνητικότητας. Ωστόσο, και παρά το γεγονός ότι δεν κρυσταλλώνονται και τα 5 στοιχεία στο fcc πλέγμα σε θερμοκρασία δωματίου, το τελικό HEA εμφανίζει fcc δομή. Καθοριστικό ρόλο σε αυτό παίζει η επίδραση της εντροπίας και της ενθαλπίας ανάμειξης, όπως αναλύθηκε και σε προηγούμενες παραγράφους.

Ενδεικτικά κράματα υψηλής εντροπίας που συνίστανται από fcc φάσεις στερεών διαλυμάτων και εντοπίστηκαν στη βιβλιογραφία, συγκεντρώνονται στον **Πίνακα 1.3**.

Πίνακας 1.3: *Ενδεικτικά HEAs που συνίστανται από FCC φάσεις στερεών διαλυμάτων*

FCC HEAs	Βιβλιογραφική πηγή
CoFeNi	*Praveen, 2012*
CoCuFeNi	*Praveen, 2012*
CoCrFeMnNi	*Otto, 2013*
CrCuFeMoNi	*Li, 2009*
CoCrFeMnNiCu	*Cantor, 2004*
$Al_xCoFeNiSi_{0.2}$	*Zhang, 2012c*
$CoCrFeMo_{0.3}Ni$	*Shun, 2010*
$CoCuFeNiSn_x$	*Liu, 2012a*
$AgCoCuFeNiPt_x$	*Tsai, 2009*

1.6.3 HCP Στερεά Διαλύματα Υψηλής Εντροπίας

Όπως αναφέρθηκε έως τώρα, η πλειοψηφία των παραγόμενων κραμάτων υψηλής εντροπίας συνίσταται από bcc ή fcc δομές. Έως σήμερα, λίγες είναι οι περιπτώσεις που έχουν καταγραφεί στη διεθνή βιβλιογραφία για το σχηματισμό εξαγωνικών δομών.

Για παράδειγμα, ο Chen και οι συνεργάτες του *[Chen, 2010a]* συνέθεσαν μέσω μηχανικής κραματοποίησης τα συστήματα BeCoMgTi και BeCoMgTiZn των οποίων όλα τα επιμέρους συστατικά στοιχεία είναι σταθερά στην εξαγωνική δομή. Παρόλα αυτά, και στις δυο περιπτώσεις προέκυψαν άμορφες φάσεις και όχι στερεά διαλύματα.

Οι Gao και Alman *[Gao, 2013]* προέβλεψαν το σχηματισμό του κράματος CoOsReRu με hcp δομή, συνδυάζοντας δεδομένα από τα θεωρητικά διαγράμματα φάσεων και από υπολογιστικά μοντέλα. Επίσης, ο Zhang και οι συνεργάτες του *[Zhang, 2014a]* ήταν οι πρώτοι που πρότειναν τον πιθανό σχηματισμό κραμάτων υψηλής εντροπίας με εξαγωνική δομή που να περιλαμβάνει στοιχεία σπάνιων γαιών με παρόμοια ατομικά μεγέθη και κρυσταλλική δομή και να σχηματίζει ισόμορφα στερεά διαλύματα βασισμένα στα δυαδικά διαγράμματα φάσεών τους. Πράγματι, ο σχηματισμός των hcp δομών του τύπου DyGdHoTbY και DyGdLuTbY από τους Feuerbacher *[Feuerbacher, 2015]* και Takeuchi

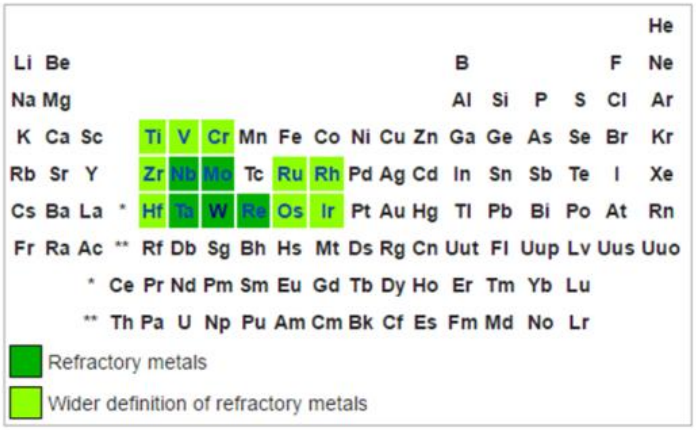
[Takeuchi, 2014], αντίστοιχα επιβεβαίωσε τις έως τότε θεωρητικές προβλέψεις του Zhang και των συνεργατών του.

Πρόσφατα, μια εκτενής μελέτη για το σχηματισμό εξαγωνικών δομών υψηλής εντροπίας αποτελούμενων από σπάνιες γαίες διεξάγεται από τον Gao *[Gao, 2015]* βασισμένη στη μελέτη διαγραμμάτων φάσεων, υπολογιστικών μοντέλων τύπου CALPHAD και προσομοιώσεων μοριακής δυναμικής. Από τα αποτελέσματα των συγκεκριμένων ερευνών προτάθηκε μια ποικιλία από hcp συστήματα υψηλής εντροπίας από τα οποία επαληθεύτηκε και ο σχηματισμός του μονοφασικού hcp στερεού διαλύματος CoFeReRu.

Τέλος, η πιο πρόσφατη βιβλιογραφική αναφορά σε εξαγωνικό HEA αφορά την περίπτωση του συστήματος GdHoLaTbY που επέδειξε μονοφασική εξαγωνική δομή, συνδυάζοντας ενδιαφέροντα μορφολογικά χαρακτηριστικά και μηχανικές ιδιότητες *[Zhao, 2016]*.

1.6.4 Πυρίμαχα Κράματα Υψηλής Εντροπίας

Ως πυρίμαχα ορίζονται τα μέταλλα εκείνα τα οποία διαθέτουν σημείο τήξης άνω των 2000 ^{o}C και επιδεικνύουν ιδιαίτερη αντοχή σε έντονες συνθήκες θερμικής καταπόνησης, φθοράς και διάβρωσης, καθώς και υψηλές αντοχές σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και υψηλές θερμοκρασίες [*Savitskii, 1970*]. Ο προσδιορισμός των πυρίμαχων μετάλλων με βάση τη θέση τους στον Περιοδικό Πίνακα ποικίλει. Ο πιο αυστηρός ορισμός περιλαμβάνει πέντε στοιχεία: δυο στοιχεία της πέμπτης περιόδου του Περιοδικού Πίνακα (νιόβιο και μολυβδαίνιο) και τρία στοιχεία της έκτης (ταντάλιο, βολφράμιο και ρήνιο). Παρόλα αυτά, υπό μια ευρύτερη έννοια, ως πυρίμαχα μέταλλα μπορούν να θεωρηθούν και τα στοιχεία Ti, V, Cr, Zr, Ru, Rh, Hf, Os και Ir (**Εικόνα 1.26**).



Εικόνα 1.26*: Προσδιορισμός πυρίμαχων μετάλλων στον Περιοδικό Πίνακα [https://en.wikipedia.org/wiki/Refractory_metals]*

Οι κυριότερες φυσικές και μηχανικές ιδιότητες των πυρίμαχων στοιχείων, όπως αυτές συνοψίζονται στους πίνακες που ακολουθούν, τα έχουν κατατάξει ως υποψήφια για χρήση σαν κραματικά στοιχεία, τόσο στη σύνθεση συμβατικών κραμάτων, όσο και στην παραγωγή νέων κραμάτων υψηλής εντροπίας βασισμένα σε πυρίμαχα μέταλλα.

Πίνακας 1.4: *Τιμές ενδεικτικών φυσικών ιδιοτήτων Πυρίμαχων Μετάλλων [Savitskii, 1970]*

Metal	Group of periodic system	Density, g/cm³	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: *Τιμές ενδεικτικών μηχανικών ιδιοτήτων Πυρίμαχων Μετάλλων [Savitskii, 1970]*

Metal	HB, kg/mm²	Compressibility coefficient ×10³, cm/kg	Normal elastic modulus, kg/mm²	Shear modulus, kg/mm²	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	–	–

Από το 2010 και έπειτα, και αφού οι πρώτες βάσεις στη μελέτη κυρίως των bcc και fcc δομών υψηλής εντροπίας είχαν ήδη θεμελιωθεί με την παραγωγή HEAs στηριζόμενων σε απλά στοιχεία μετάβασης (πχ Fe, Ni, Co, Cu), επιχειρήθηκε ένα καινοτόμο άνοιγμα προς τη σύνθεση κραμάτων υψηλής εντροπίας βασισμένων σε πυρίμαχα μεταλλικά στοιχεία (**RHEAs - Refractory High Entropy Alloys**). Παρά την πολυπλοκότητα ως προς τη σύσταση, ο αριθμός των λαμβανόμενων φάσεων στα παραχθέντα συστήματα παρατηρήθηκε ότι δεν υπερβαίνει γενικά τις δυο με τρείς, με τη bcc φάση να είναι ως επί το πλείστον η κυρίαρχη.

Πρωτοπόρα στη σύνθεση αυτών των πυρίμαχων κραμάτων υψηλής εντροπίας υπήρξε η ερευνητική ομάδων του Senkov και των συνεργατών του [*Senkov, 2010; Senkov 2011a-b; Senkov 2012; Senkov 2014a*] με την παραγωγή πολυάριθμων συστημάτων υψηλής εντροπίας που επέδειξαν εξαιρετικές δομές και ιδιότητες, τόσο σε υψηλές θερμοκρασίες όσο και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Αναλυτικότερα, η σύνθεση των πρώτων πυρίμαχων κραμάτων υψηλής εντροπίας του τύπου WNbMoTa και WNbMoTaV μέσω της τήξης τόξου εν κενώ σε ισο-ατομικές συστάσεις, οδήγησε στην παραλαβή μονοφασικών bcc δομών και στις δυο περιπτώσεις. Οι ιδιαίτερα υψηλές τιμές σκληρότητας των εν λόγω συστημάτων (HV = 4455 MPa και HV = 5250 MPa, αντίστοιχα) ήταν μεγαλύτερες από αυτές των επιμέρους στοιχείων που συ-

νιστούσαν κάθε κράμα, υποδεικνύοντας τη λειτουργία ενός μηχανισμού ενίσχυσης μέσω της δημιουργίας στερεού διαλύματος [*Senkov, 2010]*.

Οι μηχανικές ιδιότητες των ανωτέρω δυο πυρίμαχων συστημάτων εξετάστηκαν περαιτέρω τόσο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όσο και σε υψηλές θερμοκρασίες (έως τους 1600 ^{o}C), ενώ σε όλες τις περιπτώσεις τα κράματα ανταποκρίθηκαν αποτελεσματικά και σε ότι αφορά τις μηχανικές καταπονήσεις που εφαρμόστηκαν σε αυτά [*Senkov, 2011b*].

Ένα ακόμα πυρίμαχο κράμα που συντέθηκε μέσω τήξης τόξου εν κενώ, το ισο-ατομικό σύστημα TaNbHfZrTi, επέδειξε μονοφασική bcc δομή και υψηλή σκληρότητα (HV = 3826 MPa). Το εν λόγω σύστημα εμφάνισε υψηλές τιμές μηχανικών ιδιοτήτων σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [*Senkov, 2011α*], ενώ η περαιτέρω διερεύνηση της μικροδομής του και από άλλες ερευνητικές ομάδες αποκάλυψε το μικροδιαφορισμό των στοιχείων του Hf, Zr και Ti εντός των ενδοδενδριτικών περιοχών που στερεοποιούνται τελευταίες *[Couzinie, 2014]*. Στη μελέτη του ίδιου κράματος με μη ισο-ατομική σύσταση όμως αυτή τη φορά ($Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Nb_5Ta_5$), επικεντρώθηκαν και άλλοι ερευνητές. Τα αποτελέσματα των μετρήσεων Περίθλασης Ακτίνων-Χ και οι εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης υπέδειξαν το σχηματισμό μιας εξαγωνικής μαρτενσιτικής δομής προερχόμενη από τη χαλάρωση τάσεων μιας ορθορομβικής φάσης. Μια τέτοια μικροδομή κατεγράφη για πρώτη φορά στη διεθνή βιβλιογραφία [*Lilensten, 2014*].

Επιπροσθέτως, η ερευνητική ομάδα του Senkon και των συνεργατών του μελέτησε την οξειδωτική συμπεριφορά του πυρίμαχου συστήματος $NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr$ στους 1273 K για 100 h με ροή αέρα. Το κράμα επέδειξε καλύτερο συνδυασμό μηχανικών ιδιοτήτων και αντίστασης στην οξείδωση σε σχέση με άλλα εμπορικά κράματα του Nb ή κράματα όπως τα Nb-Si-Al-Ti και Nb-Si-Mo [*Senkov, 2012*].

Τέλος, ο Senkov και οι συνεργάτες του μελέτησαν και την επίδραση της προσθήκης μεταβατικών στοιχείων όπως αυτό του Al ως κραματικό μέσο στα RHEAs $Mo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$ και $Hf_{0.6}NbTaTiZr$. Το κράμα $AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$ εμφάνισε δυο bcc φάσεις με πολύ κοντινές τιμές στις παραμέτρους πλέγματος. Η πρώτη φάση ήταν πλούσια στα στοιχεία του Mo, του Nb και του Ta, ενώ η δεύτερη εντοπίστηκε πλούσια σε Al και Zr. Το κράμα επέδειξε υψηλές τιμές σκληρότητας της τάξεως των 5.8 GPa, ενώ το όριο διαρροής του στους 298 K και στους 1273 K υπολογίστηκε στα 2000 MPa και 745 MPa, αντίστοιχα. Κατ' αναλογία, το κράμα $AlHf_{0.6}NbTaTiZr$ έδωσε μια μονοφασική bcc δομή με σκληρότητα ίση με 4.9 GPa. Το όριο διαρροής του στους 298 K και στους 1273 K υπολογίστηκε στα 1841 και 298 MPa, αντίστοιχα [*Senkov, 2014a*].

Πλήθος ακόμα κραμάτων υψηλής εντροπίας βασισμένων στη χρήση πυρίμαχων στοιχείων έχουν καταγραφεί στη διεθνή βιβλιογραφία και αξίζει να αναφερθούν. Για παράδειγμα, η σύνθεση μέσω τήξης τόξου εν κενώ του κράματος MoNbHfZrTi [*Guo, 2015a*] εξασφάλισε μια μονοφασική bcc δομή όπως αυτή επαληθεύτηκε μέσω μετρήσεων XRD και DSC. Η μέτρηση επίσης των μηχανικών ιδιοτήτων του συγκεκριμένου συστήματος, τόσο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όσο και σε θερμοκρασίες της τάξεως των 1473 K, απέδειξαν την αποτελεσματική απόκριση του υλικού υπό αυτές τις συνθήκες.

Το κράμα MoWAlCrTi μελετήθηκε επίσης όσον αφορά τη σταθερότητα των φάσεών του, τη μικροδομή, τις μηχανικές ιδιότητες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και τη συμπεριφορά του σε οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών. Αναλυτικότερα, το MoWAlCrTi στην as-cast κατάστασή του επέδειξε μικροδομικά χαρακτηριστικά με εμφανή την παρουσία

δενδριτικών και ενδοδενδριτικών περιοχών. Υπό την επίδραση ωστόσο μιας θερμικής κατεργασίας, οδηγήθηκε στην παραλαβή ομοιογενούς τελικής μικροδομής. Το συγκεκριμένο σύστημα, ενώ έδωσε πολύ υψηλές τιμές σκληρότητας (800 HV), πιθανώς εμφάνισε όλκιμα χαρακτηριστικά σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Τέλος, και παρά το γεγονός ότι το κράμα αποτελούνταν από 40% πυρίμαχα μεταλλικά στοιχεία, η συμπεριφορά του σε οξείδωση υψηλών θερμοκρασιών ήταν ιδιαίτερα καλή [*Gorr, 2015*].

Δυο ακόμα ενδιαφέρουσες περιπτώσεις κραμάτων υψηλής εντροπίας βασισμένων στη χρήση πυρίμαχων μετάλλων συντέθηκαν και χαρακτηρίστηκαν από την ερευνητική ομάδα του Juan και των συνεργατών του [*Juan, 2015*]. Αναλυτικότερα, τα κράματα HfMoTaTiZr και HfMoNbTaTiZr εμφάνισαν απλές bcc δομές ενισχυμένες μέσω του μηχανισμού σκλήρυνσης λόγω δημιουργίας στερεού διαλύματος. Από τη μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων των εν λόγω HEAs προέκυψε η βελτίωση των τιμών του ορίου διαρροής των δυο αυτών κραμάτων σε σχέση με το σύστημα HfNbTaTiZr με το οποίο και επιχειρήθηκε η σύγκριση. Επιπροσθέτως, τα νέα HEAs επέδειξαν μια παραμόρφωση θραύσης της τάξης του 12% σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Στην πρόσφατη βιβλιογραφία καταγράφηκε και η περίπτωση του συστήματος $HfMo_{0.5}NbTiV_{0.5}Si_x$ με (x = 0, 0.3, 0.5, 0.7) που μελετήθηκε ως προς τα μικροδομικά του χαρακτηριστικά και τις μηχανικές του ιδιότητες *[Liu, 2017]*, καθώς και το σύστημα TiNbTaZrMo που μελετήθηκε σχετικά με τη χρήση του ως νέο μεταλλικό βιο-υλικό μετά τα εξαιρετικά αποτελέσματα βιοσυμβατότητας που επέδειξε στη χρήση οστεοβλαστών *[Todai, 2017]*.

Στον **Πίνακα 1.6** συγκεντρώνονται ενδεικτικές περιπτώσεις πυρίμαχων συστημάτων υψηλής εντροπίας (RHEAs) όπως αυτές εντοπίστηκαν στη διεθνή βιβλιογραφία.

Πίνακας 1.6: *Ενδεικτικά RHEAs που συνίστανται από πυρίμαχα μεταλλικά στοιχεία*

RHEAs	Βιβλιογραφική πηγή	RHEAs	Βιβλιογραφική πηγή
WNbMoTa	*Senkov, 2011b*	TiNbTaZrMo	*Todai, 2017*
WNbMoTaV	*Senkov, 2011b*	MoTaNbVTi	*Yao, 2017*
TaNbHfZrTi	*Senkov, 2011a; Couzinie, 2014*	WTaMoNbHf	*Melnick, 2017*
$Ti_{35}Zr_{27.5}Hf_{27.5}Nb_5Ta_5$	*Lilensten, 2014*	WTaMoNbVTi	*Melnick, 2017*
$NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr$	*Senkov, 2012*	AlTiVCrNbMo	*Ge, 2017*
$AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$	*Senkov, 2014a*	TiZrNbWMo	*Zhang, 2017*
$AlHf_{0.6}NbTaTiZr$	*Senkov, 2014a*	TiZrVNbMo	*Tian, 2017*
MoNbHfZrTi	*Guo, 2015*	$Al_{0.5}CrNbTi_2V_{0.5}$	*Stepanov, 2017*
MoWAlCrTi	*Gorr, 2015*	TiZrVMoTa	*Mu, 2017*
HfMoTaTiZr	*Juan, 2015*	TiZrVMoTaNb	*Mu, 2017*
HfMoNbTaTiZr	*Juan, 2015*	TiZrVMoTaNbCr	*Mu, 2017*
$HfMo_xNbTaTiZr$ $(x \leq 1)$	*Juan, 2016*	TiZrVMoTaNbCrW	*Mu, 2017*
NbTaVTiW	*Yao, 2016*	$Ti_xWTaVCr$	*Waseem, 2018*
$HfMo_{0.5}NbTiV_{0.5}Si_x$	*Liu, 2017*	$NbVTiZrAl_x$	*Qiu, 2018*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

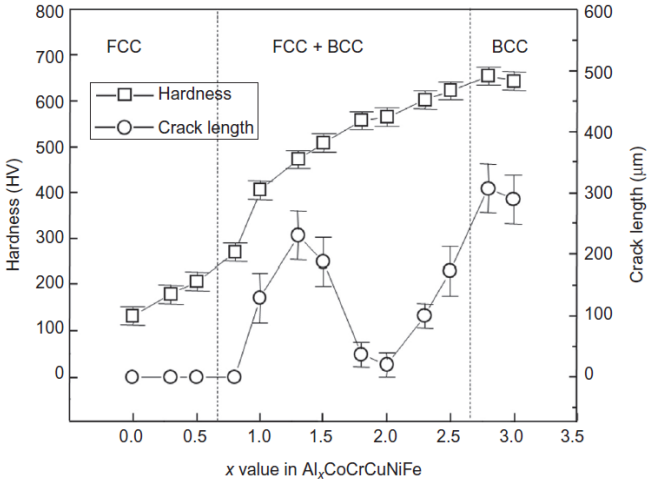
Ιδιότητες - Εφαρμογές Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

2.1 Δομικές Ιδιότητες Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

2.1.1 Μηχανικές Ιδιότητες

Η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων στα κράματα υψηλής εντροπίας είναι μια από τις σημαντικότερες και βιβλιογραφικά πιο συχνά αναφερόμενες ιδιότητες. Προφανώς, και στις περισσότερες εφαρμογές των HEAs απαιτείται ο επαρκής συνδυασμός βέλτιστων μηχανικών ιδιοτήτων, ώστε το τελικό υλικό να έχει επιτυχείς πρακτικές εφαρμογές. Λόγω του ξεχωριστού δομικού χαρακτήρα και της επίδρασης των τεσσάρων σημείων κλειδιών στα HEAs, ο μηχανισμός συσχέτισης μεταξύ δομής και ιδιοτήτων μπορεί να μην είναι ο αναμενόμενος με βάση τα όσα ισχύουν στα συμβατικά κράματα. Έτσι καθίσταται επιτακτική η ανάγκη για επιπλέον επιστημονική εμβάθυνση και επαλήθευση της σχέσης δομής-ιδιοτήτων στα συστήματα υψηλής εντροπίας *[Svensson, 2014]*.

Σε ότι αφορά τις μηχανικές ιδιότητες σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το πρώτο σύστημα υψηλής εντροπίας που μελετήθηκε εκτενώς ήταν το $Al_xCoCrCuFeNi$ *[Tong, 2005a]*. Η σκληρότητα του συγκεκριμένου συστήματος αυξήθηκε από τα 133 HV για x = 0 - 0.5 στα 655 HV για x = 3.0 (**Εικόνα 2.1**), εξαιτίας της εντονότερης παραμόρφωσης του πλέγματος του κράματος με αύξηση του περιεχόμενου Al που είναι και το μεγαλύτερο σε μέγεθος άτομο απ' όσα συμμετέχουν στο σύστημα. Επιπροσθέτως, το Al σχηματίζει ισχυρότερους δεσμούς με τα υπόλοιπα στοιχεία του κράματος με βάση και τις αντίστοιχες τιμές ενθαλπίας ανάμειξης των επιμέρους δυαδικών ζευγών *[Takeuchi, 2005]*.



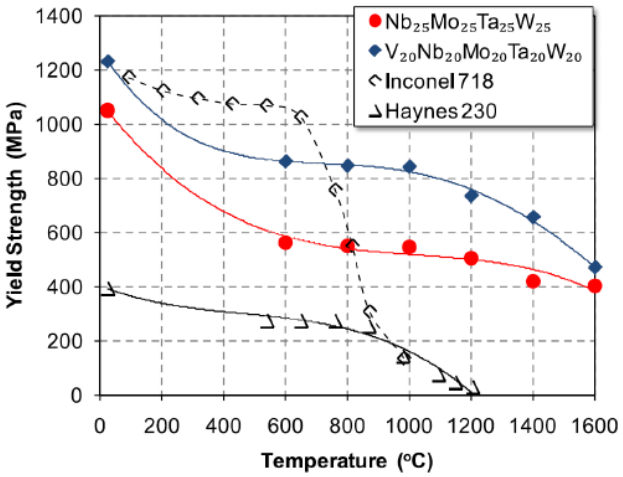
Εικόνα 2.1: *Συγκριτικό διάγραμμα τιμών σκληρότητας Vickers και συνολικού μήκους ρωγμών γύρω από το αποτύπωμα του ίχνους της σκληρομέτρησης για το κράμα $Al_xCoCrCuFeNi$ με διαφορετικά ποσοστά αλουμινίου [Tong, 2005a]*

Και στις περιπτώσεις των πυρίμαχων κραμάτων υψηλής εντροπίας η καταγραφή των μηχανικών ιδιοτήτων, τόσο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όσο και, κυρίως, σε υψηλότερες θερμοκρασίες, αποτέλεσε κομβικής σημασίας προσπάθεια. Για παράδειγμα το κράμα $AlMo_{0.5}NbTa_{0.5}TiZr$ επέδειξε υψηλές τιμές σκληρότητας της τάξεως των 5.8 GPa, ενώ το όριο διαρροής του στους 298 K και στους 1273 K υπολογίστηκε στα 2000 MPa και 745 MPa, αντίστοιχα. Κατ' αναλογία, και το πυρίμαχο σύστημα $AlHf_{0.6}NbTaTiZr$ έδωσε σκληρότητα ίση με 4.9 GPa, ενώ το όριο διαρροής του στους 298 K και στους 1273 K υπολογίστηκε στα 1841 MPa και 298 MPa, αντίστοιχα *[Senkov, 2014a]*.

Δυο ακόμα ενδιαφέρουσες περιπτώσεις κραμάτων υψηλής εντροπίας βασισμένων στη χρήση πυρίμαχων μετάλλων, τα συστήματα HfMoTaTiZr και HfMoNbTaTiZr εμφάνισαν απλές bcc δομές ενισχυμένες μέσω του μηχανισμού δημιουργίας στερεού διαλύματος. Από τη μελέτη των μηχανικών τους ιδιοτήτων προέκυψε η βελτίωση των τιμών του ορίου διαρροής τους σε σχέση με το κράμα HfNbTaTiZr με το οποίο και επιχειρήθηκε η σύγκριση. Επιπροσθέτως, τα νέα HEAs επέδειξαν παραμόρφωση θραύσης της τάξης του 12% σε θερμοκρασία περιβάλλοντος μετά τη δοκιμή τους σε θλίψη *[Juan, 2015]*.

Από τη μελέτη του κράματος $HfMo_xNbTaTiZr$ με $x \leq 1$ *[Juan, 2016]* διαπιστώθηκε ότι η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων μέσω του μηχανισμού δημιουργίας στερεού διαλύματος ήταν ανάλογη με την προσθήκη Mo, ενώ και το όριο διαρροής του μελετώμενου HEA αυξήθηκε με την αύξηση της σύστασης σε μολυβδαίνιο. Το κράμα $HfMo_xNbTaTiZr$ με $x \leq 1$ εμφάνισε και εξαιρετική πλαστικότητα (>50%) σε θερμοκρασία δωματίου.

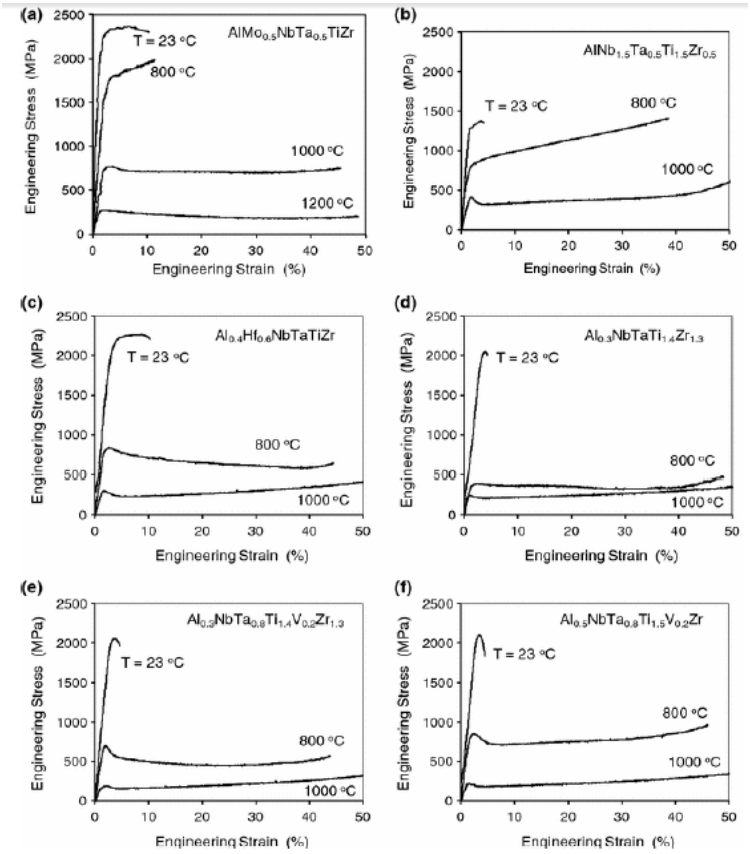
Σε γενικές γραμμές θα μπορούσε να ειπωθεί ότι τα περισσότερα από τα πυρίμαχα συστήματα υψηλής εντροπίας παρουσιάζουν πολύ υψηλές τιμές σκληρότητας και αντοχής, ενώ και το όριο διαρροής τους κυμαίνεται περίπου από τα 900 MPa *[Senkov, 2013]* έως τα 2000 MPa *[Senkov, 2014a]* και η σκληρότητα από 3 έως 5.8 GPa αντίστοιχα. Στην **Εικόνα 2.2** διακρίνεται το όριο διαρροής ως συνάρτηση της θερμοκρασίας για δύο ενδεικτικά HEAs σε σύγκριση με δύο γνωστά εμπορικά υπερ-κράματα.



Εικόνα 2.2: *Θερμοκρασιακή εξάρτηση του ορίου διαρροής για τα συστήματα NbMoTaW και VNbMoTaW και για δύο εμπορικά υπερ-κράματα (Inconel 718 και Haynes 230) [Senkov, 2011b]*

Τέλος, αξίζει να σημειωθεί ότι παρόλο που τα πυρίμαχα κράματα υψηλής εντροπίας είναι ως επί το πλείστον σχετικώς ψαθυρά, υπάρχουν και ορισμένα εξ αυτών που εμφανίζουν αρκετά μεγάλη ολκιμότητα της τάξης του 50% *[Yang, 2012b]*. Στην **Εικόνα 2.3** παρουσιάζονται οι καμπύλες μηχανικής τάσης – παραμόρφωσης για έξι διαφορετικά πυρίμαχα κράματα που περιέχουν διαφορετικά ποσοστά Al ως κραματικό στοιχείο, σε διάφορες θερμοκρασίες *[Senkov, 2014b]*.

Άξιος αναφοράς είναι ακόμα ο μηχανισμός που ερμηνεύει την αστοχία των κραμάτων υψηλής εντροπίας, ο οποίος βασίζεται σε φαινόμενα διάσπασης/σχισίματος (cleavage fracture) σε διεύθυνση παράλληλη με αυτή της θραύσης *[Senkov, 2011b; Roy, 2014; Joseph, 2017; Xiao, 2017]*. Ο συγκεκριμένος μηχανισμός αστοχίας είναι ανάμεσα στους πιο επικίνδυνους και προσδιορίζεται ως μια ψαθυρή θραύση διαμέσου των κόκκων με την εμφάνιση φαινομένων σχισίματος κατά μήκος συγκεκριμένων κρυσταλλογραφικών επιπέδων. Οι επιφάνειες θραύσης σε μικροσκοπική κλίμακα παρουσιάζουν πολυάριθμες φωτεινές πτυχές με το μοτίβο λωρίδων όπως η ροή ενός ποταμού (river-like pattern), καθώς και μικρο-κοιλοτήτων, ενώ σε μακροσκοπική κλίμακα παρατηρούνται ευθείες ρωγμές κατά μήκος σχετικά ομαλών επιφανειών που φέρουν μικρά σημάδια πλαστικής παραμόρφωσης *[Chen, 2015]* ή εμφανίζονται πολυεδρικές, σπειρωτές υφές ως αποτέλεσμα των αλλαγών στον προσανατολισμό των επιπέδων σχισμού από κόκκο σε κόκκο.



Εικόνα 2.3: *Καμπύλες μηχανικής τάσης – παραμόρφωσης έξι πυρίμαχων κραμάτων τα οποία περιέχουν διαφορετικές κραματικές προσθήκες Al [Senkov, 2014b]*

Για την ερμηνεία του μηχανισμού αυτού έχουν προταθεί πολυάριθμα στατιστικά μοντέλα *[Curry, 1979; Beremin, 1983; Godse, 1989; Zhang, 2000]*, που βρίσκουν εφαρμογή σε όλους του τύπους των υλικών και προσδιορίζουν τα κρίσιμα γεγονότα που τον περι-

γράφουν. Όπως αναφέρεται σε αυτά, για να λάβει χώρα η αστοχία μέσω του μηχανισμού της διάσπασης θα πρέπει να ικανοποιούνται δυο συνθήκες:

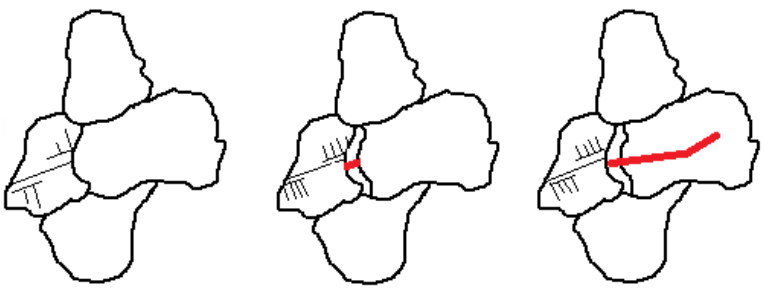
1) Μια απαραίτητη θερμοδυναμική συνθήκη, η οποία θα προσδιορίζει την απαιτούμενη ελαστική ενέργεια που είναι υπεύθυνη για τη διάδοση των ρωγμών σε όλη την έκταση του εξεταζόμενου δείγματος και

2) Μια επαρκής μηχανική-δυναμική συνθήκη, η οποία θα προσδιορίζει τα ικανά και αναγκαία μεγέθη της τάσης και της παραμόρφωσης που θα συμβάλλουν στην έναρξη και διάδοση των ρωγμών *[Chen, 1992]*. Στην περίπτωση που λάβει χώρα η εκκίνηση των ρωγμών, ενεργοποιείται η έννοια του ασθενέστερου συνδέσμου για τη θραύση, δηλ. η κατάρρευση του ασθενέστερου συστατικού θα οδηγήσει αναπόφευκτα και στην αστοχία του συνολικού δείγματος *[Chen, 2002]*.

Έτσι, ο τύπος της τελικής θραύσης εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το μηχανισμό διάδοσης της ρωγμής. Η όλκιμη θραύση χαρακτηρίζεται από εκτεταμένη πλαστική παραμόρφωση στην περιοχή μιας αναπτυσσόμενης σταθερής ρωγμής (δηλ. μιας ρωγμής που ανθίσταται στην περαιτέρω διάδοσή της, εκτός αν λάβει χώρα αύξηση της εφαρμοζόμενης τάσης), ενώ, αντίθετα, στην ψαθυρή θραύση οι ρωγμές μπορούν να εξαπλωθούν υπερβολικά γρήγορα και συνοδεύονται από πολύ μικρή πλαστική παραμόρφωση *[Wulpi, 1985]*. Αυτού του είδους οι ρωγμές αναφέρονται ως ασταθείς και η διάδοσή τους, από τη στιγμή που θα ξεκινήσει, συνεχίζεται αυθόρμητα, χωρίς να προϋποθέτει την αύξηση του μεγέθους της εφαρμοζόμενης τάσης *[Colangelo, 1987]*.

Ένας τυπικός μηχανισμός ψαθυρής θραύσης μέσω διάσπασης/σχισίματος στη μικροκλίμακα έχει προσδιοριστεί ως μια επαγόμενη λόγω ολίσθησης διαδικασία που απαρτίζεται από τρία διαδοχικά στάδια *[Chen, 1994]*:

1) Στο πρώτο στάδιο, αναπτύσσεται μια ρωγμή διάσπασης εντός ενός κόκκου του υλικού η οποία και επεκτείνεται, ως αποτέλεσμα της συσσώρευσης διαταραχών εξαιτίας της παρουσίας διατμητικών τάσεων
2) Στο δεύτερο στάδιο, λόγω της συντονισμένης δράσης του εφαρμοζομένου φορτίου και του φορτίου που επάγεται από τη συσσώρευση των διαταραχών, προκαλείται διάδοση των ρωγμών στα όρια κόκκων του υλικού και
3) Στο τρίτο στάδιο, οι ρωγμές διαδίδονται διαμέσου των ορίων κόκκων στους γειτονικούς κόκκους του υλικού (βλ. **Εικόνα 2.4**), οδηγώντας στην τελική αστοχία του δείγματος. Αυτή η διαδικασία ονομάζεται σχισμός και ο τύπος θραύσης αποκαλείται ενδοκοκκώδης (ή ενδοκρυσταλλικός), διότι οι ρωγμές θραύσης διέρχονται διαμέσου των κόκκων *[Tetelman, 1967]*.



Εικόνα 2.4: *Σκαρίφημα των τριών διαδοχικών σταδίων που περιγράφουν τη θραύση μέσω σχισίματος σε μικροσκοπική κλίμακα*

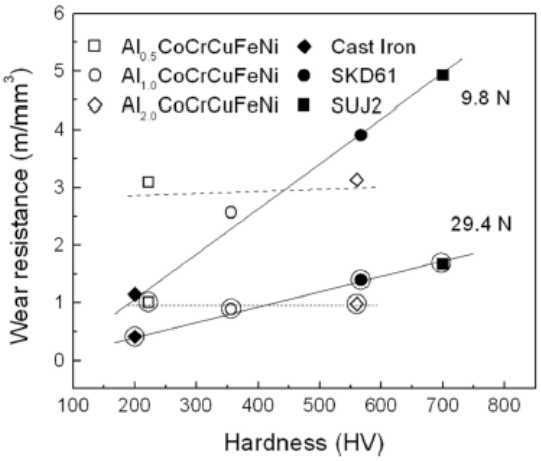
2.1.2 Τριβολογικές Ιδιότητες

Η αντίσταση σε φθορά και η συμπεριφορά υπό συνθήκες τριβής είναι δυο πολύ σημαντικά χαρακτηριστικά ενός υλικού το οποίο πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές όπου συμμετέχουν κινούμενα μέρη, σε περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών, υπό φόρτιση ή/και με παρουσία κάποιου διαβρωτικού μέσου. Ιδανικά υλικά για τέτοιες εφαρμογές είναι αυτά που σε γενικές γραμμές είναι σκληρά, θερμικώς σταθερά και χημικώς αδρανή. Γίνεται κατανοητό ότι η ανάπτυξη τέτοιων υλικών είναι μια πραγματικά μεγάλη πρόκληση.

Τα κράματα υψηλής εντροπίας φαίνεται πως κατέχουν εξέχουσα θέση ως πιθανά υποψήφια υλικά για χρήση σε εφαρμογές με υψηλές τριβολογικές απαιτήσεις. Κάτι τέτοιο αποδεικνύεται στην πράξη με βάση τα αποτελέσματα των αντίστοιχων ερευνητικών προσπαθειών που επικεντρώνονται στην εξέταση της συμπεριφοράς των HEAs έναντι της φθοράς.

Στη διεθνή βιβλιογραφία εντοπίζονται αρκετές αναφορές για την αντοχή σε φθορά των κραμάτων υψηλής εντροπίας που συνίστανται από μεταβατικά στοιχεία της τρίτης σειράς του Περιοδικού Πίνακα *[Tong, 2005b; Wu, 2006; Chen, 2006; Hsu, 2010; Chuang, 2011]*. Το μεγαλύτερο μέρος των αναφορών αυτών αφορούν την τριβολογική διερεύνηση του συστήματος AlCoCrCuFeNi, όπου σε αντίθεση με τις συνήθεις περιπτώσεις (πχ σιδηρούχα κράματα), η σχέση μεταξύ σκληρότητας και αντίστασης σε φθορά δεν φαίνεται να ακολουθεί γραμμική εξάρτηση *[Tong, 2005b; Chen, 2006]*.

Πιο συγκεκριμένα, το κράμα $Al_{0.5}$CoCrCuFeNi με τιμή σκληρότητας HV = 223, επέδειξε βελτιωμένη συμπεριφορά σε φθορά σε σχέση με το χάλυβα SKD61 ο οποίος όμως έχει τιμή σκληρότητας ίση με HV = 567 *[Tong, 2005b]*. Το συγκριτικό διάγραμμα της αντοχής σε φθοράς συναρτήσει της σκληρότητας για το HEA $Al_{0.5}$CoCrCuFeNi και για άλλα γνωστά κράματα παρουσιάζεται στην **Εικόνα 2.5**. Η υψηλή αντίσταση έναντι της φθοράς αποδίδεται βιβλιογραφικά στην επιφανειακή σκλήρυνση της όλκιμης fcc φάσης του υλικού κατά τη διάρκεια διεξαγωγής της δοκιμής φθοράς.



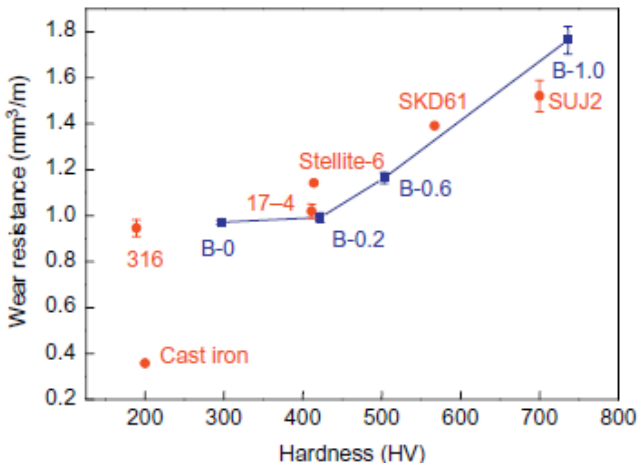
Εικόνα 2.5: *Αντίσταση σε φθορά του κράματος $Al_xCoCrCuFeNi$ σε σχέση με άλλα υλικά (πχ χυτοσίδηρο, SKD61 χάλυβα και SUJ2 χάλυβα) για κυκλική φόρτιση υπό 29.4 N και για μη κυκλική φόρτιση υπό 9.8 N [Tong, 2005b]*

Στα προαναφερθέντα κράματα του τύπου AlCoCrCuFeNi, μελετήθηκε εκτενώς και η επίδραση των διαφορετικών ποσοστών των κραματικών στοιχείων του Al *[Wu, 2006]* και του Ti *[Chuang, 2011]* στην τελική διαμόρφωση του είδους της φθοράς τους. Έτσι, για χαμηλές συγκεντρώσεις Al και Ti τα αντίστοιχα HEAs υπέστησαν φθορά λόγω του μηχανισμού της αποκόλλησης, ενώ για μεγάλες συγκεντρώσεις έλαβε χώρα η οξειδωτική φθορά (το στοιχείο αυτό βέβαια σχετίζεται και με τον τύπο των σχηματιζόμενων φάσεων σε κάθε περίπτωση, μιας και οι fcc φάσεις ευνοούν τα φαινόμενα της αποκόλλησης, ενώ οι bcc τα φαινόμενα της οξείδωσης).

Περαιτέρω έρευνα διεξήχθη πάνω στο σύστημα AlCoCrCuFeNi και για την επίδραση στη φθορά άλλων κραματικών στοιχειών, όπως αυτά του βαναδίου και του σιδήρου. Το μεν πρώτο, φάνηκε να βελτιώνει την τριβολογική απόκριση του κράματος, το δε δεύτερο οδήγησε σε μείωση τόσο των τιμών της σκληρότητας, όσο και της αντίστασης του κράματος σε φθορά *[Chen, 2006]*.

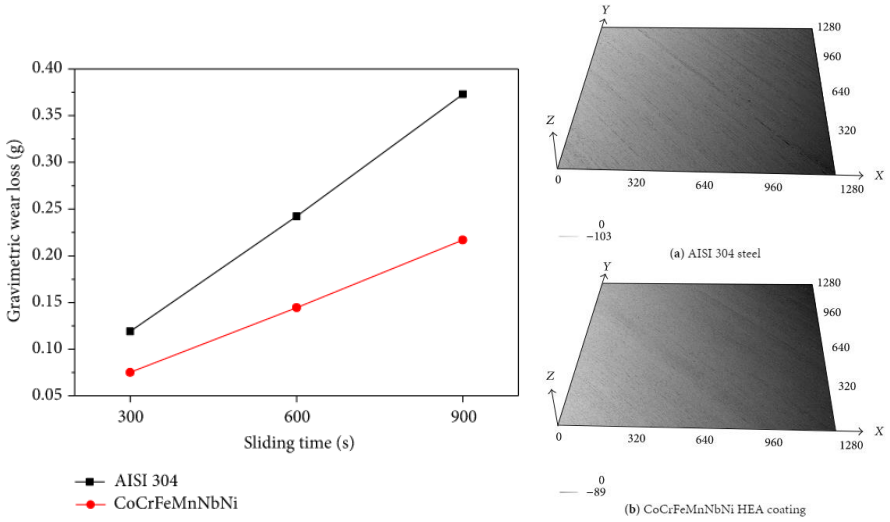
Το κράμα $Al_{0.2}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{1.0}$ είναι ένα ακόμα παράδειγμα συστήματος υψηλής εντροπίας με εξαιρετικά καλή αντοχή σε φθορά, η οποία υπολογίστηκε περίπου δύο φορές παραπάνω από αυτήν που επιδεικνύει ο χάλυβας SKH51 και 3.6 φορές μεγαλύτερη από αυτή του SUJ2 χάλυβα *[Chuang, 2011]*.

Μια ακόμα ερευνητική ομάδα, αυτή των Hsu και των συνεργατών του *[Hsu, 2010]*, προχώρησε στην τριβολογική εξέταση του συστήματος $Al_{0.5}B_xCoCrCuFeNi$ για τιμές x = 0, 0.2, 0.6, και 1.0. Οι ερευνητές διαπίστωσαν πως με αύξηση της περιεκτικότητας του B από 0.6 έως 1.0 παρατηρήθηκε σταδιακή αύξηση της αντοχής σε φθορά, ενώ με την προσθήκη στο κράμα του μεγαλύτερου ποσοστού (x = 1) σε βόριο, επιτεύχθηκε η βέλτιστη αντίσταση σε φθορά σε σχέση με τον SUJ2 χάλυβα. Προσθέτοντας στο ίδιο κράμα και V σε περιεκτικότητες από 0.6 έως 1.2, η αντίσταση σε φθορά αυξήθηκε περαιτέρω κατά 20% *[Chen, 2006]*. Στην **Εικόνα 2.6** παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα της αντίστασης σε φθορά του κράματος $Al_{0.5}B_xCoCrCuFeNi$ για διαφορετικές περιεκτικότητες βορίου (x = 0, 0.2, 0.6, και 1.0) σε σχέση με άλλα γνωστά για τη βελτιωμένη τους τριβολογική απόκριση κράματα.



Εικόνα 2.6: *Συγκριτικό διάγραμμα αντοχής σε φθορά ως συνάρτηση της σκληρότητας για το σύστημα $Al_{0.5}B_xCoCrCuFeNi$ (x = 0, 0.2, 0.6 και 1.0) και για διάφορα συμβατικά κράματα [Hsu, 2010]*

Τέλος, σε ότι αφορά την απόκριση των πυρίμαχων κραμάτων υψηλής εντροπίας έναντι της φθοράς, ενδεικτικά, αναφέρεται η περίπτωση του πυρίμαχου κράματος CoCrFeMnNbNi *[Huo, 2015]* που εναποτέθηκε ως επικάλυψη σε υπόστρωμα χάλυβα AISI 304 με στόχο τη βελτίωση της τριβολογικής του συμπεριφοράς. Πράγματι, όπως αποδείχθηκε, η επικάλυψη του πυρίμαχου HEA εμφάνισε εξαιρετική αντοχή σε φθορά ολίσθησης που σχετίζεται τόσο με την επιφανειακή δομή, όσο και με τις αλλαγές στη σύσταση της. Στην **Εικόνα 2.7** αποτυπώνεται το συγκριτικό διάγραμμα απώλειας μάζας συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης και οι 3D μικροδομές των επιφανειών φθοράς για την επικάλυψη CoCrFeMnNbNi και το υπόστρωμα χάλυβα AISI 304, αντίστοιχα.



Εικόνα 2.7: *Συγκριτικό διάγραμμα απώλειας μάζας συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης και 3D μικροδομές των επιφανειών φθοράς για την επικάλυψη CoCrFeMnNbNi και το υπόστρωμα χάλυβα AISI 304 [Huo, 2015]*

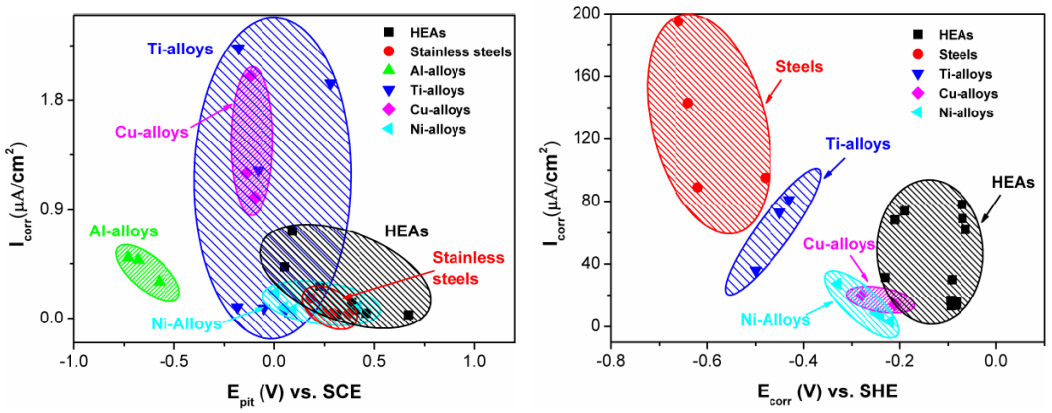
2.1.3 Ηλεκτροχημικές Ιδιότητες

Μελετώντας τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των HEAs θα πρέπει αρχικά να σημειωθεί ότι τόσο η αρχική σύσταση των κραμάτων, όσο και η τελική μικροδομή τους επηρεάζουν σε κυρίαρχο βαθμό την αντίσταση σε διάβρωση στα διάφορα περιβάλλοντα. Πιο συγκεκριμένα, έχει προταθεί ότι η τυχαία διάταξη των ατόμων στο πλέγμα των πολυστοιχειακών στερεών διαλυμάτων των κραμάτων υψηλής εντροπίας αναμένεται να οδηγήσει σε εξαιρετικά βελτιωμένη αντιδιαβρωτική απόκριση *[Diao, 2015]*.

Η συμπεριφορά των HEAs σε διάβρωση έχει μελετηθεί σε εκτενή βαθμό την τελευταία δεκαετία σε ποικίλα περιβάλλοντα *[Chen, 2005; Tang, 2014; Qiu, 2015]*. Από την αξιολόγηση των πειραματικών δεδομένων έχει προκύψει ότι τα συστήματα που περιέχουν στοιχεία όπως αυτά του Cr, του Mo ή/και του Ni εμφανίζουν ισάξια ή και καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση σε σχέση με αντίστοιχα συμβατικά κράματα, εξαιτίας της ικανότητας των στοιχείων αυτών να παθητικοποιούνται *[Chen, 2005]*. Το γεγονός αυτό καθιστά τα εν λόγω συστήματα ως ελκυστικούς υποψηφίους για χρήση σε απαιτητικά περιβάλλοντα, όπως αυτά της αεροδιαστημικής και της πυρηνικής βιομηχανίας ή των αεροτουρμπίνων.

Τα τελευταία χρόνια μια ακόμα πτυχή των κραμάτων υψηλής εντροπίας, αυτή των επικαλύψεων, εισήχθη δυναμικά στο επιστημονικό γίγνεσθαι *[Ye, 2011; Cheng, 2014; Shon, 2015; Li, 2012]* βελτιώνοντας τη συμπεριφορά τους έναντι της διάβρωσης. Οι επικαλύψεις των κραμάτων υψηλής εντροπίας παρέχουν προστασία έναντι της διάβρωσης μέσω του σχηματισμού σταθερών παθητικών φιλμ που εμποδίζουν τη διείσδυση του εκάστοτε διαβρωτικού μέσου και ευνοούν την αντίσταση των επιφανειακών στρωμάτων του υλικού, με στόχο την ελαχιστοποίηση των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων που λαμβάνουν χώρα σε αυτά τα σημεία.

Έτσι, τα περισσότερα HEAs έχουν εμφανίσει ελπιδοφόρες επιδόσεις τόσο σε υδατικά χλωριούχα περιβάλλοντα (πχ διάλυμα NaCl), όσο και σε διαβρωτικά περιβάλλοντα θειικών οξέων (πχ διάλυμα H_2SO_4) σε σχέση με άλλα γνωστά εμπορικά κράματα (**Εικόνα 2.8**) *[Shi, 2017]*.



Εικόνα 2.8: *Σύγκριση του ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}) και του δυναμικού οπών (E_{pit}) μεταξύ των HEAs και άλλων κραμάτων σε περιβάλλον 3.5 wt% NaCl και 0.5M H_2SO_4 [Shi, 2017]*

Σε γενικές γραμμές τα στοιχεία του Cr, του Ni και του Ti που περιέχονται στα HEAs φαίνεται πως ενισχύουν την αντίσταση των κραμάτων στη διάβρωση; το στοιχείο του Mo τείνει να αναστείλει τη διάβρωση των κραμάτων (τουλάχιστον στα χλωριούχα περιβάλλοντα), ενώ το Al και το Mn έχουν γενικά αρνητική επίδραση στην αντι-διαβρωτική απόκριση των HEAs. Ωστόσο, η απαίτηση για λεπτομερέστερη έρευνα πάνω στο μηχανισμό διάβρωσης σε κάθε περίπτωση κρίνεται ως αναγκαία.

Συμπεριφορά κραμάτων υψηλής εντροπίας σε διάβρωση σε χλωριούχα περιβάλλοντα

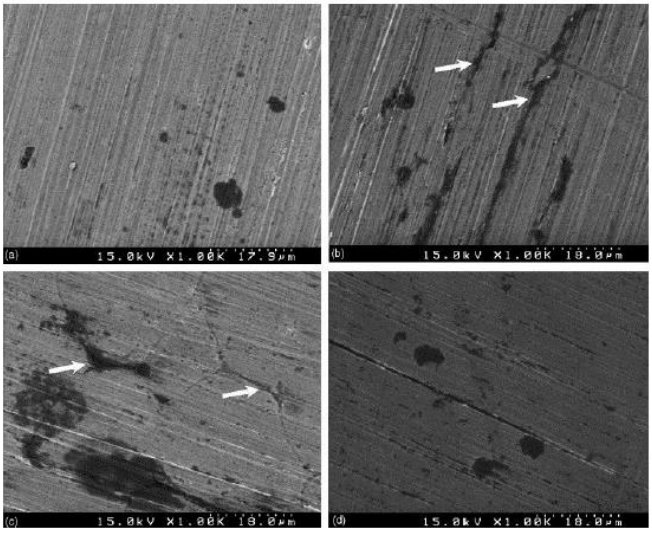
Κατά τη διαδικασία της διάβρωσης σε χλωριούχα περιβάλλοντα, τα επιθετικά ιόντα Cl^- προσροφώνται στη διεπιφάνεια που σχηματίζεται μεταξύ του διαβρωτικού διαλύματος και του παθητικού στρώματος που σχηματίζεται, και τελικά κατορθώνουν να διαπεράσουν το προστατευτικό αυτό φιλμ οξειδίων. Οι καθοριστικές για την αντίσταση στη διάβρωση ιδιότητες του παθητικού φιλμ ελέγχονται και επηρεάζονται σε μεγάλο βαθμό από την προσθήκη των κατάλληλων κραματικών στοιχείων στο εκάστοτε σύστημα υψηλής εντροπίας. Έτσι, τα επιτυχημένα προστατευτικά φιλμ δρουν σαν αποτελεσματικοί φραγ-

μοί της εισόδου των ανιόντων χλωρίου, όταν η παρουσία των κατάλληλων κραματικών προσθηκών βρίσκεται στις βέλτιστες συγκεντρώσεις *[Presuel-Moreno, 2008]*.

Στις παραγράφους που ακολουθούν θα επιχειρηθεί μια σύντομη βιβλιογραφική επισκόπηση των δημοφιλέστερων κραμάτων υψηλής εντροπίας που εξετάστηκαν σε ότι αφορά τις αντιδιαβρωτικές τους ιδιότητες σε χλωριούχα περιβάλλοντα.

Ο Lee και οι συνεργάτες του *[Lee, 2008]* διερεύνησαν την επίδραση της προσθήκης Al στην αντιδιαβρωτική απόκριση του κράματος $Al_xCrFe_{1.5}MnNi_{0.5}$ σε περιβάλλον 1M NaCl, διαπιστώνοντας τον αρνητικό ρόλο του Al στην αντίσταση του κράματος σε διάβρωση οπών. Η μορφολογία των σχηματιζόμενων οπών παρατηρήθηκε με Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, όπου και φανερώθηκε το εύρος της διάβρωσης. Αντίθετα, από την αξιολόγηση των κυκλικών καμπυλών πόλωσης διαφάνηκε πως το κράμα που δεν περιείχε Al δεν ήταν επιδεκτικό σε τοπική διάβρωση και το προστατευτικό παθητικό του φιλμ «αναγεννήθηκε».

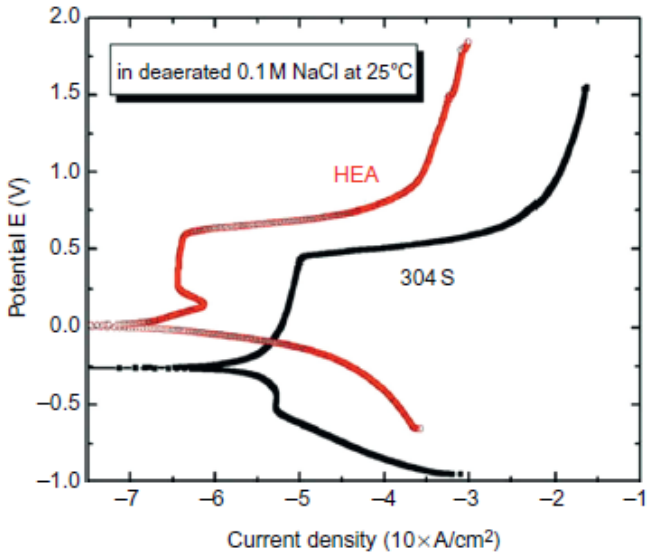
Και ο ρόλος της προσθήκης του Cu στη συμπεριφορά των HEAs έναντι της διάβρωσης μελετήθηκε εκτενώς βιβλιογραφικά. Παραδείγματος χάριν, η συμπεριφορά του κράματος $FeCoNiCrCu_x$ *[Hsu, 2005]* μετά από 30 μέρες έκθεσης σε περιβάλλον 3.5 wt% NaCl αποκάλυψε μεγάλης έκτασης τοπική διάβρωση κατά μήκος των ενδοδενδριτικών περιοχών του υλικού λόγω διαφορισμού του Cu κατά τη στερεοποίηση. Στην **Εικόνα 2.9** αποτυπώνεται η τοπική διάβρωση στις ενδοδενδριτικές περιοχές του κράματος $FeCoNiCrCu_x$ (λευκά βέλη) και στον χάλυβα 304-L, αντίστοιχα.



<u>Εικόνα 2.9</u>: *Διαβρωμένες επιφάνειες μετά από έκθεση σε διάλυμα 3.5 wt% NaCl για 30 ημέρες των κραμάτων α) FeCoNiCr b) $FeCoNiCrCu_{0.5}$ c) FeCoNiCrCu και d) χάλυβα 304-L (τα λευκά βέλη δείχνουν την τοπική διάβρωση κατά μήκος των ενδοδενδριτικών περιοχών) [Hsu, 2005]*

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η χρήση στοιχείων όπως το Mo δρουν ευεργετικά στη συμπεριφορά των κραμάτων υψηλής εντροπίας σε διάβρωση. Για παράδειγμα κατά τις δοκιμές διάβρωσης σε περιβάλλον διαλύματος 1M NaCl στο σύστημα $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_x$ *[Chou, 2010]*, η προσθήκη του Mo ευνόησε τη δημιουργία προστατευτικών ιόντων (του τύπου MoO_4^{2-}) στην επιφάνεια του υλικού, δρώντας ως φραγμοί κατά της ηλεκτροχημικής διάβρωσης. Η αξιολόγηση των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών πόλωσης απέδειξαν όντως πως τα κράματα που περιείχαν Mo δεν ήταν επιδεκτικά σε διάβρωση οπών και η περιοχή παθητικοποίησής τους ήταν πολύ υψηλότερη σε σχέση με το κράμα που δεν περιείχε Mo.

Μεταξύ των λοιπών HEAs που μελετήθηκαν ως προς τη συμπεριφορά τους σε διάβρωση σε χλωριούχα περιβάλλοντα, συναντάται ενδεικτικά το σύστημα $AlCoCrCu_{0.5}FeNiSi$ σε περιβάλλον 0.1 M NaCl *[Chen, 2005]* που όπως παρουσιάζεται και στις αντίστοιχες συγκριτικές καμπύλες πόλωσης (**Εικόνα 2.10**) εμφάνισε συμπεριφορά παθητικοποίησης με υψηλότερο δυναμικό διάβρωσης και μικρότερη πυκνότητα ρεύματος σε σχέση με τον ανοξείδωτο χάλυβα.



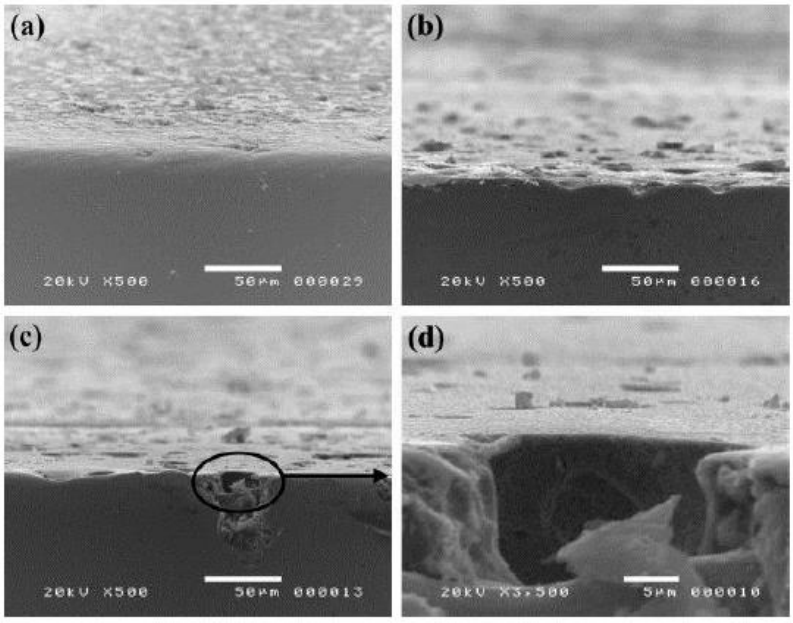
Εικόνα 2.10: *Ποτενσιοδυναμικές καμπύλες πόλωσης του κράματος $AlCoCrCu_{0.5}FeNiSi$ και του 304 ανοξείδωτου χάλυβα σε διάλυμα 0.1 M NaCl [Chen, 2005]*

Συμπεριφορά κραμάτων υψηλής εντροπίας σε διάβρωση σε θειικά περιβάλλοντα

Σε αντίθεση με τα χλωριούχα περιβάλλοντα, στην περίπτωση των θειικών διαλυμάτων, η απουσία των επιβλαβών χλωριόντων μειώνει την πιθανότητα εμφάνισης διάβρωσης οπών. Ωστόσο, η υψηλή συγκέντρωση H^+ είναι αυτή που ρυθμίζει τις τελικές ιδιότητες του εκάστοτε προστατευτικού παθητικού φιλμ που σχηματίζεται, με συνέπεια να επηρεάζει τη συνολική αντίσταση του υλικού σε μορφές γενικής διάβρωσης *[Shi, 2017]*.

Στις παραγράφους που ακολουθούν θα επιχειρηθεί μια σύντομη βιβλιογραφική επισκόπηση των δημοφιλέστερων κραμάτων υψηλής εντροπίας που εξετάστηκαν σε θειικά περιβάλλοντα.

Η επίδραση της προσθήκης Al στη συμπεριφορά των HEAs σε θειικά περιβάλλοντα μελετήθηκε εκτενώς βιβλιογραφικά. Παραδείγματος χάριν, στο σύστημα $Al_xCrFe_{1.5}MnNi_{0.5}$ το οποίο υπέστη δοκιμές διάβρωσης σε διάλυμα H_2SO_4 συγκέντρωσης 0.5M *[Lee, 2008]*, όλες οι καμπύλες πόλωσης παρουσίασαν σχετικά καλές παθητικές περιοχές. Αντίθετα, στα κράματα τα οποία περιείχαν Al σε μικρότερα ποσοστά, εμφανίστηκε εμφανώς βελτιωμένη αντίσταση στη διάβρωση που συνοδεύτηκε από μικρότερη πυκνότητα ρεύματος παθητικοποίησης και μικρότερη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης, βελτιώνοντας τη συνολική αντίσταση του υλικού σε γενική διάβρωση. Ενδιαφέρουσες ήταν και οι εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης για το εν λόγω σύστημα (**Εικόνα 2.11**).



Εικόνα 2.11: *Εικόνες SEM του κράματος $Al_xCrFe_{1.5}MnNi_{0.5}$ μετά από διάβρωση σε διάλυμα H_2SO_4 0.5M για διαφορετικές συστάσεις σε Al a) x=0, b) x=0.3, c) x=0.5, d) μεγαλύτερη μεγέθυνση της εικόνας c [Lee, 2008]*

Σε ότι αφορά τη δράση του Cu, αντίστοιχες μελέτες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης πραγματοποιήθηκαν για το σύστημα $CoCrFeNiCu_x$ σε περιβάλλον 1M H_2SO_4 *[Ren, 2012]*. Τα μικρότερα ποσοστά Cu και η εμφάνιση στοιχειακού διαφορισμού επηρέασαν τη συμπεριφορά του κράματος έναντι της διάβρωσης. Η ομοιόμορφη μικροδομή συνέβαλλε επίσης στη σχετικά καλή αντιδιαβρωτική απόκριση του υλικού. Ωστόσο, ο έντονος διαφορισμός των στοιχείων του Cr, του Cu και του Fe προκάλεσαν έντονα σημάδια γαλβανικής διάβρωσης στις ενδοδενδριτικές ζώνες μειώνοντας την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά του HEA.

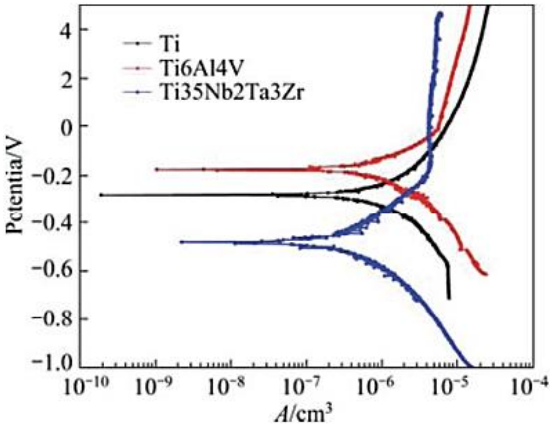
Τέλος, αντίθετα με ότι καταγράφηκε στα χλωριούχα περιβάλλοντα, στην περίπτωση των θειικών διαλυμάτων, η δράση του Mo δεν αποδείχθηκε ευεργετική για τη βελτίωση της συμπεριφοράς των HEAs έναντι της διάβρωσης. Ειδικότερα, κατά τη μελέτη του συστήματος $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_x$ σε περιβάλλον 0.5M H_2SO_4, η προσθήκη του Mo επηρέασε αρνητικά την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά του υλικού *[Chou, 2010]*. Το γεγονός αυτό αποδόθηκε, με βάση τα διαγράμματα Pourbaix, στην αδυναμία σχηματισμού των προστατευτικών οξειδίων του Mo επί της επιφάνειας του κράματος στο δεδομένο διαβρωτικό περιβάλλον. Έτσι, ο σχηματισμός της πλούσιας σε Cr σ φάσης, άφησε άλλες γειτονικές περιοχές φτωχές σε Cr που αποδείχθηκαν επιρρεπείς σε διάβρωση. Αντίστοιχη αρνητική επίδραση αποδείχθηκε πως έχει και η προσθήκη βορίου στα συστήματα υψηλής εντροπίας *[Lee, 2007]*.

Συμπεριφορά κραμάτων υψηλής εντροπίας σε διάβρωση σε περιβάλλοντα προσομοίωσης βιολογικών υγρών του σώματος

Η μελέτη της συμπεριφοράς των κραμάτων υψηλής εντροπίας σε διάβρωση σε περιβάλλοντα που προσομοιάζουν τα βιολογικά υγρά του σώματος δεν έχει αναπτυχθεί σε τόσο μεγάλη έκταση όσο αυτή σε χλωριούχα και θειικά περιβάλλοντα.

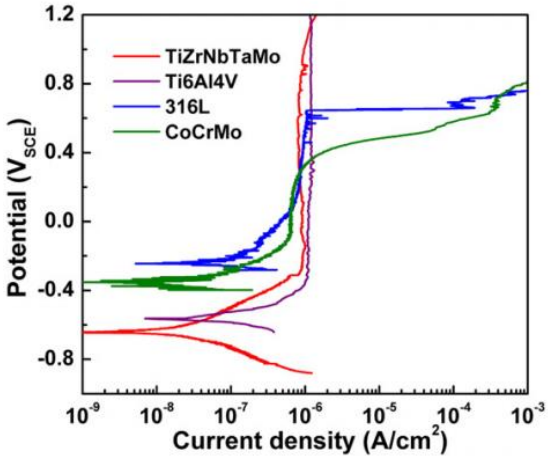
Μια ενδιαφέρουσα εργασία ωστόσο αφορά το σύστημα $Ti_{35}Nb_2Ta_3Zr$ *[Guo, 2012]* που μελετήθηκε σε διάβρωση στους 37^{o}C με χρήση διαλύματος Ringer (9 g/L NaCl, 0.43 g/L

KCl, 0.24 g/L $CaCl_2$ και 0.2 g/L $NaHCO_3$) που προσομοιάζει τα βιολογικά υγρά του ανθρώπινου σώματος. Η απόκριση του κράματος $Ti_{35}Nb_2Ta_3Zr$ συγκρίθηκε με αυτή των κραμάτων Ti και Ti6Al4V όπου και αποδείχθηκε ότι μετά από 1h έκθεσης στο διαβρωτικό μέσο, το κράμα υψηλής εντροπίας επέδειξε τις πιο αρνητικές τιμές δυναμικού ανοικτού κυκλώματος (OCP) και τα μικρότερα ρεύματα διάβρωσης (**Εικόνα 2.12**).



Εικόνα 2.12: *Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις σε διάλυμα Ringer για τα κράματα $Ti_{35}Nb_2Ta_3Zr$, Ti και Ti6Al4V [Guo, 2012]*

Ένα ακόμα παράδειγμα κράματος υψηλής εντροπίας που μελετήθηκε σε διάβρωση σε βιολογικό περιβάλλον αφορά το σύστημα TiZrNbTaMo *[Wang, 2017]*. Το εν λόγω πυρίμαχο σύστημα εξετάστηκε σε διάλυμα PBS στους 37°C. Ύστερα από τη σύγκρισή του με τα κράματα Ti6Al4V, 316L SS και CoCrMo ($Co_{28}Cr_6Mo$) υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες, διαφάνηκε η εξαιρετική του αντοχή σε διάβρωση σε σχέση με το Ti6Al4V και η υπεροχή του ως προς τη διάβρωση οπών εν συγκρίσει με τα κράματα 316L και CoCrMo (**Εικόνα 2.13**).



Εικόνα 2.13: *Συγκριτικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις κραμάτων TiZrNbTaMo, Ti6Al4V, 316L και CoCrMo σε περιβάλλον PBS στους 37°C [Wang, 2017]*

2.2 Εφαρμογές Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Παρόλο που η έρευνα πάνω στα κράματα υψηλής εντροπίας είναι ακόμα σε σχετικά πρώιμο στάδιο, οι διαθέσιμες μελέτες αποδεικνύουν τη δυνατότητα χρήσης τους σε ποικίλες εφαρμογές υψηλών απαιτήσεων. Μία ενδεικτική ανασκόπηση των πιθανών εφαρμογών των κραμάτων υψηλής εντροπίας σε διαφόρους τομείς παρουσιάζεται συνοπτικά ακολούθως:

- Τα χαμηλού βάρους και υψηλής σκληρότητας HEAs μπορούν να βρουν εφαρμογή στη βιομηχανία των μεταφορών και της ενέργειας *[Yeh, 2004]*. Οι συγκεκριμένοι τομείς απαιτούν υψηλές αντοχές σε συνθήκες έντονης καταπόνησης και υψηλών θερμοκρασιών. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελούν συγκεκριμένα τμήματα των συμπιεστών και πτερυγίων των τουρμπίνων των αεροσκαφών τα οποία ξεπερνούν, όταν βρίσκονται σε χρήση, τη θερμοκρασία των 400 ^{o}C *[Glicksman, 2010]*. Σε τέτοιες περιπτώσεις, επικαλύψεις από HEAs δύναται να αντικαταστήσουν τα έως σήμερα χρησιμοποιούμενα υπερκράματα νικελίου και τιτανίου με εξίσου αποτελεσματικό τρόπο.
- Η χρήση ελαφροβαρών HEAs ως περιβλήματα κινητών εγκαταστάσεων, ως υλικών ανόδου στις μπαταρίες και στη βιομηχανία των μεταφορών θα μπορούσε να διερευνηθεί περαιτέρω *[Zhang, 2014a]*.
- HEAs θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως στρώματα μετάβασης (transitional layers) μεταξύ δύο ειδών συμβατικών κραμάτων κατά τη διαδικασία της συγκόλλησης τους. Για παράδειγμα, κράματα υψηλής εντροπίας του τύπου Ti-Cu-Ni-Zr-Fe-Cr-Sn έχουν χρησιμοποιηθεί ήδη ως μέσα συγκόλλησης τιτανίου και ανοξείδωτων χαλύβων πλούσιων σε Cr, Ni και Ti. HEAs, έχουν χρησιμοποιηθεί επίσης και ως μέταλλα πλήρωσης για τη συγκόλληση καρβιδίων και χάλυβα η οποία παρέχει καλή ευελιξία του μετάλλου πλήρωσης κατά τη συγκόλληση και ευνοϊκή διαδικασία κατασκευής και εγκατάστασης *[Qu, 2009]*.
- HEAs δύναται να χρησιμοποιηθούν ως μαγνητικά υλικά εξαιτίας των εξαιρετικών υπερ-παραμαγνητικών, φερρομαγνητικών ιδιοτήτων και ιδιοτήτων μαλακών μαγνητών που φέρουν *[Zhang, 2013]*.
- HEAs μπορεί να χρησιμοποιηθούν και ως θερμικοί φραγμοί διάχυσης *[Tsai, 2008; Tsai, 2011; Zhang, 2014a]*.
- Χρήση HEAs θα μπορούσε να γίνει στην πυρηνική βιομηχανία ως υλικά πυρηνικών καυσίμων, πυρηνικών αντιδραστήρων και δοχείων υψηλών πιέσεων, εξαιτίας της μεγάλης τους αντίστασης σε ακτινοβολία και διάβρωση *[Zhang, 2014a]*.
- Χρήση των HEAs θα μπορούσε να γίνει ως υλικά αποθήκευσης υδρογόνου *[Kao, 2010; Kunce, 2013]*.
- Χρήση καρβιδίων και νιτριδίων υψηλής εντροπίας δύναται να λάβει τη μορφή σκληρών επικαλύψεων κοπτικών υλικών κατασκευασμένων από χάλυβα ή ταχυχάλυβα, λόγω της υψηλής αντοχής και σκληρότητάς τους *[Chen, 2010b]*.
- Χρήση HEAs με τη μορφή επικαλύψεων δύναται να λάβει χώρα σε ορθοπεδικές εφαρμογές και ως αντι-βακτηριδιακά υλικά *[Wang, 2017]*.

- HEAs μπορούν να χρησιμοποιηθούν στον τομέα της συντήρησης τροφίμων και ως επικαλύψεις σε μαγειρικά σκεύη εξαιτίας της καλής συμπεριφοράς τους σε τριβή και των αντιδιαβρωτικών-αντιοξειδωτικών ιδιοτήτων τους. Παραδείγματος χάριν, η αναπαραγωγή του βακτηρίου E-coli έχει αποδειχθεί πως μειώνεται σε επιφάνειες επικαλυμμένες με HEAs *[Kumar, 2016]*.
- HEAs βρίσκουν εφαρμογή και στον τομέα του αθλητισμού εξαιτίας της μεγάλης αντοχής και ελαστικότητάς τους (πχ στα μπαστούνια του γκολφ) *[Kumar, 2016]*.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

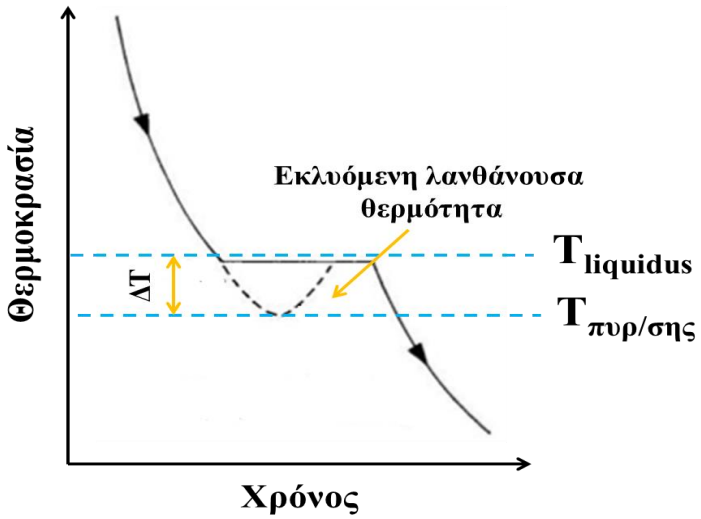
Φαινόμενα Στερεοποίησης που Σχετίζονται με Ειδικά Μορφολογικά Χαρακτηριστικά Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Το συγκεκριμένο κεφάλαιο στοχεύει στην παρουσίαση των σημαντικότερων θεωρητικών εννοιών που περιγράφουν τα βασικά μικροδομικά χαρακτηριστικά που παρουσίασαν τα μελετώμενα κράματα υψηλής εντροπίας της παρούσας διατριβής. Στις επόμενες παραγράφους θα αναλυθούν οι έννοιες κάποιων βασικών παραγόντων στερεοποίησης (όπως το φαινόμενο της υπόψυξης και της εκλυόμενης λανθάνουσας θερμότητας) και η επίδραση αυτών στην αλληλουχία των γεγονότων της στερεοποίησης. Επίσης, θα γίνει αναφορά στην προέλευση και τον τρόπο σχηματισμού συγκεκριμένων μορφολογικών χαρακτηριστικών (όπως τα φαινόμενα της μικροδομικής εκλέπτυνσης και της ανώμαλης ευτηκτικής μικροδομής) που εντοπίστηκαν στα μελετώμενα συστήματα. Με αυτόν τον τρόπο, θα υπάρξει το κατάλληλο θεωρητικό υπόβαθρο για τη συσχέτιση των παραπάνω φαινομένων και μηχανισμών με τα ακριβή μικροδομικά δεδομένα κάθε εξεταζόμενου συστήματος της παρούσας διατριβής, με στόχο τη διατύπωση των αντίστοιχων μηχανισμών στερεοποίησής τους.

3.1 Επίδραση Υπόψυξης και Εκλυόμενης Λανθάνουσας Θερμότητας

Ποικίλες παράμετροι είναι εκείνες που επηρεάζουν την πυρηνοποίηση και την ανάπτυξη των κόκκων με τις περισσότερες εξ αυτών να βασίζονται τόσο σε ενδογενή χαρακτηριστικά του στερεοποιούμενου συστήματος (πχ φυσικοχημικές και θερμοδυναμικές παράμετροι), όσο και σε εξωγενείς παράγοντες (τεχνική σύνθεσης, ρυθμός ψύξης κλπ.). Μεταξύ αυτών των παραγόντων, ωστόσο, δυο παράμετροι φαίνεται πως παίζουν τον καθοριστικότερο ρόλο στη διαμόρφωση των μικροδομικών χαρακτηριστικών του εκάστοτε κράματος. Πρόκειται για το φαινόμενο της *υπόψυξης* (undercooling) και της *εσωτερικής ενέργειας τήξης* (recalescensce).

Η υπόψυξη ορίζεται ως η απαραίτητη θερμοκρασιακή μείωση κάτω από τη θερμοκρασία liquidus για την εκκίνηση της πυρηνοποίησης. Ενώ, το επόμενο βήμα περιγράφεται από την έκλυση της λανθάνουσας θερμότητας τήξης *[Herlach, 2007]*. Στην **Εικόνα 3.1** παρουσιάζεται μια ποιοτική σχηματική αναπαράσταση των προαναφερθέντων φαινομένων σε διάγραμμα θερμοκρασίας-χρόνου.



Εικόνα 3.1: *Ποιοτική σχηματική αναπαράσταση του φαινομένου της υπόψυξης και της εκλυόμενης λανθάνουσας θερμότητας σε διάγραμμα θερμοκρασίας-χρόνου*

Η συνολική υπόψυξη (undercooling) σε ένα τήγμα εκφράζεται ως το άθροισμα διαφόρων επιμέρους συνεισφορών, όπως αυτές περιγράφονται στη σχέση που ακολουθεί *[Galenko, 1997; Herlach, 2014]*:

$$\Delta T = \Delta T_T + \Delta T_R + \Delta T_N + \Delta T_K + \Delta T_C \quad \textbf{(15)}$$

όπου

ΔT_T: η θερμική συνεισφορά στην υπόψυξη (thermal undercooling) ($\Delta T_T = T_i - T_\infty$, με T_i τη θερμοκρασία στο άκρο του σχηματιζόμενου δενδρίτη και T_∞ τη θερμοκρασία του υπόψυκτου τήγματος μακριά από τη διεπιφάνεια)

ΔT_R: η συνεισφορά στην υπόψυξη λόγω καμπυλότητας (curvature undercooling)

ΔT_N: η συνεισφορά λόγω της μετατόπισης της κλίσης ισορροπίας του υγρού προς την τιμή μη ισορροπίας του

ΔT_K: η κινητική συνεισφορά στην υπόψυξη (kinetic undercooling) και τέλος

ΔT_C: η επίδραση της σύστασης στη διαμόρφωση της υπόψυξης (constitutional undercooling).

Για την πειραματική μέτρηση της υπόψυξης χρησιμοποιούνται ποικίλες τεχνικές μεταιώρησης (levitation techniques), όπως η ηλεκτρομαγνητική, η ηλεκτροστατική και προσφάτως η ηλεκτρομαγνητική σε περιβάλλον έλλειψης βαρύτητας *[Herlach, 2014]*. Σημαντική πρόοδος έχει καταγραφεί για τη μελέτη, μέσω των παραπάνω τεχνικών, της κινητικής παραδοσιακών/συμβατικών πολύ-στοιχειακών κραμάτων *[Lipton, 1987; Wang, 2006; Chang, 2008; Wang, 2009; Tang, 2013; Wisniewski, 2013]*, αποκαλύπτοντας στις περισσότερες περιπτώσεις την ύπαρξη μιας διπλής εκθετικής μορφής στην εξίσωση της κινητικής κατά την ανάπτυξη, με ταυτόχρονη εμφάνιση φαινομένων παγίδευσης του διαλύτη (solute trapping effect).

Ωστόσο, μια αντίστοιχη προσέγγιση για τα κράματα υψηλής εντροπίας δεν είναι τόσο συνηθισμένη, μιας και αυτά δεν διαθέτουν ένα μόνο στοιχείο ως διαλύτη. Στην ουσία, κάθε συστατικό ενός HEA δύναται να συμπεριφερθεί είτε σαν διαλύτης, είτε σαν διαλυ-

μένη ουσία κατά τη δενδριτική ανάπτυξη. Το γεγονός αυτό πιθανώς δημιουργεί νέους πολύπλοκους μηχανισμούς κατά την εξέλιξη των κινητικών φαινομένων που σχετίζονται με τη διεπιφάνεια στερεού-υγρού και τη διαμόρφωση δυναμικών προφίλ κατά την ανακατανομή των στοιχείων *[Wang, 2016]*.

Στην πρόσφατη βιβλιογραφία ωστόσο, η χρήση της ηλεκτροστατικής τεχνικής levitation σε συνδυασμό με μια μέθοδο θέρμανσης με laser, έχει δώσει κάποια πρώτα θετικά αποτελέσματα στη μελέτη πυρίμαχων κραμάτων υψηλής εντροπίας. Προς αυτή την κατεύθυνση επίσης, η χρήση μιας τεχνικής βιντεοσκόπησης υψηλών ταχυτήτων (CCD) παρέχει μια νέα πρόσβαση στη δυναμική και ψηφιακή ανάλυση του φαινομένου της εκλυόμενης λανθάνουσας θερμότητας. Με τη συγκεκριμένη τεχνική μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά της πυρηνοποίησης και διερευνήθηκαν οι θερμοφυσικές ιδιότητες των μελετώμενων δομών. Ιδιαίτερη έμφαση δόθηκε επίσης στην κινητική της δενδριτικής ανάπτυξης και στην εξέλιξη των μικροδομικών μηχανισμών των πυρίμαχων κραμάτων *[Wang, 2016]*.

Από θερμοδυναμικής άποψης ωστόσο, το φαινόμενο της υπόψυξης ενός τήγματος είναι μια απαραίτητη προυπόθεση για τη στερεοποίηση των μετασταθών στερεών φάσεων. Η πυρηνοποίηση σε μια συγκεκριμένη κρυσταλλογραφική φάση χαρακτηρίζεται από μια ενέργεια ενεργοποίησης, ΔG*, με στόχο το σχηματισμό ενός πυρήνα με κρίσιμο μέγεθος στο υπόψυκτο υγρό.

Σύμφωνα με τη θεωρία στερεοποίησης *[Christian, 1975]*, σε περιπτώσεις ετερογενούς πυρηνοποίησης, το ΔG* δίνεται από τη σχέση:

$$\Delta G^{*} = \frac{16\pi}{3} \cdot \frac{\sigma^{3}}{\Delta G_{V}{}^{2}} \cdot f(\theta) \quad \textbf{(16)}$$

όπου

σ: η διεπιφανειακή ενέργεια στερεού-υγρού

$\Delta G_V{}^2$: η διαφορά της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ανά μονάδα όγκου της υγρής και της στερεής φάσης ($\Delta G_V{}^2 = G_L - G_S$) και

f(θ): ο παράγοντας καταλυτικής ισχύος της ετερογενούς πυρηνοποίησης για γωνία διάβροχης θ.

Σημαντικό ρόλο στην πυρηνοποίηση βέβαια παίζει και η διεπιφανειακή ενέργεια μεταξύ του υγρού και των νέων πυρήνων. Έτσι, η απελευθέρωση/έκλυση θερμότητας που λαμβάνει χώρα κατά την κρυστάλλωση στη διεπιφάνεια στερεού/υγρού οδηγεί αναπόφευκτα και στη δημιουργία μιας αρνητικής θερμοκρασιακής βαθμίδας στο υπόψυκτο υγρό, γεγονός που δρα σαν ένα «θερμικό πηγάδι». Στην περίπτωση των κραμάτων, συνυπάρχει φυσικά και μια βαθμίδα λόγω της συγκέντρωσης, που οφείλεται στη διαφορετική διαλυτότητα των στοιχείων στην στερεή και την υγρή κατάσταση.

Έτσι, η ιδιαίτερα καμπυλωτή επιφάνεια των σχηματιζόμενων δενδριτών στα HEAs με το χαρακτηριστικό δενδριτικό τους σχήμα και την ύπαρξη πλευρικών κλάδων, ευνοεί τη μεταφορά θερμότητας και την ανταλλαγή μάζας κατά μήκος της διεπιφάνειάς τους. Η δενδριτική στερεοποίηση και η δυναμική που αυτή προκαλεί ελέγχουν σαφώς και την εξέλιξη των διαφορετικών μικροδομών *[Kurz, 1989]*.

3.2 Φαινόμενα Εκλέπτυνσης Μικροδομής

Ως γνωστόν, τις τελευταίες δεκαετίες, η μελέτη της εξέλιξης των φάσεων και των μηχανισμών στερεοποίησης που διέπουν τα μεταλλικά κράματα είναι ένα κυρίαρχο θέμα που απασχολεί την επιστημονική και ερευνητική κοινότητα διεθνώς. Ιδιαίτερα μορφολογικά φαινόμενα όπως η εκλέπτυνση των κόκκων έχει προσελκύσει την ερευνητική προσοχή στον τομέα των μεταλλικών κραμάτων, μιας και η εμφάνισή της ευνοεί την παραλαβή βελτιωμένων μηχανικών ιδιοτήτων *[Christian, 1975]*.

Ειδικότερα, από την εποχή των καινοτόμων ευρημάτων του J.L. Walker *[Walker, 1959]*, είναι γνωστό ότι το φαινόμενο της εκλέπτυνσης των κόκκων λαμβάνει χώρα όταν η υπόψυξη ξεπεράσει μια συγκεκριμένη κρίσιμη τιμή. Έχει αποδειχθεί μάλιστα, ότι η εκλέπτυνση παρατηρείται όχι μόνο για υψηλές τιμές υπόψυξης, αλλά και για χαμηλές τιμές αυτής *[Gärtner, 1997; Norman, 1998]*. Στη δεύτερη περίπτωση, τα τήγματα στερεοποιούνται είτε με τη μορφή μιας χονδρόκοκκης δενδριτικής μικροδομής, είτε με αυτή μιας λεπτομερούς ισοαξονικής διαμόρφωσης *[Munitz, 1986]*.

Αναλυτικότερα, σύμφωνα με τις βασικές αρχές της θεωρίας στερεοποίησης, η εκλέπτυνση της μικροδομής εξελίσσεται μέσω δυο σταδίων: της πυρηνοποίησης και της ανάπτυξης. Για να επιτευχθεί η εκλέπτυνση της μικροδομής απαιτείται ένας υψηλός ρυθμός πυρηνοποίησης σε συνδυασμό με τον περιορισμό της ανάπτυξης των κόκκων *[Kirkpatrick, 1975; Perepezko, 2016]*.

Αρκετοί μηχανισμοί έχουν εισαχθεί πειραματικά για την εξήγηση και ερμηνεία της προέλευσης του φαινομένου της εκλέπτυνσης στην κρίσιμη τιμή της υπόψυξης *[Herlach, 1994; Yang, 2011a]*. Παραδείγματος χάριν, πλήθος ερευνητικών εργασιών επικεντρώνονται στη μελέτη της δυναμικής πυρηνοποίησης *[Walker, 1959]*, της κρίσιμης ταχύτητας ανάπτυξης που προϋποθέτει ότι η εκλέπτυνση συνοδεύεται και από την εμφάνιση μιας αιφνίδιας μεταβολής της ταχύτητας και της καμπύλης της υπόψυξης *[Willnecker, 1990]*, της κινητικής αστάθειας που επάγεται από την ανάπτυξη των κόκκων *[Mullis,1997; Mullis, 1998; Dragnevski, 2002]*, της ανακρυστάλλωσης *[Powell, 1968]* και του κατακερματισμού των δενδριτικών άκρων *[Schwarz, 1994; Eckler, 1996; Karma, 1998]*.

Η πιο επικρατούσα άποψη ωστόσο, φαίνεται να αφορά το προτεινόμενο μοντέλο του Karma *[Karma, 1998]* στο οποίο περιγράφεται ο κατακερματισμός των πρωτογενών δενδριτών που σχηματίζονται κατά την έκλυση της λανθάνουσας θερμότητας (recalescensce), λόγω της ύπαρξης συνθηκών αστάθειας τύπου Rayleigh *[Kumar, 2008]*. Η παρατηρούμενη αυτή αποκοπή των δενδριτικών βραχιόνων εντοπίστηκε από τον συγκεκριμένο ερευνητή με τη διεξαγωγή πειραματικών δοκιμών (τεχνική ηλεκτρομαγνητικού levitation) και λαμβάνει χώρα χρονικά στην περίοδο μετά το recalescensce (όταν δηλ. ο χρόνος του θερμικού πλατό που ακολουθεί το recalescensce, ξεπερνά το χρόνο αποκοπής των δενδριτικών άκρων).

Το στάδιο αυτό του θερμικού πλατό σχετίζεται με το ποσοστό του στερεού που σχηματίζεται στις διεργασίες στερεοποίησης μη-ισορροπίας και η χρονική του διάρκεια υπολογίζεται από το θερμοκρασιακό εύρος του recalescensce και τη μέγιστη θερμοκρασία αυτού. Έτσι, υιοθετώντας την υπόθεση ότι η στερεοποίηση κατά τη διάρκεια του recalescensce είναι μια μερικώς αδιαβατική διεργασία (δηλαδή ότι το ποσό θερμότητας που μεταφέρεται στο περιβάλλον είναι αμελητέο σε σχέση με τη θερμότητα που παράγεται

κατά το recalescensce), το ποσοστό του στερεού κλάσματος που σχηματίζεται σε αυτή τη χρονική περίοδο (f_s), είναι ανάλογο της αύξησης της θερμοκρασίας κατά το recalescensce (ΔT_R) και δίνεται από την ακόλουθη σχέση:

$$f_s = \frac{\Delta T_R C_p}{\Delta H} = \frac{(T_R + \Delta T - T_1) C_p}{\Delta H} \quad \textbf{(17)}$$

όπου ΔT_R: η θερμοκρασιακή αύξηση κατά το recalescence

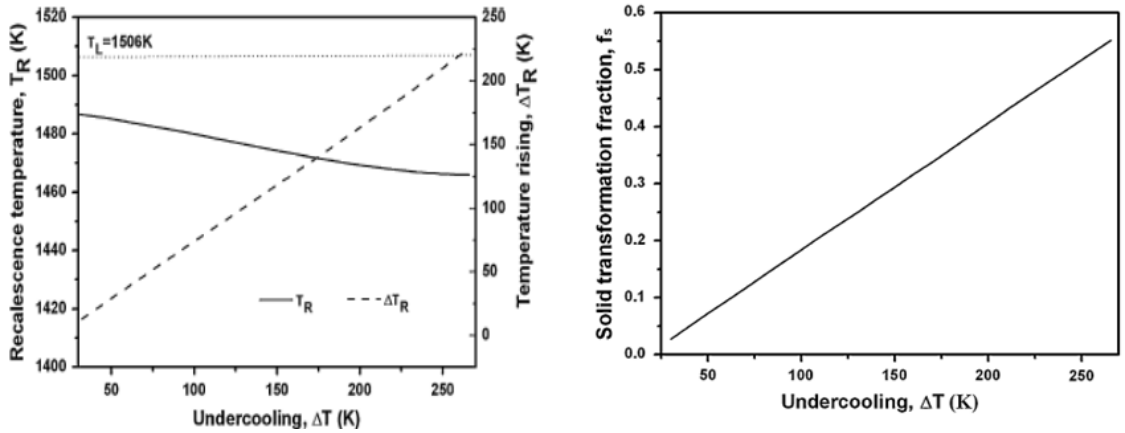
C_p: η θερμοχωρητικότητα του υγρού

ΔH: η θερμότητα σύντηξης

T_R: η μέγιστη θερμοκρασία κατά το recalescence

T_1: η θερμοκρασία liquidus

Συνεπώς, με την αύξηση της υπόψυξης (ΔT), η μέγιστη θερμοκρασία του recalescensce μειώνεται και αποκλίνει δραστικά σε σχέση με τη θερμοκρασία liquidus. Ωστόσο, το εύρος του recalescensce αυξάνει σταδιακά λόγω της επίδρασης των συνθηκών μησορροπίας. Έτσι, με χρήση της εξίσωσης υπολογισμού του ποσοστού του στερεού κλάσματος (f_s) που δόθηκε προηγουμένως και με βάση τα διαγράμματα της **Εικόνας 3.2**, διαπιστώνεται ότι το ποσοστό f_s αυξάνει γραμμικά με την αύξηση της υπόψυξης.



Εικόνα 3.2: *Εξάρτηση της θερμοκρασίας του recalescensce (T_R) και του ποσοστού του σχηματιζόμενου στερεού (f_s) από τη θερμοκρασία υπόψυξης (ΔT) [Yang, 2011a]*

Τα φαινόμενα σε αυτό το στάδιο ελέγχονται επίσης τόσο από το ποσοστό του υπολειπόμενου υγρού, όσο και από το ρυθμό έκλυσης της θερμότητας στο περιβάλλον. Επίσης, όπως προτείνεται στο μοντέλο, ο χρόνος αποκοπής των δενδριτικών άκρων (Δt_{bu}) υπολογίζεται ποσοτικά συναρτήσει της ακτίνας του δενδριτικού κορμού (R), εξαρτάται από την αρχική υπόψυξη (ΔT) και είναι ανάλογος της ακτίνας στο άκρο του δενδρίτη (R_{tip}) *[Yang, 2011a]*.

Στο ενδιάμεσο διάστημα, οι πρωτογενώς σχηματιζόμενοι δενδρίτες συνυπάρχουν με το ενδοδενδριτικό υγρό. Σε αυτό το στάδιο, παρατηρούνται και φαινόμενα διάχυσης εντός του υγρού, με στόχο τη μεταφορά μάζας μπροστά από το μέτωπο στερεοποίησης (διεπιφάνεια υγρού-στερεού) *[Assadi, 1997]*. Η διαδικασία του προαναφερόμενου κατακερμα-

τισμού ελέγχεται και επηρεάζεται σαφώς και από αυτή τη διεπιφανειακή ενέργεια του μετώπου στερεοποίησης. Πιο συγκεκριμένα, το σύστημα επιχειρεί να ελαχιστοποιήσει τη διεπιφάνεια του μέσω διάχυσης της θερμότητας στην υγρή φάση που υπάρχει μπροστά από το μέτωπο. Σε κάθε περίπτωση πάντως, το «σπάσιμο» αυτό των πρωτογενών δενδριτικών κλάδων απαιτεί ένα χαρακτηριστικό χρόνο, που εξαρτάται άμεσα και από το φαινόμενο της υπόψυξης *[Kumar, 2011]*.

3.3 Ανώμαλη Ευτηκτική Στερεοποίηση

Στις μικροδομές που λαμβάνει χώρα η ανώμαλη ευτηκτική στερεοποίηση οι προκύπτουσες φάσεις έχουν τη μορφή σπασμένων λωρίδων (broken lamellar) και παρουσιάζουν μια περίπλοκη ή μερικώς κανονική μορφολογία. Σε αυτές τις περιπτώσεις, μια κοκκώδης φάση ενσωματώνεται ασυνεχώς στη μήτρα μιας δεύτερης φάσης *[Liu, 2012b]* και τα γεγονότα απορρέουν από τη δημιουργία έντονων φαινομένων λανθάνουσας θερμότητας τήξης (recalescensce) ή/και ταχείας στερεοποίησης *[Wei, 1993]*.

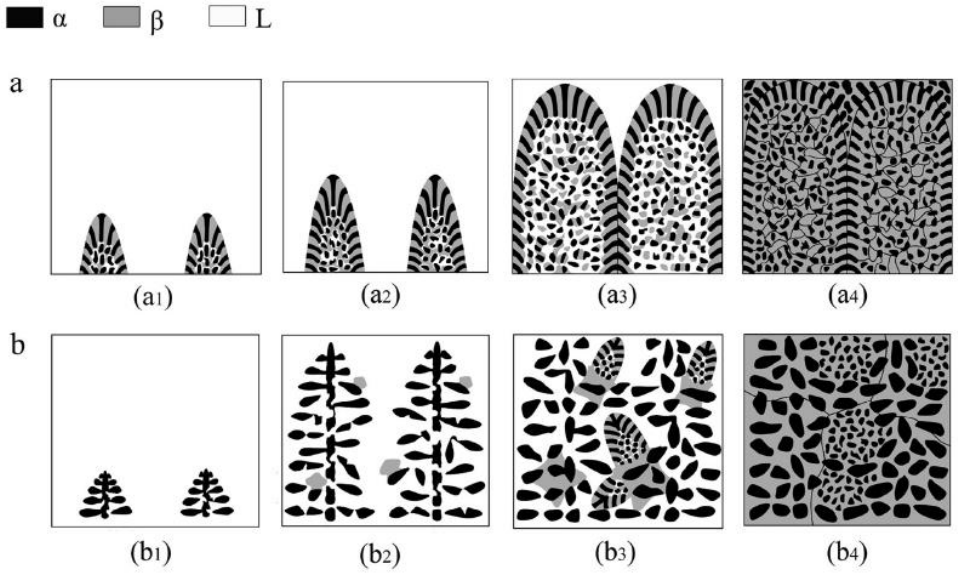
Ειδικότερα, όπως προτείνεται από τον Li και τους συνεργάτες του *[Li, 2007]*, οι ανώμαλες ευτηκτικές δομές πηγάζουν από δυο κατευθύνσεις που σχετίζονται είτε με μικρό, είτε με μεγαλύτερο βαθμό υπόψυξης. Αναλυτικότερα, η ανώμαλη αυτή ευτηκτική ανάπτυξη πραγματοποιείται σε δυο στάδια: στο πρώτο στάδιο λαμβάνει χώρα μια ταχεία ανάπτυξη κατά τη διάρκεια του recalescensce, ενώ στο δεύτερο στάδιο ο ρυθμός της ανάπτυξης μειώνεται μετά το τέλος του recalescensce. Το πρώτο στάδιο είναι εκείνο που παίζει και τον καθοριστικότερο ρόλο στον προσδιορισμό της μορφολογίας της τελικής μικροδομής. Έτσι, εάν υπάρχει επαρκής χώρος μεταξύ δυο γειτονικών κόκκων στο τέλος του recalescensce, θα αναπτυχθεί πρώτα απ' όλα μια ευτηκτική δομή με τη μορφή εναλλασσόμενων φύλλων (lamellar) μέσω επιταξιακής ανάπτυξης από το μέτωπο της ευτηκτικής ανώμαλης στερεοποίησης ή μέσω ανεξάρτητων φαινομένων πυρηνοποίησης και ανάπτυξης *[Wei, 1993]*.

Επίσης, έχει καταγραφεί πως και ο μηχανισμός των ανατήξεων επιβάλλει ένα εγγενές όριο στο τελικό μέγεθος των κόκκων του υπόψυκτου δείγματος. Έτσι, προτείνεται ότι η ελάχιστη διάμετρος των κόκκων θα πρέπει να προσεγγίζει το εύρος των δευτερογενών δενδριτών (SDAS) *[Wei, 1993]*, ενώ και η μορφολογία της ενδοδενδριτικής ευτηκτικής περιοχής τείνει να μεταβληθεί με την αύξηση των φαινομένων της υπόψυξης. Για μικρό βαθμό υπόψυξης, οι ευτηκτικές δομές των ενδοδενδριτικών περιοχών χαρακτηρίζονται κυρίως από ανάπτυξη με εναλλασσόμενα φύλλα, ενώ καθώς ο βαθμός του undercooling αυξάνει, το ενδοδενδριτικό υγρό δεν στερεοποιείται μέσω του ευτηκτικού μηχανισμού *[Kattamis, 1970; Jones, 1971]*.

Κατά την πρωτογενή ανάπτυξη των ευτηκτικών δενδριτών, το ενδοδενδριτικό υγρό αυξάνει τη θερμοκρασία του, εξαιτίας της εκλυόμενης λανθάνουσας θερμότητας. Έτσι, το εναπομείναν τήγμα στερεοποιείται με μικρή ταχύτητα ανάπτυξης και οι αποστάσεις μεταξύ των φυλλοειδών διαμορφώσεων αυξάνουν. Στην περίπτωση που λαμβάνει χωρά παγίδευση διαλύτη (solute trapping effect), η ευτηκτική θερμοκρασία μειώνεται και παίρνει μικρότερες τιμές για τις πρωτογενείς ευτηκτικές φάσεις σε σχέση με το εναπομείναν υ-

γρό. Αυτό ωστόσο μπορεί να αλλάξει κατά τη στερεοποίηση του ενδοδενδριτικού υγρού, λόγω επανάτηξης των πρωτογενών φάσεων *[Goetzinger, 1998a]*.

Βιβλιογραφικά έχουν προταθεί δυο πορείες σχηματισμού της ανώμαλης ευτηκτικής δομής που προέρχεται είτε από πρωτογενείς ευτηκτικούς δενδρίτες, είτε από πρωτογενείς μονοφασικούς δενδρίτες κατά τη στερεοποίηση των υπόψυκτων ευτηκτικών κραμάτων (βλ. **Εικόνα 3.3**) *[Wei, 2015]*.



Εικόνα 3.3: *Σχηματική αναπαράσταση του σχηματισμού της ανώμαλης ευτηκτικής στερεοποίησης από πρωτογενείς ευτηκτικούς δενδρίτες (a1-a4) και από πρωτογενείς μονοφασικούς δενδρίτες (b1-b4) κατά τη στερεοποίηση ευτηκτικών κραμάτων [Wei, 2015]*

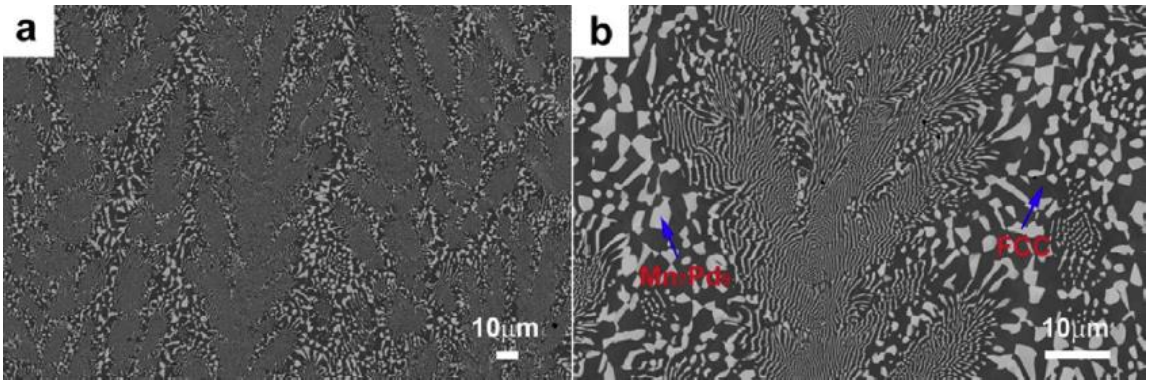
Ερμηνεύοντας τα σκαριφήματα της **Εικόνας 3.3** μπορεί να ειπωθεί ότι στην πρώτη περίπτωση, λαμβάνει χώρα ο ανώμαλος ευτηκτικός σχηματισμός έχοντας ως βάση τους πρωτογενείς ευτηκτικούς δενδρίτες και την παρουσία έντονων φαινομένων υπόψυξης. Καθώς ο ευτηκτικός δενδρίτης αναπτύσσεται εντός του τήγματος, λαμβάνει χώρα η επανάτηξή του στο στερεό πίσω από το άκρο του δενδρίτη (**Εικόνα 3.3 (α1)**). Η ανάπτυξη ζωνών επανάτηξης και στις δυο φάσεις έχει σαν αποτέλεσμα τον κατακερματισμό της κεντρικής στερεής φάσης σε μικρότερα τμήματα (**Εικόνα 3.3 (α2)**), τα οποία είναι ελεύθερα να «επιπλεύσουν» στο υγρό και να προσανατολιστούν υπό διάφορες γωνίες πριν την ολοκλήρωση της στερεοποίησης (**Εικόνα 3.3 (α3)**). Σαν συνέπεια των παραπάνω, και οι δυο φάσεις μοιάζουν να είναι έως έναν βαθμό τυχαία προσανατολισμένες εντός της ανώμαλης ευτηκτικής δομής. Ωστόσο, με βάση την επίδραση της διεπιφανειακής ενέργειας, οι κόκκοι της μικρότερης (ως προς το κλάσμα όγκου) φάσης είναι πιο σφαιρικοί, ενώ οι κρύσταλλοι της μητρικής φάσης (με το υψηλότερο κλάσμα όγκου), αναπτύσσονται και προσκρούουν ο ένας με τον άλλο, σχηματίζοντας πολλά όρια κόκκων εντός της μήτρας (**Εικόνα 3.3 (α4)**).

Μεταβαίνοντας στη δεύτερη περίπτωση, όπου η ανώμαλη ευτηκτική ανάπτυξη προέρχεται από το σχηματισμό πρωτογενών μονοφασικών δενδριτών, γίνεται η υπόθεση ότι καθώς η πρωτογενής α φάση (βλ. **Εικόνα 3.3**) αναπτύσσεται δενδριτικά στο υπόψυκτο ευτηκτικό τήγμα, ο πρωτογενής δενδριτικός βραχίονας είναι πολύ πιο λεπτός σε σχέση με

τον ευτηκτικό δενδριτικό βραχίονα, καθώς αυτοί σχηματίζονται υπό τον έλεγχο και την επίδραση της διάχυσης του διαλύτη και της θερμότητας, αντίστοιχα. Ο υπέρκορος σε διαλύτη δενδριτικός βραχίονας της α φάσης επανατήκεται κατά της διάρκεια του recalescensce. Για μεγάλο βαθμό υπόψυξης, ο σκελετός των δενδριτών της α φάσης μοιάζει να αποσυντίθεται σε επιμέρους σωματίδια (**Εικόνα 3.3 (b2)**), τα οποία είναι ελεύθερα να «επιπλεύσουν» στο υγρό και να προσανατολιστούν με τυχαίο τρόπο. Η φάση β πυρηνοποιείται και αναπτύσσεται εντός του εναπομείναντος υγρού, οδηγώντας σε περαιτέρω ανάπτυξη του φαινομένου του recalescensce. Έτσι, ένας κρύσταλλος της β φάσης μπορεί να αναπτυχθεί γύρω από πολλά σωματίδια της α φάσης, εντός της οποίας η β φάση είναι πλήρως προσανατολισμένη. Εάν η ζώνη του υγρού μεταξύ των δενδριτών της α φάσης είναι αρκετά μεγάλη, δύναται να σχηματιστούν εντός αυτής κάποια ζεύγη ευτηκτικών δομών, λόγω μείωσης των φαινομένων της υπόψυξης. Η επανάτηξη του συγκεκριμένου ευτηκτικού στερεού οδηγεί στο σχηματισμό ανώμαλων ευτηκτικών δομών (**Εικόνα 3.3 (b3-4)**).

Στη διεθνή βιβλιογραφία ωστόσο, έως σήμερα είναι λίγες οι περιπτώσεις κραμάτων υψηλής εντροπίας για τις οποίες έχει προταθεί η ανώμαλη ευτηκτική στερεοποίηση ως ο κύριος μηχανισμός ερμηνείας των μικροδομικών τους χαρακτηριστικών. Πρόσφατα ωστόσο, εντοπίστηκε το σύστημα CoCrFeNiPd, το οποίο εμφάνισε μια χαρακτηριστική ευτηκτική-δενδριτική μορφολογία που δεν έχει καταγραφεί σε κάποιο άλλο δυαδικό ή πολυστοιχειακό σύστημα *[Tan, 2017]* (**Εικόνα 3.4**).

Οι ερευνητές που συνέθεσαν το εν λόγω κράμα απέδωσαν (μέσω μιας σειράς θεωρητικών αναλύσεων και χαρακτηρισμών) την εμφάνιση της συγκεκριμένης μικροδομής, στο φαινόμενο της βραδείας διάχυσης. Σύμφωνα με την ερμηνεία τους, η μικρότερη κινητική και η βραδεία διάχυση του συστήματος προκάλεσαν σημαντικές αλλαγές σε σχέση με τις συνθήκες μη-ισορροπίας, οδηγώντας σε μια ασθενή διεπιφανειακή ανισοτροπία (εμφάνιση μιας πλούσιας fcc CoCrFeNiMnPd φάσης και μιας τετραγωνικής Mn_7Pd_9 με τη μορφή φυλλοειδούς διαμόρφωσης).

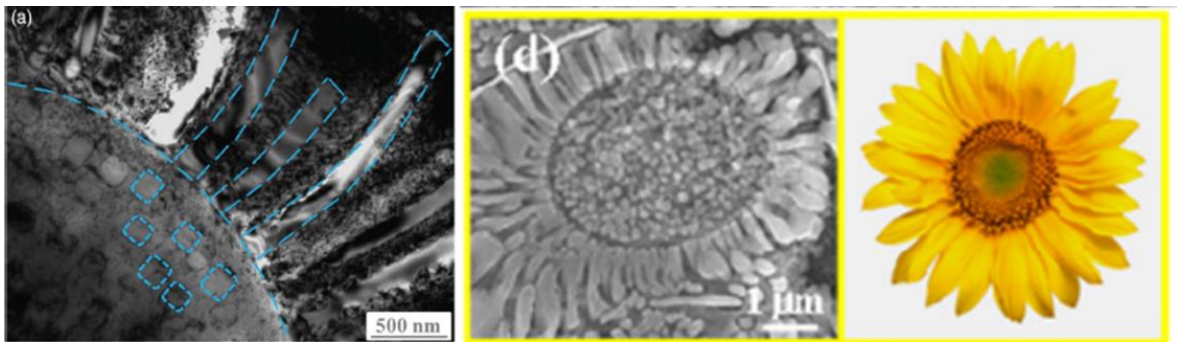


Εικόνα 3.4: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης μικροδομής συστήματος CoCrFeNiMnPd που εμφανίζει ανώμαλη ευτηκτική διαμόρφωση [Tan, 2017]*

Ακόμα, ο Guo και οι συνεργάτες του *[Guo, 2013b, 2013c]*, μελετώντας το σύστημα $Al_xCrCuFeNi_2$ διαπίστωσαν την ύπαρξη μιας χαρακτηριστικής ευτηκτικής δομής με τη μορφή λουλουδιού που αποδόθηκε σε φαινόμενα ανώμαλης ευτηκτικής στερεοποίησης. Σε αυτή τη δομή, η πλούσια B2 φάση Ni-Al ήταν η πρωτογενής φάση με μια σφαιρική ή ελλειψοειδή μορφολογία, το ευτηκτικό συστατικό Ni-Al (B2) / Cr (A2) αναπτύχθηκε με

έναν ακτινωτό τρόπο στην πρωτογενή φάση και η φάση B2 αποτέλεσε κυβικά σωματίδια εντός της μήτρας που πιθανώς προέκυψαν μέσω spinodal decomposition.

Στην **Εικόνα 3.5** παρουσιάζεται μέσω Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διέλευσης και Σάρωσης η χαρακτηριστική ανώμαλη ευτηκτική μορφολογία του συστήματος $Al_2CrCuFeNi_2$.



Εικόνα 3.5: *Εικόνες Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Διέλευσης και Σάρωσης της ευτηκτικής μορφολογίας του συστήματος $Al_2CrCuFeNi_2$ [Guo, 2013b, 2013c]*

Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

Πειραματική Πορεία

4.1 Συστάσεις Παραγόμενων Κραμάτων

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή πραγματοποιήθηκε η σύνθεση έξι διαφορετικών πυρίμαχων συστημάτων υψηλής εντροπίας. Οι ακριβείς συστάσεις των δομών που συντέθηκαν συνοψίζονται στον **Πίνακα 4.1**.

Πίνακας 4.1: *Συστάσεις (wt.% / at.%) παρασκευασθέντων δειγμάτων υψηλής εντροπίας*

Κράμα		Mo	Ta	Nb	V	W	Zr	Ti	Hf
MoTaNbVW	**wt.%**	15.87	29.93	15.37	8.43	30.41			
	at.%	20	20	20	20	20			
MoTaNbZrTi	**wt.%**	18.80	35.60	18.20			9.40	18.00	
	at.%	20	20	20			20	20	
MoTaNbVTi	**wt.%**	20.48	38.60	19.83	10.87			10.21	
	at.%	20	20	20	20			20	
HfZrTiNbV	**wt.%**			13.85	5.06		27.21	9.52	44.36
	at.%			15	10		30	20	25
HfZrTiMoW	**wt.%**	15.40				29.50	30.10	17.00	8.10
	at.%	19				19	20	22	20
HfZrTiMoTaW	**wt.%**	12.40	23.30			23.70	11.70	6.20	23.00
	at.%	16.7	16.7			16.7	16.7	16.7	16.7

4.2 Πρώτες Ύλες

Για την παρασκευή των δειγμάτων υψηλής εντροπίας χρησιμοποιήθηκαν σαν πρώτες ύλες κόνεις ή/και σύρματα των κατάλληλων μεταλλικών στοιχείων προμηθευόμενα από την εταιρεία Alfa Aesar. Στον **Πίνακα 4.2** συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά του μεγέθους και της καθαρότητας αυτών.

Πίνακας 4.2: *Χαρακτηριστικά πρώτων υλών*

Κραματικό μέσο	Μορφή	Κοκκομετρία	Καθαρότητα
Mo	Κόνεις	-170 mesh	99,5%
Ta	Κόνεις	-100 mesh	99,98%
Nb	Κόνεις	-325 mesh	99,8%
V	Κόνεις	-325 mesh	99,5%
W	Κόνεις	-325 mesh	99,9%
Zr	Σύρμα	d = 1,14 mm	99,2%
Ti	Κόνεις	-100 mesh	99,4%
Hf	Κόνεις	-325 mesh	99,6%

4.3 Σύνθεση Δειγμάτων

- *Ζύγιση πρώτων υλών*

Κατάλληλες ποσότητες των πρώτων υλών ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας πέντε δεκαδικών ψηφίων (Mettler Toledo Classic Plus) με στόχο τα τελικά δοκίμια σε όλες τις συστάσεις να έχουν βάρος 6 g.

- *Πρέσα μονοαξονικής συμπίεσης*

Εξαιτίας της μορφής των πρώτων υλών (μορφή κόνεων σε όλες τις περιπτώσεις με εξαίρεση τις ράβδους ζιρκονίου), ήταν αναγκαία η δημιουργία πελετών με τη χρήση μονοαξονικής πρέσας συμπίεσης. Η προκύπτουσα μορφή των δειγμάτων διευκόλυνε τη μετέπειτα τήξη τους μέσω της τεχνικής τήξης τόξου εν κενώ, καθώς περιόρισε τον κίνδυνο απώλειας υλικού στον περιβάλλοντα χώρο του φούρνου κατά την επιβολή του τόξου και καθ' όλη τη διάρκεια της τήξης. Πρωταρχικά πειράματα όπου οι πρώτες ύλες στη μορφή των κόνεων τοποθετήθηκαν μετά την ανάμειξή τους απευθείας στο φούρνο τήξης, χωρίς να μεσολαβήσει η συμπίεσή τους, εμφάνισαν απώλεια στο τελικό βάρος του δείγματος κατά περίπου 40%.

Για την παρασκευή των δειγμάτων σε μορφή πελετών χρησιμοποιήθηκε υδραυλική πρέσα μονοαξονικής συμπίεσης της εταιρείας PIKE CrushIR. Αρχικά, παρασκευάστηκε καλά αναμεμειγμένο μείγμα όλων των κόνεων του εκάστοτε δοκιμίου και αφού αυτό τοποθετήθηκε σε ειδικά κυλινδρικά καλούπια, εισήχθη στον υποδοχέα της πρέσας. Το μίγμα συμπιέστηκε με πίεση έως περίπου 4 τόνων και οι τελικές πελέτες που πρόεκυψαν είχαν διαστάσεις διαμέτρου περί τα 1.5 cm και πάχους περίπου 2-3 mm.

Στην **Εικόνα 4.1** απεικονίζεται η υδραυλική πρέσα συμπίεσης του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων που χρησιμοποιήθηκε για την κατασκευή των πελετών.

Εικόνα 4.1: *Πρέσα μονοαξονικής συμπίεσης της εταιρείας Pike CrushIR*

- *Φούρνος τήξης τόξου εν κενώ*

Στη σύγχρονή εποχή είναι σημαντική η παραγωγή μεταλλικών υλικών με υψηλή καθαρότητα, χαμηλά ποσοστά ανεπιθύμητων προσμίξεων, ελεγχόμενη μικροδομή και υψηλή

ομοιογένεια. Πέραν της τήρησης των παραπάνω προδιαγραφών, θα πρέπει η τεχνική παρασκευής να είναι ακόμα οικονομικά ανταγωνιστική και βιώσιμη. Η παρασκευή μεταλλικών δειγμάτων μέσω της τεχνικής τήξης τόξου εν κενώ (Vacuum Arc Melting-VAM) έχει βρει εφαρμογή στη βιομηχανία, καθώς καλύπτει τα προαναφερθέντα κριτήρια *[Williamson, 1997]*.

Η εν λόγω τεχνική συνοδεύεται συνήθως και από αυτήν της επανάτηξης τόξου εν κενώ (Vacuum Arc Remelting-VAR), μια διεργασία εκλέπτυνσης της λαμβανόμενης μικροδομής που συντελεί στη βελτίωση των τελικών ιδιοτήτων του προκύπτοντος υλικού *[Mitchell, 2005]*. Αξίζει να σημειωθεί ότι η τεχνική VAM είναι μια ανταγωνιστική διεργασία παρασκευής έναντι αντίστοιχων τεχνικών, όπως αυτών της τήξης με ακτίνα ηλεκτρονίων (Electron Beam Melting-EBM) και της ηλεκτρικής τήξης (Electroslag Melting-ESM) *[Boxman, 1995]*.

Αναλύοντας εκτενέστερα τη διάταξη του φούρνου τήξης (**Εικόνα 4.2**), τα βασικά μέρη από τα οποία αυτός αποτελείται είναι τα εξής:

1) 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 και την έκλυση αερίων. Το άνω και κάτω μέρος του θαλάμου είναι υδρόψυκτα.
2) Η μήτρα όπου και γίνεται η τήξη είναι κατασκευασμένη από χαλκό. Οι υψηλές θερμοκρασίες που δημιουργούνται κατά την τήξη, απαιτούν τη χρήση ενός υδρόψυκτου υλικού και ο χαλκός ανήκει σε αυτά τα υλικά.
3) Το ηλεκτρόδιο είναι αυτό που θα δημιουργήσει το τόξο. Στην αιχμή του βρίσκεται ακίδα, κατασκευασμένη από βολφράμιο με σημείο τήξης 3410 ^{o}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.
4) 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 οξείδωσης.
5) Τέλος, η αντλία κενού χρησιμοποιείται ώστε να δημιουργείται κενό εντός του θαλάμου.

Στα πλαίσια των δοκιμών σύνθεσης των δειγμάτων της παρούσας διατριβής η τεχνική τήξης τόξου εν κενώ περιελάμβανε τη συνεχή παροχή ρεύματος (έντασης 120 A) με τη βοήθεια ηλεκτροδίου βολφραμίου και τη δημιουργία τόξου ανάμεσα στην υδρόψυκτη βάση του χαλκού όπου τοποθετείται το προς τήξη δείγμα και στο προαναφερθέν ηλεκτρόδιο.

Πριν από την τήξη του εκάστοτε δείγματος, πραγματοποιήθηκε ελεγχόμενη τήξη δοκιμίου από Ti το οποίο βρισκόταν εντός του θαλάμου τήξης και πάνω στην βάση όπου είχε τοποθετηθεί και το δείγμα, με σκοπό τη διασφάλιση ύπαρξης αδρανούς ατμόσφαιρας εντός του θαλάμου τήξης. Το τιτάνιο χρησιμοποιείται εξαιτίας της μεγάλης αντιδραστικότητάς του με το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Έτσι, στην περίπτωση όπου έχει παραμείνει ατμο-

σφαιρικός αέρας εντός του θαλάμου τήξης, το τιτάνιο μόλις δημιουργηθεί το τόξο, δεσμεύει το οξυγόνο - οξειδώνεται (δημιουργώντας TiO_2) και κατ' αυτόν τον τρόπο προστατεύει το δείγμα από πιθανή επιμόλυνση οξυγόνου.

Εικόνα 4.2: *Φούρνος τήξης με τόξο εν κενώ Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (ιδιοκατασκευή)*

Η θερμοκρασία που αναπτύσσεται στον πυρήνα του τόξου είναι της τάξης των 2200-2500 ^oC. Μέσω αντλίας κενού εφαρμόζεται κενό ($\approx 10^{-2}$ atm), ενώ εξασφαλίζεται και συνεχής παροχή αδρανούς αερίου Ar (με 5% N_2) εντός του θαλάμου. Με σκοπό τη βελτίωση της ομοιογένειας του τελικού δείγματος έλαβαν χώρα 5 ανατήξεις μετά την κύρια τήξη του κάθε δείγματος, ενώ ακολούθησε αργή ψύξη εντός του φούρνου για κατάλληλο χρονικό διάστημα. Η τελική μορφή των δειγμάτων είχε ελλειψοειδές σχήμα μηνίσκου (με διάμετρο περίπου ίση με 12 mm και ύψος 6 mm).

4.4 Μεταλλογραφική Προετοιμασία Δειγμάτων

- *Συσκευή υγρής κοπής*

Εικόνα 4.3: *Συσκευή υγρής κοπής της Struers / Acutom-5*

Η κοπή των δοκιμίων ήταν υγρή και πραγματοποιήθηκε στο κοπτικό μηχάνημα της εταιρείας Struers / Acutom-5 με δίσκο κοπής 459CA του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (**Εικόνα 4.3**). Σε όσα δοκίμια απαιτήθηκε κοπή αυτή έγινε υπό τη συνεχή παροχή νερού και η ταχύτητα που επιλέχθηκε ήταν 0.020 mm/s. Η υγρή κοπή είναι ταχύτερη, βελτιώνει την ποιότητα της επιφάνειας κοπής και επιμηκύνει τη διάρκεια ζωής του δίσκου, καθώς τόσο ο δίσκος όσο και η επιφάνεια κοπής διαβρέχονται από ένα κατάλληλο υγρό (νερό-υδατοδιαλυτό λάδι-αντισκωριακό προσθετικό) το οποίο επιδρά ως ψυκτικό, αλλά και ως λιπαντικό μέσω εμποδίζοντας την τοπική αύξηση της θερμοκρασίας.

- *Συσκευή εγκιβωτισμού*

Ο εγκιβωτισμός των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε με χρήση φαινολικής ρητίνης τύπου Multifast της εταιρείας Struers και ως στόχο είχε την ακινητοποίηση των δειγμάτων για τη διευκόλυνση του μετέπειτα χειρισμού/χαρακτηρισμού τους. Τα δοκίμια προς εγκιβωτισμό θερμάνθηκαν στους 180 ^{o}C για 10 περίπου λεπτά με την ταυτόχρονη εφαρμογή πίεσης 25-30 kN. Η προετοιμασία των δειγμάτων έγινε στη συσκευή θερμού εγκιβωτισμού Struers-Labopress1 του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (**Εικόνα 4.4**).

Εικόνα 4.4: *Συσκευή εγκιβωτισμού της Struers-Labopress1*

- *Συσκευή λείανσης και στίλβωσης*

Κατά το στάδιο της λείανσης απομακρύνονται τυχόν ατέλειες από την επιφάνεια του δείγματος με σκοπό τη μείωση της επιφανειακής του τραχύτητας. Η λείανση των δειγμάτων πραγματοποιήθηκε στη συσκευή Struers-Rotopol-25 του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (**Εικόνα 4.5**). Τα λειαντικά χαρτιά που χρησιμοποιήθηκαν περιείχαν ως λειαντικό μέσο καρβίδιο του πυριτίου (80, 320, 600, 1000, 1200 και 2400 grid-κόκκοι/τετρ. ίντσα) και ήταν αδιάβροχα.

Η στίλβωση είναι μια πιο λεπτομερής λείανση που ακολουθεί ώστε να εξαλειφθούν εντελώς τα ίχνη της μηχανικής λείανσης. Η στίλβωση πραγματοποιήθηκε στη συσκευή Struers-Rotopol-25 (**Εικόνα 4.5**) με χρήση 3 πανιών στίλβωσης και λιπαντικού υγρού Lupe DP-Lubricant Blue Struers, καθώς και σπρέι με κόκκους διαμαντιών της Presi με μέγεθος σωματιδίων 1, 3 και 6 μm, αντίστοιχα.

Εικόνα 4.5: *Συσκευή λείανσης και στίλβωσης Struers-Rotopol-25*

3.5 Περίθλαση Ακτίνων-Χ

Οι Ακτίνες-Χ είναι μια μη καταστροφική μέθοδος χαρακτηρισμού των υλικών με τη βοήθεια της οποίας πραγματοποιείται ο προσδιορισμός της κρυσταλλικής ή άμορφης φύσης του εξεταζόμενου δείγματος. Βάσεις δεδομένων, όπως αυτή της διεθνούς τράπεζας (Powder Diffraction Data File – PDF), περιέχουν πίνακες για χιλιάδες κρυσταλλικές ενώσεις, με στόχο τον προσδιορισμό των συστατικών του εκάστοτε δείγματος, τις πλεγματικές σταθερές και τη γεωμετρία αυτού μέσω μιας τεχνικής αναζήτησης/ταυτοποίησης.

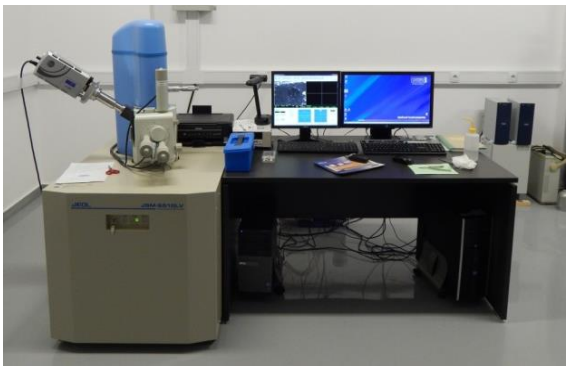
Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε Περιθλασίμετρο Ακτίνων-Χ (XRD) της εταιρείας Bruker, D8 Advance με λυχνία CuK_a μήκους κύματος λ = 14.8 nm και εύρος γωνιών 2θ από 20^o έως 120^o (**Εικόνα 4.6**) που ανήκει στο οριζόντιο δίκτυο οργάνων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εικόνα 4.6: *Συσκευή Περίθλασης Ακτίνων-Χ Bruker, D8 Advance*

4.6 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης

Η λειτουργία του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy-SEM) βασίζεται στην ικανότητα των ηλεκτρονίων να σκεδάζονται ή να εκπέμπονται από την επιφάνεια του εκάστοτε εξεταζόμενου δείγματος. Η τεχνική παρέχει «βάθος» στην εστίαση και εξαιτίας του γεγονότος ότι η σκέδαση των ηλεκτρονίων είναι συνάρτηση της γωνίας πρόσκρουσής τους, η τελική εικόνα έχει τρισδιάστατη απεικόνιση. Τα μεταλλικά αντικείμενα που εξετάζονται στο SEM απαιτούν ελάχιστη προετοιμασία, ενώ το πεδίο εφαρμογών της μεθόδου εκτείνεται σε ένα μεγάλο εύρος.

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM - JEOL 6510 LV) εξοπλισμένο με ανιχνευτές οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) για δυνατότητα στοιχειακής ανάλυσης (EDS, X-Act, Oxford Instruments) (**Εικόνα 4.7**) που ανήκει στο οριζόντιο δίκτυο οργάνων του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.



Εικόνα 4.7: *Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης JEOL 6510 LV*

4.7 Αξιολόγηση Σκληρότητας και Μικροσκληρότητας

Η καταγραφή της σκληρότητας θεωρείται ως μια τεχνική μη-καταστροφικού ελέγχου, καθώς η παραμόρφωση που προκαλεί στο δοκίμιο έχει αμελητέα επίδραση στις ιδιότητες αυτού. Μια ευρεία γκάμα τεχνικών σκληρομέτρησης υπάρχει ανάλογα με τον τύπο του διεισδυτή και το βάρος με το οποίο αυτός διεισδύει κάθετα στην επιφάνεια του εξεταζόμενου δείγματος (π.χ. Brinell, Vickers, Rockwell).

Τα παρασκευασθέντα δοκίμια στα πλαίσια της συγκεκριμένης διατριβής εξετάστηκαν μέσω της μεθόδου σκληρομέτρησης Rockwell C (με επιβαλλόμενο φορτίο 1471 N) στο σκληρόμετρο Innovatest IN-700M (**Εικόνα 4.8**). Η μέθοδος αυτή βασίζεται στην κάθετη, αργή και σταθερή διείσδυση στο δοκίμιο, ενός κώνου από διαμάντι με γωνία κορυφής 120° και ακτίνα 0.2 mm, υπό την εφαρμογή σταθερού φορτίου για ένα συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Μετά την αποφόρτιση, υπολογίζονται με τη βοήθεια βαθμονομημένης κλίμακας του οργάνου οι τιμές σκληρότητας σε κλίμακα Rockwell C.

Εικόνα 4.8: *Σκληρόμετρο Innovatest IN-700M και μικροσκληρόμετρο Schimadzu HV-2*

Οι μετρήσεις μικροσκληρότητας αξιολογήθηκαν με χρήση οργάνου της εταιρείας Schimadzu HV-2 (**Εικόνα 4.8**) μέσω της μεθόδου Vickers $HV_{0.5}$ (500 g / 30 s). 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 επιβολής 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^{o}.

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 τύ-

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

4.8 Δοκιμές Θλίψης

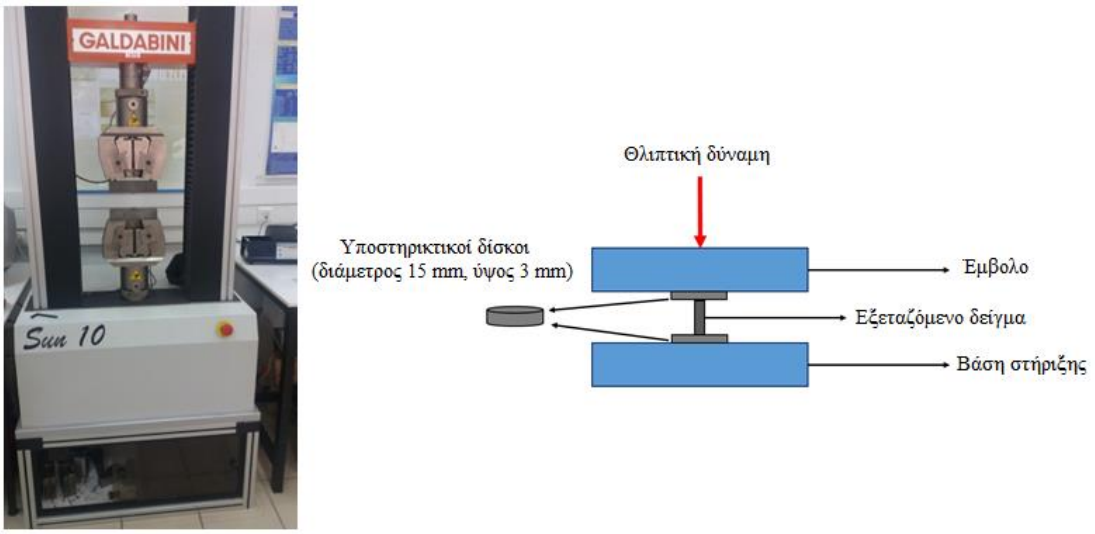
Η δοκιμή θλίψης αποτελεί μια τεχνική κατά την οποία το εξεταζόμενο δοκίμιο φορτίζεται υπό την επίδραση δυο δυνάμεων, ίσου μέτρου, ίδιας διευθύνσεως, αντίθετης όμως φοράς, τέτοιας ώστε να προκαλείται συμπίεση του υλικού. Στόχος της δοκιμής είναι να μελετηθεί η συμπεριφορά ή η απόκριση ενός υλικού όταν αυτό δέχεται ένα συμπιεστικό φορτίο, προσδιορίζοντας θεμελιώδη μεγέθη όπως είναι η τάση και η παραμόρφωση.

Για να μελετηθούν οι μηχανικές ιδιότητες των μεταλλικών υλικών επιλέγεται ως συνηθέστερη μέθοδος η δοκιμή εφελκυσμού. Απ' την άλλη, η δοκιμή θλίψης χρησιμοποιείται ως βάση για την αποδοχή ή απόρριψη ψαθυρών μη μεταλλικών υλικών, καθώς και λοιπών υλικών που φέρουν μικρή αντοχή σε εφελκυσμό, όπως π.χ. το σκυρόδεμα.

Πάρα ταύτα, αν ξεπεραστούν κάποιες τεχνικές δυσκολίες (όπως π.χ. η παρουσία μη ομοιόμορφων τάσεων, η τριβή μεταξύ δοκιμίου και κεφαλής της μηχανής που προκαλεί μια σχετική κλίση στις τάσεις ή η εκκεντρότητα των δειγμάτων που προκαλεί αστάθεια), η πραγματοποίηση δοκιμών θλίψης σε μεταλλικά υλικά είναι αποδεκτή. Για την πραγματοποίηση των δοκιμών χρησιμοποιούνται ανθεκτικές πλάκες για να διασφαλίσουν ότι το φορτίο θα εφαρμοστεί επιτυχώς στο προς εξέταση δείγμα, καθώς και σφαιρικές κεφαλές φόρτωσης για να αποφευχθεί η μη ομοιόμορφη κατανομή φορτίου. Επίσης, προτιμώνται κυλινδρικά δοκίμια με αναλογία μήκους/διαμέτρου (L/D) ≤ 10 για την αποφυγή φαινομένων κάμψης.

Ειδικότερα, με τη δοκιμή ενός υλικού σε θλίψη μπορούν να υπολογιστούν παράμετροι όπως το θλιπτικό μέτρο ελαστικότητας, η αντοχή σε θλίψη, το σημείο θραύσης και η παραμόρφωση θραύσης αυτού. Με την κατανόηση των διαφορετικών αυτών παραμέτρων και των τιμών που σχετίζονται με ένα συγκεκριμένο υλικό μπορεί να καθοριστεί εάν αυτό είναι κατάλληλο ή όχι για συγκεκριμένες εφαρμογές ή εάν θα αστοχήσει κάτω από τις καθορισμένες τάσεις.

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, διεξήχθησαν δοκιμές θλίψης με χρήση του μηχανήματος Galdabini Sun 10 (100 kN) (**Εικόνα 4.9**) σε θερμοκρασία δωματίου σε ορθογώνια δείγματα (διαστάσεων 4 mm x 4 mm x 6 mm) με ρυθμό 0.2 mm/min. Τα αντίθετα πρόσωπα των εξεταζόμενων δειγμάτων είχαν υποστεί κατάλληλη μεταλλογραφική προετοιμασία, ώστε να εξασφαλιστεί η επιπεδότητα και η παραλληλία των απέναντι πλευρών τους. Δοκιμάσθηκαν τουλάχιστον τρία δείγματα για κάθε εξετασθέν κράμα, ενώ διεξήχθη περαιτέρω ανάλυση των επιφανειών θλίψης για να μελετηθούν οι επιφάνειες θραύσης και να εξαχθούν οι αντίστοιχοι μηχανισμοί αστοχίας με τη βοήθεια αναλύσεων SEM.

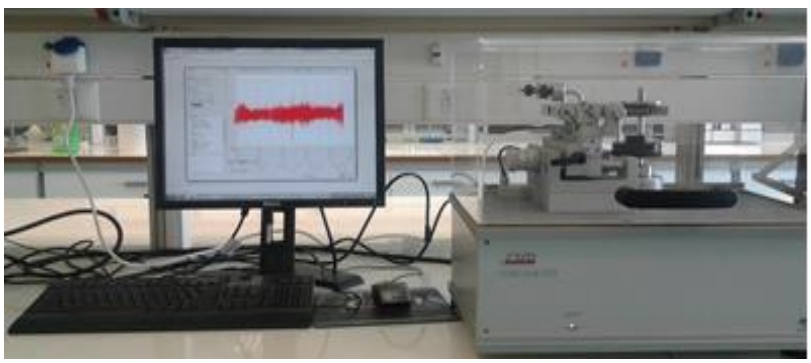


***Εικόνα 4.9**: Πειραματική διάταξη δοκιμών θλίψης*

4.9 Δοκιμές Φθοράς Ολίσθησης

Στα πλαίσια της παρούσας διατριβής για τα πειράματα φθοράς ολίσθησης χρησιμοποιήθηκε διάταξη τύπου σφαίρας-δίσκου (ball-on-disc) της εταιρείας CSM-Instruments (**Εικόνα 4.10**), ενώ οι παράμετροι των μετρήσεων ήταν: φορτίο 5 N και ταχύτητα 10 cm/s. Ως αντιμαχόμενο υλικό χρησιμοποιήθηκε τόσο σφαίρα από χάλυβα (100Cr6), όσο και από Al_2O_3 (διαμέτρου 6 mm και στις δυο περιπτώσεις) για τρεις διαφορετικές αποστάσεις ολίσθησης (400 m, 1000 m και 2000 m), αντίστοιχα. Όλες οι μετρήσεις διεξήχθησαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

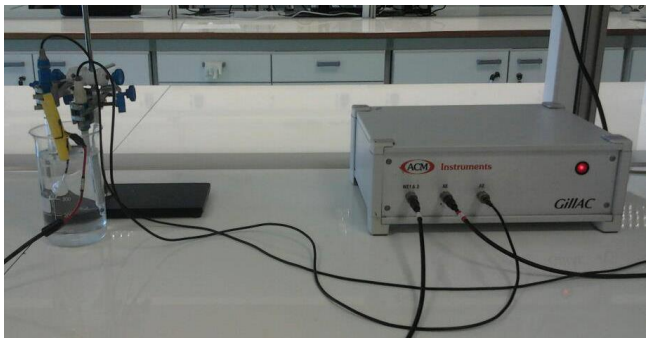
Οι μετρήσεις διακόπτονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα και αφού συλλέγονταν τα ψήγματα της φθοράς (debris), τα δοκίμια καθαρίζονταν με ακετόνη, ζυγίζονταν και επανατοποθετούνταν στο τριβόμετρο για τη συνέχιση της μέτρησης. Δεδομένα απώλειας μάζας, ρυθμού φθοράς και συντελεστή τριβής καταγράφηκαν για όλες τις πειραματικές συνθήκες, ενώ περαιτέρω εμβάθυνση στους μηχανισμού φθοράς σε κάθε περίπτωση δόθηκε με την παρατήρηση τόσο της τροχιάς, όσο και των ψηγμάτων της φθοράς με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις EDS. Για κάθε δείγμα διεξήχθησαν τρία επαναληπτικά πειράματα με βάση τις εκάστοτε πειραματικές παραμέτρους.



***Εικόνα 4.10**: Τριβόμετρο διαμόρφωσης σφαίρας-δίσκου CSM-Instruments*

4.10 Δοκιμές Υδατικής Διάβρωσης

Για τα πειράματα κυκλικών ποτενσιοδυναμικών πολώσεων χρησιμοποιήθηκε γαλβανοστάτης GillaC Weld 1315 της εταιρείας ACM Instruments (**Εικόνα 4.11**) Τα δεδομένα των πειραμάτων εισάγονταν σε ειδικό συνοδευτικό λογισμικό, το οποίο ήταν απαραίτητο για την λήψη και την μετέπειτα ερμηνεία των αποτελεσμάτων.



Εικόνα 4.11: *Γαλβανοστάτης GillaC Weld 1315 της εταιρείας ACM Instruments*

Ο γαλβανοστάτης ρυθμίζει αυτόματα το πολωμένο ρεύμα για τον έλεγχο του δυναμικού μεταξύ του ενεργού ηλεκτροδίου – δείγματος (WE) και του ηλεκτροδίου αναφοράς (RE). Σε αυτόν καταγράφεται η πυκνότητα του ρεύματος που περνάει μέσα από το κελί, μεταβάλλοντας με σταθερό ρυθμό το δυναμικό.

Στην παρούσα διατριβή χρησιμοποιήθηκαν ηλεκτρόδια της εταιρείας Schott. Ως ηλεκτρόδιο αναφοράς επιλέχθηκε αυτό του χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl), ενώ ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο πλατίνας το οποίο αποτελεί και τον πιο συνήθη τύπο ηλεκτροδίου που χρησιμοποιείται σε τέτοιου είδους μετρήσεις, διότι έχει την ικανότητα να καθοδηγεί τα ηλεκτρόνια γύρω από την άνοδο και την κάθοδο, εμποδίζοντάς τα από το να διαχυθούν στον ηλεκτρολύτη. Τα ηλεκτρόδια φυλάσσονταν σε δοχείο που περιείχε διάλυμα KCl συγκέντρωσης 3.5 M, ίσης με αυτή του διαλύματος στο ηλεκτρόδιο, με σκοπό την εξάλειψη του κινδύνου διαχύσεως KCl από το εσωτερικό του ηλεκτροδίου αναφοράς στο διάλυμα.

- *Προετοιμασία δειγμάτων προς διάβρωση*

Έπειτα από την μεταλλογραφική προετοιμασία των δοκιμίων που προορίζονται για διάβρωση, ακολούθησε η προετοιμασία τους για τη διεξαγωγή των πειραμάτων διάβρωσης. Αρχικά, στο πίσω μέρος των δοκιμίων τοποθετήθηκε αλουμινοταινία η οποία εξασφαλίζει τη ροή του ρεύματος από το καλώδιο στο δείγμα κατά τη διάρκεια του πειράματος και στη συνέχεια τα δοκίμια περιτυλίχθηκαν με μονωτική ταινία Teflon (PTFE) σε όλη την επιφάνειά τους εκτός μίας περιοχής εμβαδού περίπου 1 cm^2 που προοριζόταν για διάβρωση. Η επιλογή του Teflon για χρήση στα πειράματα διάβρωσης, γίνεται διότι προσφέρει άψογη χημική σταθερότητα στα διαλύματα και πολύ καλή επαφή με το δοκίμιο, μηδενίζοντας την πιθανότητα επαφής του δείγματος με τον ηλεκτρολύτη και ως συνέπεια τη λήψη λανθασμένων αποτελεσμάτων.

- *Προετοιμασία διαλυμάτων διάβρωσης*

Στην παρούσα διατριβή, τα πειράματα κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης διεξήχθησαν σε δύο διαφορετικά διαλύματα: (α) σε διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl και (β) σε διάλυμα Hank το οποίο προσομοιάζει τα σωματικά υγρά του ανθρωπίνου σώματος (π.χ. σάλιο, ιδρώτα). Η ακριβής χημική σύσταση του διαλύματος Hank παρατίθεται στον **Πίνακα 4.3**.

Στην περίπτωση του διαλύματος 3.5%κ.β. NaCl, πραγματοποιήθηκε έγχυση κατάλληλης ποσότητας (17.5 g) NaCl μέσα σε ποτήρι ζέσεως που περιείχε 500 mL απεσταγμένο νερό και καλή ανάδευση έως ότου επιτευχθεί πλήρης ομογενοποίηση του διαλύματος. Στη συνέχεια, προστέθηκε στο διάλυμα ποσότητα 30 mL διαλύματος εξισορρόπησης του pH στην τιμή 7 (buffer solution). Ακολούθησε καλή ανάδευση του διαλύματος, το οποίο στη συνέχεια ήταν έτοιμο για χρήση.

Για την παρασκευή του διαλύματος Hank πραγματοποιήθηκε ανάμιξη όλων των συστατικών του **Πίνακα 4.3** στις επιθυμητές ποσότητες μέσα σε 1 L απεσταγμένο νερό. Τέλος, ύστερα από έντονη ανάδευση του διαλύματος προς πλήρη διάλυση των συστατικών και ομογενοποίησή του, εισήχθη σε αυτό μικρή ποσότητα ρυθμιστικού διαλύματος (buffer solution) με σκοπό το pH του τελικού διαλύματος να είναι ίσο με 7. Ύστερα από ελαφριά ανάδευση, το διάλυμα ήταν έτοιμο για χρήση.

Πίνακας 4.3: *Χημική σύσταση διαλύματος Hank*

Συστατικά διαλύματος Hank	Ποσότητες (g/L)
Χλωριούχο ασβέστιο (άνυδρο)	0,11168
Θειικό μαγνήσιο (άνυδρο)	0,16
Χλωριούχο κάλιο	0,32
Φωσφορικό κάλιο (άνυδρο)	0,048
Χλωριούχο νάτριο	6,4
Φωσφορικό νάτριο (άνυδρο)	0,48
D-Γλυκόζη	0,8

- *Διάταξη πειράματος διάβρωσης*

Για την έναρξη των πειραμάτων διάβρωσης ακολουθήθηκε η εξής πορεία: εντός του δοχείου που περιείχε το εκάστοτε διάλυμα, τοποθετείται το βοηθητικό ηλεκτρόδιο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς τα οποία συνδέονται με τον ποτενσιοστάτη με κατάλληλη συνδεσμολογία. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα δύο αυτά ηλεκτρόδια δεν πρέπει να ακουμπούν στα τοιχώματα ή στον πυθμένα του δοχείου, αλλά ούτε να βρίσκονται σε μεγάλη απόσταση μεταξύ τους. Στη συνέχεια, μέσα στο δοχείο με το διάλυμα εμβυθίζεται το προς εξέταση δοκίμιο, το οποίο θα πρέπει να τοποθετείται σε ίση περίπου απόσταση μεταξύ του βοηθητικού ηλεκτροδίου και του ηλεκτροδίου αναφοράς. Αφού συνδεθεί και το ενεργό ηλεκτρόδιο-δοκίμιο σε κατάλληλη θέση με τον γαλβανοστάτη, αυτός τίθεται σε λειτουργία και εισάγονται οι παράμετροι διάβρωσης στο πρόγραμμα του υπολογιστή, ο οποίος είναι επίσης συνδεδεμένος με αυτόν. Οι παράμετροι που επιλέχθηκαν για την διεξαγωγή των πειραμάτων της παρούσας εργασίας ήταν οι εξής:

- ✓ Δύο ώρες ισορροπία (7200 s) μέσα στον ηλεκτρολύτη μέχρι να σταθεροποιηθεί το δυναμικό διάβρωσης, όπου καταγράφεται το δυναμικό συναρτήσει του χρόνου, καθώς και η πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του χρόνου.
- ✓ Συνθήκη κυκλικής πόλωσης σε εύρος δυναμικού, E_{rest}, -1000 mV έως +1500 mV.
- ✓ Ρυθμός σάρωσης 10 mV/min.

Ακολούθησαν τρείς επαναλήψεις στο κάθε ένα διάλυμα για όλα εξεταζόμενα κράματα υψηλής εντροπίας.

Μετά το πέρας των δοκιμών ηλεκτροχημικής διάβρωσης, τα ηλεκτρόδια και το ποτήρι ζέσεως εκπλένονταν με απεσταγμένο νερό και φυλάσσονταν ώστε να είναι έτοιμα για επόμενη χρήση. Τα ηλεκτρόδια πλατίνας και καλομέλανα επανατοποθετούνταν στο διάλυμα KCl συγκέντρωσης 3.5 M, με σκοπό την προστασία και την εύρυθμη λειτουργία τους σε επόμενα πειράματα.

Διαγράμματα κυκλικών πολώσεων του δυναμικού διάβρωσης συναρτήσει της πυκνότητας ρεύματος κατασκευάστηκαν σε κάθε περίπτωση κράματος, για τον προσδιορισμό ηλεκτροχημικών μεγεθών όπως το ρεύμα διάβρωσης (χρήση ευθειών Tafel) και το δυναμικό διάβρωσης ορθής και ανάστροφης πόλωσης. Περαιτέρω εμβάθυνση και ερμηνεία των μηχανισμών διάβρωσης δόθηκε με τη μελέτη των επιφανειών και των τομών της διάβρωσης με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης και αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις EDS.

Γ. ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

Μελέτη Μικροδομικών Χαρακτηριστικών και Αξιολόγηση Θεωρητικών Μοντέλων Πρόβλεψης Φάσεων στα Κράματα Υψηλής Εντροπίας

5.1 Σύστημα MoTaNbVW

5.1.1 Κριτήρια Επιλογής Συστήματος MoTaNbVW

Το πρώτο κράμα υψηλής εντροπίας που επιλέχθηκε να συντεθεί στα πλαίσια της παρούσας διατριβής ήταν το ισο-ατομικό πενταδικό πυρίμαχο σύστημα MoTaNbVW. Η επιλογή του εν λόγω κράματος στηρίχθηκε στους εξής λόγους:

α) Σε ότι αφορά τα βιβλιογραφικά ευρήματα, το μελετώμενο πενταδικό σύστημα MoTaNbVW ήταν το πρώτο πυρίμαχο κράμα υψηλής εντροπίας που συντέθηκε από την ερευνητική ομάδα του Senkov και των συνεργατών του το 2010 *[Senkov, 2010]*, συγκεντρώνοντας τεράστια επιστημονική προσοχή λόγω των καινοτόμων στοιχείων που εισήγαγε στον τομέα μελέτης των κραμάτων υψηλής εντροπίας. Η ίδια ομάδα ξεκίνησε τις ερευνητικές της προσπάθειες και με τη μελέτη του τετραδικού συστήματος MoTaNbW, ενώ έκτοτε και σε άλλες αναφορές εντοπίζονται πειραματικά δεδομένα για το τετραδικό αυτό σύστημα *[Huhn 2013; Zou, 2014; Zou, 2017; Körmann, 2017]*.

Πιο συγκεκριμένα, η σύνθεσή του πενταδικού συστήματος MoTaNbVW ανέδειξε μια νέα κατηγορία μεταλλικών κραμάτων (αυτή των πυρίμαχων κραμάτων υψηλής εντοπίας), που έκανε για πρώτη φορά την εμφάνισή της στο επιστημονικό προσκήνιο. Έως τότε το αποκλειστικό ενδιαφέρον των ερευνητικών ομάδων ήταν επικεντρωμένο στη σύνθεση και το χαρακτηρισμό δομών υψηλής εντροπίας που βασίζονταν σε μεταβατικά στοιχεία της τρίτης ομάδας του περιοδικού πίνακα *[Wang, 2008; Zhou,2008; Kao, 2009]*.

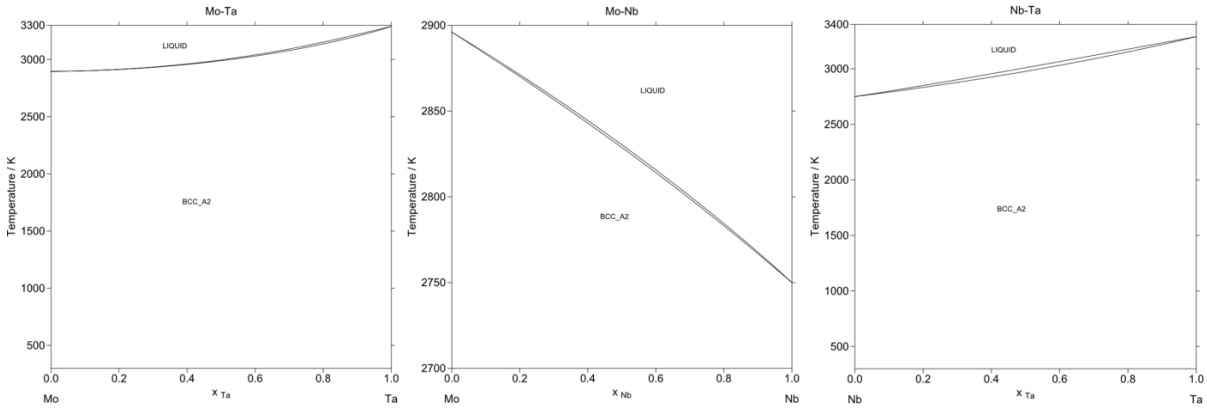
β) Το εν λόγω σύστημα επέδειξε ιδιαίτερα μορφολογικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες που προσέλκυσαν το ενδιαφέρον και άλλων ερευνητικών ομάδων, επεκτείνοντας το πλαίσιο έρευνας στο συγκεκριμένο κράμα *[Melnick, 2017]*. Ειδικότερα, ο Wang και οι συνεργάτες του μελέτησαν τη συνεισφορά των δονητικών, ηλεκτρονικών και διαμορφωτικών σχετικών μεταβολών της εντροπίας, στην πρόβλεψη του διαχωρισμού φάσεων στο σύστημα *[Wang, 2018]*.

γ) Σε ότι αφορά την παρούσα διατριβή, η επιλογή του συγκεκριμένου συστήματος έγινε αρχικά λαμβάνοντας υπόψη τους προαναφερόμενους λόγους και αφού κατέστη αντιληπτό ότι ο αρχικός πυρήνας πάνω στον οποίο αναπτύχθηκαν μετέπειτα τα περισσότερα από τα βιβλιογραφικά γνωστά πυρίμαχα κράματα υψηλής εντροπίας ήταν η τριπλέτα των στοιχείων Mo-Ta-Nb. Η τριάδα αυτή των πυρίμαχων στοιχείων εντοπίστηκε σε πολυάριθμες

αναφορές και βιβλιογραφικά έχουν διεξαχθεί πολυάριθμες πειραματικές προσπάθειες με επίκεντρο την προσθήκη σε αυτόν τον πυρήνα και άλλων κραματικών μέσων, προκειμένου να προκύψουν νέα πυρίμαχα συστήματα *[Senkov, 2011c; Zhang, 2015b; Juan 2015; Juan 2016; Jensen, 2016; Feng, 2017; Han, 2017; Todai, 2017; Wang, 2018]*.

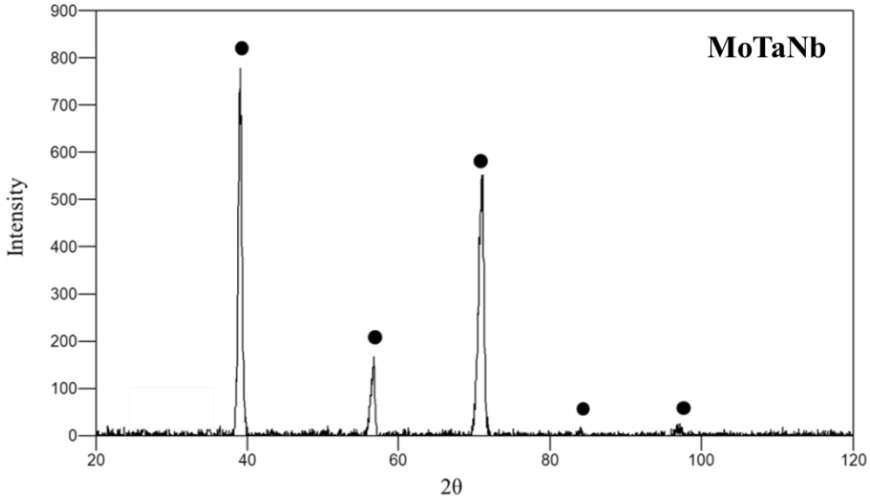
Έτσι, πριν τη μελέτη των δεδομένων για το σύστημα MoTaNbVW, κρίνεται σκόπιμη μια σύντομη αναφορά και στο τριαδικό σύστημα **MoTaNb**.

Για το λόγο αυτό συντέθηκε μέσω της τήξης τόξου εν κενώ δείγμα αναφοράς MoTaNb, το οποίο χαρακτηρίστηκε ως προς την κρυσταλλική του δομή, τη μικροδομή και τις τιμές της σκληρότητάς του. Σύμφωνα με τα δυαδικά διαγράμματα φάσεων Mo-Ta, Mo-Nb και Ta-Nb τα τρία αυτά πυρίμαχα στοιχεία εμφανίζουν ανά δυο πλήρη διαλυτότητα, σχηματίζοντας σταθερές bcc δομές στερεών διαλυμάτων (**Εικόνα 5.1**).



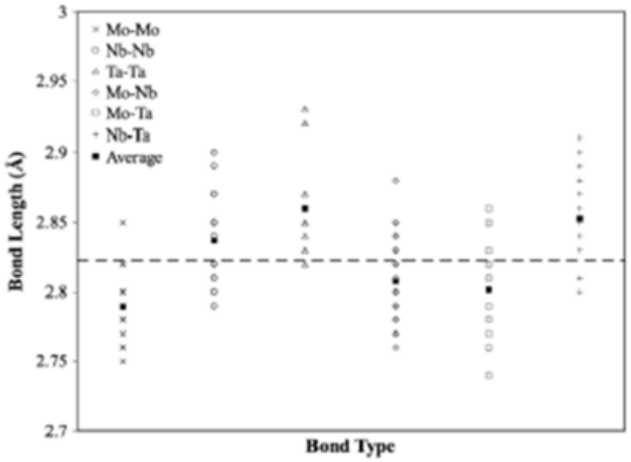
Εικόνα 5.1: *Δυαδικά διαγράμματα φάσεων Mo-Ta, Mo-Nb και Nb-Ta [http://resource.npl.co.uk/mtdata/phdiagrams]*

Πράγματι, όπως επαληθεύτηκε από το διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ (**Εικόνα 5.2**) το τριαδικό σύστημα MoTaNb εμφάνισε τις 5 βασικότερες κορυφές του κυβικού χωροκεντρωμένου πλέγματος (bcc) που αντιστοιχούν στα επίπεδα Miller (110), (200), (211), (220) και (310), αντίστοιχα.



Εικόνα 5.2: *Διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ συστήματος MoTaNb*

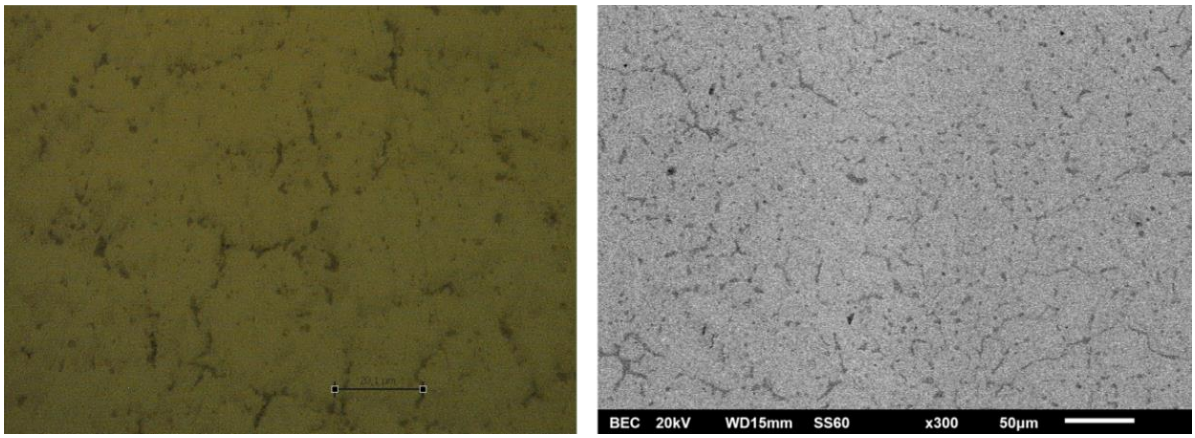
Ένα ακόμα ενδιαφέρον στοιχείο που αξίζει να υπογραμμιστεί για το τριαδικό σύστημα MoTaNb αφορά στη μέση διατομική απόσταση των κραματικών στοιχείων που το απαρτίζουν. Βιβλιογραφικά έχει δειχθεί ότι η μέση απόσταση Nb-Nb είναι μικρότερη σε σχέση με αυτή του Ta-Ta, παρόλο που οι σταθερές πλέγματος των δυο στοιχείων είναι σχεδόν ίσες (**Εικόνα 5.3**) *[Jiang, 2009]*.



Εικόνα 5.3: *Κατανομή του μήκους των δεσμών μεταξύ των κοντινότερων γειτονικών ατόμων στο bcc σύστημα MoTaNb. Η οριζόντια γραμμή αντιπροσωπεύει την τιμή για το συνολικό bcc πλέγμα (d=√3/2a, όπου α είναι η σταθερά πλέγματος του κράματος) [Jiang, 2009]*

Με άλλα λόγια, ο δεσμός Ta-Ta έχει δεχθεί μικρότερες συμπιεστικές τάσεις στο τελικό παραμορφωμένο πλέγμα του τριαδικού κράματος, σε σχέση με αυτόν του Nb-Nb, γεγονός που πιθανώς σχετίζεται και με τη χαμηλότερη συμπιεστότητα του καθαρού Nb (168 GPa *[Kenichi, 2006]*) σε σχέση με αυτήν του καθαρού Ta (194 GPa *[Dewaele, 2004]*). Γενικά, παρατηρείται μια μεγάλη διαφορά στο μήκος των δεσμών για όλους τους τύπους δεσμών του κράματος, γεγονός που υποδηλώνει την ύπαρξη τοπικής χαλάρωσης του πλέγματος. Το φαινόμενο αυτό της παραμόρφωσης του πλέγματος είναι απολύτως αναμενόμενο στα συστήματα υψηλής εντροπίας και αποτελεί ένα από τα βασικά σημεία-κλειδιά στην ερμηνεία των μηχανισμών ενίσχυσης μέσω της δημιουργίας στερεών διαλυμάτων *[Yeh, 2006; Zhang, 2012a; Yeh, 2013]*.

Σε ότι αφορά τα ακριβή μικροδομικά χαρακτηριστικά του εξεταζόμενου συστήματος (MoTaNb), αυτά παρουσιάζονται στην **Εικόνα 5.4** μετά την εξέτασή του δείγματος στο Οπτικό Μικροσκόπιο και στο Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης, αντίστοιχα. Και στις δυο περιπτώσεις διακρίνεται η ύπαρξη μιας «οιονεί» δενδριτικής μορφολογίας, όπου με τη βοήθεια της σημειακής στοιχειακής ανάλυσης EDS (**Εικόνα 5.5**) προσδιορίστηκε ότι η συγκέντρωση των τριών στοιχείων στη λευκή-γκρι περιοχή (πρωτογενής φάση στερεοποίησης) προσεγγίζει σχεδόν πλήρως (με αποκλίσεις <1 at.%) την αρχική ισο-ατομική σύσταση (δηλ. ≈33 at.% για το κάθε στοιχείο), ενώ οι πιο σκούρες περιοχές εμφανίζουν μια μικρή μείωση στο ποσοστό συμμετοχής του Mo, με συνεπαγόμενη μικρή αύξηση (της τάξης του 5 at.%) στο ποσοστό του Ta.

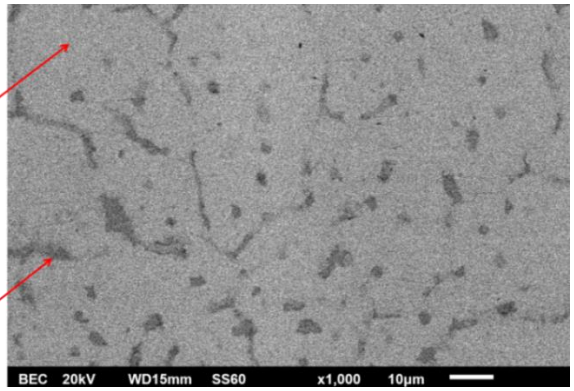


***Εικόνα 5.4**: Μικροδομή τριαδικού συστήματος MoTaNb από Οπτικό Μικροσκόπιο (αριστερά) και Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (δεξιά)*

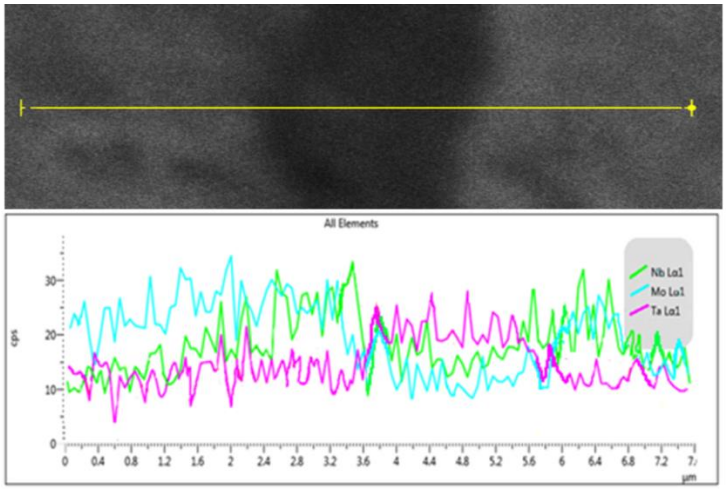
Στην παρατηρούμενη μορφολογία δεν μπορεί κανείς σαφώς να διακρίνει την ανάπτυξη ευμεγεθών χαρακτηριστικών δενδριτών, καθώς τα όρια τους μοιάζουν περισσότερο ασαφή, ενώ σε κάθε περίπτωση, δεν εντοπίζονται στοιχεία έντονου διαφορισμού, όπως υποδηλώνουν τα δεδομένα της Line Scan ανάλυσης του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης. (**Εικόνα 5.6**).

Element	Atomic %
Nb	34.38
Mo	33.50
Ta	32.13
Total	100.00

Element	Atomic %
Nb	32.98
Mo	28.67
Ta	38.34
Total	100.00



***Εικόνα 5.5**: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση τριαδικού συστήματος MoTaNb*



***Εικόνα 5.6**: Line Scan στοιχειακή ανάλυση στο σύστημα MoTaNb*

Προς αυτή την κατεύθυνση, η εφαρμογή των θεωρητικών εργαλείων πρόβλεψης (όπως αυτά υπολογίστηκαν με χρήση της ηλεκτρονικής πλατφόρμας www.alloyasap.com *[King, 2016]*), στην ονομαστική (ισο-ατομική) σύσταση του κράματος MoTaNb, πιστοποίησαν σε πρώτο βήμα τις άνωθεν παρατηρήσεις.

Ειδικότερα, η σταθερότητα του συστήματος επαληθεύτηκε λαμβάνοντας υπόψη το γεγονός ότι ο παράγοντας παραμόρφωσης του πλέγματος (δ) βρίσκεται εντός των προτεινόμενων βιβλιογραφικών ορίων ($\delta \leq 8.5$) *[Zhang, 2008]* και μάλιστα εμφανίζει μια ιδιαίτερη χαμηλή τιμή (δ=2.297). Το γεγονός αυτό, σε συνδυασμό και με μια αρκετά αρνητική τιμή ενθαλπίας σχηματισμού στερεού διαλύματος (H_{ss} = -4.923 kJ/mol), καθώς και έναν παράγοντα $\Phi > 1$ (Φ = 3.847), δικαιολογούν το σχηματισμό ενός απλού στερεού διαλύματος.

Η επαλήθευση των παραπάνω κριτήριων τόσο για την πρωτογενή-λευκή γκρι φάση, όσο και για τη σκούρα φάση έδωσαν τιμές δ, H_{ss} και Φ ίσες με 2.29, -4.92 και 3.84 στην πρώτη περίπτωση και 2.20, -3.99 και 3.77 στη δεύτερη περίπτωση, αντίστοιχα. Οι ελάχιστες διακυμάνσεις που καταγράφηκαν στις τιμές για τις προαναφερθείσες παραμέτρους, πιστοποιούν την απουσία φαινομένων εκτεταμένου διαφορισμού και υποδεικνύουν το σχηματισμό μιας απλής bcc φάσης.

Τέλος, στον **Πίνακα 5.1** καταγράφονται οι τιμές μακροσκληρότητας Rockwell C του συστήματος MoTaNb, η μέση τιμή των οποίων υπολογίστηκε στα 58 ± 1 HRC.

Πίνακας 5.1: *Τιμές μακροσκληρότητας Rockwell C κράματος MoTaNb*

Σύστημα	1	2	3	4	5	Μέση Τιμή Σκληρότητας
MoTaNb	58	59	57	58	59	58 ± 1

5.1.2 Αξιολόγηση Κριτηρίων Σχηματισμού Φάσεων Στερεών Διαλυμάτων στο Σύστημα MoTaNbVW (Ονομαστική Σύσταση)

Έχοντας ως βάση τον πυρήνα των τριών στοιχείων MoTaNb, το πρώτο κράμα υψηλής εντροπίας που επιλέχθηκε να συντεθεί ήταν το ισο-ατομικό πενταδικό πυρίμαχο σύστημα **MoTaNbVW** με ακριβή ονομαστική σύσταση που παρουσιάζεται στον **Πίνακα 5.2**.

Πίνακας 5.2: *Σύσταση κράματος MoTaNbVW(at.% / wt.%)*

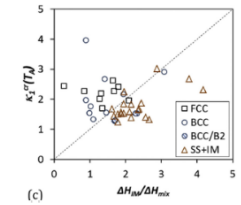
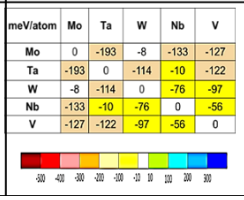
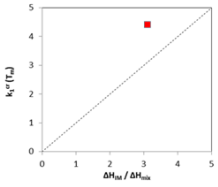
Σύστημα		Mo	Ta	Nb	V	W
MoTaNbVW	**at.%**	20	20	20	20	20
	wt.%	15,87	29,93	15,37	8,43	30,41

Η συγκεκριμένη σύσταση ικανοποιεί σε πρώτο βαθμό τα πρωταρχικά κριτήρια σχηματισμού φάσεων στερεών διαλυμάτων *[Zhang, 2008; Guo, 2011a]*, καθώς και τις παραμέτρους Ω ($\Omega \geq 1.1$) *[Yang, 2012a; Zhang, 2012a]* και ($\Phi \geq 1$) *[King, 2016]* (βλ. **Πίνακα 5.3**). Σε ότι αφορά το μοντέλο πρόβλεψης των Senkov και των συνεργατών του *[Senkov, 2016]*, οι υπολογισθείσες τιμές k_1^{cr} = 4.41 και $\Delta H_{IM}/\Delta H_{mix}$ = 3.11, συνιστούν ένα ζεύγος που ορίζει σημείο που βρίσκεται πάνω από τη διαχωριστική γραμμή $k_1^{cr} = \Delta H_{IM}/\Delta H_{mix}$ του αντίστοιχου διαγράμματος, ευνοώντας την παραλαβή ενός απλού στερεού διαλύματος.

Τέλος, σε ότι αφορά τις τιμές των ενθαλπιών σχηματισμού των επιμέρους δυαδικών ζευγών που συνιστούν το κράμα MoTaNbVW, αυτές κυμαίνονται εντός του επιθυμητού διευρυμένου εύρους ($-232 < \Delta H_f < 37$ meV/atom) για την περίπτωση των πυρίμαχων κραμάτων *[Troparevsky, 2015]*, υποδεικνύοντας και σε αυτή την περίπτωση την παραλαβή ενός στερεού διαλύματος με πιθανές ενδείξεις περί μονοφασικότητας.

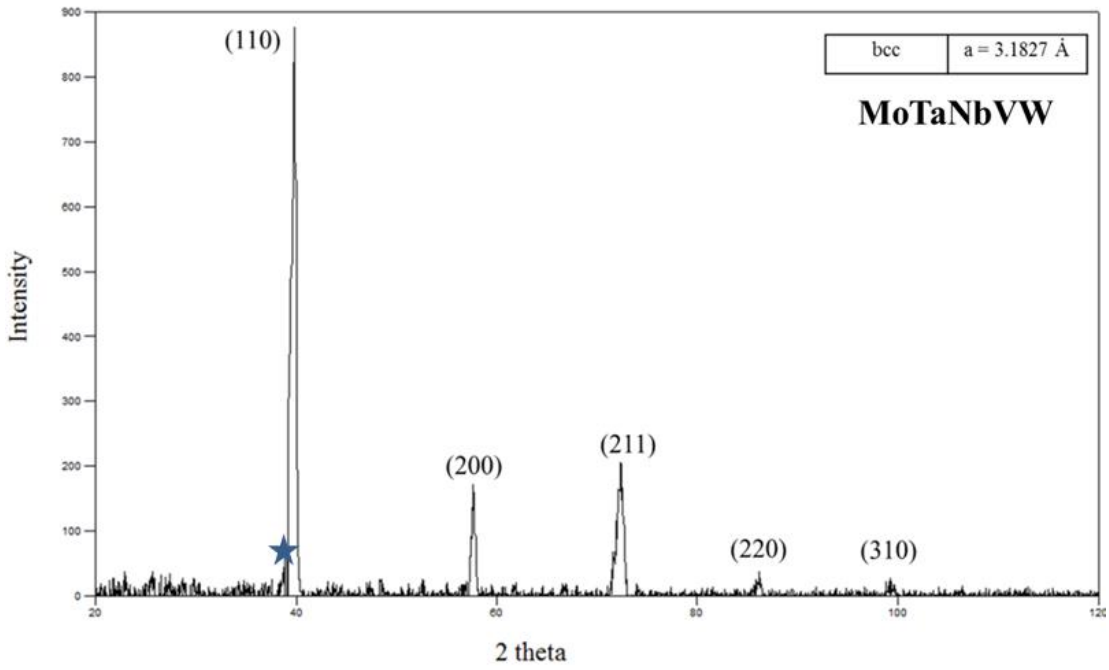
Συμπερασματικά, όλα τα προτεινόμενα μοντέλα κατά την εφαρμογή τους στο ισοατομικό σύστημα MoTaNbVW, προβλέπουν τη δημιουργία ενός σταθερού μονοφασικού στερεού διαλύματος bcc τύπου (VEC = 5.4). Η αξιολόγηση παρόλα αυτά των πραγματικών δεδομένων της κρυσταλλικής δομής και της μικροδομής του θα αποδείξουν ή όχι την επάρκειά τους.

Πίνακας 5.3: *Εφαρμογή θεωρητικών μοντέλων πρόβλεψης στην ονομαστική σύσταση του συστήματος MoTaNbVW*

Κριτήρια	δ	ΔH_{mix} (kJ/mol)	ΔS_{mix} (J/K·mol)	Φ	ΔH_{form} (meV/atom)	$\frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}}$	k_1^{cr}
Εξισώσεις	$\delta=100\sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i(1-r_i/\bar{r})^2}$	$\Delta H_{mix}=\sum_{i=1,j\neq j}^{n}\Omega_{ij}c_ic_j$	$\Delta S_{mix}=-R\sum_{i=1}^{n} c_i \ln c_i$	$\Phi=\frac{\Delta G_{ss}}{-\lvert\Delta G_{max}\rvert}$	Υπολογισθείσες τιμές ενθαλπιών σχηματισμού δυαδικών ζευγών		
Όρια	$\delta \leq 8,5$	$-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7$	$11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19,5$	$\Phi \geq 1$ Σταθερό στ. δ/μα	5 στοιχειακό RHEA $-232 < \Delta H_f < 37$		
MoTaNbVW	3,15	-4,64	13,37	1,75			

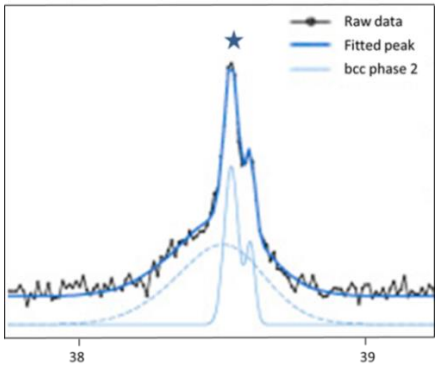
5.1.3 Κρυσταλλική Δομή Συστήματος MoTaNbVW

Το διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ του μελετώμενου συστήματος παρουσιάζεται στην **Εικόνα 5.7**.



Εικόνα 5.7: *Διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ συστήματος MoTaNbVW*

Ύστερα από την ταυτοποίηση των κορυφών περίθλασης, προσδιορίστηκαν τα αντίστοιχα επίπεδα Miller, όπως αυτά αναγράφονται αντιστοίχως. Το σύστημα κρυσταλλώνεται στο χωροκεντρωμένο κυβικό (bcc) πλέγμα, ενώ με τη βοήθεια του προγράμματος Crystallographica, η υπολογισθείσα πειραματική τιμή της σταθεράς πλέγματος προσδιορίστηκε ως a = 3.1827 Å. Εστιάζοντας ωστόσο στις χαμηλότερες γωνίες ($2\theta = 38\text{-}39^{o}$), υπάρχει μια κορυφή στο μπράτσο της βασικής κορυφής του επιπέδου (110) που αντιστοιχεί σε ένα δεύτερο κυβικό bcc_2 πλέγμα (**Εικόνα 5.8**). Η εμφάνιση αυτής της κορυφής σε τόσο χαμηλή ένταση προέκυψε ως αποτέλεσμα των διαφορετικών παραμέτρων πλέγματος, λόγω φαινομένων διαχωρισμού στη μικροδομή του συστήματος, όπως θα παρουσιαστεί στις επόμενες ενότητες.



Εικόνα 5.8: *Μεγέθυνση στις γωνίες $2\theta=38^{o}\text{-}39^{o}$ του περιθλασιγραφήματος του συστήματος MoTaNbVW*

Με χρήση της προσέγγισης του κανόνα των μειγμάτων $a_{mix} = \sum_{i=1}^{N} c_i * a_i$ *[Senkov, 2010]*, όπου c_i είναι το ατομικό ποσοστό του κάθε συμμετέχοντος στο κράμα στοιχείου και a_i η σταθερά πλέγματος αυτού, προέκυψε η θεωρητική τιμή της παραμέτρου πλέγματος για το σύστημα MoTaNbVW (λαμβάνοντας υπόψη και τη bcc_2 φάση).

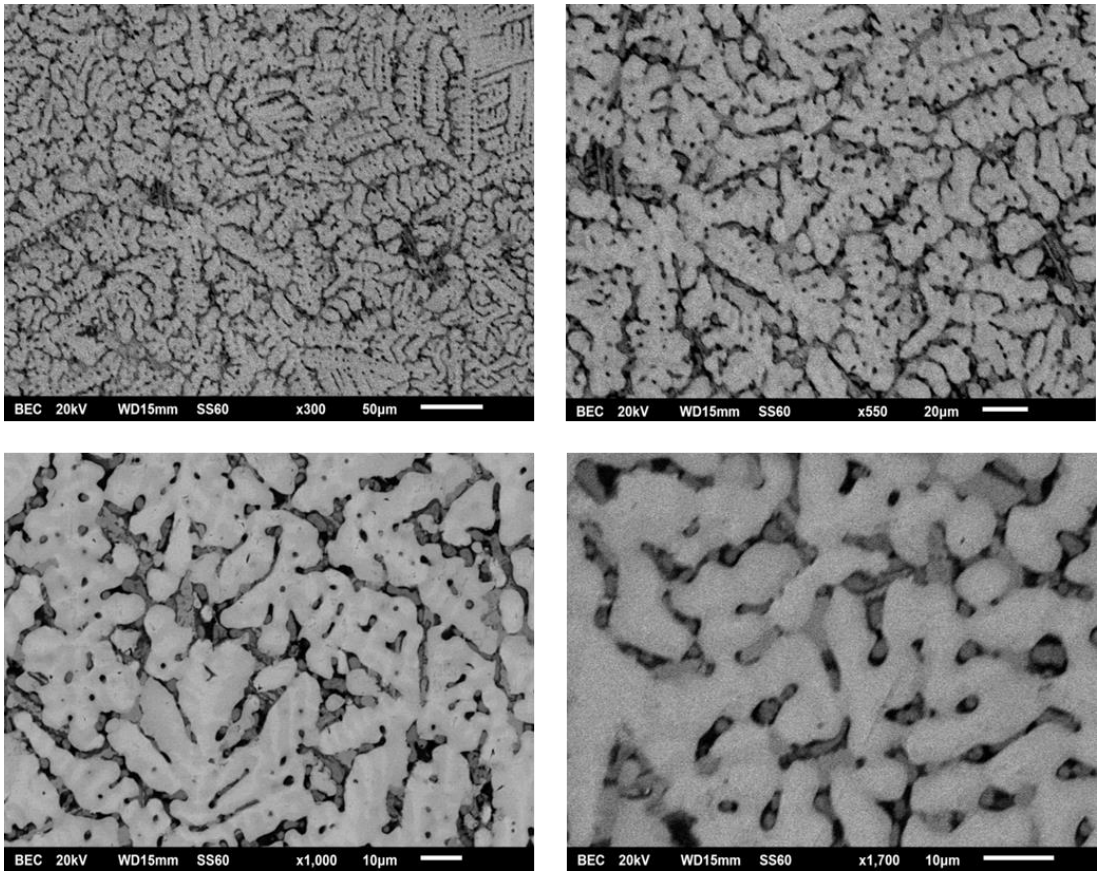
Από την αξιολόγηση των δεδομένων που παρουσιάζονται στον **Πίνακα 5.4** και ύστερα από την σύγκριση της πειραματικής με τη θεωρητική τιμή της σταθερά του πλέγματος (λαμβάνοντας υπόψη και το πειραματικό σφάλμα), αποδείχθηκε ότι αυτή ακολουθεί τον κανόνα των μειγμάτων. Το στοιχείο αυτό πιθανώς υποδηλώνει ότι τα σχηματιζόμενα bcc_1 και bcc_2 πλέγματα συνιστούν μη διατεταγμένο στερεό διάλυμα *[Senkov, 2010]*.

Πίνακας 5.4: *Σταθερά πλέγματος a_{mix} του συστήματος MoTaNbVW*

Στοιχείο	**Mo**	**Ta**	**Nb**	**V**	**W**	**Πειραματική Τιμή a_{mix}**	**Θεωρητική Τιμή a_{mix}**
a (Å)	3,15	3,31	3,30	3,02	3,16	3,1867	3,1827

5.1.4 Μικροδομικά Χαρακτηριστικά Συστήματος MoTaNbVW

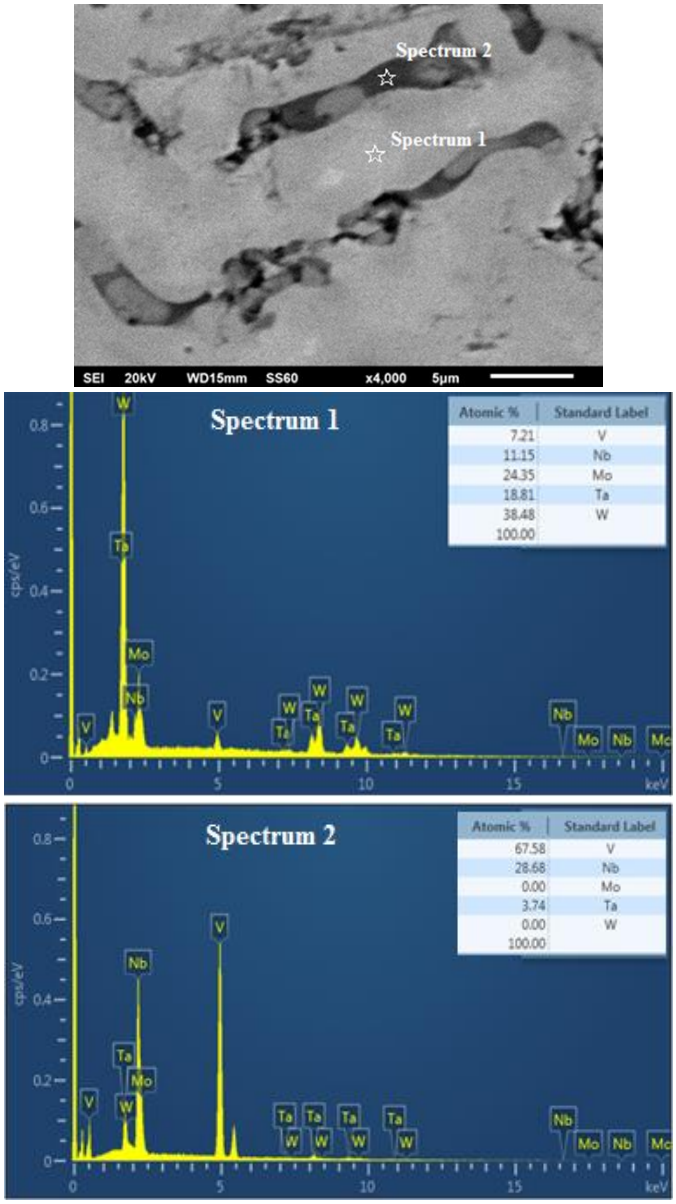
Στην **Εικόνα 5.9** παρουσιάζονται ενδεικτικές εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης της μικροδομής του κράματος, σε τέσσερις διαφορετικές μεγεθύνσεις.



Εικόνα 5.9: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης της μικροδομής του συστήματος MoTaNbVW*

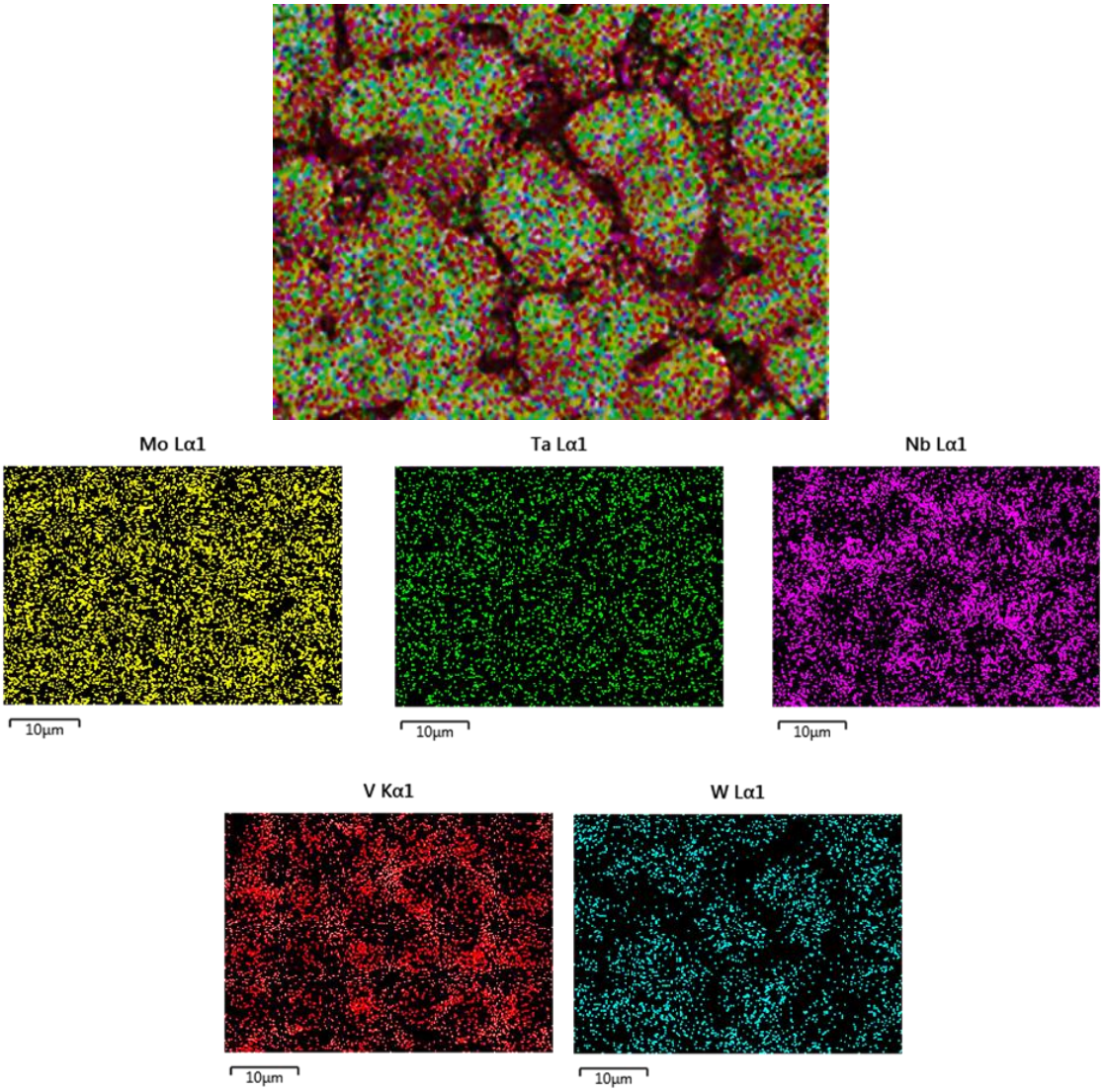
Η ύπαρξη χαρακτηριστικής δενδριτικής μορφολογίας, με το σαφή προσδιορισμό των δενδριτικών και ενδοδενδριτικών περιοχών ως αποτέλεσμα του ρυθμού στερεοποίησης κατά τη διαδικασία της τήξης, είναι εμφανής. Ανάλογες μικροδομές έχουν προκύψει σε πολλά ακόμα HEAs που συντέθηκαν με την ίδια τεχνική και καταγράφηκαν στη διεθνή βιβλιογραφία *[Singh, 2011; Hemphill, 2012]*. Από την παρατήρηση της **Εικόνας 5.9** στις μεγαλύτερες μεγεθύνσεις διαπιστώνεται ότι η απόσταση των δευτερογενών δενδριτών (SDAS) κυμαίνεται περί τα 10 μm, ενώ με τη βοήθεια της στοιχειακής ανάλυσης EDS κατέστει ευκολότερος ο προσδιορισμός της σύστασης του κράματος, τόσο στο κύριο σώμα των δενδριτικών βραχιόνων, όσο και εντός των ενδοδενδριτικών περιοχών.

Η **Εικόνα 5.10** παρουσιάζει σε υψηλή μεγέθυνση (x4000) τη μικροδομή του κράματος και τα σημεία 1 και 2 όπου επιχειρήθηκε η σημειακή στοιχειακή ανάλυση (EDS Point Analysis). Όπως διακρίνεται, το σημείο 1 βρίσκεται πάνω στον κύριο κορμό ενός δενδρίτη, ενώ το σημείο 2 στοχεύει εντός μιας ενδοδενδριτικής περιοχής.



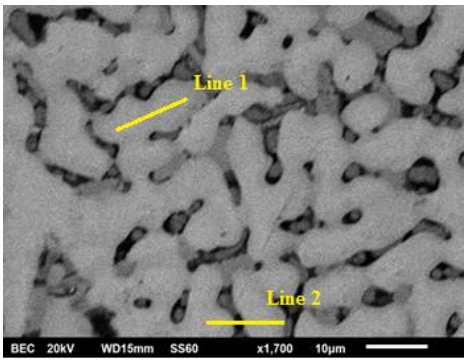
Εικόνα 5.10: *Σημειακή στοιχειακή ανάλυση συστήματος MoTaNbVW*

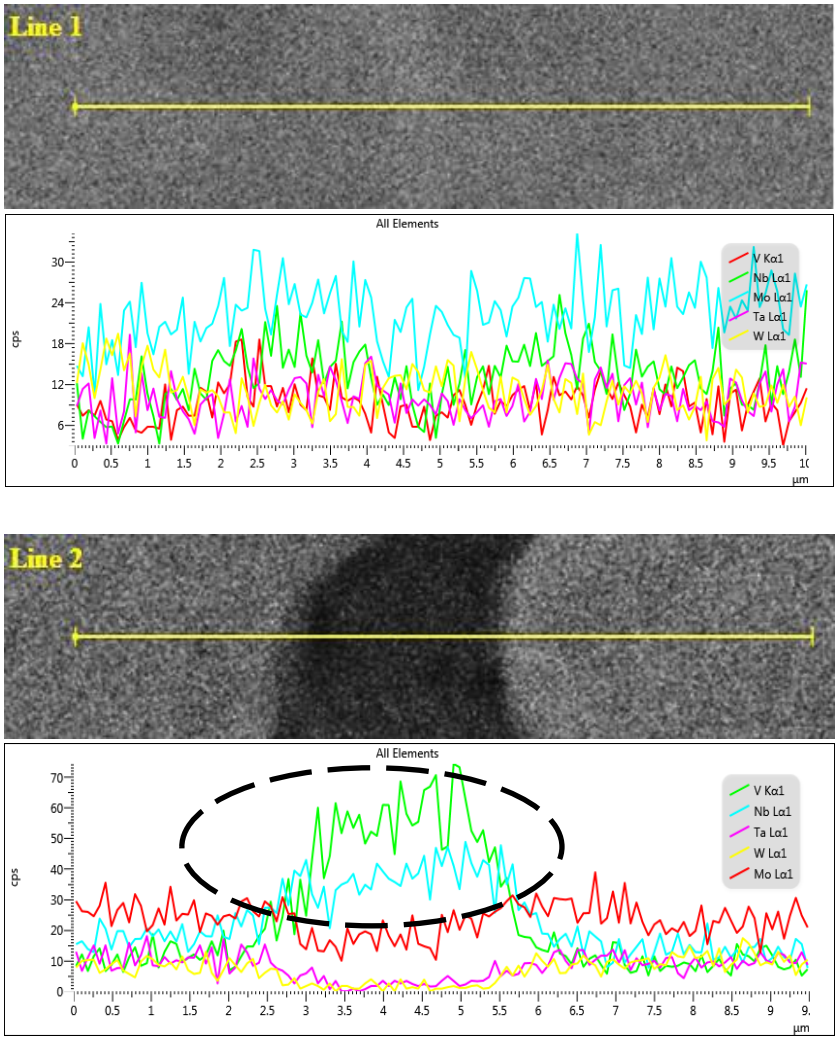
Περαιτέρω διερεύνηση του παρατηρούμενου διαφορισμού κατέστη εφικτή με τη διεξαγωγή ποσοτικής στοιχειακής χαρτογράφησης (EDS Mapping Analysis) (**Εικόνα 5.11**) του δείγματος. Από τους χάρτες της **Εικόνας 5.11** παρατηρείται η εμφανής συγκέντρωση των στοιχείων (κυρίως) του V και (λιγότερο) του Nb στις ενδοδενδριτικές περιοχές, ενώ αντίθετα, το κύριο σώμα των δενδριτών παρουσιάζει ομοιογενή κατανομή των υπόλοιπων κραματικών μέσων και κυρίως του W. Τα στοιχεία (κυρίως) του Mo και του Ta εμφανίζουν την πιο ομοιόμορφη διασπορά εντός και του συνόλου της μικροδομής.



***Εικόνα 5.11**: Ποσοτική στοιχειακή χαρτογράφηση κράματος MoTaNbVW*

Το στοιχείο του διαφορισμού κατέστη ευκρινέστερο και με τη χρήση της Line Scan δυνατότητας του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης. Έτσι, στην **Εικόνα 5.12** η γραμμή 1 (Line 1) εκτείνεται πάνω σε έναν δενδρίτη, όπου παρατηρείται η ομοιόμορφη κατανομή και των πέντε στοιχείων του κράματος, ενώ η γραμμή 2 (Line 2) ξεκινά από έναν δενδρίτη, συνεχίζει εντός μιας ενδοδενδριτικής περιοχής και τερματίζει ξανά σε έναν δενδρίτη. Η συγκεκριμένη μέτρηση αποκαλύπτει ξεκάθαρα το διαφορισμό των στοιχείων του V και Nb εντός των ενδοδενδριτικών περιοχών.





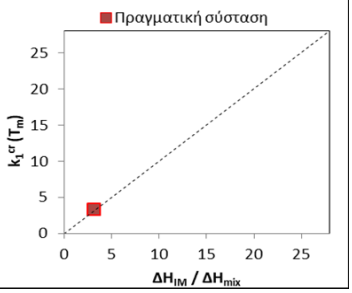
Εικόνα 5.12: *Line Scan στοιχειακή ανάλυση συστήματος MoTaNbVW*

5.1.5 Εφαρμογή Θεωρητικών Μοντέλων Πρόβλεψης Φάσεων Στερεών Διαλυμάτων στα Ακριβή Μικροδομικά Χαρακτηριστικά του Συστήματος MoTaNbVW

Σε μια προσπάθεια περαιτέρω ερμηνείας του διαφορισμού που παρατηρήθηκε στο σύστημα MoTaNbVW, αλλά δεν προβλέφθηκε από την εφαρμογή των θεωρητικών μοντέλων επί της ονομαστικής σύστασης αυτού, κρίνεται σκόπιμη η εφαρμογή τους και επί της ακριβούς σύστασης του κράματος με βάση τις μετρήσεις ποσοτικής και σημειακής ανάλυσης EDS.

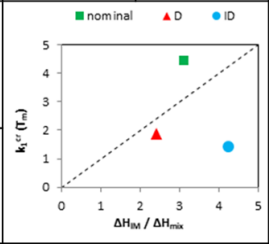
Στην περίπτωση εφαρμογής των μοντέλων επί της πραγματικής σύστασης του κράματος (δεδομένα σύστασης από μέτρηση EDS Mapping Analysis, μεγέθυνση x400), τα μοντέλα απέτυχαν ξανά να προβλέψουν το διαχωρισμό φάσεων, μιας και όπως φαίνεται στον **Πίνακα 5.6** όλες οι τιμές τους βρίσκονται εντός των προτεινόμενων βιβλιογραφικών ορίων. Μια μικρή επιφύλαξη διατηρείται μόνον για την περίπτωση του κριτηρίου του Senkov *[Senkov, 2016]*, για το οποίο η τιμή k_1^{cr} vs $\Delta H_{IM}/\Delta H_{mix}$ είναι οριακή.

Πίνακας 5.6: *Εφαρμογή θεωρητικών μοντέλων πρόβλεψης στην πραγματική σύσταση του συστήματος MoTaNbVW*

Κριτήρια	**δ**	**ΔH_{mix} (kJ/mol)**	**ΔS_{mix} (J/K·mol)**	**Φ**	**T_m(K)**	**$\frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}}$**	**k_1^{cr}**
Πραγματική σύσταση συνολικού κράματος	3,35	-4,55	13,32	1,78	2921		

Και στην περίπτωση όμως εφαρμογής των μοντέλων στην πρωτογενή και δευτερογενή περιοχή διαχωρισμού του κράματος (δεδομένα EDS Point Analysis, μεγέθυνση x1000), τα αποτελέσματα του **Πίνακα 5.7** υποδηλώνουν ξανά την αδυναμία ερμηνείας του παρατηρούμενου διαχωρισμού.

Πίνακας 5.7: *Εφαρμογή θεωρητικών μοντέλων πρόβλεψης στην πραγματική σύσταση του συστήματος MoTaNbVW για τις διαχωρισμένες περιοχές*

Κριτήρια	**δ**	**ΔH_{mix} (kJ/mol)**	**ΔS_{mix} (J/K·mol)**	**Φ**	**H_{max}**	**H_{ss}**	**T_m(K)**	**$\frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}}$**	**k_1^{cr}**
Λευκή περιοχή (D)	2,62	-5,19	12,19	2,33	-18,57	-4,16	3199		
Σκούρα περιοχή (ID)	4,07	-1,96	6,59	1,36	-10,24	1,81	2386		

Αναλυτικότερα, καθίσταται εμφανής μια αύξηση στην τιμή της παραμέτρου Φ εντός της δενδριτικής (πρωτογενούς) περιοχής σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή της ονομαστικής σύστασης, ενώ αντίθετα, σε ότι αφορά την ενδοδενδριτική περιοχή, αυτή εμφανίζει μικρότερη τιμή παραμέτρου Φ, τόσο ως προς την ονομαστική σύσταση, όσο και ως προς την δενδριτική περιοχή. Το στοιχείο αυτό υποδεικνύει ότι η δενδριτική περιοχή είναι πιο σταθερή ($\Phi>>1$) σε σχέση με την ενδοδενδριτική ($\Phi>1$), γεγονός που σε συνδυασμό και με τις αντίστοιχες τιμές της ενθαλπίας σχηματισμού στερεού διαλύματος ($H_{ss,D}<0$, $H_{ss,ID}>0$) ερμηνεύει υποστηρικτικά τις άνωθεν παρατηρήσεις.

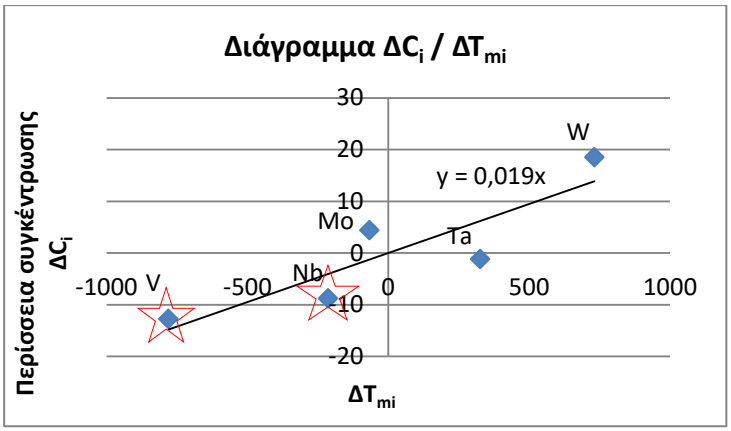
Το μόνο κριτήριο που φαίνεται να διαφοροποιείται, αφορά τις τιμές των ζευγών k_1^{cr} – $\Delta H_{IM}/\Delta H_{mix}$, τόσο για τις συστάσεις των δενδριτικών βραχιόνων, όσο και γι' αυτές εντός των ενδοδενδριτικών περιοχών, με αυτές να βρίσκονται κάτω από τη νοητή διακεκομμένη γραμμή $k_1^{cr} = \Delta H_{IM}/\Delta H_{mix}$. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι, λαμβάνοντας υπόψη τους ενθαλπικούς και εντροπικούς όρους των δυο φάσεων, δεν αποκλείεται ο σχηματισμός μη απλών φάσεων στερεών διαλυμάτων ή/και δεύτερων φάσεων στο εξεταζόμενο κράμα *[Senkov, 2016]*.

Τέλος, με στόχο τη μεγαλύτερη εμβάθυνση στο βαθμό του διαφορισμού που εντοπίστηκε στο κράμα, διερευνήθηκε η εξάρτηση του μεγέθους ΔC_i το οποίο δηλώνει την πλεονάζουσα ή ελλιπή συγκέντρωση των πέντε συστατικών στοιχείων του κράματος, συναρτήσει της τιμής $\Delta T_{m,i}$. Διευκρινίζεται ότι το μέγεθος $\Delta T_{m,i}$ αναπαριστά τη διαφορά μεταξύ του σημείου τήξης του i-στού στοιχείου που συμμετέχει στο σύστημα με το σημείο τήξης $T_{m,mix}$ του κράματος, όπως αυτό προκύπτει από τον κανόνα των μιγμάτων (**Πίνακας 5.8**).

Πίνακας 5.8: *Υπολογισμός παραμετρικών μεγεθών για την ερμηνεία του διαφορισμού στο κράμα MoTaNbVW*

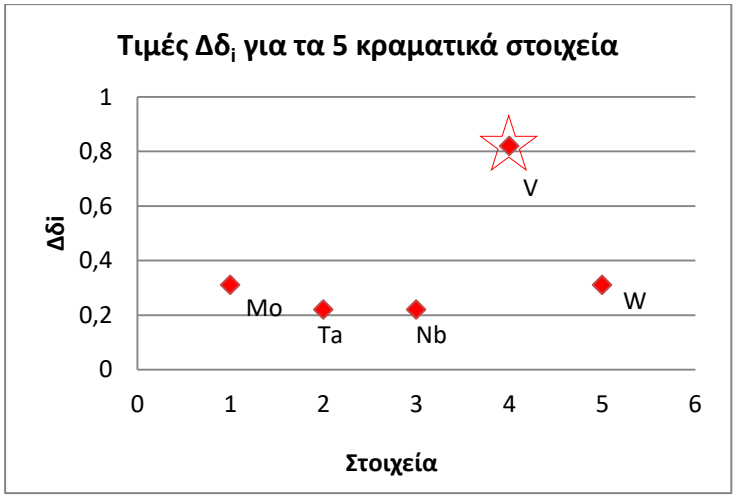
Παράμετροι	**Σύστημα MoTaNbVW**				
	Mo	**Ta**	**Nb**	**V**	**W**
$\Delta c_i = C_{dr}-C_{aver}$	19,785	-1,23	-8,495	-12,69	17,63
$T_{m,i}$ (K)	2896	3290	2750	2183	3695
$T_{m,mix}$ (K)	2963				
$\Delta T_{m,i} = T_{m,i} - T_{m,mix}$	-62	332	-208	-775	737
$\Delta_{\delta i} = \lvert \delta_{τετραδικού} - \delta_{πενταδικού} \rvert$	0,31	0,22	0,22	0,82	0,31
$\Delta_{\Delta Hss,i} = \Delta H_{ss,τετραδικού,i} - \Delta H_{ss,πενταδικού,i}$ [kJ/mol]	-0,5631	0,1918	0,1918	2,3517	-1,5626

Με βάση τα παραπάνω αριθμητικά δεδομένα στην **Εικόνα 5.13** αναπαρίσταται το διάγραμμα ΔC_i / ΔT_{mi} το οποίο προέκυψε για τα πέντε κραματικά στοιχεία του μελετώμενου συστήματος. Απ' αυτό καθίσταται σαφές ότι α) ο διαχωρισμός του i-στού στοιχείου αυξάνει γραμμικά ($C_{dr}-C_{aver} = 0.019$ ($T_{m,i}-T_{m,mix}$)) με την αύξηση της τιμής του ΔT_{mi} και β) παρουσιάζεται η ελλιπής συγκέντρωση των στοιχείων του V (σε μεγαλύτερη έκταση) και του Nb (δευτερευόντως) στους δενδριτικούς βραχίονες, γεγονός που πιστοποιεί το διαχωρισμό τους εντός του ενδοδενδριτικού χώρου.



Εικόνα 5.13: *Διάγραμμα ΔC_i συναρτήσει του $\Delta T_{m,i}$ για το σύστημα MoTaNbVW*

Σε ότι αφορά το γεωμετρικό παράγοντα ($\Delta_{\delta i}$), που εκφράζει τη επίπτωση που προκαλεί η προσθήκη του i-στού στοιχείου στην παραμόρφωση πλέγματος του τελικού πενταδικού κράματος, διαπιστώνεται ότι η προσθήκη των στοιχείων του Mo, του W, του Ta και του Nb προκαλούν παρόμοια παραμόρφωση πλέγματος στα αντίστοιχα τετραδικά συστήματα όταν τα πρώτα πρόκειται να «φιλοξενηθούν» στα δεύτερα (**Εικόνα 5.14**). Αντίθετα, παρά το γεγονός ότι το V διαθέτει τη μικρότερη ατομική ακτίνα μεταξύ των συμμετεχόντων κραματικών προσθηκών (βλ. **Πίνακα 5.9**) είναι εκείνο το στοιχείο που προκαλεί τη μεγαλύτερη γεωμετρική επίδραση στην παραμόρφωση του πλέγματος, όταν ενσωματώνεται στο αντίστοιχο τετραδικό σύστημα. Το γεγονός αυτό, πιθανώς αποτελεί μια ακόμα ένδειξη για τον παρατηρούμενο διαφορισμό του στον ενδοδενδριτικό χώρο.



Εικόνα 5.14: *Τιμές $\Delta_{\delta i}$ για τα πέντε κραματικά στοιχεία του συστήματος MoTaNbVW*

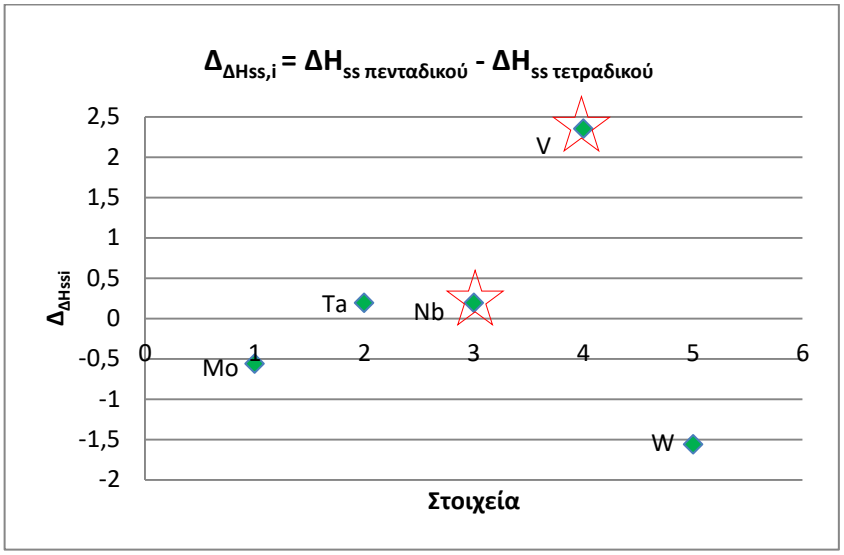
Πίνακας 5.9: *Ατομικές ακτίνες (Å) κραματικών στοιχείων συστήματος MoTaNbVW*

	Mo	**Ta**	**Nb**	**V**	**W**
Ατομική ακτίνα (Å)	1,363	1,430	1,429	1,316	1,367

Τέλος, από θερμοδυναμικής πλευράς, ο διαφορισμός του V ερμηνεύεται περαιτέρω κάνοντας χρήση των τιμών του παράγοντα $\Delta_{\Delta Hssi}$. Το μέγεθος αυτό αναπαριστά τη διαφορά στην ενθαλπία σχηματισμού του στερεού διαλύματος (ΔH_{ss}) του πενταδικού κράματος,

που προκαλείται με την προσθήκη ενός από τα αντίστοιχα τέσσερα στοιχεία (εκτός του i-στού) σε αυτό. Πιο αναλυτικά, η παράμετρος $\Delta_{\Delta Hssi}$ εκφράζει την τιμή της ενθαλπίας ανάμιξης η οποία πρέπει να επιτευχθεί ώστε το πενταδικό κράμα να μπορεί να συντεθεί από ένα τετραδικό με την προσθήκη του i-στού στοιχείου σε αυτό. Ο υπολογισμός της παραμέτρου ΔH_{ss} πραγματοποιήθηκε μέσω της πλατφόρμας www.alloyASAP.com *[King, 2016]*.

Από την ανάλυση των δεδομένων της Ε**ικόνας 5.15** προέκυψε ότι την πραγματικότητα, η προσθήκη του V στο τετραδικό κράμα MoTaNbW απαιτεί 2-3 kJ/mol περισσότερη ενέργεια συγκριτικά με αυτή που απαιτείται από τα υπόλοιπα τέσσερα στοιχεία για να γίνει η ενσωμάτωση τους στο αντίστοιχο τετραδικό σύστημα. Επειδή λοιπόν η τιμή αυτή είναι υψηλότερη από τις λοιπές, δεν μπορεί εύκολα να ληφθεί και έτσι η στερεοποίηση προχωράει «ωθώντας» μια μικρή ποσότητα V εκτός των δενδριτικών βραχιόνων. Ως συνέπεια αυτού, το V ωθείται προς τον ενδοδενδριτικό χώρο, ο οποίος είναι αυτός που στερεοποιείται τελευταίος. Αξίζει να σημειωθεί επίσης ότι την αμέσως μεγαλύτερη τιμή ΔH_{ss} φέρει το στοιχείο του Nb, που διαχωρίζεται μεν, αλλά σε πολύ μικρότερο ποσοστό σε σχέση με το V εντός των ενδοδενδριτών.



Εικόνα 5.15: *Τιμές $\Delta_{\Delta Hss}$ για τα πέντε κραματικά στοιχεία του συστήματος MoTaNbVW*

5.2 Σύστημα MoTaNbZrTi

5.2.1 Κριτήρια Επιλογής Συστήματος MoTaNbZrTi

Συνεχίζοντας στην επιλογή του πυρήνα των τριών βασικών bcc πυρίμαχων στοιχείων (Mo, Ta και Nb) για τους λόγους που αναλύθηκαν εκτενώς στην παράγραφο 5.1.1, το δεύτερο κράμα που επιλέχθηκε να συντεθεί βασίστηκε στην προσθήκη δυο πυρίμαχων στοιχείων εξαγωνικής δομής που αντικατέστησαν τα κυβικά στοιχεία του V και του W του προηγούμενου συστήματος (MoTaNbVW). Σε αυτή την περίπτωση, χρησιμοποιήθηκαν τα εξαγωνικά στοιχεία του Zr και του Ti για τη σύνθεση του τελικού ισο-ατομικού πενταδικού συστήματος MoTaNbZrTi.

Το εν λόγω σύστημα, πρόσφατα, εντοπίστηκε στη διεθνή βιβλιογραφία, καθώς ο Todai και οι συνεργάτες του *[Todai, 2017]* το συνέθεσαν διερευνώντας κυρίως την πιθανή του χρήση ως μεταλλικό βιοϋλικό, ύστερα από τη μελέτη του σε κυτταροκαλλιέργειες οστεοβλαστών. Πέρα από τη συγκεκριμένη ερευνητική προσπάθεια, το εν λόγω σύστημα δεν έχει αναφερθεί μέχρι στιγμής σε κάποια άλλη ερευνητική εργασία και η μελέτη του κρίνεται ιδιαίτερα ενδιαφέρουσα. Τόσο η ανάλυση των μικροδομικών του χαρακτηριστικών, υπό το πρίσμα των βασικών κριτηρίων σχηματισμού φάσεων στερεών διαλυμάτων που προτείνονται βιβλιογραφικά, όσο και η περαιτέρω μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων και των ιδιοτήτων επιφανειακής του υποβάθμισης, κρίνονται ως αναγκαίες.

5.2.2 Αξιολόγηση Κριτηρίων Σχηματισμού Φάσεων Στερεών Διαλυμάτων στο Σύστημα MoTaNbZrTi (Ονομαστική Σύσταση)

Η ακριβής σύσταση του συστήματος MoTaNbZrTi καταγράφεται στον **Πίνακα 5.10** που ακολουθεί:

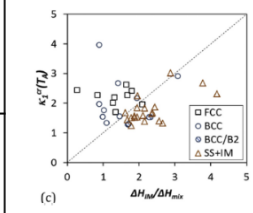
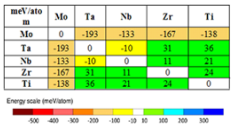
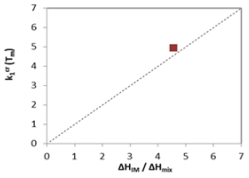
Πίνακας 5.10: *Σύσταση κράματος MoTaNbZrTi (at.% / wt.%)*

Σύστημα		**Mo**	**Ta**	**Nb**	**Zr**	**Ti**
MoTaNbZrTi	**at.%**	20	20	20	20	20
	wt.%	18,80	35,60	18,20	9,40	18,00

Η επιλογή της ισο-ατομικής σύστασης φαίνεται πως ικανοποιεί τα κριτήρια σχηματισμού των HEAs που περιγράφηκαν στην παράγραφο 1.4 *[Zhang, 2008; Guo, 2011a; Yang, 2012a; Zhang, 2012a, Troparevsky, 2015; King, 2016, Senkov, 2016]* και συνοψίζονται στον **Πίνακα 5.11**, δημιουργώντας κάποιες πρώτες ενδείξεις για το είδος της μικροδομής που αναμένεται να σχηματιστεί.

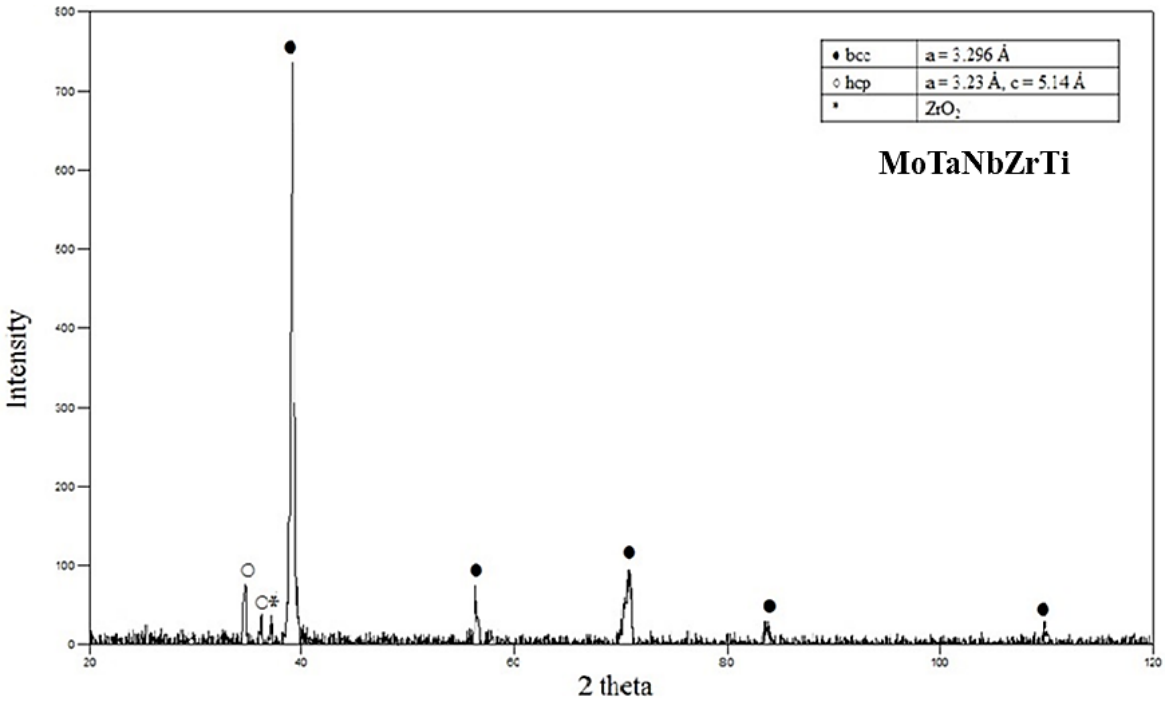
Σε κάθε περίπτωση, ωστόσο, η αξιολόγησή τους θα πρέπει να γίνει προσεκτικά και σε συνδυασμό με τα ακριβή πειραματικά δεδομένα της μικροδομής του υλικού, όπως αυτά προκύπτουν από την Περίθλαση Ακτίνων-Χ και την Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.

Πίνακας 5.11: *Εφαρμογή θεωρητικών μοντέλων πρόβλεψης στην ονομαστική σύσταση του συστήματος MoTaNbZrTi*

Κριτήρια	δ	ΔH_{mix} (kJ/mol)	ΔS_{mix} (J/K·mol)	Φ	ΔH_{form} (meV/atom)	$\frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}}$	k_1^{cr}
Εξισώσεις	$\delta=100\sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i(1-r_i/\bar{r})^2}$	$\Delta H_{mix}=\sum_{i=1,j\neq j}^{n}\Omega_{ij}c_ic_j$	$\Delta S_{mix}=-R\sum_{i=1}^{n}c_i\ln c_i$	$\Phi=\frac{\Delta G_{ss}}{-\lvert\Delta G_{max}\rvert}$	Υπολογισθείσες τιμές ενθαλπιών σχηματισμού δυαδικών ζευγών		
Όρια	$\delta \leq 8,5$	$-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7$	$11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19,5$	$\Phi \geq 1$ Σταθερό στ. δ/μα	5 στοιχειακό RHEA $-232 < \Delta H_f < 37$		
MoTaNbZrTi	5,46	-1,76	13,38	1,895			

5.2.3 Κρυσταλλική Δομή Συστήματος MoTaNbZrTi

Το περιθλασιογράφημα Ακτίνων-Χ του κράματος MoTaNbZrTi στην as-cast κατάσταση του παρουσιάζεται στην **Εικόνα 5.16**. Η μέτρηση πραγματοποιήθηκε με ρυθμό σάρωσης 0.01°/s και όπως είναι φανερό, στο κράμα συνυπάρχουν δύο κρυσταλλικές δομές, η bcc και η hcp.



Εικόνα 5.16: *Διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ συστήματος MoTaNbZrTi*

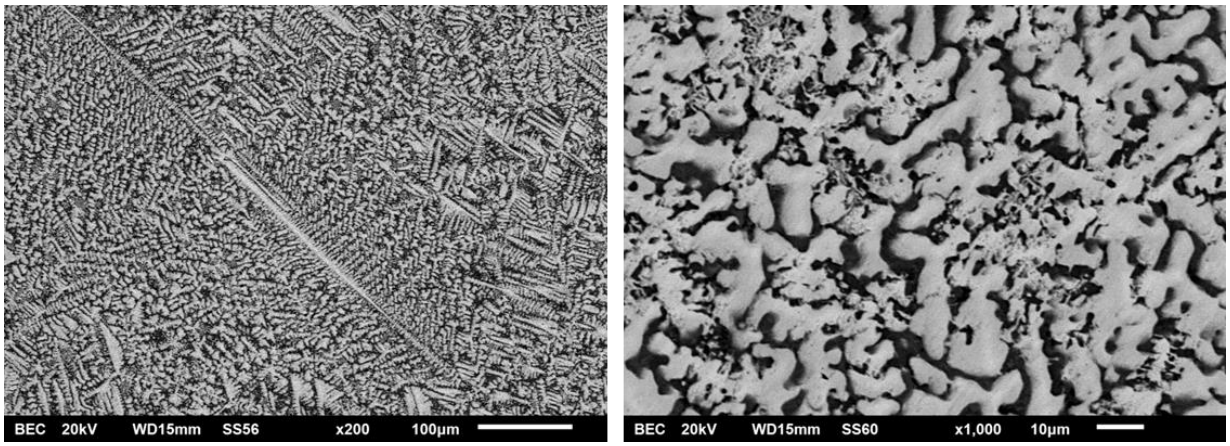
Οι πλεγματικές παράμετροι των δύο δομών αναγράφονται στον ενσωματωμένο πίνακα στην άνω δεξιά γωνία της **Εικόνας 5.16**, ενώ μια μικρή κορυφή που σχηματίστηκε σε γω-

νία 2θ = 39^{o} αποδίδεται στο σχηματισμό οξειδίων του Zr, λόγω επιμόλυνσης κατά τη διαδικασία της τήξης. Σύμφωνα με αυτό το εύρημα, διαφαίνονται κάποιες πρώτες ενδείξεις ότι πιθανώς εντός του κράματος λαμβάνει χώρα κάποιος διαχωρισμός φάσης, ωστόσο, για την ακριβή επιβεβαίωση αυτού, είναι αναγκαία η περαιτέρω μικροδομική ανάλυσή του.

5.2.4 Μικροδομικά Χαρακτηριστικά Συστήματος MoTaNbZrTi

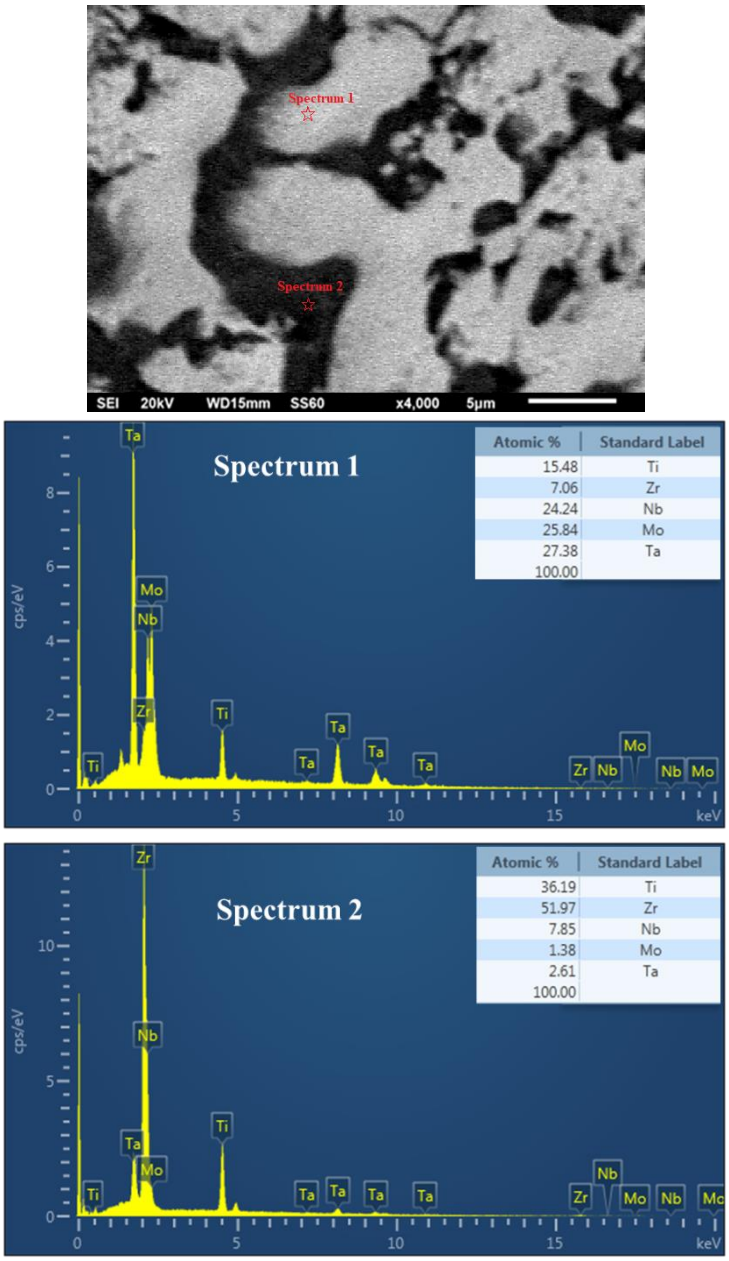
Για την επαλήθευση του φαινομένου του διαχωρισμού φάσης στο κράμα MoTaNbZrTi, πραγματοποιήθηκε μελέτη της μικροδομής του με χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) ακολουθούμενη από αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις (EDS).

Στην **Εικόνα 5.17** παρουσιάζεται σε δυο διαφορετικές μεγεθύνσεις η μικροδομή του υλικού με εμφανή τα δενδριτικά χαρακτηριστικά της. Η ύπαρξη δυο ευδιάκριτων περιοχών (λευκή και μαύρη) αποτελεί μια ένδειξη για τον πιθανό διαφορισμό στη μικροδομή του κράματος. Ο σχηματισμός αυτής της χαρακτηριστικής μορφολογίας έχει συνδεθεί με συνθήκες στερεοποίησης μη-ισορροπίας, οι οποίες προωθούν μια κινητικά περιορισμένη ομοιόμορφη κατανομή των συμμετεχόντων στοιχείων εντός των αναπτυσσόμενων στερεών φάσεων *[Senkov, 2010]*.



Εικόνα 5.17: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης της μικροδομής του συστήματος MoTaNbZrTi*

Πράγματι, με τη βοήθεια της στοιχειακής ανάλυσης EDS κατέστη ευκολότερος ο προσδιορισμός της σύστασης του κράματος, τόσο στο κύριο σώμα των δενδριτικών βραχιόνων, όσο και εντός των ενδοδενδριτικών περιοχών. Πιο συγκεκριμένα, η **Εικόνα 5.18** παρουσιάζει μια ενδεικτική μέτρηση σε υψηλή μεγέθυνση (x4000) της μικροδομής του κράματος και τα σημεία 1 και 2 όπου επιχειρήθηκε η σημειακή στοιχειακή ανάλυση (EDS Point Analysis). Όπως διακρίνεται, το σημείο 1 βρίσκεται πάνω στον κύριο κορμό ενός δενδρίτη, ενώ το σημείο 2 στοχεύει εντός μιας ενδοδενδριτικής περιοχής.



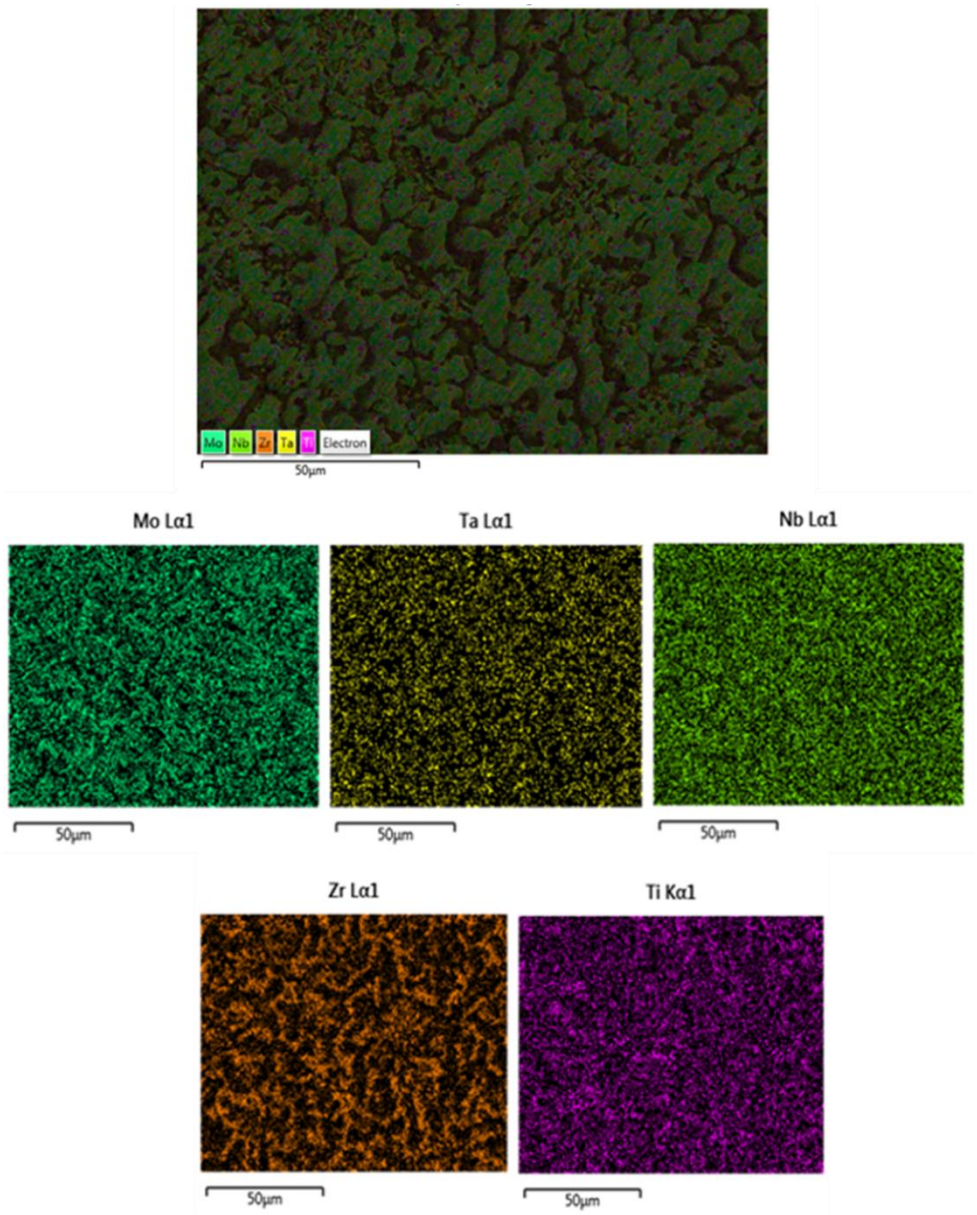
***Εικόνα 5.18**: Σημειακή στοιχειακή ανάλυση συστήματος MoTaNbZrTi*

Από τα δεδομένα της **Εικόνας 5.18** καθίσταται σαφές ότι οι δενδριτικοί βραχίονες είναι πλούσιοι στα στοιχεία με το μεγαλύτερο σημείο τήξης (όπως αυτά του Ta, του Mo και του Nb) που κατά τη διαδικασία της τήξη στερεοποιούνται πρώτα. Αντιθέτως, εντός των ενδοδενδριτικών περιοχών, που κατά την τήξη στερεοποιούνται τελευταίες, φανερώνεται ο διαφορισμός του Zr (σε μεγαλύτερο ποσοστό) και του Ti (σε μικρότερο βαθμό), εξαιτίας των χαμηλότερων σημείων τήξης των δυο αυτών στοιχείων σε σχέση με τα λοιπά κραματικά μέσα του συστήματος (βλ. τιμές **Πίνακα 5.12**).

***Πίνακας 5.12**: Σημεία τήξης κραματικών στοιχείων συστήματος MoTaNbZrTi*

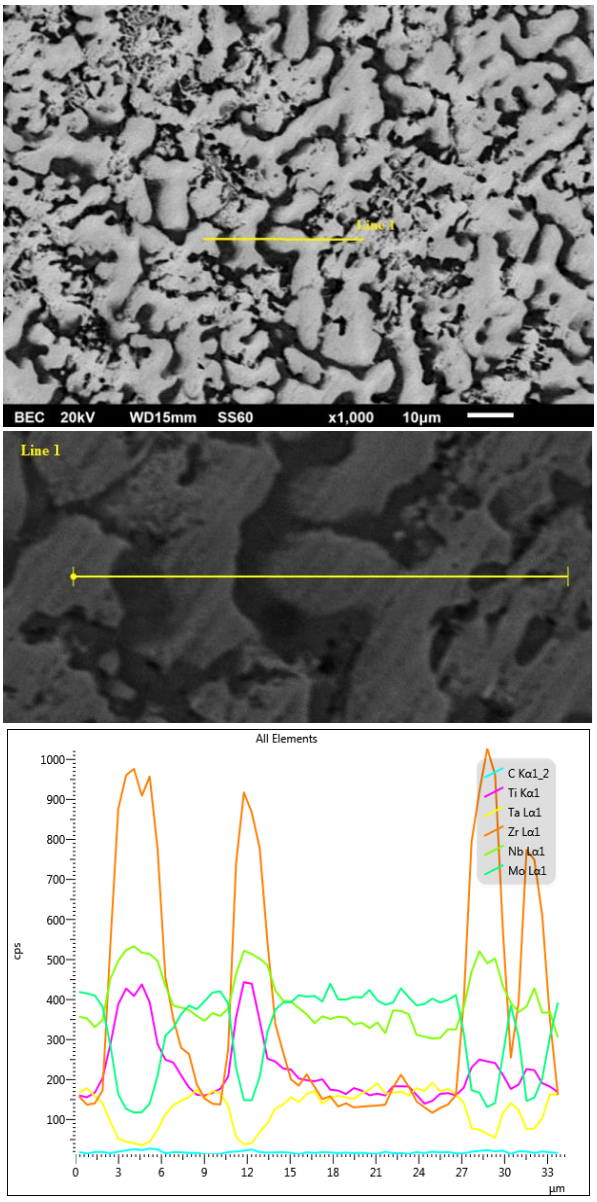
Στοιχείο	**Mo**	**Ta**	**Nb**	**Zr**	**Ti**
T_m (^oC)	2623	3017	2477	1855	1668

Περαιτέρω ανάλυση του παρατηρούμενου διαφορισμού κατέστη δυνατή με τη διεξαγωγή ποσοτικής στοιχειακής χαρτογράφησης (EDS Mapping Analysis) (**Εικόνα 5.19**). Από τους χάρτες της **Εικόνας 5.19** παρατηρείται ξανά η εμφανής συγκέντρωση των στοιχείων (κυρίως) του Zr στις ενδοδενδριτικές περιοχές, ενώ το Ti φαίνεται να κατανέμεται με πιο ομοιόμορφο τρόπο, τόσο εντός των δενδριτικών περιοχών, όσο και μεταξύ αυτών, δηλαδή στις ενδοδενδριτικές περιοχές. Απ' την άλλη, το κύριο σώμα των δενδριτών παρουσιάζει σχετικά ομοιογενή κατανομή των υπόλοιπων τριών κραματικών μέσων (Mo, Ta και Nb).



***Εικόνα 5.19**: Ποσοτική στοιχειακή χαρτογράφηση συστήματος MoTaNbZrTi*

Το στοιχείο του διαφορισμού κατέστη επίσης ευκρινές και με τη χρήση της Line Scan δυνατότητας του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης. Στην **Εικόνα 5.20** η γραμμή 1 (Line 1) ξεκινά από έναν δενδρίτη, συνεχίζει διασχίζοντας εναλλάξ ενδοδενδριτικές και δενδριτικές περιοχές και τερματίζει ξανά σε έναν δενδρίτη. Η συγκεκριμένη μέτρηση αποκαλύπτει ξεκάθαρα τον έντονο διαφορισμό του Zr εντός των ενδοδενδριτικών περιοχών.



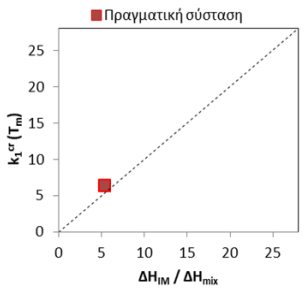
Εικόνα 5.20: *Line Scan στοιχειακή ανάλυση συστήματος MoTaNbZrTi*

5.2.5 Εφαρμογή Θεωρητικών Μοντέλων Πρόβλεψης Φάσεων Στερεών Διαλυμάτων στα Ακριβή Μικροδομικά Χαρακτηριστικά του Συστήματος MoTaNbZrTi

Η περαιτέρω διευκρίνιση της παρατηρούμενης συμπεριφοράς κατά τη στερεοποίηση, καθίσταται δυνατή μέσω της ανάλυσης των τιμών διαφόρων μοντέλων πρόβλεψης, για τις ακριβείς συστάσεις των φάσεων, τόσο επί του συνόλου της δομής, όσο και εντός των δενδριτικών και ενδοδενδριτικών περιοχών αυτού.

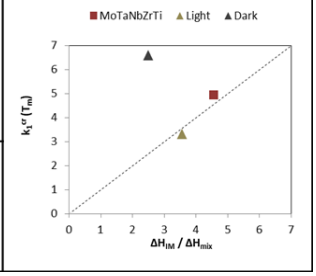
Στην περίπτωση εφαρμογής των μοντέλων επί της πραγματικής σύστασης του κράματος (δεδομένα σύστασης από μετρήσεις EDS Mapping Analysis σε μεγέθυνση x400), αυτά φαίνεται πως απέτυχαν να προβλέψουν το διαχωρισμό φάσεων, μιας και όπως φαίνεται στα δεδομένα του **Πίνακα 5.13** όλες οι τιμές τους βρίσκονται εντός των προτεινόμενων βιβλιογραφικών ορίων για την παραλαβή απλών φάσεων στερεών διαλυμάτων.

Πίνακας 5.13: *Εφαρμογή θεωρητικών μοντέλων πρόβλεψης στην πραγματική σύσταση του συστήματος MoTaNbZrTi*

Κριτήρια	δ	ΔH_{mix} (kJ/mol)	ΔS_{mix} (J/K·mol)	Φ	T_m(K)	$\frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}}$	k_1^{cr}
Πραγματική σύσταση συνολικού κράματος	5,00	-1,22	13,15	1,84	2508		

Και στην περίπτωση όμως εφαρμογής των θεωρητικών εργαλείων στην πρωτογενή και δευτερογενή περιοχή διαχωρισμού του κράματος (δεδομένα από EDS Point Analysis σε μεγέθυνση x1000), τα αποτελέσματα του **Πίνακα 5.14** υποδηλώνουν την αδυναμία πλήρους πρόβλεψης και ερμηνείας του παρατηρούμενου διαχωρισμού.

Πίνακας 5.14: *Εφαρμογή θεωρητικών μοντέλων πρόβλεψης στην πραγματική σύσταση του συστήματος MoTaNbZrTi για τις διαχωρισμένες περιοχές*

Κριτήρια	δ	ΔH_{mix} (kJ/mol)	ΔS_{mix} (J/K·mol)	Φ	T_m(K)	$\frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}}$	k_1^{cr}
Λευκή περιοχή (D)	4,10	-3,02	12,67	2,33	2765		
Σκούρα περιοχή (ID)	4,83	0,68	8,83	1,18	2150		

Ωστόσο, η παράμετρος Φ για την ενδοδενδριτική περιοχή είναι εξαιρετικά κοντά στο προτεινόμενο βιβλιογραφικά ελάχιστο όριο της (Φ≥1) *[King, 2016]*, κάτι το οποίο δημιουργεί μια αβεβαιότητα σχετικά με την ικανότητα του κράματος να σχηματίσει απλό στερεό διάλυμα.

Ακόμα, από το διάγραμμα k_1^{cr} (T_m) συναρτήσει του λόγου $\Delta H_{IM}/\Delta H_{mix}$ για την δενδριτική και την ενδοδενδριτική περιοχή, φαίνεται ότι το ζεύγος τιμών που αντιστοιχεί στη δενδριτική περιοχή (light) βρίσκεται οριακά κάτω από τη διαχωριστική γραμμή, ενώ αντίθετα, η τιμή που αντιστοιχεί στους ενδοδενδρίτες (dark) είναι πάνω από το όριο σχηματισμού στερεού διαλύματος υποδεικνύοντας τη σταθερότητά τους.

Εμβαθύνοντας περαιτέρω στην ανάλυση των προτεινόμενων κριτηρίων αξίζει να αναφερθούν και οι τιμές των παραμέτρων ΔH_{mix}, δ και Φ για τα δυαδικά ζεύγη των στοιχείων που συνιστούν το κράμα. Οι προκύπτουσες τιμές συγκεντρώνονται στον **Πίνακα 5.15**.

Πίνακας 5.15: *Τιμές παραμέτρων ΔH_{mix}, δ και Φ για τα δυαδικά ζεύγη των στοιχείων του συστήματος MoTaNbZrTi*

Δυαδικά ζεύγη	ΔH_{mix} (kJ/mol)	δ	Φ
MoTa	-5	2,46	3,41
MoNb	-6	2,46	2,90
MoZr	-6	7,02	1,57
TaNb	0	0,00	0,00
TaZr	3	4,57	2,31
NbZr	4	4,57	1,14
MoTi	-4	2,80	3,67
TaTi	1	0,34	7,13
NbTi	2	0,34	3,74
ZrTi	0	4,23	20,60

Από τα παραπάνω δεδομένα αξίζει κανείς να σταθεί τόσο στις αρνητικές τιμές ΔH_{mix} των ζευγών MoTa, MoNb και MoTi, όσο και στις σχετικά υψηλές τιμές του παράγοντα Φ που υποδεικνύουν ότι τα στοιχεία του Mo, του Ta και του Nb δύναται να σχηματίσουν στερεό διάλυμα, χωρίς ταυτόχρονα να εμφανίζουν την τάση για κάποιο προτιμητέο διαφορισμό. Αντίθετα, το στοιχείο του Zr δίνει θετικές ή/και μηδενικές τιμές ενθαλπίας ανάμειξης όταν συμμετέχει στα δυαδικά ζεύγη TaZr, NbZr και TiZr, ενώ και οι αντίστοιχες τιμές δ είναι ιδιαίτερα υψηλές. Τέλος, το Ti φαίνεται να συμμετέχει εξίσου, τόσο στις δενδριτικές, όσο και στις ενδοδενδριτικές περιοχές της λαμβανόμενης μικροδομής εμφανίζοντας τις υψηλότερες τιμές του παράγοντα Φ όταν εμπλέκεται σε όλα τα δυαδικά ζεύγη στοιχείων (MoTi, TaTi, NbTi και ZrTi).

Προς αυτή την κατεύθυνση, με στόχο τη μεγαλύτερη εμβάθυνση στο βαθμό του διαφορισμού του κράματος, χρησιμοποιήθηκε ο συντελεστής συμμετοχής (partition coefficient) K, ο οποίος προτάθηκε από τον Senkov και τους συνεργάτες του *[Senkov, 2010]* και εκφράζεται από τη σχέση:

$$K = C_{dr}/C_{idr} \quad \textbf{(18)}$$

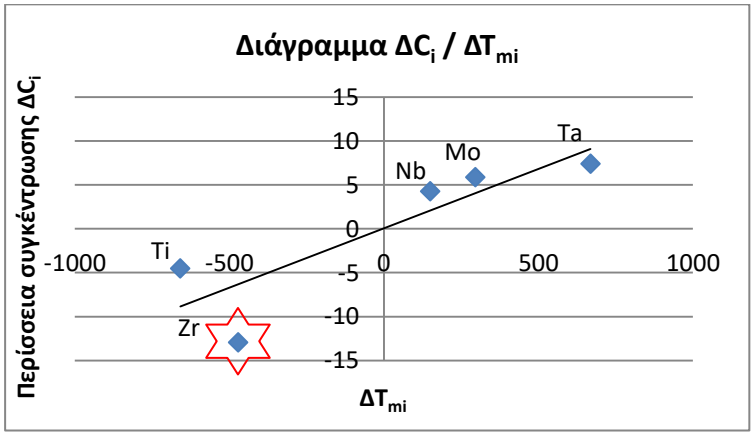
όπου C_{dr} και C_{idr} είναι η συγκέντρωση του κάθε στοιχείου εντός των δενδριτικών και ενδοδενδριτικών περιοχών, αντίστοιχα. Όπως φαίνεται από τον **Πίνακα 5.16** τα στοιχεία του Mo, του Ta και του Nb εμφανίζουν τιμές $T_{m,i} > T_{m,mix}$ και συντελεστή συμμετοχής $K \geq 1$. Από την άλλη πλευρά, το Zr και το Ti χαρακτηρίζονται από μικρότερες τιμές, τόσο θερμοκρασιών τήξης ($T_{m,i} < T_{m,mix}$) όσο και συντελεστή συμμετοχής ($K < 1$). Διευκρινίζεται ότι $T_{m,i}$ είναι η θερμοκρασία τήξης του i-στού στοιχείου του κράματος και $T_{m,mix}$ είναι η θερμοκρασία τήξης του συνολικού κράματος, όπως αυτή υπολογίστηκε βάσει του κανόνα των μιγμάτων.

Στον **Πίνακα 5.16**, περιλαμβάνονται, επίσης, οι υπολογισμοί λοιπών μεγεθών που αφορούν τους γεωμετρικούς ($\Delta_{\delta i}$) και θερμοδυναμικούς ($\Delta_{\Delta Hss,i}$) παράγοντες ερμηνείας του φαινομένου του διαχωρισμού στο σύστημα MoTaNbZrTi και θα αναλυθούν ακολούθως.

Πίνακας 5.16: *Υπολογισμός συντελεστή συμμετοχής (K) και λοιπών παραμέτρων για την ερμηνεία του διαφορισμού στο κράμα MoTaNbZrTi*

Παράμετροι	Σύστημα MoTaNbZrTi				
	Mo	**Ta**	**Nb**	**Zr**	**Ti**
$K = C_{dr} / C_{idr}$	18,72	10,49	3,09	0,14	0,43
$\Delta C_i = C_{dr} - C_{aver}$	5,84	7,38	4,24	-12,94	-4,52
$T_{m,i}$ [K]	2890	3269	2750	2128	1941
$T_{m,mix}$ [K]	2596				
$\Delta T_m = T_{m,i} - T_{m,mix}$	296	669	150	-471	-659
$\Delta_{\delta i} = \lvert \delta_{τετραδικού} - \delta_{πενταδικού} \rvert$	0,6657	0,4966	0,4966	2,4113	0,5359
$\Delta_{\Delta Hss,i} = \Delta H_{ss,τετραδικού,i} - \Delta H_{ss,πενταδικού,i}$ [kJ/mol]	0,2444	0,1229	-0,0428	2,8381	0,2444

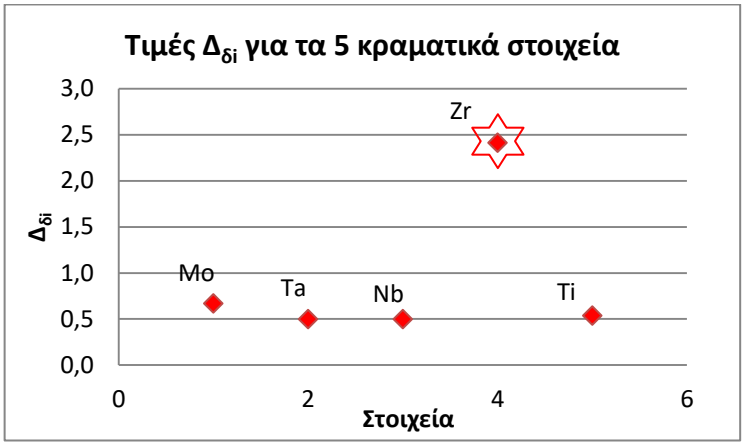
Στην **Εικόνα 5.21** παρουσιάζεται η εξάρτηση του μεγέθους ΔC_i συναρτήσει της τιμής του $\Delta T_{m,i}$. Όπως έχει ήδη αναφερθεί, ο εμπλουτισμός των δενδριτικών περιοχών, οι οποίες στερεοποιούνται πρώτες, με τα στοιχεία του Mo, του Ta και του Nb, είναι ανάλογος της υψηλής θερμοκρασίας τήξης αυτών. Αντίθετα, το Ti με τη χαμηλότερη τιμή $T_{m,i}$ και το Zr με την αμέσως χαμηλότερη τιμή μεταξύ των συμμετεχόντων στο σύστημα στοιχείων, δικαιολογούν την παρουσία τους εντός των ενδοδενδριτικών περιοχών που στερεοποιούνται τελευταίες. Όπως αποδίδεται και γραφικά, ο διαφορισμός του i-στού στοιχείου αυξάνεται γραμμικά με την αύξηση των τιμών $\Delta T_{m,i}$. Ωστόσο, τα στοιχεία (κυρίως) του Zr και (δευτερόντως) του Ti, φαίνεται πως αποκλίνουν από την παραπάνω γραμμική συσχέτιση, παρουσιάζοντας ελλιπή συγκέντρωση στους δενδρίτες και δικαιολογώντας έτσι τον παρατηρούμενο διαφορισμό τους στον ενοδενδριτικό χώρο.



Εικόνα 5.21: *Διάγραμμα ΔC_i συναρτήσει του $\Delta T_{m,i}$ για το σύστημα MoTaNbZrTi*

Επίσης, σε ότι αφορά το γεωμετρικό παράγοντα ($\Delta_{\delta i}$), από το διάγραμμα της **Εικόνας 5.22** γίνεται φανερό ότι το Zr έχει τιμή $\Delta_{\delta i}$ 4 με 5 φορές μεγαλύτερη από αυτή των υπολοίπων στοιχείων. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι το Zr προκαλεί ισχυρότερη παραμόρφωση πλέγματος στο σύστημα MoTaNbZrTi (συγκριτικά με τα άλλα τέσσερα στοιχεία), γε-

γονός που συνδέεται και με την εμφάνιση της μεγαλύτερης ατομικής του ακτίνας (βλ. **Πίνακα 5.17**). Κατ' αυτόν τον τρόπο ερμηνεύεται και ο έντονος διαφορισμός του στην προκύπτουσα μικροδομή.

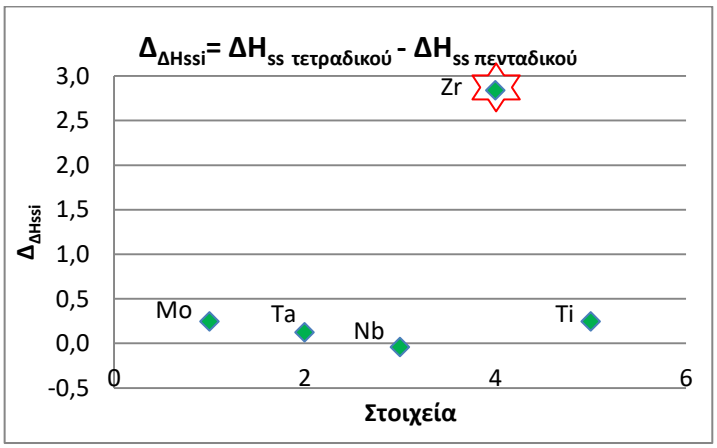


Εικόνα 5.22: *Τιμές $\Delta_{\delta i}$ για τα πέντε κραματικά στοιχεία του συστήματος MoTaNbZrTi*

Πίνακας 5.17: *Τιμές ατομικής ακτίνας κραματικών στοιχείων συστήματος MoTaNbZrTi*

Στοιχείο	Mo	Ta	Nb	Zr	Ti
Ατομική ακτίνα (Å)	1,363	1,430	1,429	1,603	1,462

Τέλος, η **Εικόνα 5.23** αποτυπώνει και τη θερμοδυναμική εξήγηση του φαινομένου του διαφορισμού, κάνοντας χρήση των τιμών του μεγέθους $\Delta_{\Delta Hssi}$ μέσω υπολογισμών στην πλατφόρμα www.alloyASAP.com *[King, 2016]*. Από την ανάλυση των δεδομένων προέκυψε ότι την πραγματικότητα, η προσθήκη του Zr στο τετραδικό κράμα MoTaNbTi απαιτεί 2-3 kJ/mol περισσότερη ενέργεια συγκριτικά με αυτή που απαιτείται από τα υπόλοιπα τέσσερα στοιχεία για να γίνει η «ενσωμάτωσή» τους στο αντίστοιχο τετραδικό σύστημα κάθε περίπτωσης. Αυτή η παρατήρηση ενδεχομένως να αποτελεί μια ένδειξη δυσκολίας του Zr να ενσωματωθεί στους πρωτογενείς δενδρίτες με συνέπεια το Zr να ωθείται προς τον ενδοδενδριτικό χώρο, ο οποίος είναι και αυτός που στερεοποιείται τελευταίος.



Εικόνα 5.23: *Τιμές $\Delta_{\Delta Hss}$ για τα πέντε κραματικά στοιχεία του συστήματος MoTaNbZrTi*

5.3 Σύστημα MoTaNbVTi

5.3.1 Κριτήρια Επιλογής Συστήματος $Mo_xTaNbVTi$

Σε συνέχεια του προαναφερθέντος σκεπτικού για την επιλογή σύνθεσης των συγκεκριμένων κραμάτων υψηλής εντροπίας, το σύστημα MoTaNbVTi συνίσταται από μια τριάδα κυβικών στοιχείων (Mo-Ta-Nb) στα οποία, αυτή τη φορά, προστέθηκε ένα κυβικό (V) και ένα εξαγωνικό (Ti) κραματικό μέσο. Στόχος της ενέργειας αυτής ήταν η διερεύνηση της λαμβανόμενης μικροδομής και η συσχέτιση των δεδομένων των θεωρητικών μοντέλων πρόβλεψης δημιουργίας φάσεων στερεών διαλυμάτων με τα ακριβή μικροδομικά χαρακτηριστικά του εξεταζόμενου συστήματος.

Σε πρώτη φάση, συντέθηκε και αναλύθηκε το ισο-ατομικό σύστημα MoTaNbVTi, κράμα το οποίο έχει καταγραφεί πρόσφατα και στη διεθνή βιβλιογραφία *[Yao, 2017]*. Σε μια δεύτερη φάση, εξετάστηκε και παρουσιάζεται για πρώτη φορά η επίδραση της αλλαγής του ποσοστού του συμμετέχοντος Mo (x=0.25 at.% και x=0.75 at.%) στα τελικά μικροδομικά χαρακτηριστικά του εκάστοτε προκύπτοντος κράματος, ενώ δόθηκε και μια ερμηνεία των φαινομένων και των μηχανισμών στερεοποίησης σε κάθε περίπτωση.

Ειδικότερα, στην περίπτωση του ισο-ατομικού συστήματος διαπιστώθηκε η έντονη τροποποίηση/μεταβολή της μικροδομής του υλικού κατά μήκος της κάθετης τομής του, και τα αντίστοιχα ευρήματα συσχετίστηκαν με την εμφάνιση και δράση της εκλυόμενης λανθάνουσας θερμότητας.

Στην περίπτωση της αξιολόγησης της επίδρασης των διαφορετικών ποσοστών του συμμετέχοντος Mo στα μορφολογικά χαρακτηριστικά των αντίστοιχων δειγμάτων, διαφάνηκε ότι η έντονη τροποποίηση αυτών (φαινόμενα εκλέπτυνσης) που συνόδευσε την αύξηση του περιεχόμενου Mo (από x=0.25 at.% σε x=0.75 at.%, αντίστοιχα), ερμηνεύεται σε πρώτη φάση με χρήση και σύγκριση των δεδομένων από τα θεωρητικά μοντέλα πρόβλεψης, αλλά κυρίως και με την ανάλυση των εννοιών της υπόψυξης και της εκλυόμενης λανθάνουσας θερμότητας στις λαμβανόμενες δομές. Στις περιπτώσεις αυτές, επιχειρήθηκε η διατύπωση των αντίστοιχων μηχανισμών στερεοποίησης και η ερμηνεία της αλληλουχίας στη σειρά των φαινομένων.

Διευκρινίζεται επίσης, ότι η ερευνητική ομάδα του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων έχει προχωρήσει ήδη και στη διερεύνηση της αλλαγής των ποσοστών συμμετοχής των στοιχείων του Ta και του V στις αντίστοιχες μικροδομές του συστήματος MoTaNbVTi, στα ίδια ποσοστά συμμετοχής όπως αυτά του Mo (x=0.25 at.% και x=0.75 at.%). Ωστόσο, τα αποτελέσματα της προσπάθειας αυτής, αποτελούν μέρος Μεταπτυχιακής Εργασίας που εκπονείται στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας και ως εκ τούτου δεν θα συμπεριληφθούν στην παρούσα διδακτορική διατριβή.

5.3.2 Αξιολόγηση Κριτηρίων Σχηματισμού Φάσεων Στερεών Διαλυμάτων στο Σύστημα MoTaNbVTi (Ονομαστική Σύσταση)

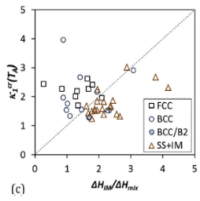
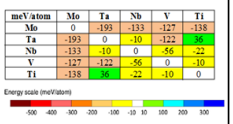
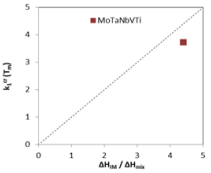
Ξεκινώντας από το ισο-ατομικό σύστημα MoTaNbVTi, η ακριβής του σύσταση αναγράφεται στον **Πίνακα 5.18**.

Πίνακας 5.18: *Σύσταση ισο-ατομικού κράματος MoTaNbVTi (at.% / wt.%)*

Σύστημα		Mo	Ta	Nb	V	Ti
MoTaNbVTi	at.%	20	20	20	20	20
	wt.%	20,48	38,60	19,83	10,87	10,21

Η επιλογή της ισο-ατομικής σύστασης φαίνεται πως αρχικά ικανοποιεί τα πρωταρχικά κριτήρια σχηματισμού φάσεων στερεών διαλυμάτων στα HEAs *[Zhang, 2008; Guo, 2011a; Troparevsky, 2016; King, 2016]*, για την παραλαβή μιας απλής φάσης στερεού διαλύματος.

Πίνακας 5.19: *Εφαρμογή θεωρητικών μοντέλων πρόβλεψης στην ονομαστική σύσταση του συστήματος MoTaNbVTi*

Κριτήρια	δ	ΔH_{mix} (kJ/mol)	ΔS_{mix} (J/K·mol)	Φ	ΔH_{form} (meV/atom)	$\frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}}$	k_1^{cr}
Εξισώσεις	$\delta=100\sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i(1-r_i/\bar{r})^2}$	$\Delta H_{mix}=\sum_{i=1,i\neq j}^{n}\Omega_{ij}c_ic_j$	$\Delta S_{mix}=-R\sum_{i=1}^{n}c_i\ln c_i$	$\Phi=\frac{\Delta G_{ss}}{-\lvert\Delta G_{max}\rvert}$	Υπολογισθείσες τιμές ενθαλπιών σχηματισμού δυαδικών ζευγών		
Όρια	$\delta \leq 8,5$	$-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7$	$11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19,5$	$\Phi \geq 1$ Σταθερό στ. δ/μα	5 στοιχειακό RHEA $-232 < \Delta H_f < 37$		
MoTaNbVTi	3,78	-2,56	13,37	1,895			

Ωστόσο, με χρήση της υπολογιστικής πλατφόρμας www.alloyASAP.com *[King, 2016]* πραγματοποιήθηκε ο υπολογισμός της παραμέτρου H_{ss} απ' όπου προέκυψε η τιμή -1.28 kJ/mol.. Η ενθαλπία σχηματισμού του στερεού διαλύματος είναι μεν μικρότερη του μηδενός, ωστόσο δεν έχει ιδιαίτερα αρνητική τιμή. Το στοιχείο αυτό δημιουργεί κάποιες πρώτες ενδείξεις για πιθανό διαχωρισμό των στοιχείων στη λαμβανόμενη μικροδομή.

Ένα ακόμα κριτήριο που προέβλεψε το διαφορισμό αφορά την παράμετρο γ η οποία υπόψη τις τιμές των στοιχείων με τη μικρότερη και τη μεγαλύτερη ατομική ακτίνα (βλ. **Πίνακα 5.20**), και έδωσε τιμή γ = 1.375, που ξεφεύγει από τα προτεινόμενα βιβλιογραφικά όρια (γ<1.175) *[Wang, 2015]*. Το στοιχείο αυτό δημιουργεί μια ακόμα ένδειξη για πιθανό διαχωρισμό φάσεων, έναντι της δημιουργίας ενός απλού στερεού διαλύματος.

Τέλος, με βάση το μοντέλο του Senkov και των συνεργατών του *[Senkov, 2016]* οι υπολογισθείσες τιμές των παραμέτρων $\Delta H_{IM} / \Delta H_{mix} = 4.40$ και $k_1^{cr} = 3.72$ ορίζουν σημείο στο αντίστοιχο διάγραμμα που βρίσκεται κάτω από τη νοητή γραμμή $\Delta H_{IM} / \Delta H_{mix} = k_1^{cr}$

(βλ. δεδομένα **Πίνακα 5.19**). Το στοιχείο αυτό δίνει κάποιες επιπλέον ενδείξεις πως το σύστημα MoTaNbVTi δεν θα σχηματίσει ένα απλό στερεό διάλυμα.

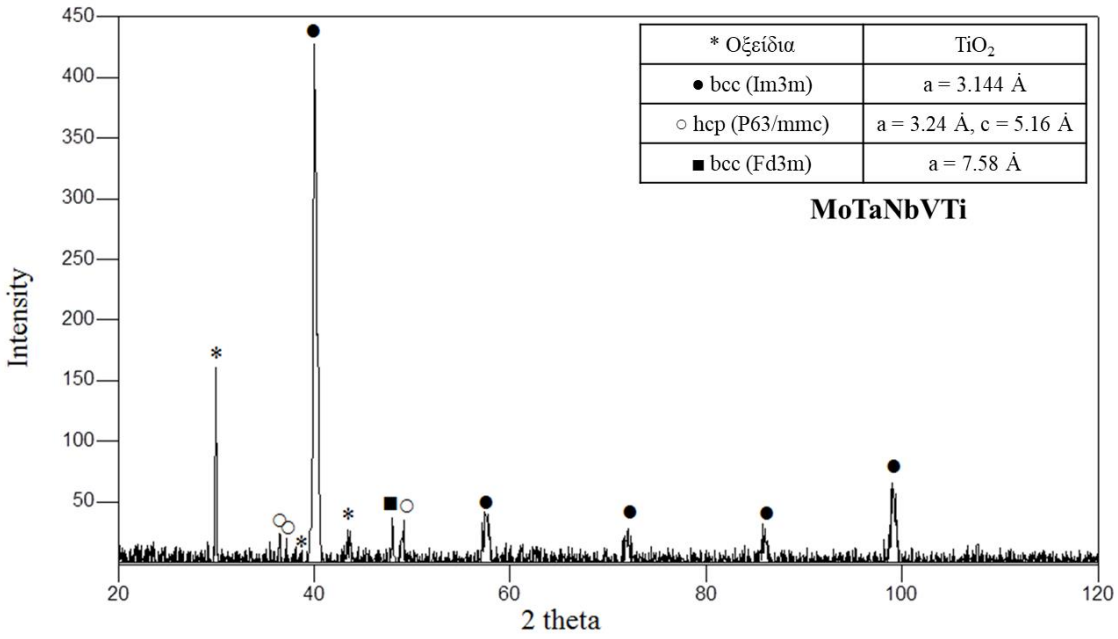
Πίνακας 5.20: *Τιμές ατομικής ακτίνας στοιχείων που συμμετέχουν στο σύστημα MoTaNbVTi*

	Mo	**Ta**	**Nb**	**V**	**Ti**
Ατομική ακτίνα (Å)	1,363	1,430	1,429	1,316	1,760

Συμπερασματικά, η εφαρμογή των θεωρητικών μοντέλων πρόβλεψης για την ισο-ατομική σύσταση του συστήματος MoTaNbVTi δεν έδωσε μια σαφή εικόνα για τη διαμόρφωση των τελικών μικροδομικών χαρακτηριστικών αυτού.

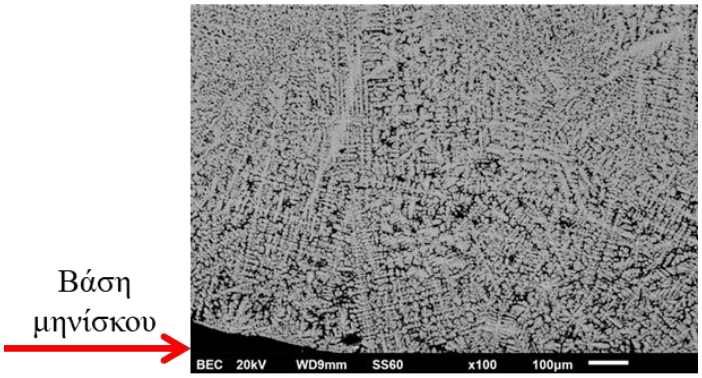
5.3.3 Μελέτη Κρυσταλλικής Δομής και Μικροδομικών Χαρακτηριστικών Συστήματος MoTaNbVTi

Στην **Εικόνα 5.24** παρουσιάζεται το διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ του ισο-ατομικού συστήματος MoTaNbVTi για γωνίες σάρωσης $2\theta = 20^o$ -120^o. Το σύστημα εμφάνισε τις χαρακτηριστικές κορυφές (●) που αντιστοιχούν στα επίπεδα (110), (200), (211), (220) και (310) του bcc_1 κρυσταλλικού πλέγματος, ωστόσο, από την αξιολόγηση του διαγράμματος προέκυψε και μια ακόμα χαρακτηριστική κορυφή (■) που αντιστοιχεί σε δεύτερο κυβικό χωροκεντρωμένο πλέγμα bcc_2. Χαρακτηριστικές είναι επίσης και οι κορυφές που αποδίδονται στο σχηματισμό μιας hcp εξαγωνικής φάσης (○), στοιχείο που επιβεβαιώνει τις ενδείξεις για απόκλιση από τη δημιουργία απλού μονοφασικού στερεού διαλύματος. Οι πλεγματικές παράμετροι των τριών κρυσταλλογραφικών πλεγμάτων συμπεριλαμβάνονται στον πίνακα στην πάνω δεξιά γωνία του περιθλασιογραφήματος.



Εικόνα 5.24: *Διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ ισο-ατομικού συστήματος MoTaNbVTi*

Προχωρώντας στην ανάλυση των μικροδομικών χαρακτηριστικών του συστήματος, στην **Εικόνα 5.25** παρουσιάζεται η πανοραμική όψη της κάθετης τομής του συστήματος MoTaNbVTi στην ισο-ατομική του σύσταση, όπως αυτή πραγματοποιήθηκε μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης.

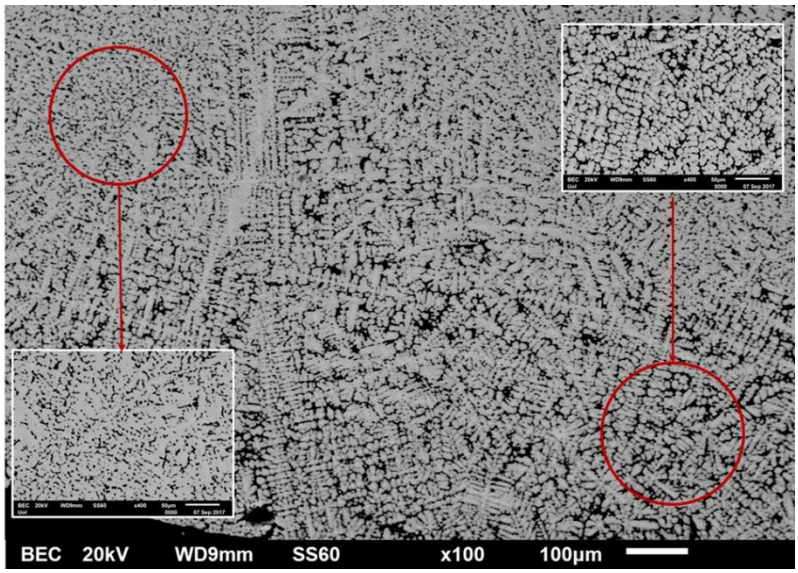


Εικόνα 5.25: *Τομή μηνίσκου του συστήματος MoTaNbVTi. (Το κάτω μέρος της μικροδομής βρίσκεται σε επαφή με την υδρόψυκτη βάση χαλκού)*

Με μια προσεκτικότερη παρατήρηση της μικροδομής επί της τομής του κράματος, διαπιστώνεται η ύπαρξη περιοχών με δυο ευδιάκριτες μορφολογίες (**Εικόνα 5.26**):

α) Μια χαρακτηριστική δενδριτική διαμόρφωση κοντά στη χάλκινη βάση του φούρνου τήξης (στον πυθμένα του μηνίσκου), η οποία σταδιακά τείνει να μειωθεί καθώς εισχωρούμε προς το εσωτερικό της τομής και

β) Μια ισο-αξονική δομή που αναπτύσσεται μακριά από την υδρόψυκτη βάση. Σε αυτή την περίπτωση, τα δενδριτικά χαρακτηριστικά έχουν πρακτικά εξαφανιστεί και στην ουσία οι κόκκοι μοιάζουν σα να έχουν γεφυρωθεί ο ένας με τον άλλο, καθώς τα προηγουμένως ευδιάκριτα όρια τους, δεν είναι πλέον σαφή.

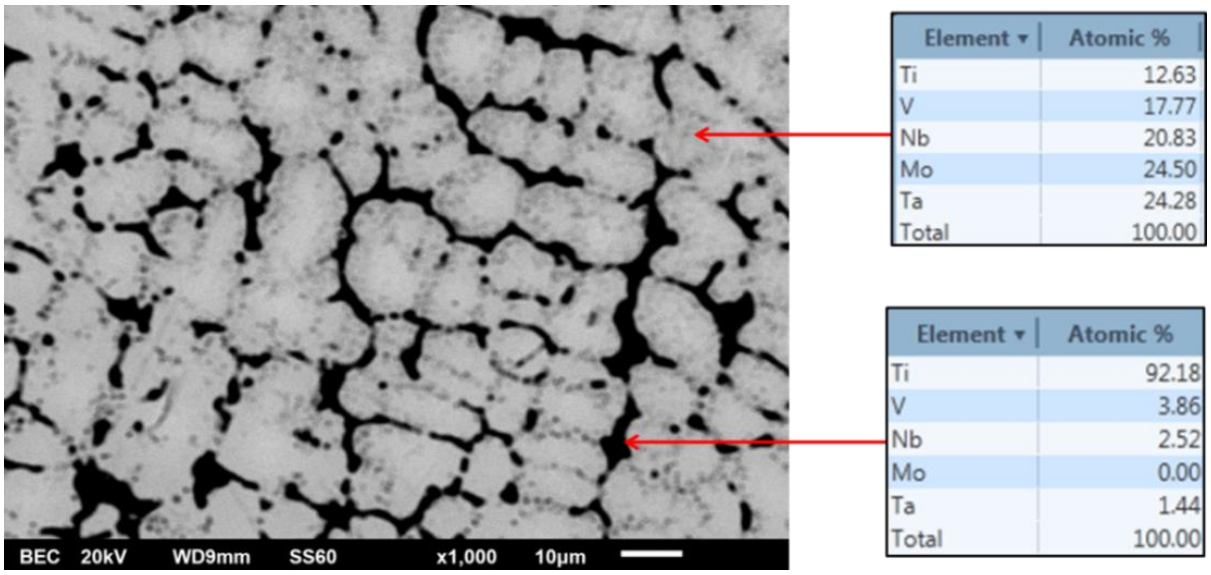


Εικόνα 5.26: *Πανοραμική όψη της κάθετης τομής του ισο-ατομικού συστήματος MoTaNbVTi στην οποία διακρίνονται δυο διαφορετικές μορφολογίες*

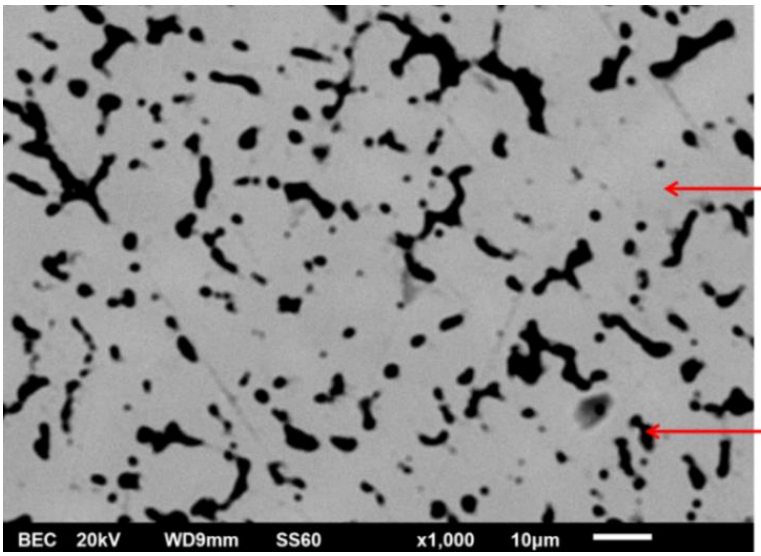
Εικάζεται κατά συνέπεια ότι στην πρώτη περιοχή, κοντά στη βάση του χαλκού, εξαιτίας της ταχείας απαγωγής θερμότητας από το υδρόψυκτο τμήμα του φούρνου τήξης, η εκλυόμενη λανθάνουσα θερμότητα (recalescensce) δε διαθέτει αρκετό χρόνο για να εκφράσει τα χαρακτηριστικά της και να επιδράσει στη διαμόρφωση της μικροδομής. Η εμφανής δενδριτική δομή αναπτύσσεται ακολουθώντας τη διεύθυνση έκλυσης της θερμότητας και ως εκ τούτου παρατηρείται ο σχηματισμός χαρακτηριστικών ευμεγεθών δενδριτών με έντονη κατευθυντικότητα.

Αντιθέτως, σε απόσταση μακριά από τη βάση του χαλκού, η εκλυόμενη λανθάνουσα θερμότητα διαθέτει όλον τον απαραίτητο χρόνο για να επιδράσει εντονότερα στη διαμόρφωση των μικροδομικών χαρακτηριστικών του συστήματος. Έτσι, είναι δυνατή η αύξηση της θερμοκρασίας του εναπομείναντος υγρού και ο περιορισμός της δενδριτικής ανάπτυξης, προκαλώντας αυτό που βιβλιογραφικά έχει αποδοθεί ως πρωτογενής εκλέπτυνση *[Yang, 2011a]*. Σε περιοχές αρκετά μακριά από την υδρόψυκτη βάση, πιθανώς επικρατούν ακόμα και συνθήκες μερικώς αδιαβατικές και έτσι η εκλυόμενη λανθάνουσα θερμότητα προκαλεί έντονο κατακερματισμό των πλευρικών δενδριτών και μείωση του ποσοστού του εναπομείναντος υγρού. Και οι δυο αυτοί παράγοντες πιθανώς οδηγούν σε δευτερογενή εκλέπτυνση, εξαιτίας τόσο της πυρηνοποίησης ως αποτέλεσμα της διάσπασης των δενδριτών, όσο και της γεφύρωσης των κόκκων που τελικά μοιάζουν σα να συνδέονται.

Σε ότι αφορά τη στοιχειακή ανάλυση του κράματος, αυτή παρουσιάζεται στην **Εικόνα 5.27** για την περιοχή στη βάση του μηνίσκου και στην **Εικόνα 5.28** για το άνω τμήμα αυτού, αντίστοιχα. Με μια προσεκτικότερη ματιά στην **Εικόνα 5.27**, όπου αποτυπώνεται ξεκάθαρα η χαρακτηριστική δενδριτική διαμόρφωση, διαπιστώνεται ότι εντός της πρωτογενούς φάσης (λευκή περιοχή) εντοπίζονται και κάποιες αχνές γκρι διαμορφώσεις που πιθανώς ανήκουν στο δεύτερο κυβικό πλέγμα bcc_2. Άλλωστε η λήψη του περιθλασιογραφήματος έγινε στην κάτω αυτή επιφάνεια του μηνίσκου. Παρόμοιες διαπιστώσεις έχουν καταγραφεί και για άλλα συστήματα της βιβλιογραφίας *[Wu, 2015; Todai, 2017]*.



Εικόνα 5.27: *Σημειακή στοιχειακή ανάλυση στην τομή της μικροδομής του συστήματος MoTaNbVTi σε περιοχή κοντά στην υδρόψυκτη βάση του χαλκού*



Element	Atomic %
Ti	12.06
V	21.81
Nb	21.24
Mo	22.69
Ta	22.21
Total	100.00

Element	Atomic %
Ti	71.50
V	8.79
Nb	8.32
Mo	5.25
Ta	6.15
Total	100.00

Εικόνα 5.28: *Σημειακή στοιχειακή ανάλυση στην τομή της μικροδομής του συστήματος MoTaNbVTi σε περιοχή μακριά από την υδρόψυκτη βάση του χαλκού*

Κατά τα λοιπά, στους δενδριτικούς κορμούς εντοπίζονται σε υψηλότερα ποσοστά τα τέσσερα συμμετέχοντα κυβικά στοιχεία, ενώ το Ti διαφορίζεται έντονα εντός της ενδοδενδριτικής περιοχής. Επιπροσθέτως, η **Εικόνα 5.28** για το άνω τμήμα του μηνίσκου φανερώνει ευκρινώς την τροποποίηση της μικροδομής που χαρακτηρίζεται από την απουσία των χαρακτηριστικών δενδριτικών διαμορφώσεων και την εμφάνιση στη θέση τους ενός δικτύου ισο-αξονικών κόκκων που μοιάζουν να έχουν γεφυρωθεί. Και σε αυτή την περίπτωση, οι περιοχές που στερεοποιήθηκαν πρώτες (λευκή περιοχή) εντοπίζονται πλουσιότερες στα κυβικά στοιχεία, ενώ εντός του «οιονεί» ενδοδενδριτικού χώρου αυξάνεται σημαντικά ο διαφορισμός του Ti.

5.3.4 Συσχέτιση των Κριτηρίων Σχηματισμού Φάσεων Στερεών Διαλυμάτων με τα Ακριβή Μικροδομικά Χαρακτηριστικά του Ισο-ατομικού Συστήματος MoTaNbVTi

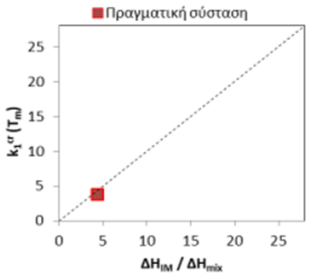
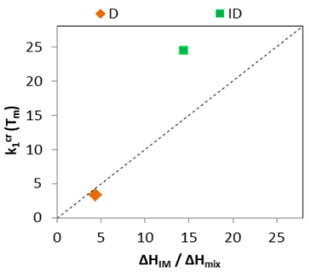
Σε μια προσπάθεια ερμηνείας του παρατηρούμενου διαφορισμού στο ισο-ατομικό σύστημα MoTaNbVTi, ακολούθησε η εφαρμογή των θεωρητικών μοντέλων πρόβλεψης φάσεων στερεών διαλυμάτων, τόσο στην πραγματική σύσταση του κράματος (μετρήσεις από EDS Mapping Analysis σε μεγέθυνση x400 στη βάση του μηνίσκου), όσο και στη δενδριτική και ενδοδενδριτική περιοχή αυτού (βλ. δεδομένα **Πίνακα 5.21**).

Στην περίπτωση της πραγματικής σύστασης στο σύνολο του κράματος, οι τιμές των κριτηρίων που προέκυψαν είναι σχεδόν ταυτόσημες με εκείνες που υπολογίστηκαν για την ονομαστική σύσταση του κράματος κατά της φάση σύνθεσής του (βλ αντίστοιχα δεδομένα **Πίνακα 5.19**) και κυμαίνεται εντός των προτεινόμενων ορίων τους. Το γεγονός αυτό, δεν ερμηνεύει τον παρατηρούμενο διαφορισμό και με μόνη εξαίρεση την τιμή της παραμέτρου του κριτηρίου Senkov *[Senkov, 2016]*, η οποία βρίσκεται οριακά κάτω από τη νοητή γραμμή $\Delta H_{IM} / \Delta H_{mix} = k_1^{cr}$, δεν υπάρχουν κάποιες άλλες ενδείξεις για παραλαβή μη απλών φάσεων.

Ίδιες διαπιστώσεις εξάγονται και από την ανάλυση των θεωρητικών μοντέλων για την ακριβή σύσταση του υλικού στη δενδριτική περιοχή της βάσης του μηνίσκου. Και σε αυτή την περίπτωση, όλα τα μοντέλα, με οριακή εξαίρεση αυτό του Senkov *[Senkov, 2016]*, απέτυχαν στην πρόβλεψη του διαφορισμού. Τέλος, σε ότι αφορά την εφαρμογή των κριτηρίων στον ενδοδενδριτικό χώρο της βάσης του μηνίσκου, μόνον η παράμετρος Φ δεν πληροί το βιβλιογραφικό της όριο (Φ>1), υποδεικνύοντας τον πιθανό σχηματισμό μη μονοφασικής δομής.

Σε κάθε περίπτωση, θα μπορούσε να υπογραμμιστεί η αδυναμία των περισσοτέρων μοντέλων στην επαρκή πρόβλεψη της ακριβούς μικροδομικής συμπεριφοράς του υλικού που σχετίστηκε με φαινόμενα έντονα διαφορισμού στον ενδοδενδριτικό χώρο.

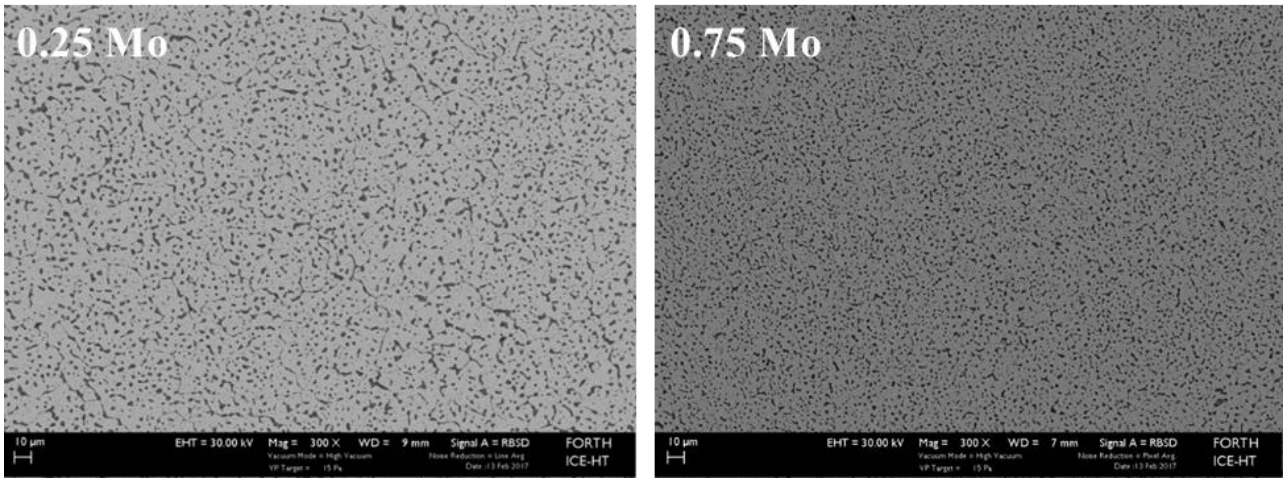
Πίνακας 5.21: *Εφαρμογή θεωρητικών μοντέλων πρόβλεψης στη συνολική περιοχή της πραγματικής σύστασης του κράματος MoTaNbVTi και στις δενδριτικές και ενδοδενδριτικές περιοχές αυτού.*

Κριτήρια	**δ**	**ΔH_{mix} (kJ/mol)**	**ΔS_{mix} (J/K·mol)**	**Φ**	**T_m(K)**	**$\frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}}$**	**k_1^{cr}**
Πραγματική σύσταση συνολικού κράματος	3,80	-2,46	13,35	2,12	2584		
Πραγματική σύσταση λευκής περιοχής (D) στη βάση	3,55	-3,08	13,16	2,27	2709		
Πραγματική σύσταση σκούρας περιοχής (ID) στη βάση	1,96	-0,05	2,95	-0,25	1992		

5.3.5 Μελέτη Μικροδομικών Χαρακτηριστικών Συστημάτων $Mo_{0.25}$TaNbVTi και $Mo_{0.75}$TaNbVTi και Διατύπωση Προτεινόμενης Θεωρίας Στερεοποίησης

Στόχος της μεταβολής του συμμετέχοντος ποσοστού του Mo στο σύστημα MoTaNbVTi είναι η διερεύνηση της πιθανής τροποποίησης των λαμβανόμενων μικροδομών και η αξιολόγηση των παρατηρούμενων αλλαγών υπό το πρίσμα τόσο των θεωρητικών εργαλείων πρόβλεψης, όσο και των βασικών εννοιών της στερεοποίησης.

Στην **Εικόνα 5.29** παρουσιάζεται η πανοραμική όψη των δυο διαφορετικών κραμάτων που συντέθηκαν με ποσοστά συμμετέχοντος Mo ίσα με x=0.25 at.% και x=0.75 at.%, αντίστοιχα.

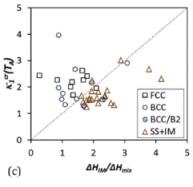
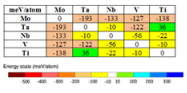
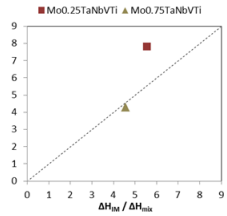


Εικόνα 5.29: *Πανοραμική εικόνα της μικροδομής των συστημάτων $Mo_{0.25}TaNbVTi$ και $Mo_{0.75}TaNbVTi$, αντίστοιχα.*

Και στις δυο περιπτώσεις είναι σαφής η παρουσία φαινομένων διαφορισμού, καθώς οι μικροδομές αποτελούνται από δυο ευδιάκριτες φάσεις: μια λευκή περιοχή που αποτελεί την πρωτογενή φάση στερεοποίησης και μια σκούρα φάση που εντοπίζεται στον ενδοδενδριτικό χώρο. Διευκρινίζεται ότι και για τα δυο κράματα οι εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης προέρχονται από την τομή των δειγμάτων σε περιοχές μακριά από την υδρόψυκτη βάση (δηλ. μακριά από τον πυθμένα του μηνίσκου) του φούρνου τήξης.

Ξεκινώντας, από τις ονομαστικές συστάσεις των δυο κραμάτων, στον **Πίνακα 5.22** παρουσιάζονται συνοπτικά οι υπολογισθείσες τιμές των βασικότερων θεωρητικών μοντέλων πρόβλεψης σε αυτά.

Πίνακας 5.22: *Εφαρμογή θεωρητικών μοντέλων πρόβλεψης στις ονομαστικές συστάσεις των συστημάτων $Mo_{0.25}TaNbVTi$ και $Mo_{0.75}TaNbVTi$, αντίστοιχα*

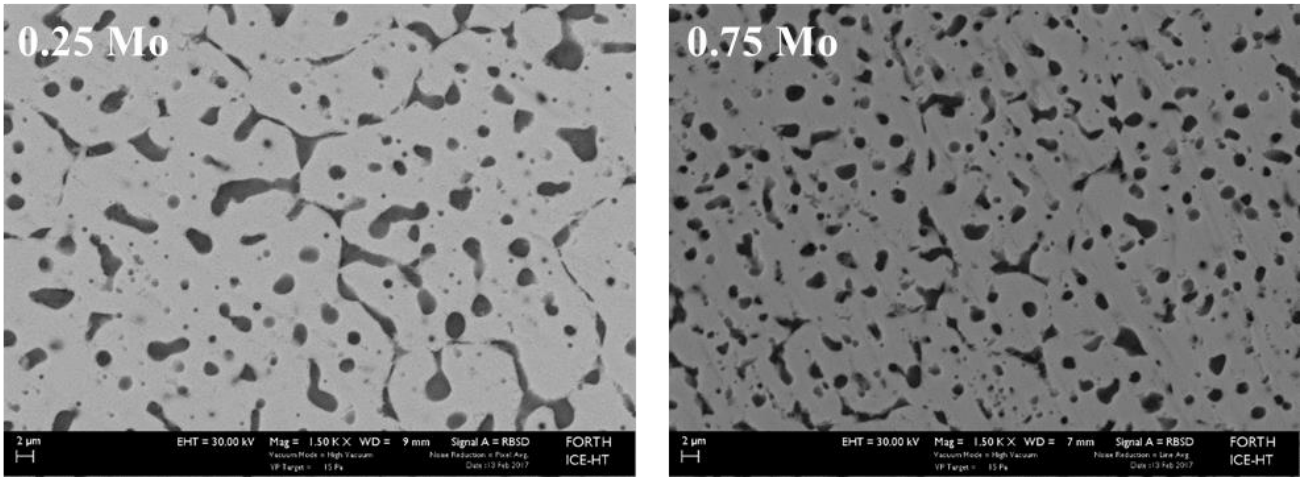
Κριτήρια	**δ**	**ΔH_{mix} (kJ/mol)**	**ΔS_{mix} (J/K·mol)**	**Φ**	**T_m (K)**	**ΔH_{form} (meV/atom)**	**$\frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}}$**	**k_1^{cr}**
Εξισώσεις	$\delta=100\sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i(1-r_i/\bar{r})^2}$	$\Delta H_{mix}=\sum_{i=1,i\neq j}^{n}\Omega_{ij}c_ic_j$	$\Delta S_{mix}=-R\sum_{i=1}^{n}c_i\ln c_i$	$\Phi=\frac{\Delta G_{ss}}{-\lvert\Delta G_{max}\rvert}$	$T_m=\sum_{i=1}^{N}\chi_i(T_m)_i$	Υπολογισθείσες τιμές ενθαλπιών σχηματισμού δυαδικών ζευγών		
Όρια	$\delta \leq 8,5$	$-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7$	$11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19,5$	$\Phi \geq 1$ Σταθερό στ. δ/μα	-	5 στοιχειακό RHEA $-232 < \Delta H_f < 37$		
Mo0.25	3,91	-0,94	12,59	4,17	2553		5,55	7,83
Mo0.75	3,83	-2,09	13,30	2,19	2590		 4,56	4,30

Όπως υποδεικνύεται, όλα τα μοντέλα που συμπεριλαμβάνονται στον **Πίνακα 5.22** προβλέπουν την παραλαβή μονοφασικών στερεών διαλυμάτων, καθώς οι επιμέρους τιμές τους βρίσκονται εντός των αντίστοιχων προτεινόμενων βιβλιογραφικών ορίων. Ειδικότερα, οι παράμετροι δ, ΔH_{mix} και ΔS_{mix} προσδιορίστηκαν εντός των ορίων για την παραλαβή μονοφασικών δομών, όπως προτείνεται από τον Zhang και τους συνεργάτες του *[Zhang, 2008]*. Επιπροσθέτως, η παράμετρος Φ βρίσκεται και αυτή εντός του θεωρητικού της εύρους για την παραλαβή ενός απλού στερεού διαλύματος *[King, 2016]*, ενώ και η αξιολόγηση του μοντέλου της Troparevsky *[Troparevsky, 2015]* δε φανερώνει κάποια τάση των συστημάτων για σχηματισμό ενδιάμεσων φάσεων. Προς την ίδια κατεύθυνση κινείται και το ζεύγος τιμών των παραμέτρων k_1^{cr} και $\Delta H_{IM}/\Delta H_{mix}$, για το σύστημα $Mo_{0.25}$TaNbVTi, ενώ το σημείο που αντιστοιχεί στο σύστημα $Mo_{0.75}$TaNbVTi βρίσκεται οριακά κάτω από τη γραμμή διαχωρισμού των στερεών διαλυμάτων *[Senkov, 2016]*.

Ωστόσο, μια πρώτη ένδειξη για πιθανό διαχωρισμό φάσεων, προέρχεται από το παραμετρικό μοντέλο του Wang *[Wang, 2015]*, σύμφωνα με το οποίο, για τις παραγόμενες δομές η χαρακτηριστική παράμετρος γ βρίσκεται εκτός των προτεινόμενων ορίων για την παραλαβή μονοφασικών στερεών διαλυμάτων. Ειδικότερα, τόσο το σύστημα $Mo_{0.25}$TaNbVTi όσο και το σύστημα $Mo_{0.75}$TaNbVTi, φέρουν τιμές γ = 1.375, ενώ το βιβλιογραφικό όριο ορίζεται ως γ < 1.175.

Με τη λήψη εικόνων μεγαλύτερης μεγέθυνσης (**Εικόνα 5.30**) το φαινόμενο του διαφορισμού κατέστη ευκρινέστερο, ενώ υποδείχθηκε και μια σημαντική εκλέπτυνση της μικροδομής. Η παρατηρούμενη αυτή εκλέπτυνση με την αύξηση του περιεχόμενου Mo στα δυο κράματα θα αναλυθεί εκτενώς σε επόμενες παραγράφους.

Αναλυτικότερα, με τη χρήση της σημειακής στοιχειακής ανάλυσης προσδιορίστηκε ότι η πρωτογενής φάση (λευκή περιοχή) είναι πλούσια στα κυβικά στοιχεία του Mo, του Ta, του Nb και του V, ενώ στις ενδοδενδριτικές περιοχές κυριαρχεί η παρουσία του Ti σε ποσοστά που αγγίζουν σχεδόν το 70at.%. και για τα δυο κράματα. Οι ακριβείς συστάσεις των δυο περιοχών συμπεριλαμβάνονται στον **Πίνακα 5.23**.



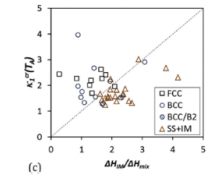
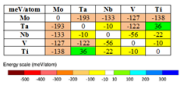
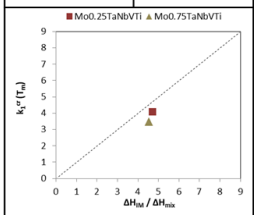
Εικόνα 5.30: *Πανοραμική εικόνα της μικροδομής των συστημάτων $Mo_{0.25}$TaNbVTi και $Mo_{0.75}$TaNbVTi, αντίστοιχα σε μεγαλύτερη μεγέθυνση. Τα φαινόμενα του διαφορισμού και της εκλέπτυνσης είναι φανερά.*

Πίνακας 5.23: *Ακριβείς συστάσεις (at.%) των δενδριτικών (D) και ενδοδενδριτικών (ID) περιοχών των συστημάτων $Mo_{0.25}TaNbVTi$ και $Mo_{0.75}TaNbVTi$ ύστερα από τη διεξαγωγή σημειακής ανάλυσης EDS*

		Mo	Ta	Nb	V	Ti
0.25 Mo	**at.% (D)**	15,36	22,60	25,89	22,61	13,55
	at.% (ID)	5,19	7,75	9,69	9,15	68,22
0.75 Mo	**at.% (D)**	21,80	21,75	23,45	22,27	10,74
	at.% (ID)	6,86	8,27	9,53	10,85	64,50

Η ερμηνεία των παραπάνω μικροδομικών χαρακτηριστικών συσχετίστηκε σε πρώτη φάση με την αξιολόγηση των βιβλιογραφικών μοντέλων πρόβλεψης φάσεων στερεών διαλυμάτων, εφαρμόζοντας τα παραπάνω μοντέλα στις συστάσεις της πρωτογενούς περιοχής (λευκή φάση) των δυο συστημάτων. Όπως φαίνεται βέβαια από τα δεδομένα του **Πίνακα 5.24**, και σε αυτή την περίπτωση, τα θερμοδυναμικά μοντέλα φάνηκαν να εκπληρώνονται και να λαμβάνουν τις αναμενόμενες τιμές τους, μη δίνοντας κάποια σαφή εξήγηση για τον παρατηρούμενο διαφορισμό.

Πίνακας 5.24: *Εφαρμογή θεωρητικών μοντέλων πρόβλεψης στις ακριβείς συστάσεις της πρωτογενούς φάσης (λευκή περιοχή) των συστημάτων $Mo_{0.25}TaNbVTi$ και $Mo_{0.75}TaNbVTi$*

Κριτήρια	**δ**	**ΔH_{mix} (kJ/mol)**	**ΔS_{mix} (J/K·mol)**	**Φ**	**T_m (K)**	**ΔH_{form} (meV/atom)**	**$\frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}}$**	**k_1^{cr}**
Εξισώσεις	$\delta=100\sqrt{\sum_{i=1}^{n} c_i(1-r_i/\bar{r})^2}$	$\Delta H_{mix}=\sum_{i=1,i\neq j}^{n}\Omega_{ij}c_ic_j$	$\Delta S_{mix}=-R\sum_{i=1}^{n}c_i\ln c_i$	$\Phi=\frac{\Delta G_{ss}}{-\lvert\Delta G_{max}\rvert}$	$T_m=\sum_{i=1}^{N}\chi_i(T_m)_i$	Υπολογισθείσες τιμές ενθαλπιών σχηματισμού δυαδικών ζευγών		
Όρια	***δ ≤ 8,5***	***-22 ≤ ΔH_mix ≤ 7***	***11 ≤ ΔS_mix ≤ 19,5***	***Φ ≥ 1 Σταθερό στ. δ/μα***	**-**	***5 στοιχειακό RHEA -232 < ΔH_f < 37***		
Mo0.25	3,75	-2,26	13,13	2,40	2651		4,70	4,08
Mo0.75	3,68	-2,85	13,11	2,25	2680		 4,54	3,47

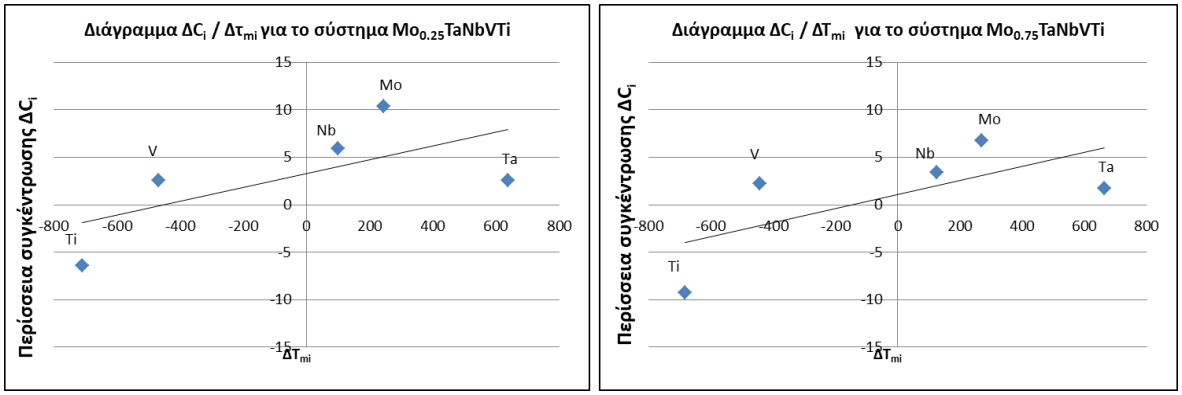
Ωστόσο, σε μια προσπάθεια ερμηνείας των μικροδομικών χαρακτηριστικών των δυο συστημάτων ακολουθήθηκε η προσέγγιση του Senkov και των συνεργατών του *[Senkov, 2012]* με βάση την οποία μπορούν να αξιολογηθούν τα φαινόμενα του διαφορισμού και με έναν ακόμα τρόπο, πέρα από τα γεωμετρικά δεδομένα της παραμέτρου γ.

Στη συγκεκριμένη εργασία, ο Senkov και οι συνεργάτες του υπολόγισαν αρχικά τη διαφορά μεταξύ του ποσοστού συμμετοχής κάθε στοιχείου εντός της πρωτογενούς φάσης σε σχέση με τη μέση συγκέντρωση αυτού στο τελικό κράμα (Δc_i) (**Πίνακας 5.25**).

Πίνακας 5.25: *Υπολογισθείσες τιμές διαφόρων μεγεθών για την ερμηνεία του διαφορισμού στις δομές $Mo_{0.25}TaNbVTi$ και $Mo_{0.75}TaNbVTi$, αντίστοιχα*

	0,25 Mo				
average at.%	**Mo**	**Ta**	**Nb**	**V**	**Ti**
D	15,36	22,60	25,89	22,61	13,55
ID	5,19	7,75	9,69	9,15	68,22
$\Delta c_i = C_d - C_{aver}$	10,36	2,6	5,885	2,605	-6,455
$T_{m,i}$ **(K)**	2896	3290	2750	2183	1941
$T_{m,mix}$	2651				
$\Delta T_{m,i} = T_{m,i} - T_{m,mix}$	245	639	99	-468	-710
	0,75 Mo				
average at.%	**Mo**	**Ta**	**Nb**	**V**	**Ti**
D	21,80	21,75	23,45	22,27	10,74
ID	6,86	8,27	9,53	10,85	64,50
$\Delta c_i = C_d - C_{aver}$	6,8	1,745	3,445	2,27	-9,26
$T_{m,i}$ **(K)**	2896	3290	2750	2183	1941
$T_{m,mix}$	2680				
$\Delta T_{m,i} = T_{m,i} - T_{m,mix}$	216	610	70	-497	-739

Συσχέτισαν επίσης τις διαφορές αυτές με τη διαφορά της θερμοκρασίας τήξης κάθε στοιχείου σε σχέση με τη μέση τιμή θερμοκρασίας τήξης του κράματος (ΔT_{mi}), θεωρώντας ότι όσο μεγαλύτερη απόκλιση παρουσιάζουν τα σημεία από τη γραμμική σχέση, τόσο πιο έντονη θα είναι και η τάση τους προς διαφορισμό (βλ. δεδομένα **Πίνακα 5.25**). Έτσι, στην **Εικόνα 5.31** αποτυπώνεται πως και στα δυο συστήματα τα συμμετέχοντα κραματικά μέσα, εμφανίζουν μια απόκλιση από τη γραμμική σχέση, γεγονός που αποτελεί μια πιθανή ένδειξη για διαφορισμό.



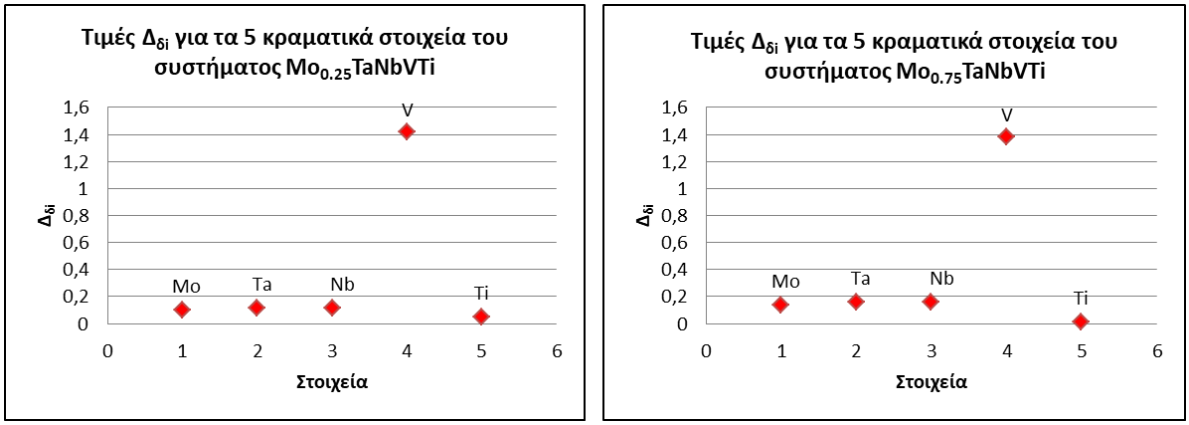
Εικόνα 5.31: *Διαγράμματα Δc_i / ΔT_{mi} για τα συστήματα $Mo_{0.25}TaNbVTi$ και $Mo_{0.75}TaNbVTi$*

Επιπροσθέτως, και η αξιολόγηση της γεωμετρικής επίδρασης που περιγράφεται από το μέγεθος $\Delta_{\delta i}$ *[Senkov, 2012]* στην περίπτωση των δυο εξεταζόμενων συστημάτων, (βλ. **Πίνακα 5.26** και **Εικόνα 5.32**), υπέδειξε πως το στοιχείο του V προκαλεί μια έντονη παραμόρφωση πλέγματος, όταν προστίθεται στο σχηματιζόμενο από τα υπόλοιπα 4 κραματικά μέσα πλέγμα. Κατ' αυτόν τον τρόπο, αυξάνεται σε τέτοιο βαθμό η δυσκολία του 5^{ου} στοι-

χείου να σταθεροποιηθεί στις αντίστοιχες δομές, με αποτέλεσμα να αυξάνονται οι πιθανότητες για διαχωρισμό φάσεων στις τελικές δομές.

Πίνακας 5.26: *Υπολογισθείσες τιμές παραμόρφωσης πλέγματος που προκαλούνται από τη συμμετοχή του 5ου κραματικού στοιχείου στα αντίστοιχα τετραδικά κράματα, για τις δομές $Mo_{0.25}TaNbVTi$ και $Mo_{0.75}TaNbVTi$, αντίστοιχα*

	0,25 Mo				0,75 Mo		
	δ		$\Delta_{\delta i}$		δ		$\Delta_{\delta i}$
$Mo_{0,25}TaNbVTi$	3,64	**Mo**	0,09819	**$Mo_{0,75}TaNbVTi$**	3,60	**Mo**	0,13842
TaNbVTi	3,74	**Ta**	0,11819	**TaNbVTi**	3,74	**Ta**	0,15842
MoNbVTi	3,76	**Nb**	0,11819	**MoNbVTi**	3,76	**Nb**	0,15842
MoTaVTi	3,76	**V**	1,42181	**MoTaVTi**	3,76	**V**	1,38158
MoTaNbTi	2,22	**Ti**	0,05181	**MoTaNbTi**	2,22	**Ti**	0,01158
MoTaNbV	3,59			**MoTaNbV**	3,59		



Εικόνα 5.32: *Διαγράμματα παραμόρφωσης πλέγματος τετραδικών κραμάτων, όταν προστίθεται σε αυτά το 5ο κραματικό στοιχείο. Και στις δυο δομές το V αποσταθεροποιεί το πλέγμα, αυξάνοντας την τάση προς διαφορισμό*

Συμπερασματικά, με βάση τα έως τώρα δεδομένα, μπορεί να δοθεί μια πρώτη ερμηνεία των φαινομένων της στερεοποίησης για τα συστήματα $Mo_{0.25}TaNbVTi$ και $Mo_{0.75}TaNbVTi$:

- Τα στοιχεία του Ta, του Mo και του Nb είναι εκείνα που διαθέτουν τις μεγαλύτερες τιμές θερμοκρασίας τήξης και ως εκ τούτου ηγούνται της στερεοποίησης, επιδεικνύοντας υψηλά ποσοστά συμμετοχής (at.%) στην πρωτογενή φάση (λευκή περιοχή) και των δυο συστημάτων.
- Οι τιμές της ενθαλπίας ανάμειξης (ΔH_{mix}) των δυαδικών ζευγών MoTa, MoNb, TaV και NbV των στοιχείων που συνιστούν τα δυο κράματα, είναι αρνητικές, ενώ οι αντίστοιχες τιμές της παραμέτρου δ είναι σχετικά χαμηλές και της παραμέτρου Φ είναι υψηλές. Συνεπώς, τα στοιχεία του Mo, του Ta, του Nb και του V είναι πιθανοί υποψήφιοι για το σχηματισμό στερεών διαλυμάτων, χωρίς ωστόσο το Mo να επιδεικνύει κάποια ιδιαίτερη τάση προς διαφορισμό (βλ. δεδομένα **Πίνακα 5.27**).

- Σε ότι αφορά τη συμπεριφορά του Ti, η τιμή ΔH_{mix} του ζεύγους MoTi είναι μεν ιδιαίτερα αρνητική, αλλά οι αντίστοιχες τιμές των υπολοίπων ζευγών όπου συμμετέχει το Ti (NbTi και TaTi) είναι θετικές. Επίσης, η παράμετρος Φ για τα προαναφερόμενα ζεύγη είναι σχετικά ίδια (μεταξύ 3.6 και 3.7), με εξαίρεση το ζεύγος TaTi, που εμφανίζει τη διπλάσια τιμή (Φ = 7.1). Μαζί μ' αυτά, και η τιμή της παραμόρφωσης πλέγματος δ του ζεύγους NbTi είναι αρκετά χαμηλή (βλ. δεδομένα **Πίνακα 5.27**). Συνεπώς, η συμμετοχή του Ti τόσο στον ενδοδενριτικό χώρο, όσο και στο κύριο σώμα τον δενδριτικών βραχιόνων είναι αναμενόμενη και ερμηνεύεται από τις παραπάνω παρατηρήσεις.
- Τέλος, το κράμα στερεοποιείται με την παρουσία κυρίως του Mo, του Ta, του Nb, του V και μερικώς του Ti στις δενδριτικές περιοχές και την εμφάνιση κυρίως του Ti στον ενδοδενδριτικό χώρο.

Πίνακας 5.27: *Τιμές ενθαλπίας ανάμειξης (ΔH_{mix}), παραμόρφωσης πλέγματος (δ) και παραμέτρου Φ των δυαδικών ζευγών των στοιχείων που συμμετέχουν στο σύστημα $Mo_xTaNbVTi$*

Δυαδικά ζεύγη	ΔH_{mix} (kJ/mol)	δ	Φ
MoTa	-5	2,46	3,41
MoNb	-6	2,46	2,90
MoV	0	1,83	0,00
MoTi	-4	2,79	3,67
TaNb	0	0,00	0,00
TaV	-1	4,29	7,80
TaTi	1	0,34	7,13
NbV	-1	4,29	7,45
NbTi	2	0,34	3,74
VTi	-2	4,63	4,64

Εν κατακλείδι, διαπιστώνεται ότι η πλειοψηφία των θερμοδυναμικών θεωρητικών μοντέλων δεν μπόρεσε να προβλέψει πλήρως το διαχωρισμό φάσεων που επέδειξαν τα κράματα με βάση τις παρατηρήσεις του Ηλεκτρονικού Μικροσκοπίου Σάρωσης. Ωστόσο, η αξιολόγησή τους αποδεικνύεται ως ένα χρήσιμο εργαλείο για την λήψη πληροφοριών, ιδιαίτερα κατά το στάδιο του σχεδιασμού νέων δομών υψηλής εντροπίας. Σε κάθε περίπτωση, η τελική μικροδομή των συστημάτων και οι πιθανές φάσεις που εμπλέκονται σε αυτά, θα πρέπει με βεβαιότητα να προσεγγίζονται ως ένα πολύ-παραμετρικό ερευνητικό αντικείμενο, λαμβάνοντας υπόψη τόσο τα θερμοδυναμικά και κρυσταλλογραφικά δεδομένα, όσο και τις βασικές συνθήκες και μηχανισμούς στερεοποίησης.

Προς αυτή την κατεύθυνση, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η περαιτέρω ερμηνεία της παρατηρούμενης εκλέπτυνσης των μικροδομών που παρατηρήθηκε με την αύξηση του συμμετέχοντος Mo στις αντίστοιχες δομές, υπό το πρίσμα βασικών εννοιών στερεοποίησης, όπως η υπόψυξη και η εκλυόμενη λανθάνουσα θερμότητα.

Όπως ήδη αναφέρθηκε, η **Εικόνα 5.30** προέρχεται και για τα δυο συστήματα από παρόμοιες περιοχές, μακριά από την υδρόψυκτη βάση του χαλκού του φούρνου τήξης. Έτσι, με βάση όσα καταγράφηκαν για τη συσχέτιση του σημείου της μικροδομής που εξετάζεται κάθε φορά κατά μήκος του μηνίσκου, με την επίδραση του ρυθμού ψύξης και του reca-

lescensce, μπορεί να ειπωθεί ότι στις εξεταζόμενες περιπτώσεις λαμβάνει χώρα μια δευτερογενής εκλέπτυνση *[Yang, 2011a]*.

Το φαινόμενο συνοδεύεται από την ταυτόχρονη έκφραση της λανθάνουσας θερμότητας, χωρίς, ωστόσο, αυτή να είναι σε τέτοιο βαθμό ώστε να προκαλεί την έντονη γεφύρωση και την πλήρη εξάλειψη των ορίων των κόκκων. Σε κάθε περίπτωση, η τροποποίηση της μικροδομής θα πρέπει να αξιολογηθεί λαμβάνοντας υπόψη τα ακόλουθα στοιχεία:

1) *Την επίδραση του ρυθμού ψύξης στην εκλέπτυνση της μικροδομής:* Μιας και τα δυο δείγματα λήφθηκαν από σχεδόν την ίδια απόσταση ως προς την υδρόψυκτη βάση του χαλκού, μπορεί να υποτεθεί ότι ο ρυθμός ψύξης τους δεν θα επιφέρει κάποια δραστική επίπτωση στις τελικές μικροδομές.
2) *Την επίδραση της διαφορετικής υπόψυξης:* Η ακριβής υπόψυξη δεν κατέστη δυνατόν να μετρηθεί, λόγω έλλειψης του απαραίτητου εξοπλισμού (τεχνική levitation). Ωστόσο, κάποια από τα ακόλουθα στοιχεία υποστηρίζουν όντως ότι η υπόψυξη και η εκλυόμενη λανθάνουσα θερμότητα έπαιξαν καθοριστικό ρόλο στα φαινόμενα της εκλέπτυνσης. Αναλυτικότερα αυτά είναι:

2α) Ο *συντελεστής κατανομής (partition coefficient, K)*:

Στον **Πίνακα 5.28** παρουσιάζεται η κατανομή των στοιχείων στα δυο εξεταζόμενα συστήματα ανάμεσα στους δενδρίτες και στις ενδοδενδριτικές περιοχές. Ο συντελεστής κατανομής, K, υπολογίστηκε για κάθε στοιχείο ξεχωριστά, ενώ το άθροισμα των συντελεστών για κάθε σύστημα (K_{total}) δείχνει ότι στην περίπτωση του συστήματος $Mo_{0.75}$TaNbVTi η τιμή του είναι ελαφρώς μικρότερη σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή για το σύστημα $Mo_{0.25}$TaNbVTi. Μικρότερη τιμή συντελεστή κατανομής υποδηλώνει μια πιο ομοιόμορφη διασπορά των στοιχείων και σχετίζεται με μια βραδεία κινητική διάχυσης και κινητική στερεοποίησης. Κατ' αντιστοιχία, η μικρότερη κινητική της στερεοποίησης πιθανώς συνεισφέρει στην εμφάνιση υψηλότερου βαθμού πυρηνοποίησης και ενδεχόμενη επιβράδυνση της ανάπτυξης, ήτοι πιο έντονη εκλέπτυνση. Παρόμοιες διαπιστώσεις έχουν καταγραφεί και στην ερευνητική προσπάθεια του Senkov και των συνεργατών του *[Senkov, 2012]*.

Πίνακας 5.28: *Υπολογισμός συντελεστή κατανομής, K, για τις δομές $Mo_{0.25}$TaNbVTi και $Mo_{0.75}$TaNbVTi, αντίστοιχα*

	0,25 Mo				
	Mo	**Ta**	**Nb**	**V**	**Ti**
D (at.%)	15,36	22,60	25,89	22,61	13,55
ID (at.%)	5,19	7,75	9,69	9,15	68,22
K	2,960	2,916	2,672	2,471	0,199
K_{total}	11,218				
	0,75 Mo				
	Mo	**Ta**	**Nb**	**V**	**Ti**
D (at.%)	21,80	21,75	23,45	22,27	10,74
ID (at.%)	6,86	8,27	9,53	10,85	64,50
K	3,178	2,630	2,461	2,053	0,167
K_{total}	10,489				

2*β*) Ο *περιορισμός της liquidus*:

Παρά το γεγονός ότι η ακριβής τιμή της liquidus δεν υπολογίστηκε λόγω έλλειψης του απαιτούμενου εξοπλισμού, είναι πιθανό ότι η αύξηση του περιεχόμενου Mo επέδρασε στη μείωσή της. Το γεγονός αυτό ίσως αποδείχθηκε υπεύθυνο και για την αντίστοιχη αύξηση της θερμοκρασίας του απομείναντος υγρού, λόγω της εκλυόμενης λανθάνουσας θερμότητας, και ως εκ τούτου, παρατηρήθηκαν εντονότερα φαινόμενα δενδριτικής αποκοπής και εκλέπτυνσης. Επιπροσθέτως, η μείωση αυτή της liquidus οδηγεί πιθανώς και σε έναν περιορισμό του εύρους της στερεοποίησης, γεγονός που προκαλεί εντονότερη μικροδομική εκλέπτυνση.

2γ) Η *επιβράδυνση της ανάπτυξης των κόκκων, λόγω παραμόρφωσης του πλέγματος*:

Στον **Πίνακα 5.26** παρουσιάστηκε η παραμόρφωση που προκαλεί η συμμετοχή του $5^{ου}$ κραματικού στοιχείου στο ήδη δομημένο τετραδικό πλέγμα. Διαπιστώνεται ότι στην περίπτωση του συστήματος $Mo_{0.75}TaNbVTi$, τουλάχιστον για τα τρία κύρια κραματικά στοιχεία της πρωτογενούς φάσης (Mo, Ta και Nb), η παραμόρφωση που προκαλείται είναι υψηλότερη σε σχέση με την αντίστοιχη τιμή του συστήματος $Mo_{0.25}TaNbVTi$. Η εμφάνιση του υψηλότερου αυτού βαθμού πλεγματικής παραμόρφωσης δύναται να ερμηνευθεί ως μια αύξηση της δυσκολίας του τετραδικού συστήματος να «φιλοξενήσει» το $5^{ο}$ κραματικό μέσο. Συνεπώς, αυτή η δυσκολία με τη σειρά της επιδρά στην καθυστέρηση της ανάπτυξης του πλέγματος και στην ανάπτυξη των κόκκων. Εξάλλου, όπως ήδη έχει αναφερθεί, ο περιορισμός της ανάπτυξης προκαλεί και εντονότερα φαινόμενα εκλέπτυνσης.

2*δ*) Η *διαφορετική έκταση του recalescensce*:

Το μέγεθος της εκλυόμενης λανθάνουσας θερμότητας δεν μετρήθηκε πειραματικά. Παρόλα αυτά, υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις ότι η δράση ενός υψηλού βαθμού recalescensce έχει εκφραστεί στην περίπτωση του συστήματος $Mo_{0.75}TaNbVTi$. Αναλυτικότερα, κάνοντας χρήση των δεδομένων του **Πίνακα 5.29** με βάση το μοντέλο του King *[King, 2016]*, διαπιστώνεται ότι οι τιμές της ενθαλπίας σχηματισμού στερεού διαλύματος (H_{ss}) είναι πιο αρνητικές για το σύστημα $Mo_{0.75}TaNbVTi$. Επιπροσθέτως, στον **Πίνακα 5.30** καταγράφονται και οι τιμές της μεταβολής της ενθαλπίας σχηματισμού ενός στερεού διαλύματος ($\Delta_{\Delta Hss}$), κατά την προσθήκη ενός $5^{ου}$ κραματικού μέσου στο ήδη δομημένο τετραδικό σύστημα. Από την αξιολόγηση των αριθμητικών δεδομένων, διαπιστώνεται ότι για την περίπτωση του συστήματος $Mo_{0.75}TaNbVTi$, οι τιμές είναι γενικώς πιο αρνητικές σε σχέση με αυτές του συστήματος $Mo_{0.25}TaNbVTi$. Ωστόσο, πιο αρνητικές τιμές H_{ss} και ΔH_{ss} πιθανώς ερμηνεύουν την έκλυση μεγαλύτερου ποσοστού λανθάνουσας θερμότητας μετά την πυρηνοποίηση, ήτοι μεγαλύτερο βαθμό recalescensce. Συνεπώς, με βάση τα δεδομένα αυτά και την προαναφερόμενη θεωρητική ανασκόπηση των μηχανισμών στερεοποίησης, πιθανολογείται η εμφάνιση εντονότερων φαινομένων εκλέπτυνσης. Σαφώς, σε κάθε περίπτωση, η εγκυρότητα των παραπάνω διαπιστώσεων θα πρέπει να στηριχθεί και με τη λήψη δεδομένων για τη λανθάνουσα θερμότητας τήξης των μελετώμενων συστημάτων.

Πίνακας 5.29: *Υπολογισθείσες κριτηρίων King [King, 2016] για τα συστήματα $Mo_{0.25}TaNbVTi$ και $Mo_{0.75}TaNbVTi$, αντίστοιχα*

	Φ	**H_{max}**	**H_{ss}**
0,25 Mo	2,3999	-14,899	-0,89987
0,75 Mo	2,2459	-16,665	-2,25467

Πίνακας 5.30: *Υπολογισθείσες τιμές $\Delta_{\Delta Hss}$ για τα συστήματα $Mo_{0.25}TaNbVTi$ και $Mo_{0.75}TaNbVTi$, αντίστοιχα*

0,25 Mo	**Mo**	**Ta**	**Nb**	**V**	**Ti**
$\Delta_{\Delta Hss}$	-2,51987	0,87013	0,60013	1,83013	1,11013
0,75 Mo	**Mo**	**Ta**	**Nb**	**V**	**Ti**
$\Delta_{\Delta Hss}$	-3,87467	-0,48467	-0,75467	0,47533	-0,24467

5.4 Σύστημα HfZrTiNbV

5.4.1 Κριτήρια Επιλογής Συστήματος HfZrTiNbV

Το σύστημα που θα αναλυθεί στις επόμενες παραγράφους ξεφεύγει από τη χαρακτηριστική κυβική τριπλέτα (Mo-Ta-Nb) που διέθεταν τα κράματα των προηγούμενων 3 υποκεφαλαίων. Το σύστημα που θα παρουσιαστεί συνίσταται από τη χαρακτηριστική εξαγωνική τριπλέτα Hf-Zr-Ti στην οποία αυτή τη φορά προστέθηκαν δυο bcc στοιχεία (Nb και V). Ειδικότερα, η σύσταση του κράματος που επιλέχθηκε ήταν $Hf_{25}Zr_{30}Ti_{20}Nb_{15}V_{10}$, με τα ακριβή ποσοστά συμμετοχής του κάθε στοιχείου να συμπεριλαμβάνονται στον **Πίνακα 5.31**.

Πίνακας 5.31: *Σύσταση κράματος HfZrTiNbV (at.% / wt.%)*

Σύστημα		**Hf**	**Zr**	**Ti**	**Nb**	**V**
HfZrTiNbV	**at.%**	25	30	20	15	10
	wt.%	44,36	27,21	9,52	13,85	5,06

Η ειδική αυτή σύσταση του κράματος επιλέχθηκε για τους ακόλουθους λόγους:

α) Για τη διερεύνηση της επίδρασης της αύξησης του ποσοστού συμμετοχής των στοιχείων με τα μικρότερα σημεία τήξης (Zr και Ti) στην τελική μικροδομή και στην έναρξη-εξέλιξη της στερεοποίησης (βλ. **Πίνακα 5.32**).

β) Για τη διερεύνηση της επίδρασης της αύξησης του ποσοστού συμμετοχής των στοιχείων με τη μεγαλύτερη ατομική ακτίνα (Zr και Hf) στα φαινόμενα στερεοποίησης και στην τελική μικροδομή, ιδιαίτερα σε ότι αφορά τους μηχανισμούς διαφορισμού (βλ. **Πίνακα 5.32**).

γ) Για τη διερεύνηση της επίδρασης της αύξησης του ποσοστού συμμετοχής των στοιχείων με εξαγωνική κρυσταλλική δομή (Zr, Hf και Ti) στα λαμβανόμενα μικροδομικά χαρακτηριστικά και στα φαινόμενα πιθανού διαφορισμού.

Πίνακας 5.32: *Τιμές θερμοκρασίας τήξης και ατομικής ακτίνας στοιχείων που συμμετέχουν στο σύστημα HfZrTiNbV*

	Hf	**Zr**	**Ti**	**Nb**	**V**
T_m (^oC)	2233	1855	1668	2477	1910
r (Å)	1,580	1,603	1,462	1,429	1,316

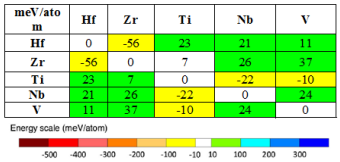
Φυσικά, όλες οι παραπάνω επιλογές σχεδιάστηκαν σαν μια προέκταση και συνέχιση της ερευνητικής προσπάθειας του Fazakas και των συνεργατών του *[Fazakas, 2014]*, οι οποίοι πρώτοι εξέτασαν την ισο-ατομική σύσταση του συγκεκριμένου συστήματος. Από την εν λόγω ερευνητική προσπάθεια παρουσιάστηκαν αναλυτικά τα παραμετρικά μοντέλα της βιβλιογραφίας σχετικά με την εξέλιξη των μικροδομικών χαρακτηριστικών του κράματος και υπογραμμίστηκε ο ενδιαφέροντας ρόλος που θα παίξουν τα στοιχεία του Zr και του Ti σε αυτή. Στη συγκεκριμένη μελέτη προέκυψε μια bcc δομή υψηλής εντροπίας, ενώ εντοπίστηκε και μια δεύτερη άγνωστη μετασταθής φάση.

Τέλος, μια μικρή παραλλαγή του εξεταζόμενου συστήματος, όπου στη θέση του V συμμετείχε το Mo, διερευνήθηκε από τον Guo και τους συνεργάτες του *[Guo, 2015]* μελετώντας το σύστημα $Nb_{1.5}MoTiZrHf$. Οι συγκεκριμένοι ερευνητές εντόπισαν την ύπαρξη κάποιων λεπτομερών κατακρημνισμάτων πλούσιων σε Zr και Hf εντός της κύριας μήτρας του κράματος η οποία ενισχύθηκε με Nb, Mo και Ti.

5.4.2 Αξιολόγηση Παραμετρικών Μοντέλων για την Ονομαστική Σύσταση του Συστήματος HfZrTiNbV

Στον **Πίνακα 5.33** παρουσιάζονται οι υπολογισθείσες τιμές των εμπειρικών μοντέλων πρόβλεψης φάσεων στερεών διαλυμάτων για την ονομαστική σύσταση του κράματος $Hf_{25}Zr_{30}Ti_{20}Nb_{15}V_{10}$. Ξεκινώντας από τις τιμές της διαφοράς ατομικού μεγέθους δ, της διαφοράς στην ενθαλπία ανάμειξης ΔH_{mix} και της διαφοράς στην εντροπία ανάμειξης ΔS_{mix} *[Zhang, 2008]*, διαπιστώνεται ότι οι τιμές δ και ΔS_{mix} βρίσκονται εντός των προτεινόμενων βιβλιογραφικών ορίων για την παραλαβή μονοφασικών στερεών διαλυμάτων, ενώ η τιμή ΔH_{mix} είναι μεν εντός του βιβλιογραφικού της ορίου ($-22 < \Delta H_{mix} < 7$ kJ/mol), αλλά φέρει θετική τιμή.

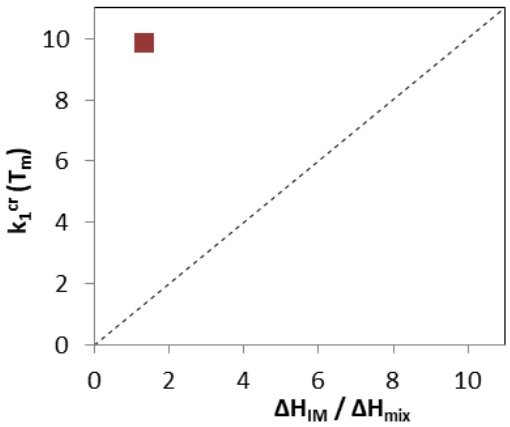
Πίνακας 5.33: *Υπολογισθείσες τιμές κριτηρίων σχηματισμού φάσεων στερεών διαλυμάτων για την ονομαστική σύσταση του συστήματος HfZrTiNbV*

Κριτήρια Σχηματισμού Φάσεων Στερεών Διαλυμάτων στα HEAs											
	Κριτήριο Zhang			**Κριτήριο Troparevsky**	**Κριτήριο King**			**Κριτήριο Wang**	**Κριτήριο Senkov**	
Σύστημα $Hf_{25}Zr_{30}Ti_{20}Nb_{15}V_{10}$	**δ**	**ΔH_{mix}**	**ΔS_{mix}**	**ΔH_f**	**δ**	**Φ**	**$T_{m,mix}$**	**γ**	**$\frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}}$**	**k_1^{cr}**
	6,27	0,66	12,83		5,64	2,38	2281	1,2349	1,33	9,87

Η αξιολόγηση του μοντέλου της Troparevsky *[Troparevsky, 2015]* προέβλεψε την παραλαβή ενός απλού στερεού διαλύματος με τις τιμές των δυαδικών ζευγών των τιμών της ενθαλπίας σχηματισμού ΔH_f να κυμαίνονται εντός του επιθυμητού εύρους ($-232 < \Delta H_f < 37$ meV/mol) σε ότι αφορά τα πεντα-στοιχειακά πυρίμαχα κράματα. Προς την ίδια κατεύθυνση και η αξιολόγηση της παραμέτρου Φ, όπως αυτή προέκυψε από την υπολογιστική πλατφόρμα www.alloyASAP.com *[King, 2016]*, έδωσε μια τιμή που βρίσκεται μέσα στο προτεινόμενο όριο για το σχηματισμό απλών στερεών διαλυμάτων.

Τέλος, η εφαρμογή του μοντέλου του Senkov και των συνεργατών του *[Senkov, 2016]*, προτείνει και πάλι τη δημιουργία στερεών διαλυμάτων έναντι ενδομεταλλικών ενώσεων, όπως απεικονίζεται και στο διάγραμμα της **Εικόνας 5.33**.

Ωστόσο, η μόνη παράμετρος που δεν προβλέπει την ξεκάθαρη παραλαβή ενός απλού στερεού διαλύματος για το μελετώμενο σύστημα είναι ο παράγοντας γ *[Wang, 2015]*. Ειδικότερα, η παράμετρος γ υπολογίστηκε ως 1.2349, τιμή που είναι υψηλότερη από το ανώτερο επιτρεπτό όριο του 1.175 που ορίζει το αντίστοιχο μοντέλο για την παραλαβή απλού στερεού διαλύματος.



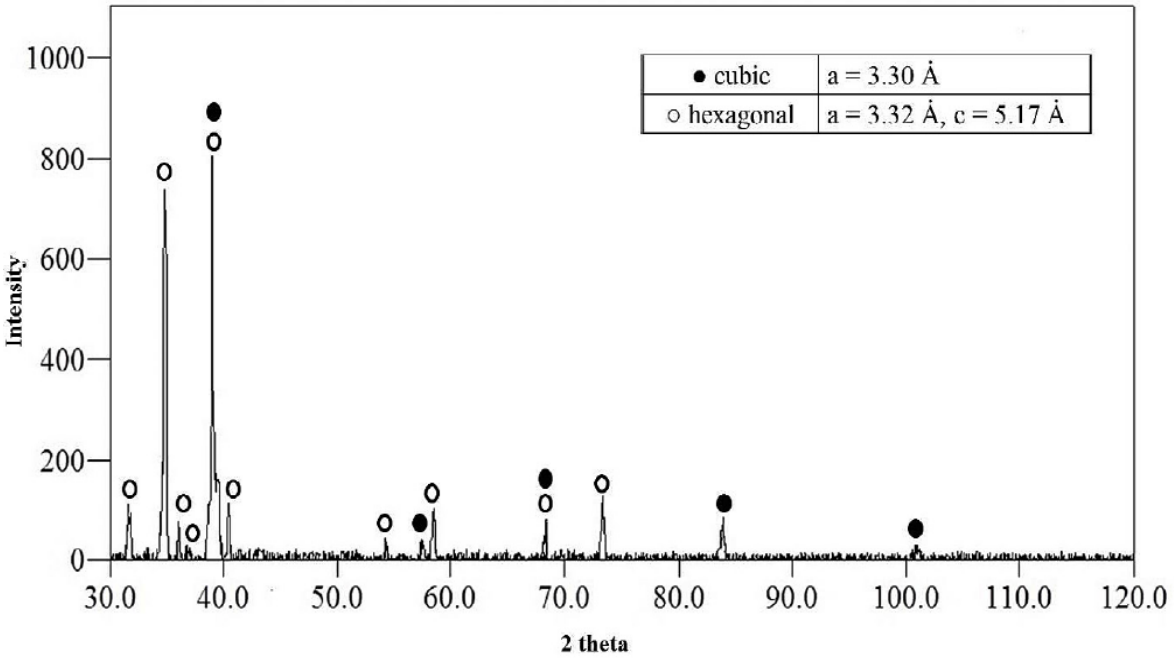
Εικόνα 5.33: *Επαλήθευση κριτηρίου Senkov [Senkov, 2016] για την ονομαστική σύσταση του συστήματος* $Hf_{25}Zr_{30}Ti_{20}Nb_{15}V_{10}$

Σε γενικές γραμμές, θα μπορούσε να επισημανθεί ότι τα περισσότερα από τα προαναφερόμενα εμπειρικά μοντέλα, παρέχουν κάποιες πρώτες ενδείξεις για την πιθανή διαμόρφωση των φάσεων, προτείνοντας στην πλειοψηφία τους το σχηματισμό ενός μονοφασικού στερεού διαλύματος. Εξαίρεση αποτελεί η γεωμετρική παράμετρος γ.

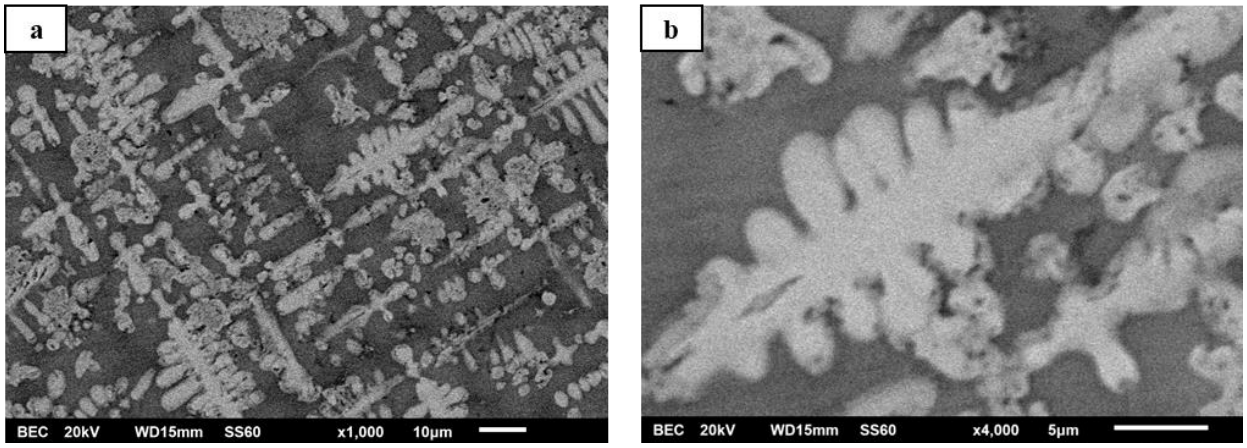
5.4.3 Αξιολόγηση Κρυσταλλικής Δομής και Μικροδομικών Χαρακτηριστικών Συστήματος HfZrTiNbV

Στην **Εικόνα 5.34** παρουσιάζεται το διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ του συστήματος $Hf_{25}Zr_{30}Ti_{20}Nb_{15}V_{10}$ με την ύπαρξη πολυάριθμων κορυφών να αντιστοιχούν σε δυο διαφορετικές κρυσταλλικές δομές. Αναλυτικότερα, ο σχηματισμός ενός κυβικού bcc και ενός εξαγωνικού hcp πλέγματος με παραμέτρους που καταγράφονται στον πίνακα που εμπεριέχεται στην άνω δεξιά περιοχή του περιθλασιογραφήματος, είναι εμφανής. Σύμφωνα με αυτά τα ευρήματα, δημιουργείται μια πρώτη ένδειξη για πιθανή τάση διαφορισμού στο μελετώμενο σύστημα.

Πράγματι, περαιτέρω ανάλυση, μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και αντίστοιχων σημειακών στοιχειακών αναλύσεων και ποσοτικής χαρτογράφησης των μικροδομικών χαρακτηριστικών του συστήματος, αποτυπώνονται στις **Εικόνες 5.35**, **5.36** και **5.37**, αντίστοιχα. Όπως προκύπτει απ' αυτές, το κράμα εμφανίζει δυο ευδιάκριτες περιοχές, μια χρωματικά σκούρα και μια ανοιχτή φάση, γεγονός που αποδεικνύει ότι τα φαινόμενα του διαφορισμού είναι πράγματι υπαρκτά.



Εικόνα 5.34: *Διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ συστήματος HfZrTiNbV*



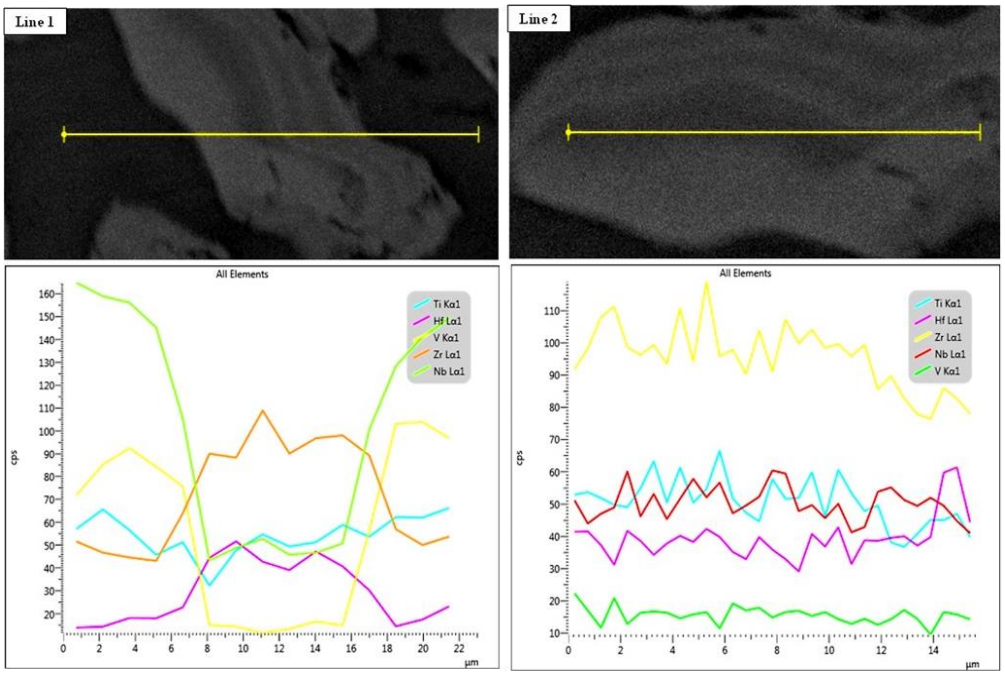
Εικόνα 5.35: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης συστήματος HfZrTiNbV*

Από την εφαρμογή των εμπειρικών μοντέλων στις ακριβείς συστάσεις των δυο περιοχών του κράματος και στο σύνολο αυτού (**Πίνακας 5.34, Εικόνα 5.38**), η μόνη παράμετρος που δεν υπέδειξε τη δημιουργία ενός απλού στερεού διαλύματος ήταν και πάλι ο παράγοντας γ *[Wang, 2015]* λαμβάνοντας την τιμή 1.2301 που βρίσκονται πάνω από το προτεινόμενο βιβλιογραφικό όριο του 1.175. Ως εκ τούτου, σύμφωνα με το εν λόγω εξεταζόμενο μοντέλο, στο σύστημα δεν θα πρέπει να ευνοηθεί ο σχηματισμός απλού στερεού διαλύματος.

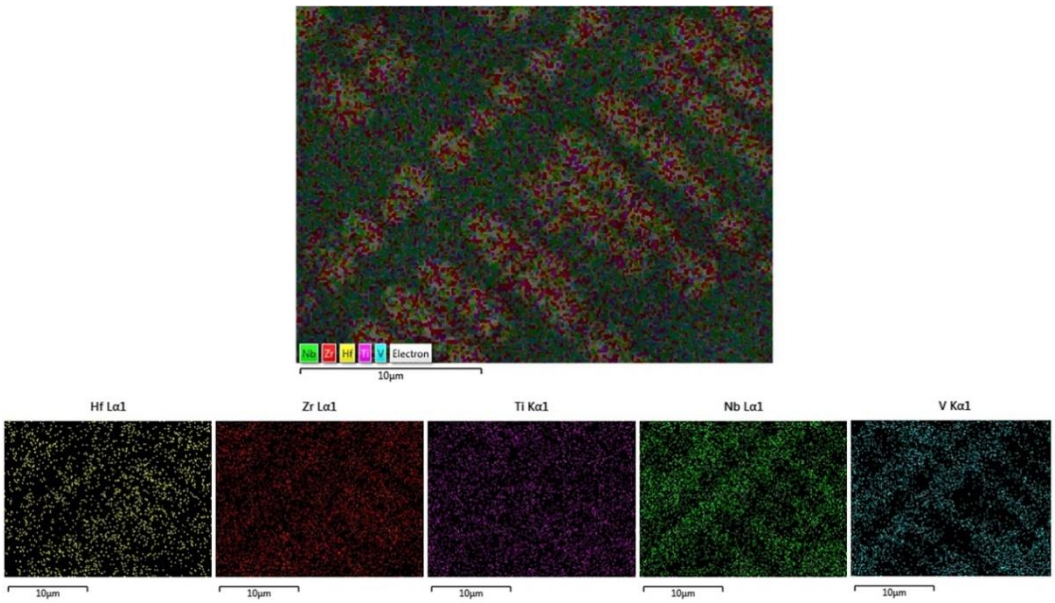
Επιπροσθέτως, μια σημαντική διαπίστωση που προέκυψε από τις αναλύσεις EDS, στηρίζεται στις σχετικές συστάσεις των δυο ευδιάκριτων φάσεων και κυρίως της δενδρικής φάσης, δηλ. της πρωτογενούς φάσης (λευκή περιοχή) που κατά την τήξη στερεοποιείται πρώτη. Όπως υποδεικνύουν τα δεδομένα της στοιχειακής ανάλυσης, φαίνεται πως η πρωτογενής αυτή φάση είναι πλούσια σε Hf και Zr, με την συγκέντρωση του Zr να είναι ελαφρώς μεγαλύτερη, αλλά σε κάθε περίπτωση πολύ κοντά με αυτή του Hf. Το γεγονός όμως

που είναι αξιοσημείωτο αφορά την ιδιαίτερα μικρή περιεκτικότητα του Nb στην πρωτογενή αυτή φάση.

Κάνοντας μια σύντομη αναδρομή στις περισσότερες ερευνητικές προσπάθειες της βιβλιογραφίας στον τομέα των RHEAs *[Guo, 2015b; Senkov,2010; Liu, 2014; Fazakas, 2014]*, έχει καταγραφεί ότι τα στοιχεία με τις μεγαλύτερες τιμές θερμοκρασίας τήξης φέρουν τη μεγαλύτερη βαρύτητα, μιας και είναι αυτά που ηγούνται των φαινομένων της στερεοποίησης. Συνεπώς, τα στοιχεία αυτά είναι και εκείνα που θα καθορίσουν τις βασικές αρχές και το χαρακτήρα των στερεοποιούμενων φάσεων, τουλάχιστον κατά την έναρξη των φαινομένων.



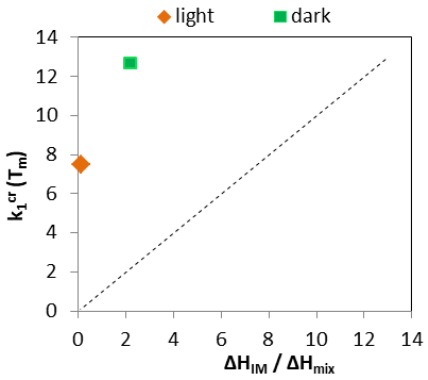
Εικόνα 5.36: *Line Scan στοιχειακή ανάλυση συστήματος HfZrTiNbV*



Εικόνα 5.37: *Ποσοτική στοιχειακή χαρτογράφηση συστήματος HfZrTiNbV*

Πίνακας 5.34: *Υπολογισθείσες τιμές κριτηρίων σχηματισμού φάσεων στερεών διαλυμάτων για τις ακριβείς συστάσεις των δυο φάσεων και του συνόλου του συστήματος HfZrTiNbV*

		Κριτήριο King					
		δ	**H_{max}**	**H_{ss}**	**Φ**	**ΔS_{mix}**	**T_m [K]**
Ακριβής σύσταση κράματος	**Πρωτογενής φάση (light)** *Hf = 32,11 at.% Zr = 37,09 at.% Ti = 20,16 at.% Nb = 8,16 at.% V = 2,49 at.%*	4,31	5,86	3,19	3,79	11,24	2262
	Δευτερογενής φάση (dark) *Hf = 15,70 at.% Zr = 20,47 at.% Ti = 23,97 at.% Nb = 2,.95 at.% V = 1,.91 at.%*	6,06	11,80	4,19	2,22	13,27	2290
	Σύνολο κράματος *Hf = 18,87 at.% Zr = 21,31 at.% Ti = 19,23 at.% Nb = 22,63 at.% V = 17,96 at.%*	6,26	11.80	4,43	2,24	13,35	2309



Εικόνα 5.38: *Επαλήθευση κριτηρίου Senkov [Senkov, 2016] για την ακριβή σύσταση του συστήματος $Hf_{25}Zr_{30}Ti_{20}Nb_{15}V_{10}$ (πρωτογενής (light) και δευτερογενής (dark) φάση)*

5.4.4 Το Παράδοξο του Στοιχείου με το Μεγαλύτερο Σημείο Τήξης

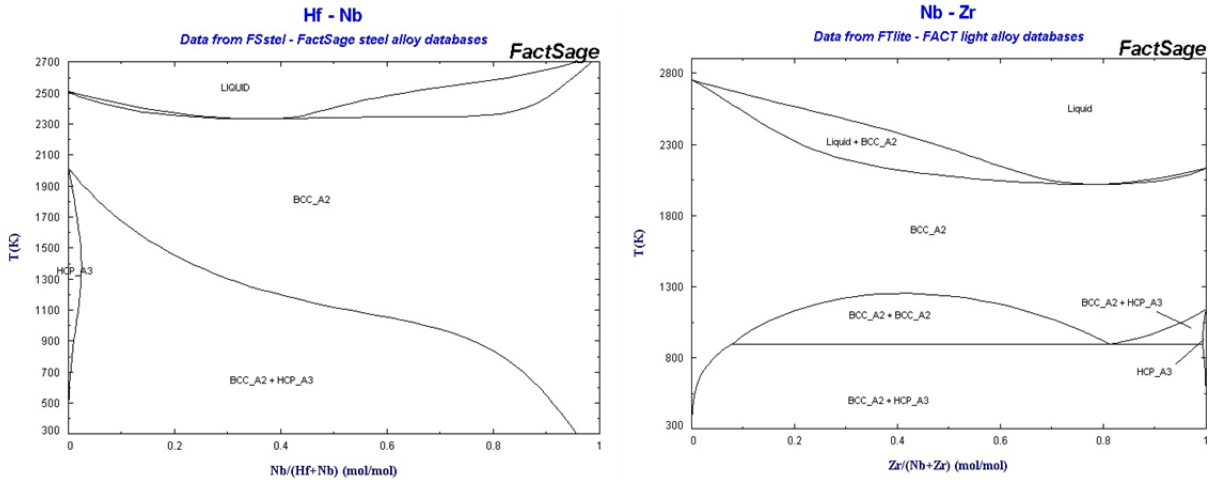
Ειδικότερα σε ότι αφορά το εξεταζόμενο σύστημα, το στοιχείο του Nb είναι αυτό με το υψηλότερο σημείο τήξης, ακολουθούμενο από αυτό του Hf, του V, του Zr και τέλος του Ti. Έτσι, θα ήταν αναμενόμενο το Nb πρακτικά να ηγείται των φαινομένων της πυρηνο-ποίησης και ως εκ τούτου, να εντοπίζεται σε ένα υψηλό ποσοστό εντός της πρωτογενούς φάσης. Ωστόσο, οι πειραματικές στοιχειομετρικές μετρήσεις έδειξαν ότι κάτι τέτοιο δεν συνέβη στο εξεταζόμενο σύστημα. Αντιθέτως, τα στοιχεία του Hf και του Zr κυριάρχησαν εντός της πρωτογενούς φάσης, ωθώντας κατά κάποιο τρόπο το Nb εντός του ενδοδενδριτι-κού χώρου.

Για την ερμηνεία του παραδόξου αυτού, θα ακολουθηθούν δυο προσεγγίσεις βασισμένες:

α) στα δεδομένα από τα απλά δυαδικά διαγράμματα φάσεων και

β) σε υπολογισμούς που προέκυψαν από την αξιολόγηση των συνηθέστερων παραμετρικών μοντέλων της βιβλιογραφίας για το μελετώμενο σύστημα.

Έτσι, στην προσπάθεια να ερμηνευτεί η κυρίαρχη παρουσία του Hf και του Zr εντός της πρωτογενούς φάσης, θα γίνει αρχικά μια αναφορά στα δυαδικά διαγράμματα Hf-Nb και Nb-Zr (**Εικόνα 5.39**).



Εικόνα 5.39: *Δυαδικά διαγράμματα φάσεων Hf-Nb και Nb-Zr [http://www.crct.polymtl.ca/reacweb.htm]*

Εξετάζοντας τα δυο παραπάνω διαγράμματα φάσεων διαπιστώνεται ότι:

1) Για ένα μεγάλο εύρος συστάσεων, τόσο το Zr όσο και το Hf μειώνουν τις γραμμές liquidus των αντίστοιχων διαγραμμάτων στα οποία αυτά συμμετέχουν, σε σημεία μικρότερα από το χαμηλότερο σημείο τήξης των εμπλεκόμενων στοιχείων. Συνεπώς, η έναρξη των φαινομένων στερεοποίησης με αυτόν τον τρόπο φαίνεται πως καθυστερεί.
2) Και τα δυο στοιχεία (Zr και Hf) φαίνεται πως περιορίζουν την απόσταση μεταξύ των γραμμών liquidus-solidus, ήτοι η έκταση της στερεοποίησης (από το εναρκτήριο ως το τελικό της σημείο) περιορίζεται σε ένα στενό θερμοκρασιακό εύρος.
3) Και για τα δυο στοιχεία (Zr και Hf) υπάρχει ένα εύρος συστάσεων (μεταξύ 30 και 45 at.% Nb για την περίπτωση του δυαδικού συστήματος Nb-Hf και σχεδόν 17 έως 24 at.% Nb για το δυαδικό σύστημα Nb-Zr) για το οποίο οι γραμμές liquidus και solidus σχεδόν συμπίπτουν.
4) Υπάρχουν ευδιάκριτες περιοχές συστάσεων όπου φάσεις πλούσιες στο στοιχείο με το μικρότερο σημείο τήξης (στην προκειμένη περίπτωση το Hf και το Zr) θα στερεοποιηθούν πρώτες.

Από την αξιολόγηση των παραπάνω δεδομένων προτείνεται ότι τόσο το Zr, όσο και το Hf είναι ικανά να εμποδίσουν ή έστω να επιβραδύνουν την πυρηνοποίηση του Nb ως πρωτογενή φάση, τουλάχιστον σε ότι αφορά κάποιες συγκεκριμένες συστάσεις. Προς την ίδια κατεύθυνση, ο Senkov και οι συνεργάτες του *[Senkov, 2013]* επεσήμαναν την ύπαρξη, και

μάλιστα υπολόγισαν και αριθμητικά, τον περιορισμό της γραμμής liquidus στην περίπτωση του ισο-ατομικού συστήματος NbVTiZr σε θερμοκρασίες μικρότερες του σημείου τήξης του Zr και του V. Στην περίπτωση αυτή βέβαια, η πρωτογενής φάση στερεοποίησης διατήρησε τα αρχικά ποσοστά της ισο-ατομικής σύστασης, δηλ. το Nb εντοπίστηκε στην αναμενόμενη σύσταση εντός της πρωτογενούς φάσης, κάτι που δεν συμβαίνει στην περίπτωση του μελετώμενου συστήματος της παρούσας διατριβής.

Με βάση τις προαναφερθείσες παρατηρήσεις, επομένως, γεννάται το εύλογο ερώτημα *γιατί το Nb αποβάλλεται από την πρωτογενή φάση*;

Η βασικότερη ένδειξη για την απάντηση του ερωτήματος αυτού στηρίζεται στο ότι το Zr και το Hf έδρασαν, πιθανώς μεταξύ και των υπολοίπων στοιχείων του κράματος, συνεργατικά ώστε να διευρύνουν ή έστω να μετακινήσουν το εύρος συστάσεων για το οποίο οι γραμμές liquidus-solidus συμπίπτουν με βάση τις σχετικές τους συστάσεις. Στην περίπτωση αυτή, η υγρή φάση είναι πιθανώς ότι βρέθηκε σε μια κατάσταση μέγιστης «σύγχυσης» στο να αποφασίσει τελικά ποιο στοιχείο μεταξύ του Nb, του Zr ή του Hf θα ηγηθεί της διαδικασίας στερεοποίησης.

Προφανώς, όπως δείχνουν και τα ευρήματα από τη στοιχειακή ανάλυση, το Zr και το Hf ήταν τα δυο στοιχεία που κυριάρχησαν εντός της πρωτογενούς φάσης. Στηριζόμενοι σε αυτή ακριβώς την παραδοχή, και περνώντας στη δεύτερη προσέγγιση, η ανάλυση των διαφορετικών μοντέλων πρόβλεψης, αποδεικνύει ότι αυτά εκπληρώνονται πλήρως και ερμηνεύουν την επικράτηση των δυο αυτών στοιχείων στην πρωτογενή περιοχή. Ειδικότερα, από την αξιολόγηση των δεδομένων του **Πίνακα 5.35**, το δυαδικό σύστημα Hf-Zr φαίνεται να υπερισχύει αυτών του Nb-Zr και Nb-Hf σε ότι αφορά τις τιμές των παραμέτρων δ και Φ.

Πίνακας 5.35: *Υπολογισθείσες τιμές διαφόρων παραμέτρων για τα δυαδικά και τριαδικά συστήματα που συνιστούν το κράμα HfZrTiNb, με βάση το μοντέλο του King [King, 2016]*

Δυαδικά ισοατομικά συστήματα	**δ**	**H_{max}**	**H_{ss}**	**Φ**	**S_{mix}**	**T_m**
NbV	4,29	-1,60	2,18	7,45	5,76	2452
NbHf	4,26	5,87	7,03	1,38	5,76	2623
NbZr	4,58	5,89	7,32	1,14	5,76	2435
NbTi	0,34	3,07	2,02	3,74	5,76	2343
VHf	8,53	-3,33	10,69	0,83	5,76	2334
VZr	8,84	-5,42	8,17	0,78	5,76	2146
VTi	4,63	-2,36	0,89	4,64	5,76	2054
HfZr	0,31	-0,38	-0,15	35,93	5,76	2316
HfTi	3,92	0,39	3,60	23,12	5,76	2225
ZrTi	4,23	-0,39	3,50	20,60	5,76	2037
Τριαδικά ισοατομικά συστήματα	**δ**	**H_{max}**	**H_{ss}**	**Φ**	**S_{mix}**	**T_m**
NbVHf	6,98	5,87	6,63	2,71	9,13	2670
NbVZr	7,24	5,89	5,89	2,64	9,13	2344
NbVTi	4,15	3,07	1,70	6,24	9,13	2283
NbHfZr	4,11	5,89	4,73	3,01	9,13	2742
NbHfTi	3,92	5,87	4,22	3,01	9,13	2397
NbZrTi	4,22	5,89	4,28	2,80	9,13	2272
VHfZr	7,97	-5,42	6,23	2,67	9,13	2265
VHfTi	6,96	-3,33	5,06	4,53	9,13	2204
VZrTi	7,22	-5,42	4,19	2,73	9,13	2079
HfZrTi	3,80	-0,40	2,32	44,31	9,13	2192

Έτσι, υπογραμμίζεται η εξαιρετικά μικρή τιμή δ (δ = 0.31), η μικρότερη για την ακρίβεια μεταξύ των υπολοίπων ζευγών, η οποία είναι πολύ κοντά στο μηδέν, καθώς και η αξιοσημείωτα υψηλή τιμή της παραμέτρου Φ (Φ = 35.93), που υπολογίστηκαν με βάση το μοντέλο του King *[King, 2016]*. Ενδιαφέρον παρουσιάζει επίσης το γεγονός ότι το ζεύγος Hf-Zr φέρει τη μόνη αρνητική τιμή ενθαλπίας σχηματισμού (H_{ss} = -0.15 kJ/mol), μεταξύ των υπολοίπων 10 τιμών των δυαδικών ζευγών.

Συνεπώς, θα μπορούσε να υποτεθεί ότι το σύστημα προτίμησε τα δυο στοιχεία (Hf και Zr) α) να ηγηθούν της έναρξης της στερεοποίησης; β) να προσδώσουν/εξασφαλίσουν τη βασική σύνθεση του πλέγματος με τη μικρότερη δυνατή παραμόρφωση και γ) να επιβάλλουν τα όρια και τις προϋποθέσεις για τη διάλυση του κάθε στοιχείου εντός του πλέγματος.

Σε αυτή την περίπτωση, είναι σχεδόν σαφές ότι το στοιχείο του Nb θεωρήθηκε ανεπιθύμητο από το κυρίαρχο ζεύγος Hf-Zr, αλλά ίσως και όχι μόνο από αυτό. Μια προσεκτικότερη ματιά στα δεδομένα του **Πίνακα 5.35**, αποκάλυψε ότι το αμέσως επόμενο πιο επιθυμητό στοιχείο (μετά το Hf και το Zr) για να εκκινήσει την στερεοποίηση, δεν ήταν το Nb, αλλά το Ti. Αναλυτικότερα, το Nb δεν έχει κάποιο θερμοδυναμικό υπόβαθρο ώστε να ανταπεξέλθει στην αλληλουχία των φαινομένων στερεοποίησης και ως εκ τούτου αναπόφευκτα ωθείται στην τελευταία κατά σειρά στερεοποιούμενη φάση. Οι παρατηρήσεις αυτές επιβεβαιώνονται τόσο από τα δεδομένα του **Πίνακα 5.35**, όσο και από τις αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις του **Πίνακα 5.34**.

Επομένως, όταν το Ti εμπλέκεται με το ζεύγος Hf-Zr, διατηρεί χαμηλές τιμές ενθαλπίας σχηματισμού στερεού διαλύματος και παραμόρφωσης πλέγματος (H_{ss} = 2.32 kJ/mol και δ = 3.80 αντίστοιχα), ενώ την ίδια στιγμή αυξάνει την τιμή της παραμέτρου Φ πάνω από το 40. Συνεπώς, το Ti καθίσταται το τρίτο στη σειρά πιο επιθυμητό στοιχείο για να εμπλακεί στην αλληλουχία της στερεοποίησης της πρωτογενούς φάσης. Επίσης, σημαντικό είναι να τονιστεί πως η κατανομή του Ti τόσο στην πρωτογενή, όσο και στη δευτερογενή φάση του εξεταζόμενου συστήματος είναι σε σχετικά ομοιόμορφα ποσοστά (περίπου 20 at.%, και 24 at.%, αντίστοιχα), ενώ όπως φανερώνουν και τα δεδομένα του **Πίνακα 5.35** το Ti επιδεικνύει και μια «φιλική» σχέση με τα στοιχεία του Nb και του V που διαφορίζονται στον ενδοδενδριτικό χώρο. Χαρακτηριστικό είναι άλλωστε πως το Ti διατηρεί τις τιμές της ενθαλπίας σχηματισμού στερεού διαλύματος και παραμόρφωσης πλέγματος σε σχέση με τα δυο αυτά στοιχεία σε χαμηλά επίπεδα, ενώ παρουσιάζει μια σχετικά υψηλή τιμή της παραμέτρου Φ.

Τέλος, σε ότι αφορά το ρόλο του V στο μελετώμενο σύστημα, η τιμή H_{ss} της τριπλέτας NbVTi είναι χαμηλότερη σε σχέση με αυτή της τριπλέτας HfZrTi, η οποία κατέχει τη δεύτερη χαμηλότερη τιμή μεταξύ των τριαδικών συστημάτων. Ο ρόλος του V, ως το τρίτο στη σειρά στοιχείο που επηρεάζει τη στερεοποίηση, προκαλεί μεγάλη παραμόρφωση πλέγματος όταν συμμετέχει στο σύστημα Hf-Zr (δ = 7.97) και διαλυτοποιείται σε μικρό ποσοστό (περίπου 2.5 at.%) εντός της πρωτογενούς φάσης, ενώ ένα σημαντικό ποσοστό αυτού απωθείται στον ενδοδενδριτικό χώρο.

Εν κατακλείδι, σε ότι αφορά τη μελέτη των μικροδομικών χαρακτηριστικών του συστήματος $Hf_{25}Zr_{30}Ti_{20}Nb_{15}V_{10}$ που διερευνήθηκαν στο παρόν υποκεφάλαιο, θα μπορούσαν να συναχθούν τα εξής συμπεράσματα:

1) Παρά το γεγονός ότι τα περισσότερα κριτήρια αξιολόγησης των παραμετρικών μοντέλων προέβλεψαν τη δημιουργία ενός μονοφασικού στερεού διαλύματος, το σύστημα τελικά εμφάνισε έντονο διαφορισμό με τη συμμετοχή δυο ευδιάκριτων φάσεων.
2) Το Nb, αν και ήταν το συμμετέχον στοιχείο με το υψηλότερο σημείο τήξης, δεν ηγήθηκε των φαινομένων στερεοποίησης, όπως ήταν αναμενόμενο.
3) Αντιθέτως, τα στοιχεία του Hf και του Zr έπαιξαν τον πρωταγωνιστικό ρόλο εντός της πρωτογενούς φάσης, αποδεικνύοντας ότι η έναρξη της στερεοποίησης επηρεάστηκε από τα στοιχεία που διέθεταν θερμοκρασίες τήξης υψηλότερες από τη θερμοκρασία liquidus μη ισορροπίας.
4) Η κατανομή των κραματικών στοιχείων τόσο εντός της πρωτογενούς, όσο και εντός της τελευταίας στερεοποιούμενης φάσης, φάνηκε να ελέγχεται ισχυρά από τις τιμές της διαφοράς ενθαλπίας ανάμειξης μεταξύ των δυαδικών ζευγών των εξεταζόμενων στοιχείων, τις τιμές της παραμόρφωσης πλέγματος και τις τιμές του παράγοντα Φ που σχετίζεται με τη διαφορά της ενέργειας Gibbs για το σχηματισμό στερεών διαλυμάτων.
5) Τέλος, η μελέτη των διμερών διαγραμμάτων φάσεων συνεισέφερε στην περαιτέρω ερμηνεία του παραδόξου που παρατηρήθηκε.

5.5 Σύστημα HfZrTiMoW

5.5.1 Αξιολόγηση Παραμετρικών Μοντέλων για την Ονομαστική Σύσταση του Συστήματος HfZrTiMoW

Σε αυτή την περίπτωση, εξετάστηκε η σύνθεση μια νέας δομής με βασικό πυρήνα 3 εξαγωνικά στοιχεία (Hf-Zr-Ti) και διερευνήθηκε η επίδραση της προσθήκης δυο κυβικών στοιχείων (Mo-W) σε αυτά. Με τη συμμετοχή των παραπάνω κραματικών προσθηκών, προέκυψε μια δομή με (σχεδόν) ισο-ατομική σύσταση ($Hf_{1.0}Zr_{1.1}Ti_{1.1}Mo_{0.95}W_{0.95}$), με τα ακριβή ποσοστά συμμετοχής του κάθε στοιχείου σε αυτή να περιέχονται στον **Πίνακα 5.36** που ακολουθεί:

Πίνακας 5.36: *Σύσταση κράματος* $Hf_{1.0}Zr_{1.1}Ti_{1.1}Mo_{0.95}W_{0.95}$ *(at.%/ wt.%)*

Σύστημα		Mo	W	Zr	Ti	Hf
HfZrTiMoW	at.%	19	19	20	22	20
	wt.%	15,40	29,50	30,10	17,00	8,10

Η επιλογή της συγκεκριμένης σύστασης έγινε πρωτίστως με στόχο τη μελέτη μιας νέας κατηγορίας πυρίμαχων συστημάτων που βασίζονται ως επί το πλείστον σε εξαγωνικά στοιχεία και δευτερευόντως, για τη διερεύνηση της πιθανής τροποποίησης των μικροδομικών χαρακτηριστικών υπό την επίδραση της αλλαγής του σημείου τήξης του κράματος σε σχέση με το σύστημα που περιγράφηκε στην ενότητα 5.4. Στόχος της ενέργειας αυτής ήταν η μελέτη της πιθανής επίδρασης της αλλαγής του σημείου τήξης στην εξέλιξη των φαινομένων στερεοποίησης στις λαμβανόμενες τελικές δομές.

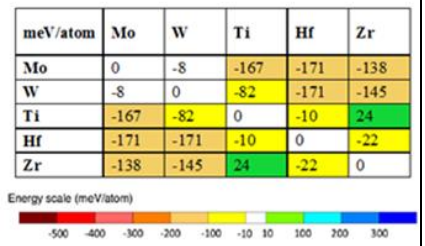
Στον **Πίνακα 5.37** συνοψίζονται οι τιμές των βασικότερων κριτηρίων σχηματισμού φάσεων στερεών διαλυμάτων για τα κράματα υψηλής εντροπίας. Οι παράμετροι που προτείνονται από τον Zhang και τους συνεργάτες του *[Zhang, 2008]* φαίνεται να πληρούνται, ενώ και το μοντέλο της Troparevsky *[Troparevsky, 2015]* εκπληρώνεται πλήρως σε σχέση με τα διευρυμένα του όρια για τα πυρίμαχα κράματα, παρέχοντας ορισμένες ακόμα ενδείξεις για την παραλαβή μονοφασικής δομής. Παράλληλα, και η αξιολόγηση της παραμέτρου Φ *[King, 2016]*, βρίσκεται εντός των προτεινόμενων ορίων για το σχηματισμό ενός απλού στερεού διαλύματος. Θα πρέπει βέβαια να τονιστεί, ότι η τιμή αυτή είναι αρκετά κοντά στα προτεινόμενα βιβλιογραφικά όριά της, γεγονός που μπορεί να οδηγήσει σε πιθανές αποκλίσεις από την αναμενόμενη συμπεριφορά για τέτοιες περιπτώσεις.

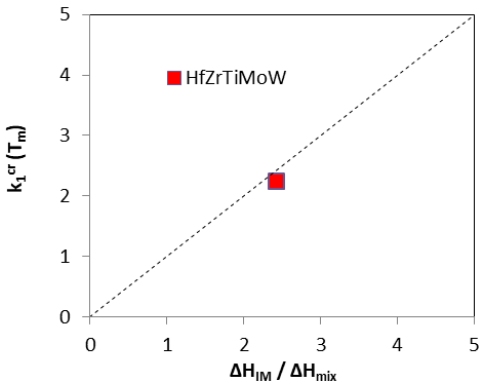
Τέλος, η εφαρμογή του μοντέλου του Senkov *[Senkov, 2016]* επί της ονομαστικής σύστασης του κράματος - αν και οριακά – παρείχε κάποιες πρώτες ενδείξεις για πιθανό διαχωρισμό φάσεων και παραλαβή μη μονοφασικής δομής (**Εικόνα 5.40**).

Επίσης, η παράμετρος γ, προβλέπει την απόκλιση του μελετώμενου συστήματος από τη μονοφασικότητα λαμβάνοντας την τιμή 1.318, μέγεθος που είναι υψηλότερο από το ανώτερο επιτρεπτό όριο του 1.175.

Παρά τις ισχυρές ενδείξεις που δόθηκαν από ορισμένα μοντέλα, δεν θα μπορούσε να ειπωθεί με ασφάλεια ότι τα προαναφερθέντα κριτήρια οδηγούν σε ένα ξεκάθαρο συμπέρασμα σχετικά με την τάση του συστήματος να σχηματίσει ή όχι μια μονοφασική δομή.

Πίνακας 5.37: *Υπολογισθείσες τιμές κριτηρίων σχηματισμού φάσεων στερεών διαλυμάτων για την ονομαστική σύσταση του συστήματος* $Hf_{1.0}Zr_{1.1}Ti_{1.1}Mo_{0.95}W_{0.95}$

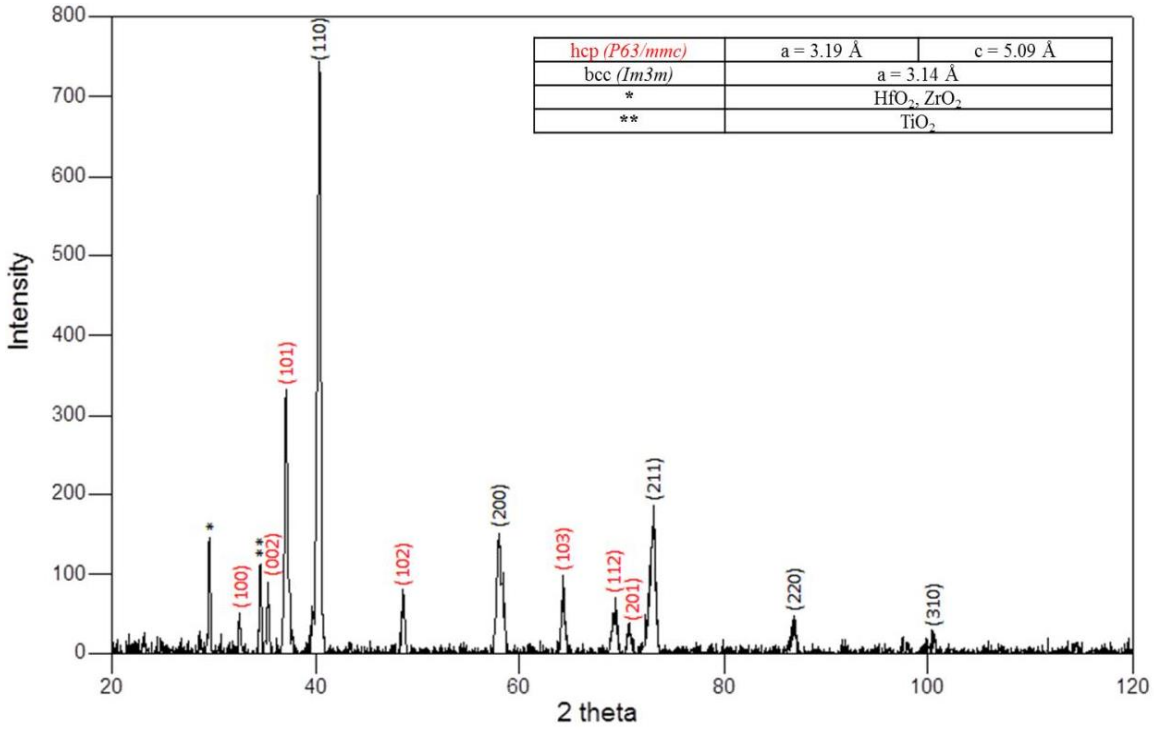
Κριτήρια Σχηματισμού Φάσεων Στερεών Διαλυμάτων στα HEAs							
	Κριτήριο Zhang			**Κριτήριο Troparevsky**	**Κριτήριο King**	**Κριτήριο Senkov**	
Σύστημα $Hf_{1.0}Zr_{1.1}Ti_{1.1}Mo_{0.95}W_{0.95}$	**δ**	**ΔH_{mix}**	**ΔS_{mix}**	**ΔH_f**	**Φ**	**$\frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}}$**	**k_1^{cr}**
	6,89	-5,55	13,36		1,31	2,43	2,25



Εικόνα 5.40: *Επαλήθευση κριτηρίου Senkov [Senkov, 2016] για την ονομαστική σύσταση του συστήματος HfZrTiMoW*

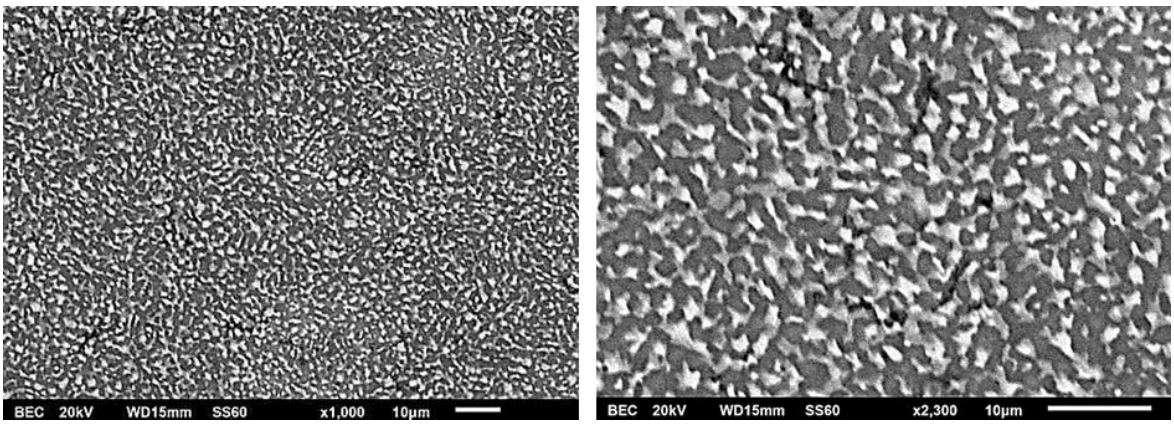
5.5.2 Αξιολόγηση Κρυσταλλικής Δομής και Μικροδομικών Χαρακτηριστικών του Συστήματος HfZrTiMoW

Στην **Εικόνα 5.41** παρουσιάζεται το διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ του συστήματος $Hf_{1.0}Zr_{1.1}Ti_{1.1}Mo_{0.95}W_{0.95}$ με την ύπαρξη πολυάριθμων κορυφών να αντιστοιχούν σε δυο διαφορετικές κρυσταλλικές δομές. Ο σχηματισμός ενός κυβικού bcc και ενός εξαγωνικού hcp πλέγματος με παραμέτρους που αναγράφονται στον πίνακα που εμπεριέχεται στην άνω δεξιά περιοχή του περιθλασιογραφήματος, είναι εμφανής. Σύμφωνα με αυτά τα ευρήματα, δημιουργείται πλέον μια πρώτη ένδειξη για πιθανή τάση διαφορισμού στο μελετώμενο σύστημα βασισμένη στην αξιολόγηση των πραγματικών δεδομένων της κρυσταλλικής του δομής.

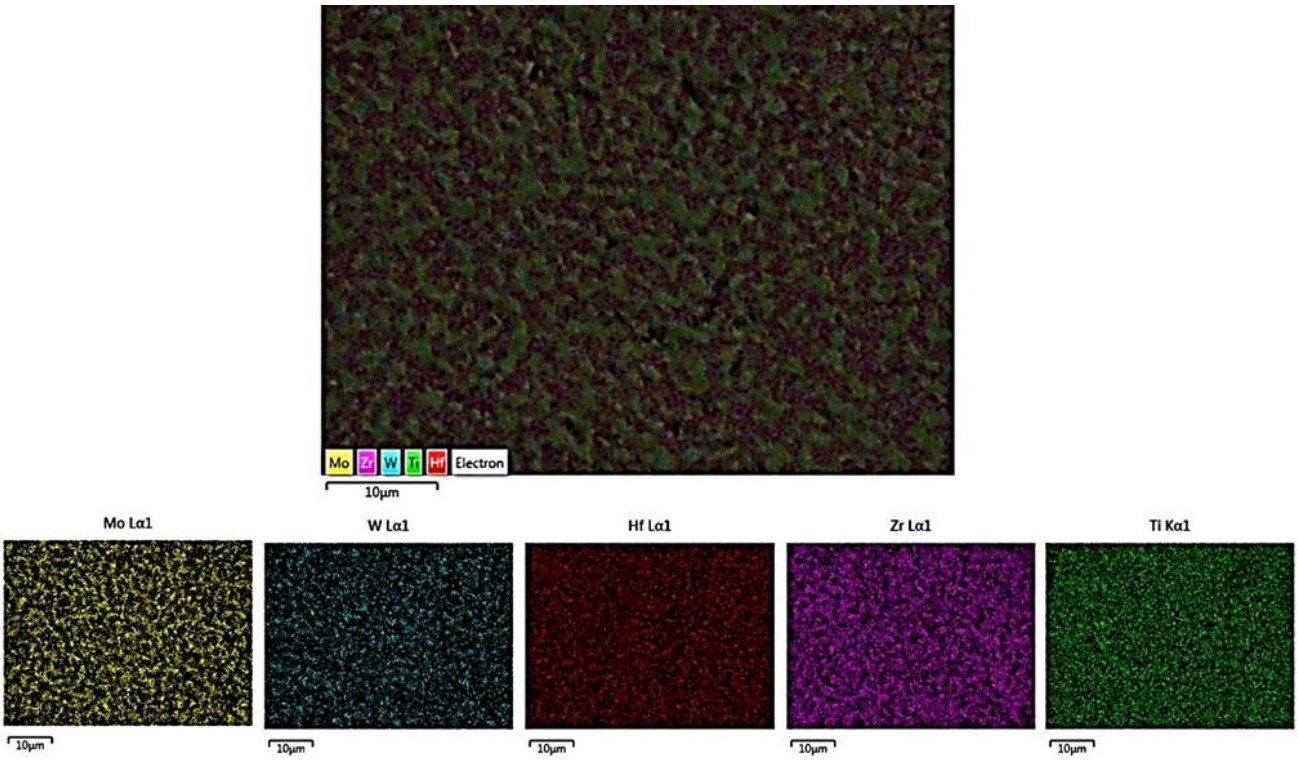


Εικόνα 5.41: *Διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ συστήματος* $Hf_{1.0}Zr_{1.1}Ti_{1.1}Mo_{0.95}W_{0.95}$

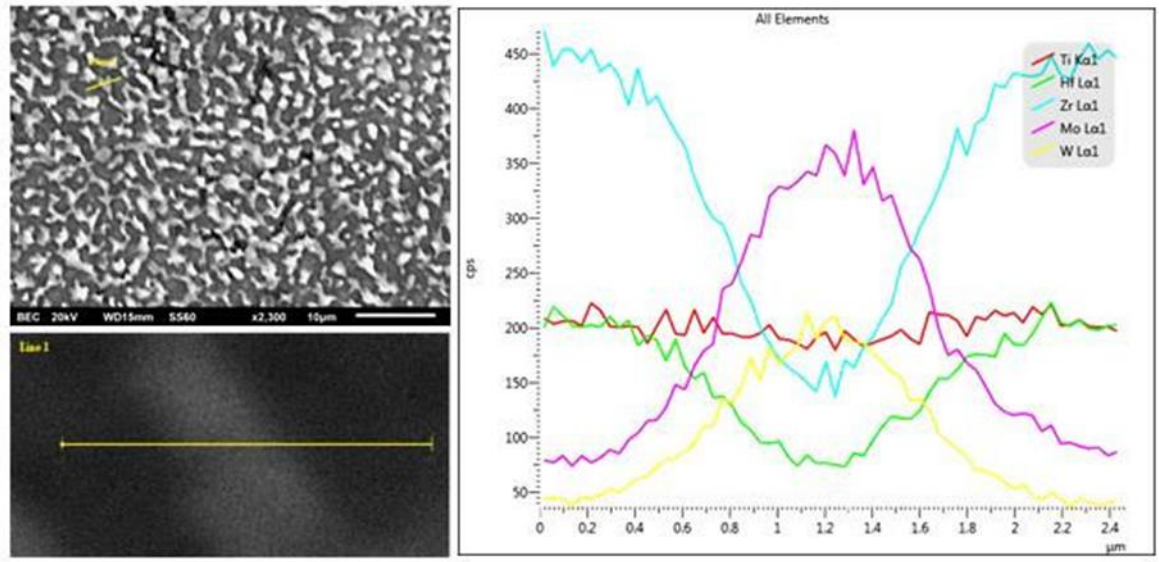
Πράγματι, οι πρώτες ενδείξεις που ελήφθησαν από την Περίθλαση Ακτίνων-Χ, ενισχύθηκαν περαιτέρω και με την ανάλυση των μικροδομικών χαρακτηριστικών του συστήματος, μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και αντίστοιχων στοιχειακών αναλύσεων και ποσοτικής χαρτογράφησης. Έτσι, όπως προκύπτει απ' τις **Εικόνες 5.42**, **5.43** και **5.44**, το κράμα εμφανίζει δυο ευδιάκριτες περιοχές, μια χρωματικά σκούρα και μια ανοιχτή φάση, γεγονός που υποδεικνύει ότι τα φαινόμενα του διαφορισμού είναι πράγματι υπαρκτά. Ειδικότερα, η πρωτογενής φάση (λευκή περιοχή) εμφανίζει υψηλά ποσοστά των δυο κυβικών στοιχείων του Mo και του W, ενώ εντός της δευτερογενούς φάσης αυξάνεται ο διαφορισμός των εξαγωνικών στοιχείων του Hf και του Zr. Η κατανομή του Ti μοιάζει αρκετά ομοιόμορφη σε όλη την έκταση της εξεταζόμενής μικροδομής, όπως φανερώνει και η Line Scan σάρωση της **Εικόνας 5.44**.



Εικόνα 5.42: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης συστήματος* $Hf_{1.0}Zr_{1.1}Ti_{1.1}Mo_{0.95}W_{0.95}$



***Εικόνα 5.43**: Ποσοτική στοιχειακή χαρτογράφηση συστήματος $Hf_{1.0}Zr_{1.1}Ti_{1.1}Mo_{0.95}W_{0.95}$*



***Εικόνα 5.44**: Line Scan στοιχειακή ανάλυση συστήματος $Hf_{1.0}Zr_{1.1}Ti_{1.1}Mo_{0.95}W_{0.95}$*

Πλήθος ερευνητών έχουν αναφερθεί σε παρόμοια φαινόμενα διαφορισμού δομών υψηλής εντροπίας *[Senkov, 2010; Ren, 2010; Park, 2014; Couzinié, 2015; An, 2015; Santodonato, 2015; Ye, 2016]*. Μεταξύ άλλων, ο Senkov και οι συνεργάτες του *[Senkov, 2010]*, ήταν οι πρώτοι που συσχέτισαν το παρατηρούμενο φαινόμενο με συνθήκες στερεοποίησης μη ισορροπίας, που οδηγούν σε μια κινητικά περιορισμένη ομοιογενή κατανομή των εμπλεκόμενων στοιχείων στις αναπτυσσόμενες στερεές φάσεις. Ο εν λόγω διαφορισμός έχει συσχετιστεί επίσης με τις διαφορές των θερμοκρασιών τήξης των συμμετεχό-

ντων στο εκάστοτε σύστημα στοιχείων, καθώς και με την εμφάνιση υψηλών ρυθμών ψύξης που τείνουν να διευρύνουν το εύρος μεταξύ liquidus-solidus.

Αξίζει επίσης να διευκρινιστεί ότι οι λαμβανόμενες εικόνες της μικροδομής του μελετώμενου συστήματος λήφθηκαν από τον πυθμένα της σταγόνας του μηνίσκου ύστερα από την τήξη τόξου, δηλ. σε περιοχές υψηλού ρυθμού ψύξης, όπου σύμφωνα με την προσέγγιση του Senkov *[Senkov, 2010]* επιβεβαιώνουν περαιτέρω τα φαινόμενα του διαφορισμού.

Προσοχή χρειάζεται, ωστόσο σε αυτό το σημείο, καθώς η παρούσα μικροδομή του συστήματος $Hf_{1.0}Zr_{1.1}Ti_{1.1}Mo_{0.95}W_{0.95}$ δεν εμφανίζει κάποιες ομοιότητες με τις αντίστοιχες μικροδομές των Senkov *[Senkov, 2010]* και Couzinié *[Couzinié, 2015]*. Στην πρώτη περίπτωση *[Senkov, 2010]* εντοπίστηκε μια ξεκάθαρη δενδριτική δομή, ενώ στη δεύτερη περίπτωση *[Couzinié, 2015]* παρατηρήθηκε μια δενδριτική μορφολογία με μια βαθμιαία τάση αυτή να εξαφανιστεί. Αντίθετα, το μελετώμενο σύστημα εμφανίζει μια περισσότερο ισοαξονική (ειδικά για τους πλούσιους σε W και Mo πρωτογενείς κόκκους) δομή, που εγείρει κάποια ερωτήματα σχετικά με τον πιθανό ρόλο ή την επίδραση των συνθηκών ανάπτυξης διαφόρων κινητικών δυνάμεων και χαρακτηριστικών (π.χ. θερμοκρασιακή βάθμωση, φαινόμενα υπόψυξης, κατανομή στοιχείων) μπροστά από το μέτωπο της στερεοποίησης, που πιθανόν να τροποποιούν τα φαινόμενα και τους μηχανισμούς του παρατηρούμενου διαφορισμού.

Σε μια προσπάθεια εξακρίβωσης του παρατηρούμενου μηχανισμού στερεοποίησης για το εξεταζόμενο σύστημα, παρουσιάζει ενδιαφέρον ο υπολογισμός ορισμένων παραμέτρων επί της ακριβούς σύστασης κάθε εμφανιζόμενης φάσης και του συνόλου του κράματος με βάση τα ακριβή ποσοστά τους όπως προέκυψαν από σημειακές και ποσοτικές στοιχειομετρικές αναλύσεις, (**Πίνακα 5.38**).

Πίνακας 5.38: *Υπολογισθείσες τιμές κριτηρίων σχηματισμού φάσεων στερεών διαλυμάτων για τις ακριβείς συστάσεις των δυο φάσεων του συστήματος* $Hf_{1.0}Zr_{1.1}Ti_{1.1}Mo_{0.95}W_{0.95}$

			Κριτήριο King				
		δ	**H_{max}**	**H_{ss}**	**ΔS_{mix}**	**Φ**	**T_m [K]**
Ακριβής σύσταση κράματος	**Πρωτογενής φάση** *Mo = 41,00 at.%* *W = 29,90 at.%* *Hf = 6,61 at.%* *Zr = 5,63 at.%* *Ti = 16,87 at.%*	4,81	-15,27	-5,72	11,38	2,54	2905
	Δευτερογενής φάση *Hf = 34,40 at.%* *Zr = 48,67 at.%* *Ti = 16,93 at.%*	3,01	-0,36	1,12	8,46	49,57	2226
	Σύνολο κράματος *Mo =18,31 at.%* *W = 13,88 at.%* *Hf = 20,60 at.%* *Zr = 28,78 at.%* *Ti = 18,42 at.%*	6,14	-21.02	1.25	13.14	1.52	2530

Η λευκή περιοχή (πρωτογενής φάση) εμφανίζει μια σημαντικά υψηλότερη τιμή θερμοκρασίας τήξης σε σχέση με τη δευτερογενή φάση, γεγονός που αποτελεί μια ισχυρή ένδειξη ότι τα στοιχεία του W και του Mo, που περιέχονται σε αυτή σε μεγαλύτερα ποσοστά, είναι και τα πρώτα που εκκινούν τη στερεοποίηση. Αντίθετα, η εμφάνιση των στοιχείων με τα μικρότερα σημεία τήξης εντός της δευτερογενούς φάσης, στην πράξη μοιάζει να στερεί από αυτά την ευκαιρία να ξεκινήσουν αρχικά την πυρηνοποίηση και στη συνέχεια το μηχανισμό στερεοποίησης. Η θεώρηση αυτή βρίσκεται σε πλήρη συμφωνία με τις εικασίες του Senkov και των συνεργατών του *[Senkov, 2010]* σχετικά με το ρόλο που παίζει το σημείο τήξης (τουλάχιστον) κατά την έναρξη των φαινομένων στερεοποίησης.

Μαζί μ' αυτά, και οι δυο περιοχές χαρακτηρίζονται από ιδιαίτερα υψηλές τιμές παραμέτρου Φ (Φ = 2.54 για την πρωτογενή και Φ = 49.57 για τη δευτερογενή φάση) και σχετικά χαμηλές τιμές παραμόρφωσης πλέγματος (δ = 4.8 για την πρωτογενή και δ = 3.01 για τη δευτερογενή φάση), ιδίως ύστερα από τη σύγκρισή τους με τις αντίστοιχες τιμές της ονομαστικής σύστασης του κράματος (βλ. **Πίνακα 5.37**).

Με βάση τις παρατηρήσεις αυτές, μπορεί να υποτεθεί ότι το σύστημα τείνει να διαχωριστεί σε δυο φάσεις, οι οποίες χαρακτηρίζονται, με βάση τις αντίστοιχες υπολογισθείσες τιμές των μοντέλων πρόβλεψης, από έναν υψηλό βαθμό σταθερότητας. Ανατρέχοντας, βέβαια, στις τιμές πρόβλεψης των θεωρητικών μοντέλων για την ονομαστική σύσταση του κράματος, η πρόβλεψη αυτή έρχεται σε πλήρη συμφωνία με τις επιφυλάξεις που έχουν διατυπωθεί *[Tsai, 2017; Pickering, 2016]* σχετικά με το ότι τα πολυπαραμετρικά αυτά μοντέλα πρόβλεψης των φάσεων στερεών διαλυμάτων δεν αντικατοπτρίζουν πάντα και υπό όλες τις συνθήκες την ακριβή μικροδομή του εξεταζόμενου συστήματος.

Επιστρέφοντας και πάλι στα αποτελέσματα του εξεταζόμενου συστήματος, διαπιστώθηκε ότι τα στοιχεία με το υψηλότερο σημείο τήξης είναι αυτά που στερεοποιούνται πρώτα, οδηγώντας παράλληλα σε διαχωρισμό εντός του τελευταίου στερεοποιούμενου υγρού τα στοιχεία εκείνα με τις μικρότερες τιμές σημείων τήξης. Ο Couzinié και οι συνεργάτες του *[Couzinié, 2015]* έχουν εκφράσει παρόμοιες σκέψεις στις ερευνητικές τους προτάσεις αναφορικά με την επίδραση του σημείου τήξης στο διαφορισμό αντίστοιχων δομών.

Οι λόγοι που σχετίζονται με αυτή τη συμπεριφορά αφορούν, πέρα από τη διαφοροποίηση των θερμοκρασιών τήξης, και το μέγεθος της παραμόρφωσης πλέγματος που προκαλούν τα στοιχεία του Hf, του Zr και του Ti στο πλέγμα των W-Mo. Για παράδειγμα, η ομοιόμορφη κατανομή του Ti σε όλη την έκταση της μικροδομής (παρά τη χαμηλή τιμή θερμοκρασίας τήξης που αυτό φέρει) ερμηνεύεται από το γεγονός ότι το ατομικό του μέγεθος είναι παρόμοιο με αυτό των στοιχείων του W και του Mo και διαφέρει σημαντικά κυρίως από αυτό του Zr. Προεκτείνοντας περαιτέρω το παραπάνω σκεπτικό, διαπιστώνεται ότι τα στοιχεία του Mo και του W (που εκκινούν τη στερεοποίηση) παγιδεύουν σε ένα προηγούμενο στάδιο τα στοιχεία του Hf, του Zr και του Ti και στην πράξη, σε μια σειρά αντιστρόφως ανάλογη του μεγέθους των ατομικών τους ακτίνων (βλ. **Πίνακα 5.39**), προκαλούν μικρότερη παραμόρφωση πλέγματος. Έτσι, τα στοιχεία του Hf και του Zr που προκαλούν τη μεγαλύτερη παραμόρφωση πλέγματος συμμετέχουν μόλις σε ένα ποσοστό της τάξης του 6 at.% στην πρωτογενή φάση, σε αντίθεση με το Ti που ενώ προκαλεί μεγαλύτερη παραμόρφωση πλέγματος (σε σχέση με το Mo και το W), εντοπίζεται σε υψηλότερα ποσοστά (της τάξης του 17 at.%) εντός της πρωτογενούς φάσης.

Συμπερασματικά, παρά το γεγονός ότι όλα αυτά τα κραματικά στοιχεία διαθέτουν μια προδιάθεση να σχηματίσουν απλά στερεά διαλύματα, φαίνεται πως η επίδραση της παραμόρφωσης πλέγματος παίζει κυρίαρχο ρόλο στη στοιχειακή διάλυση εντός του πρωτογενούς W-Mo πλέγματος.

Τέλος, σε αυτό το σημείο θα πρέπει να υπογραμμιστεί πως η ερμηνεία και η κατανόηση των φαινομένων στερεοποίησης δεν σχετίζεται αποκλειστικά και μόνο με την αξιολόγηση των τιμών της θερμοκρασίας τήξης ή/και της παραμόρφωσης του πλέγματος. Προφανώς, υπάρχουν και άλλοι παράγοντες (όπως η διαφορά στις τιμές της ηλεκτραρνητικότητας ή στις τιμές της συγκέντρωσης ηλεκτρονίων σθένους) που πιθανώς επηρεάζουν σε σημαντικό βαθμό τη μικροδομική εξέλιξη, ανακηρύσσοντας τη συνολική διαδικασία ως ένα πολυπαραμετρικό πρόβλημα.

Για παράδειγμα, με βάση τους κανόνες περί τοπολογικής σταθερότητας και χημικής συμβατότητας, η σχέση μεταξύ σχηματισμού των δομών υψηλής εντροπίας και των τιμών της ηλεκτραρνητικότητας, υποδεικνύει ότι όσο μικρότερη είναι η τιμή αυτή, τόσο πιο ευνοϊκός είναι ο σχηματισμός φάσεων στερεών διαλυμάτων *[Ji, 2015]*. Από τα δεδομένα του **Πίνακα 5.39** φαίνεται πως το στοιχείο του Ti, που διαθέτει υψηλότερη τιμή ηλεκτραρνητικότητας σε σχέση με αυτές του Hf και του Zr, εντοπίζεται και σε υψηλότερα ποσοστά στην πρωτογενή φάση. Αυτό ωστόσο, αποτελεί έναν πρώιμο προβληματισμό και θα πρέπει να αναλυθεί εκτενέστερα. Με βάση το ίδιο σκεπτικό, πάντως, και η επίδραση της συγκέντρωσης των ηλεκτρονίων σθένους (VEC) στην σταθερότητα των σχηματιζόμενων φάσεων, έχει αναφερθεί πως επιδρά σημαντικά στο σχεδιασμό νέων δομών και την αξιολόγηση των μικροδομικών τους χαρακτηριστικών *[Guo, 2011b]*.

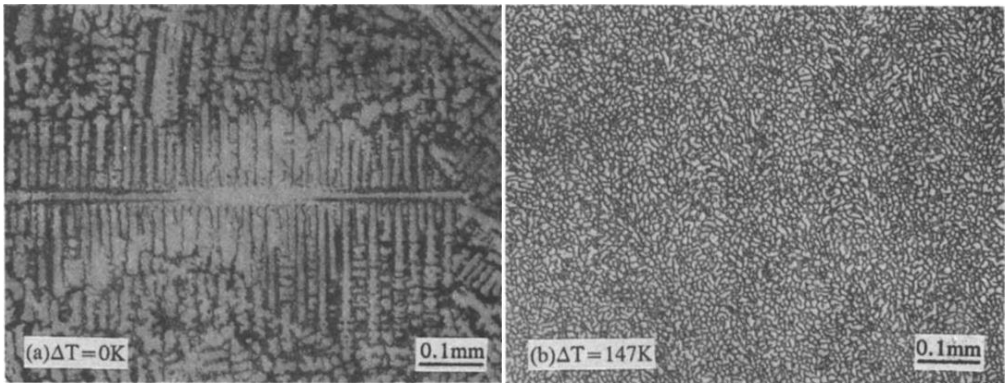
Πίνακας 5.39: *Τιμές ατομικής ακτίνας, ηλεκτραρνητικότητας και συγκέντρωσης ηλεκτρονίων σθένους (VEC) για τα συμμετέχοντα στο σύστημα* $Hf_{1.0}Zr_{1.1}Ti_{1.1}Mo_{0.95}W_{0.95}$ *κραματικά στοιχεία*

Στοιχείο	Ατομική Ακτίνα (Å)	Ηλεκτραρνητικότητα	VEC
Mo	1,363	2,16	6
W	1,367	2,36	6
Ti	1,462	1,54	4
Hf	1,578	1,3	4
Zr	1,603	1,33	4

Πέρα από την ερμηνεία των φαινομένων στερεοποίησης που επιχειρήθηκε στις προηγούμενες παραγράφους, άξια προσοχής είναι επίσης και η ιδιαίτερα λεπτομερής μικροδομή που αποτυπώνεται στην **Εικόνα 5.42**, με την παρουσία των δυο φάσεων να μην ξεπερνά σε πάχος τα 3 μm. Η εμφάνιση μιας τέτοιας εξαιρετικά λεπτόκοκκης δομής δημιουργεί κάποιες πρώτες εικασίες σχετικά με την προέλευσή της και πιθανώς συνδέεται με φαινόμενα ανώμαλης ευτηκτικής στερεοποίησης.

Σε μια προσπάθεια συσχέτισης του παρατηρούμενου φαινομένου με την εμφάνιση ανώμαλης ευτηκτικής μικροδομής πραγματοποιήθηκε μελέτη της διεθνούς βιβλιογραφίας τόσο στα συστήματα υψηλής εντροπίας, όσο και σε άλλα διμερή συστήματα. Παρά το γεγονός ότι τα ευρήματα στην πρώτη περίπτωση ήταν ελάχιστα, στη δεύτερη περίπτωση υπήρξαν κάποιες χρήσιμες διαπιστώσεις.

Για παράδειγμα, στην περίπτωση του δυαδικού κράματος Co-20% Sb, του οποίου η μικροδομή παρουσιάζεται στην **Εικόνα 5.43** *[Wei, 1993]*, διαπιστώθηκε ότι πάνω από ένα ανώτατο όριο υπόψυξης (ΔΤ = 150 Κ) αναπτύχθηκαν στο σύστημα μόνο φαινόμενα ανώμαλης ευτηκτικής στερεοποίησης, ενώ για μικρότερης έντασης υπόψυξη (ΔΤ = 0-50 Κ), η ευτηκτική φυλλοειδής μορφολογία ήταν και η μοναδική που αναπτύχθηκε. Οι ερευνητές επεσήμαναν επίσης ότι, παρά το γεγονός ότι η ανώμαλη ευτηκτική μορφολογία είναι το προιόν της ταχείας στερεοποίησης, αυτή αποδεικνύεται θερμοδυναμικώς σταθερότερη σε σχέση με τη φυλλοειδή ευτηκτική δομή που σχηματίζεται υπό συνθήκες βραδείας στερεοποίησης.



Εικόνα 5.43: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης που φανερώνουν τη μεταβολή της μικροδομής του υποευτηκτικού συστήματος Co-20% Sb με την αύξηση της υπόψυξης [Wei, 1993]*

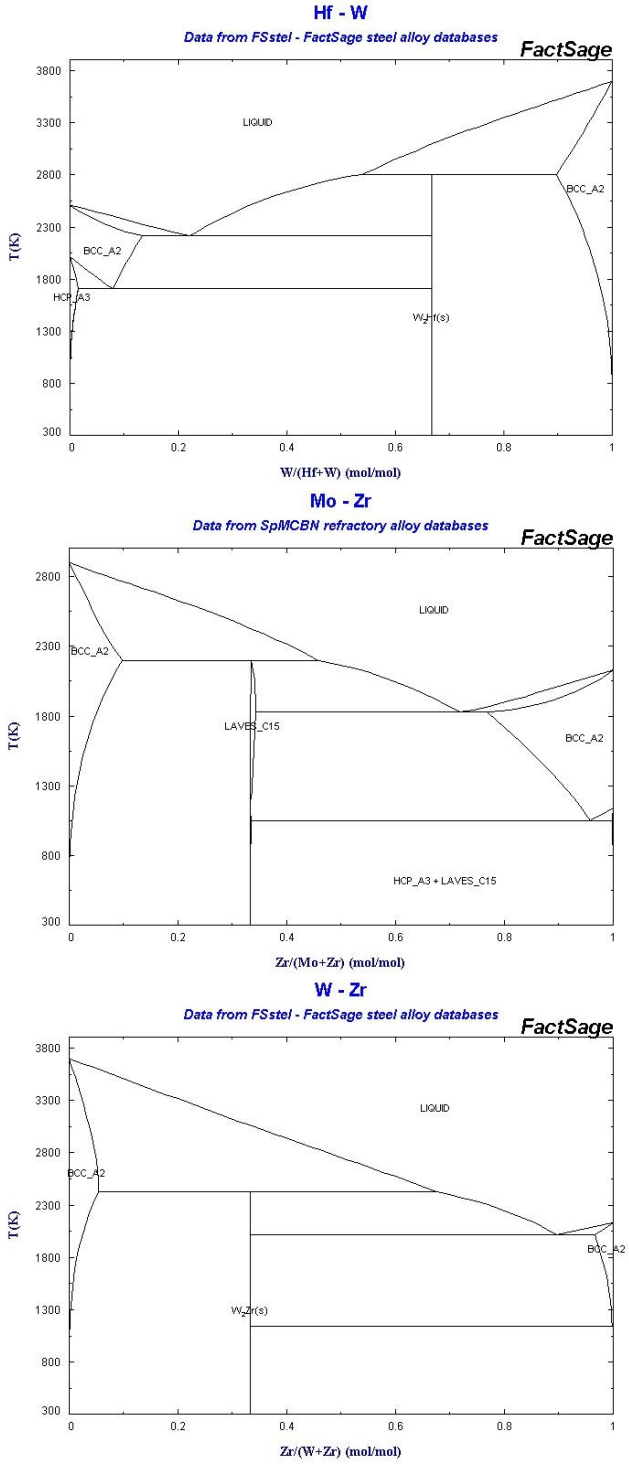
Αυτό που είναι ιδιαίτερα ενδιαφέρον ωστόσο, είναι η μεγάλη ομοιότητα της μικροδομής της **Εικόνας 5.43 (b)** με αυτή της μικροδομής του εξεταζόμενου συστήματος HfZrTiMoW της **Εικόνας 5.42**. Από την παραπάνω σύγκριση προέκυψαν ορισμένες διαπιστώσεις:

α) Αν και από τεχνικής πλευράς δε διατίθεται ο κατάλληλος εξοπλισμός μέτρησης της υπόψυξης, εντούτοις με βάση τα παραπάνω δεδομένα, γίνονται κάποιες πρώτες υποθέσεις ότι η μικροδομή της **Εικόνας 5.42** του κράματος HfZrTiMoW αντικατοπτρίζει έναν υψηλό βαθμό υπόψυξης (πιθανώς πάνω από 150 Κ).

β) Η παρουσία της ανώμαλης ευτηκτικής δομής ως η επικρατέστερη για το εξεταζόμενο σύστημα φαίνεται πως ενισχύεται περαιτέρω με τη μελέτη των δυαδικών διαγραμμάτων φάσεων των στοιχείων Hf-W, Mo-Zr και W-Zr (βλ. **Εικόνα 5.44**), μιας και στα τρία αυτά διαγράμματα εντοπίζεται η ύπαρξη ευτηκτικών σημείων στις θερμοκρασίες των 2250^{o}C, 1800^{o}C και 1900 ^{o}C, αντίστοιχα.

γ) Η ιδιαίτερα λεπτομερής ανώμαλη ευτηκτική δομή του συστήματος HfZrTiMoW μπορεί να ερμηνευτεί περαιτέρω λαμβάνοντας υπόψη τις μεταβλητές της θερμοκρασιακής βαθμίδας στο υγρό και της βαθμίδας της σύστασης. Καθώς η βαθμίδα της θερμοκρασίας στο υγρό αυξάνεται, η έκταση των διεπιφανειών μειώνεται και ειδικότερα στην περίπτωση διαμορφώσεων κυτταροειδούς μορφολογίας, το μέγεθός αυτών μειώνεται δραστικότερα με στόχο της εξασφάλιση σταθερότερων δομών μειωμένης επιφανειακής ενέργειας *[Savas, 1985]*. Προς την ίδια κατεύθυνση, καθώς αυξάνεται ο ρυθμός ανάπτυξης, ευνοείται η πα-

ραλαβή πιο εκλεπτυσμένων δομών, εξαιτίας της μείωσης/περιορισμού των μονοπατιών διάχυσης εντός του συστήματος. Τέλος, σε ότι αφορά την επίδραση της σύστασης στη διαμόρφωση της υπόψυξης, έχει αποδειχθεί ότι και αυτή παίζει σημαντικό ρόλο οδηγώντας στην παραλαβή πολύπλευρων ή σφαιρικών διαμορφώσεων. Ο τρόπος που θα επηρεάσει η βαθμίδα της σύστασης τη διαμόρφωση της μικροδομής ποικίλει και οδηγεί στο σχηματισμό πρωτογενών ευτηκτικών φάσεων ή πιο περίπλοκων δομών *[Croker, 1975]*.



Εικόνα 5.44: *Διμερή διαγράμματα φάσεων Hf-W, Mo-Zr και W-Zr [http://www.crct.polymtl.ca/reacweb.htm]*

δ) Οι πρώτες ενδείξεις ότι το σύστημα HfZrTiMoW φαίνεται να ακολουθεί την ανώμαλη ευτηκτική στερεοποίηση επαληθεύτηκαν βιβλιογραφικά από παρόμοιες εικόνες μικροδομών (δυαδικών συστημάτων), ανοίγοντας ένα νέο κεφάλαιο στην περαιτέρω ανάλυση και ερμηνεία του πολύπλοκου αυτού μηχανισμού στερεοποίησης. Σε κάθε περίπτωση τα δεδομένα που παρουσιάστηκαν χρήζουν περαιτέρω έρευνας και σίγουρα απαιτείται η αριθμητική καταγραφή των φαινομένων της υπόψυξης και της λανθάνουσας θερμότητας τήξης με σκοπό να ειπωθεί με ασφάλεια εάν και κατά πόσο η παρατηρούμενη μικροδομή είναι ανώμαλη ευτηκτική. Τα πρώτα στοιχεία ωστόσο που παρουσιάστηκαν αποτελούν χρήσιμα εφόδια για τη μελλοντική εξέλιξη της ανάλυσής αυτής.

Συμπερασματικά, με βάση τα όσα καταγράφηκαν, η διαμόρφωση της μικροδομής του κράματος $Hf_{1.0}Zr_{1.1}Ti_{1.1}Mo_{0.95}W_{0.95}$ μπορεί να ερμηνευτεί βάση δυο πιθανών σεναρίων:

1) Πρώτο σενάριο: Επίδραση σημείου τήξης στο διαφορισμό

Όπως έχει καταγραφεί στις περισσότερες δενδριτικές δομές της βιβλιογραφίας, ο διαφορισμός που προκύπτει στις μικροδομές οφείλεται στη διεύρυνση του θερμοκρασιακού εύρους μεταξύ liquidus και solidus που κινητικά περιορίζει το σχηματισμό μιας ομοιόμορφης μικροδομής. Ο διαφορισμός αυξάνεται λόγω των διαφορετικών σημείων τήξης των στοιχείων, ενώ τα στοιχεία με το υψηλότερο σημείο τήξης είναι αυτά που στερεοποιούνται πρώτα, οδηγώντας παράλληλα σε διαχωρισμό εντός του τελευταίου στερεοποιούμενου υγρού τα στοιχεία εκείνα με τις μικρότερες τιμές σημείων τήξης.

Εν προκειμένω, στο σύστημα $Hf_{1.0}Zr_{1.1}Ti_{1.1}Mo_{0.95}W_{0.95}$ η πρωτογενής φάση (λευκή περιοχή) εμφανίζει υψηλά ποσοστά των δυο κυβικών στοιχείων του Mo και του W, που φέρουν τις υψηλότερες τιμές σημείων τήξης, ενώ εντός της δευτερογενούς φάσης αυξάνεται ο διαφορισμός των εξαγωνικών στοιχείων του Hf και του Zr με τα χαμηλότερα σημεία τήξης. Η κατανομή του Ti μοιάζει αρκετά ομοιόμορφη σε όλη την έκταση της εξεταζόμενης μικροδομής. Ωστόσο, η απουσία της χαρακτηριστικής δενδριτικής μορφολογίας σε συνδυασμό με την παραλαβή μιας ιδιαίτερα λεπτομερούς μικροδομής, οδήγησε στη διατύπωση και μιας δεύτερης υπόθεσης σχετικά με το μηχανισμό στερεοποίησης.

2) Δεύτερο σενάριο: Ανώμαλη ευτηκτική μορφολογία

Οι ομοιότητες της λεπτομερούς μικροδομής του συστήματος $Hf_{1.0}Zr_{1.1}Ti_{1.1}Mo_{0.95}W_{0.95}$ με άλλες βιβλιογραφικές δομές αποτέλεσε μια πρώτη ένδειξη για την ύπαρξη φαινομένων ανώμαλου ευτηκτικού μετασχηματισμού, η οποία ενισχύθηκε περαιτέρω με τη μελέτη των διμερών διαγραμμάτων φάσεων των συμμετεχόντων στο σύστημα στοιχείων.

Ωστόσο, η αδυναμία υπολογισμού του βαθμού της υπόψυξης δημιουργεί κάποιες επιφυλάξεις σχετικά με τη δράση του συγκεκριμένου μηχανισμού αν και πιστεύεται πως η υπόψυξη είναι τέτοια που δεν επέτρεψε την παράλληλη ανάπτυξη μιας κλασσικής ευτηκτικής δομής, αλλά τελικά προώθησε την παραλαβή ενός ανώμαλου τύπου στερεοποίησης. Έτσι, προτείνεται πως στην περίπτωση αυτή είναι πιθανό να δημιουργήθηκε αρχικά μια ιδιαίτερα λεπτομερής ευτηκτική μορφολογία, η οποία έσπασε σε λεπτομερέστερα τμήματα *[Goetzinger, 1998b]* και τελικά οδήγησε στην παραλαβή της συγκεκριμένης ανώμαλης ευτηκτικής μορφολογίας.

5.6 Σύστημα HfZrTiMoWTa

5.6.1 Κριτήρια Επιλογής Συστήματος HfZrTiMoWTa

Το τελευταίο σύστημα που θα αναλυθεί στα πλαίσια της παρούσας διδακτορικής διατριβής ως προς τα μικροδομικά του χαρακτηριστικά συνίσταται από 3 εξαγωνικά στοιχεία (Hf, Zr και Ti) και 3 κυβικά στοιχεία (Mo, W και Ta). Στην ουσία, στο σύστημα της ενότητας 5.5 (HfZrTiMoW) προστέθηκε ένα ακόμα κραματικό μέσο και προέκυψε η δομή HfZrTiMoWTa.

Στόχος της συγκεκριμένης προσπάθειας ήταν αρχικά η διερεύνηση της επίδρασης της αύξησης του αριθμού των κραματικών προσθηκών στη μεταβολή του εντροπικού παράγοντα της λαμβανόμενης δομής και ο συσχετισμός αυτού του φαινομένου με την πιθανή τροποποίηση των τελικών μικροδομικών χαρακτηριστικών του λαμβανόμενου συστήματος. Επιπροσθέτως, η προσπάθεια αυτή έλαβε χώρα καθώς στη βιβλιογραφία δεν έχει καταγραφεί ξανά η σύνθεση της συγκεκριμένης δομής υψηλής εντροπίας και γενικά θα μπορούσε να ειπωθεί ότι οι ερευνητικές προσπάθειες που αφορούν συστήματα υψηλής εντοπίας αποτελούμενα από 6 κραματικά μέσα είναι σχετικά περιορισμένες *[Wen, 2009; Zhu, 2010; Cantor, 2014; Chen, 2017]*, σε σχέση πάντα με τις πολυάριθμες πηγές που αφορούν τα πενταδικά συστήματα. Μαζί μ' αυτά, βασική επιδίωξη ήταν και η περαιτέρω ανάλυση των μικροδομικών χαρακτηριστικών του συστήματος και η διερεύνηση της εμφάνισης ή μη κάποιων ιδιαίτερων μορφολογικών χαρακτηριστικών (όπως πχ η ανώμαλη ευτηκτική μικροδομή).

5.6.1 Αξιολόγηση Παραμετρικών Μοντέλων για την Ονομαστική Σύσταση του Συστήματος HfZrTiMoWTa

Με τη συμμετοχή των παραπάνω κραματικών προσθηκών, προέκυψε μια δομή με ισοατομική σύσταση (HfZrTiMoWTa), με τα ακριβή ποσοστά συμμετοχής του κάθε στοιχείου σε αυτή να καταγράφονται στον **Πίνακα 5.40** που ακολουθεί:

Πίνακας 5.40: *Σύσταση κράματος HfZrTiMoWTa (at.%/ wt.%)*

Σύστημα		Mo	Ta	W	Zr	Ti	Hf
HfZrTiMoTaW	at.%	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7	16,7
	wt.%	12,40	23,30	23,70	11,70	6,20	23,00

Στον **Πίνακα 5.41** συνοψίζονται οι τιμές των βασικότερων κριτηρίων σχηματισμού φάσεων στερεών διαλυμάτων για τα κράματα υψηλής εντροπίας. Οι παράμετροι που προτείνονται από τον Zhang *[Zhang, 2008]* φαίνεται να πληρούνται, ενώ η αυξημένη τιμή του εντροπικού όρου είναι σαφώς αναμενόμενη, καθώς για αριθμό κραματικών στοιχείων N = 6, η τιμή ΔS_{mix} αναμένεται στα 1.79R (R=8.314 J/K·mol).

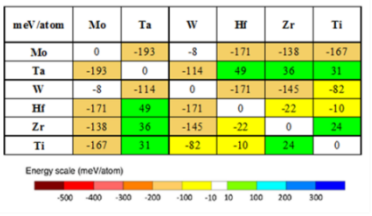
Προς την ίδια κατεύθυνση, και το μοντέλο της Troparevsky *[Troparevsky, 2015]* εκπληρώνεται πλήρως, ενώ παράλληλα, η αξιολόγηση της παραμέτρου Φ, *[King, 2016]*, έδωσε μια τιμή που βρίσκεται εντός μεν των προτεινόμενων ορίων για το σχηματισμό ενός

απλού στερεού διαλύματος, αλλά πολύ κοντά δε στα προτεινόμενα βιβλιογραφικά όριά της (Φ>1). Το γεγονός αυτό μπορεί να οδηγήσει σε πιθανές αποκλίσεις από την αναμενόμενη συμπεριφορά για τέτοιες περιπτώσεις.

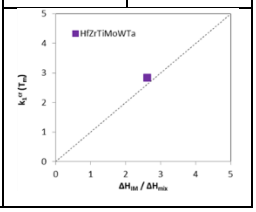
Επιπροσθέτως, η εφαρμογή του μοντέλου του Senkov *[Senkov, 2016]* επί της ονομαστικής σύστασης του κράματος - αν και οριακά – παρείχε κάποιες πρώτες ενδείξεις για πιθανή δημιουργία απλών φάσεων στερεών διαλυμάτων., ενώ τέλος, η αξιολόγηση του γεωμετρικού παράγοντα γ, *[Wang, 2015]* με προτεινόμενη οριακή τιμή $\gamma < 1.175$ για την παραλαβή απλών στερεών διαλυμάτων, φαίνεται πως βρίσκεται για μια ακόμα φορά εκτός του βιβλιογραφικού αυτού ορίου, λαμβάνοντας την τιμή $\gamma = 1.320$.

Συμπερασματικά η αξιολόγηση των θεωρητικών μοντέλων πρόβλεψης φάσεων στερεών διαλυμάτων για την ονομαστική σύσταση του συστήματος HfZrTiMoWTa δεν έδωσαν μια σαφή εικόνα για την τελική διαμόρφωση αυτών.

Πίνακας 5.41: *Υπολογισθείσες τιμές κριτηρίων σχηματισμού φάσεων στερεών διαλυμάτων για την ονομαστική σύσταση του συστήματος HfZrTiMoWTa*

	Κριτήρια Σχηματισμού Φάσεων Στερεών Διαλυμάτων στα HEAs						
	Κριτήριο Zhang			Κριτήριο Troparevsky	Κριτήριο King	Κριτήριο Senkov	
Σύστημα HfZrTiMoWTa	δ	ΔH_{mix}	ΔS_{mix}	ΔH_f	Φ	$\frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}}$	k_1^{cr}
	7,43	-4,46	14,90		1,029	2,61	2,83

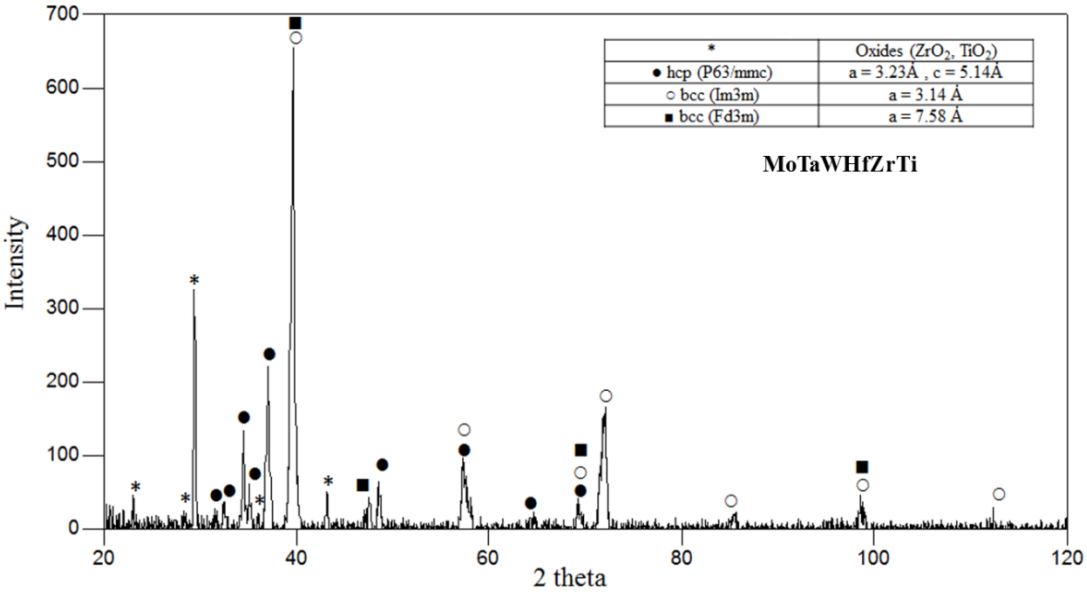
meV/atom	Mo	Ta	W	Hf	Zr	Ti
Mo	0	-193	-8	-171	-138	-167
Ta	-193	0	-114	49	36	31
W	-8	-114	0	-171	-145	-82
Hf	-171	49	-171	0	-22	-10
Zr	-138	36	-145	-22	0	24
Ti	-167	31	-82	-10	24	0



5.6.2 Αξιολόγηση Κρυσταλλικής Δομής και Μικροδομικών Χαρακτηριστικών του Συστήματος HfZrTiMoWTa

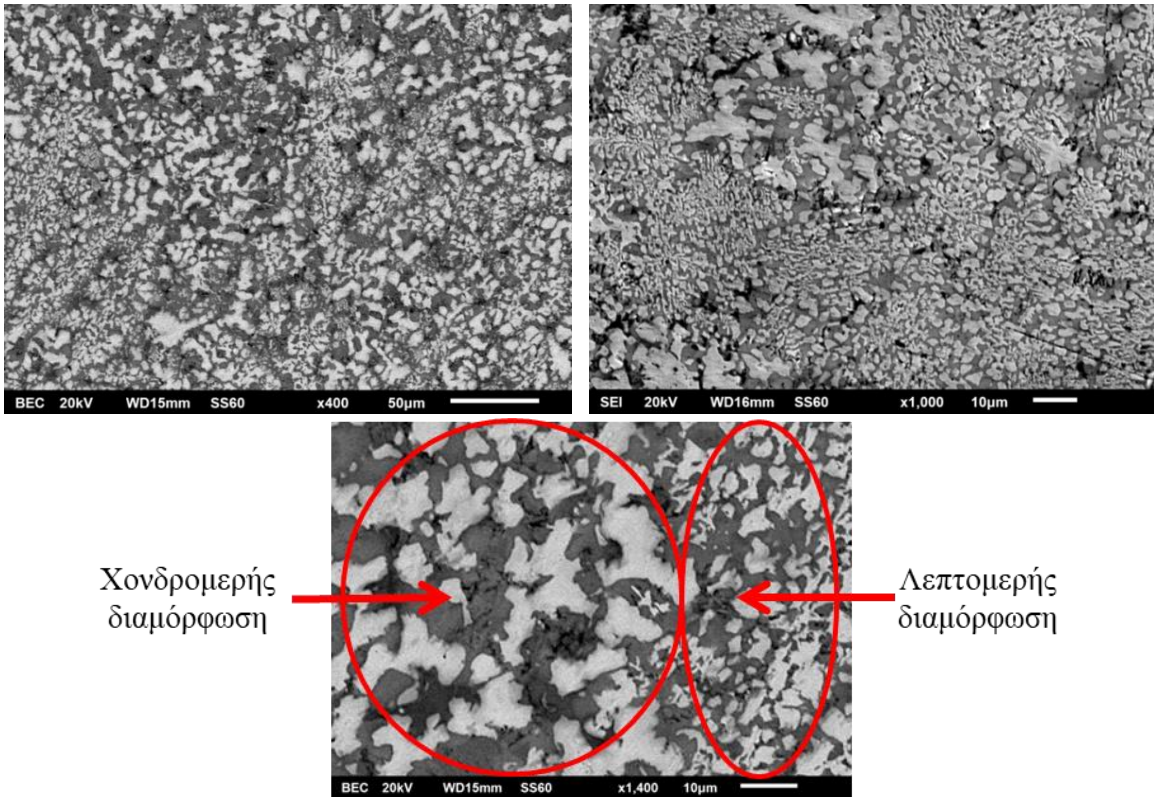
Στην **Εικόνα 5.45** παρουσιάζεται το διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ του συστήματος HfZrTiMoWTa με την ύπαρξη πολυάριθμων κορυφών να αντιστοιχούν σε διαφορετικές κρυσταλλικές δομές. Ύστερα από την ταυτοποίηση των εμφανιζόμενων κορυφών προσδιορίστηκαν δυο κυβικά bcc συστήματα και ένα εξαγωνικό hcp, ενώ εντοπίστηκαν και δυο κορυφές που αντιστοιχούν στο σχηματισμό οξειδίων του Zr ή του Ti, ως αποτέλεσμα πιθανής επιμόλυνσης του δείγματος κατά τη μέθοδο παραγωγής του. Οι σταθερές του πλέγματος των εμφανιζόμενων συστημάτων αναγράφονται στον πίνακα που εμπεριέχεται στην άνω δεξιά περιοχή του περιθλασιογραφήματος.

Άξιο προσοχής είναι επίσης το γεγονός ότι σε σχέση με το αντίστοιχο διάγραμμα περίθλασης του πενταδικού συστήματος HfZrTiMoW, στο εν λόγω εξαστοιχειακό σύστημα εμφανίστηκε ένα δεύτερο κυβικό bcc σύστημα με περίπου διπλάσια σταθερά πλέγματος. Το στοιχείο αυτό είναι αναμενόμενο αν αναλογιστεί κανείς ότι η προσθήκη ενός έκτου στοιχείου στο πενταδικό σύστημα αύξησε την παραμόρφωση του πλέγματος και επηρέασε άμεσα τη διαμόρφωση της κρυσταλλικής του δομής.



Εικόνα 5.45: *Διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ συστήματος HfZrTiMoWTa*

Στην **Εικόνα 5.46** παρουσιάζεται η μικροδομή του συστήματος HfZrTiMoWTa σε 3 διαφορετικές μεγεθύνσεις. Διακρίνεται η ύπαρξη δυο ευδιάκριτων περιοχών; μιας λευκής και μιας σκούρας περιοχής, αλλά και δυο διαφορετικών διαμορφώσεων εντός της μικροδομής. Αναλυτικότερα εντοπίζεται μια πιο λεπτομερής/πυκνή μορφολογία και μια πιο χονδρομερής διαμόρφωση.



Εικόνα 5.46: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης συστήματος HfZrTiMoWTa*

Στον **Πίνακα 5.42** συνοψίζονται τα αποτελέσματα της σημειακής στοιχειακής ανάλυσης των λευκών περιοχών και των σκούρων περιοχών και για τις δυο διαφορετικές διαμορφώσεις (χονδρομερείς και λεπτομερείς).

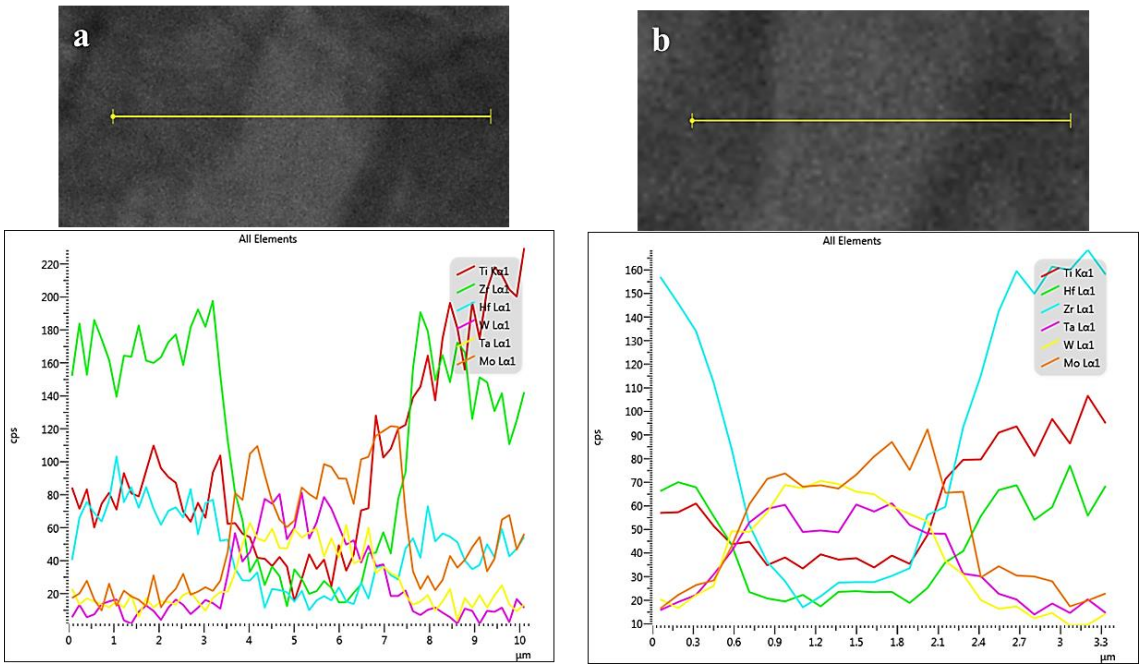
Πίνακας 5.42: *Σημειακή στοιχειακή ανάλυση (σε at.%) δενδριτικών και ενδοδενδριτικών περιοχών του συστήματος HfZrTiMoTaW στις δυο παρατηρούμενες διαμορφώσεις*

	Δενδρίτες χονδρομερούς διαμόρφωσης		**Ενδοδενδρίτες χονδρομερούς διαμόρφωσης**
Hf	2,84 at.%	**Hf**	22,80 at.%
Zr	0,00 at.%	**Zr**	35,52 at.%
Ti	6,40 at.%	**Ti**	34,33 at.%
Mo	24,20 at.%	**Mo**	8,97 at.%
Ta	26,93 at.%	**Ta**	2,89 at.%
W	39,64 at.%	**W**	0,00 at.%
	Δενδρίτες λεπτομερούς διαμόρφωσης		**Ενδοδενδρίτες λεπτομερούς διαμόρφωσης**
Hf	4,19 at.%	**Hf**	32,50 at.%
Zr	3,40 at.%	**Zr**	42,24 at.%
Ti	11,21 at.%	**Ti**	18,99 at.%
Mo	28,36 at.%	**Mo**	0,00 at.%
Ta	25,81 at.%	**Ta**	3,57 at.%
W	27,03 at.%	**W**	2,71 at.%

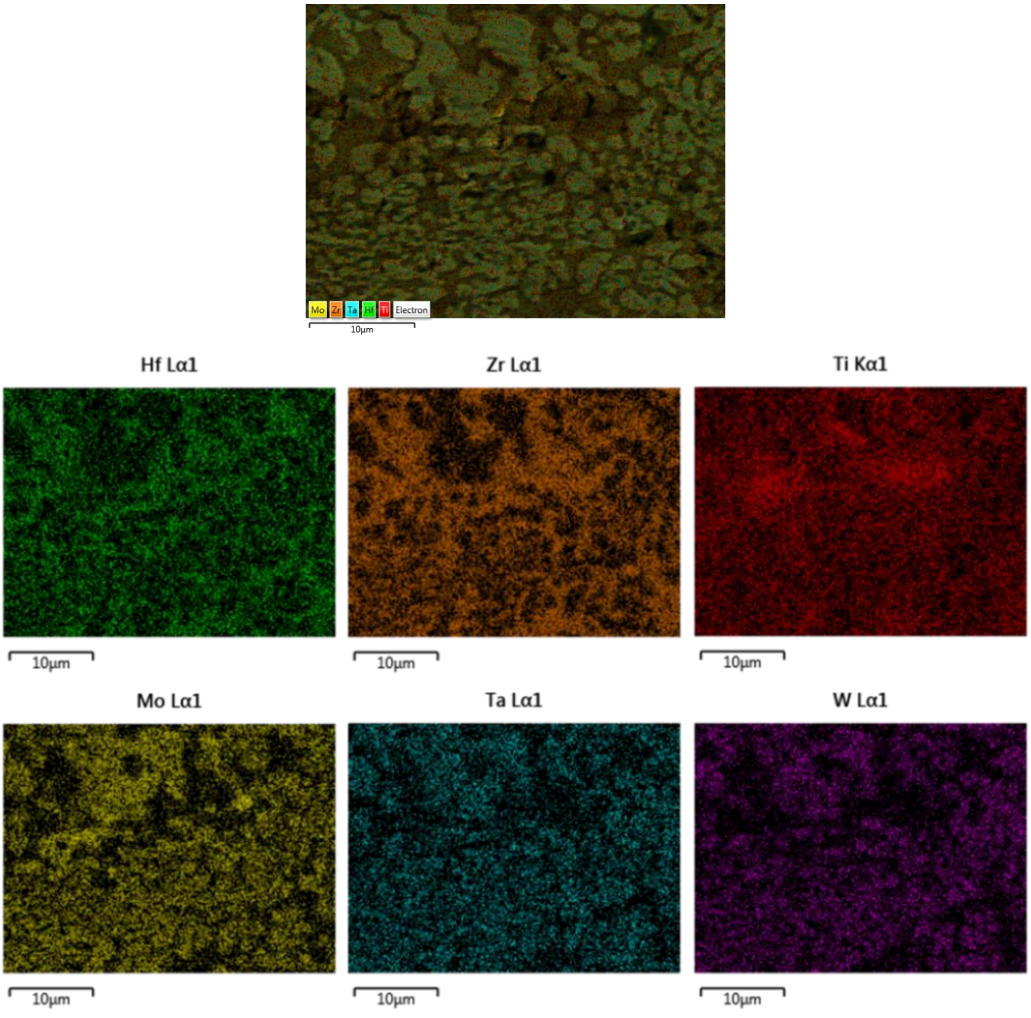
Από την ανάλυση των παραπάνω δεδομένων καθίσταται σαφές ότι:

α) Τα στοιχεία με τα υψηλότερα σημεία τήξης (Mo, Ta και W) κυριαρχούν εντός της πρωτογενούς φάσης (δενδριτική περιοχή) και για τις δυο διαμορφώσεις (χονδρομερής και λεπτομερής). Αντιθέτως, εντός των ενδοδενριτικών περιοχών και των δυο διαμορφώσεων αυξάνει σημαντικά ο διαφορισμός των 3 εξαγωνικών στοιχείων (κυρίως Zr και Hf, Ti) γεγονός που επαληθεύεται τόσο από τη διεξαγωγή αναλύσεων τύπου Line scan στις αντίστοιχες περιοχές (βλ. **Εικόνα 5.47**), όσο και από την ποσοτική στοιχειακή χαρτογράφηση του κράματος (βλ. **Εικόνα 5.48**).
Ο διαχωρισμός αυτός με βάση τη διαφορά στο σημείο τήξης των συμμετεχόντων κραματικών μέσων στα συστήματα υψηλής εντροπίας έχει επισημανθεί σε πολυάριθμα κράματα της βιβλιογραφίας *[Samaei, 2015; Yao, 2016; Schuh, 2017; Zhang, 2018]*, ενώ έχει εντοπιστεί επίσης και σε προηγούμενα συστήματα της παρούσας διατριβής.

β) Συγκρίνοντας τα ποσοστά συμμετοχής των κραματικών προσθηκών στους δενδρίτες της χονδρομερούς και της λεπτομερούς διαμόρφωσης, παρατηρείται η πλήρης απουσία του Zr από τους δενδρίτες της χονδρομερούς διαμόρφωσης και η συμμετοχή των λοιπών δυο εξαγωνικών στοιχείων (Hf και Ti) σε ποσοστά από 2.8 at.% έως 6.4 at.%, αντίστοιχα. Όπως ήταν αναμενόμενο, τα 3 κυβικά στοιχεία (Mo, Ta και W) αύξησαν σημαντικά τα ποσοστά τους λαμβάνοντας τιμές από 24 at.% έως 39 at.%, αντίστοιχα. Αντίθετα, οι δενδρίτες της λεπτομερούς διαμόρφωσης μοιάζουν πιο πλούσιοι και στα 3 εξαγωνικά στοιχεία (Hf, Zr και Ti) με το τελευταίο να αγγίζει έως και το 11 at.%. Φυσικά, και σε αυτή την περίπτωση η παρουσία των κυβικών στοιχείων με τα μεγαλύτερα σημεία τήξης ήταν εντονότερη, με τα ποσοστά τους να κυμαίνονται από 26 at.% έως 28 at.%.



***Εικόνα 5.47**: Line scan στοιχειακή ανάλυση στο σύστημα HfZrTiMoTaW a) στις χονδρομερείς διαμορφώσεις και b) στις λεπτομερείς διαμορφώσεις*



***Εικόνα 5.48**: Ποσοτική στοιχειακή χαρτογράφηση συστήματος HfZrTiMoTaW*

γ) Συγκρίνοντας τα ποσοστά συμμετοχής των κραματικών προσθηκών στους ενδοδενδρίτες της χονδρομερούς και της λεπτομερούς διαμόρφωσης, παρατηρείται πως στην περίπτωση της χονδρομερούς δομής η παρουσία των 3 εξαγωνικών στοιχείων καταγράφηκε σε ποσοστά από 23 at.% έως και 35 at.%, ενώ τα κυβικά στοιχεία περιορίστηκαν σε ποσοστά από 3-9 at.% (με το W να εκλείπει παντελώς). Στην περίπτωση των ενδοδενδριτών της λεπτομερούς διαμόρφωσης, ο στοιχειακός υπολογισμός των 3 εξαγωνικών μέσων άγγιξε υψηλότερα ποσοστά (έως και 42 at.% στην περίπτωση του Zr), οδηγώντας στον δραστικό περιορισμό της συμμετοχής των 3 κυβικών μέσων σε ποσοστά που δεν υπερέβησαν το 3 at.%.

Συνεπώς, με βάση τις παραπάνω παρατηρήσεις κρίνεται σκόπιμος ο υπολογισμός των παραμετρικών μοντέλων της βιβλιογραφίας για τις δυο επιμέρους διαμορφώσεις (βλ. **Πίνακα 5.43**), καθώς και για τα δυαδικά ζεύγη των στοιχείων που συμμετέχουν στο σύστημα με σκοπό την περαιτέρω ερμηνεία των μικροδομικών φαινομένων του (βλ. **Πίνακα 5.44**).

Πίνακας 5.43: *Υπολογισθείσες τιμές κριτηρίων σχηματισμού φάσεων στερεών διαλυμάτων στις ακριβείς συστάσεις των δενδριτών και ενδοδενδριτών των δυο περιοχών διαμόρφωσης του συστήματος HfZrTiMoTaW*

	δ	**ΔH_{mix}**	**ΔS_{mix}**	**Φ**	**T_m**
D-χονδρ.	3,14	-6,33	11,15	1,99	3248
ID-χονδρ.	4,81	-0,54	11,43	2,38	2248
D-λεπτ.	4,04	-6,13	12,92	1,41	3065
ID-λεπτ.	3,87	-0,59	10,49	1,03	2299

Πίνακας 5.44: *Τιμές παραμόρφωσης πλέγματος (δ), ενθαλπίας ανάμειξης (ΔH_{mix}) και παραμέτρου Φ των δυαδικών ζευγών των στοιχείων που συμμετέχουν στο σύστημα HfZrTiMoTaW*

Δυαδικά ζεύγη	**δ**	**ΔH_{mix}**	**Φ**
HfZr	0,31	0	35,93
HfTi	3,92	0	23,12
HfMo	6,71	-4	2,07
HfTa	4,26	3	2,39
HfW	6,71	-6	1,85
ZrTi	4,23	0	20,60
ZrMo	7,02	-6	1,57
ZrTa	4,58	3	2,31
ZrW	7,02	-9	1,50
TiMo	2,80	-4	3,67
TiTa	0,34	1	7,13
TiW	2,80	-6	2,81
MoTa	2,46	-5	3,41
MoW	0,00	0	50,55
TaW	2,46	-7	2,73

Από την αξιολόγηση των παραπάνω δεδομένων αξίζει κανείς να σταθεί στην ιδιαίτερα υψηλή τιμή της παραμέτρου Φ, καθώς και στη μηδενική τιμή της παραμόρφωσης πλέγμα-

τος του δυαδικού ζεύγους MoW. Με βάση το εύρημα αυτό, επαληθεύεται περαιτέρω η κυρίαρχη συμμετοχή των δυο αυτών στοιχείων στην έναρξη των φαινομένων στερεοποίησης. Επιπροσθέτως, οι ιδιαίτερα χαμηλές τιμές ΔH_{mix} των ζευγών MoTa και TaW, καθιστούν το Ta το τρίτο στοιχείο που εμπλέκεται στις πρωτογενείς φάσεις στερεοποίησης.

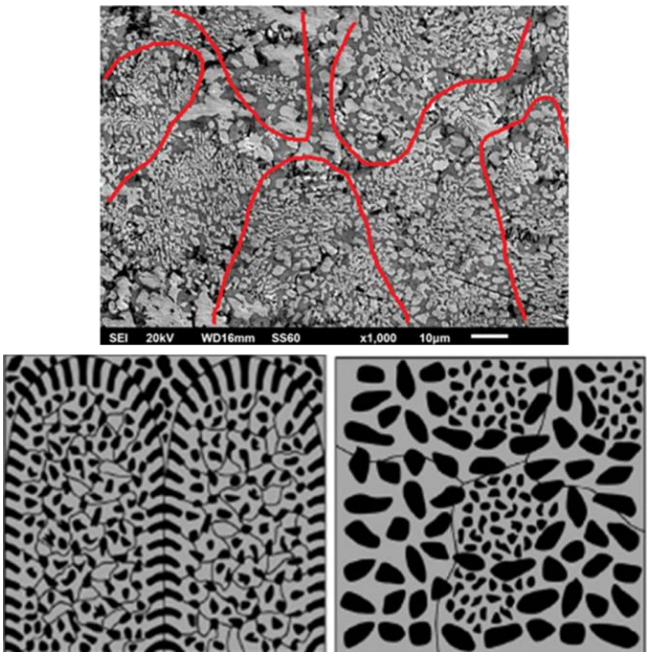
Μαζί μ' αυτά, παρά το γεγονός ότι τα ζεύγη των στοιχείων HfMo, HfW, ZrMo, ZrW, TiMo και TiW παρουσιάζουν αρνητικά χαμηλές τιμές ενθαλπίας ανάμειξης, τα ζεύγη HfTa και ZrTa φέρουν θετικές τιμές ενθαλπίας ανάμειξης, μετατρέποντας τα στοιχεία του Hf και του Zr σε αυτά που προκαλούν μεγαλύτερη παραμόρφωση πλέγματος συγκρινόμενα με αυτά του Mo, του Ta και του W. Τέλος, το στοιχείο του Ti προκαλεί μικρότερη παραμόρφωση στο πλέγμα σε σχέση με τα στοιχεία του Mo, του Ta και τουW, ενώ εμφανίζει και υψηλή τιμή παραμέτρου Φ, συνδυαζόμενο με το Ta. Τα παραπάνω στοιχεία δικαιολογούν την παρουσία του Ti στις πρωτογενείς περιοχές στερεοποίησης σε υψηλότερα ποσοστά (6-11 at.%), σε σχέση με τα άλλα δυο εξαγωνικά μέσα.

Συνεπώς, αξιολογώντας κανείς και τις υψηλές τιμές της παραμέτρου Φ των ζευγών HfZr, HfTi και ZrTi, μπορεί να υπογραμμιστεί ότι (πρωτίστως) τα στοιχεία του Hf και του Zr και (δευτερευόντως) το Ti διαχωρίζονται στις τελευταίες στερεοποιούμενες περιοχές.

Τέλος, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η παραπάνω μικροδομή και ως προς την πιθανή εμφάνιση φαινομένων ανώμαλης ευτηκτικής στερεοποίησης. Όπως καταγράφηκε στην υποενότητα 5.5, ήδη υπάρχουν κάποιες πρώτες ενδείξεις ότι το πενταστοιχειακό σύστημα HfZrTiMoW φέρει κάποια από τα βασικά χαρακτηριστικά της ανώμαλης ευτηκτικής μορφολογίας. Η προσθήκη ενός έκτου κραματικού στοιχείου στο σύστημα οδήγησε μεν στην έντονη τροποποίηση της μικροδομής σε σχέση με το αντίστοιχο πενταστοιχειακό κράμα, διατήρησε ωστόσο κάποια από τα γνωρίσματα του τύπου αυτού του είδους της στερεοποίησης.

Αναλυτικότερα, με βάση τις δυο πορείες σχηματισμού της ανώμαλης ευτηκτικής δομής που παρουσιάστηκαν στην **Εικόνα 3.3** της υποενότητας 3.3 *[Wei, 1993]*, διακρίνεται πως τα λαμβανόμενα μορφολογικά χαρακτηριστικά του εξεταζόμενου κράματος παρουσιάζουν σημαντικές ομοιότητες με τον τρόπο ανάπτυξης την ανώμαλης ευτηκτικής στερεοποίησης που ξεκινά από πρωτογενείς ευτηκτικούς δενδρίτες και την παρουσία έντονων φαινομένων υπόψυξης, χωρίς ωστόσο να αποκλείται και ο δεύτερος τρόπος ανάπτυξης.

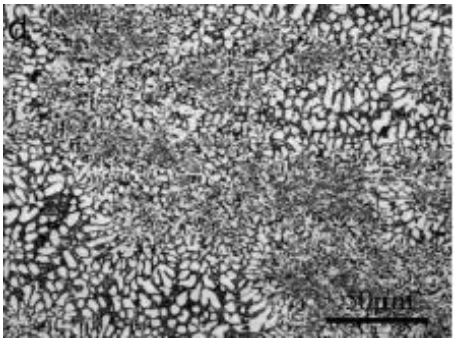
Έτσι, είναι πιθανό ότι καθώς ο ευτηκτικός δενδρίτης αναπτύχθηκε εντός του τήγματος, έλαβε χώρα κάποιου είδους επανάτηξη στο στερεό πίσω από το άκρο του. Ως συνέπεια αυτού, δημιουργήθηκαν κάποιες ζώνες επανάτηξης και στις δυο φάσεις, οι οποίες οδήγησαν στον κατακερματισμό της κύριας φάσης σε μικρότερα τμήματα που είχαν τη δυνατότητα να προσανατολιστούν εντός του υγρού υπό διάφορες γωνίες πριν την ολοκλήρωση της στερεοποίησης. Και οι δυο φάσεις μοιάζουν να είναι έως ένα βαθμό τυχαία προσανατολισμένες, παρόλα αυτά, υπό την επίδραση των ισχυρών διεπιφανειακών φαινομένων, οι κόκκοι της μικρότερης σε κλάσμα όγκου φάσης καθίστανται πιο σφαιρικοί, εν συγκρίσει με τους κρυστάλλους της μητρικής φάσης που προσκρούοντας ο ένας με τον άλλο δημιουργούν πολυάριθμα όρια κόκκων εντός της μήτρας (βλ. **Εικόνα 5.49**).



Εικόνα 5.49*: Σύγκριση της λαμβανόμενης μικροδομής του συστήματος HfZrTiMoTaW (πάνω) με τους βιβλιογραφικά προτεινόμενους τύπους ανώμαλης ευτηκτικής ανάπτυξης (κάτω)*

Βιβλιογραφικά δεν εντοπίστηκε κάποιο παράδειγμα πυρίμαχου κράματος υψηλής εντροπίας που να στερεοποιείται με τον προαναφερθέντα μηχανισμό, ωστόσο, η μικροδομή ενός υπερ-ευτηκτικού συστήματος Co-28at.%Sn υπό υπόψυξη 200 K *[Liu, 2012b]* παρουσιάζει σημαντικές ομοιότητες (βλ. **Εικόνα 5.50**) με τη λαμβανόμενη δομή του συστήματος HfZrTiMoWTa. Όπως παρατηρείται, το σύστημα Co-28at.%Sn εμφανίζει σαφή χαρακτηριστικά ανώμαλης ευτηκτικής μορφολογίας με την ύπαρξη δυο ευδιάκριτων διαμορφώσεων (λεπτομερούς και χονδρομερούς) να μοιάζουν σε μεγάλο βαθμό με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά που παρουσιάζει το κράμα υψηλής εντροπίας HfZrTiMoWTa. Το στοιχείο αυτό αποτελεί μια ακόμα ένδειξη ότι το μελετώμενο σύστημα υψηλής εντροπίας στερεοποιήθηκε μέσω της ανώμαλης ευτηκτικής αντίδρασης.

Τέλος, όπως διατυπώθηκε και στο προηγούμενο σύστημα, και σε αυτή την περίπτωση απαιτείται η ποσοτική καταγραφή των δεδομένων της εκλυόμενης λανθάνουσας θερμότητας και της υπόψυξης με στόχο την ακριβέστερη ερμηνεία των παρατηρούμενων φαινομένων στερεοποίησης της συγκεκριμένης δομής.



Εικόνα 5.50: *Μικροδομή υπερ ευτηκτικού συστήματος Co-28at.%Sn υπό υπόψυξη 200 K [Liu, 2012b]*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

Μηχανικές Ιδιότητες Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή θα παρουσιαστεί η μελέτη των μηχανικών ιδιοτήτων επιλεγμένων συστημάτων υψηλής εντροπίας, τα μικροδομικά χαρακτηριστικά των οποίων περιγράφηκαν στο Κεφάλαιο 5. Ειδικότερα, τρία από τα παραγόμενα συστήματα θα αναλυθούν στο παρόν κεφάλαιο ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες και ειδικότερα ως προς την καταγραφή των τιμών της μικρο και μακρο-σκληρότητάς τους και τη μελέτη της συμπεριφοράς τους σε δοκιμές θλίψης. Αναλυτικότερα, τα συστήματα που θα μελετηθούν είναι αυτά που συνίστανται από τη βασική κυβική τριπλέτα MoTaNb και τη συμμετοχή άλλων δυο στοιχείων κάθε φορά σε αυτή; ήτοι το MoTaNbVW, το MoTaNbZrTi και το MoTaNbVTi.

Σε κάθε περίπτωση θα αναλυθεί ο μηχανισμός ενίσχυσης των παραγόμενων δομών μέσω της δημιουργίας στερεού διαλύματος, ενώ θα αξιολογηθούν και τα μηχανικά δεδομένα τους, όπως αυτά προέκυψαν μετά τις δοκιμές θλίψης από τα αντίστοιχα διαγράμματα τάσης-παραμόρφωσης. Σε ένα επόμενο στάδιο, θα προταθούν οι μηχανισμοί αστοχίας, ύστερα από την παρατήρηση των επιφανειών θραύσης με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης, ενώ τέλος, θα επιχειρηθεί η σύγκριση της συμπεριφοράς των τριών εξετασθέντων κραμάτων υψηλής εντροπίας με το εμπορικό υπερ-κράμα νικελίου Inconel 718, ως προς τη συμπεριφορά τους σε θλίψη.

6.1 Μηχανικές Ιδιότητες Συστήματος MoTaNbVW

Ειδικότερα, στην παρούσα υποενότητα θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα από την καταγραφή των τιμών της μικρο και μακρο-σκληρότητας του συστήματος MoTaNbVW, 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 φαινομένων και μηχανισμών υποβάθμισης, μέσω της παρατήρησης των επιφανειών θλίψης με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης.

6.1.1 Σκληρότητα Συστήματος MoTaNbVW και Ερμηνεία Μηχανισμού Σκλήρυνσης Λόγω Δημιουργίας Στερεού Διαλύματος

Η καταγραφή της μικρο και μακρο-σκληρότητας του συστήματος MoTaNbVW μετρήθηκε σε δέκα τυχαία σημεία της επιφάνειας του κράματος και τα αποτελέσματα αυτά συνοψίζονται στον **Πίνακα 6.1**. Η μέση τιμή της μικροσκληρότητας Vickers υπολογίστηκε ως $HV_{0.5}$ = 7576 ± 201 MPa, ενώ η μέση τιμή της μακροσκληρότητας Rockwell C προσδιορίστηκε στα 63 ± 1 HRC.

Οι τιμές αυτές είναι πολύ μεγαλύτερες από τις τιμές σκληρότητας που φέρουν τα επιμέρους στοιχεία που συνιστούν το κράμα (τιμές HV: Mo = 1530 MPa, Ta = 873 MPa, W =

3430 MPa, Nb = 1320 MPa και V = 628 MPa *[Senkov, 2010]*), γεγονός που υποδεικνύει τη λειτουργία ενός μηχανισμού σκλήρυνσης με τη δημιουργία στερεού διαλύματος, βασισμένο στο σχηματισμό μιας bcc μη διατεταγμένης φάσης. Παρόμοιος μηχανισμός ενίσχυσης έχει προταθεί για πολλά ακόμα στερεά διαλύματα διαφόρων HEAs που καταγράφηκαν στη διεθνή βιβλιογραφία *[Senkov, 2010; Senkov, 2011a; Wu, 2015; Toda-Caraballo, 2015]*.

Πίνακας 6.1: *Τιμές μικρο και μακρο-σκληρότητας συστήματος MoTaNbVW*

	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**6**	**7**	**8**	**9**	**10**	**Μέση Τιμή Σκληρότητας**
$HV_{0.5}$ (MPa)	7377	7649	7794	7675	7305	7511	7265	7734	7821	7624	**7576 ± 201**
HRC	65	63	64	62	65	61	62	63	62	62	**63 ± 1**

Όπως είναι γνωστό, στα μεταλλικά στερεά διαλύματα ο μηχανισμός ενίσχυσης με τη δημιουργία στερεού διαλύματος συνδέεται με τις ελαστικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των τοπικών πεδίων τάσης που δημιουργούν τα κραματικά στοιχεία και αυτών που προκαλούν οι διαταραχές *[Fleischer, 1963; Labusch, 1970; Labusch, 1972; Gypen, 1977]*.

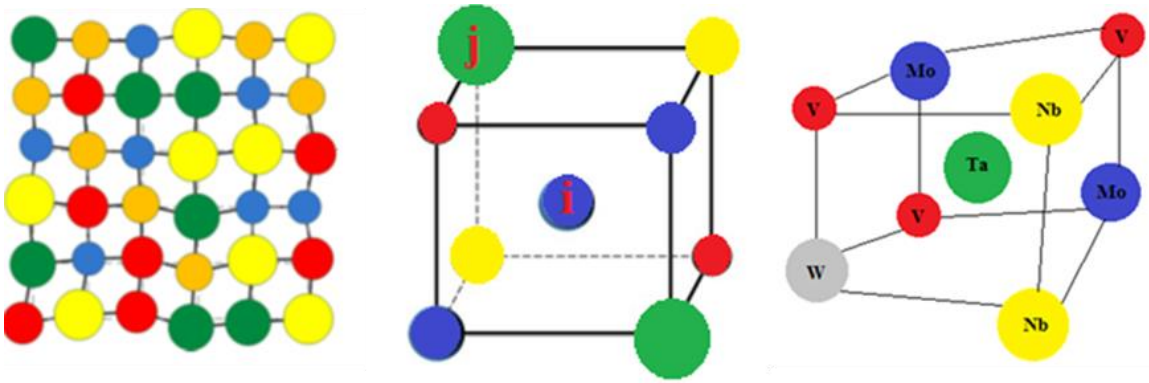
Ωστόσο, στα HEAs ο μηχανισμός σκλήρυνσης σχετίζεται επιπροσθέτως και με την έντονη παραμόρφωση πλέγματος που προκαλούν τα διαφορετικού μεγέθους άτομα που συνιστούν την κυψελίδα του εκάστοτε κράματος. Η παραμόρφωση αυτή του πλέγματος συνδέεται άμεσα με τη βραδεία κινητική της διάχυσης των εν λόγω συστημάτων, μιας και οι συντελεστές διάχυσης των HEAs λαμβάνουν μικρότερες τιμές σε σχέση με τις αντίστοιχες των συμβατικών μεταλλικών υλικών *[Tsai, 2013b]*. Το γεγονός αυτό οφείλεται στις έντονες διακυμάνσεις της ενέργειας του πλέγματος και αποτελεί ένα εμπόδιο στο σχηματισμό ενδομεταλλικών ενώσεων, έναντι στερεών διαλυμάτων. Πιο συγκεκριμένα, η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων προέρχεται από την έντονη αλληλεπίδραση των πεδίων παραμόρφωσης που αναπτύσσονται γύρω από τις διαταραχές με την καθεαυτή παραμόρφωση του πλέγματος.

Τα δυο αυτά γεγονότα δρουν συνεργατικά, αυξάνοντας τη συνολική ενέργεια ενεργοποίησης που απαιτείται για την κίνηση των διαταραχών. Επιπροσθέτως, οι διαφορές στη χημική αλληλεπίδραση και την αντοχή των σχηματιζόμενων δεσμών (ομοιοπολικές συνεισφορές) ανάμεσα στα διαφορετικά στοιχεία ενός HEA, μπορούν να τροποποιήσουν περαιτέρω την επιφανειακή ενέργεια ενός συστήματος ολίσθησης *[Kozac, 2015]*.

Σε πρόσφατη εργασία *[Toda-Caraballo, 2015]* μάλιστα, αποδείχθηκε ότι η ενίσχυση μέσω δημιουργίας στερεού διαλύματος επιφέρει μια αύξηση της τάξης του 50% στο όριο διαρροής των κραμάτων υψηλής εντροπίας και σχετίζεται κυρίως με τις διατμητικές τάσεις που δέχεται το κράμα και τη διακύμανση των τιμών της παραμέτρου της μοναδιαίας κυψελίδας κατά μήκος του πλέγματος, που προέρχεται από τα διαφορετικά ατομικά μεγέθη των συμμετεχόντων στο πλέγμα συστατικών.

Στις επόμενες γραμμές, θα επιχειρηθεί μια αναλυτικότερη προσέγγιση του συγκεκριμένου μηχανισμού ενίσχυσης για το κράμα MoTaNbVW, με βάση την παραμόρφωση πλέγματος που προκαλεί καθένα από τα επιμέρους στοιχεία από τα οποία αυτό αποτελείται στην τελική κυψελίδα του κράματος. Πιο συγκεκριμένα, στην **Εικόνα 6.1** παρουσιάζεται

σκαρίφημα του παραμορφωμένου bcc πλέγματος του κράματος MoTaNbVW. Στη συγκεκριμένη κυψελίδα, κάθε κεντρικό άτομο (i) διαθέτει 8 κοντινούς γείτονες με αποτέλεσμα να σχηματίζεται ένα cluster 9 συνολικά ατόμων.



Εικόνα 6.1: *Σκαρίφημα της παραμόρφωσης του πλέγματος μιας πολυκρυσταλλικής δομής υψηλής εντροπίας (αριστερά), ενός ιδανικού bcc cluster 9 ατόμων (κέντρο) και του παραμορφωμένου bcc πλέγματος του συστήματος MoTaNbVW (δεξιά)*

Στα HEAs, όπως είναι αναμενόμενο, κάθε i-στό στοιχείο του πλέγματος γειτνιάζει με άλλα διαφορετικά στοιχεία, ποικίλων μεγεθών. Συνεπώς, η παραμόρφωση του πλέγματος που προκαλείται κοντά σ' αυτό το στοιχείο είναι συνάρτηση της διαφοράς του ατομικού μεγέθους μεταξύ του i-στού στοιχείου και του κοντινότερου γειτονικού του ατόμου. Η τοπική αυτή ατομική διαμόρφωση γύρω από κάθε στοιχείο μπορεί να προσδιοριστεί προσεγγιστικά αν θεωρήσουμε ότι η τοπική συγκέντρωση ισούται με τη μέση συγκέντρωση του κράματος. Έτσι, στη συγκεκριμένη περίπτωση, το i-στό στοιχείο θα ισχέι *[Senkov, 2010]*:

$N_j = 9c_j$ από j γειτονικά άτομα και
$N_i = 9c_i - 1$ από i γειτονικά άτομα

όπου c_j και c_i είναι το ατομικό κλάσμα των στοιχείων j και i αντιστοίχως.

Για το πενταδικό ισο-ατομικό bcc σύστημα MoTaNbVW, το στοιχείο i στην κεντρική θέση του πλέγματος έχει κατά μέσο όρο 1.8 άτομα από καθένα απ' τα άλλα άτομα και 0.8 άτομα από το ίδιο στοιχείο στις γειτονικές του θέσεις. Έτσι, η παραμόρφωση του πλέγματος ($\delta_{\alpha i}$) ανά ατομικό ζεύγος στη γειτονιά του i-στού στοιχείου υπολογίζεται ως η μέση τιμή της διαφοράς ατομικού μεγέθους του εν λόγω στοιχείου με τους γείτονές του και δίδεται από τη σχέση:

$$\delta_{\alpha i} = \frac{9}{8}\sum c_j \delta_{aij} \quad \textbf{(19)}$$

όπου c_j: το ατομικό κλάσμα ενός j στοιχείου στο κράμα
9: ο αριθμός των ατόμων στο κεντρικό cluster του bcc πλέγματος
8: ο αριθμός των ατόμων που γειτνιάζουν με το κεντρικό i-στό άτομο και
$\delta_{aij} = 2(r_i - r_j)/(r_i + r_j)$, η διαφορά ατομικού μεγέθους των i και j στοιχείων

Στον **Πίνακα 6.2** συνοψίζονται οι τιμές της ατομικής ακτίνας r κάθε στοιχείου που συμμετέχει στο μελετώμενο HEA.

Πίνακας 6.2: *Ατομική ακτίνα στοιχείων συστήματος MoTaNbVW*

	Mo	**Ta**	**W**	**Nb**	**V**
r (pm)	136	143	136	142,9	131

Με βάση τη σχέση (19) και τα δεδομένα του **Πίνακα 6.2**, η σχετική διαφορά ατομικού μεγέθους (δa_{ij}) των στοιχείων του HEA καταγράφεται στον **Πίνακα 6.3** που ακολουθεί:

Πίνακας 6.3: *Σχετική διαφορά ατομικού μεγέθους (δ_{aij}) των στοιχειακών ζευγών του συστήματος MoTaNbVW*

δ_{aij}	**Mo**	**Ta**	**W**	**Nb**	**V**
Mo	0	-0,05	0	-0,04	0,03
Ta	0,05	0	0,05	0	0,08
W	0	-0,05	0	-0,05	0,03
Nb	0,04	0	0,05	0	0,08
V	-0,03	-0,08	-0,03	-0,08	0

Σύμφωνα με την προαναφερόμενη εξίσωση και τις τιμές του **Πίνακα 6.3**, η συνολική παραμόρφωση του πλέγματος ($\delta_{\alpha i}$) που προκαλεί κάθε στοιχείο του κράματος καταγράφεται στον **Πίνακα 6.4**.

Πίνακας 6.4: *Παραμόρφωση πλέγματος δ_{ai} για το σύστημα MoTaNbVW*

	Mo	**Ta**	**W**	**Nb**	**V**
$\delta_{\alpha i}$	-0,0135	0,0405	-0,0157	0,0383	-0,0495

Από την αξιολόγηση των δεδομένων υποδεικνύεται ότι τα ζεύγη των στοιχείων Mo-W και Ta-Nb έχουν πολύ μικρές διαφορές $\delta_{\alpha i}$. Επίσης, οι απόλυτες τιμές της υπολογισμένης παραμόρφωσης του πλέγματος γύρω από κάθε στοιχείο είναι της ίδιας τάξης μεγέθους ($|\delta_{\alpha i}| \sim 0.01 – 0.05$) και για τα 5 στοιχεία του HEA. Τα μικρότερα άτομα (Mo, W) προκαλούν σχεδόν την ίδια τοπική παραμόρφωση λόγω εφελκυστικών τοπικών τάσεων ($\delta_{\alpha i} \sim -0.0135$), ενώ τα μεγαλύτερα άτομα (Nb, Ta) προκαλούν τοπική παραμόρφωση λόγω θλιπτικών πεδίων ($\delta_{\alpha i} \sim 0.04$).

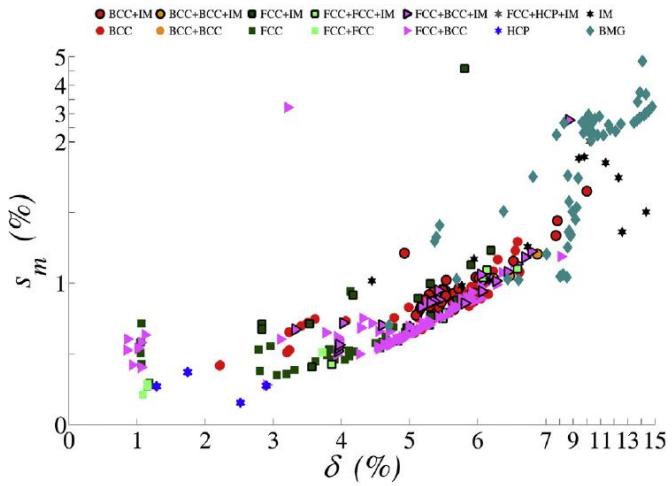
Τέλος, στην πρόσφατη βιβλιογραφία εντοπίστηκαν δυο ακόμα παράμετροι που περιγράφουν την ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων μέσω της δημιουργίας στερεού διαλύματος *[Toda-Caraballo, 2016]*. Πρόκειται για τις παραμέτρους $K_m(\%)$ και s_m (%), που περιγράφουν την ποσοστιαία κατανομή του μέτρου ελαστικότητας και της διατομικής απόστασης σε ένα κράμα, αντίστοιχα. Τα παραπάνω μεγέθη περιγράφονται από τις εξισώσεις:

$$K_m = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j \left|1 - \frac{K^d_{ij}}{K_{lat}}\right| \textbf{ (20)} \quad \text{και} \quad s_m = \sum_i^n \sum_j^n x_i x_j \left|1 - \frac{s^d_{ij}}{s_{lat}}\right| \textbf{ (21)}$$

όπου x_i και x_j είναι η ηλεκτραρνητικότητα των στοιχείων i και j αντίστοιχα, K^d_{ij} και K_{lat} είναι η κατανομή του μέτρου ελαστικότητας των στοιχείων i και j και του συνολικού

πλέγματος και s^{d}_{ij} και s_{lat} είναι η διατομική απόσταση μεταξύ των στοιχείων i και j και μεταξύ του συνολικού πλέγματος, αντίστοιχα.

Οι τιμές της ποσοστιαίας μεταβολής της διατομικής απόστασης $s_m(\%)$ είναι προφανώς συγκρίσιμες με αυτές της διαφοράς ατομικού μεγέθους δ(%), μιας και οι δυο παράμετροι αναπαριστούν στην ουσία το ίδιο μέγεθος (βλ **Εικόνα 6.2**).



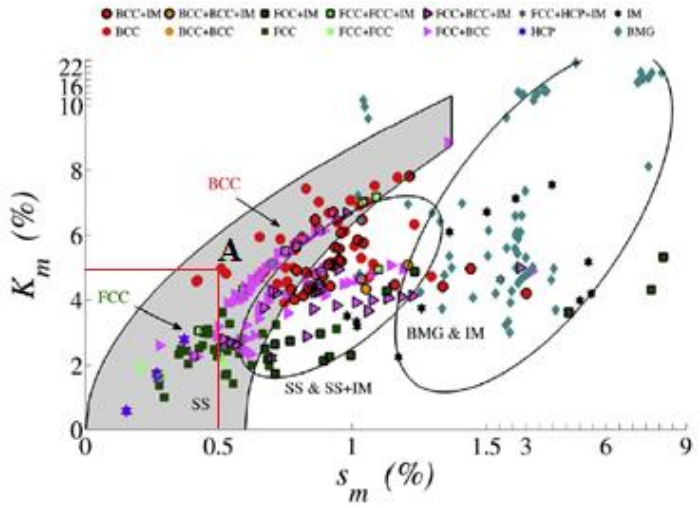
***Εικόνα 6.2**: Ποσοστιαία μεταβολή της διαφοράς του ατομικού μεγέθους δ(%) συναρτήσει της διαφοράς της διατομικής απόστασης s_m(%)[Toda-Caraballo, 2016]*

Στην **Εικόνα 6.3** αναπαρίσταται σε κοινό διάγραμμα η εξάρτηση των μεγεθών $K_m(\%)$ και $s_m(\%)$ απ' όπου εξάγονται δυο βασικά συμπεράσματα:

Πρώτον, τα κράματα που σχηματίζουν στερεά διαλύματα διαχωρίζονται από αυτά που σχηματίζουν μεταλλικά γυαλιά (BMGs) και ενδομεταλλικές ενώσεις (IM), παρά το γεγονός ότι κάποια συστήματα που συνίστανται από στερεά διαλύματα βρίσκονται εντός της περιοχής «BMGs & IM» του διαγράμματος.

Δεύτερον, τα περισσότερα από τα κράματα που συνίστανται από στερεά διαλύματα και κάποιο ποσοστό ενδομεταλλικής ένωσης (SS + IM) βρίσκονται συγκεντρωμένα στην ίδια περιοχή και είναι σχηματικά απομονωμένα από την περιοχή που αντιστοιχεί στα κράματα απλών στερεών διαλυμάτων (SS) (γκρι περιοχή). Αυτή η επισημασμένη γκρι περιοχή αλληλεπικαλύπτεται βέβαια σε κάποια σημεία της με την περιοχή σχηματισμού «SS + IM», παρά το γεγονός ότι για το εύρος τιμών $0.75\%<s_m<1\%$, προκύπτει μεγαλύτερη τιμή της παραμέτρου K_m και έτσι ευνοείται ο σχηματισμός απλών bcc στερεών διαλυμάτων. Για μια δεδομένη τιμή K_m, ωστόσο, η τιμή s_m είναι τόσο μικρότερη, όσο μεγαλύτερη είναι η πιθανότητα σχηματισμού απλού κράματος υψηλής εντροπίας. Με άλλα λόγια, μια αύξηση στην παραμόρφωση του εκάστοτε πλέγματος, επιφέρει και αλλαγή στην κρυσταλλική δομή του αντίστοιχου υλικού.

Επιστρέφοντας πίσω στο μελετώμενο σύστημα MoTaNbVW, οι τιμές $s_m(\%)$ και $K_m(\%)$ υπολογίστηκαν ως 0.5 και 4.8, αντίστοιχα. Το συγκεκριμένο ζεύγος τιμών αντιστοιχεί στην περιοχή σχηματισμού bcc στερεών διαλυμάτων (βλ. σημείο Α της **Εικόνας 6.3**) και ως εκ τούτου αποδεικνύεται πως το σύστημα όντως ενισχύεται με τον προαναφερόμενο μηχανισμό δημιουργίας στερεού διαλύματος.



***Εικόνα 6.3**: Ποσοστιαία μεταβολή της διατομικής απόστασης s_m (%) συναρτήσει της ποσοστιαίας κατανομής του μέτρου ελαστικότητας K_m (%)[Toda-Caraballo, 2016].*
Το σημείο Α αντιστοιχεί στο ζεύγος τιμών s_m (%)-K_m (%) του κράματος MoTaNbVW που βρίσκεται στην περιοχή δημιουργίας απλών bcc στερεών διαλυμάτων

6.1.2 Αποτελέσματα Δοκιμών Θλίψης Συστήματος MoTaNbVW

Στην **Εικόνα 6.4** παρουσιάζεται ενδεικτική καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης του συστήματος MoTaNbVW, όπως αυτή προέκυψε μετά τη δοκιμή θλίψης του σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με ρυθμό παραμόρφωσης 0.2 mm/min. Το εξεταζόμενο κράμα επέδειξε όριο διαρροής $\sigma_{0.2}$ = 1123 MPa και μέγιστη αντοχή σε θλίψη σ_m = 1169 MPa, ενώ αστόχησε σε παραμόρφωση ε_p = 2.97%. Το μέτρο θλίψης του υπολογίστηκε ως E_{comp} = 71 GPa και η ενέργεια θραύσης ανά μονάδα όγκου ως W = 2213 kJ/m^3 στο σημείο της θραύσης.

Τα παραπάνω δεδομένα των μηχανικών μεγεθών προσέγγισαν σχετικά ικανοποιητικά τις αντίστοιχες τιμές του ιδίου κράματος όπως αυτές εντοπίστηκαν στη βιβλιογραφία. Πιο συγκεκριμένα ο Senkov και οι συνεργάτες του *[Senkov, 2011b]* υπέβαλαν το ίδιο σύστημα σε δοκιμή θλίψης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και κατέγραψαν όριο διαρροής $\sigma_{0.2}$ = 1246 MPa, μέγιστη αντοχή σε θλίψη σ_m = 1270 MPa σε ε_p = 1.75%, μέτρο θλίψης E_{comp} = 180 ± 15 GPa και W = 3260 kJ/m^3.

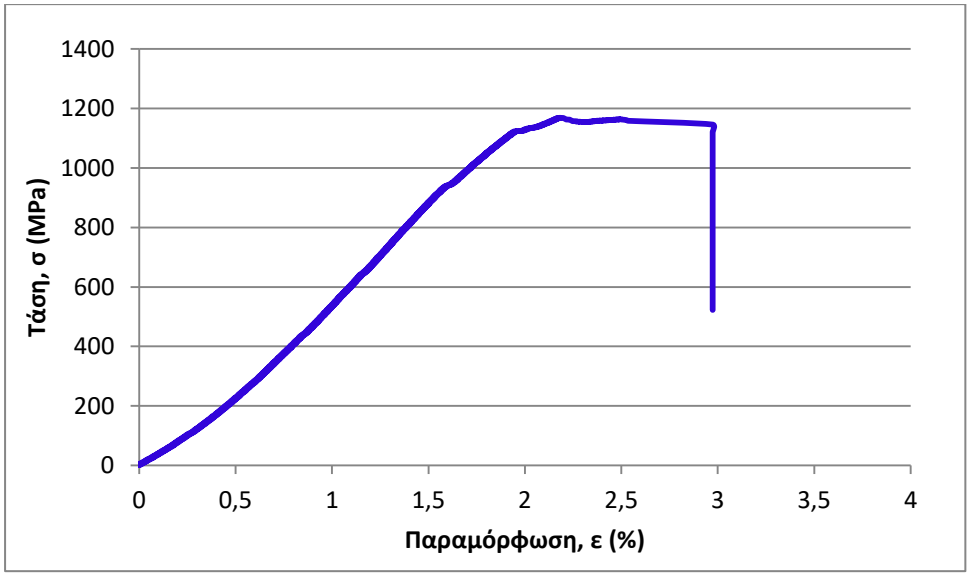
Οι παραπάνω αποκλίσεις των πειραματικών μεγεθών με τις αντίστοιχες τιμές της βιβλιογραφίας μπορούν να αποδοθούν στους εξής λόγους:

1) Οι θλιπτικές δοκιμές της βιβλιογραφίας *[Senkov, 2011b]* για το σύστημα MoTaNbVW έχουν διεξαχθεί με χρήση διαφορετικού ρυθμού παραμόρφωσης σε σύγκριση με τις δοκιμές της παρούσας διατριβής. Το γεγονός αυτό φαίνεται πως επηρεάζει σε σημαντικό βαθμό τα τελικά μηχανικά μεγέθη μιας και όπως έχει αποδειχθεί βιβλιογραφικά η αύξηση του ρυθμού παραμόρφωσης προκαλεί αύξηση του ορίου διαρροής και της αντοχής. Επιπροσθέτως, στη δυναμική κατάσταση η παραμόρφωση εντοπίζεται σε μακροσκοπικές ζώνες διάτμησης των οποίων η διασπορά σταδιακά μειώνεται, ενώ αντίθετα,

σε χαμηλούς ρυθμούς παραμόρφωσης, η παραμόρφωση λαμβάνει χώρα σε πιο ομοιόμορφα κατανεμημένες ζώνες *[Dirras, 2015]*.

2) Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν στη συγκριτική μελέτη *[Senkov, 2011b]* είχαν κυλινδρική διατομή με διαστάσεις ύψους/διάμετρο ίσες με 1.5 και 2 που διαμορφώθηκαν μέσω ηλεκτροδιάβρωσης. Αντίθετα, στην περίπτωση των δοκιμίων θλίψης της παρούσας διατριβής, αυτά έφεραν σχήμα ορθογωνίου παραλληλεπιπέδου με τετραγωνική διατομή και αναλογία ύψους/μήκους περίπου 1.5, που διαμορφώθηκε με υγρή κοπή. Ειδικότερα, η χρήση της υγρής κοπής έναντι της ηλεκτροδιάβρωσης ως μέθοδος διαμόρφωσης των προς εξέταση δοκιμίων, ενδεχομένως επηρέασε σημαντικά τα ληφθέντα αποτελέσματα, καθώς είναι ικανή να εισάγει επιπρόσθετες διαταραχές ή/και ρωγμές σε αυτά.

3) Στις δοκιμές της βιβλιογραφίας *[Senkov, 2011b]* η διεύθυνση μηχανικής φόρτισης ήταν παράλληλη με την κατεύθυνση στερεοποίησης των δειγμάτων, ενώ αντίθετα στην παρούσα διατριβή τα εξεταζόμενα δοκίμια μελετήθηκαν σε διεύθυνση κάθετη ως προς την κατεύθυνση στερεοποίησής τους.

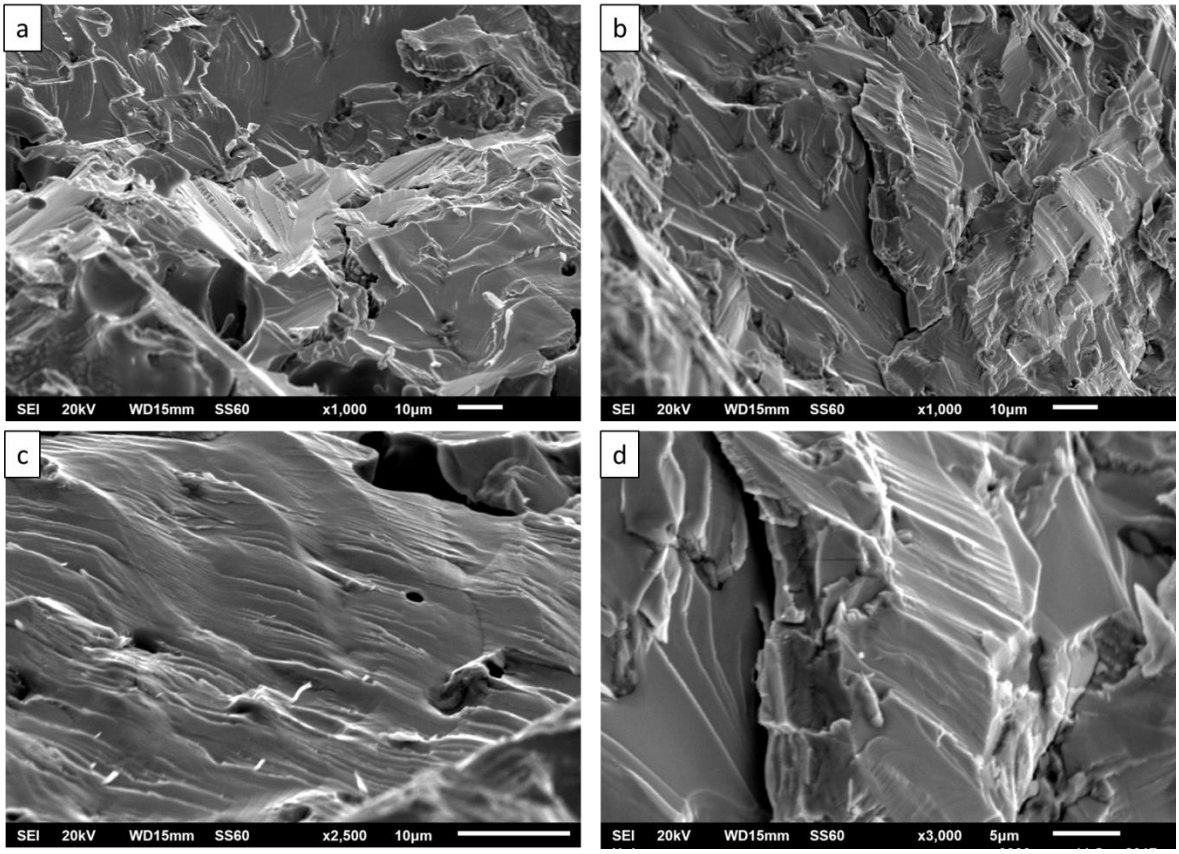


***Εικόνα 6.4**: Ενδεικτικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης συστήματος MoTaNbVW*

Περαιτέρω ανάλυση των εν λόγω δειγμάτων μετά τις δοκιμές θλίψης πραγματοποιήθηκε με τη μελέτη των επιφανειών θραύσης τους μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης. Όπως έχει προταθεί βιβλιογραφικά, ο κυρίαρχος μηχανισμός θλίψης των κραμάτων υψηλής εντροπίας βασίζεται σε φαινόμενα ψαθυρής θραύσης με χαρακτηριστικά διάσπασης/σχισίματος (cleavage fracture) *[Senkov, 2011b; Roy, 2014; Joseph, 2017; Xiao, 2017]*.

Στην **Εικόνα 6.5** παρουσιάζονται ενδεικτικά σημεία θραύσης του συστήματος υψηλής εντροπίας MoTaNbVW σε τρεις διαφορετικές μεγεθύνσεις. Το υλικό αστόχησε με σχίσιμο κατά μήκος των επιφανειών σχεδόν παράλληλα προς την κατεύθυνση της συμπίεσης. Από τις εικόνες μικρότερης μεγέθυνσης (**Εικόνα 6.5 (a, b)**) διακρίνεται πράγματι μια πολύπλευρη μορφολογία της επιφάνειας θραύσης, με το μέγεθος των σχηματιζόμενων πτυχών

να ποικίλει. Στις εικόνες μεγαλύτερης μεγέθυνσης (**Εικόνα 6.5 (c, d)**) αποτυπώνονται τα βασικότερα χαρακτηριστικά του μηχανισμού διάσπασης/σχισίματος. Πιο συγκεκριμένα, εντοπίζονται παραδείγματα από επίπεδες πλευρές/όψεις, γωνιώδεις πολύπλευρες διαβαθμίσεις, πολυάριθμα σημεία με μοτίβο σε σχήμα αυλακώσεων (river like pattern) και σχισμές/γλώσσες.



Εικόνα 6.5: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης των επιφανειών θραύσης του συστήματος MoTaNbVW σε διάφορες μεγεθύνσεις*

Η περιορισμένη θλιπτική αντοχή του υλικού (σε σχέση με τα άλλα δυο συστήματα, όπως θα φανεί στη συνέχεια) σε συνδυασμό με τα φαινόμενα διάσπασης λόγω σχισίματος κατά μήκος των επιφανειών, υποδηλώνουν ότι η θραύση συνέβη υπό την επίδραση εφελκυστικών τάσεων, με την πλευρική εφελκυστική τάση που προκλήθηκε κατά τη διάρκεια της διαμήκους φόρτισης να αποτελεί την αιτία για τη θραύση κατά μήκος της διαμήκους διεύθυνσης *[Chen, 2015]*. Βιβλιογραφικά, προτείνεται επίσης ότι στο μηχανισμό θραύσης μέσω διάσπασης (splitting) η θερμοκρασία μετάβασης από την ψαθυρή στην όλκιμη κατάσταση είναι μεγαλύτερη από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος στα εν λόγω bcc υλικά *[Senkov, 2011b]*.

6.2 Μηχανικές Ιδιότητες Συστήματος MoTaNbZrTi

6.2.1 Σκληρότητα Συστήματος MoTaNbZrTi

Η καταγραφή της μικρο και μακρο-σκληρότητας του μελετώμενου συστήματος μετρήθηκε σε πέντε τυχαία σημεία του κράματος και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον **Πίνακα 6.5**. Η μέση τιμή της μικροσκληρότητας Vickers για τη λευκή περιοχή (δενδριτικοί βραχίονες) υπολογίστηκε ως $HV_{0.5}$ = 6750 ± 207 MPa, ενώ για τη σκούρα γκρι περιοχή (ενδοδενδριτικές περιοχές) προσδιορίστηκε ως $HV_{0.5}$ = 6680 ± 125 MPa, αντίστοιχα. Οι δυο παραπάνω τιμές δεν παρουσιάζουν κάποια σημαντική διαφορά που θα μπορούσε να ερμηνεύσει το φαινόμενο του διαφορισμού που εντοπίστηκε στην εν λόγω δομή συναρτήσει της διακύμανσης των τιμών της σκληρότητας. Τέλος, η μέση τιμή της μακροσκληρότητας Rockwell C προσδιορίστηκε στα 62 ± 1 HRC.

Πίνακας 6.5: *Τιμές μικρο και μακρο σκληρότητας συστήματος MoTaNbZrTi*

	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**Μέση Τιμή Σκληρότητας**
$HV_{0.5}$ (MPa) *(λευκή περιοχή)*	6465	6739	6524	7171	6847	**6750 ± 207**
$HV_{0.5}$ (MPa) *(σκούρα γκρι περιοχή)*	6494	6700	6700	6789	6720	**6680 ± 125**
HRC	60	63	63	61	62	**62 ± 1**

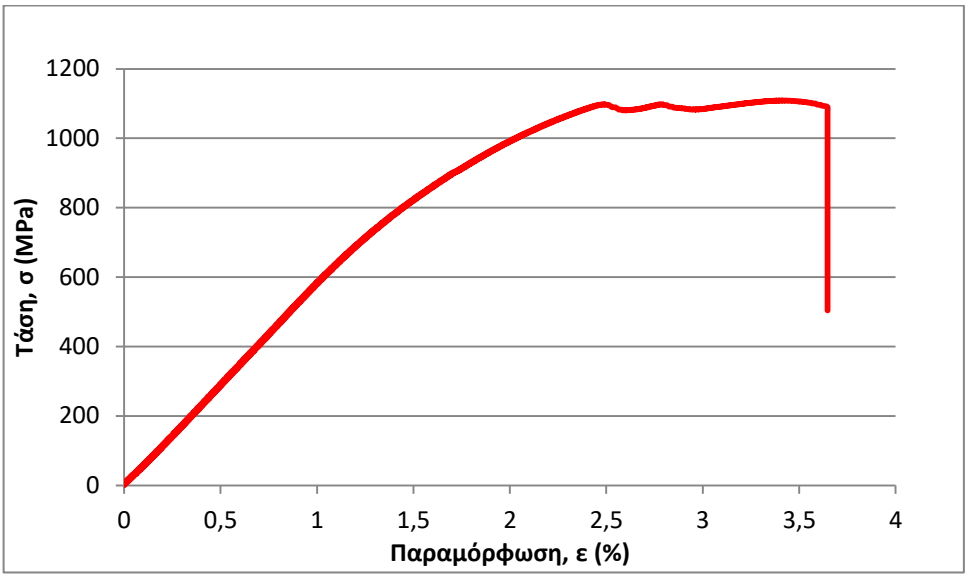
Οι τιμές αυτές της σκληρότητας είναι σε κάθε περίπτωση πολύ μεγαλύτερες από τις αντίστοιχες τιμές σκληρότητας που φέρουν τα επιμέρους στοιχεία που συνιστούν το κράμα (τιμές HV: Mo = 1530 MPa, Ta = 873 MPa, Nb = 1320 MPa, Zr = 1800 MPa και Ti = 3420 MPa *[Senkov, 2010]*), γεγονός που υποδεικνύει τη λειτουργία ενός μηχανισμού σκλήρυνσης με τη δημιουργία στερεού διαλύματος. Παρόμοιος μηχανισμός ενίσχυσης έχει προταθεί για πολλά ακόμα συστήματα υψηλής εντροπίας που καταγράφηκαν βιβλιογραφικά *[Senkov, 2010; Senkov, 2011a; Wu, 2015; Toda-Caraballo, 2015]*.

6.2.2 Αποτελέσματα Δοκιμών Θλίψης Συστήματος MoTaNbZrTi

Στην **Εικόνα 6.6** παρουσιάζεται η καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης του συστήματος MoTaNbZrTi όπως αυτή προέκυψε μετά τη δοκιμή θλίψης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με ρυθμό παραμόρφωσης 0.2 mm/min. Το εξεταζόμενο κράμα επέδειξε μέγιστη αντοχή σε θλίψη σ_m = 1109 MPa, ενώ αστόχησε σε παραμόρφωση ε_p = 3.64%. Το μέτρο θλίψης του υπολογίστηκε ως E_{comp} = 59 GPa και η ενέργεια θραύσης ανά μονάδα όγκου ως W = 2282 kJ/m^3 στο σημείο θραύσης.

Στη διεθνή βιβλιογραφία δεν έχει εντοπιστεί αντίστοιχη μελέτη της αντοχής σε θλίψη του εν λόγω συστήματος, ώστε να γίνει κάποιου είδους σύγκριση στις υπολογισθείσες τιμές των παραπάνω μηχανικών μεγεθών με αντίστοιχες τιμές. Συνεπώς, οι τιμές αυτές είναι οι πρώτες που εισάγονται στη διεθνή βιβλιογραφία.

Το εν λόγω σύστημα αστόχησε με ψαθυρό τρόπο μέσω ενός μικτού τύπου θραύσης λόγω διάτμησης και σχεδόν διάσπασης. Συγκεκριμένα, οι γωνίες μεταξύ επιφάνειας θραύσης και διατομής ήταν μεγαλύτερες από 45^{o}, ενώ στην **Εικόνα 6.7**, παρουσιάζεται μια τυπική απεικόνιση των επιφανειών της θλίψης του εξεταζόμενου κράματος, όπως αυτή καταγράφηκε μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης, με στόχο την περαιτέρω εμβάθυνση στο μηχανισμό αστοχίας του υλικού.



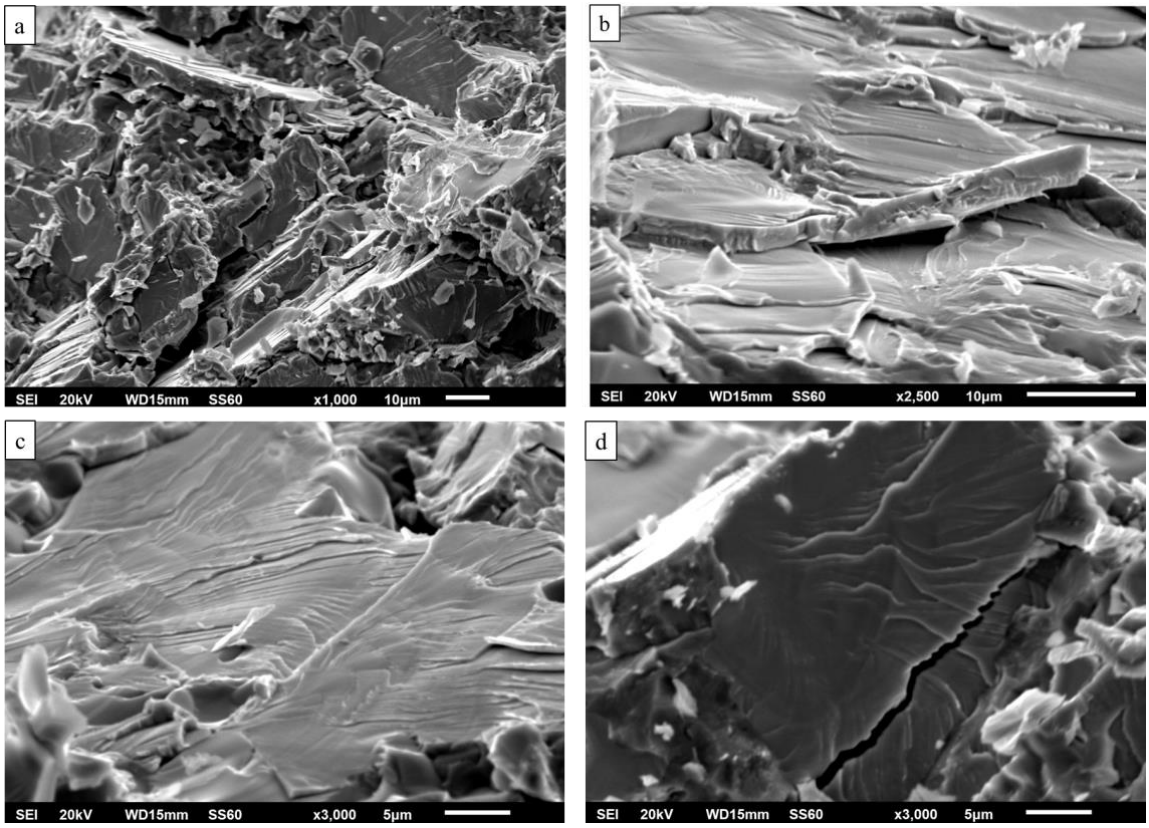
Εικόνα 6.6: *Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης συστήματος MoTaNbZrTi*

Όπως καθίσταται σαφές, στις επιφάνειες θλίψης εντοπίζονται διαβαθμισμένα σχισίματα και γραμμές ολίσθησης, ενώ ο σχηματισμός κάποιων ρηχών κοιλοτήτων είναι επίσης εμφανής. Η ύπαρξη ορισμένων παραμορφωμένων και «ψαλιδισμένων» περιοχών συνοδεύεται από το σχηματισμό ενός μοτίβου που προσομοιάζει τη ροή ενός ποταμού με τη δημιουργία χαρακτηριστικών αυλακώσεων (river-like pattern), γεγονός που υποδεικνύει ότι ο μηχανισμός θραύσης του εξεταζόμενου κράματος υψηλής εντροπίας είναι σε κυρίαρχο βαθμό η διάσπαση (cleavage fracture) και σε πιο περιορισμένη έκταση ο διαχωρισμός μέσω ολίσθησης (slip separation) *[Anderson, 1991]*.

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. Τέλος, τα όρια και οι προεξοχές των σχισμάτων είναι υπεύθυνα για την περιορισμένης έκτασης μακροσκοπική πλαστικότητα που επιδεικνύει το κράμα.

Μαζί μ’ αυτά, στις εικόνες μεγαλύτερης μεγέθυνσης αποκαλύπτεται η παρουσία κάποιων δευτερογενών ρωγμών (**Εικόνα 6.7 (d)**), οι οποίες μοιάζουν να «κόβουν» ένα μεγάλο μέρος της επιφάνειας θλίψης, αφήνοντας γύρω τους μια περιοχή χωρίς κάποια άλλα ιδιαίτερα μορφολογικά χαρακτηριστικά. Η δημιουργία αυτών των ρωγμών σχετίζεται με την παρουσία ζωνών διάτμησης που είναι γνωστό ότι σχηματίζονται λόγω του εντοπισμού της πλαστικής ροής στα επίπεδα μέγιστης διατμητικής τάσης. Έτσι το υλικό που είναι εγγενώς ψαθυρό στις ζώνες διάτμησης, αποσπάται από τη μήτρα δημιουργώντας τις παρατηρούμενες αυτές καταστροφικές ρωγμές *[Hasnaoui, 2002; Bobylev, 2004; Roy, 2014]*.

Στη συγκεκριμένη περίπτωση επομένως έλαβε χώρα ο τυπικός μηχανισμός ψαθυρής θραύσης μέσω διάσπασης/σχισίματος ως μια επαγόμενη λόγω ολίσθησης διαδικασία. Ο τρόπος διάδοσης των ρωγμών διαμέσου των ορίων κόκκων, ήταν αυτός που πιθανώς οδήγησε τελικά στην αστοχία, μέσω του μηχανισμού του ενδοκοκκώδους σχισμού *[Tetelman, 1967]*.



Εικόνα 6.7: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης των επιφανειών θραύσης του συστήματος MoTaNbZrTi σε διάφορες μεγεθύνσεις*

6.3 Μηχανικές Ιδιότητες Συστήματος MoTaNbVTi

6.3.1 Σκληρότητα Συστήματος MoTaNbVTi

Η καταγραφή της μικρο και μακρο-σκληρότητας του μελετώμενου συστήματος μετρήθηκε σε πέντε τυχαία σημεία του κράματος και τα αποτελέσματα συνοψίζονται στον **Πίνακα 6.6**. Η μέση τιμή της μικροσκληρότητας Vickers υπολογίστηκε ως $HV_{0.5}$ = 5925 ± 84 MPa, ενώ η μέση τιμή της μακροσκληρότητας Rockwell C προσδιορίστηκε στα 58 ± 2 HRC.

Πίνακας 6.6: *Τιμές μικρο και μακρο σκληρότητας συστήματος MoTaNbVTi*

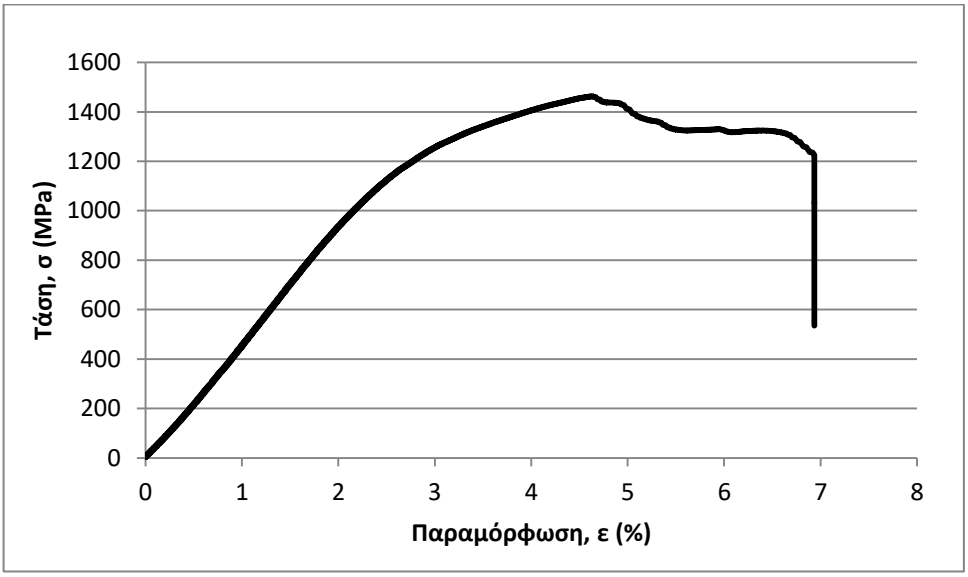
	1	2	3	4	5	Μέση Τιμή Σκληρότητας
$HV_{0.5}$ (MPa)	5999	5839	5969	5988	5827	**5925 ± 84**
HRC	58	60	60	60	56	**58 ± 2**

6.3.2 Αποτελέσματα Δοκιμών Θλίψης Συστήματος MoTaNbVTi

Στην **Εικόνα 6.8** παρουσιάζεται η καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης του συστήματος MoTaNbVTi όπως αυτή προέκυψε μετά τη δοκιμή θλίψης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με ρυθμό παραμόρφωσης 0.2 mm/min. Το εξεταζόμενο κράμα επέδειξε μέγιστη αντοχή σε θλίψη σ_m = 1463 MPa, ενώ αστόχησε σε παραμόρφωση ε_p = 6.9%. Το μέτρο θλίψης του υπολογίστηκε ως E_{comp} = 49 GPa και η ενέργεια θραύσης ανά μονάδα όγκου ως W = 7358 kJ/m^3 στο σημείο θραύσης.

Στη διεθνή βιβλιογραφία εντοπίστηκε μια έρευνα στην οποία εξετάστηκε η θλιπτική συμπεριφορά του κράματος MoTaNbVTi *[Yao, 2017]*. Το εν λόγω σύστημα επέδειξε μέγιστη αντοχή σε θλίψη σ_m = 2450 MPa, ενώ αστόχησε σε παραμόρφωση ε_p = 33%. Τα αποτελέσματα αυτά αποκλίνουν σημαντικά από τις αριθμητικές τιμές των μεγεθών που υπολογίστηκαν για το εν λόγω σύστημα από την παρούσα διατριβή. Όπως και για την περίπτωση του συστήματος MoTaNbVW, έτσι και σε αυτό το σύστημα οι παρατηρούμενες αποκλίσεις αποδίδονται:

1) Στη διαφορετική μικροδομή του συστήματος της βιβλιογραφίας (μονοφασικό bcc) σε σχέση με το σύστημα της παρούσας διατριβής (2 bcc φάσεις + 1 hcp φάση).
2) Στους διαφορετικούς ρυθμούς παραμόρφωσης που χρησιμοποιήθηκαν στις δυο δοκιμές.
3) Στη διαφορετική γεωμετρία των εξεταζόμενων διατομών και στη διαφορετική μέθοδο προετοιμασίας (κοπή) των δειγμάτων.
4) Στη διαφορετική διεύθυνση μηχανικής φόρτισης που ασκήθηκε στις δυο περιπτώσεις.

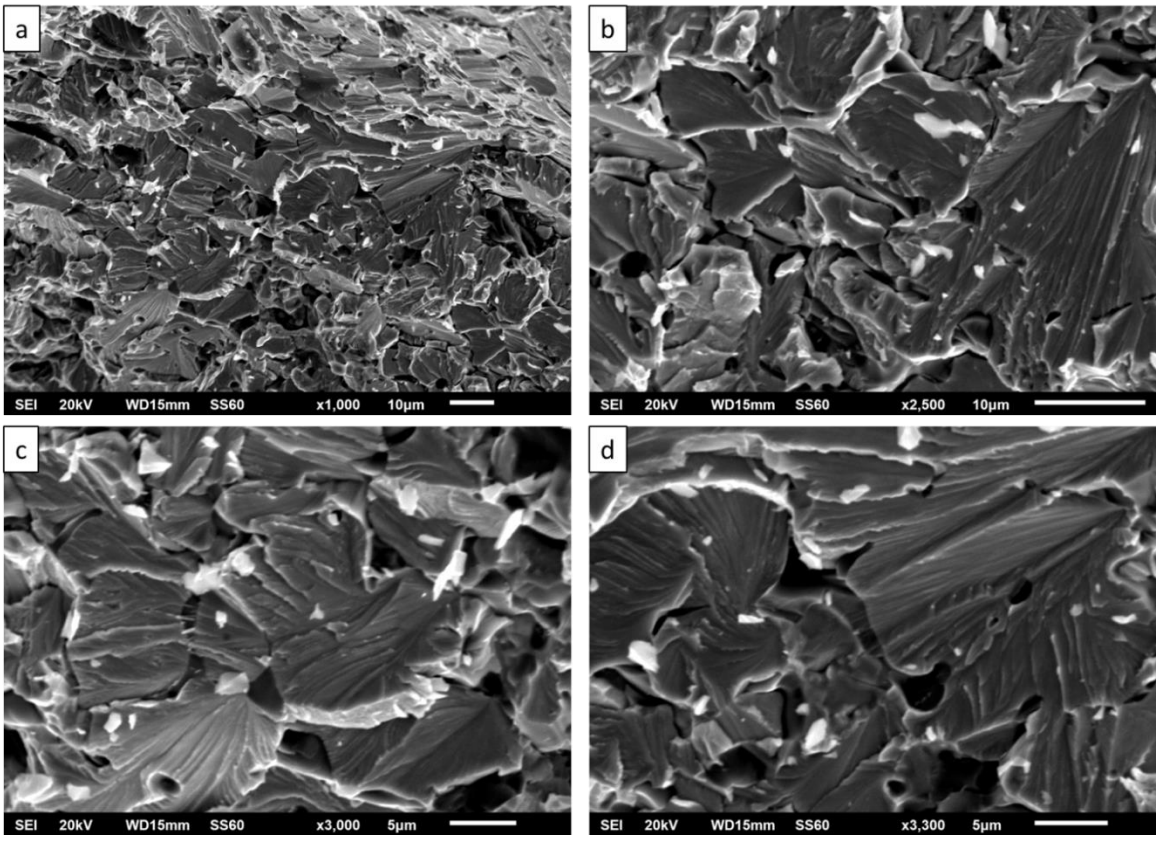


***Εικόνα 6.8**: Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης συστήματος MoTaNbVTi*

Οι υψηλές τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων του συστήματος ωστόσο, μπορούν να αποδοθούν κυρίως στο μηχανισμό ενίσχυσης λόγω δημιουργίας στερεού διαλύματος. Ειδικότερα, στο εξεταζόμενο σύστημα και τα πέντε κραματικά στοιχεία έχουν ισο-ατομική σύσταση και κάθε άτομο μπορεί να θεωρηθεί είτε ως ο διαλύτης, είτε ως η διαλυμένη ουσία. Όλα τα άτομα που φέρουν διαφορετικά ατομικά μεγέθη και ιδιότητες, αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, παραμορφώνοντας ελαστικά το κρυσταλλικό πλέγμα. Κατ' αυτόν τον τρόπο,

επάγεται ο σχηματισμός τοπικών πεδίων ελαστικών τάσεων που δρουν ως εμπόδιο στην κίνηση των διαταραχών και προκαλούν την αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων *[Guo, 2015a]*.

Από τη μακροσκοπική εξέταση των επιφανειών θραύσης διαπιστώθηκε ότι αυτά αστόχησαν με έναν μικτό τρόπο θραύσης, μέσω διάτμησης και αξονικού διαχωρισμού εξαιτίας της πλευρικής εφελκυστικής τάσης που προκαλείται από τη διαμήκη φόρτιση. Συγκεκριμένα οι γωνίες μεταξύ επιφάνειας θραύσης και διατομής ήταν περίπου 45^{o}, ενώ ενδιαφέρον παρουσιάζει και η περαιτέρω εμβάθυνση στο μηχανισμό αστοχίας του υλικού μέσω της απεικόνισης των επιφανειών θλίψης του εξεταζόμενου κράματος με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης. Έτσι, στην **Εικόνα 6.9** παρατίθεται σε τέσσερις διαφορετικές μεγεθύνσεις το ανάγλυφο της επιφάνειας θραύσης του μελετώμενου δείγματος. Και σε αυτή την περίπτωση εντοπίζονται εμφανή σημάδια του μηχανισμού της «οιονεί» διάσπασης/σχισίματος (quasi cleavage fracture) με την παρουσία των βασικότερων χαρακτηριστικών του εν λόγω μηχανισμού (πχ πυκνές γραμμές ολίσθησης και χαρακτηριστικές αυλακώσεις) να είναι έκδηλα.



Εικόνα 6.9: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης των επιφανειών θραύσης του συστήματος MoTaNbVTi*

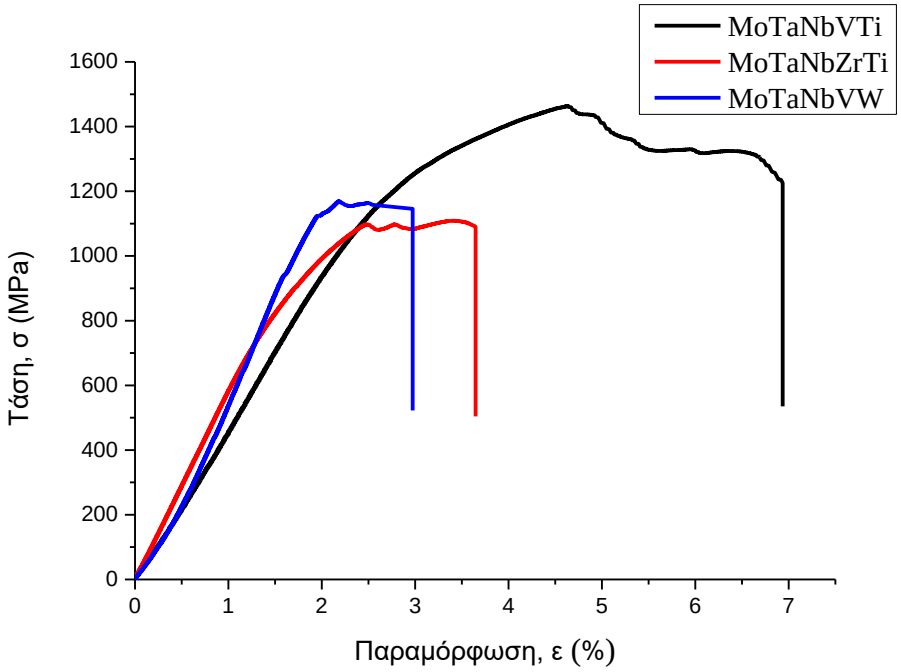
Επίσης, σε αντίθεση με τα δυο προηγούμενα συστήματα σε αυτή την περίπτωση η επιφάνεια θραύσης καλύπτεται κατά κύριο λόγο από κάποια μοτίβα διάσπασης σε σχήμα βεντάλιας που απλώνονται ακτινωτά σε όλο το εύρος της. Επιπροσθέτως, η επιφάνεια θραύσης χαρακτηρίζεται και από την έκδηλη παρουσία ορισμένων πυκνών γραμμών ολίσθησης στα μοτίβα τύπου βεντάλιας, καθώς και από κάποια φωτεινά τμήματα στα άκρα των σχι-

σμών που υποδηλώνουν την παρουσία πολυάριθμων γωνιωδών ορίων κόκκων και έντονης τοπικής παραμόρφωσης αυτών *[Pineau, 2016; Wang, 2017]*.

6.4 Σύγκριση Μηχανικών Ιδιοτήτων Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας και Εμπορικών Μεταλλικών Κραμάτων

6.4.1 Σύγκριση Μηχανικών Ιδιοτήτων Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Στην **Εικόνα 6.10** παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης των τριών κραμάτων υψηλής εντροπίας που εξετάστηκαν ως προς την απόκρισή τους σε δοκιμές θλίψης υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες και στον **Πίνακα 6.7** συνοψίζονται οι συγκριτικές τιμές των μέσων τιμών μηχανικών μεγεθών των εξεταζόμενων υλικών μετά από τρείς επαναληπτικές δοκιμές.



Εικόνα 6.10: *Συγκριτικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης τριών HEAs*

Πίνακας 6.7: *Συγκριτικές τιμές μηχανικών μεγεθών θλίψης (Μ.Ο. τριών επαναλήψεων) για τα εξεταζόμενα HEAs*

Θλιπτικές ιδιότητες	MoTaNbVW	MoTaNbZrTi	MoTaNbVTi
Μέγιστη αντοχή σε θλίψη, σ_m (MPa)	1169 ± 16	1109 ± 19	1463 ± 23
Παραμόρφωση θραύσης, ε_p (%)	2,97 ± 0,06	3,64 ± 0,09	6,9 ± 0,07
Μέτρο ελαστικότητας, E_{comp} (GPa)	71 ± 7	59 ± 5	49 ± 4
Ενέργεια θραύσης, W (kJ/m^3)	2213 ± 69	2282 ± 75	7358 ± 82

Διαπιστώνεται πως τα συστήματα MoTaNbVW και MoTaNbZrTi επιδεικνύουν σχετικά παρόμοια μορφή στο διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσής τους, ενώ το σύστημα MoTaNbVTi παρουσιάζει μια σημαντική αύξηση της μέγιστης τιμής αντοχής σε θλίψη, καθώς και της αντίστοιχης συνολικής παραμόρφωσής του έως το σημείο θραύσης του.

Μια σύγκριση μεταξύ και των τριών αυτών συστημάτων θα ήταν ίσως άστοχη ή παρακινδυνευμένη, καθώς πρόκειται για τρία εντελώς διαφορετικά υλικά (τόσο ως προς την κρυσταλλική τους δομή, όσο και ως προς τη μικροδομής τους), γεγονός που με βεβαιότητα επηρεάζει και την εξέλιξη των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Πάρα ταύτα σε κάθε περίπτωση, είναι εμφανές πως το σύστημα MoTaNbVTi εμφανίζει τις βέλτιστες τιμές θλιπτικών μηχανικών μεγεθών σε σχέση με τα άλλα δυο συστήματα.

Σε μια πρώιμη προσπάθεια ερμηνείας αυτού του στοιχείου, αξίζει αρχικά να ανατρέξει κανείς στις επιφάνειες θραύσης των τριών εξεταζόμενων κραμάτων, όπου διαπιστώθηκε πως και στα τρία συστήματα εντοπίστηκαν παρόμοιες μορφολογίες θραύσης, ενώ καταγράφηκαν κάποια από τα βασικότερα χαρακτηριστικά τόσο του μηχανισμού διάσπασης λόγω σχισίματος (cleavage fracture), όσο και ενός μικτού τρόπου θραύσης με χαρακτηριστικά του μηχανισμού της «οιονεί» διάσπασης λόγω σχισίματος (quasi cleavage fracture).

Παρόλα αυτά, ύστερα από την εκτενέστερη ανάλυση των αντίστοιχων επιφανειών θραύσης διαπιστώθηκε ότι το σύστημα MoTaNbVTi εμφάνισε λιγότερα χαρακτηριστικά σχισίματος λόγω διάσπασης σε σχέση με τα λοιπά δυο συστήματα και περισσότερες πυκνές γραμμές ολίσθησης, γεγονός που υποδηλώνει ότι το σύστημα επιδέχεται μεγαλύτερης διατμητικής παραμόρφωσης, η οποία του προσδίδει και υψηλότερη αντοχή σε θραύση *[Juan, 2015]*.

Επίσης, ως ένα ασφαλέστερο βήμα, εάν η σύγκριση των μηχανικών ιδιοτήτων επικεντρωθεί στα δυο συστήματα MoTaNbVTi και MoTaNbVW (στην περίπτωση δηλαδή όπου διατηρείται μια σταθερή τετράδα στοιχείων (MoTaNbV) και υπάρχει η διαφοροποίηση μόνο ως προς το πέμπτο κραματικό μέσο), θα μπορούσε να ερμηνευτεί η εμφάνιση της αυξημένης τιμής της μέγιστης αντοχής σε θλίψης του πρώτου συστήματος με βάση το κάτωθι σκεπτικό:

Όπως επισημάνθηκε και σε προηγούμενη ανάλυση, η εμφάνιση υψηλών τιμών μέγιστης αντοχής σε θλίψη σχετίζεται και αποδίδεται στο μηχανισμό ενίσχυσης λόγω δημιουργίας στερεού διαλύματος. Στα κράματα υψηλής εντροπίας, κάθε άτομο μπορεί να παίξει το ρόλο τόσο του διαλύτη, όσο και της διαλυμένης ουσίας και συνεπώς δύναται να καταλάβει μια τυχαία θέση στο σχηματιζόμενο πλέγμα. Μολαταύτα, τα άτομα του πλέγματος αλληλεπιδρούν μεταξύ τους, παραμορφώνοντας ελαστικά το τελικό πλέγμα του κράματος, επάγοντας με αυτό τον τρόπο το σχηματισμό τοπικών ελαστικών πεδίων τάσης. Η αλληλεπίδραση αυτή μεταξύ των τοπικών πεδίων τάσης και αυτών των διαταραχών, παρεμποδίζει την κίνηση των δεύτερων και προκαλεί αύξηση της αντοχής.

Γενικά, η σχέση μεταξύ του βαθμού της ενίσχυσης των μηχανικών ιδιοτήτων (Δσ) και της συγκέντρωσης του διαλύτη/διαλυμένης ουσίας (c) εκφράζεται από τη σχέση $\Delta\sigma \propto c^n$ *[Yang, 2012b]*. Έτσι, σε σχέση με τα συμβατικά κρυσταλλικά υλικά, τα HEAs εμφανίζουν πολύ μεγαλύτερη συγκέντρωση αυτών των ατόμων, και ως εκ τούτου εμφανίζουν και υψηλότερη αντοχή σε θλίψη.

Προς την ίδια κατεύθυνση, μια ακόμα παράμετρος που ερμηνεύει την αύξηση της μέγιστης αντοχής σε θλίψη του συστήματος MoTaNbVTi (σ_m = 1463 MPa) σε σχέση με το

σύστημα MoTaNbVW (σ_m = 1169 MPa), είναι η διαφορά των τιμών στο ατομικό τους μέγεθος. Αναλυτικότερα, στη βιβλιογραφία έχει προταθεί ότι η ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων που προκαλείται από την αναντιστοιχία των ατομικών μεγεθών σε ένα σύστημα υψηλής εντροπίας, αυξάνεται με την αύξηση της διαφοράς του ατομικού μεγέθους των επιμέρους κραματικών στοιχείων που το απαρτίζουν *[Yang, 2011b]*. Πράγματι, στην περίπτωση του συστήματος MoTaNbVTi η διαφορά ατομικού μεγέθους υπολογίστηκε ως δ = 3.78%, ενώ για το σύστημα MoTaNbVW μειώθηκε στο 3.15%.

Τέλος, αν λάβει κανείς υπόψη και τις τιμές σκληρότητας των τριών εξεταζόμενων δομών υψηλής εντροπίας προκύπτει μια άμεση συσχέτιση αυτών με τη θλιπτική συμπεριφορά τους. Συγκεκριμένα, το σύστημα MoTaNbVTi εμφάνισε τη μεγαλύτερη ολκιμότητα, αλλά τη χαμηλότερη τιμή σκληρότητας (HRC = 58 ± 2), το σύστημα MoTaNbVW με τη μεγαλύτερη ψαθυρότητα παρουσιάζει την υψηλότερη τιμή σκληρότητας (HRC = 63 ± 1), ενώ τέλος το σύστημα MoTaNbZrTi με την σχεδόν ίδια ελαστική συμπεριφορά στη θλιπτική παραμόρφωση, αλλά λίγο καλύτερη ολκιμότητα σε σχέση με το σύστημα MoTaNbVW, παρουσιάζει σχεδόν ίδια (με βάση και το πειραματικό σφάλμα των μετρήσεων) τιμή σκληρότητας (HRC = 62 ± 1) εν συγκρίσει με το σύστημα MoTaNbVW.

Εν κατακλείδι, δεδομένου ότι η διαφορά στη σύσταση μεταξύ των δομών MoTaNVTi και MoTaNbVW είναι η αντικατάσταση του στοιχείου του W με αυτό του Ti, μπορεί να υποτεθεί ότι η τροποποίηση αυτή βελτίωσε τις θλιπτικές ιδιότητες του πρώτου συστήματος και ιδιαίτερα το συνδυασμό ολκιμότητας-μέγιστης αντοχής σε θερμοκρασία περιβάλλοντος επιδεικνύοντας μεγαλύτερη ενίσχυση και ικανότητα εργοσκλήρυνσης.

Η παραπάνω θεώρηση θα μπορούσε πιθανώς να συσχετιστεί με το γεγονός ότι η ατομική ακτίνα του Ti είναι μεγαλύτερη από αυτή του W, συνεπώς το Ti προκαλεί μεγαλύτερη παραμόρφωση πλέγματος στο αντίστοιχο σύστημα, άρα και μεγαλύτερη επίδραση στη λειτουργία του μηχανισμού ενίσχυσης μέσω της δημιουργίας στερεού διαλύματος. Επιπλέον, αν ανατρέξει κανείς στα μικροδομικά χαρακτηριστικά των δυο αυτών κραμάτων, προκύπτει ότι το σύστημα MoTaNbVW αποτελείται από δυο bcc φάσεις, ενώ αντίθετα το σύστημα MoTaNbVTi συνίσταται τόσο από bcc φάσεις, όσο και από εξαγωνικές διαμορφώσεις. Πιθανώς, επομένως, οι διαχωρισμένες αυτές φάσεις να αύξησαν το δίκτυο των διεπιφανειών, έχωντας άμεση επίδραση και στην ενίσχυση των μηχανικών ιδιοτήτων.

Ομοίως, δεδομένης της αντικατάστασης του στοιχείου του V με αυτό του Zr στα συστήματα MoTaNbVTi και MoTaNbZrTi, αντίστοιχα, μπορεί να ειπωθεί ότι το γεγονός αυτό επέδρασε στη μείωση των θλιπτικών μεγεθών του δεύτερου συστήματος και ιδιαίτερα στη συνδυαστική παρουσία της ολκιμότητας και της μέγιστης αντοχής σε θλίψη. Για το λόγο αυτό, το σύστημα MoTaNbZrTi ήταν εκείνο που παρουσίασε τη μικρότερη ενίσχυση και ικανότητα εργοσκλήρυνσης. Και σε αυτή την περίπτωση η παραπάνω διαπίστωση μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι η ατομική ακτίνα του Zr είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή του V, επομένως το Zr είναι αυτό που πιθανώς προκαλεί μεγαλύτερη παραμόρφωση πλέγματος και εντονότερη επίδραση στο μηχανισμό ενίσχυσης μέσω της δημιουργίας στερεού διαλύματος. Το στοιχείο αυτό επαληθεύεται και από τις πλεγματικές σταθερές των δυο συστημάτων, όπως αυτές υπολογίστηκαν μέσω της Περίθλασης Ακτίνων-Χ. Επίσης, άξια αναφοράς είναι η μικρή επίπτωση στην ψαθυρότητα που είχε η παρουσία των οξειδίων στην περίπτωση του συστήματος MoTaNbVTi, η οποία δεν φάνηκε να λαμβάνει χώρα και να επηρεάζει αρνητικά την τελική του ολκιμότητα.

6.4.2 Σύγκριση Μηχανικών Ιδιοτήτων Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας με το Εμπορικό Κράμα Inconel 718

Το Inconel 718 ανήκει στην κατηγορία των υπερ-κραμάτων του Ni που συνιστούν μια ενδιαφέρουσα τάξη μεταλλικών υλικών με εξαιρετικές ιδιότητες, όπως η βελτιωμένη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες, η αντοχή σε κόπωση και ερπυσμό, καθώς η αντοχή σε διάβρωση και οξείδωση σε επιθετικά περιβάλλοντα. Κύρια χρήση των κραμάτων αυτών είναι σε αεροσκάφη και σε ηλεκτροκίνητους στροβίλους, σε πυραυλοκινητήρες και άλλα απαιτητικά περιβάλλοντα, όπως η πυρηνική ενέργεια και οι εγκαταστάσεις χημικής επεξεργασίας *[Pollock, 2006]*.

Παρά το γεγονός ότι το fcc στοιχείο του Ni είναι το κυρίαρχο συστατικό των κραμάτων αυτών, πολλά απ' τα υπερ-κράματα Ni περιέχουν από πέντε έως δέκα ακόμα κραματικές προσθήκες σε ποσοστό έως και 40 wt.%. Η χημική σύσταση του κράματος Inconel 718 παρουσιάζεται στον **Πίνακα 6.8** *[Yeh, 2011]*.

Πίνακας 6.8: *Χημική σύσταση Inconel 718 (wt.%)*

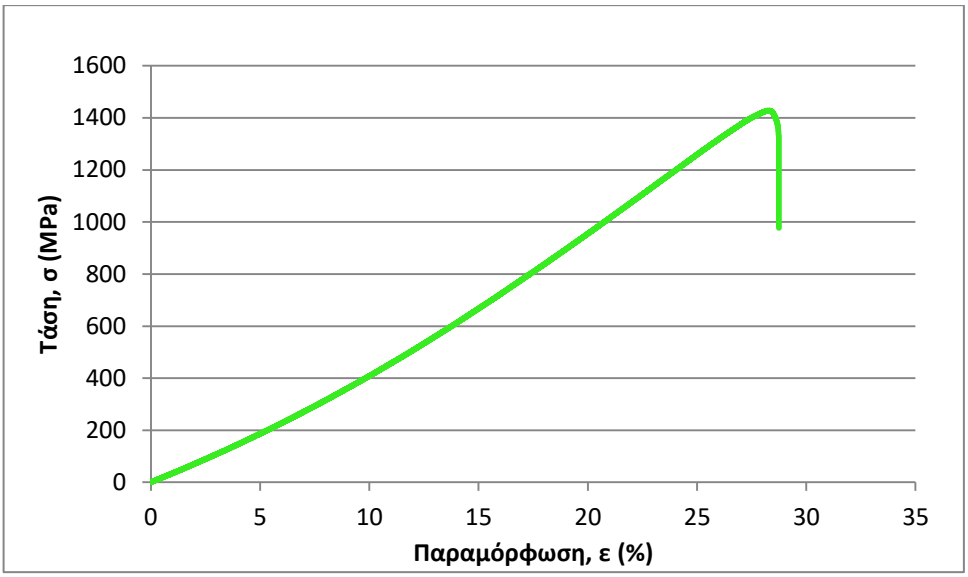
Ni	C	Mn	Fe	S	Si	Cu	Cr
50-55	0,04	0,09	18,64	0,0001	0,07	0,17	18,11
Al	**Ti**	**Co**	**Mo**	**Nb**	**Ta**	**P**	**B**
0,53	0,95	0,21	3,03	5,05	0,01	0,009	0,003

Στον **Πίνακα 6.9** καταγράφεται ο μέσος όρος 5 μετρήσεων της σκληρότητας Rockwell C του κράματος Inconel 718 που έδωσαν τιμή 31 ± 2 HRC. Βιβλιογραφικά η μέγιστη τιμή σκληρότητας του εν λόγω υπερ-κράματος δεν υπερβαίνει τα 40 HRC στην as-cast κατάστασή του *[ASM Handbook, 1990]*.

Πίνακας 6.9: *Τιμές σκληρότητας Rockwell C υπερ-κράματος Inconel 718*

	1	**2**	**3**	**4**	**5**	**Μέση Τιμή Σκληρότητας**
HRC	30	32	30	33	29	31 ± 2

Στην **Εικόνα 6.11** παρουσιάζεται το διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης του εμπορικού υπερ-κράματος Inconel 718, ύστερα από δοκιμή θλίψης σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με ρυθμό παραμόρφωσης 0.2 mm/min. Το συγκεκριμένο υπερ-κράμα επιλέχθηκε καθώς όπως αναφέρθηκε ήδη είναι ένα από τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα κράματα του Ni που βρίσκουν εφαρμογή κυρίως στον τομέα της αεροναυπηγικής και ειδικότερα στις τουρμπίνες των αεροπλάνων και στα τμήματα των αεροσκαφών υψηλών ταχυτήτων (πχ τροχοί, μπουλόνια, σφιγκτήρες κ.ά.).



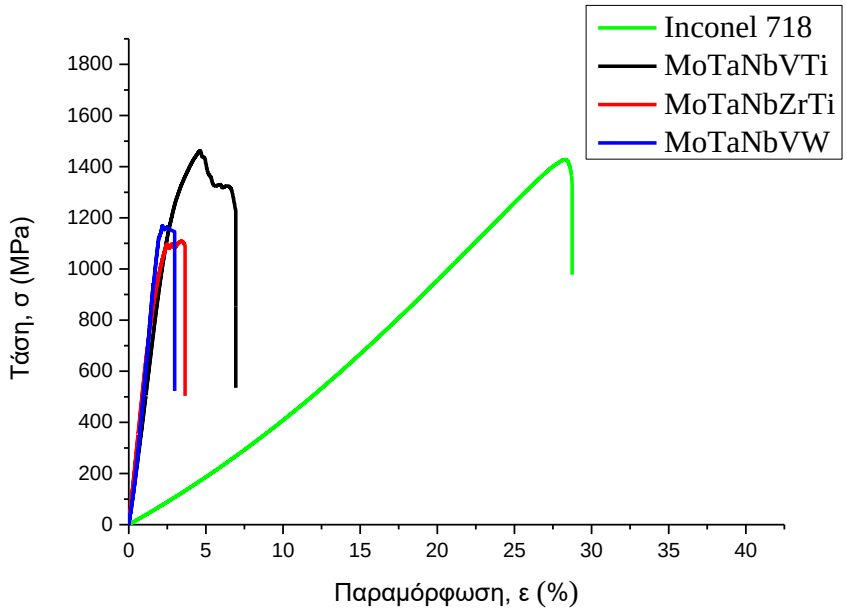
Εικόνα 6.11: *Διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης κράματος Inconel 718*

Βιβλιογραφικά ωστόσο, το κύριο πεδίο μελέτης των μηχανικών ιδιοτήτων του Inconel 718 στοχεύει ως επί το πλείστον σε δοκιμές εφελκυσμού *[Bird, 2009]* ή κόπωσης *[Wang, 2010]* και λιγότερο στη μελέτη της αντοχής του σε θλίψη. Παρόλα αυτά, εντοπίζονται λίγες βιβλιογραφικές αναφορές στις οποίες επιχειρείται η σύγκριση παραγόμενων HEAs με εμπορικά υπερ-κράματα Ni, όπως το Inconel 718 και το CMSX-4 *[Juan, 2015]* σε ότι αφορά τη θλιπτική τους συμπεριφορά.

Στα πλαίσια της παρούσας μελέτης, οι δοκιμές θλίψης για το κράμα Inconel 718 προσδιόρισαν τη μέγιστη αντοχή σε θλίψη ως σ_m = 1428 MPa, τη συνολική παραμόρφωσή του στα ε_p = 28.3% και το θλιπτικό μέτρο ελαστικότητάς του στα 6 GPa.

Σε μια προσπάθεια σύγκρισης της συμπεριφοράς σε θλίψη των τριών παραγόμενων HEAs με το εμπορικό υπερ-κράμα Inconel 718, κατασκευάστηκε το συγκριτικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης της **Εικόνας 6.12**. Από την αξιολόγησή του καθίσταται σαφές ότι το Inconel 718 επιδεικνύει πολύ μεγαλύτερη πλαστικότητα σε θερμοκρασία περιβάλλοντος (περίπου 6 φορές μεγαλύτερη) σε σχέση με τα τρία κράματα υψηλής εντροπίας, ωστόσο υπολείπεται ως προς το μέτρο θλίψης του (τα εξεταζόμενα HEAs εμφάνισαν 8-11 φορές μεγαλύτερη τιμή). Τέλος, η μέγιστη αντοχή του σε θλίψη είναι συγκρίσιμη με αυτή των HEAs (και ειδικότερα με αυτή του συστήματος MoTaNbVTi).

Όπως αναφέρθηκε ήδη, οι μηχανικές ιδιότητες των εξεταζόμενων πυρίμαχων δομών υψηλής εντροπίας αποδίδονται στο μηχανισμό σκλήρυνσης μέσω της δημιουργίας στερεού διαλύματος, ενώ αντίθετα, το υπερ-κράμα Ni Inconel 718 είναι γνωστό πως ενισχύεται μέσω κατακρήμνισης της συνεκτικής διατεταγμένης bct γ΄΄ φάσης και της fcc γ΄ φάσης *[Chaturvedi, 1983]*.



Εικόνα 6.12: *Συγκριτικό διάγραμμα τάσης-παραμόρφωσης των τριών παραγόμενων HEAs και του κράματος Inconel 718*

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7

Αποτελέσματα Δοκιμών Φθοράς Ολίσθησης

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή θα πραγματοποιηθεί η μελέτη επιλεγμένων συστημάτων υψηλής εντροπίας ως προς τη συμπεριφορά τους έναντι δοκιμών φθοράς ολίσθησης. Τα συστήματα που θα μελετηθούν είναι αυτά που συνίστανται από τη βασική κυβική τριπλέτα MoTaNb και τη συμμετοχή άλλων δυο στοιχείων κάθε φορά σε αυτά; ήτοι το MoTaNbVW, το MoTaNbZrTi και το MoTaNbVTi.

Ειδικότερα, στο παρόν κεφάλαιο, τα εν λόγω συστήματα θα αναλυθούν ως προς τα δεδομένα της απώλειας μάζας, του ρυθμού φθοράς και του συντελεστή τριβής τους, ενώ περαιτέρω εμβάθυνση στους μηχανισμούς επιφανειακής υποβάθμισης θα δοθεί με την εξέταση των επιφανειών φθοράς και των ψηγμάτων μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και αντίστοιχων στοιχειακών αναλύσεων. Τέλος, θα επιχειρηθεί η σύγκριση της συμπεριφοράς των τριών εξετασθέντων κραμάτων υψηλής εντροπίας με το εμπορικό υπερ-κράμα νικελίου Inconel 718, ως προς τη συμπεριφορά τους σε φθορά ολίσθησης και θα προταθούν οι πιθανοί λόγοι των παρατηρούμενων μεταβολών στα δεδομένα που προέκυψαν.

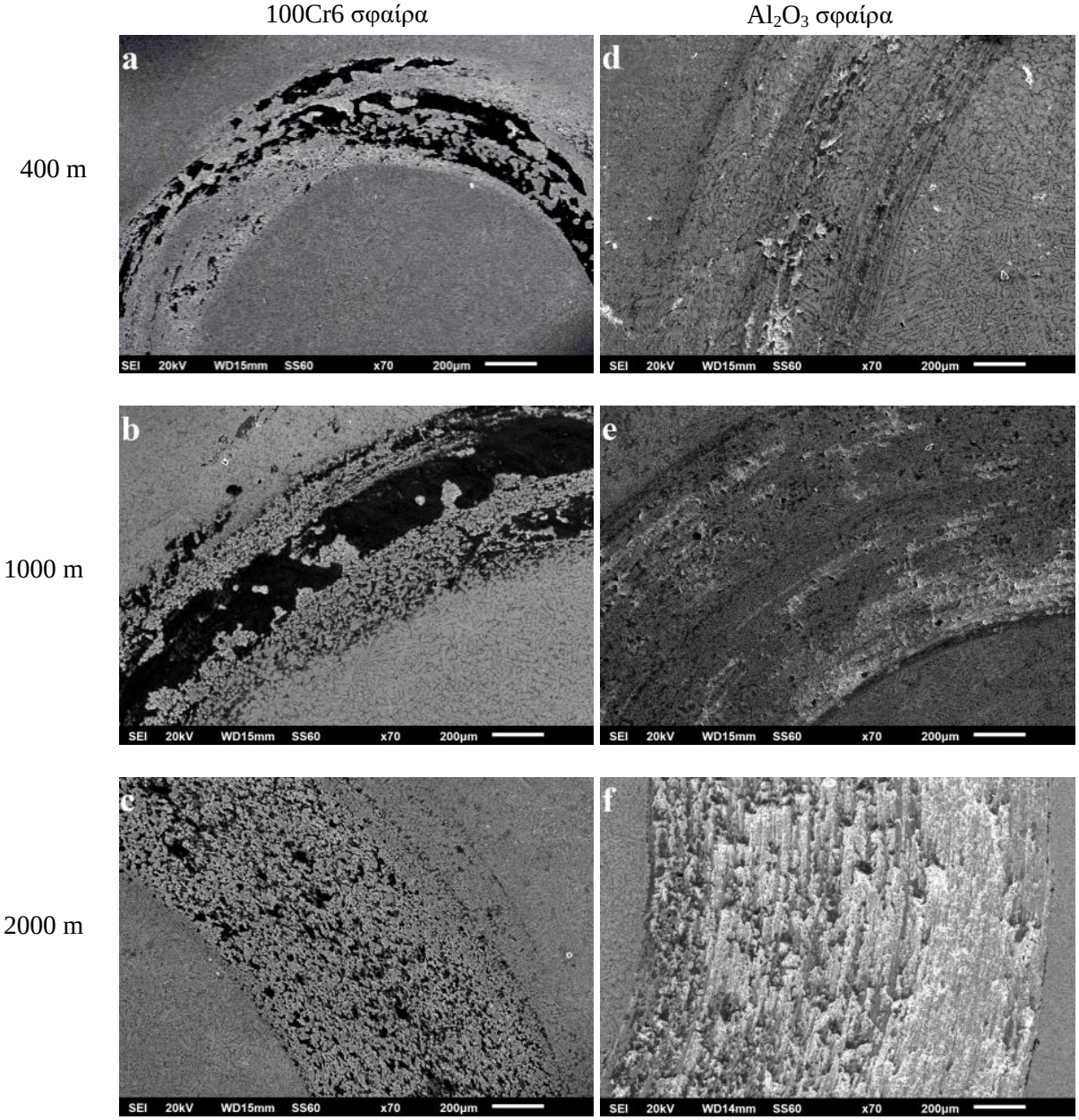
7.1 Αποτελέσματα Δοκιμών Φθοράς Ολίσθησης Συστήματος MoTaNbVW

Όπως ήδη αναφέρθηκε και σε προηγούμενη υποενότητα (βλ. Κεφάλαιο 4, υποενότητα 4.9), η πραγματοποίηση των δοκιμών φθοράς ολίσθησης έλαβε χώρα με χρήση τριβόμετρου διαμόρφωσης σφαίρας-δίσκου (ball-on disc) σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χωρίς χρήση κάποιου λιπαντικού μέσου. Το σύστημα MoTaNbVW εξετάστηκε σε τρεις διαφορετικές αποστάσεις ολίσθησης (400 m, 1000 m και 2000 m) με χρήση δυο αντιμαχόμενων υλικών (μεταλλικής σφαίρας 100 Cr6 και κεραμικής σφαίρας Al_2O_3, διαμέτρου 6 mm).

Η ίδια σειρά δοκιμών επαναλήφθηκε και σε εμπορικό υπερ-κράμα Ni, (Inconel 718), γνωστό για την καλή τριβολογική του απόκριση *[Bhatt, 2010]*, με στόχο τη σύγκριση του τελικού ρυθμού φθοράς μεταξύ των εξεταζόμενων κραμάτων, σε όλες τις πειραματικές συνθήκες.

Για το μελετώμενο σύστημα υψηλής εντροπίας καταγράφηκαν τα δεδομένα απώλειας μάζας, ρυθμού φθοράς και συντελεστή τριβής σε όλες τις πειραματικές συνθήκες, ενώ μελετήθηκαν περαιτέρω οι τροχιές της φθοράς και τα ψήγματα που συλλέχθηκαν από αυτές, κατά τις περιοδικές διακοπές των αντίστοιχων μετρήσεων/αποστάσεων ολίσθησης. Χρήσιμο εργαλείο στη διερεύνηση αυτή αποδείχθηκαν και οι μετρήσεις στοιχειακής ανάλυσης EDS, στις περιπτώσεις όπου κρίθηκε αναγκαίο.

Στην **Εικόνα 7.1** παρουσιάζονται τα ίχνη από την τροχιά φθοράς επί της επιφάνειας του εξεταζόμενου κράματος για τις τρεις διαφορετικές αποστάσεις ολίσθησης με χρήση των δυο αντιμαχόμενων υλικών.



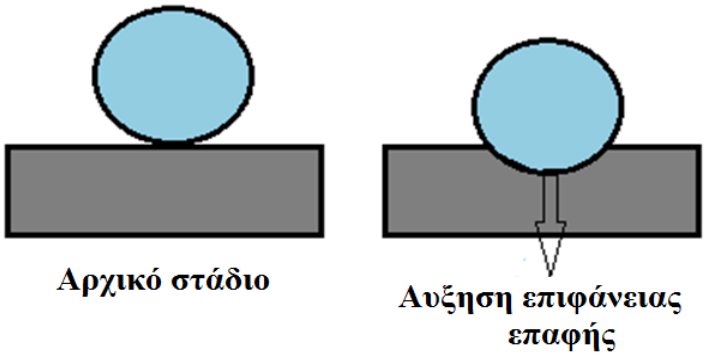
Εικόνα 7.1: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης των τροχιών φθοράς του συστήματος MoTaNbVW με χρήση της μεταλλικής (Εικόνες a, b, c) και της κεραμικής (Εικόνες d, e, f) σφαίρας για τις 3 αποστάσεις ολίσθησης*

Όπως διακρίνεται, το μέγεθος του αποτυπώματος της φθοράς διαφέρει σε κάθε περίπτωση, ανάλογα με την αύξηση της αντίστοιχης απόστασης ολίσθησης. Πιο συγκεκριμένα, και στις δυο περιπτώσεις αντιμαχόμενων υλικών, τα ίχνη που αντιστοιχούν στη μικρότερη απόσταση ολίσθησης (αυτή των 400 m) εμφανίζονται πιο στενά (**Εικόνες 7.1 (a, d)**), ενώ αντίθετα, καθώς η απόσταση ολίσθησης αυξάνεται στα 1000 m και στα 2000 m, το μέγεθος του αποτυπώματος της φθοράς εμφανώς μεγαλώνει (**Εικόνες 7.1 (b, e)** και **Εικόνες 7.1 (c, f)** αντίστοιχα).

Γενικά είναι γνωστό ότι κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων φθοράς ολίσθησης του τύπου σφαίρας-δίσκου, η επιφάνεια επαφής μεταξύ του εξεταζόμενου δείγματος και του αντιμαχόμενου υλικού δεν παραμένει καθ' όλη τη διάρκεια της δοκιμής σταθερή *[Buckley, 1981]*. Ο σχηματισμός της πραγματικής επιφάνειας επαφής όταν το δείγμα που φθείρεται

βρίσκεται υπό την επιβολή φορτίου, λαμβάνει χώρα ως αποτέλεσμα της εμφάνισης ορισμένων μικρο-εξογκωμάτων. Σε αυτή την περίπτωση συγκεκριμένα τμήματα του εξεταζόμενου υλικού δέχονται το επιβαλλόμενο φορτίο και συνεπώς κατά ατά την έναρξη της δοκιμής το δύο μέλη του τριβοσυστήματος εφάπτονται σε ένα και μοναδικό σημείο, με το αντιμαχόμενο υλικό να επιβάλλει ένα δεδομένο φορτίο πάνω στην επίπεδη επιφάνεια του προς εξέταση δοκιμίου. Η πίεση που δέχεται αρχικά το εξεταζόμενο δοκίμιο είναι αρκετά μεγάλη, διότι το φορτίο δεν μπορεί να διαμοιραστεί στην υπόλοιπη επιφάνεια, με αποτέλεσμα το αποτύπωμα της φθοράς να είναι στενό και σχετικά βαθύ.

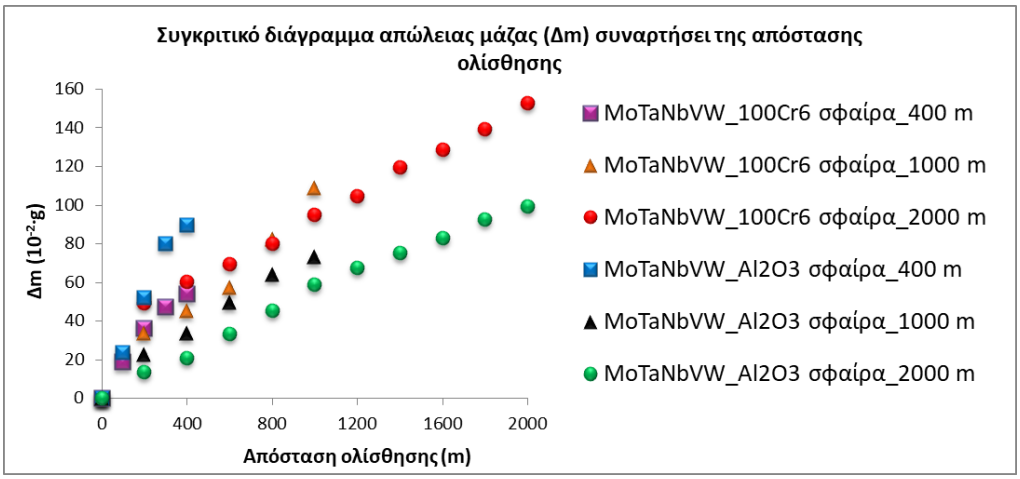
Ωστόσο, όσο η δοκιμή εξελίσσεται και η απόσταση ολίσθησης αυξάνει, η πίεση στο σημείο επαφής μεταξύ της επιφάνειας του δείγματος και του αντιμαχόμενου υλικού μειώνεται σε σχέση με την αρχική της κατάσταση, το φορτίο κατανέμεται ομοιόμορφα σε περισσότερα σημεία (**Εικόνα 7.2**) και παρατηρείται εκτεταμένη φθορά του εξεταζόμενου δείγματος, γεγονός το οποίο επιτρέπει στο αντιμαχόμενο υλικό να εισχωρήσει έως ένα βαθμό στο δείγμα αυξάνοντας την επιφάνεια επαφής του με αυτό. Η αλλαγή αυτή στην πραγματική επιφάνεια επαφής μεταξύ των δυο μελών του τριβοσυστήματος, μειώνει την ένταση της φθοράς και οδηγεί στην παραλαβή ευρύτερων αποτυπωμάτων *[Kragelsky, 1982]*.



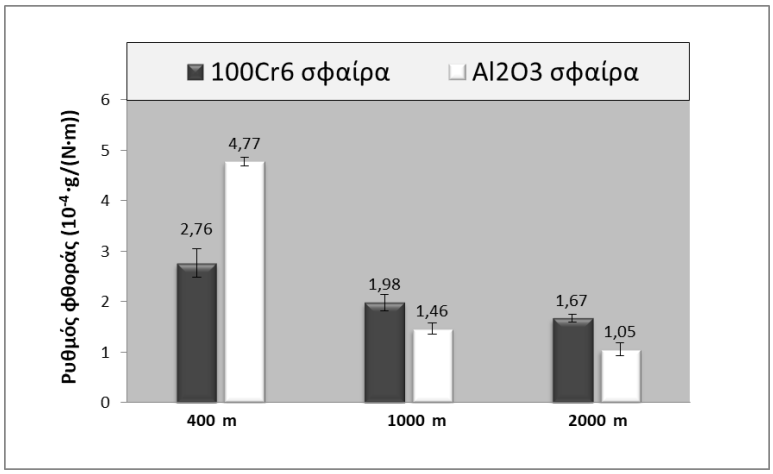
Εικόνα 7.2: *Σχηματική αναπαράσταση της μεταβολής στην πραγματική επιφάνεια επαφής μεταξύ των συμμετεχόντων στο τριβοσύστημα υλικών, κατά τη διεξαγωγή δοκιμών φθοράς ολίσθησης τύπου σφαίρας-δίσκου*

Η μεταβολή αυτή στο μέγεθος του αποτυπώματος της φθοράς επηρεάζει άμεσα και τις αντίστοιχες τιμές του ρυθμού φθοράς των εξεταζόμενων δειγμάτων. Ο υπολογισμός του ρυθμού φθοράς πραγματοποιήθηκε με βάση τη μετρούμενη μεταβολή μάζας κατά τις -ανά τακτά χρονικά διαστήματα- διακοπές της μέτρησης, ώστε να γίνει η απομάκρυνση των ψηγμάτων από την επιφάνεια των δειγμάτων και αυτά να επαναζυγιστούν. Σε όλες τις πειραματικές συνθήκες, η αύξηση της απόστασης ολίσθησης οδήγησε σε παραλαβή μικρότερων ρυθμών φθοράς.

Στην **Εικόνα 7.3** παρουσιάζονται τα συγκριτικά διαγράμματα απώλειας μάζας του δείγματος MoTaNbVW με χρήση τόσο της μεταλλικής, όσο και της κεραμικής σφαίρας για τις τρεις διαφορετικές αποστάσεις ολίσθησης, ενώ στην **Εικόνα 7.4** αποτυπώνεται το αντίστοιχο συγκεντρωτικό συγκριτικό διάγραμμα των ρυθμών φθοράς σε κάθε περίπτωση. Οι τιμές που αναγράφονται αποτελούν μέσο όρο από 3 επαναληπτικές δοκιμές που διεξήχθησαν σε κάθε περίπτωση.



Εικόνα 7.3: *Συγκεντρωτικά διαγράμματα απώλειας μάζας συστήματος MoTaNbVW με χρήση δυο διαφορετικών αντιμαχόμενων υλικών*



Εικόνα 7.4: *Συγκριτικό διάγραμμα ρυθμού φθοράς συστήματος MoTaNbVW για όλες τις πειραματικές συνθήκες*

Ξεκινώντας από τα αποτελέσματα της **Εικόνας 7.3** αναφορικά με τη χρήση της μεταλλικής σφαίρας, εντοπίζεται μια ικανοποιητική ταύτιση των τιμών απώλειας μάζας στις κοινές περιοχές ενδιαφέροντος των (0-400) m και των (400-1000) m. Προφανώς η ύπαρξη κάποιων μικρών διακυμάνσεων είναι αναμενόμενη. Αντίθετα, με τη χρήση της κεραμικής σφαίρας, τα αποτελέσματα των 400 m δεν φαίνεται να ταυτίζονται στις κοινές περιοχές τιμών με αυτά των 1000 m και 2000 m, ενώ τα δεδομένα των 1000 m και 2000 m εμφανίζουν πιο ικανοποιητική αλληλοεπικάλυψη. Η διαφορά αυτή στα 400 m της κεραμικής σφαίρας μπορεί να αποδοθεί στους εξής λόγους:

α) Στην περίπτωση των δοκιμών στα 400 m, οι δοκιμές διακόπτονταν κάθε 100 m για τη μέτρηση της απώλειας μάζας, ενώ αντίθετα, στις περιπτώσεις των 1000 m και 2000 m οι διακοπές λάμβαναν χώρα κάθε 200 m, αντίστοιχα. Έτσι, πιθανώς, η φθαρμένη επιφάνεια εμφάνισε διαφορετική απόκριση μεταξύ των δυο διακοπτόμενων σταδίων. Η διακοπή κάθε 100 m πιθανώς i) δεν παρείχε επαρκή χρόνο για τη δημιουργία μιας σταθερής κατάστασης φθοράς, ii) επιβράδυνε την αρχική επιφανειακή απομάκρυνση των μικροεξογκωμάτων και iii) μετέβαλε τη διαδοχή των γεγονότων κατά την επιβολή και τη χαλά-

ρωση του φορτίου, κάτι που με τη σειρά του επηρέασε τους πιθανούς μηχανισμούς ενίσχυσης κατά την παραμόρφωση.

β) Το γεγονός ότι δεν καταγράφηκε η ίδια συμπεριφορά στην περίπτωση της μεταλλικής και της κεραμικής σφαίρας, πιθανώς να εντοπίζεται στο ότι στην περίπτωση του μεταλλικού αντιμαχόμενου υλικού, οξείδια του σιδήρου σχηματίζονται ακόμα και στα πρώτα στάδια της δοκιμής φθοράς. Τα οξείδια αυτά σε τέτοιου είδους δοκιμές είναι γνωστά για την ευεργετική λιπαντική τους δράση, όπως θα αναλυθεί εκτενέστερα ακολούθως.

Στον **Πίνακα 7.1** συνοψίζονται οι υπολογισθείσες τιμές ρυθμών φθοράς για τις τρεις αποστάσεις ολίσθησης με χρήση των δυο αντιμαχόμενων υλικών.

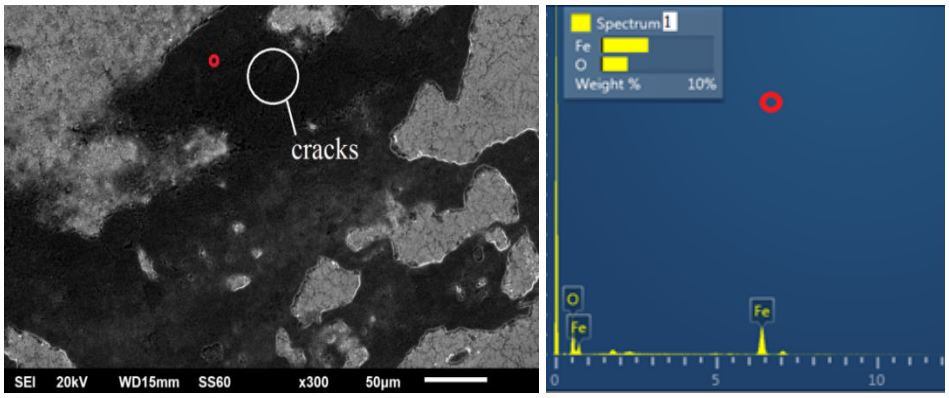
Πίνακας 7.1: *Τιμές ρυθμού φθοράς συστήματος MoTaNbVW για τις τρεις αποστάσεις ολίσθησης με χρήση δυο αντιμαχόμενων υλικών*

	K_{400} [10^{-4}·g/(N·m)]	K_{1000} [10^{-4}·g/(N·m)]	K_{2000} [10^{-4}·g/(N·m)]
100Cr6 σφαίρα	2,76 ± 0,28	1,98 ± 0,21	1,67 ± 0,09
Al_2O_3 σφαίρα	4,77 ± 0,09	1,46 ± 0,11	1,05 ± 0,13

Από την παρατήρηση των αριθμητικών δεδομένων του **Πίνακα 7.1** καθίσταται σαφές ότι η χρήση της κεραμικής σφαίρας έναντι της σιδερένιας για τη χαμηλότερη απόσταση ολίσθησης (αυτή των 400 m) προκάλεσε το μεγαλύτερο ρυθμό φθοράς. Σε όλες τις άλλες περιπτώσεις οι τιμές του ρυθμού φθοράς που προέκυψαν από τη χρήση της σφαίρας από Al_2O_3 ήταν χαμηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες της μεταλλικής. Το στοιχείο αυτό συνδέεται πιθανώς με το γεγονός ότι τα οξείδια του αλουμινίου που σχηματίζονται κατά τη φθορά του αντίστοιχου αντιμαχόμενου υλικού, εμφανίζουν καλύτερη λιπαντική δράση σε σχέση με αυτά του σιδήρου *[Ellingham, 1944; Scherge, 2003]*.

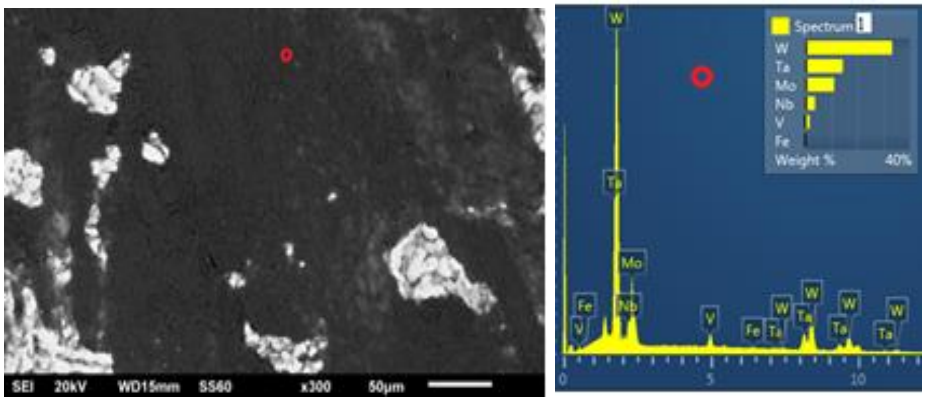
Οι διαφορές αυτές στις τιμές των ρυθμών φθοράς σχετίζονται άμεσα και με το σχηματισμό οξειδίων και ρωγμών στην επιφάνεια της φθοράς των αντίστοιχων δειγμάτων. Έτσι, για παράδειγμα, στην **Εικόνα 7.5** παρουσιάζεται η επιφάνεια φθοράς του δείγματος MoTaNbVW που εξετάστηκε με μεταλλική σφαίρα για απόσταση ολίσθησης 400 m. Στην επιφάνεια του αποτυπώματος της φθοράς παρατηρείται ο σχηματισμός οξειδίων του σιδήρου (προερχόμενων από την ταυτόχρονη φθορά του αντιμαχόμενου υλικού), καθώς και χαρακτηριστικών ρωγμών (cracks) πάνω στα στρώματα των οξειδίων.

Ο ρυθμός σχηματισμού και ανάπτυξης των εν λόγω ρωγμών αυξάνεται σε γενικές γραμμές όταν στο προς εξέταση τριβοσύστημα εμπλέκονται σκληρές φάσεις *[Sarkar, 1983]*. Στη συγκεκριμένη περίπτωση, το σύστημα MoTaNbVW εμφάνισε εξαιρετικά υψηλή σκληρότητα, και ως εκ τούτου η κίνηση των διαταραχών που δημιουργούνται από το επιβαλλόμενο φορτίο, μπλοκάρονται από τα σκληρά κραματικά μέσα του συστήματος. Έτσι, καθώς η δοκιμή εξελίσσεται, οι ρωγμές αυτές συνεισφέρουν καθοριστικά στο μηχανισμό της φθοράς μιας και σταδιακά συσσωρεύονται στην επιφάνεια του αποτυπώματος, και τελικά προκαλούν αποκόλληση ή/και απομάκρυνση του υλικού από την επιφάνεια που φθείρεται. Ο μηχανισμός αυτός ερμηνεύει την εμφάνιση των υψηλότερων ρυθμών φθοράς στην περίπτωση των 400 m ολίσθησης με χρήση της μεταλλικής μπάλας.

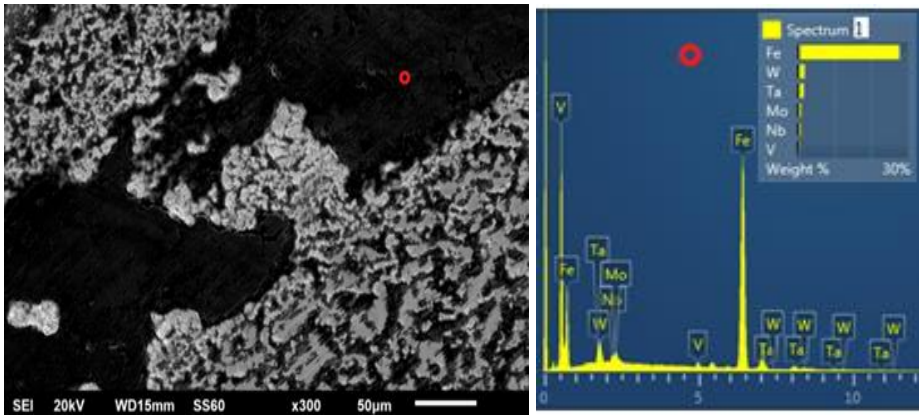


Εικόνα 7.5 *: EDS ανάλυση επί του αποτυπώματος της φθοράς στο σύστημα MoTaNbVW με χρήση μεταλλικής σφαίρας για απόσταση ολίσθησης 400 m*

Οι **Εικόνες 7.6** και **7.7** παρουσιάζουν τις αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις EDS επί των αποτυπωμάτων φθοράς με χρήση μεταλλικής μπάλας για το εξεταζόμενο HEA στις αποστάσεις των 1000 m και 2000 m, αντίστοιχα.



Εικόνα 7.6: *EDS ανάλυση επί του αποτυπώματος της φθοράς στο σύστημα MoTaNbVW με χρήση μεταλλικής σφαίρας για απόσταση ολίσθησης 1000 m*



Εικόνα 7.7: *EDS ανάλυση επί του αποτυπώματος της φθοράς στο σύστημα MoTaNbVW με χρήση μεταλλικής σφαίρας για απόσταση ολίσθησης 2000 m*

Σε αυτές τις περιπτώσεις, ο σχηματισμός οξειδίων του σιδήρου στην επιφάνεια του αποτυπώματος της φθοράς δεν εντοπίστηκε από τη διεξαγωγή μετρήσεων στοιχειακής ανά-

λυσης. Η έλλειψη αυτή των οξειδίων του σιδήρου μπορεί να αποδοθεί στους κάτωθι λόγους:

1) Στον περιορισμό σχηματισμού των οξειδίων εξαιτίας της παρατεταμένης επαφής της σιδερένιας σφαίρας με τα πυρίμαχα στοιχεία του κράματος (που βιβλιογραφικά είναι γνωστό ότι περιορίζουν τα φαινόμενα οξείδωσης) *[Birks, 2006]*.

2) Στην εκτεταμένη τριβή και διάσπαση των πιθανώς αρχικά σχηματιζόμενων οξειδίων του σιδήρου που σταδιακά απομακρύνθηκαν από την επιφάνεια της φθοράς, λόγω της επιλογής των μεγάλων αποστάσεων ολίσθησης που πραγματοποιήθηκαν οι αντίστοιχες μετρήσεις. Σε αυτή την περίπτωση ενδεχομένως σχηματίστηκαν ορισμένα λεπτόκοκκα ψήγματα που τελικά απομακρύνθηκαν από την εξεταζόμενη επιφάνεια. Πιο συγκεκριμένα, κατά τα πρώτα στάδια της ολίσθησης, οξειδωμένα σωματίδια είναι πιθανό να δημιουργήθηκαν στην επιφάνεια της φθοράς. Καθώς η δοκιμή όμως εξελίχθηκε σε μεγάλες αποστάσεις, τα σωματίδια αυτά υποβλήθηκαν σε επιπλέον παραμόρφωση, θραύση και πιθανώς κατακερματισμό. Ως αποτέλεσμα αυτού είναι πιθανή η διάσπασή τους σε σωματίδια πολύ μικρότερου μεγέθους, ένα μέρος εκ των οποίων ίσως απομακρύνθηκε από την επιφάνεια της φθοράς. Με την αύξηση της απόστασης ολίσθησης, τα συσσωματωμένα αυτά συμπλέγματα υποβλήθηκαν σε περαιτέρω συμπίεση και όταν οι γειτονικές επιφάνειες επαφής τους εφθάρησαν σε μεγάλο βαθμό, αυτά ήρθαν σε επαφή με τις αντίθετες επιφάνειες τριβής μέχρις ότου αυτές τελικά να δράσουν σαν περιοχές υψηλού φορτίου *[Suh, 1973]*.

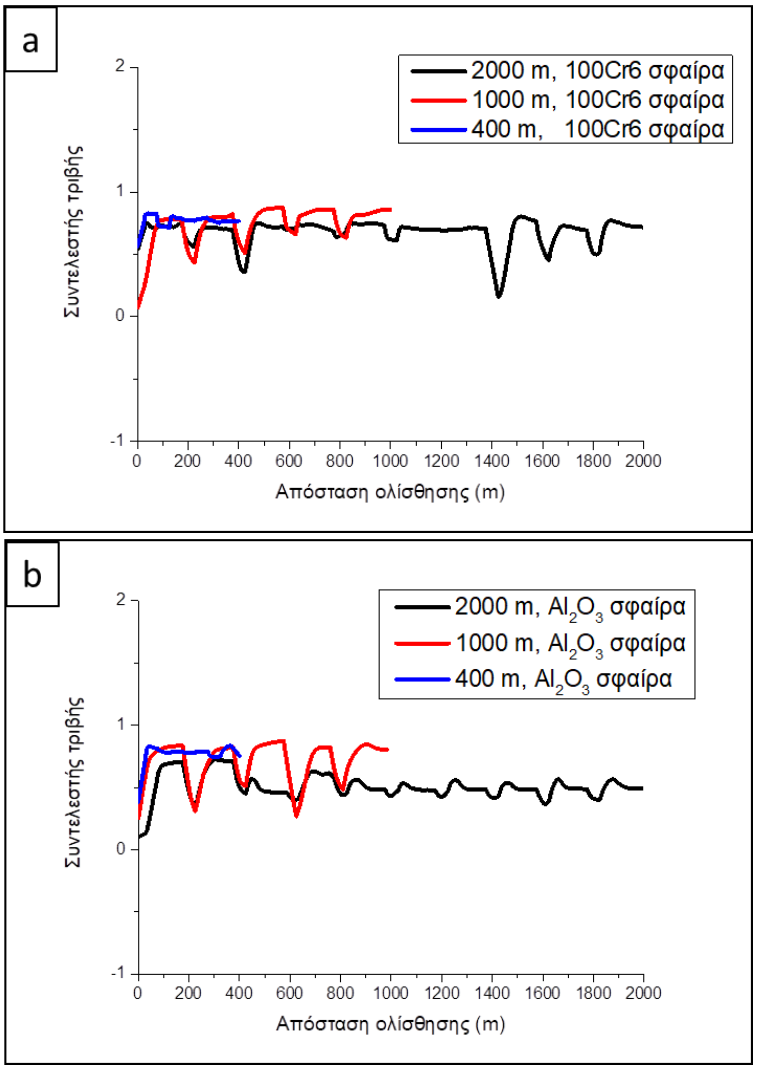
Συμπληρωματικά με τον προαναφερθέντα μηχανισμό η παραπάνω συμπεριφορά μπορεί να εξηγηθεί επίσης και με βάση το γεγονός ότι στη χαμηλή ταχύτητα διεξαγωγής των μετρήσεων (10 cm/s), λαμβάνουν χώρα φαινόμενα θραύσης-απομάκρυνσης υλικού σε βάθος. Ωστόσο, λόγω του πυρίμαχου χαρακτήρα του προς μελέτη συστήματος, καθώς και του αντίστοιχού υψηλού βαθμού σκληρότητάς του, η ζώνη θραύσης περιορίζεται σημαντικά. Η πλαστική ροή είναι επίσης λιγότερο έντονη και εντοπίζεται σε μια μικρότερη ζώνη. Έτσι, σε ένα κρίσιμο σημείο, η έντονη φθορά περιορίζεται και το υλικό δρα με διαφορετικό τρόπο. Η απομάκρυνση υλικού δεν παρατηρείται σε τόσο μεγάλη έκταση και το δείγμα ολισθαίνει σα να βρισκόταν υπό τη δράση κάποιου λιπαντικού μέσου, ανεξάρτητα από την ταχύτητα ή την απόσταση της ολίσθησης. Σε αυτή την περίπτωση, η φθορά που προκαλείται είναι σχεδόν αμελητέα και εντοπίζεται πρακτικά με την παρουσία ελάχιστων λεπτόκοκκων μεταλλικών οξειδίων, ανάλογα με τις εξωτερικές συνθήκες της μέτρησης και την τάση του υλικού προς οξείδωση *[Kragelsky, 1982]*.

Ένα ακόμα χρήσιμο εργαλείο για την κατανόηση των μηχανισμών της φθοράς του υλικού και των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα κατά τη διάρκειά της, είναι και η εξέταση του συντελεστή τριβής σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές του ρυθμού φθοράς για κάθε απόσταση ολίσθησης. Στην περίπτωση της τριβολογικής διερεύνησης του κράματος MoTaNbVW, ο συντελεστής τριβής (μ) καταγράφονταν συνεχώς κατά τη διεξαγωγή των δοκιμών ολίσθησης για τις διάφορες πειραματικές συνθήκες και ο τελικός προσδιορισμός του προέκυψε ως η μέση τιμή ύστερα από τη διεξαγωγή τριών επαναληπτικών δοκιμών σε κάθε περίπτωση.

Στην **Εικόνα 7.8** απεικονίζονται τα αντίστοιχα αποτελέσματα από τα οποία προκύπτει ότι ο συντελεστής τριβής ακολουθεί σε όλες τις περιπτώσεις πειραματικών συνθηκών την τάση των αντίστοιχων τιμών του ρυθμού φθοράς. Πιο συγκεκριμένα, ο συντελεστής τριβής φαίνεται πως μειώνεται καθώς η δοκιμή φθοράς εξελίσσεται σε μεγαλύτερες αποστά-

σεις, λόγω της αντίστοιχης μείωσης των μηχανικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του εξεταζόμενου και του αντιμαχόμενου υλικού.

Πράγματι, η χρήση της μεταλλικής μπάλας ως αντιμαχόμενο υλικό έδωσε τιμές συντελεστή τριβής για τις αποστάσεις ολίσθησης των 400 m, 1000 m και 2000 m ίσες με 0.769, 0.738 και 0.677, αντίστοιχα, ενώ για την περίπτωση της κεραμικής μπάλας οι τιμές αυτές ήταν 0.776 για τα 400 m, 0.710 για τα 1000 m και 0.525 για τα 2000 m ολίσθησης, αντίστοιχα.



Εικόνα 7.8: *Συγκριτικά διαγράμματα συντελεστή τριβής συστήματος MoTaNbVW που εξετάστηκε με a) μεταλλική σφαίρα και b) κεραμική σφαίρα σε όλες τις αποστάσεις ολίσθησης (400 m, 1000 m και 2000 m, αντίστοιχα)*

Από τα διαγράμματα της **Εικόνας 7.8** παρατηρείται επίσης πως σε όλες τις πειραματικές συνθήκες, οι καμπύλες του συντελεστή τριβής παρουσιάζουν δυο στάδια. Αρχικά ένα πολύ σύντομο και απότομο αρχικό στάδιο περίπου 20 m (στάδιο 1), όπου η τιμές του συντελεστή τριβής αυξάνονται δραστικά μέχρι μια ορισμένη τιμή. Και από εκεί και έπειτα (στάδιο 2), καθώς η απόσταση ολίσθησης αυξάνεται, ο συντελεστής τριβής παρουσιάζει εμφανείς διακυμάνσεις. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στο γεγονός ότι ανά τακτά χρονικά

διαστήματα οι μετρήσεις διακόπτονταν για να συλλεχθούν τα ψήγματα της φθοράς από τις εξεταζόμενες επιφάνειες. Οι διακοπές αυτές επηρέασαν σημαντικά τη συνολική συμπεριφορά των κραμάτων και οδήγησαν στις παρατηρούμενες διακυμάνσεις των τιμών του συντελεστή τριβής στις τελικές καμπύλες, ωστόσο η συγκεκριμένη μέθοδος καταγραφής είναι επιστημονικά αποδεκτή *[Rigney, 1979]*.

Η αξιολόγηση της τριβολογικής απόκρισης του συστήματος MoTaNbVW ολοκληρώθηκε με την εξέταση και των ψηγμάτων της φθοράς που συλλέχθηκαν από τις φθαρμένες επιφάνειες κατά τη διάρκεια εκτέλεσης των αντίστοιχων δοκιμών.

Κατά τη διάρκεια της φθοράς είναι γνωστό ότι απομακρύνεται υλικό με τη μορφή θραυσμάτων, τόσο από το εξεταζόμενο όσο και από το αντιμαχόμενο υλικό, λόγω της επαφής τους με τις οξείες προεκβολές που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της ολίσθησης. Στα αρχικά στάδια επαφής των εμπλεκόμενων στο τριβοσύστημα σωμάτων, οι εξοχές αυτές υπόκεινται σε μιας μορφής εσωτερική πλαστική διάτμηση λόγω της παρουσίας ισχυρών διεπιφανειακών δυνάμεων. Ο σχηματισμός και η μετέπειτα ρήξη των προεξοχών στις διεπιφάνειες που βρίσκονται υπό ολίσθηση, αποτελούν τα πρώτα σημάδια απώλειας υλικού με τη μορφή ψηγμάτων (debris) *[Sarkar, 1983]*.

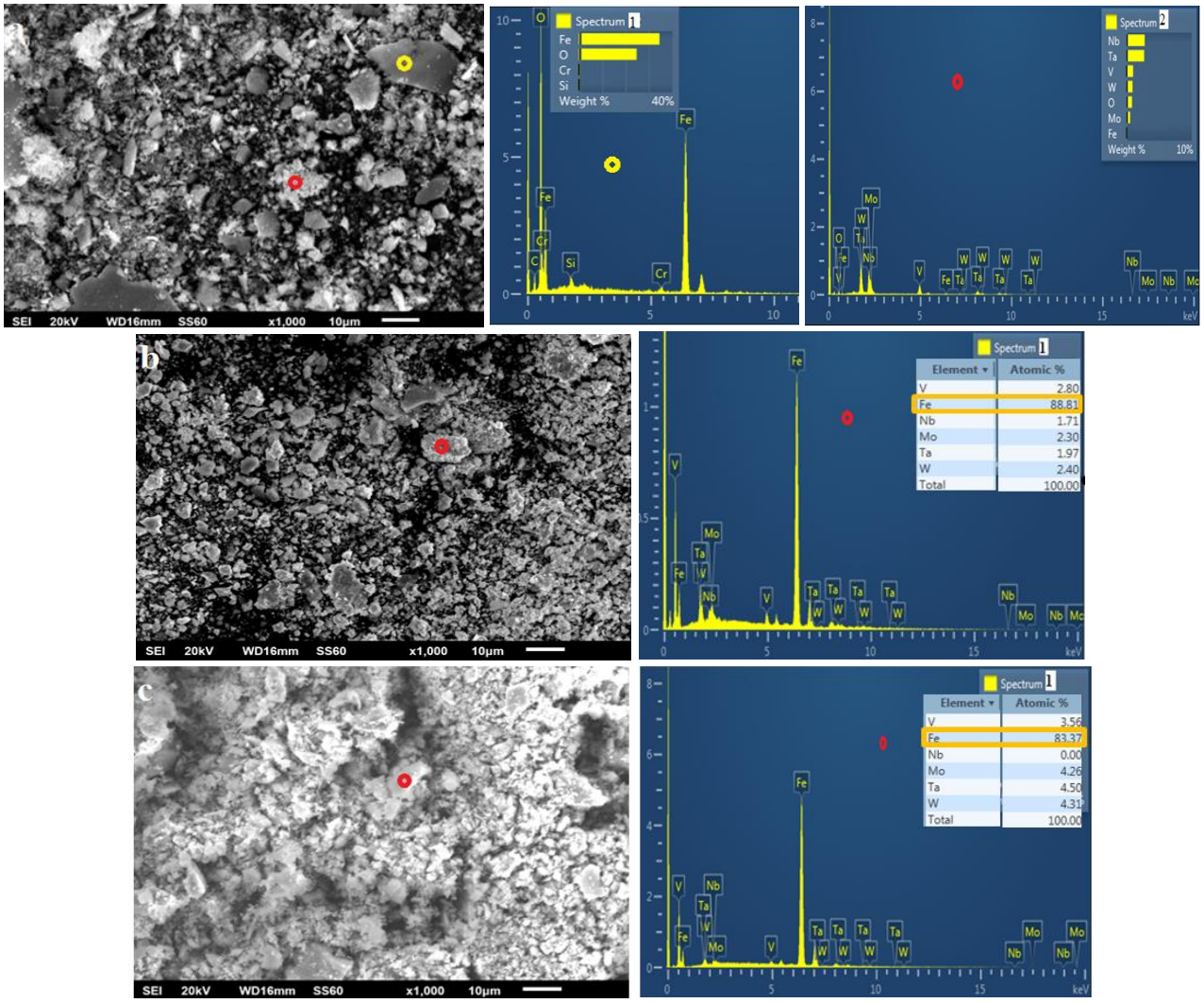
Τα ψήγματα αυτά είτε εγκλωβίζονται μεταξύ των διεπιφανειών που ολισθαίνουν, είτε απομακρύνονται από την επιφάνεια της φθοράς. Στην περίπτωση των ισχυρών διασυνδέσεων των προεξοχών, ο παραπάνω μηχανισμός περιλαμβάνει την απώλεια υλικού προερχόμενη τόσο από το προς εξέταση δείγμα, όσο και από την επιφάνεια του αντιμαχόμενου υλικού *[Buckley, 1981]*. Έτσι, η εξέταση των ψηγμάτων της φθοράς αποδεικνύεται ένα ακόμα χρήσιμο εργαλείο για την περαιτέρω εμβάθυνση και αξιολόγηση των μηχανισμών φθοράς των δειγμάτων.

Πιο συγκεκριμένα, στην **Εικόνα 7.9** παρουσιάζονται οι εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης των ψηγμάτων που συλλέχθηκαν από την εξέταση του συστήματος MoTaNbVW στις τρεις αποστάσεις ολίσθησης (400 m, 1000 m και 2000 m) με χρήση της μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό.

Στην **Εικόνα 7.9 (a)** για τα 400 m ολίσθησης παρατηρούνται μεταξύ των ψηγμάτων της φθοράς και μεγάλα τεμάχια υλικού προερχόμενα από την επιφάνεια της σιδερένιας σφαίρας. Το στοιχείο αυτό υποδεικνύει την έντονη ρήξη και αποκόλληση τμημάτων του αντιμαχόμενου υλικού κατά τη διάρκεια της δοκιμής φθοράς ολίσθησης και επαληθεύει τον εντονότερο ρυθμό φθοράς που παρουσίασε το εξεταζόμενο δείγμα στα 400 m ολίσθησης με βάση και τις αντίστοιχες τιμές του ρυθμού φθοράς του. Έτσι, η αντίστοιχη EDS ανάλυση (Spectrum 1) στα σωματίδια αυτά επαλήθευσε την έντονα οξειδωμένη κατάστασή τους, ενώ η στοιχειακή ανάλυση στα υπόλοιπα ψήγματα του δείγματος (Spectrum 2) έδειξε πως αποτελούνται κυρίως από φάσεις οξειδωμένων πυρίμαχων στοιχείων του συστήματος MoTaNbVW.

Προχωρώντας στις **Εικόνες 7.9 (b)** και **7.9 (c)** , που αντιστοιχούν στα ψήγματα του συστήματος MoTaNbVW που εξετάστηκε με χρήση μεταλλικής μπάλας ως αντιμαχόμενο υλικό για αποστάσεις ολίσθησης 1000 m και 2000 m αντίστοιχα, διαπιστώνεται η απουσία οξειδωμένων τεμαχιδίων προερχόμενων από την καταπόνηση της επιφάνειας του αντιμαχόμενου υλικού. Και στις δυο αυτές περιπτώσεις των μεγαλύτερων αποστάσεων ολίσθησης, τα ψήγματα δεν παρουσιάζουν σημάδια έντονης οξείδωσης, ενώ το σχήμα τους είναι

ακανόνιστο και σχετικά μικρότερου μεγέθους σε σχέση με τα ψήγματα που παρουσιάζονται στην **Εικόνα 7.9(a)** για τα 400 m ολίσθησης.

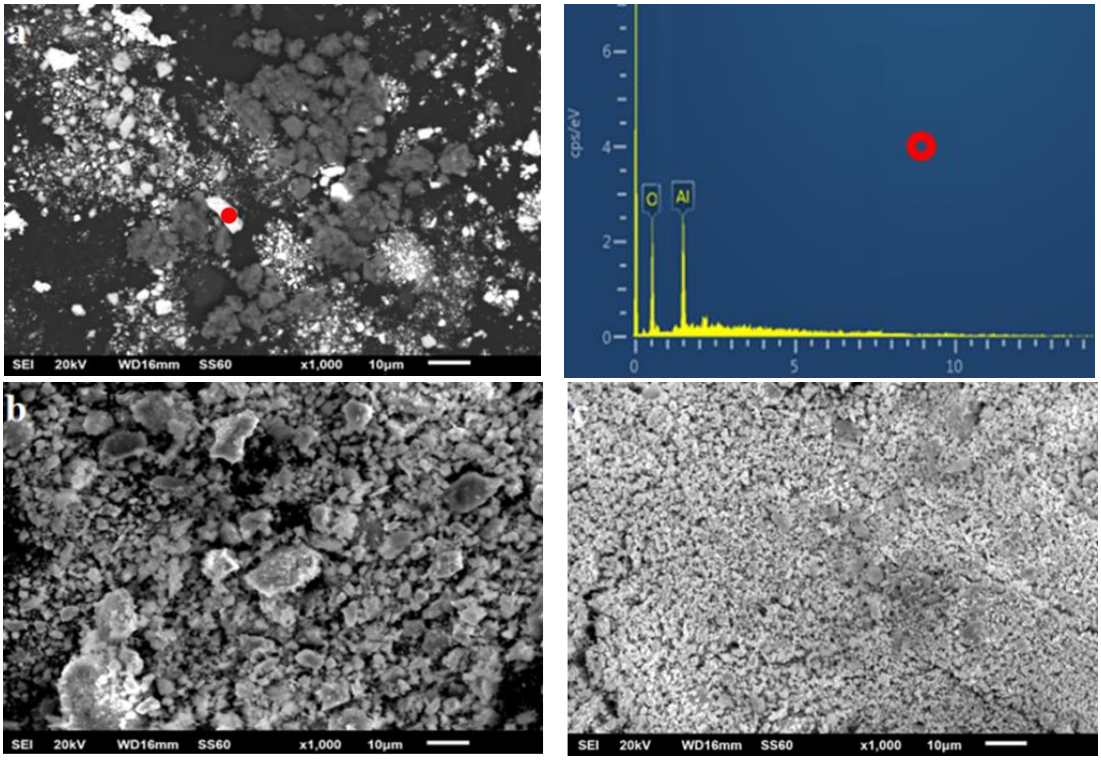


***Εικόνα 7.9**: Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και αντίστοιχες σημειακές στοιχειακές αναλύσεις EDS των ψηγμάτων της φθοράς του συστήματος MoTaNbVW που εξετάστηκε με χρήση μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό για αποστάσεις ολίσθησης a) 400 m b) 1000 m και c) 2000 m*

Η εκλέπτυνση αυτή των θραυσμάτων πιθανότατα σχετίζεται με την αύξηση του περιεχόμενου σιδήρου σε αυτά (βλ. **Εικόνα 7.9 (c)**) και τη λειαντική δράση των κραματικών μέσων του HEA στην επιφάνεια του αντιμαχόμενου σώματος καθώς και με την αύξηση της απόστασης ολίσθησης. Παρόμοιες παρατηρήσεις έχουν εντοπιστεί σε αρκετές ακόμα πειραματικές μελέτες *[Rigney, 1984; Jiang, 1998]*.

Τέλος, στην **Εικόνα 7.10** παρουσιάζονται εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας της μικροδομής των ψηγμάτων που συλλέχθηκαν από την επιφάνεια του εξεταζόμενου συστήματος MoTaNbVW με χρήση της κεραμικής σφαίρας από αλούμινα ως αντιμαχόμενο υλικό για όλες τις αποστάσεις ολίσθησης. Όπως διαπιστώνεται στις **Εικόνες 7.10 (a)** και **7.10 (b)** για τα 400 m και 1000 m ολίσθησης αντίστοιχα, μεταξύ των ψηγμάτων του HEA εντοπίστηκαν και μεγάλα σωματίδια προερχόμενα από τη φθορά της επιφάνειας του αντιμαχό-

μενου υλικού. Με την περαιτέρω αύξηση όμως της απόστασης ολίσθησης στα 2000 m , το μέγεθος των εν λόγω θραυσμάτων μειώθηκε και τα ψήγματα του υλικού κατέστησαν πιο λεπτόκοκκα (**Εικόνα 7.10 (c)**).



Εικόνα 7.10: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και αντίστοιχη ανάλυση EDS των ψηγμάτων της φθοράς του συστήματος MoTaNbVW που εξετάστηκε με χρήση κεραμικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό για αποστάσεις ολίσθησης a) 400 m b) 1000 m και c) 2000 m, αντίστοιχα*

7.2 Αποτελέσματα Δοκιμών Φθοράς Ολίσθησης Συστήματος MoTaNbZrTi

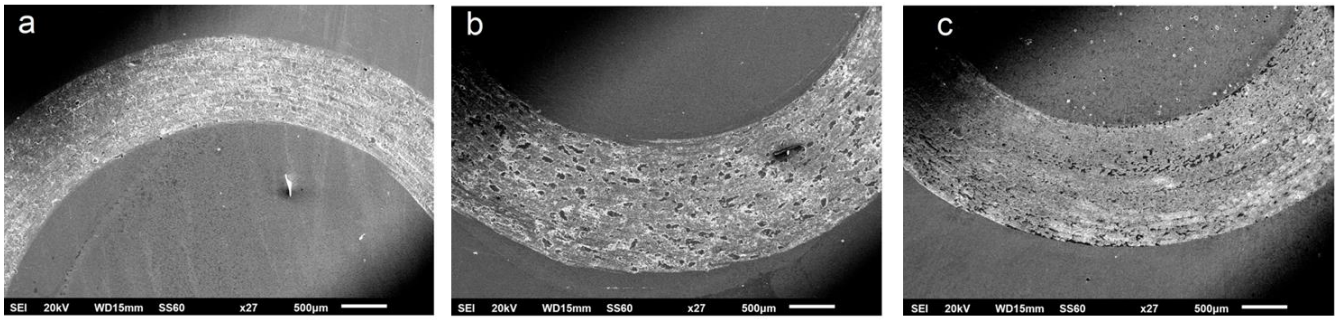
Η τριβολογική συμπεριφορά του συστήματος MoTaNbZrTi μελετήθηκε και σε αυτή την περίπτωση με χρήση δύο αντιμαχόμενων υλικών (μεταλλικής σφαίρας 100Cr6 και κεραμικής σφαίρας Al_2O_3) σε τρεις διαφορετικές αποστάσεις ολίσθησης (400 m, 1000 m και 2000 m).

Για την ευκολότερη παρακολούθηση των ευρημάτων της παρούσας ενότητας, και με δεδομένο ότι η χρήση των δυο διαφορετικών αντιμαχόμενων υλικών αυτή τη φορά επηρέασε δραστικά την τριβολογική απόκριση του συστήματος υψηλής εντροπίας, η παρουσίαση των αποτελεσμάτων θα πραγματοποιηθεί σε δυο διακριτές υποενότητες. Αρχικά, θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της φθοράς ολίσθησης που αφορούν στη χρήση της μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενου υλικού, ενώ στη συνέχεια, θα παρουσιαστούν τα αντίστοιχα αποτελέσματα όπου ως αντιμαχόμενο υλικό χρησιμοποιήθηκε κεραμική σφαίρα.

Τριβολογική απόκριση συστήματος MoTaNbZrTi σε φθορά ολίσθησης με χρήση μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενου υλικού

Στις **Εικόνες 7.11 (a), (b)** και **(c)** παρουσιάζονται τα ίχνη από το αποτύπωμα της φθοράς επί της επιφάνειας του εξεταζόμενου συστήματος για τις τρεις διαφορετικές αποστάσεις ολίσθησης (400 m, 1000 m και 2000 m) με χρήση της μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενου υλικού.

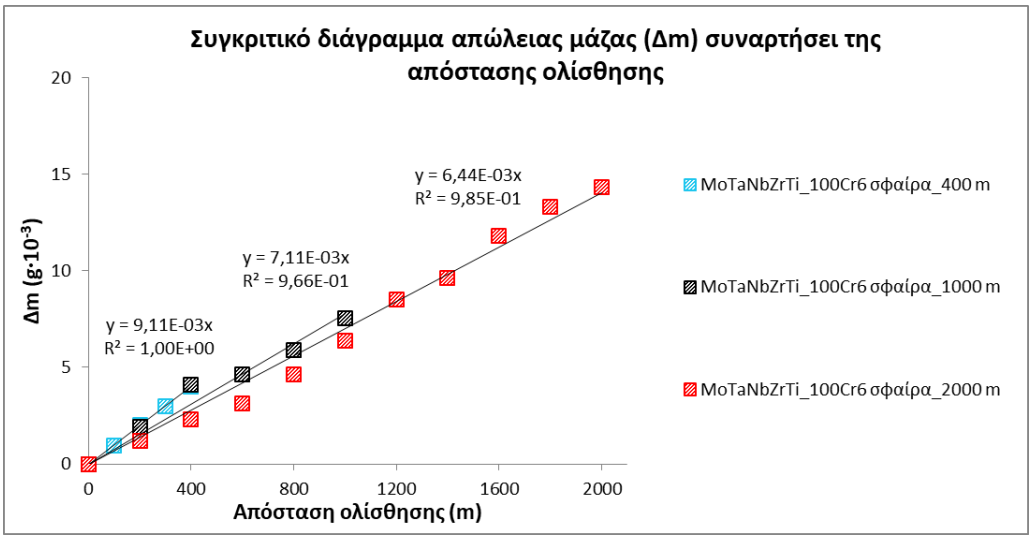
Όπως γίνεται αντιληπτό, το ίχνος του αποτυπώματος της φθοράς διαφέρει μεταξύ των τριών διαφορετικών αποστάσεων ολίσθησης, παρουσιάζοντας μια ελαφριά αύξηση όσο αυξάνεται η απόσταση ολίσθησης. Πιο συγκεκριμένα, το ίχνος που αντιστοιχεί στη μικρότερη απόσταση ολίσθησης (400 m) παρουσιάζεται πιο στενό (**Εικόνα 7.11 (a)**), ενώ αντίθετα, καθώς η απόσταση ολίσθησης αυξάνεται στα 1000 m και 2000 m, το μέγεθος του αποτυπώματος της φθοράς εμφανώς μεγαλώνει, χωρίς, ωστόσο, η διαφορά μεταξύ του μεγέθους των ιχνών των δύο τελευταίων αποστάσεων να διαφέρει σημαντικά (**Εικόνα 7.11(b) και 7.11 (c)**).



Εικόνα 7.11: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης των τροχιών φθοράς του συστήματος MoTaNbZrTi με χρήση της μεταλλικής σφαίρας για αποστάσεις ολίσθησης a) 400 m b) 1000 m και c) 2000 m, αντίστοιχα*

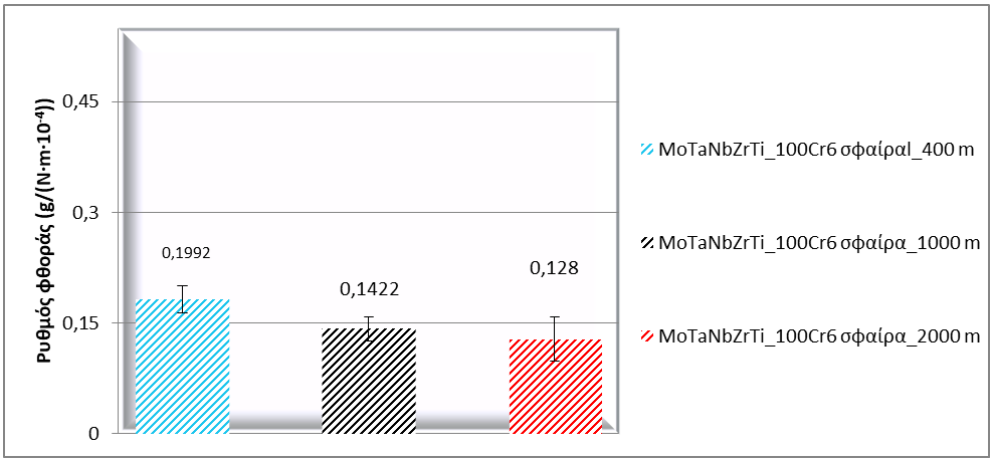
Η μεταβολή αυτή στο μέγεθος του αποτυπώματος της φθοράς φαίνεται να επηρεάζει άμεσα και τις αντίστοιχες τιμές του ρυθμού φθοράς των εξεταζόμενων δειγμάτων. Έτσι, στην **Εικόνα 7.12** παρουσιάζεται το διάγραμμα απώλειας μάζας συναρτήσει των τριών αποστάσεων ολίσθησης για τα δοκίμια του συστήματος MoTaNbZrTi με χρήση της μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό. Οι τιμές που αναγράφονται αποτελούν μέσο όρο από τρεις επαναληπτικές δοκιμές που διεξήχθησαν σε κάθε περίπτωση.

Από το εν λόγω γράφημα διακρίνεται μια ικανοποιητική αλληλοεπικάλυψη των τιμών της απώλειας μάζας ως προς την απόσταση ολίσθησης, ιδίως στο εύρος 0-400 m και 0-1000 m, χωρίς, ωστόσο να λείπουν και ορισμένες αναμενόμενες διακυμάνσεις, οι οποίες όμως είναι σε γενικές γραμμές περιορισμένες. Το στοιχείο αυτό υποδηλώνει ότι ακόμα και στην περίπτωση όπου η δοκιμή φθοράς διεξήχθη στη μεγαλύτερη απόσταση ολίσθησης (2000 m), το δοκίμιο μέχρι και τα 1000 m εμφανίζει συγκρίσιμη απώλεια υλικού με αυτή που συνέβη όταν η μέγιστη απόσταση ολίσθησης ήταν 400 m και 1000 m.



Εικόνα 7.12: *Συγκριτικό διάγραμμα απώλειας μάζας συστήματος MoTaNbZrTi με χρήση της μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό για όλες τις αποστάσεις ολίσθησης*

Επιπλέον, στην **Εικόνα 7.13** παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα του ρυθμού φθοράς για το εξεταζόμενο σύστημα στις τρείς αποστάσεις ολίσθησης, ενώ στον **Πίνακα 7.2** περιέχονται οι τιμές αυτού. Η συνεχόμενη, αν και μικρή, μείωση του ρυθμού φθοράς με αύξηση της απόστασης ολίσθησης συμβαδίζει απόλυτα με την παρατηρούμενη αλλαγή στη μορφολογία της τροχιάς της φθοράς, η ερμηνεία της οποίας συζητήθηκε ανωτέρω (παράγραφος 7.1).



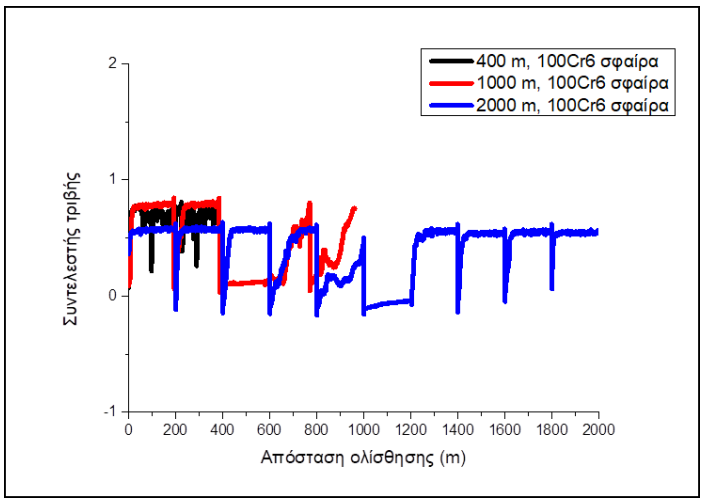
Εικόνα 7.13: *Συγκριτικό διάγραμμα ρυθμού φθοράς συστήματος MoTaNbZrTi με χρήση της μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό για όλες τις αποστάσεις ολίσθησης*

Πίνακας 7.2: *Τιμές ρυθμού φθοράς συστήματος MoTaNbZrTi για τις τρεις αποστάσεις ολίσθησης με χρήση μεταλλικής σφαίρας*

	K_{400} [10^{-4}·g/(N·m)]	K_{1000} [10^{-4}·g/(N·m)]	K_{2000} [10^{-4}·g/(N·m)]
100Cr6 σφαίρα	0,1992 ± 0,011	0,1422 ± 0,016	0,128 ± 0,09

Ένα ακόμα χρήσιμο εργαλείο για την κατανόηση των μηχανισμών της φθοράς του εξεταζόμενου υλικού και των φαινομένων που λαμβάνουν χώρα, είναι και η εξέταση του συ-

ντελεστή τριβής σε σχέση με τις αντίστοιχες τιμές ρυθμού φθοράς για κάθε απόσταση ολίσθησης. Στην **Εικόνα 7.14** παρουσιάζεται το συγκριτικό διάγραμμα του συντελεστή τριβής με χρήση της μεταλλικής σφαίρας συναρτήσει και των τριών αποστάσεων ολίσθησης.



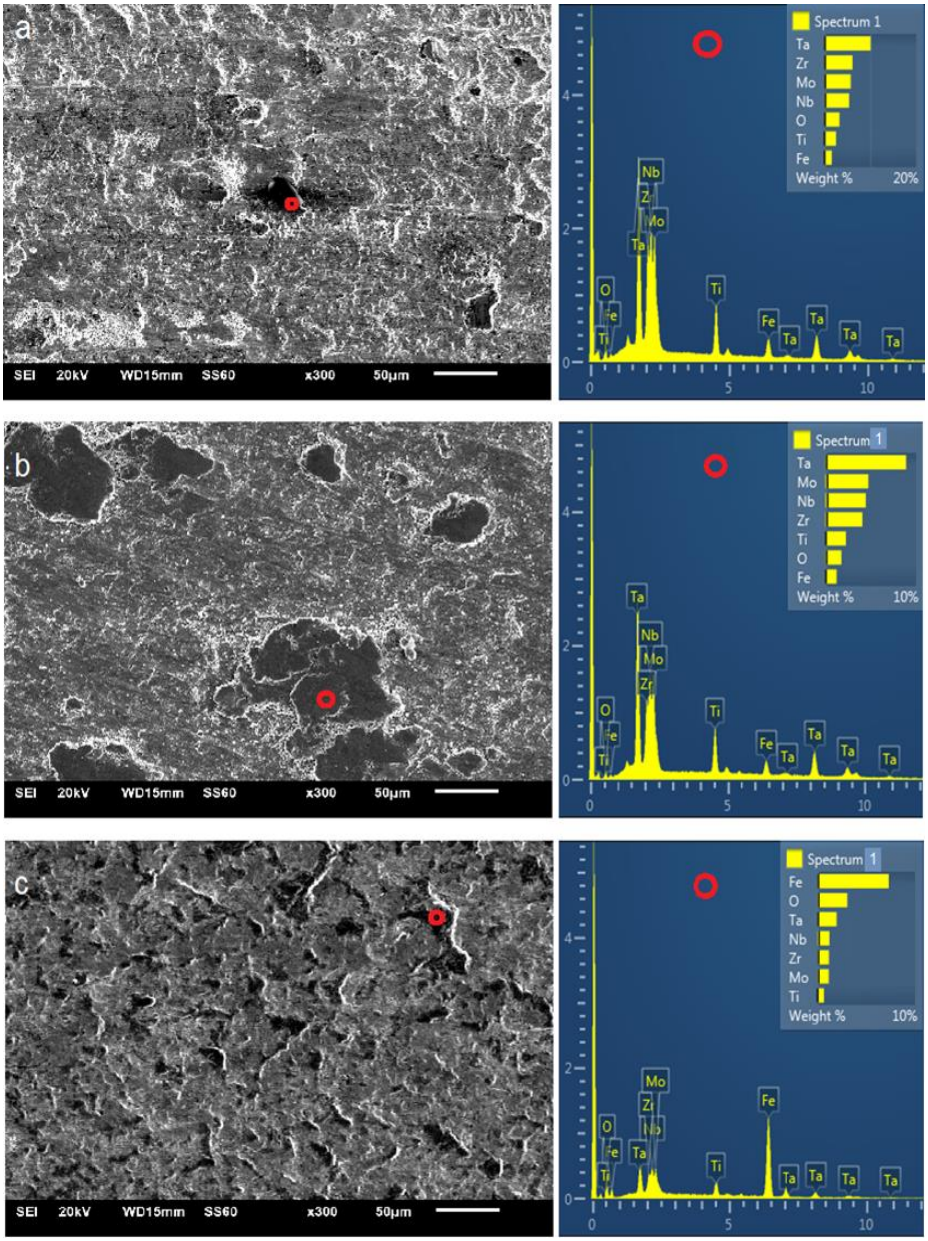
Εικόνα 7.14: *Συγκριτικό διάγραμμα συντελεστή τριβής συστήματος MoTaNbZrTi που εξετάστηκε με μεταλλική σφαίρα σε όλες τις αποστάσεις ολίσθησης (400 m, 1000 m και 2000 m, αντίστοιχα*

Και στα τρία διαγράμματα παρατηρείται ένα πρώτο, σύντομο, αλλά απότομο στάδιο εκκίνησης όπου οι τιμές του συντελεστή τριβής αυξάνουν σταδιακά μέχρι μια συγκεκριμένη τιμή. Η τιμή αυτή αποτελεί το δεύτερο στάδιο, από το οποίο και έπειτα, καθώς η απόσταση ολίσθησης αυξάνει, ο συντελεστής τριβής επιδεικνύει αξιοσημείωτες διακυμάνσεις. Η τάση αυτή οφείλεται εμφανώς στις συνεχείς διακοπές κατά την εξέλιξη των δοκιμών (ανά 100 m ή 200 m) που πραγματοποιούνταν με στόχο τη συλλογή και απομάκρυνση των ψηγμάτων από την τροχιά της φθοράς, αλλά και την επαναζύγιση των δειγμάτων για την λήψη των αριθμητικών δεδομένων της απώλειας μάζας.

Σε ότι αφορά τις μέσες τιμές του συντελεστή τριβής, καθίσταται φανερό ότι αυτές ακολουθούν την ίδια τάση, όπως και οι τιμές του ρυθμού φθοράς. Έτσι, καθώς η απόσταση ολίσθησης αυξάνει από τα 400 m στα 1000 m και τελικά στα 2000 m, ο συντελεστής τριβής μειώνεται λαμβάνοντας τις τιμές μ_{400} = 0.679, μ_{1000} = 0.459 και μ_{2000} = 0.415, αντίστοιχα.

Η παρατήρηση αυτή θα μπορούσε να συσχετιστεί με τη μείωση των μηχανικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των εξετασθέντων δειγμάτων και της επιφάνειας του αντιμαχόμενου μεταλλικού υλικού, καθώς η ολίσθηση εξελίσσεται σε μεγαλύτερες αποστάσεις. Ειδικότερα, η έντονη πίεση που ασκείται σε συγκεκριμένα σημεία επαφής μεταξύ του τριβοσυστήματος, οδηγεί στη διάδοση ή εισχώρηση σε αυτά τα σημεία των επιμέρους εξογκωμάτων τα οποία με τη σειρά τους επάγουν μια μη αναστρέψιμη αλλαγή στο σχήμα τους και εμποδίζουν τη δημιουργία σταθερών συνθηκών εκτριβής *[Booser, 1997]*. Στην περίπτωση μάλιστα που τα αντιμαχόμενα σώματα που έρχονται σε επαφή έχουν και διαφορετικές τιμές σκληρότητας (όπως στην περίπτωση του εξεταζόμενου HEA και της μεταλλικής σφαίρας), τα παραπάνω φαινόμενα είναι πιθανώς εντονότερα.

Μία ακόμη μέθοδος χαρακτηρισμού η οποία μπορεί να φανερώσει ορισμένα επιπλέον στοιχεία σχετικά με το μηχανισμό της φθοράς του εξεταζόμενου συστήματος, είναι και η μελέτη των επιφανειών των τροχιών της φθοράς μέσω στοιχειακής ανάλυσης EDS. Τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης επί των τροχιών της φθοράς των δειγμάτων του συστήματος MoTaNbZrTi με χρήση της μεταλλικής σφαίρας και για τις τρεις αποστάσεις ολίσθησης παρουσιάζονται σε συνδυασμό με τις αντίστοιχες εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσής τους στην **Εικόνα 7.15 (a), (b) και (c)** αντίστοιχα.



Εικόνα 7.15: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και αντίστοιχες σημειακές EDS αναλύσεις επί της τροχιάς της φθοράς του συστήματος MoTaNbZrTi με χρήση μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό για τις 3 αποστάσεις ολίσθησης των α) 400 m; b) 1000 m και c) 2000 m, αντίστοιχα*

Εκ πρώτης όψεως, παρατηρείται ότι η μορφολογία των τροχιών είναι σχετικά ομαλή και για τις τρεις αποστάσεις ολίσθησης. Το γεγονός αυτό υποδηλώνει ότι τα δοκίμια δεν υπέφεραν αρκετά ακόμα και σε εκτεταμένη φθορά υπό μεγάλη απόσταση ολίσθησης, κάτι το οποίο ήταν αναμενόμενο λαμβάνοντας υπόψη τους πολύ χαμηλούς ρυθμούς φθοράς που καταγράφηκαν με βάση τα αριθμητικά δεδομένα της απώλειας μάζας για κάθε περίπτωση.

Πιο αναλυτικά, η επιφάνεια των τροχιών της φθοράς στις αποστάσεις των 400 m και των 1000 m εμφανίζεται σχετικά πιο επηρεασμένη σε σχέση με τη γενική εικόνα. Όπως υποδεικνύεται από τα αποτελέσματα της σημειακής στοιχειακής ανάλυσης EDS για τις εν λόγω δύο αποστάσεις ολίσθησης, κύριος παράγοντας διαμόρφωσης αυτής της μορφολογίας είναι η ύπαρξη οξειδίων του σιδήρου. Παράλληλα, και η δημιουργία ρωγμών μικρής κλίμακας σε αυτά τα στρώματα, φαίνεται να επηρεάζει την εξέλιξη των τιμών του ρυθμού φθοράς.

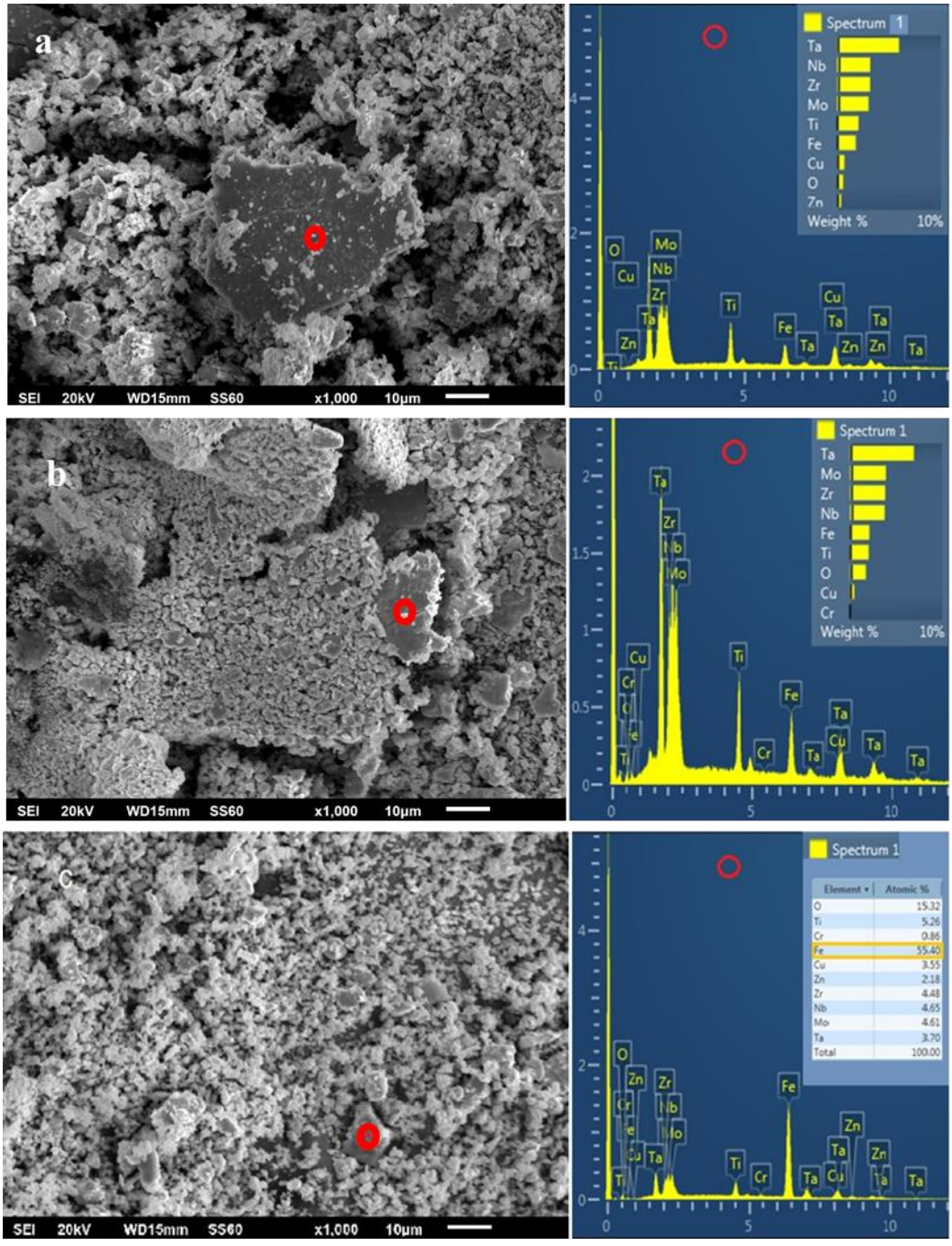
Όπως χαρακτηριστικά αποτυπώνεται στα κατά βάρος ποσοστά των στοιχείων που προέκυψαν κάνοντας χρήση της στοιχειακής ανάλυσης, η έκταση σχηματισμού των οξειδίων του σιδήρου είναι περιορισμένη στις μικρές αποστάσεις ολίσθησης (400 m και 1000 m), ενώ αυξάνεται στη μεγαλύτερη απόσταση των 2000 m. Αυτό το φαινόμενο μπορεί να αποδοθεί στο γεγονός ότι κατά τις μικρές αποστάσεις ολίσθησης, όπου η έκταση της φθοράς είναι μικρότερη, τα οξείδια δεν είχαν επαρκή χρόνο ώστε να αναπτυχθούν σε μεγάλη έκταση, με συνέπεια η παρουσία τους να είναι μεν εμφανής, αλλά ο αριθμός τους να είναι σε ένα βαθμό περιορισμένος.

Τέλος, όσον αφορά στη μορφολογία της επιφάνειας της τροχιάς φθοράς που αντιστοιχεί σε απόσταση ολίσθησης 2000 m, αυτή φαίνεται να είναι η λιγότερο επηρεασμένη. Ταυτόχρονα οι (μικρής έκτασης) ρωγμές που είχαν σχηματιστεί στις προηγούμενες δύο αποστάσεις, σε αυτή την περίπτωση φαίνεται να εκλείπουν παντελώς. Ευεργετικό ρόλο σε αυτή τη συμπεριφορά, παίζουν τα πολυάριθμα οξείδια του σιδήρου που ανιχνεύτηκαν, τα οποία σε αυτή την περίπτωση δρουν ως λιπαντικά μέσα μειώνοντας την ένταση της φθοράς και αυξάνοντας την αντίσταση του κράματος σε αυτή.

Η αξιολόγηση της τριβολογικής απόκρισης του συστήματος MoTaNbZrTi ολοκληρώθηκε με την εξέταση των ψηγμάτων της φθοράς που συλλέχθηκαν από τις επιφάνειες φθοράς κατά τη διάρκεια εκτέλεσης των αντίστοιχων δοκιμών με χρήση της μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό. Όπως αναφέρθηκε ήδη, κατά τη διάρκεια της φθοράς απομακρύνεται υλικό με τη μορφή θραυσμάτων, τόσο από το εξεταζόμενο όσο και από το αντιμαχόμενο υλικό, λόγω της επαφής τους με τις οξείες προεκβολές που δημιουργούνται κατά τη διάρκεια της ολίσθησης. Στα αρχικά στάδια επαφής των εμπλεκόμενων στο τριβοσύστημα σωμάτων, οι εξοχές αυτές υπόκεινται σε μιας μορφής εσωτερική πλαστική διάτμηση λόγω της παρουσίας ισχυρών διεπιφανειακών δυνάμεων, ενώ ο σχηματισμός και η μετέπειτα ρήξη των προεξοχών στις διεπιφάνειες που βρίσκονται υπό ολίσθηση, αποτελούν τα πρώτα σημάδια απώλειας υλικού με τη μορφή ψηγμάτων (debris). Η ένταση του φαινομένου αυτού καθορίζει εάν ο εκάστοτε μηχανισμός φθοράς θα έχει έντονο ή μέτριο χαρακτήρα.

Εν προκειμένω, στην **Εικόνα 7.16 (a), (b) και (c)** παρουσιάζονται οι εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης, καθώς και οι αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις EDS των

ψηγμάτων της φθοράς και για τις τρεις αποστάσεις ολίσθησης με χρήση του μεταλλικού αντιμαχόμενου υλικού.



***Εικόνα 7.16**: Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και αντίστοιχες σημειακές στοιχειακές αναλύσεις EDS των ψηγμάτων της φθοράς του συστήματος MoTaNbZrTi που εξετάστηκε με χρήση μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό για αποστάσεις ολίσθησης a) 400 m b) 1000 m και c) 2000 m, αντίστοιχα*

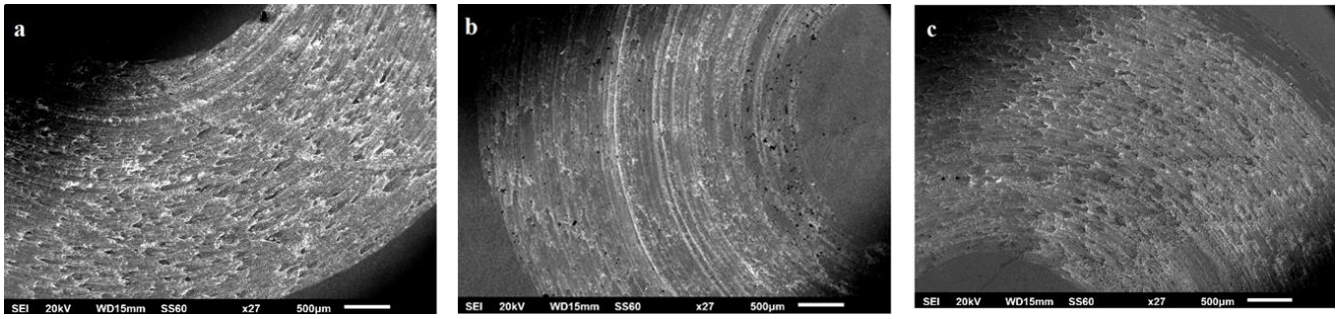
Είναι φανερό ότι τα ψήγματα που συλλέχθηκαν και στις τρείς πειραματικές συνθήκες, εμφανίζονται έντονα οξειδωμένα. Επιπλέον, τα υψηλά ποσοστά υπολειμμάτων σιδήρου, με τιμή που αγγίζει το 55% στην περίπτωση των ψηγμάτων που αντιστοιχούν σε απόστα-

ση ολίσθησης 2000 m, φανερώνουν την ταυτόχρονα έντονη φθορά και της επιφάνειας του αντιμαχόμενου υλικού (μεταλλική σφαίρα) πέραν του εξεταζόμενου δείγματος. Αξίζει να σημειωθεί, ωστόσο, ότι κατά τις μεγάλες αποστάσεις ολίσθησης λαμβάνει χώρα μια σημαντική εκλέπτυνση του μεγέθους των ψηγμάτων (**Εικόνα 7.16(c)**), εύρημα, το οποίο επιβεβαιώνει και ερμηνεύει περαιτέρω την εμφάνιση μικρότερου ρυθμού φθοράς για το εξεταζόμενο δείγμα κατά τη διάρκεια της δοκιμής σε απόσταση 2000 m.

Τριβολογική απόκριση συστήματος MoTaNbZrTi σε φθορά ολίσθησης με χρήση κεραμικής σφαίρας ως αντιμαχόμενου υλικού

Ακολουθώντας τον ίδιο τρόπο διεξαγωγής των πειραμάτων και παρουσίασης των αποτελεσμάτων για την περίπτωση αξιολόγησης του συστήματος MoTaNbZrTi σε φθορά ολίσθησης κάνοντας χρήση κεραμικής σφαίρας από αλούμινα ως αντιμαχόμενο υλικό, στην **Εικόνα 7.17.(a), (b) και (c)** παρατίθενται τα ίχνη των τροχιών της φθοράς και για τις τρείς αποστάσεις ολίσθησης (400 m, 1000 m και 2000 m, αντίστοιχα).

Σε αντίθεση με τα αποτελέσματα των πειραματικών δοκιμών με χρήση μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό (**Εικόνα 7.11 (a), (b) και (c)**), σε αυτή την περίπτωση δεν είναι εύκολη η εκτίμηση του πώς εξελίσσεται το πλάτος του αποτυπώματος μεταξύ των διαφορετικών αποστάσεων ολίσθησης. Σε γενικές γραμμές, όμως, όλα τα αποτυπώματα φθοράς που προέκυψαν κάνοντας χρήση κεραμικής μπάλας, είναι μεγάλα και σχετικά παρόμοια μεταξύ τους.

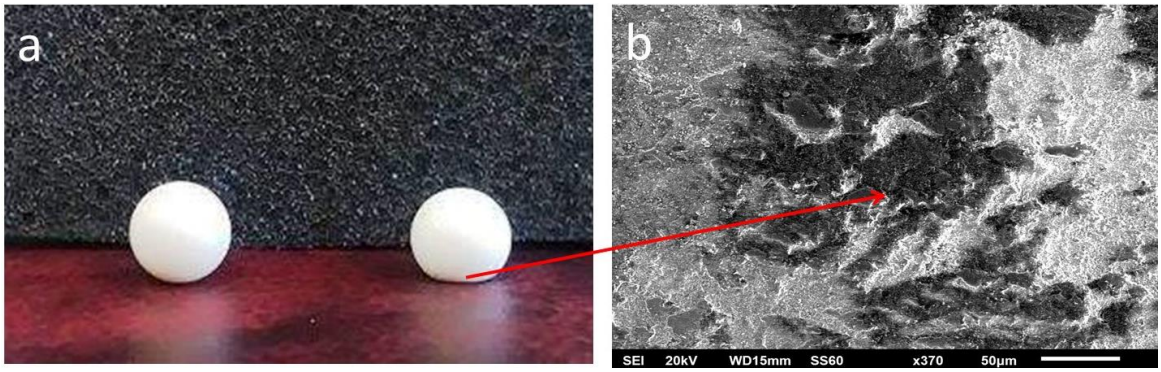


Εικόνα 7.17: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης των τροχιών φθοράς του συστήματος MoTaNbZrTi με χρήση της κεραμικής σφαίρας για αποστάσεις ολίσθησης α) 400 m b) 1000 m και c) 2000 m, αντίστοιχα*

Για την ερμηνεία του παραπάνω φαινομένου, ωστόσο, είναι αναγκαίο να διευκρινιστεί σε αυτό το σημείο ότι η διεξαγωγή του πειράματος φθοράς ολίσθησης με τη χρήση της κεραμικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό, κατέστη αδύνατη για αποστάσεις ολίσθησης άνω των 1200 m. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην έντονη φθορά της επιφάνειας του ίδιου του αντιμαχόμενου υλικού, κυρίως για αποστάσεις ολίσθησης μεγαλύτερες των 1000 m. Θα πρέπει να σημειωθεί, ωστόσο, ότι η φθορά της σκληρής κεραμικής μπάλας παρατηρήθηκε και σε μικρότερες αποστάσεις ($d_{ολίσθησης}$<1000 m) αλλά σε πολύ μικρότερο βαθμό.

Η **Εικόνα 7.18 (a)** παρουσιάζει την τρισδιάστατη φυσική αναπαράσταση της κεραμικής μπάλας πριν και μετά τη δοκιμή φθοράς μέχρι την απόσταση των 1200 m. Όπως χαρακτηριστικά φαίνεται, η επιφάνεια επαφής της σκληρής κεραμικής μπάλας με το εξεταζόμενο

δείγμα κατέστη σχεδόν επίπεδη, αντίθετα με το πώς θα έπρεπε να ήταν φυσιολογικά. Επιπλέον, έπειτα από εξέταση της νέας σχηματισθείσας επιφάνειας επαφής μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM), παρατηρήθηκε έντονο σχίσιμο σε βάθος της επιφάνειας της κεραμικής μπάλας (**Εικόνα 7.18 (b)**).



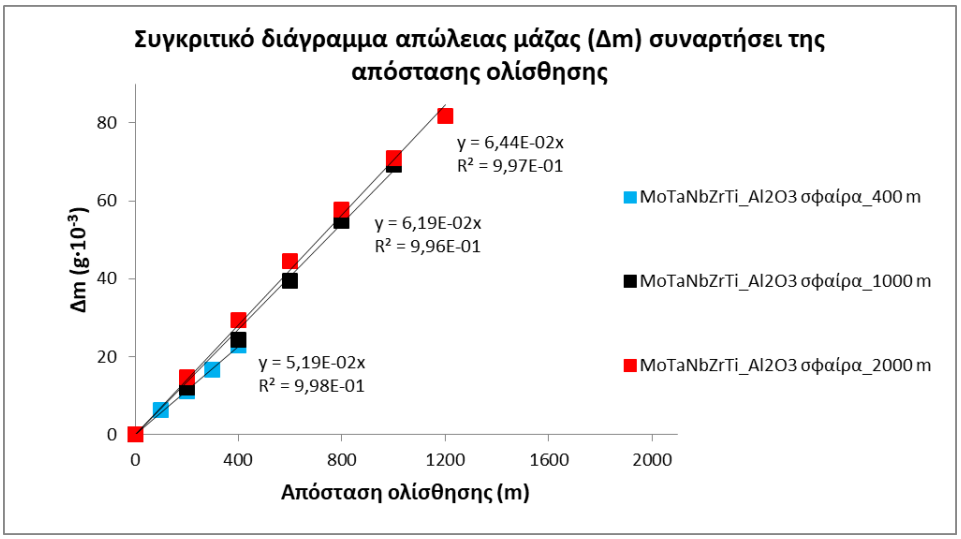
Εικόνα 7.18: *a) Τρισδιάστατη φυσική αναπαράσταση της κεραμικής μπάλας πριν και μετά την δοκιμή φθοράς μέχρι την απόσταση των 1200 m και b) εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης της φθαρμένης επιφάνειας της κεραμικής μπάλας στο σημείο επαφής με το εξεταζόμενο ΗΕΑ*

Επομένως, η επιτακτική ανάγκη διακοπής της δοκιμής φθοράς των 2000 m αρκετά νωρίτερα από την τελική απόσταση (για την ακρίβεια στα 1200 m), καθώς και η φθορά της μπάλας ήδη από μικρότερες αποστάσεις, οδήγησαν σε σημαντικές αποκλίσεις τόσο στη μορφολογία των αποτυπωμάτων της φθοράς, όσο και στα αντίστοιχα πειραματικά δεδομένα. Η σταθερά αυξανόμενη επίπεδη επιφάνεια της κεραμικής μπάλας κατέστη επίσης υπεύθυνη και για την αύξηση του πλάτους του αποτυπώματος της φθοράς, ιδίως στις μεγαλύτερες αποστάσεις ολίσθησης.

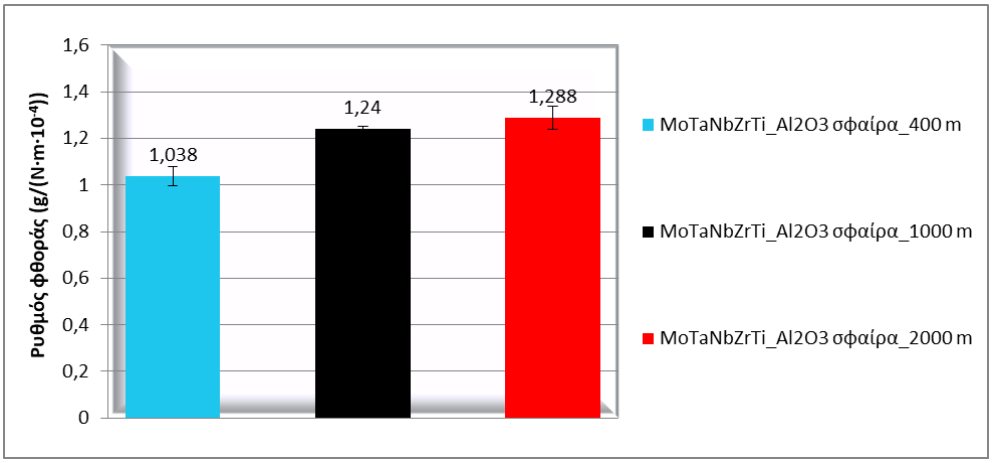
Όπως ήταν αναμενόμενο, αυτή η συμπεριφορά δεν άφησε ανεπηρέαστο και τον υπολογισμό της απώλειας μάζας (**Εικόνα 7.19**) και των αντίστοιχων ρυθμών φθοράς (**Εικόνα 7.20**) για όλες τις αποστάσεις ολίσθησης με χρήση της κεραμικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό. Πράγματι, παρουσιάζεται μια σημαντική αύξηση των μετρούμενων τιμών της απώλειας μάζας σε σχέση με τα αντίστοιχα δεδομένα της μεταλλικής σφαίρας. Για την ακρίβεια, καθώς η απόσταση ολίσθησης αγγίζει την επιβαλλόμενη λόγω των συνθηκών τελική τιμή της (1200 m), οι τιμές του ρυθμού φθοράς αυξάνονται προοδευτικά, εξαιτίας της έντονης επίδρασης της ταυτόχρονης φθοράς του αντιμαχόμενου υλικού (βλ. **Πίνακα 7.3**).

Πίνακας 7.3: *Τιμές ρυθμού φθοράς συστήματος MoTaNbZrTi για τις τρεις αποστάσεις ολίσθησης με χρήση κεραμικής σφαίρας*

	K_{400} [10^{-4}·g/(N·m)]	K_{1000} [10^{-4}·g/(N·m)]	K_{2000} [10^{-4}·g/(N·m)]
Al_2O_3 σφαίρα	1,038 ± 0,04	1,24 ± 0,013	1,288 ± 0,048



Εικόνα 7.19: *Συγκριτικό διάγραμμα απώλειας μάζας συστήματος MoTaNbZrTi με χρήση της κεραμικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό για όλες τις αποστάσεις ολίσθησης*

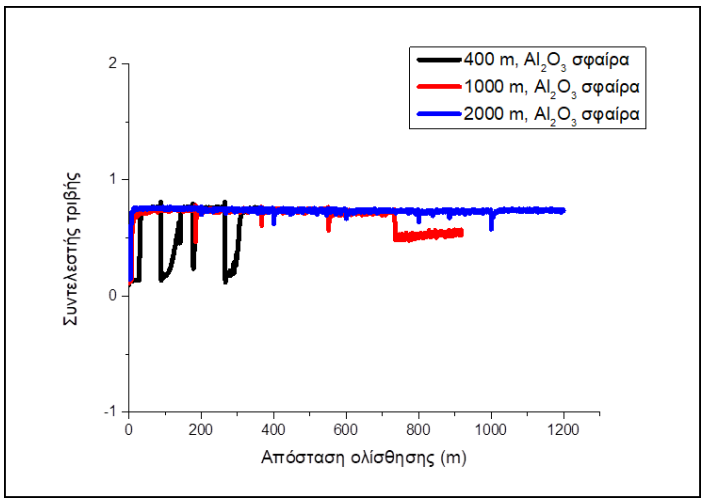


Εικόνα 7.20.: *Συγκριτικό διάγραμμα ρυθμού φθοράς συστήματος MoTaNbZrTi με χρήση της κεραμικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό για όλες τις αποστάσεις ολίσθησης*

Όσον αφορά στα αποτελέσματα του συντελεστή τριβής, από τα δεδομένα της **Εικόνας 7.21** καταγράφεται μια αύξηση των τιμών αυτού, τόσο σε σχέση με τις τιμές που προέκυψαν κάνοντας χρήση της μεταλλικής σφαίρας, όσο και μεταξύ των τριών διαφορετικών αποστάσεων ολίσθησης. Ειδικότερα, σε ότι αφορά τις μέσες τιμές του συντελεστή τριβής, καθίσταται φανερό ότι αυτές ακολουθούν την ίδια τάση, όπως και οι τιμές του ρυθμού φθοράς παρουσιάζοντας μια σταδιακή αύξηση με την εξέλιξη της δοκιμής φθοράς. Έτσι, καθώς η απόσταση ολίσθησης αυξάνει από τα 400 m στα 1000 m και τελικά στα 2000 m, ο συντελεστής τριβής αυξάνεται σταδιακά λαμβάνοντας τις τιμές μ_{400} = 0.567, μ_{1000} = 0.685 και μ_{2000} = 0.734, αντίστοιχα.

Η διακύμανση αυτή στη τιμές του συντελεστή τριβής πιθανώς σχετίζεται με την έντονη φθορά που υπέστη το ίδιο το αντιμαχόμενο σώμα του τριβοσυστήματος, καθώς τα αιχμηρά σκληρά σωματίδια που προήλθαν από τη φθορά της σφαίρας, προκάλεσαν κάποιου είδους αποξεστικά φαινόμενα που συνετέλεσαν στη διαρκή αύξηση του συντελεστή τριβής. Επιπροσθέτως, και η υψηλότερη τιμή σκληρότητας του εξεταζόμενου πυρίμαχου συστήματος

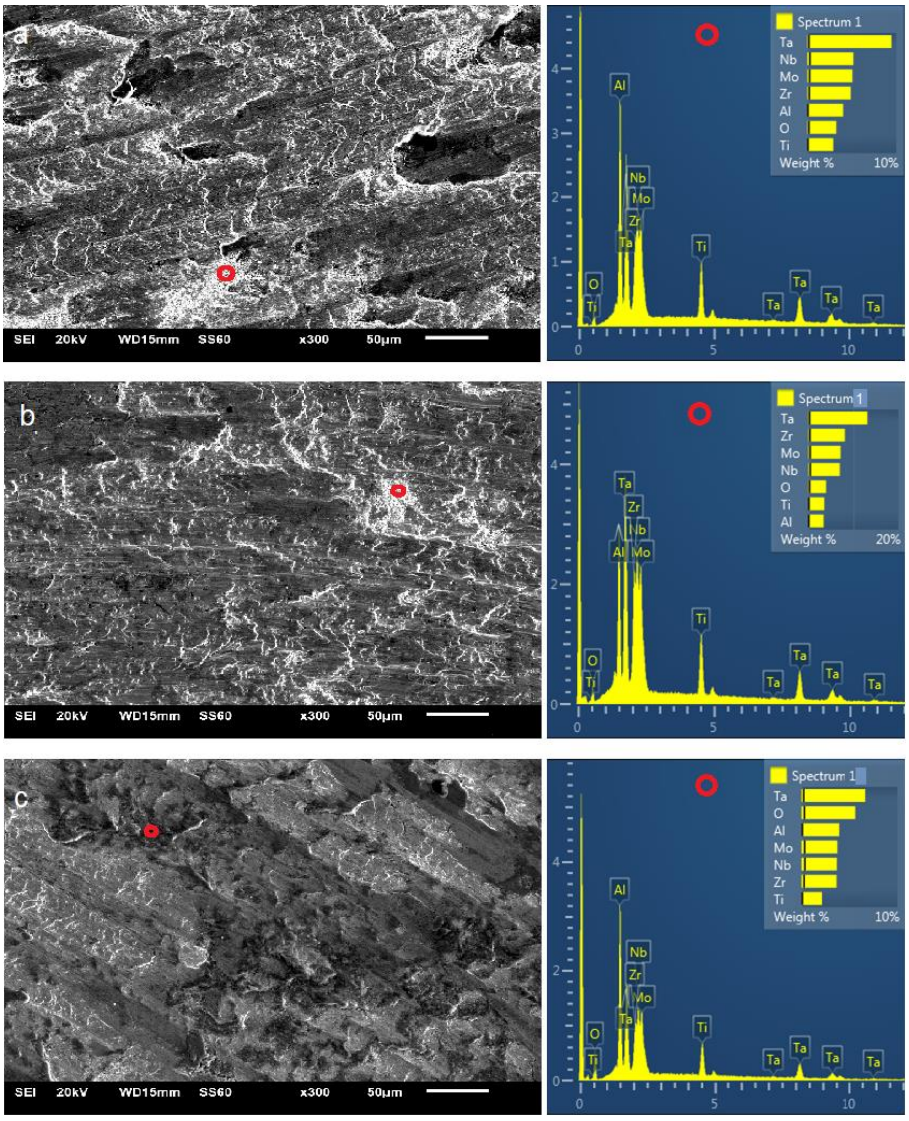
υψηλής εντροπίας ως προς το αντιμαχόμενο σώμα, απέτρεψε την έντονη φθορά του πρώτου και τελικά φαίνεται πως τα σημάδια της φθοράς αποδίδονται αποκλειστικά στην καταπόνηση του αντιμαχόμενου υλικού. Παρόμοια ερμηνεία των μηχανισμών φθοράς έχει προταθεί βιβλιογραφικά για πολλά ακόμα σκληρά υλικά που ολισθαίνουν ενάντια σε κάποιο κεραμικό αντιμαχόμενο σώμα *[Polcar, 2007]*.



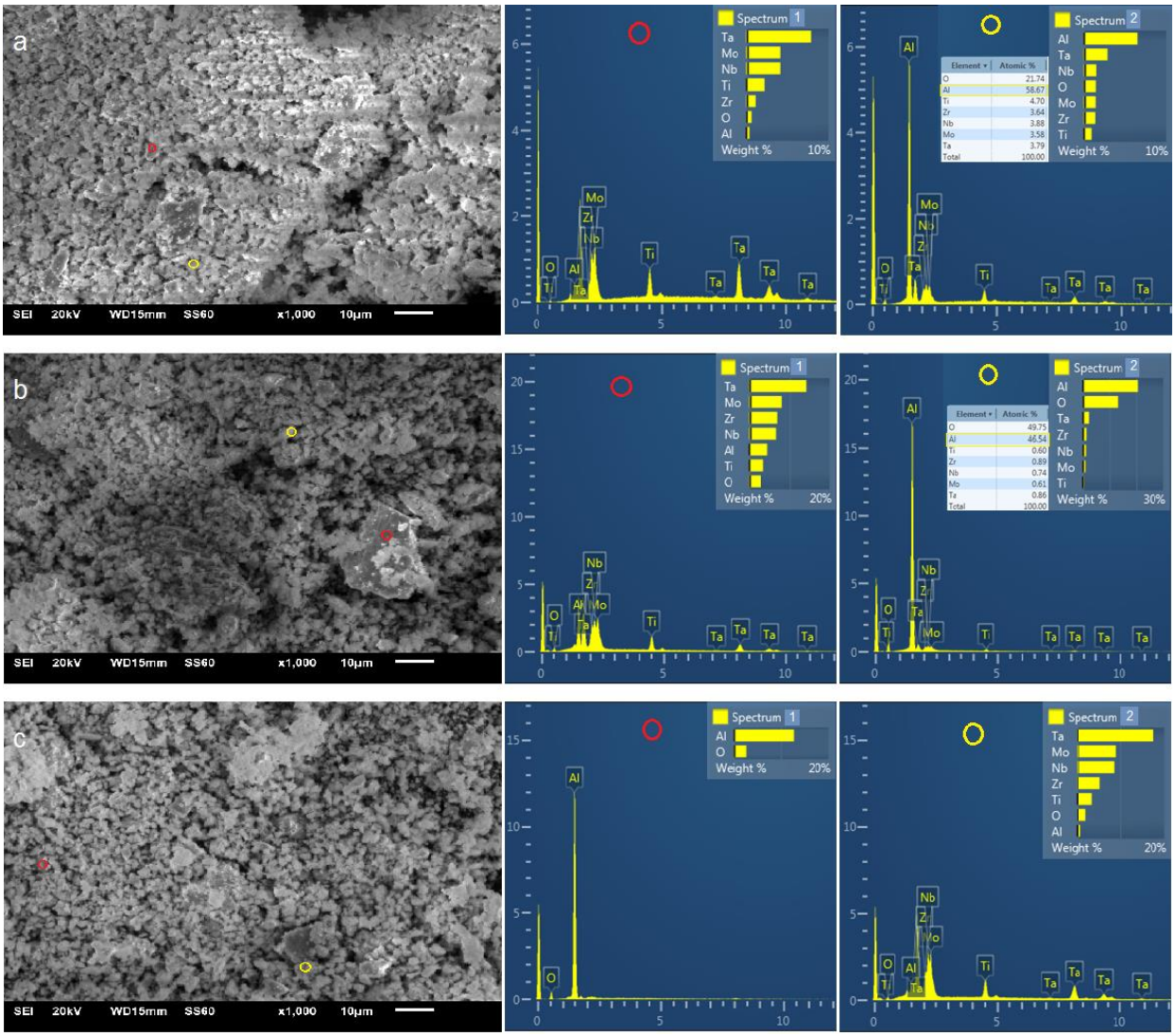
Εικόνα 7.21: *Συγκριτικό διάγραμμα του συντελεστή τριβής του συστήματος MoTaNbZrTi που εξετάστηκε με μεταλλική σφαίρα σε όλες τις αποστάσεις ολίσθησης (400 m, 1000 m και 2000 m, αντίστοιχα*

Αρκετά αποκαλυπτική είναι και η μελέτη των εικόνων Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης των τροχιών της φθοράς και για τις τρεις αποστάσεις ολίσθησης σε συνδυασμό, βέβαια, με τη στοιχειακή ανάλυση EDS αυτών. Από την **Εικόνα 7.22 (a), (b) και (c)** διαπιστώνεται ένα έντονα παραμορφωμένο ανάγλυφο το οποίο χαρακτηρίζεται από ισχυρά οξειδωμένα σημεία. Επιπλέον, σε όλες τις επιφάνειες των τροχιών της φθοράς παρατηρείται ο χαρακτηριστικός σχηματισμός ρωγμών, ο οποίος έχει άμεσο αντίκτυπο στην απώλεια μάζας του υλικού.

Τέλος, η τριβολογική διερεύνηση του συστήματος MoTaNbZrTi με χρήση κεραμικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό ολοκληρώθηκε με την εξέταση των ψηγμάτων της φθοράς και για τις τρεις αποστάσεις ολίσθησης. Από τα δεδομένα της **Εικόνας 7.23 (a), (b) και (c)**, είναι εμφανής η παρουσία μεγάλων τεμαχιδίων/θραυσμάτων προερχόμενων από τη φθορά της κεραμικής μπάλας μεταξύ των ψηγμάτων του HEA. Ταυτόχρονα το μέγεθος των σωματιδίων φθοράς καθίσταται φανερά πιο εκλεπτυσμένο και στις τρεις περιπτώσεις σε σχέση με τις αντίστοιχες εικόνες των ψηγμάτων από τη χρήση της μεταλλικής σφαίρας (βλ. **Εικόνα 7.16 (a), (b) και (c)**).



Εικόνα 7.22: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και αντίστοιχες σημειακές EDS αναλύσεις επί της τροχιάς της φθοράς του συστήματος MoTaNbZrTi με χρήση κεραμικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό για τις 3 αποστάσεις ολίσθησης των α) 400 m; b) 1000 m και c) 2000 m, αντίστοιχα*



Εικόνα 7.23: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και αντίστοιχες σημειακές στοιχειακές αναλύσεις EDS των ψηγμάτων της φθοράς του συστήματος MoTaNbZrTi που εξετάστηκε με χρήση κεραμικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό για αποστάσεις ολίσθησης a) 400 m b) 1000 m και c) 2000 m, αντίστοιχα*

7.3 Αποτελέσματα Δοκιμών Φθοράς Ολίσθησης Συστήματος MoTaNbVTi

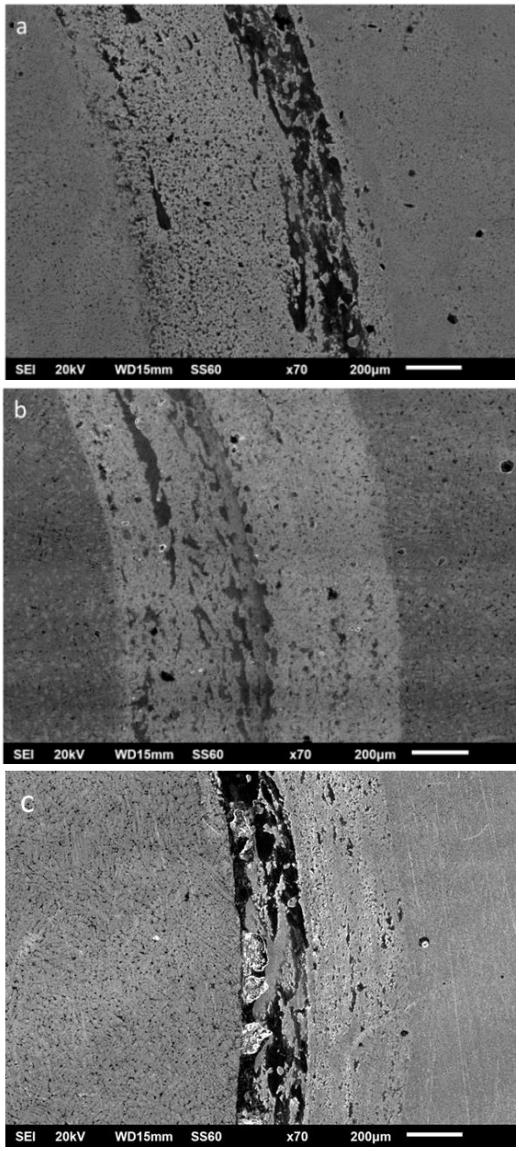
Η τριβολογική συμπεριφορά του συστήματος MoTaNbVTi μελετήθηκε με χρήση δύο αντιμαχόμενων υλικών (μεταλλικής σφαίρας 100Cr6 και κεραμικής σφαίρας Al_2O_3) σε τρεις διαφορετικές αποστάσεις ολίσθησης (400 m, 1000 m και 2000 m).

Για την ευκολότερη παρακολούθηση των ευρημάτων της παρούσας ενότητας, και με δεδομένο ότι η χρήση των δυο αντιμαχόμενων υλικών επηρέασε και σε αυτή την περίπτωση με διαφορετικό τρόπο την τριβολογική απόκριση του συστήματος υψηλής εντροπίας, η παρουσίαση των αποτελεσμάτων θα πραγματοποιηθεί σε δυο διακριτές υποενότητες. Αρχικά, θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα της φθοράς ολίσθησης που αφορούν στη χρήση της μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενου υλικού, ενώ στη συνέχεια, θα παρουσιαστούν

τα αντίστοιχα αποτελέσματα, όπου ως αντιμαχόμενο υλικό χρησιμοποιήθηκε κεραμική σφαίρα αλούμινας.

Τριβολογική απόκριση συστήματος MoTaNbVTi σε φθορά ολίσθησης με χρήση μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενου υλικού

Στην **Εικόνα 7.24 (a), (b)** και **(c)** παρουσιάζονται τα ίχνη από το αποτύπωμα της φθοράς επί της επιφάνειας του εξεταζόμενου συστήματος για τις τρεις διαφορετικές αποστάσεις ολίσθησης (400 m, 1000 m και 2000 m) με χρήση της μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενου υλικού.

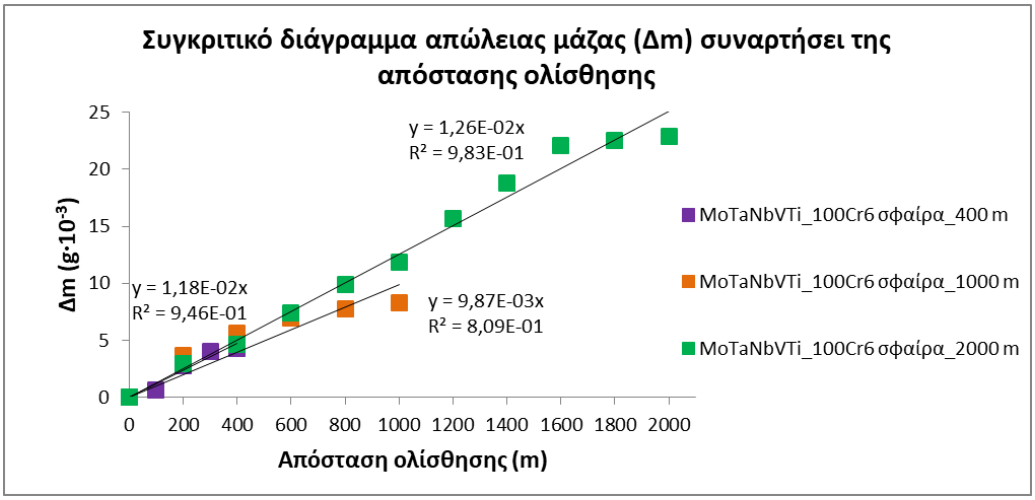


Εικόνα 7.24: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης των τροχιών φθοράς του συστήματος MoTaNbVTi με χρήση της μεταλλικής σφαίρας για αποστάσεις ολίσθησης a) 400 m b) 1000 m και c) 2000 m, αντίστοιχα*

Όπως γίνεται αντιληπτό, το ίχνος του αποτυπώματος της φθοράς διαφέρει μεταξύ των τριών διαφορετικών αποστάσεων ολίσθησης ως προς το μέγεθός του, παρουσιάζοντας μια ελαφριά αύξηση σε αυτό, καθώς αυξάνεται η απόσταση ολίσθησης από τα 400 m στα 1000 m, ενώ αντίθετα στα 2000 m το πλάτος του αποτυπώματος μειώνεται και πάλι, εμφανίζοντας κάποια έντονα σημάδια φθοράς στο εσωτερικό τμήμα της τροχιάς του. Και στα τρία αποτυπώματα, ωστόσο, εντοπίζονται σημάδια φθοράς, που μπορεί να μην καλύπτουν όλη την επιφάνεια του αποτυπώματος, είναι όμως σε κάθε περίπτωση εμφανή. Βέβαια, είναι έκδηλο πως οι τροχιές των 400 m και 2000 m είναι περισσότερο επηρεασμένες, καθώς στα άκρα τους φέρουν εντονότερα σημάδια από το πέρασμα της αντιμαχόμενης μεταλλικής σφαίρας.

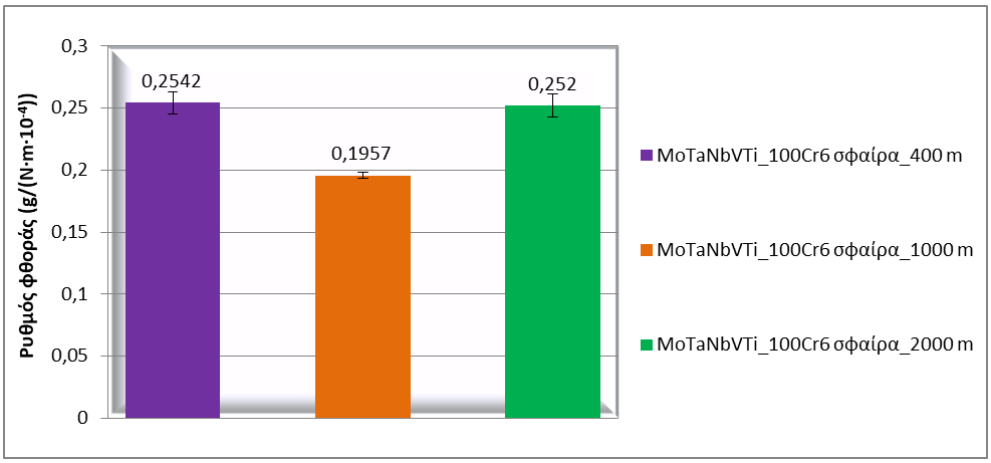
Η παρατήρηση του ανάγλυφου του αποτυπώματος της φθοράς και οι πρώτες ενδείξεις για την απόκριση του υλικού, υποστηρίζονται επιπλέον με τον υπολογισμό των δεδομένων της απώλειας μάζας συναρτήσει των τριών αποστάσεων ολίσθησης. Έτσι, στην **Εικόνα 7.25** παρουσιάζεται το διάγραμμα απώλειας μάζας συναρτήσει των τριών αποστάσεων ολίσθησης για τα δοκίμια του συστήματος MoTaNbVTi με χρήση της μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό. Οι τιμές που αναγράφονται αποτελούν μέσο όρο από τρεις επαναληπτικές δοκιμές που διεξήχθησαν σε κάθε περίπτωση.

Από την ανάλυση του γραφήματος παρατηρείται μια εξαιρετική αλληλοεπικάλυψη των τιμών της απώλειας μάζας για τις κοινές περιοχές των τριών διαγραμμάτων (δηλ από τα 0-400 m και από τα 400-1000 m). Το στοιχείο αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό, καθώς μαρτυρά την καλή επαναληψιμότητα των μετρήσεων και τον υψηλό βαθμό εγκυρότητάς τους.



Εικόνα 7.25: *Συγκριτικό διάγραμμα απώλειας μάζας συστήματος MoTaNbZVTi με χρήση της μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό για όλες τις αποστάσεις ολίσθησης*

Από την περαιτέρω επεξεργασία των διαγραμμάτων αυτών προέκυψαν τα αντίστοιχα γραφήματα του ρυθμού φθοράς, τα οποία δίνουν μια πιο ξεκάθαρη εικόνα για τη συμπεριφορά του υλικού έναντι της φθοράς ολίσθησης. Στην **Εικόνα 7.26** διακρίνεται ότι το σύστημα υψηλής εντοπίας εμφάνισε έναν αρχικό ρυθμό φθοράς στην περίπτωση των 400 m ολίσθησης, στα 1000 m η τιμή αυτού μειώθηκε και στα 2000 m αυξήθηκε ξανά, αγγίζοντας την αρχική του τιμή.



Εικόνα 7.26: *Συγκριτικό διάγραμμα ρυθμού φθοράς συστήματος MoTaNbVTi με χρήση της μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό για όλες τις αποστάσεις ολίσθησης*

Πίνακας 7.4: *Τιμές ρυθμού φθοράς συστήματος MoTaNbVTi για τις τρεις αποστάσεις ολίσθησης με χρήση μεταλλικής σφαίρας*

	K_{400} [10^{-4}·g/(N·m)]	K_{1000} [10^{-4}·g/(N·m)]	K_{2000} [10^{-4}·g/(N·m)]
100Cr6 σφαίρα	0,2542 ± 0,057	0,1957 ± 0,012	0,252 ± 0,052

Όπως γίνεται αντιληπτό οι τιμές του ρυθμού φθοράς παρουσιάζουν μια αρχική πτώση, καθώς η απόσταση ολίσθησης αυξάνει από τα 400 m στα 1000 m, γεγονός που συνδέεται και με την αύξηση του πλάτους της τροχιάς της φθοράς στις δυο αυτές περιπτώσεις *[Kragelsky, 1982]*.

Αντίθετα, η τιμή του ρυθμού φθοράς που αντιστοιχεί στη μεγαλύτερη απόσταση ολίσθησης των 2000 m αυξάνει, φτάνοντας σχεδόν το επίπεδο της αρχικής τιμής των 400 m, ενώ κατ' αντιστοιχία το μέγεθος της σχετικής της τροχιάς μειώνεται σημαντικά σε σχέση με αυτό των δυο προηγούμενων περιπτώσεων. Η παρατηρούμενη αύξηση στην τιμή του ρυθμού φθοράς που συνοδεύει την αύξηση της απόστασης ολίσθησης στα 2000 m, σχετίζεται πιθανώς με φαινόμενα θερμικής κόπωσης στις εξεταζόμενες επιφάνειες επαφής.

Ειδικότερα, στα αρχικά στάδια της δοκιμής (δηλ για μικρές αποστάσεις ολίσθησης), η φθορά του υλικού οφείλεται, όπως έχει ήδη αναφερθεί, τόσο στον κατακερματισμό κάποιων μικρο-εξογκωμάτων που υπάρχουν στην επιφάνεια επαφής του τριβοσυστήματος, όσο και στην άσκηση πίεσης σε αυτά τα σημεία, εξαιτίας της υψηλής σκληρότητας και αιχμηρότητάς τους *[Bhushan, 2001]*. Λόγω αύξησης της συγκέντρωσης τάσεων σε αυτά τα σημεία, αυτά υπόκεινται σε πλαστική παραμόρφωση υπό την επιβολή πεδίων τάσεων (πχ διατμητική τάση).

Καθώς, ωστόσο, η φθορά εξελίσσεται, δαπανάται από το τριβοσύστημα ένα σημαντικό μέρος ενέργειας για να ξεπεραστεί η δύναμη της τριβής, γεγονός που οδηγεί στην τοπική αύξηση της θερμοκρασίας στις επιφάνειες επαφής. Έτσι, αρχικά αναμένεται η θερμοκρασία στα σημεία επαφής να είναι μικρότερη και συνεπώς οι προεξοχές να διατηρούνται ισχυρές και πιο άκαμπτες, καθώς όμως η φθορά εξελίσσεται σε μεγαλύτερες αποστάσεις, λαμβάνουν χώρα εντονότερα φαινόμενα θερμικής κόπωσης του δείγματος που συνοδεύονται από αύξηση της θερμοκρασίας λόγω τριβής και υποβάθμιση της επιφάνειας του υλικού *[Kennedy, 1984]*.

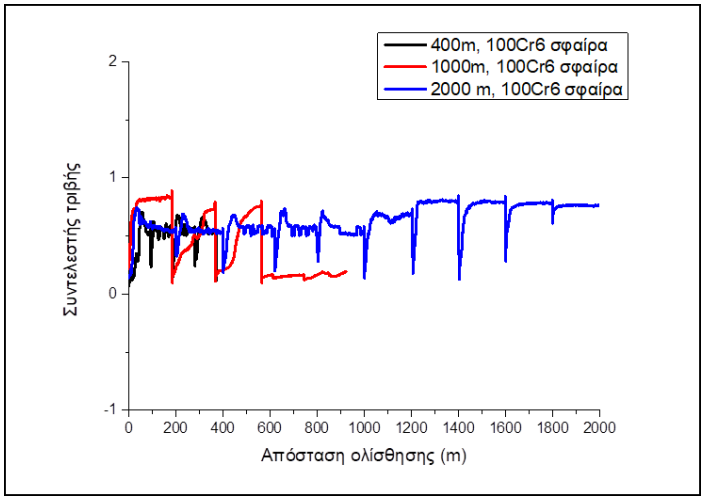
Μιας και τα αντιμαχόμενα σώματα του τριβοσυστήματος βρίσκονται σε διαρκή σχετική κίνηση, η θερμική αυτή κόπωση λόγω τριβής είναι συνεχής, αφού δεν υπάρχει ο απαιτούμενος χρόνος απαγωγής της θερμότητας. Έτσι, οι προεξοχές διατηρούνται ισχυρές και αιχμηρές, η θέρμανση λόγω τριβής λαμβάνει χώρα σε μεγαλύτερο ρυθμό και η αύξηση του ρυθμού φθοράς είναι αναπόφευκτή *[Furey, 1964]*.

Κατ' αντίστοιχο τρόπο φαίνεται πως εξελίσσονται και οι τιμές του συντελεστή τριβής ο οποίος απεικονίζεται στην **Εικόνα 7.27** για τις τρεις διαφορετικές πειραματικές συνθήκες εξέτασης του συστήματος MoTaNbVTi. Αρχικά, από την παρατήρηση των αντίστοιχων διαγραμμάτων διαπιστώνεται μια έντονη διακύμανση στις τιμές του συντελεστή τριβή η οποία αποδίδεται:

α) στις ανά τακτά χρονικά διαστήματα διακοπές της μέτρησης για την απομάκρυνση των ψηγμάτων της φθοράς, τον καθαρισμό της επιφάνειας και την επαναζύγιση του εκάστοτε δείγματος και

β) στο γεγονός ότι το δείγμα ολισθαίνει ενάντια σε μια χαλύβδινη σφαίρα γεγονός που αλλάζει σημαντικά τα σημεία επαφής κατά την τριβή, μιας και η μικρότερη τιμή σκληρότητας του εν λόγω αντιμαχόμενου υλικού (σε σχέση με το εξεταζόμενο σύστημα), επιτρέπει τη μεταφορά υλικού προς την τροχιά της φθοράς, λόγω καταπόνησης της σφαίρας *[Badisch, 2004; Gassner, 2004]*.

Πράγματι, από τον υπολογισμό της μέσης τιμής των τριών συντελεστών τριβής προέκυψαν οι τιμές $\mu_{400} = 0.505$, $\mu_{1000} = 0.416$ και $\mu_{2000} = 0.640$, αντίστοιχα, τιμές που ακολουθούν την ίδια τάση με αυτές του ρυθμού φθοράς.

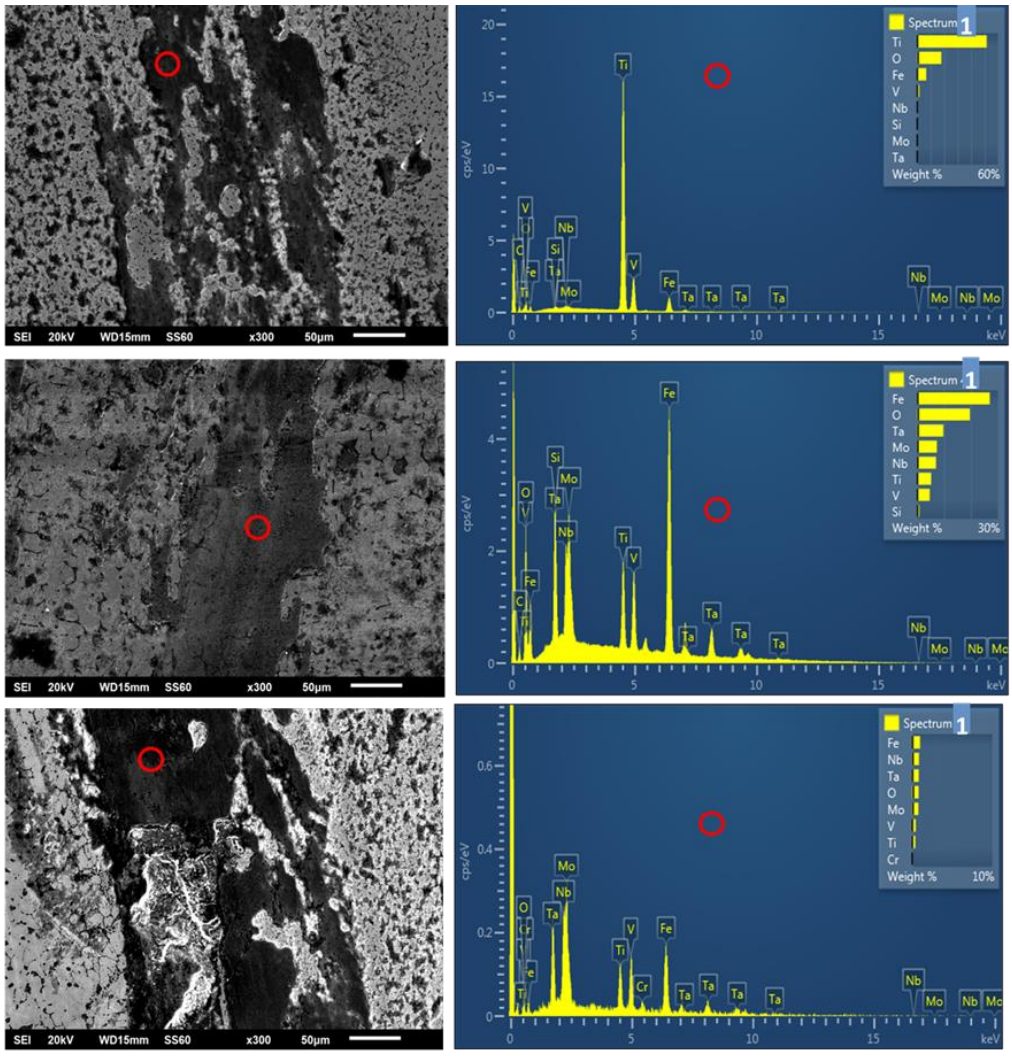


Εικόνα 7.27: *Συγκριτικό διάγραμμα του συντελεστή τριβής του συστήματος MoTaNbVTi που εξετάστηκε με μεταλλική σφαίρα σε όλες τις αποστάσεις ολίσθησης (400 m, 1000 m και 2000 m, αντίστοιχα*

Τέλος, λόγω της συνδυαστικής δράσης του επιβαλλόμενου φορτίου, της ταχύτητας και της αύξησης της απόστασης ολίσθησης, είναι πιθανό να σχηματίζονται και κάποιες επιφανειακές μικρο-ρωγματώσεις επί της τροχιάς ολίσθησης που οδηγούν στην απομάκρυνση υλικού με τη μορφή ψηγμάτων. Πράγματι, ύστερα από την εξέταση των τριών επιφανειών φθοράς (βλ **Εικόνα 7.28**) φάνηκε μια περιορισμένης έκτασης ανάπτυξη ρωγμών στις επιφάνειες της φθοράς που πιθανώς σχετίζεται με την καταπόνηση του εξεταζόμενου δείγμα-

τος. Αυτό που είναι βέβαια άξιο προσοχής είναι το γεγονός ότι η αύξηση της απόστασης ολίσθησης από τα 400 στα 1000 και τελικά στα 2000 m, συνοδεύτηκε από μια σημαντική τροποποίηση στην ποσότητα και στην προέλευση των σχηματιζόμενων οξειδίων επί των τροχιών.

Όπως χαρακτηριστικά φανερώνουν οι στοιχειακοί υπολογισμοί της **Εικόνας 7.28** στην περίπτωση των 400 m σχηματίστηκαν οξειδωμένες φάσεις κυρίως του Ti (δηλ προερχόμενες από την καταπόνηση του εξεταζόμενου HEA) και σε μικρότερο βαθμό από αυτές του Fe (δηλ από την αντιμαχόμενη μεταλλική σφαίρα). Αντίθετα, η εμφανής αύξηση των οξειδωμένων φάσεων του σιδήρου στην περίπτωση των 1000 m ερμηνεύει την μετέπειτα πτώση του ρυθμού φθοράς, καθώς η ευεργετική λιπαντική δράση τους έλαβε χώρα. Τέλος, στη μεγαλύτερη απόσταση ολίσθησης των 2000 m, ο περιορισμένος σχηματισμός οξειδίων (είτε προερχόμενος από το αντιμαχόμενο υλικό, είτε από το σύστημα υψηλής εντροπίας) κατέστη φανερός, ενισχύοντας την παρατηρούμενη αύξηση του αντίστοιχου ρυθμού φθοράς γι' αυτή την περίπτωση.



Εικόνα 7.28: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και αντίστοιχες σημειακές EDS αναλύσεις επί της τροχιάς της φθοράς του συστήματος MoTaNbVTi με χρήση μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό για τις 3 αποστάσεις ολίσθησης των α) 400 m; b) 1000 m και c) 2000 m, αντίστοιχα*

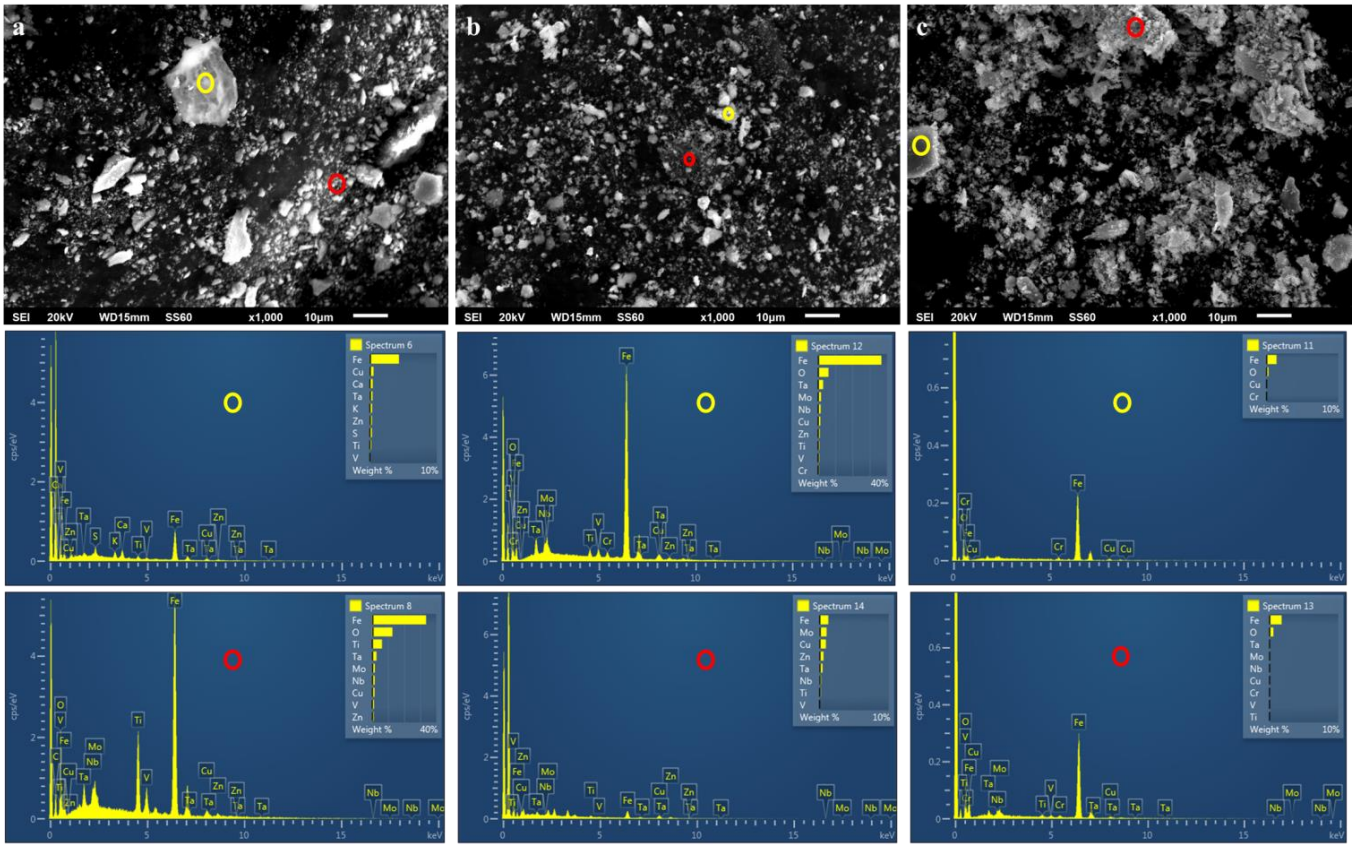
Επιπροσθέτως, όπως προτείνεται βιβλιογραφικά *[Stott, 1978]*, η αύξηση της απόστασης ολίσθησης οδηγεί σε αύξηση της θερμοκρασίας έως μια κρίσιμη τιμή στην οποία η επιφάνεια του δείγματος παρουσιάζει σημάδια οξείδωσης. Η οξειδωμένη αυτή επιφάνεια δύναται είτε να κατακερματιστεί, είτε να καταστεί σταθερή έως ένα βαθμό. Τα κατακερματισμένα οξειδωμένα σωματίδια δρουν σα λιπαντικοί παράγοντες που δημιουργούν ένα προστατευτικό για το υλικό στρώμα, μειώνοντας το ρυθμό φθοράς.

Ο περαιτέρω κατακερματισμός και συμπίεση των ψηγμάτων, οδηγεί στην παραλαβή του λεγόμενου μηχανικώς αναμεμιγμένου στρώματος (ένα σύνολο δηλαδή σωματιδίων αποτελούμενων από ψήγματα της φθοράς, υλικό που προέρχεται από την καταπόνηση του αντιμαχόμενου σώματος και λεπτά στρώματα οξειδίων) που τελικά προστατεύει το υλικό από τη μετέπειτα καταπόνησή του *[Young, 2000]*. Ωστόσο, με περαιτέρω αύξηση της απόστασης ολίσθησης (όπως στη συγκεκριμένη περίπτωση των 2000 m), η θερμοκρασία αυξάνει και άλλο με συνέπεια τον κατακερματισμό του σχηματιζόμενου αυτού στρώματος και την απομάκρυνσή του από την επιφάνεια του δείγματος, λόγω φαινομένων υποεπιφανειακής αποσκλήρυνσης, θερμικής αναντιστοιχίας και περιορισμού της πλαστικής παραμόρφωσης. Εν τέλει, το στρώμα αυτό καθίσταται ασταθές και απομακρύνεται από την επιφάνεια του δείγματος *[Lim, 1987; Shabani, 2011]*, εντείνοντας τη φθορά του δείγματος.

Όπως χαρακτηριστικά αποτυπώνεται και στην **Εικόνα 7.29** τα ψήγματα φθοράς που συλλέχθηκαν από τις τρείς αποστάσεις ολίσθησης διαφέρουν τόσο ως προς το μέγεθος και τη μορφολογία τους, όσο και ως προς το είδος του μηχανικώς αναμεμειγμένου στρώματός τους. Ειδικότερα, στην περίπτωση των 400 m ολίσθησης (βλ. **Εικόνα 7.29 (a)**) μεταξύ των ψηγμάτων εντοπίστηκαν μεγάλα τεμάχια προερχόμενα από την καταπόνηση της μεταλλικής σφαίρας, αλλά και οξειδωμένα σωματίδια κυρίως του σιδήρου. Το στοιχείο αυτό ερμηνεύει την εντονότερη φθορά που σημειώθηκε στη μικρότερη αυτή απόσταση ολίσθησης, καθώς όπως φαίνεται δεν υπήρξε ο απαιτούμενος χρόνος που θα ευνοούσε τον περαιτέρω κατακερματισμό των παραπάνω τεμαχιδίων και τη δράση τους ως λιπαντικά μέσα. Αντίθετα, τα γωνιώδη αυτά σωματίδια φαίνεται πως έδρασαν προς την αντίθετη κατεύθυνση, και παρά τη σχετικά οξειδωμένη φύση τους, δεν μπόρεσαν να συμβάλλουν στη μείωση του ρυθμού φθοράς.

Σε ότι αφορά τα ψήγματα για τα 1000 m (βλ. **Εικόνα 7.29 (b)**), είναι εμφανές πως το μέγεθος αυτών είναι σαφώς λεπτομερέστερο συγκριτικά με αυτό των 400 m, ενώ όπως υποδεικνύει και η στοιχειακή ανάλυση είναι πλούσια σε οξειδωμένες φάσεις, που λόγω της καλής λιπαντικής τους δράσης, οδηγούν στην πτώση του υπολογισμένου ρυθμού φθοράς.

Τέλος, η εικόνα των ψηγμάτων που αντιστοιχούν στα 2000 m ολίσθησης (βλ. **Εικόνα 7.29 (c)**) μαρτυρά τον πιθανό κατακερματισμό των προηγουμένως σχηματισθέντων ψηγμάτων (το μέγεθος των ψηγμάτων άλλωστε είναι σαφώς μικρότερο σε σχέση με αυτών της **Εικόνας 7.29 (b)**), ενώ η παρουσία και πάλι κάποιων τμημάτων προερχόμενων μόνο από την καταπόνηση της μεταλλικής σφαίρας ευθύνεται για την αντίστοιχη αύξηση των τιμών του ρυθμού φθοράς σε αυτή την περίπτωση.



Εικόνα 7.29: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και αντίστοιχες σημειακές στοιχειακές αναλύσεις EDS των ψηγμάτων της φθοράς του συστήματος MoTaNbVTi που εξετάστηκε με χρήση μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό για αποστάσεις ολίσθησης a) 400 m b) 1000 m και c) 2000 m, αντίστοιχα*

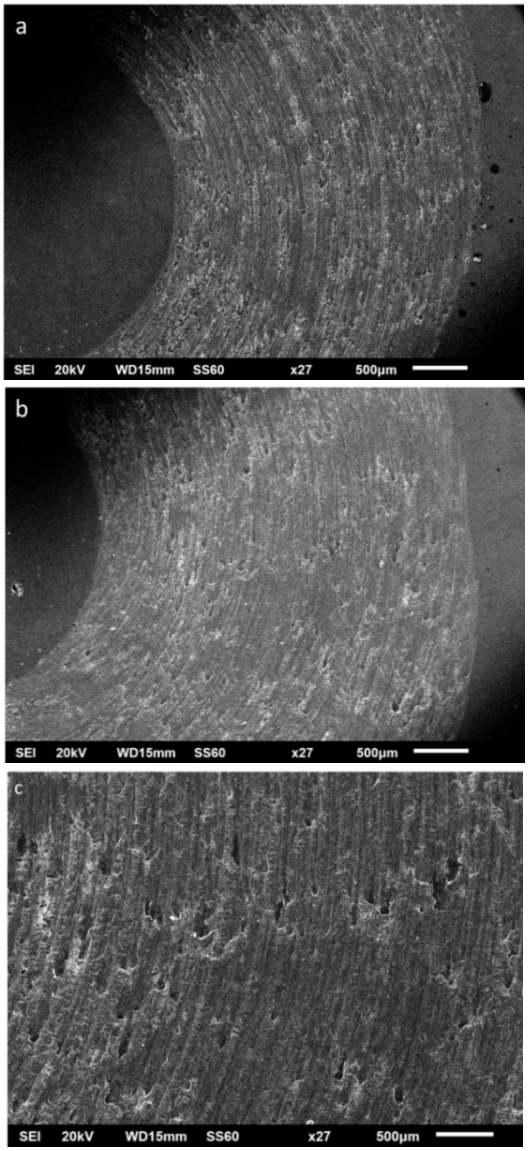
Τριβολογική απόκριση συστήματος MoTaNbVTi σε φθορά ολίσθησης με χρήση κεραμικής σφαίρας ως αντιμαχόμενου υλικού

Στην **Εικόνα 7.30 (a, b και c)** παρουσιάζονται τα ίχνη από το αποτύπωμα της φθοράς επί της επιφάνειας του εξεταζόμενου συστήματος για τις τρεις διαφορετικές αποστάσεις ολίσθησης (400 m, 1000 m και 2000 m) με χρήση της κεραμικής σφαίρας ως αντιμαχόμενου υλικού.

Και σε αυτή την περίπτωση δοκιμών θα πρέπει να τονιστεί ότι κατά τη διάρκεια της μέτρησης η καταπόνηση του αντιμαχόμενου κεραμικού υλικού υπήρξε έντονη, ωστόσο οι δοκιμές ολοκληρώθηκαν επιτυχώς έως τη μεγαλύτερη απόσταση ολίσθησης, αυτή δηλαδή των 2000 m, χωρίς να διακοπεί η μέτρηση σε κάποια μικρότερη απόσταση. Παρόλα αυτά, είναι εμφανές από την παρατήρηση των τριών τροχιών πως το μέγεθος του αποτυπώματος είναι σαφώς μεγαλύτερο σε σχέση εκείνο των αντίστοιχων εικόνων με χρήση της μεταλλικής σφαίρας. Όπως παρατηρείται μάλιστα στην περίπτωση των 2000 m τα όρια της τροχιάς δεν είναι καν εμφανή για τη δεδομένη μεγέθυνση, η οποία διατηρήθηκε σταθερή σε όλες τις λήψεις για λόγους σύγκρισης των αποτελεσμάτων.

Ως εκ τούτου, αξιολογώντας κανείς τα πρώτα αυτά δεδομένα των τροχιών φθοράς, θα ανέμενε μια βαθμιαία πτώση των τιμών του ρυθμού φθοράς, καθώς το μέγεθος των απο-

τυπωμάτων προοδευτικά αυξάνεται *[Kragelsky, 1982]*. Επίσης, θα πρέπει να τονιστεί ότι το ανάγλυφο των τριών τροχιών μοιάζει σχετικά ομαλό και δεν φαίνεται να υπάρχουν κάποια έντονα σημάδια φθοράς. Το στοιχείο αυτό υποδεικνύει ότι (όπως και στα προηγούμενα δυο εξετασθέντα συστήματα), τα μελετώμενα κράματα δεν καταπονήθηκαν έντονα εξαιτίας της φθοράς ολίσθησης σε οποιεσδήποτε συνθήκες.



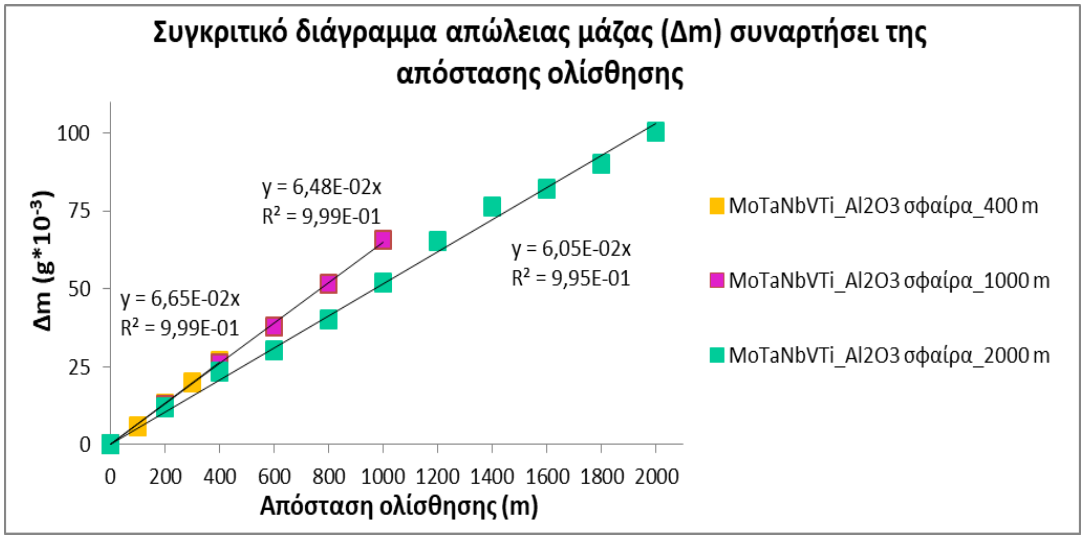
Εικόνα 7.30: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης των τροχιών φθοράς του συστήματος MoTaNbVTi με χρήση της κεραμικής σφαίρας για αποστάσεις ολίσθησης a) 400 m b) 1000 m και c) 2000 m, αντίστοιχα*

Πράγματι, όπως προέκυψε από τα αριθμητικά δεδομένα της απώλειας μάζας (**Εικόνα 7.31**) και κατ' επέκταση από τις υπολογισθείσες τιμές του ρυθμού φθοράς (**Εικόνα 7.32**) για τις τρείς πειραματικές συνθήκες, το εξεταζόμενο σύστημα βελτιώνει την απόκρισή του, καθώς η φθορά εξελίσσεται σε μεγαλύτερες αποστάσεις ολίσθησης. Άξια προσοχής είναι επίσης η πολύ καλή επαναληψιμότητα των μετρήσεων σε ότι αφορά τα δεδομένα απώλειας μάζας, με την παρουσία κάποιων ελάχιστων αποκλίσεων να είναι σχετικώς ανα-

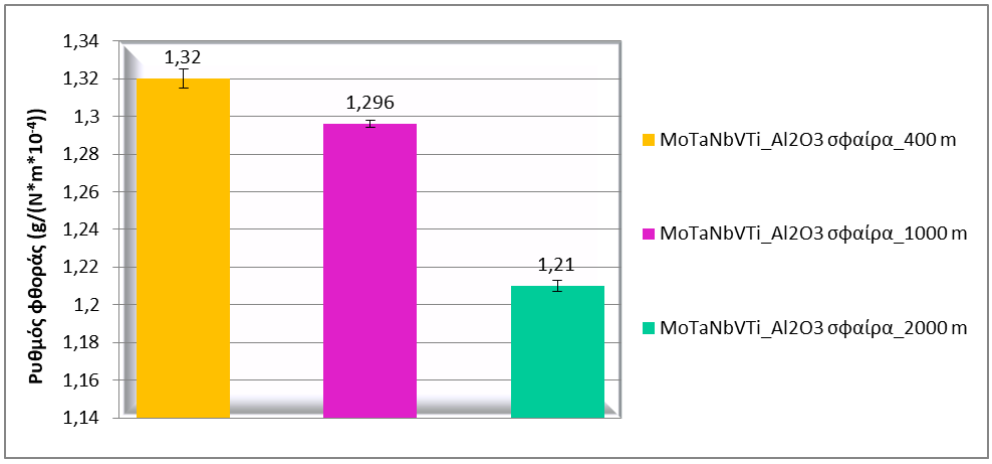
μενόμενη. Οι ακριβείς τιμές του ρυθμού φθοράς περιέχονται συγκεντρωτικά στον **Πίνακα 7.5**.

Πίνακας 7.5: *Τιμές ρυθμού φθοράς συστήματος MoTaNbVTi για τις τρεις αποστάσεις ολίσθησης με χρήση κεραμικής σφαίρας*

	K_{400} [10^{-4}·g/(N·m)]	K_{1000} [10^{-4}·g/(N·m)]	K_{2000} [10^{-4}·g/(N·m)]
Al_2O_3 σφαίρα	1,32 ± 0,052	1,296 ± 0,017	1,21 ± 0,022



Εικόνα 7.31: *Συγκριτικό διάγραμμα απώλειας μάζας συστήματος MoTaNbZVTi με χρήση της κεραμικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό για όλες τις αποστάσεις ολίσθησης*



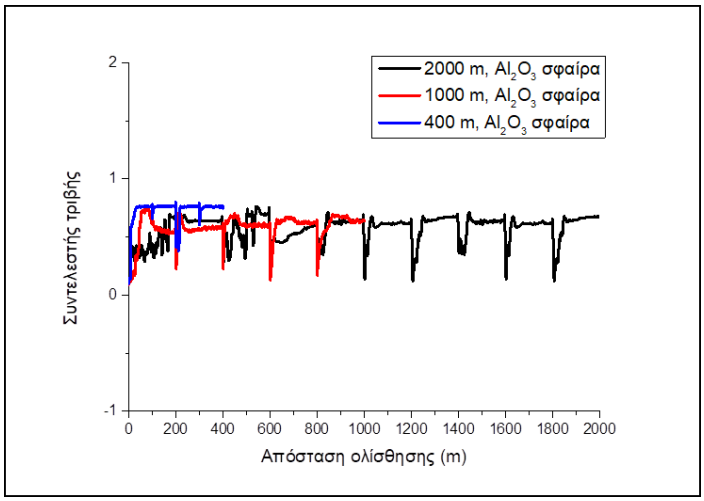
Εικόνα 7.32: *Συγκριτικό διάγραμμα ρυθμού φθοράς συστήματος MoTaNbVTi με χρήση της κεραμικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό για όλες τις αποστάσεις ολίσθησης*

Η σταδιακή μείωση των τιμών του ρυθμού φθοράς που συνοδεύει την αύξηση της απόστασης ολίσθησης, όπως ήδη αναφέρθηκε, οφείλεται στην αλλαγή της πραγματικής επιφάνειας επαφής μεταξύ των συμμετεχόντων στο τριβοσύστημα υλικών που οδηγεί στην παραλαβή ευρύτερων αποτυπωμάτων και μικρότερων ρυθμών φθοράς. Επιπλέον, το φαινόμενο αυτό συνδέεται με το σχηματισμό κάποιων οξειδωμένων φάσεων που προφανώς

έδρασαν σαν φυσικά λιπαντικά μέσα, ευνοώντας την προοδευτική πτώση του ρυθμού φθοράς.

Η ίδια τάση φαίνεται να ακολουθείται και για τα δεδομένα των τριών συντελεστών τριβής. Από την αξιολόγηση των λαμβανόμενων διαγραμμάτων για τις τρείς πειραματικές συνθήκες (**Εικόνας 7.33**) προέκυψαν οι τιμές $\mu_{400} = 0.729$, $\mu_{1000} = 0.586$ και $\mu_{2000} = 0.507$, αντίστοιχα. Διαπιστώνεται πως και σε αυτή την περίπτωση ο συντελεστής τριβής ακολουθεί την ίδια τάση στις τιμές του, όπως ο ρυθμός φθοράς, και μειώνεται με την αύξηση της απόστασης ολίσθησης. Το γεγονός αυτό οφείλεται στην επίδραση των μηχανικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ των συμμετεχόντων στο τριβοσύστημα υλικών και συγκεκριμένα απορρέει από την υψηλή πίεση που ασκείται στα σημεία επαφής των εμπλεκόμενων σωμάτων, καθώς η φθορά εξελίσσεται σε μεγαλύτερες αποστάσεις. Πιο συγκεκριμένα, εξαιτίας αυτού του φαινομένου διευκολύνεται η διάδοση ή η διείσδυση των επιμέρους εξογκωμάτων στα σημεία επαφής του τριβοσυστήματος, στοιχείο που επάγει μια μη αντιστρεπτή αλλαγή στο σχήμα τους. Η δράση αυτή ευνοείται επίσης λόγω και των διαφορετικών τιμών σκληρότητας που φέρουν τα αντιμαχόμενα σώματα *[Booser, 1997]*.

Επιπλέον, η διακύμανση στις τιμές του συντελεστή τριβής υποδεικνύει την ύπαρξη ισχυρών επιφανειακών αντιδράσεων, όπως ο αναμενόμενος σχηματισμός οξειδίων. Οι οξειδωμένες αυτές φάσεις ερμηνεύουν το σχήμα των διαγραμμάτων, μιας και η συνεχής τους παρουσία και η συνακόλουθη λιπαντική τους δράση συντελούν στη μείωση του συντελεστή τριβής.

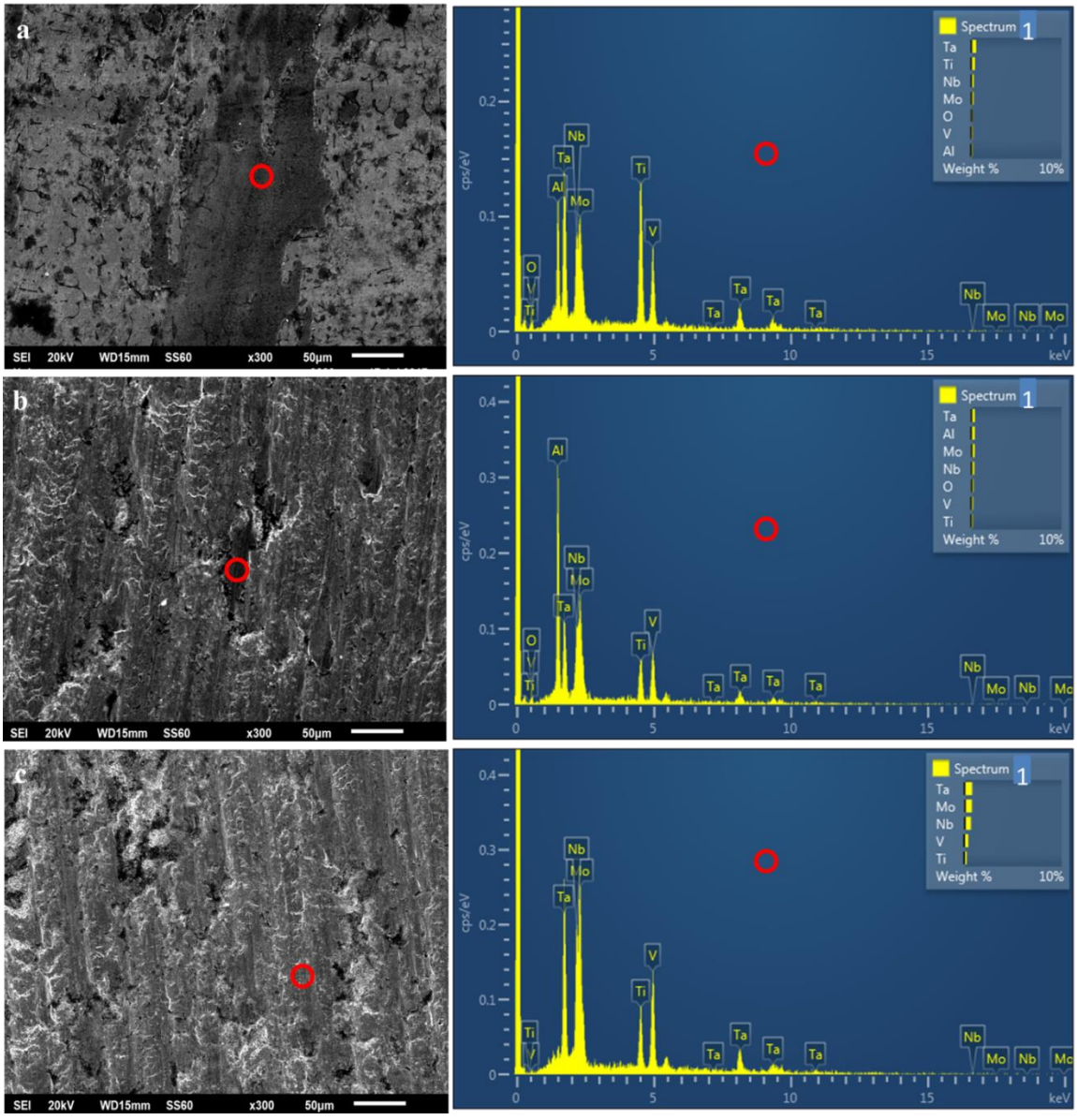


***Εικόνα 7.33**: Συγκριτικό διάγραμμα του συντελεστή τριβής του συστήματος MoTaNbVTi που εξετάστηκε με κεραμική σφαίρα σε όλες τις αποστάσεις ολίσθησης (400 m, 1000 m και 2000 m, αντίστοιχα*

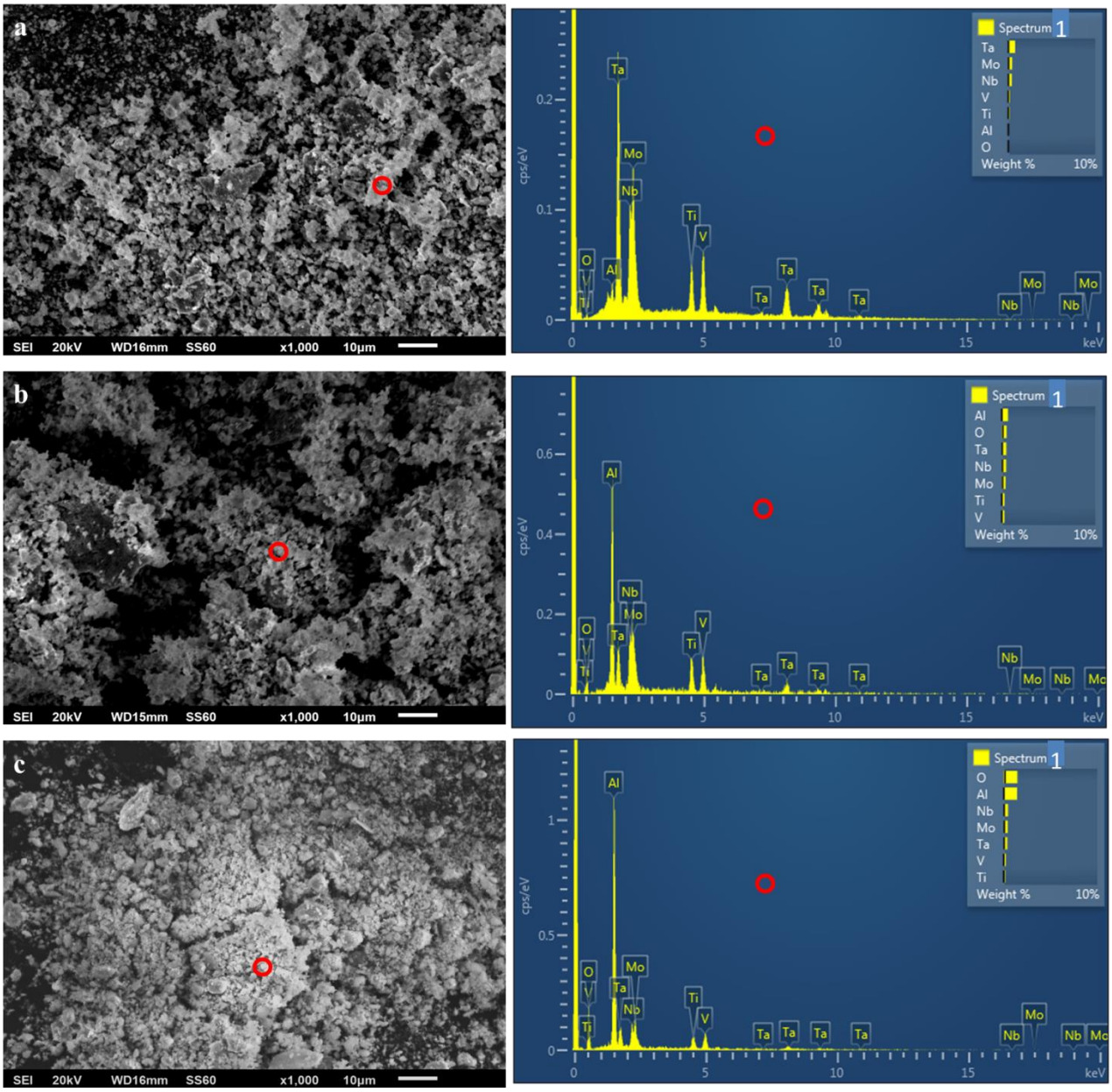
Πράγματι, η μελέτη των επιφανειών φθοράς για τις τρεις πειραματικές συνθήκες (βλ. **Εικόνα 7.34**) φανέρωσε την ύπαρξη ενός σχετικά ομαλού ανάγλυφου (κυρίως στις μεγαλύτερες αποστάσεις ολίσθησης) που ερμηνεύει και σε αυτή την περίπτωση τη σταδιακή βελτίωση των τριβολογικών ιδιοτήτων του HEA και την εμφάνιση γενικά μικρών τιμών ρυθμού φθοράς.

Προς την ίδια κατεύθυνση, και η εξέταση των ψηγμάτων που συλλέχθηκαν από τις τρεις διαφορετικές περιπτώσεις κατά την ολίσθηση του συστήματος MoTaNbVTi, υπέδει-

ξε μια προοδευτική αύξηση των σχηματιζόμενων οξειδίων, καθώς η φθορά εξελίχθηκε στις μεγαλύτερες αποστάσεις. Όπως χαρακτηριστικά αποτυπώνεται στην **Εικόνα 7.35**, η σημειακή στοιχειακή ανάλυση φανέρωσε ότι στην μικρότερη απόσταση ολίσθησης των 400 m εντοπίστηκε μικρός αριθμός οξειδίων, προερχόμενος κυρίως από τα πυρίμαχα στοιχεία του κράματος (Ta, Mo και Nb), δικαιολογώντας την εμφάνιση της υψηλότερης τιμής ρυθμού φθοράς για τη μικρότερη απόσταση ολίσθησης. Αντίθετα, η αύξηση της απόστασης ολίσθησης στα 1000 m και κυρίως στα 2000 m, σηματοδότησε την παραλαβή ισχυρά οξειδωμένων φάσεων (κυρίως του Al) που συνέβαλαν θετικά στην περαιτέρω βελτίωση της τριβολογικής απόκρισης του μελετώμενου HEA, χάρη στη λιπαντική τους δράση.



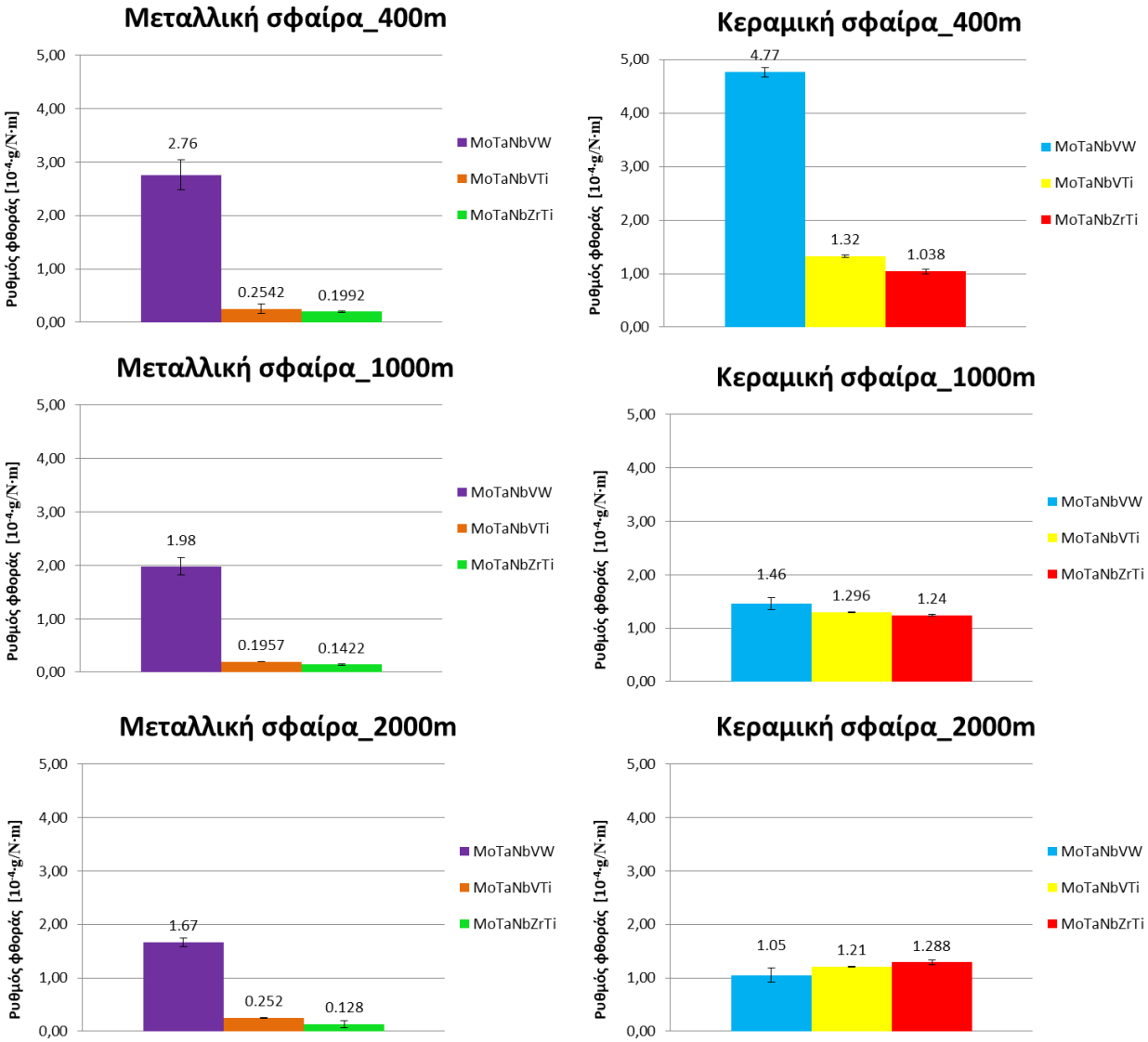
Εικόνα 7.34: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και αντίστοιχες σημειακές EDS αναλύσεις επί της τροχιάς της φθοράς του συστήματος MoTaNbVTi με χρήση κεραμικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό για τις 3 αποστάσεις ολίσθησης των α) 400 m; b) 1000 m και c) 2000 m, αντίστοιχα*



Εικόνα 7.35: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και αντίστοιχες σημειακές στοιχειακές αναλύσεις EDS των ψηγμάτων της φθοράς του συστήματος MoTaNbVTi που εξετάστηκε με χρήση κεραμικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό για αποστάσεις ολίσθησης a) 400 m b) 1000 m και c) 2000 m, αντίστοιχα*

7.4 Συγκριτικά Αποτελέσματα Δοκιμών Φθοράς Ολίσθησης Μεταξύ των Τριών Μελετώμενων Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Στην παρούσα υποενότητα θα πραγματοποιηθεί μια πρώτη σύγκριση της συμπεριφοράς σε φθορά ολίσθησης μεταξύ των τριών κραμάτων που αναλύθηκαν στην παρούσα διατριβή (MoTaNbVW, MoTaNbZrTi και MoTaNbVTi), λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα του ρυθμού φθοράς που προέκυψαν γι' αυτά. Για το λόγο αυτό, στην **Εικόνα 7.36** συνοψίζονται τα συγκριτικά διαγράμματα ρυθμού φθοράς για τα τρία εξεταζόμενα συστήματα σε όλες τις πειραματικές συνθήκες (δυο αντιμαχόμενα υλικά και τρείς αποστάσεις ολίσθησης).



***Εικόνα 7.36**: Συγκριτικά διαγράμματα ρυθμού φθοράς για τα τρία εξεταζόμενα συστήματα υψηλής εντροπίας σε όλες τις πειραματικές συνθήκες*

Από αυτά προκύπτει ότι το σύστημα MoTaNbZrTi επέδειξε σε σχεδόν όλες τις πειραματικές συνθήκες τις μικρότερες τιμές ρυθμού φθοράς και συνεπώς την υψηλότερη αντοχή

ως προς την επιφανειακή του καταπόνηση, ακολούθησε στη δεύτερη θέση το σύστημα MoTaNbVTi, ενώ αρωγός υπήρξε το κράμα MoTaNbVW. Η μόνη περίπτωση που δεν ακολουθήθηκε η παραπάνω σειρά κατάταξης ήταν στα 2000 m ολίσθησης με χρήση της κεραμικής σφαίρας, περίπτωση όπου υπενθυμίζεται πως η μέτρηση για το σύστημα MoTaNbZrTi διεκόπη πριν τα 2000 m, λόγω της έντονης καταπόνησης της αντιμαχόμενης σφαίρας. Ως εκ τούτου, τα δεδομένα γι' αυτή την περίπτωση δεν είναι απολύτως αντιπροσωπευτικά της συμπεριφοράς του υλικού και δε θα ληφθούν υπόψη στην ανάλυση που θα ακολουθήσει.

Πριν την ερμηνεία των παραπάνω διαπιστώσεων, αξίζει κανείς να ανατρέξει στις τιμές πυκνότητας των τριών εξεταζόμενων δομών (σύμφωνα με τις οποίες το σύστημα MoTaNbZrTi είναι το ελαφρύτερο), καθώς και στις τιμές σκληρότητάς τους (με βάση τις οποίες και τα τρία συστήματα είναι πρακτικά ισοδύναμα) (βλ. **Πίνακα 7.6**). Με δεδομένες λοιπόν τις παρόμοιες τιμές σκληρότητας που φέρουν τα τρία συστήματα, (ένα στοιχείο που αν διέφερε θα μπορούσε μέσω του νόμου του Archard να ερμηνεύσει τη μεταβολή των λαμβανόμενων ρυθμών φθοράς), η εξέλιξη των τιμών του ρυθμού φθοράς για τα τρία συστήματα θα πρέπει να αναζητηθεί σε άλλους λόγους.

Πίνακας 7.6: *Συγκριτικά δεδομένα τιμών πυκνότητας, σκληρότητας, κρυσταλλικού πλέγματος και ρυθμών φθοράς για τα τρία εξετασθέντα ως προς την τριβολογική τους απόκριση HEAs*

	MoTaNbVW		**MoTaNbZrTi**		**MoTaNbVTi**	
Θεωρητική τιμή πυκνότητας [g/cm^3]	12,360		9,148		9,379	
Σκληρότητα HRC	63 ± 1		62 ± 1		58 ± 2	
Κρυσταλλικό πλέγμα	bcc (a = 3,18 Å)		bcc + hcp (a = 3,23 Å, c = 5,14 Å)		2bcc + hcp (a = 3,24 Å, c = 5,16 Å)	
Ρυθμός φθοράς K [10^{-4}·g/(N·m)] (100Cr6 σφαίρα)	400 m	2,76 ± 0,28	400 m	0,1992 ± 0,011	400 m	0,2542 ± 0,012
	1000 m	1,98 ± 0,21	1000 m	0,1422 ± 0,016	1000 m	0,1957 ± 0,012
	2000 m	1,67 ± 0,09	2000 m	0,128 ± 0,09	2000 m	0,2520 ± 0,052
Ρυθμός φθοράς K [10^{-4}·g/(N·m)] (Al_2O_3 σφαίρα)	400 m	4,77 ± 0,09	400 m	1,038 ± 0,04	400 m	1,3200 ± 0,052
	1000 m	1,46 ± 0,11	1000 m	1,240 ± 0,013	1000 m	1,2960 ± 0,017
	2000 m	1,05 ± 0,13	2000 m	1,288 ± 0,048	2000 m	1,2100 ± 0,022

Όπως είναι γνωστό, η πλαστική παραμόρφωση λαμβάνει χώρα ως αποτέλεσμα της ολίσθησης συγκεκριμένων κρυσταλλογραφικών συστημάτων, ενός δηλαδή συνδυασμού κατάλληλων κρυσταλλικών επιπέδων και διευθύνσεων. Τα fcc μέταλλα έχουν έναν μεγάλο αριθμό από συστήματα ολίσθησης (12) και γι' αυτό φέρουν την ικανότητα πλαστικής παραμόρφωσης ακόμα και σε θερμοκρασίες που προσεγγίζουν το απόλυτο μηδέν. Υλικά με bcc δομή συχνά διαθέτουν επίσης 12 συστήματα ολίσθησης, αν και αυτός ο αριθμός προκύπτει με διαφορετικό τρόπο σε σχέση με τις fcc δομές, ενώ τέλος, τα hcp μέταλλα ανάλογα με την τιμή του λόγου c/a διαθέτουν ή όχι τον κατάλληλο αριθμό συστημάτων ολίσθησης που θα τους προσδώσει πλαστική παραμόρφωση. Ένα ιδανικό hcp πλέγμα διαθέτει 3 συστήματα ολίσθησης, όταν ο λόγος c/a έχει την τιμή 1.632 *[Campbell, 2008]*.

Έτσι, για τα εξεταζόμενα υλικά, το bcc σύστημα MoTaNbVW φθείρεται εντονότερα σε σχέση με τα άλλα δυο κράματα, καθώς έχει τη δυνατότητα μεγάλης πλαστικής παραμόρφωσης. Επιπροσθέτως, ως αποτέλεσμα των φαινομένων αποκόλλησης που έλαβαν χώρα κατά τις δοκιμές ολίσθησης σε αυτό, το πάχος των σχηματιζόμενων μηχανικώς αναμεμειγμένων στρωμάτων είναι πιθανώς μεγαλύτερο σε σχέση με αυτό το άλλων δυο δομών, εξαιτίας της μικρότερης δύναμης τριβής που αναπτύσσεται και της μεγαλύτερης διατμητικής παραμόρφωσης που δέχεται *[Suh, 1973]*.

Σε ότι αφορά τη σύγκριση των δυο επόμενων δομών MoTaNbZrTi και MoTaNbVTi, καταγράφηκε η υπέροχη του πρώτου συστήματος σε όλες τις πειραματικές συνθήκες. Η ερμηνεία αυτού του γεγονότος μπορεί να συσχετιστεί με το λόγο c/a των δυο συστημάτων μιας και τα δυο αυτά συστήματα διαθέτουν εξαγωνικά πλέγματα στην κρυσταλλική τους δομή. Πιο συγκεκριμένα, κάνοντας χρήση των πλεγματικών σταθερών που προέκυψαν από τα ακτινοδιαγράμματα των δυο συστημάτων (βλ δεδομένα **Πίνακα 7.6**), ο λόγος c/a για το σύστημα MoTaNbZrTi υπολογίστηκε ως 1.5913, ενώ για το σύστημα MoTaNbVTi ως 1.5926. Βιβλιογραφικά, έχει αποδειχθεί πως τα hcp πλέγματα με τους υψηλότερους λόγους c/a, φθείρονται ταχύτερα *[Suh, 1973]*. Έτσι, το σύστημα MoTaNbZrTi πλεονεκτεί σε σχέση με το MoTaNbVTi, καθώς διαθέτει μικρότερο λόγο c/a.

Τέλος, μια ακόμα πιθανή ερμηνεία της σειράς κατάταξης των εξεταζόμενων υλικών βασίζεται στην ικανότητα οξείδωσης των στοιχείων που συμμετέχουν σε αυτά. Το Zr και το Ti του βέλτιστου συστήματος MoTaNbZrT είναι δυο στοιχεία που οξειδώνονται με ευκολία, μιας και διαθέτουν την ικανότητα δέσμευσης του ατμοσφαιρικού οξυγόνου και σχηματισμού πολυάριθμων οξειδίων που δρουν ως φυσικά λιπαντικά κατά τη διάρκεια της ολίσθησης *[Wallwork, 1959]*. Με αυτόν τον τρόπο ευνοείται η μείωση του ρυθμού φθοράς του εν λόγω συστήματος και η βελτιωμένη απόκρισή του σε σχέση με τις άλλες δυο δομές.

Συμπερασματικά μεταξύ των τριών δομών υψηλής εντροπίας, φαίνεται πως το σύστημα MoTaNbZrTi, συνδυάζοντας τη μικρότερη πυκνότητα, τις παρόμοιες τιμές σκληρότητας με τα άλλα δυο κράματα και την εν γένει βελτιωμένη συμπεριφορά σε φθορά ολίσθησης, είναι ο καλύτερος υποψήφιος για υλικό χρήσης σε εφαρμογές υψηλών τριβολογικών απαιτήσεων.

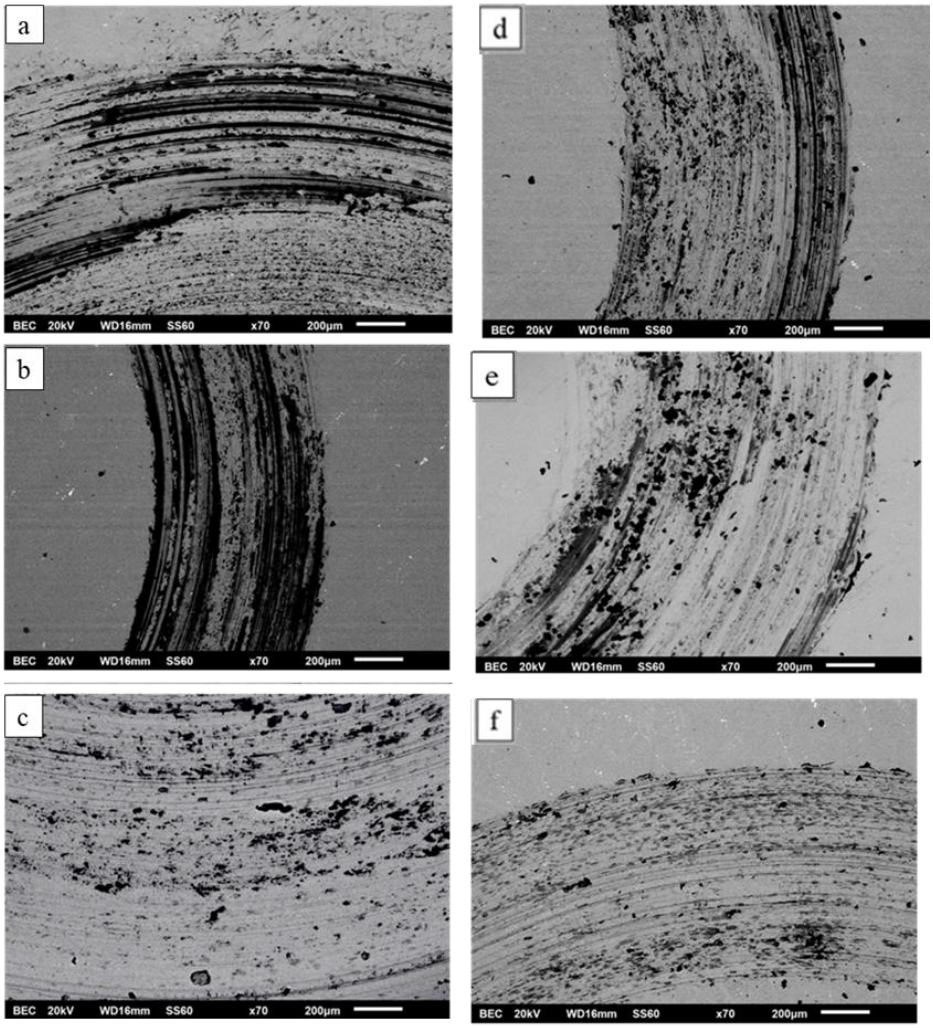
7.5 Συγκριτικά Αποτελέσματα Δοκιμών Φθοράς Ολίσθησης Μεταξύ των Μελετώμενων Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας και του Υπερ-Κράματος Inconel 718

Στην παρούσα υποενότητα πραγματοποιείται μια πρώτη σύγκριση της συμπεριφοράς σε φθορά ολίσθησης μεταξύ των τριών συστημάτων υψηλής εντροπίας (MoTaNbVW, MoTaNbZrTi και MoTaNbVTi) και του εμπορικού υπερ-κράματος Inconel 718 (πυκνότητας 8.19 g/cm^3, σκληρότητας HRC = 31 ± 2), λαμβάνοντας υπόψη τα δεδομένα ρυθμού φθοράς τα οποία προέκυψαν από τα αποτελέσματα απώλειας μάζας, υπό τις ίδιες πειραματικές συνθήκες ολίσθησης που αναφέρθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους.

Αρχικά, (και για την πληρέστερη μελέτη της συμπεριφοράς του Inconel 718) στην **Εικόνα 7.37** παρουσιάζονται τα ίχνη των τροχιών της φθοράς του μετά τη διεξαγωγή της δοκιμής ολίσθησης με χρήση δυο αντιμαχόμενων υλικών και για τις τρεις αποστάσεις ολίσθησης. Στην περίπτωση του μεταλλικού αντιμαχόμενου υλικού παρατηρείται πως το απο-

τύπωμα στα 400 m ολίσθησης είναι αρκετά ευρύ, στα 1000 m το πλάτος του μειώνεται δραστικά, ενώ στα 2000 m αυξάνεται και πάλι.

Στην περίπτωση του κεραμικού αντιμαχόμενου υλικού, το μικρότερο αποτύπωμα τροχιάς παρατηρήθηκε στα 400 m ολίσθησης, ενώ αντίθετα, στα 1000 m και 2000 m το εύρος του αποτυπώματος της φθοράς σαφώς αυξήθηκε και μαζί με αυτό καταγράφηκε αντίστοιχη μείωση στους σχετικούς ρυθμούς φθοράς. Στον **Πίνακα 7.7** συνοψίζονται οι τιμές του ρυθμού φθοράς για το υπερ-κράμα Inconel 718 σε όλες τις πειραματικές συνθήκες.

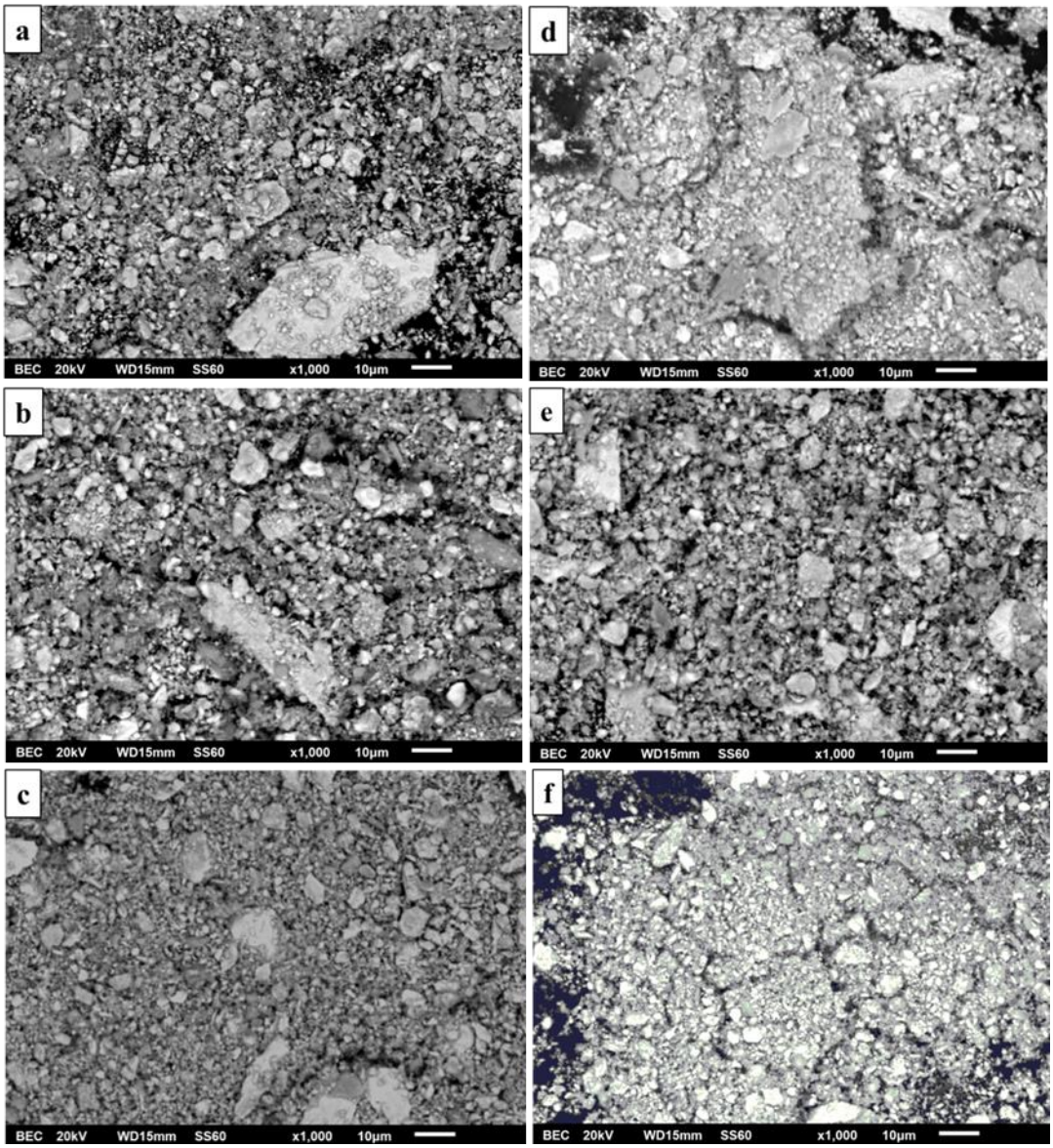


Εικόνα 7.37: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης των τροχιών φθοράς του υπερ-κράματος Inconel 718 με χρήση της μεταλλικής (Εικόνες a, b, c) και της κεραμικής (Εικόνες d, e, f) σφαίρας για τις 3 αποστάσεις ολίσθησης (400 m, 1000 m και 2000 m, αντίστοιχα)*

Πίνακας 7.7: *Τιμές ρυθμού φθοράς υπερ-κράματος Inconel 718 για τις τρεις αποστάσεις ολίσθησης με χρήση δυο αντιμαχόμενων υλικών*

	K_{400} [10^{-4}·g/(N·m)]	K_{1000} [10^{-4}·g/(N·m)]	K_{2000} [10^{-4}·g/(N·m)]
100Cr6 σφαίρα	4,68 ± 0,23	6,8 ± 0,17	4,23 ± 0,15
Al_2O_3 σφαίρα	8,42 ± 0,32	3,77 ± 0,4	4,22 ± 0,25

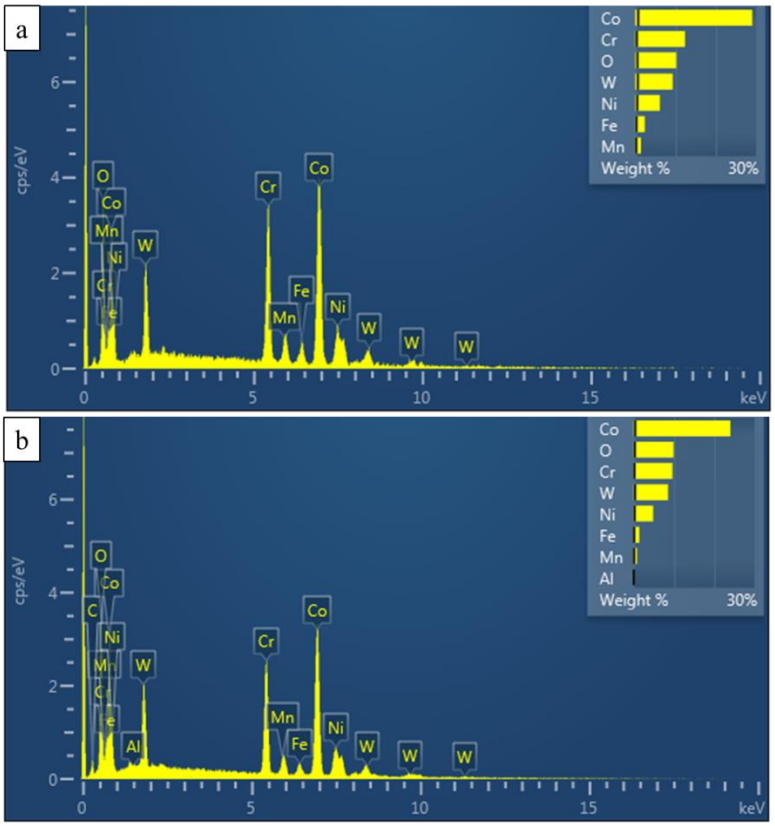
Στην **Εικόνα 7.38** παρουσιάζονται τα ψήγματα που συλλέχθηκαν για τις τρεις αποστάσεις ολίσθησης με χρήση των δυο αντιμαχόμενων υλικών κατά την τριβολογική εξέταση του υπερ-κράματος Inconel 718. Σε όλες τις πειραματικές συνθήκες τα ψήγματα ήταν πλήρως οξειδωμένα, ενώ παρατηρήθηκε και μια σχετική εκλέπτυνση του μεγέθους τους, καθώς η απόσταση ολίσθησης αυξάνεται.



Εικόνα 7.38: *Εικόνες Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης των ψηγμάτων της φθοράς του υπερ-κράματος Inconel 718 με χρήση της μεταλλικής (Εικόνες a, b, c) και της κεραμικής (Εικόνες d, e, f) σφαίρας για τις 3 αποστάσεις ολίσθησης (400 m, 1000 m και 2000 m, αντίστοιχα)*

Στην περίπτωση της χρήσης της μεταλλικής σφαίρας ως αντιμαχόμενου υλικού φαίνεται πως σημαντική είναι και η ταυτόχρονη οξείδωση αυτής, πέρα από το ίδιο το υπερκράμα Ni, μιας και η αντίστοιχη σημειακή ποσοτική ανάλυση (ενδεικτικά για τα 1000 m ολίσθησης) αποκάλυψε την παρουσία οξειδίων του σιδήρου μεταξύ των ψηγμάτων. Αντίθετα, στην περίπτωση χρήσης της κεραμικής σφαίρας αλούμινας, τα ποσοστά Al που ε-

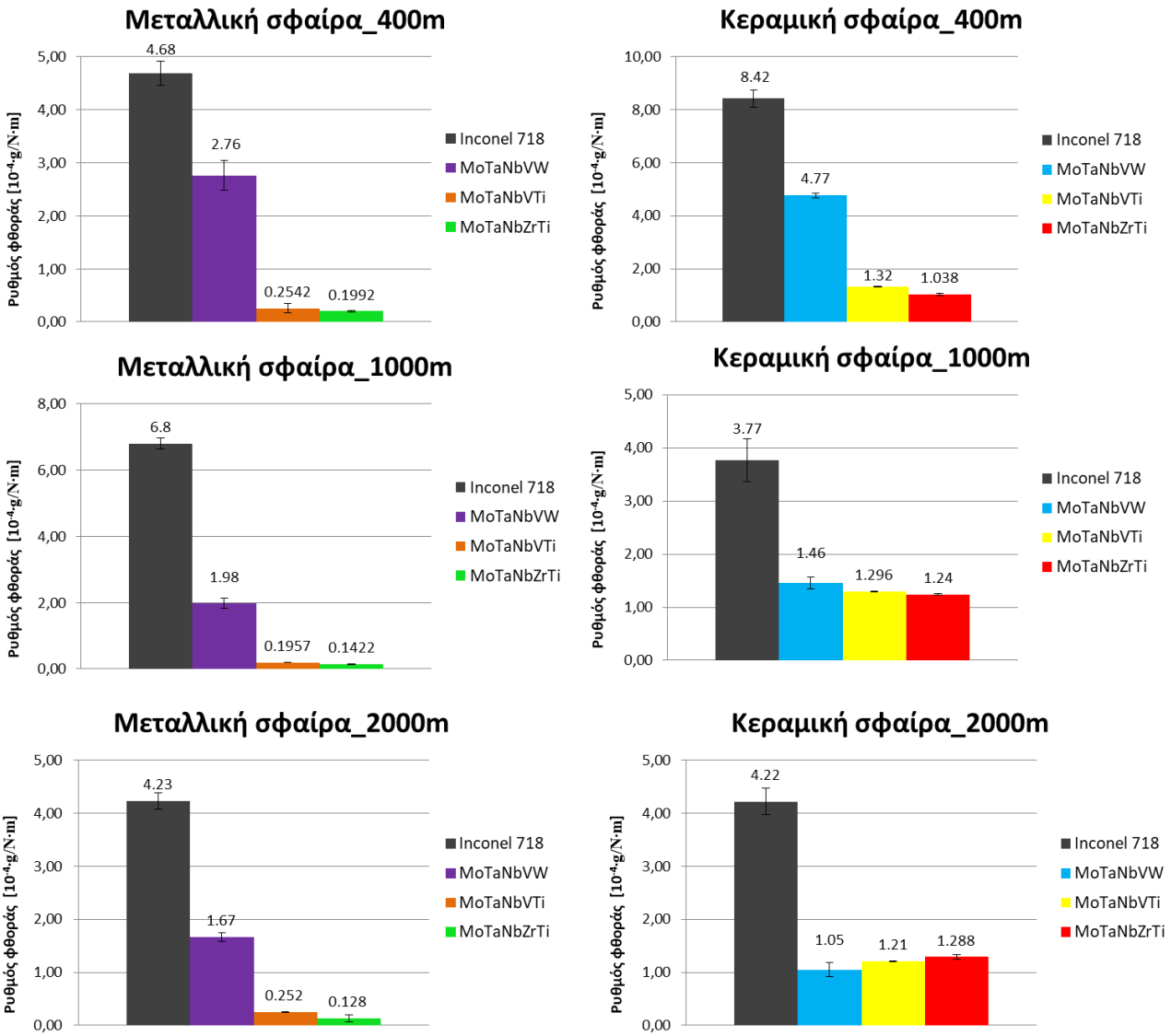
ντοπίστηκαν μεταξύ των ψηγμάτων κυμάνθηκαν σε πολύ χαμηλά επίπεδα, γεγονός που υποδηλώνει πως πιθανόν δεν υπήρξε ταυτόχρονη καταπόνηση του αντιμαχόμενου σκληρού κεραμικού υλικού μαζί με το υπερ-κράμα (**Εικόνα 7.39 (a, b)**). Αντίστοιχα ήταν και τα ευρήματα για τις άλλες δυο αποστάσεις ολίσθησης (400 m και 2000 m).



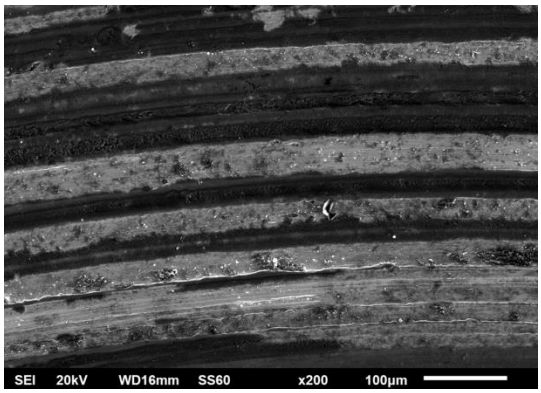
***Εικόνα 7.39**: Σημειακή ανάλυση EDX των ψηγμάτων που συλλέχθηκαν στα 1000 m ολίσθησης για a) τη μεταλλική σφαίρα και b) την κεραμική σφαίρα*

Σε ότι αφορά τα συγκριτικά δεδομένα του ρυθμού φθοράς για τα εξεταζόμενα υλικά, αυτά αποτυπώνονται στην **Εικόνα 7.40** για όλες τις πειραματικές συνθήκες. Από την αξιολόγηση των δεδομένων καθίσταται σαφές ότι σε όλες τις περιπτώσεις των αποστάσεων ολίσθησης (400 m, 1000 m και 2000 m) και των αντιμαχόμενων υλικών (μεταλλική και κεραμική σφαίρα), τα πυρίμαχα κράματα υψηλής εντροπίας παρουσίασαν βελτιωμένη συμπεριφορά έναντι της φθοράς εν συγκρίσει με το εμπορικό υπερ-κράμα Ni.

Το στοιχείο αυτό πιθανώς αποδίδεται στο γεγονός ότι στο Inconel 718 έλαβε χώρα ένας κλασσικός μηχανισμός φθοράς εκτριβής που συνοδεύεται από φαινόμενα αυλάκωσης λόγω της παρουσίας των σωματιδίων της φθοράς (βλ. **Εικόνα 7.41**) και των σκληρών επιφάνειών τους που οδηγούν στην τελική παραμόρφωση αυτών *[Suh, 1981]*.

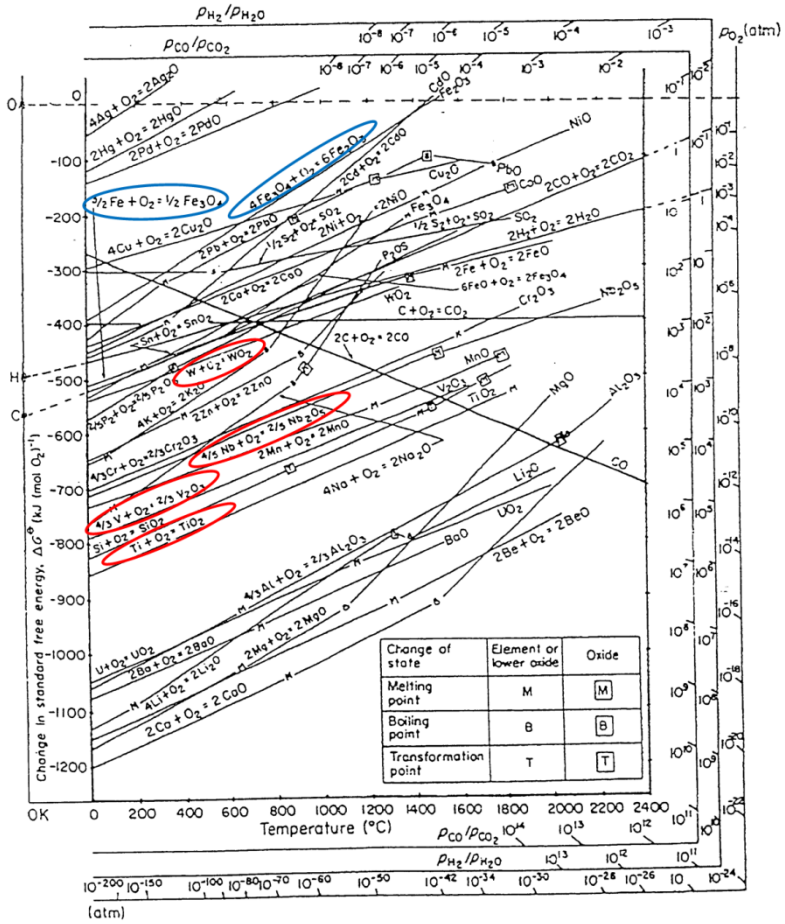


Εικόνα 7.40: *Συγκριτικά αποτελέσματα ρυθμού φθοράς για τα τρία μελετώμενα HEAs και το εμπορικό υπερ-κράμα Inconel 718*



Εικόνα 7.41: *Ενδεικτική μεγέθυνση επί του αποτυπώματος της φθοράς του δείγματος Inconel 718 στα 2000 m με χρήση μεταλλικής σφαίρας, όπου παρατηρείται ο σχηματισμός έντονων αυλακώσεων ως ένδειξη του μηχανισμού εκτριβής*

Αντίθετα, στην περίπτωση των HEAs, η πολύ καλή θερμοδυναμική σταθερότητα των σχηματιζόμενων οξειδίων των πυρίμαχων στοιχείων σε σχέση με τη σταθερότητα των οξειδίων που σχηματίστηκαν λόγω της παρουσίας των αντιμαχόμενων υλικών (πχ οξείδια σιδήρου από τη μεταλλική σφαίρα), υποδεικνύει και την καλύτερη λιπαντική τους δράση. Το στοιχείο αυτό με τη σειρά του ευνόησε τη μείωση του ρυθμού φθοράς σε όλες τις πειραματικές συνθήκες. Έτσι, στην **Εικόνα 7.42** παρουσιάζεται ενδεικτικό διάγραμμα Ellingham στο οποίο φαίνεται η εξάρτηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs κάθε αντίδρασης οξείδωσης συναρτήσει της θερμοκρασίας. Ο σχηματισμός των οξειδίων σε κάθε περίπτωση αποτυπώνεται ως μια ευθεία γραμμή, ενώ όσο πιο χαμηλά είναι η θέση αυτής της γραμμής στο διάγραμμα, τόσο πιο μεγάλη είναι η σταθερότητα των οξειδίων. Με βάση το διάγραμμα υποδεικνύεται ότι τα πυρίμαχα στοιχεία που συμμετέχουν στα μελετώμενα HEAs έχουν υψηλότερη θερμοδυναμική σταθερότητα σε σχέση με αυτά του σιδήρου μιας και βρίσκονται σε χαμηλότερη θέση στο διάγραμμα.



Εικόνα 7.42: *Ενδεικτικό διάγραμμα Ellingham [Ellingham, 1944]*

Τέλος, μπορεί ακόμα να υποτεθεί ότι στην περίπτωση που κατά τη φθορά ολίσθησης, η μεταλλική σφαίρα οξειδώθηκε, είναι πιθανώς η παρουσία των πυρίμαχων στοιχείων των HEAs να οδήγησε στην αναγωγή των οξειδωμένων φάσεων του σιδήρου που διαθέτουν την καλύτερη λιπαντική δράση, μειώνοντας έτσι και την περιεκτικότητα τους. Το συγκεκριμένο γεγονός πράγματι εντοπίστηκε στην περίπτωση του συστήματος MoTaNbVW για αποστάσεις ολίσθησης 1000 m και 2000 m.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8

Αποτελέσματα Δοκιμών Υδατικής Διάβρωσης

Στην παρούσα διδακτορική διατριβή θα πραγματοποιηθεί η μελέτη επιλεγμένων συστημάτων υψηλής εντροπίας ως προς τη συμπεριφορά τους έναντι δοκιμών υδατικής διάβρωσης. Τα συστήματα που θα μελετηθούν είναι αυτά που συνίστανται από τη βασική κυβική τριπλέτα MoTaNb και τη συμμετοχή άλλων δυο στοιχείων κάθε φορά σε αυτά, ήτοι το MoTaNbVW, το MoTaNbZrTi και το MoTaNbVTi.

Ειδικότερα, στο παρόν κεφάλαιο, τα εν λόγω συστήματα θα αναλυθούν ως προς την απόκριση τους σε δυο διαβρωτικά περιβάλλοντα και ειδικότερα σε διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl και σε διάλυμα Hank. Με βάση την αξιολόγηση των αριθμητικών δεδομένων των ποτενσιοδυναμικών καμπυλών, αλλά και τη μελέτη των επιφανειών διάβρωσης και των τομών τους, θα προταθούν οι αντίστοιχοι μηχανισμοί επιφανειακής υποβάθμισης των συστημάτων υψηλής εντροπίας.

8.1 Αποτελέσματα Δοκιμών Υδατικής Διάβρωσης Συστήματος MoTaNbVW

Αποτελέσματα Υδατικής Διάβρωσης Συστήματος MoTaNbVW σε διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl

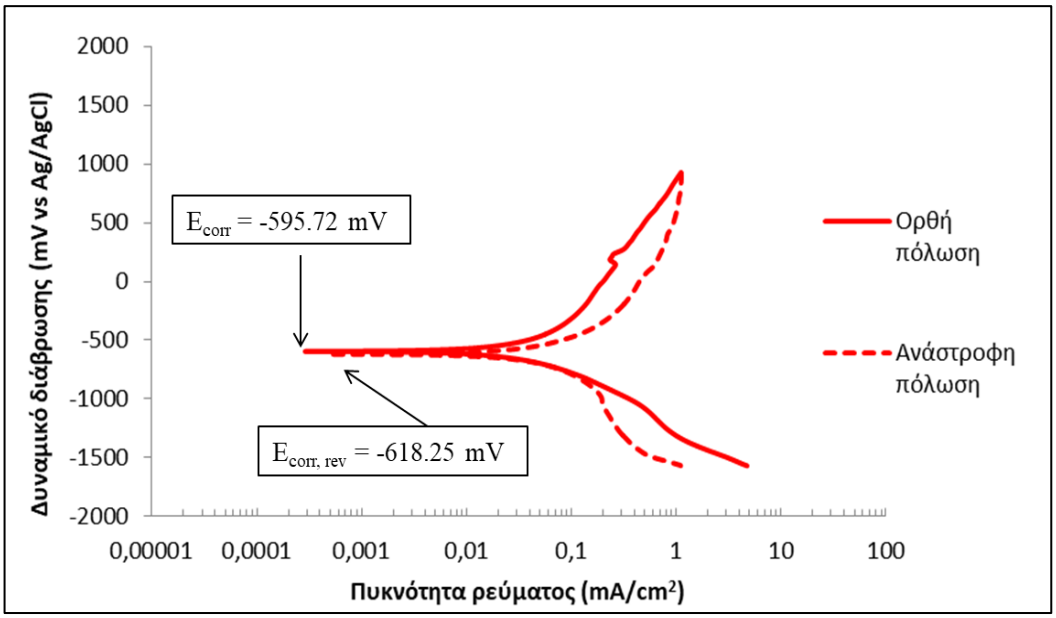
Το ισο-ατομικό κράμα υψηλής εντροπίας MoTaNbWV υποβλήθηκε σε διάβρωση σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl. Οι πειραματικές παράμετροι που επιλέχθηκαν για το δεδομένο πείραμα ήταν οι εξής:

- ✓ Δύο ώρες ισορροπία (7200 s) εντός του ηλεκτρολύτη μέχρι να σταθεροποιηθεί το δυναμικό διάβρωσης, όπου καταγράφεται το δυναμικό συναρτήσει του χρόνου, καθώς και η πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του χρόνου.
- ✓ Συνθήκη κυκλικής πόλωσης σε εύρος δυναμικού, -1000 mV έως +1500 mV ως προς το E_{rest}.
- ✓ Ρυθμός σάρωσης 10 mV/min.

Ακολούθησαν τρείς επαναλήψεις σε τρία διαφορετικά δείγματα του ίδιου κράματος εντός του ίδιου διαβρωτικού περιβάλλοντος. Μετά το πέρας των δοκιμών κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, προέκυψαν οι καμπύλες πόλωσης με την πιο αντιπροσωπευτική εκ των τριών να παρουσιάζεται στην **Εικόνα 8.1**. Στη συγκεκριμένη εικόνα αναγράφονται επιπλέον τα δυναμικά διάβρωσης της ορθής και της ανάστροφης πόλωσης, αντίστοιχα.

Από τη μορφή της καμπύλης, φαίνεται ότι το κράμα είναι επιδεκτικό σε τοπική διάβρωση, διότι η καμπύλη της ανάστροφης πόλωσης επιστρέφει σε μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος (ανάστροφη δεξιά της ορθής), σχηματίζοντας έναν σχετικά μικρό αρνητικό βρόγχο υστέρησης. Επιπλέον, το δυναμικό διάβρωσης της ανάστροφης πόλωσης, είναι λιγότερο ευγενές (περισσότερο αρνητικό) από το δυναμικό διάβρωσης της ορθής πόλωσης, υποδεικνύοντας ότι η επιφάνεια του κράματος κατά την ανάστροφη πόλωση είναι λιγότερο ευγενής σε σχέση με εκείνη κατά την ορθή πόλωση. Ωστόσο, η διαφορά μεταξύ αυτών των δύο δυναμικών δεν είναι μεγάλη (τα δυναμικά σχεδόν ταυτίζονται) και το εμ-

βαδόν του βρόγχου υστέρησης είναι σχετικά μικρό. Επίσης, δεν παρατηρούνται περιοχές μεγάλης και απότομης αύξησης του ρεύματος (μετά το στάδιο της ενεργής διάλυσης), γεγονότα που αμφισβητούν το κατά πόσο επιδεκτικό είναι το κράμα σε τοπική διάβρωση. Είναι, επομένως, κατανοητό ότι απαιτείται περαιτέρω ανάλυση της συμπεριφοράς του κράματος με σκοπό την εξαγωγή σαφών συμπερασμάτων.



Εικόνα 8.1: *Καμπύλη κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης συστήματος MoTaNbVW σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl. Αναγράφονται το δυναμικό διάβρωσης της ορθής πόλωσης, E_{corr} και το δυναμικό διάβρωσης της ανάστροφης πόλωσης, $E_{corr,rev}$*

Έτσι, με μια πιο προσεκτική εξέταση του ανοδικού τμήματος της ορθής πόλωσης, παρατηρείται αρχικά μια περιοχή ενεργής διάβρωσης στην οποία η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται γραμμικά σε μεγάλες τιμές για ένα εύρος χαμηλών δυναμικών. Συνεχίζοντας, στο διάγραμμα συναντάται μια περιοχή η οποία εμφανίζεται προς τις μεγαλύτερες από τις καταγεγραμμένες τιμές πυκνότητας ρεύματος και στην οποία παρατηρείται μείωση του ρυθμού αύξησης της πυκνότητας του ρεύματος.

Η τελική περιοχή περιορισμού ρεύματος μπορεί να οφείλεται:

α) σε εξάντληση των ενεργών θέσεων της επιφάνειας

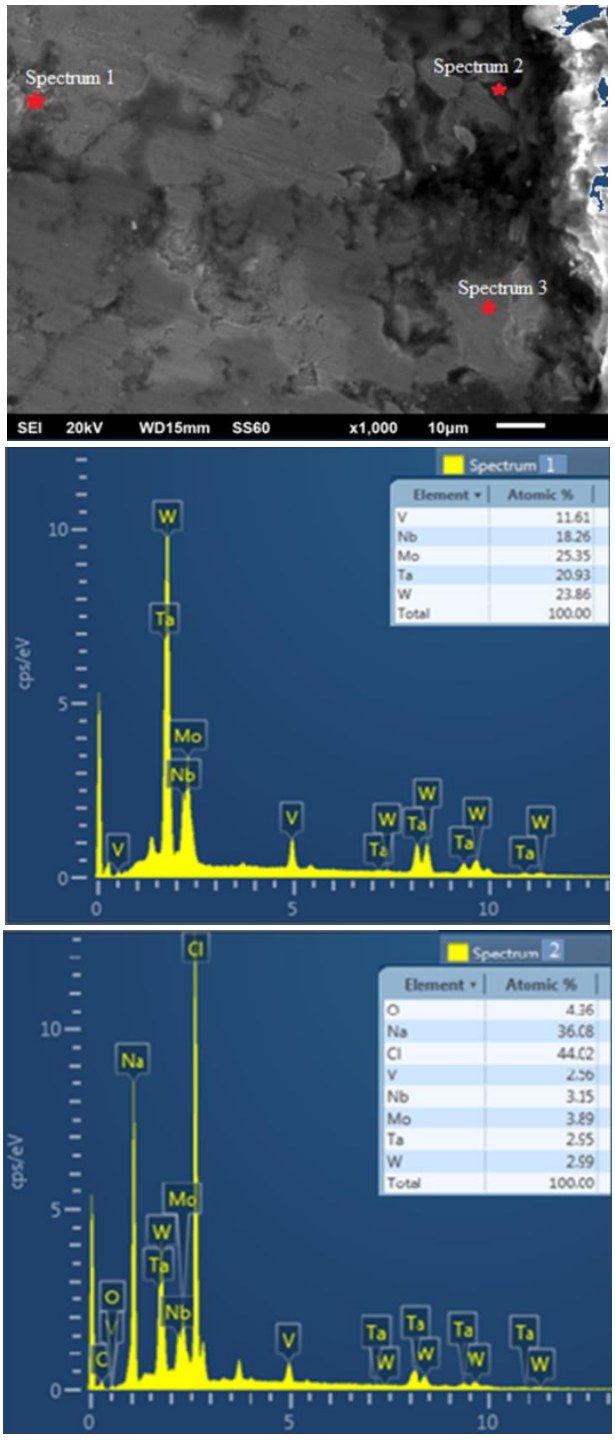
β) σε συγκέντρωση διαλυμένων κατιόντων στον ηλεκτρολύτη στις ανοδικές επιφάνειες

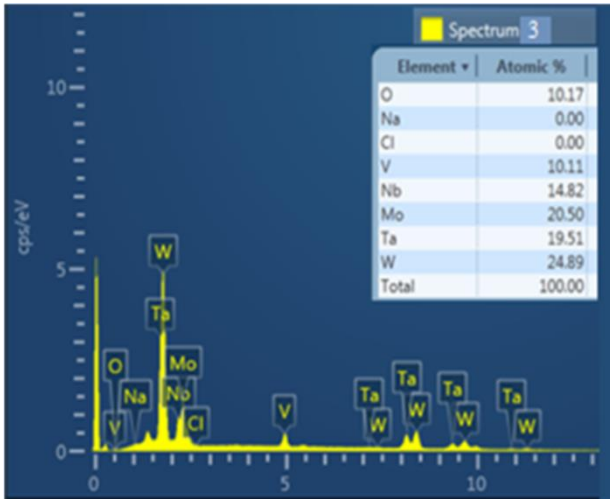
γ) σε ψευδο-παθητικοποίηση με τη μορφή ένυδρου φιλμ, το οποίο μπορεί να προστατέψει το υλικό εξαιτίας του πάχους του, αλλά στη συνέχεια διαλύεται, αφήνοντας το υποκείμενο κράμα εκτεθειμένο στον ηλεκτρολύτη, με συνέπεια τη μικρή αλλά υπαρκτή αύξηση του ανοδικού ρεύματος.

Για την ενίσχυση των πρώτων αυτών παρατηρήσεων με βάση την ηλεκτροχημεία, ακολούθησε η μελέτη των επιφανειών και των τομών του διαβρωμένου συστήματος με χρήση στοιχειακής και ποσοτικής ανάλυσης EDS.

Από τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης στην τομή των διαβρωμένων δειγμάτων, τα οποία παρουσιάζονται στην **Εικόνα 8.2**, παρατηρείται ότι η διάβρωση είναι επιφανειακή, χωρίς να έχει εισχωρήσει σε βάθος στο υλικό, καθώς καταγράφονται υψηλά ποσο-

στά οξυγόνου ακριβώς στο σημείο της τομής, τα οποία μειώνονται όσο διεισδύουμε στο εσωτερικό του κράματος. Ακόμα, εντός του κράματος εντοπίζονται υψηλά ποσοστά NaCl, γεγονός το οποίο αποτελεί μία πρώτη ένδειξη για το μηχανισμό της διάβρωσης. Το υψηλό αυτό ποσοστό Cl^- εμφανίζεται στις διεπιφάνειες μεταξύ δενδριτών και ενδοδενδριτών, κάτι το οποίο υποδηλώνει, σε συνάρτηση με τα προηγούμενα ευρήματα, ότι αυτό αλληλεπιδρά με κάποια στοιχεία του κράματος.





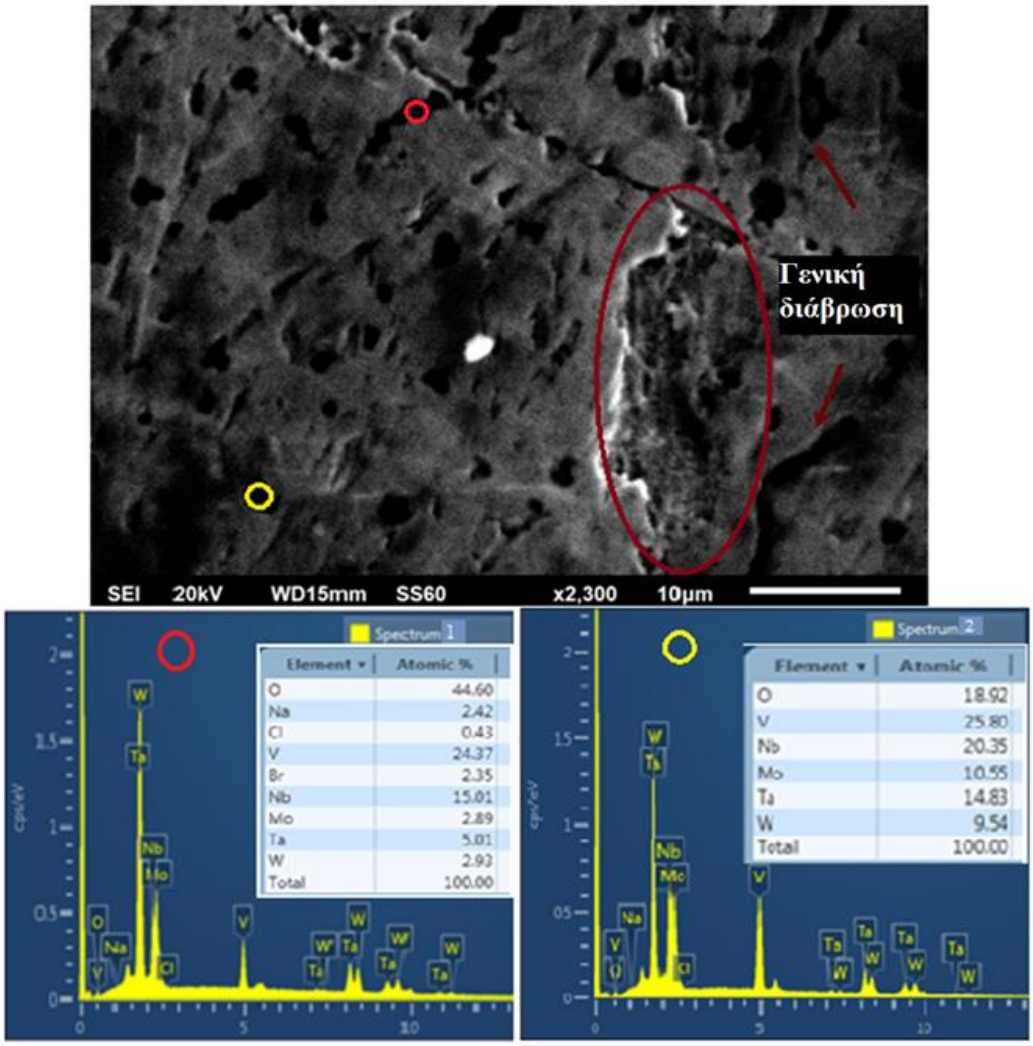
***Εικόνα 8.2**: Εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης SEM και σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDX της τομής του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbVW σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl*

Όπως φαίνεται από τα δεδομένα του **Πίνακα 8.1**, το μολυβδαίνιο είναι το λιγότερο αντιδραστικό μεταξύ των στοιχείων του κράματος. Όμως, το μολυβδαίνιο (όπως και το βολφράμιο) έχει από τη φύση του μεγάλη χημική συγγένεια με το χλώριο σχηματίζοντας σύμπλοκα τα οποία εναποτίθενται στις ενεργές θέσεις και παρεμποδίζουν τη διάβρωση οπών *[Braithwaite, 1994]*. Επιπροσθέτως, το Mo έχει την ικανότητα να σχηματίζει ιοντικά σύμπλοκα (όπως το MoO_4^{2-}) που εναποτίθενται στην επιφάνεια του δείγματος και δρουν σαν φραγμοί στην ηλεκτροχημική διάβρωση *[Shi, 2017]*.

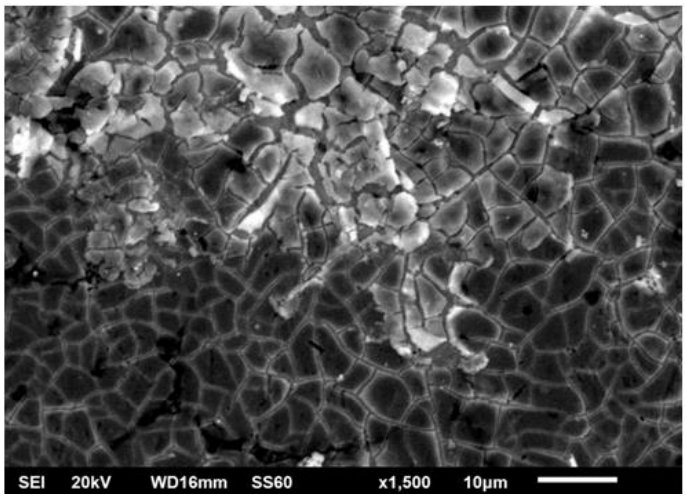
***Πίνακας 8.1**: Πρότυπα δυναμικά των πέντε στοιχείων του κράματος MoTaNbVW στους 25°C με βάση το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου [Bard, 1985]*

	Mo	**Ta**	**Nb**	**V**	**W**
E° (V)	-0,2	-0,45	-1,1	-1,19	-0,58

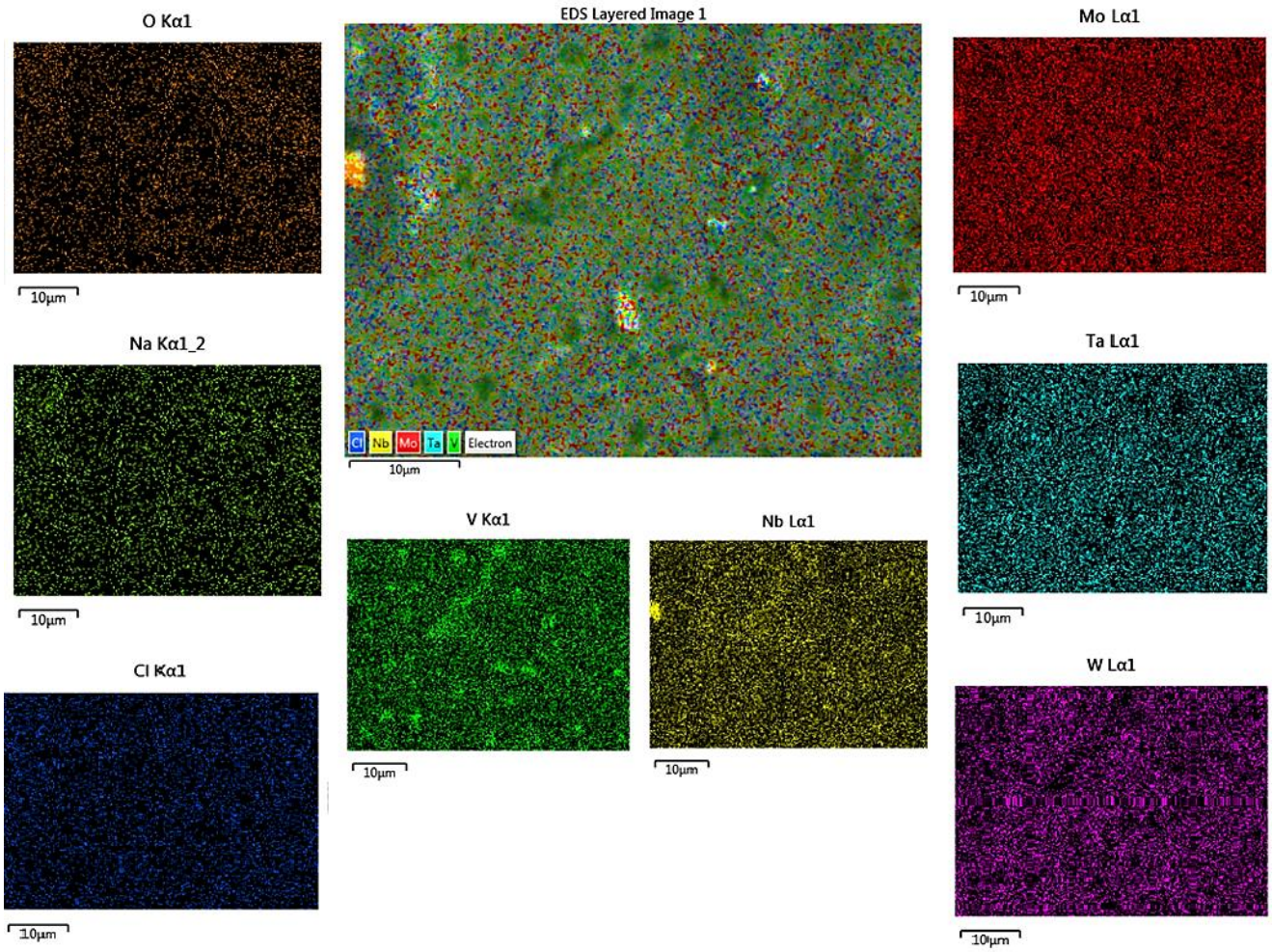
Όσον αφορά στα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης στην επιφάνεια των διαβρωμένων δειγμάτων (**Εικόνα 8.3**), αυτά επιβεβαιώνουν ότι η διάβρωση έχει περιοριστεί στην επιφάνεια του κράματος, με τα ποσοστά των στοιχείων που κυριαρχούν εντός των δενδριτών (Mo, Ta και W) να είναι πολύ χαμηλά. Είναι, επομένως, φανερό ότι πιθανόν λαμβάνει χώρα μια έντονη γενική διάβρωση στην επιφάνεια του κράματος (**Εικόνα 8.4**) και στα όρια δενδριτών/ενδοδενδριτών με αποτέλεσμα τη διάλυση των ενδοδενδριτών. Έτσι, επαληθεύεται και πάλι η δημιουργία ενός επιφανειακού φιλμ πλούσιου σε σύμπλοκα άλατα Mo-Cl, το οποίο παρεμποδίζει τη δημιουργία οπών. Ο εν λόγω μηχανισμός της διάβρωσης επιβεβαιώνεται και από την ποσοτική ανάλυση που παρουσιάζεται στην **Εικόνα 8.5**.



Εικόνα 8.3: *Εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης SEM και σημειακή στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbVW σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl*



Εικόνα 8.4: *Εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης στην επιφάνεια του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbVW σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl. Η περικρυσταλλική διάβρωση είναι εμφανής*



Εικόνα 8.5: *Ποσοτική ανάλυση της επιφάνειας του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbVW σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl*

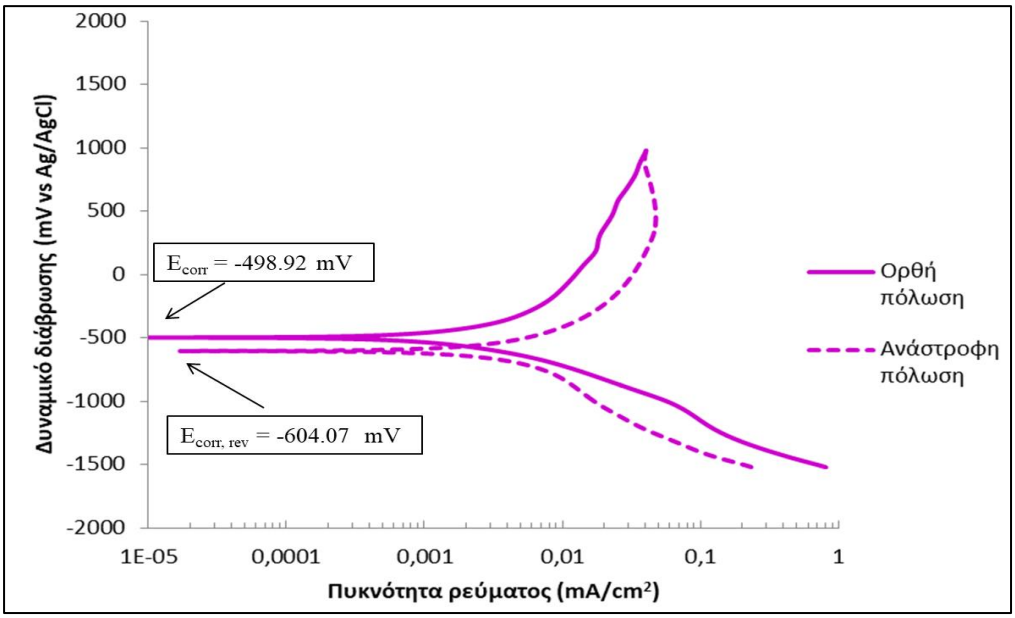
Συμπερασματικά, θα μπορούσε να σημειωθεί ότι ο κύριος μηχανισμός διάβρωσης για το κράμα MoTaNbVW σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl είναι η γενική-περικρυσταλλική διάβρωση των ενδοδενδριτών στα όρια δενδριτών/ενδοδενδριτών λόγω της διαφοράς ηλεκτροχημικού δυναμικού μεταξύ των δενδριτών οι οποίοι είναι πλούσιοι στα ευγενέστερα στοιχεία Mo, Ta, W και των ενδοδενδριτών οι οποίοι είναι πλούσιοι στα αντιδραστικότερα στοιχεία Nb και V. Επιπλέον, οι δενδρίτες του κράματος περιέχουν W, το οποίο έχει επίσης μεγάλη αντίσταση σε τοπική διάβρωση οπών και Mo, το οποίο όπως προαναφέρθηκε, σχηματίζει σύμπλοκα Cl στις διεπιφάνειες. Η διάβρωση οπών δεν θα μπορούσε να χαρακτηριστεί έντονη μιας και το ηλεκτροχημικό δυναμικό του Nb (κύριο συστατικό των ενδοδενδριτικών περιοχών) είναι αρκετά θετικό.

Επιπλέον, οι δενδρίτες του κράματος, περιέχουν W, το οποίο εμφανίζει μεγάλη αντί-σταση σε τοπική διάβρωση οπών και Mo το οποίο όπως προαναφέρθηκε σχηματίζει σύ-μπλοκα Cl στις διεπιφάνειες.

Αποτελέσματα Υδατικής Διάβρωσης Συστήματος MoTaNbVW σε διάλυμα Hank

Το σύστημα υψηλής εντροπίας MoTaNbVW υποβλήθηκε σε διάβρωση εντός διαλύματος Hank στις ίδιες πειραματικές συνθήκες που αναφέρθηκαν και για το περιβάλλον προσομοίωσης του θαλασσινού νερού. Και σε αυτή την περίπτωση ακολούθησαν τρείς επαναληπτικές δοκιμές σε τρία διαφορετικά δείγματα του ίδιου κράματος εντός του ίδιου διαβρωτικού περιβάλλοντος.

Μετά το πέρας των δοκιμών της κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, προέκυψαν οι καμπύλες πόλωσης με την πιο αντιπροσωπευτική εκ των τριών να παρουσιάζεται στην **Εικόνα 8.6**. Στη συγκεκριμένη εικόνα αναγράφονται επιπλέον τα δυναμικά διάβρωσης της ορθής και της ανάστροφης πόλωσης, αντίστοιχα.



Εικόνα 8.6: *Καμπύλη κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης συστήματος MoTaNbVW σε υδατικό διάλυμα Hank. Αναγράφονται το δυναμικό διάβρωσης της ορθής πόλωσης, E_{corr} και το δυναμικό διάβρωσης της ανάστροφης πόλωσης, $E_{corr,rev}$*

Με μια πρώτη αξιολόγηση του παραπάνω διαγράμματος, παρατηρείται ότι το κράμα είναι αρκετά επιδεκτικό σε τοπική διάβρωση και συγκεκριμένα σε διάβρωση οπών, καθώς η ανάστροφη πόλωση εντοπίζεται σε μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος για τα ίδια δυναμικά σε σχέση με την ορθή (ανάστροφη στα δεξιά της ορθής), σχηματίζοντας, μάλιστα, έναν σχετικά μεγάλο αρνητικό βρόγχο υστέρησης.

Ένα ακόμα στοιχείο το οποίο ενισχύει αυτή την πρώτη παρατήρηση, σχετίζεται με το δυναμικό διάβρωσης της ανάστροφης πόλωσης. Αυτό, είναι λιγότερο ευγενές σε σχέση με το δυναμικό διάβρωσης της ορθής πόλωσης, υποδεικνύοντας ότι η επιφάνεια του κράματος κατά την ανάστροφη πόλωση είναι λιγότερο ευγενής σε σχέση με αυτή κατά την ορθή, με αποτέλεσμα το εν λόγω κράμα να έχει επιδεκτικότητα σε διάβρωση οπών.

Πιο προσεκτική, όμως, παρατήρηση του προκύπτοντος διαγράμματος αποκαλύπτει την απουσία περιοχών με απότομη και συνεχή αύξηση ρεύματος μετά από περιοχές περιορι-

σμού του ρεύματος. Έτσι, διερευνάται η πιθανότητα επικράτησης της γενικής διάβρωσης ως του ισχύοντος μηχανισμού με περιορισμένο το φαινόμενο δημιουργίας οπών.

Επικεντρώνοντας την ανάλυση στο ανοδικό τμήμα της ορθής πόλωσης, παρατηρείται ότι αρχικά εμφανίζεται περιοχή ενεργής διάβρωσης στη οποία η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται γραμμικά σε μεγάλες τιμές για ένα εύρος χαμηλών δυναμικών, με αποτέλεσμα το κράμα να διαβρώνεται. Θα πρέπει να σημειωθεί, ωστόσο, ότι οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος που καταγράφηκαν στα υψηλά δυναμικά είναι ιδιαίτερα μικρές (< 0.1 mA/cm^2), γεγονός που υποδεικνύει ότι η διάβρωση που υφίσταται το εν εξεταζόμενο σύστημα δεν είναι έντονη.

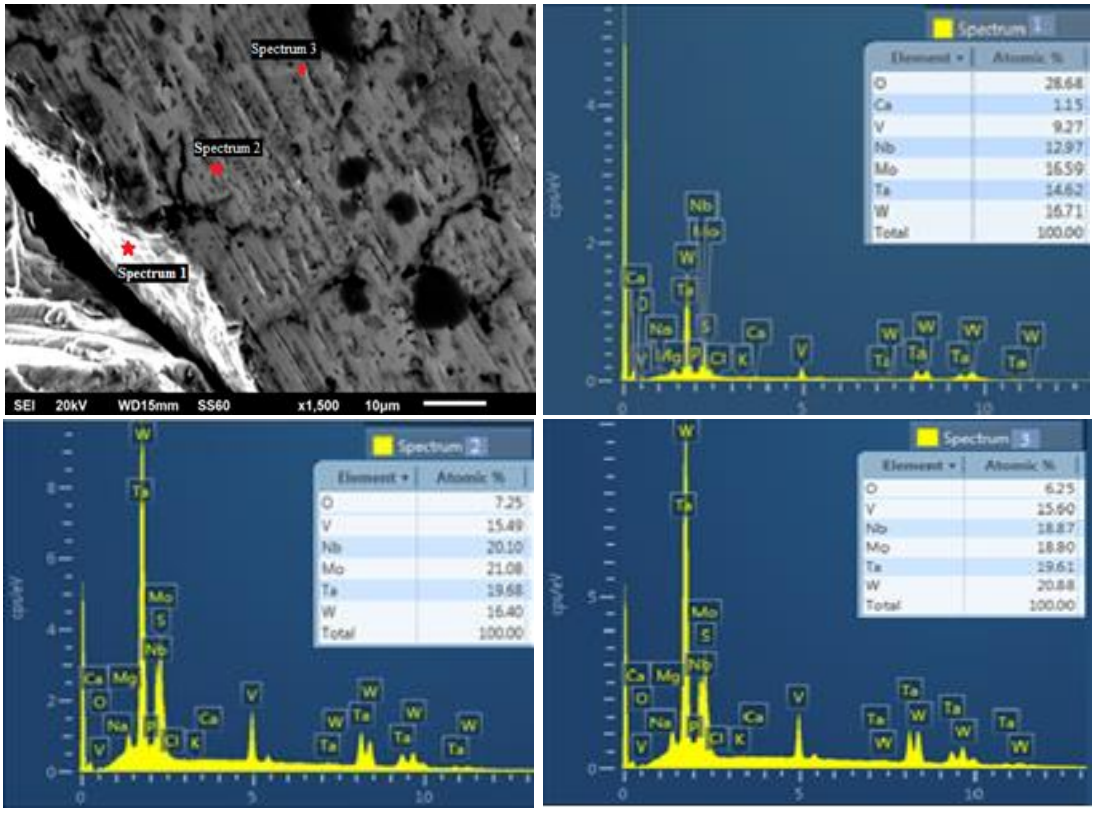
Στο διάγραμμα συναντάται μια περιοχή ενδιαφέροντος στην οποία παρατηρείται μεγάλη μείωση του ρυθμού αύξησης της πυκνότητας ρεύματος. Οι πιθανοί λόγοι γι' αυτόν τον τελικό περιορισμό του ρεύματος στα υψηλά δυναμικά πόλωσης είναι οι εξής:

α) ο σχηματισμός ενός επιφανειακού επιστρώματος οξειδίων μικρής αγωγιμότητας

β) η μείωση των διαθέσιμων ενεργών θέσεων της επιφάνειας και

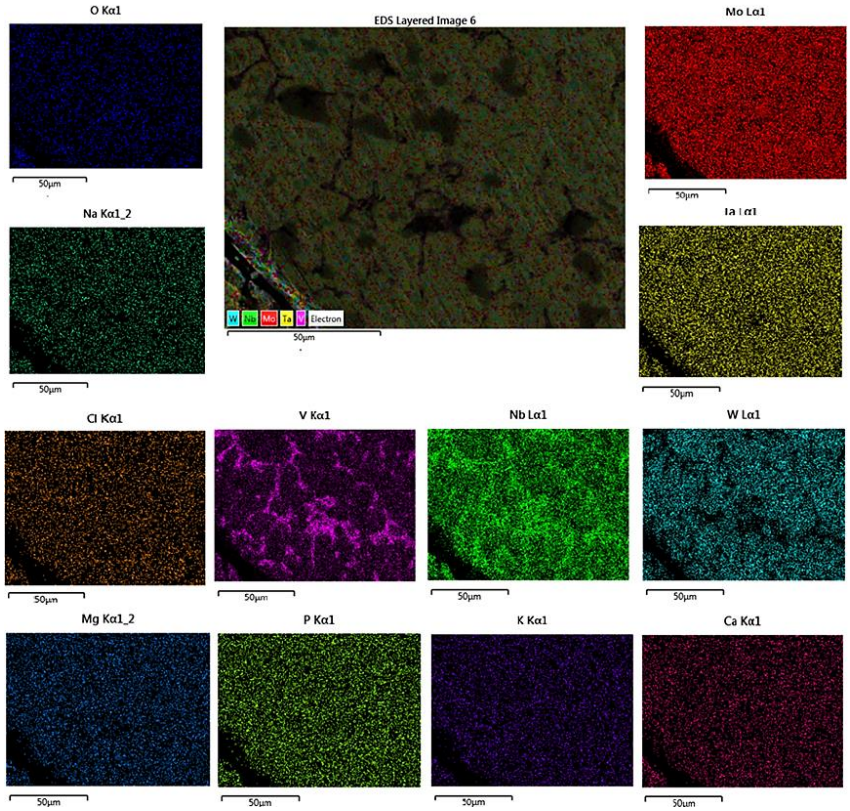
γ) η μειωμένη συγκέντρωση κατιόντων στον ηλεκτρολύτη στην επιφάνεια του υλικού.

Για την ενίσχυση των πρώτων αυτών παρατηρήσεων με βάση την ηλεκτροχημεία, ακολούθησε η μελέτη των επιφανειών και των τομών των διαβρωμένων δειγμάτων κάνοντας χρήση της στοιχειακής και ποσοτικής ανάλυσης EDS. Από τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης στην τομή του διαβρωμένου δείγματος (**Εικόνα 8.7**), παρατηρείται ο σχηματισμός ενός επιστρώματος οξειδίων στο σημείο της τομής, το οποίο προσδίδει παθητικοποίηση στο κράμα.



Εικόνα 8.7: *Εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS της τομής του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbVW σε διάλυμα Hank*

Ωστόσο, εντοπίζονται, επίσης και αρκετά ελαττώματα υποκείμενα των οξειδίων, τα οποία πιθανόν να οδηγούν σε περικρυσταλλική διάβρωση (υπό την έννοια της περιενδοδενδριτικής διάβρωσης). Τα ελαττώματα αυτά, μπορούν να οδηγήσουν, επίσης, σε περιορισμένη διάβρωση οπών. Μάλιστα, τόσο από τη στοιχειακή ανάλυση, όσο και από την ποσοτική χαρτογράφηση των στοιχείων (**Εικόνα 8.8**), εξακριβώνεται ότι η διάβρωση περιορίζεται στην επιφάνεια, καθώς το ποσοστό του οξυγόνου είναι ιδιαίτερα υψηλό στην επιφάνεια της τομής, ενώ μειώνεται μακριά από αυτή.

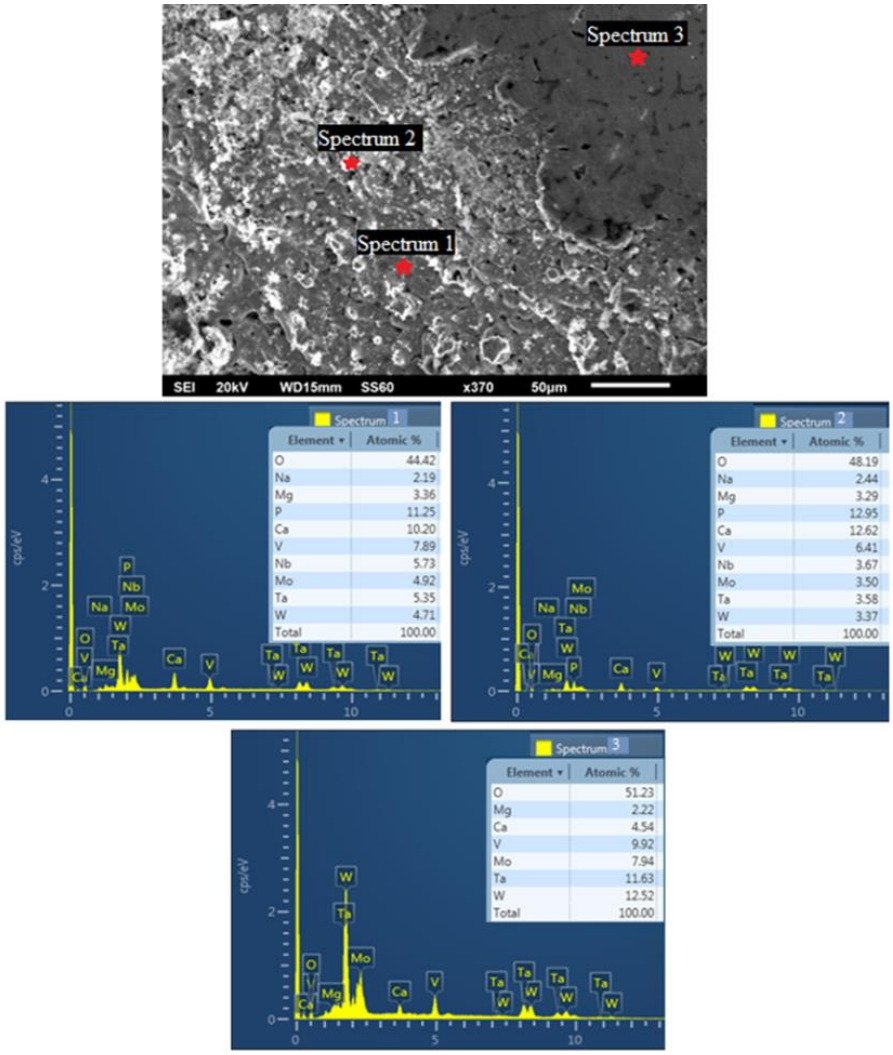


Εικόνα 8.8: *Ποσοτική χαρτογράφηση της τομής του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbVW σε υδατικό διάλυμα Hank*

Τέλος, όσον αφορά στα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης στην επιφάνεια του διαβρωμένου δείγματος (**Εικόνα 8.9**), παρατηρείται μια ισχυρή παθητικοποίηση, εξαιτίας του υψηλού ποσοστού του οξυγόνου, το οποίο φτάνει μέχρι και το 51 at.%. Επιπλέον, το δείγμα στη μεγαλύτερη έκταση της επιφάνειάς του καλύπτεται από έντονες εναποθέσεις αλάτων προερχόμενες από το διαβρωτικό διάλυμα Hank. Το στοιχείο αυτό επιβεβαιώνεται μέσω των ατομικών ποσοστών των στοιχείων του οξυγόνου και του βολφραμίου.

Στην περιοχή η οποία φαίνεται να μην έχει προσβληθεί από τα άλατα, τα ποσοστά των δύο αυτών στοιχείων είναι ιδιαίτερα υψηλά (Spectrum 3), ενώ, αντίθετα, σε όλη την υπόλοιπη έκταση της επιφάνειας η οποία είναι καλυμμένη από το στρώμα των αλάτων που έχουν δημιουργήσει τα στοιχεία του διαλύματος, μπορεί το ποσοστό του οξυγόνου να είναι αρκετά υψηλό, αλλά το αντίστοιχο του βολφραμίου είναι 3-4 φορές πιο μικρό (Spectrum 1 και 2). Έτσι είναι φανερό ότι το οξυγόνο δεσμεύεται από τα στοιχεία του διαλύματος δημιουργώντας άλατα, τα οποία κυρίως ανήκουν στο στοιχείο του ασβεστίου.

Συμπερασματικά, θα μπορούσε να υπογραμμιστεί ότι η κινητήρια δύναμη της διάβρωσης είναι η διαφορά των ηλεκτροχημικών δυναμικών μεταξύ των ευγενέστερων δενδριτών και των αντιδραστικότερων ενδοδενδριτών (που φέρουν υψηλά ποσοστά Nb και V).



Εικόνα 8.9: *Εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS της επιφάνειας του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbVW σε διάλυμα Hank*

8.2 Αποτελέσματα Δοκιμών Υδατικής Διάβρωσης Συστήματος MoTaNbZrTi

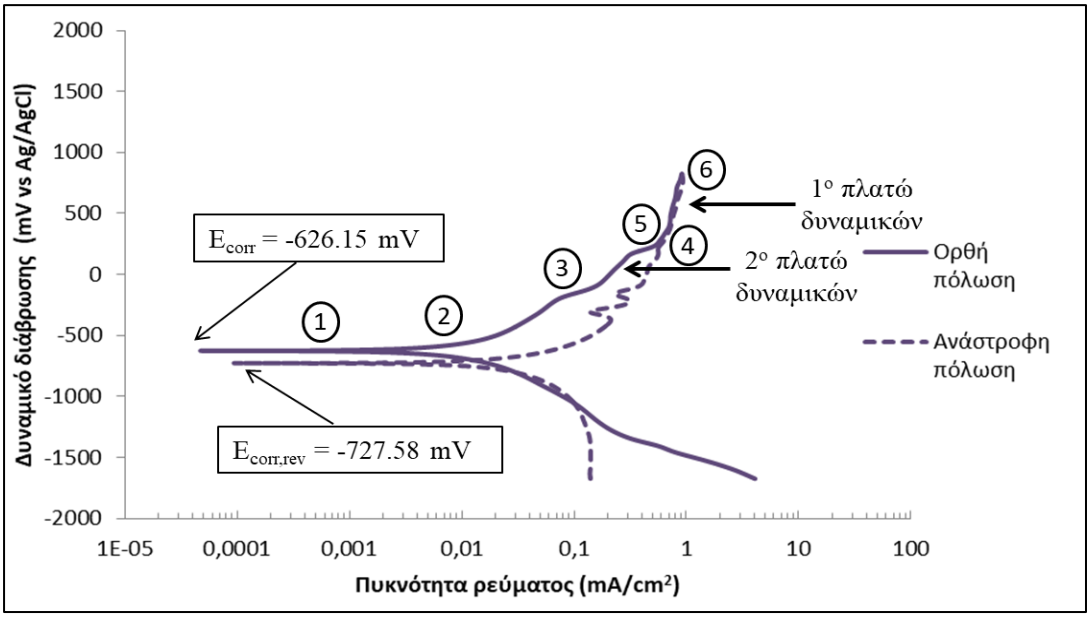
Αποτελέσματα Υδατικής Διάβρωσης Συστήματος MoTaNbZrTi σε διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl

Το ισο-ατομικό κράμα υψηλής εντροπίας MoTaNbZrTi υποβλήθηκε σε υδατική διάβρωση σε διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl. Οι πειραματικές παράμετροι που επιλέχθηκαν για το δεδομένο πείραμα ήταν οι εξής:

- ✓ Δύο ώρες ισορροπία (7200 s) εντός του ηλεκτρολύτη μέχρι να σταθεροποιηθεί το δυναμικό διάβρωσης, όπου καταγράφεται το δυναμικό συναρτήσει του χρόνου, καθώς και η πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του χρόνου.

- ✓ Συνθήκη κυκλικής πόλωσης σε εύρος δυναμικού, -1000 mV έως +1500 mV ως προς το E_{rest}.
- ✓ Ρυθμός σάρωσης 10 mV/min.

Ακολούθησαν τρείς επαναλήψεις σε τρία διαφορετικά δείγματα του ίδιου κράματος εντός του ίδιου διαβρωτικού περιβάλλοντος. Μετά το πέρας των δοκιμών κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, προέκυψαν οι καμπύλες πόλωσης με την πιο αντιπροσωπευτική εκ των τριών να παρουσιάζεται στην **Εικόνα 8.10**. Στη συγκεκριμένη εικόνα αναγράφονται επιπλέον τα δυναμικά διάβρωσης της ορθής και της ανάστροφης πόλωσης, αντίστοιχα.



Εικόνα 8.10: *Καμπύλη κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης συστήματος MoTaNbZrTi σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl. Αναγράφονται το δυναμικό διάβρωσης της ορθής πόλωσης, E_{corr} και το δυναμικό διάβρωσης της ανάστροφης πόλωσης, $E_{corr,rev}$. Με βέλη υποδεικνύονται τα δύο πλατό δυναμικών κατά την ορθή πόλωση*

Εκ πρώτης όψεως, παρατηρείται ότι το κράμα είναι επιδεκτικό σε τοπική διάβρωση και συγκεκριμένα σε διάβρωση οπών, καθώς η ανάστροφη πόλωση εντοπίζεται σε μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος για τα ίδια δυναμικά σε σχέση με την ορθή, σχηματίζοντας, μάλιστα, έναν αρκετά μεγάλο αρνητικό βρόγχο υστέρησης.

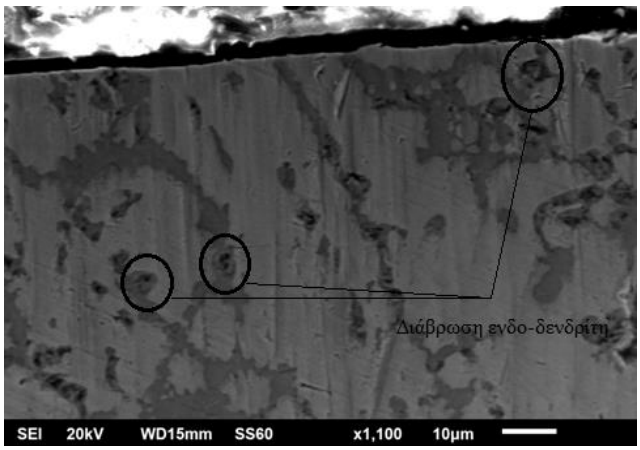
Ένα ακόμα στοιχείο το οποίο ενισχύει αυτή την πρώτη παρατήρηση, είναι το δυναμικό διάβρωσης της ανάστροφης πόλωσης. Αυτό, είναι λιγότερο ευγενές (πιο αρνητικό) σε σχέση με το δυναμικό διάβρωσης της ορθής πόλωσης, υποδεικνύοντας ότι η επιφάνεια του κράματος στο δυναμικό ανοδικής προς καθοδική μετάδοση κατά την ανάστροφη πόλωση είναι λιγότερο ευγενής σε σχέση με εκείνη στο E_{corr} κατά την ορθή πόλωση.

Συνεχίζοντας σε μια πιο αναλυτική εξέταση της καμπύλης της κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, αξίζει να επικεντρωθεί κανείς στο ανοδικό κομμάτι της ορθής πόλωσης (το κράμα αποτελεί την άνοδο και διαβρώνεται), το οποίο μπορεί να δώσει περαιτέρω πληροφορίες σχετικά με το μηχανισμό της διάβρωσης που λαμβάνει χώρα, καθώς το δυναμικό αυξάνεται.

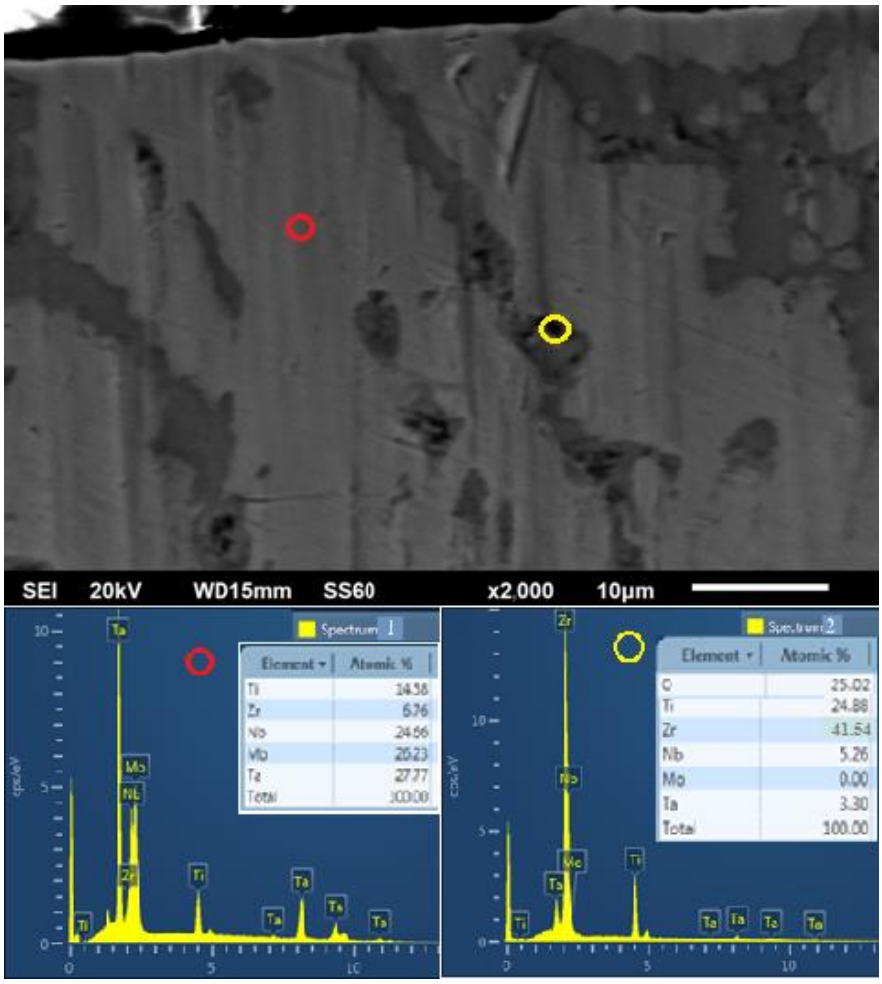
Αρχικά, παρατηρείται ένα στάδιο ενεργής διάβρωσης (στάδιο 1), στο οποίο η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται γραμμικά σε μεγάλες τιμές για ένα εύρος χαμηλών δυναμικών, με αποτέλεσμα το κράμα να διαβρώνεται. Στη συνέχεια, παρατηρείται ένα στάδιο περιορισμού του ρεύματος (στάδιο 2), λόγω μείωσης των ενεργών θέσεων για διάβρωση ή/και λόγω εναπόθεσης προϊόντων διάβρωσης. Ακολουθεί ένα στάδιο αύξησης του ρεύματος (στάδιο 3), στο οποίο συμβαίνει οξείδωση και σχηματισμός οπών (φαίνεται από την κλίση της ευθείας η οποία δεν είναι κατακόρυφη), ενώ στο επόμενο στάδιο (στάδιο 4), στο οποίο παρατηρείται ένα πλατό ρεύματος, πραγματοποιείται μια πρώτη ψευδο-παθητικοποίηση που έχει ως αποτέλεσμα το κλείσιμο των σχηματισθέντων οπών. Ακολουθεί ανασχηματισμός των οπών (στάδιο 5) με διάλυση των παθητικοποιημένων φιλμς, ενώ στο τελικό στάδιο (στάδιο 6), στο οποίο παρατηρείται και πάλι ένα πλατό ρεύματος, οι οπές ξανακλείνουν εξαιτίας πιθανώς της δράσης μιας δεύτερης ψευδο-παθητικοποίησης, όπου πραγματοποιείται εναπόθεση έντονων ένυδρων ασταθών επιστρωμάτων στην επιφάνεια του δοκιμίου. Τα ένυδρα αυτά οξείδια διαλύονται κατά την ανάστροφη πόλωση και οι οπές που είχαν σχηματιστεί κατά τα επιμέρους στάδια της πόλωσης ξανανοίγουν, αφήνοντας το υποκείμενο κράμα εκτεθειμένο στον ηλεκτρολύτη.

Έχοντας ολοκληρώσει την ανάλυση του κράματος σε διάβρωση για το συγκεκριμένο περιβάλλον κάνοντας χρήση των δεδομένων της ηλεκτροχημείας, είναι αναγκαία και η περαιτέρω διερεύνηση της απόκρισής του μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) και αντίστοιχων στοιχειακών και ποσοτικών αναλύσεων, με στόχο την επαλήθευση και ερμηνεία του ισχύοντος μηχανισμού διάβρωσης.

Πιο συγκεκριμένα, επιλεγμένα δοκίμια του κράματος MoTaNbZrTi μετά την ολοκλήρωση των δοκιμών διάβρωσης, εξετάστηκαν τόσο στις επιφάνειες, όσο και στις τομές αυτών μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης. Στην **Εικόνα 8.11** παρουσιάζεται η εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης της τομής του διαβρωμένου δείγματος. Όπως φαίνεται χαρακτηριστικά, υπάρχουν σημάδια τοπικά εντοπισμένης περικρυσταλλικής διάβρωσης στις ενδοδενδριτικές περιοχές. Μάλιστα, από την στοιχειακή ανάλυση της τομής σε μεγαλύτερη μεγέθυνση, αποκαλύπτεται ότι η διάβρωση ξεκινά στη διεπιφάνεια μεταξύ δενδριτών/ενδοδενδριτών και συνεχίζει επιλεκτικά στους ενδοδενδρίτες, αφήνοντας τη μήτρα εντελώς ανέπαφη (**Εικόνα 8.12**).



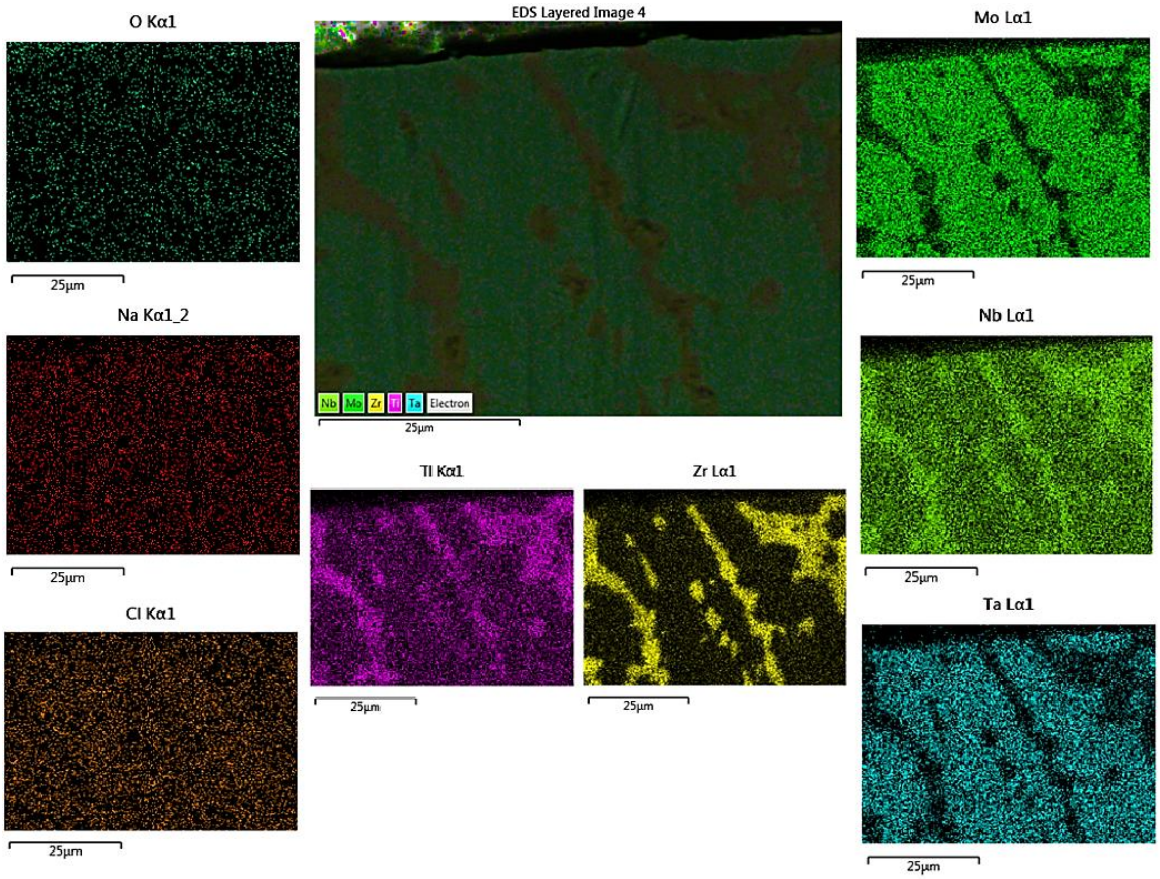
Εικόνα 8.11: *Εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης της τομής του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbZrTi σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl*



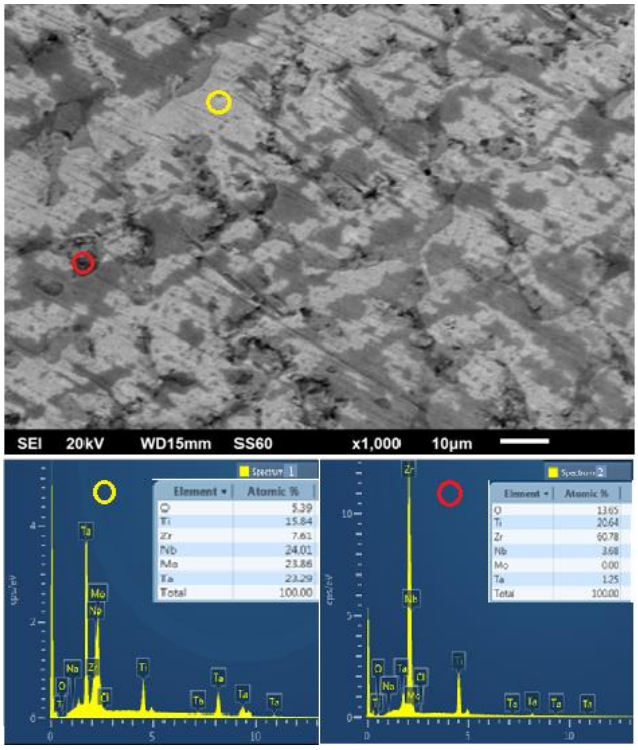
Εικόνα 8.12: *Εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και αντίστοιχων σημειακών στοιχειακών αναλύσεων επί της τομής του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbZrTi σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl*

Τα παραπάνω στοιχεία επιβεβαιώνονται περαιτέρω μέσω της ποσοτικής ανάλυσης (βλ. **Εικόνα 8.13**), όπου και πάλι αποδεικνύεται ότι η διάβρωση που υφίσταται το εξεταζόμενο κράμα είναι σχετικά μικρής έκτασης. Η ανάλυση της συμπεριφοράς του κράματος σε περιβάλλον διάβρωσης 3.5%κ.β. NaCl ολοκληρώνεται με την εξέταση της επιφάνειάς του μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης.

Έτσι, στην **Εικόνα 8.14** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ποσοτικής χαρτογράφησης EDS για την επιφάνεια του διαβρωμένου δείγματος. Παρατηρείται ότι η κατάσταση της επιφάνειας είναι αρκετά καλή, γεγονός που υποδηλώνει τη μικρή διάβρωση που υπέστη το δείγμα, γεγονός το οποίο συμφωνεί με τα συμπεράσματα που εξήχθησαν από την ανάλυση των αντίστοιχων δεδομένων της ηλεκτροχημείας. Επιπλέον, η στοιχειακή ανάλυση ενισχύει και πάλι την πιθανότητα δράσης της περικρυσταλλικής διάβρωσης, η οποία εντοπίζεται επιλεκτικά στις περιοχές των ενδοδενδριτών, με το ποσοστό του οξυγόνου να είναι σχεδόν τριπλάσιο σε αυτούς, σε σχέση με αυτό της μήτρας (δενδρίτες).



Εικόνα 8.13: *Ποσοτική ανάλυση της τομής του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbZrTi σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl*



Εικόνα 8.14: *Εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και στοιχειακή ανάλυση της επιφάνειας του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbZrTi σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl*

Συμπερασματικά, ο κύριος μηχανισμός της διάβρωσης είναι ο σχηματισμός γαλβανικών κελιών μεταξύ ενδοδενδριτών (συστάσεις πλούσιες (κυρίως) σε Zr και (λιγότερο) σε Ti), και μήτρας (συστάσεις πλούσιες στα πιο ευγενή πυρίμαχα μέταλλα, όπως αυτά του Mo, του Ta και του Nb), περιοχές οι οποίες διαθέτουν στοιχεία με διαφορετική σειρά αντιδραστικότητας στα θαλασσινό νερό, καθώς και με διαφορετικά πρότυπα δυναμικά στους 25°C, όπως φανερώνεται και στους **Πίνακες 8.2 και 8.3**, αντίστοιχα.

Πίνακας 8.2: *Γαλβανική σειρά αντιδραστικότητας των στοιχείων του συστήματος MoTaNbZrTi στο θαλασσινό νερό [Λεκάτου, 2013]*

Ανοδικό άκρο (λιγότερο ευγενές)
Ta
Nb
Mo
Ti
Zr
Καθοδικό άκρο (ευγενές)

Πίνακας 8.3: *Πρότυπα δυναμικά των πέντε στοιχείων του κράματος MoTaNbZrTi στους 25°C με βάση το πρότυπο ηλεκτρόδιο του υδρογόνου [Bard, 1985]*

	Mo	**Ta**	**Nb**	**Zr**	**Ti**
E° (V)	-0,2	-0,45	-1,1	-1,55	-1,63

Συνοψίζοντας, λόγω διαφορετικού ηλεκτροχημικού δυναμικού μεταξύ δενδρίτη και ενδοδενδρίτη, πραγματοποιείται ανοδική διάλυση του ενδοδενδρίτη στα όρια των δύο φάσεων (ενεργό στάδιο-στάδιο 1). Ακολουθεί σχηματισμός οπών με διάλυση κυρίως του στοιχείου του Zr, λόγω δημιουργίας κελιών διαφορικού αερισμού στα όρια των φάσεων (στάδιο 3). Ταυτόχρονα, λαμβάνει χώρα επιλεκτική οξείδωση, πιθανώς του Ti που είναι ισχυρά ευγενές σε περιβάλλον 3.5%κ.β. NaCl. Έπειτα, οι οπές κλείνουν ($1^{ο}$ πλατό ρεύματος-στάδιο 4) εξαιτίας της παθητικοποίησης του Ti το οποίο προηγουμένως οξειδώθηκε. Ακολουθεί ανασχηματισμός των οπών (στάδιο 5) με διάλυση των παθητικοποιημένων φιλμς. Τέλος, οι οπές ξανακλείνουν λόγω ψευδοπαθητικοποίησης, κατά τη διάρκεια της οποίας παρατηρείται εναπόθεση έντονων και ασταθών ένυδρων επιστρωμάτων ($2^{ο}$ πλατό ρεύματος-στάδιο 6).

Αποτελέσματα Υδατικής Διάβρωσης Κράματος MoTaNbZrTi σε διάλυμα Hank

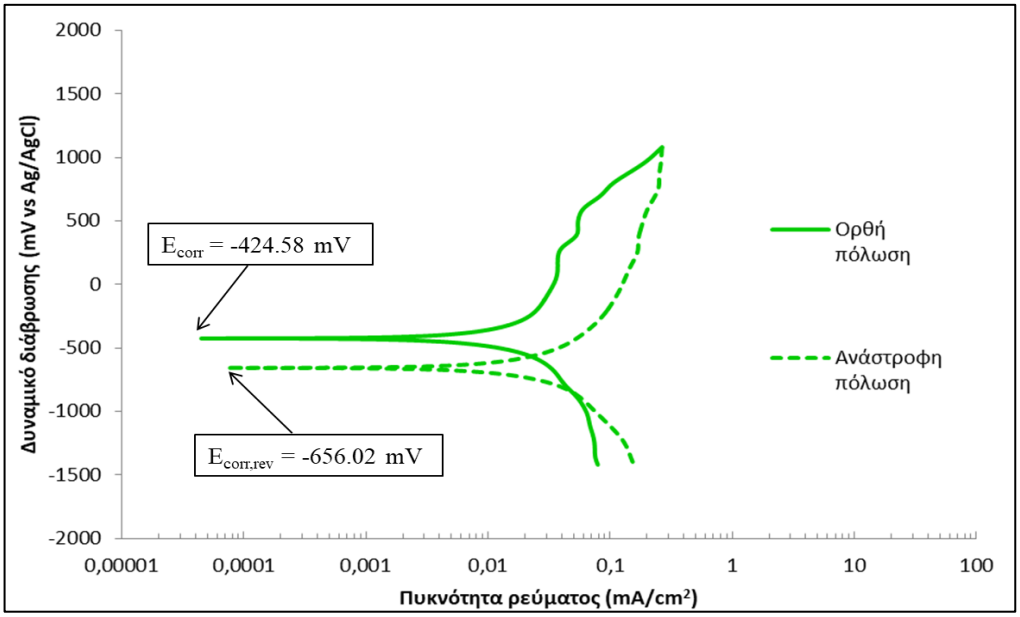
Το κράμα υψηλής εντροπίας MoTaNbZrTi υποβλήθηκε σε υδατική διάβρωση εντός διαλύματος που προσομοιάζει τα σωματικά υγρά (όπως ιδρώτας και σάλιο). Και σε αυτή την περίπτωση, οι πειραματικές παράμετροι που επιλέχθηκαν ήταν οι ίδιες με αυτές που περιγράφηκαν στις ενότητες όπου το διάλυμα προσομοίαζε το θαλασσινό νερό. Η σύσταση του χρησιμοποιηθέντος διαλύματος Hank περιγράφηκε αναλυτικά στον **Πίνακα 4.3** της υποενότητας 4.10.

Όπως σε όλες τις περιπτώσεις, ακολούθησαν τρείς επαναλήψεις σε τρία διαφορετικά δείγματα του ίδιου κράματος εντός του ίδιου διαβρωτικού περιβάλλοντος. Με το πέρας των δοκιμών κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, κατασκευάστηκαν οι καμπύλες πό-

λωσης με την πιο αντιπροσωπευτική εκ των τριών να παρουσιάζεται στην **Εικόνα 8.15**. Στο συγκεκριμένο γράφημα περιέχονται επίσης τα δυναμικά διάβρωσης της ορθής και της ανάστροφης πόλωσης, αντίστοιχα.

Από τη μορφή της καμπύλης προκύπτει ότι το κράμα είναι επιδεκτικό σε τοπική διάβρωση, διότι η καμπύλη της ανάστροφης πόλωσης επιστρέφει σε μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος (ανάστροφη δεξιά της ορθής), σχηματίζοντας έναν σχετικά μεγάλο αρνητικό βρόγχο υστέρησης. Επιπλέον, το δυναμικό διάβρωσης της ανάστροφης πόλωσης, είναι λιγότερο ευγενές (περισσότερο αρνητικό) από το δυναμικό διάβρωσης της ορθής πόλωσης, υποδεικνύοντας ότι η επιφάνεια του κράματος στο $E_{corr,rev}$ κατά την ανάστροφη πόλωση είναι λιγότερο ευγενής σε σχέση με αυτή κατά την ορθή πόλωση. Ωστόσο, το εμβαδόν του αρνητικού βρόγχου υστέρησης δεν είναι πολύ μεγάλο, γεγονός που αμφισβητεί το κατά πόσο επιδεκτικό είναι το κράμα σε τοπικές μορφές διάβρωσης. Είναι, επομένως, κατανοητό ότι απαιτείται περαιτέρω ανάλυση της συμπεριφοράς του εξεταζόμενου κράματος με σκοπό την εξαγωγή ασφαλών συμπερασμάτων.

Έτσι, εξετάζοντας εκτενέστερα το ανοδικό κομμάτι της ορθής πόλωσης, παρατηρείται αρχικά μια περιοχή ενεργής διάβρωσης στην οποία η πυκνότητα ρεύματος αυξάνεται γραμμικά σε μεγάλες τιμές για ένα εύρος χαμηλών δυναμικών, υποδεικνύοντας την ενεργή διάλυση των συστατικών του κράματος. Θα πρέπει να σημειωθεί, ωστόσο, ότι οι τιμές της πυκνότητας ρεύματος που καταγράφηκαν στα υψηλά δυναμικά (τελικό στάδιο περιορισμού ρεύματος) για το εν λόγω κράμα είναι ιδιαίτερα μικρές ($\leq 10^{-1}$ mA/cm^2), γεγονός που υποδεικνύει ότι η κινητική της διάβρωση του κράματος είναι βραδεία και ως συνέπεια αυτού η διάβρωση που υφίσταται το σύστημα είναι περιορισμένης έκτασης.



***Εικόνα 8.15**: Καμπύλη κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης συστήματος MoTaNbZrTi σε υδατικό διάλυμα Hank. Αναγράφονται το δυναμικό διάβρωσης της ορθής πόλωσης, E_{corr} και το δυναμικό διάβρωσης της ανάστροφης πόλωσης, $E_{corr,rev}$*

Συνεχίζοντας, στο διάγραμμα εντοπίζονται περιοχές ψευδοπαθητικοποίησης στις οποίες παρατηρείται μια μείωση του ρυθμού αύξησης της πυκνότητας ρεύματος. Σε αυτές τις περιοχές πιθανόν σχηματίζονται ένυδρα ημιαγώγιμα επιφανειακά οξείδια, τα οποία μπορούν

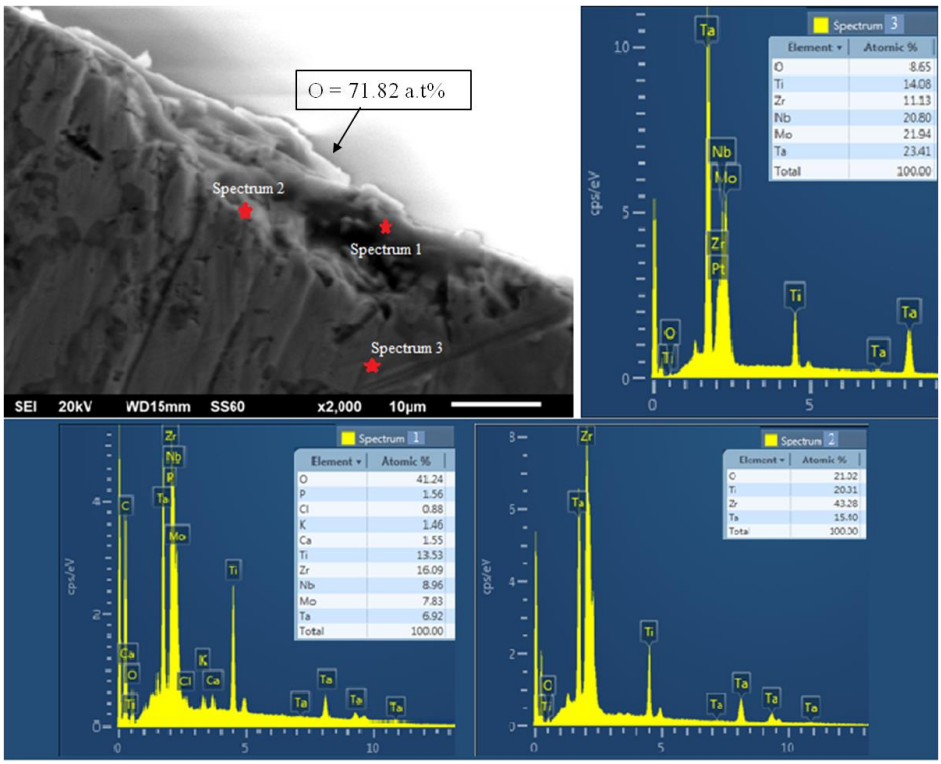
να προστατέψουν το σύστημα, λόγω του πάχους τους. Τα ένυδρα αυτά οξείδια διαλύονται κατά την ανάστροφη πόλωση και οι οπές που τυχόν είχαν σχηματιστεί κατά τα αρχικά στάδια της πόλωσης, ξανανοίγουν, αφήνοντας το υποκείμενο κράμα εκτεθειμένο στον ηλεκτρολύτη, με συνέπεια τη μικρή αλλά υπαρκτή αύξηση του ανοδικού ρεύματος.

Επειδή, βέβαια, α) στην καμπύλη ορθής ανοδικής πόλωσης δεν παρατηρούνται περιοχές με απότομη αύξηση ρεύματος (μετά το αρχικό στάδιο ενεργής διάλυσης) και β) το εμβαδόν του αρνητικού βρόγχου υστέρησης είναι σχετικά μικρό, υπάρχει η πιθανότητα τα μεγαλύτερα ρεύματα κατά την ανάστροφη πόλωση να μην οφείλονται σε ανασχηματισμό οπών, αλλά στην υψηλή αγωγιμότητα των ένυδρων προϊόντων διάβρωσης σε σχέση με τα λιγότερο αγώγιμα προϊόντα διάβρωσης που σχηματίζονται κατά την ορθή πόλωση. Τα ένυδρα αυτά προϊόντα διάβρωσης σχηματίζονται στα υψηλά δυναμικά της ορθής πόλωσης και διαλύονται μερικώς κατά την ανάστροφη πόλωση. Ένας δεύτερος λόγος που ενισχύει αυτή την πεποίθηση, είναι η υψηλή αγωγιμότητα της επιφάνειας, λόγω της υψηλής συγκέντρωσης των κατιόντων του ηλεκτρολύτη στην επιφάνεια του δοκιμίου.

Οι ανωτέρω μηχανισμοί επαληθεύονται περαιτέρω έπειτα και από την εξέταση των επιφανειών και των τομών των διαβρωμένων δειγμάτων με χρήση της στοιχειακής και ποσοτικής ανάλυσης EDS. Πράγματι, στην **Εικόνα 8.16**, όπου παρουσιάζεται η εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και η στοιχειακή ανάλυση της τομής του διαβρωμένου δείγματος, παρατηρείται η έντονη οξείδωση της επιφάνειας της τομής, με το ποσοστό του οξυγόνου να αγγίζει μέχρι και το 72%.

Μάλιστα, από τα ατομικά ποσοστά των συμμετεχόντων στοιχείων τα οποία προέκυψαν μέσω της στοιχειακής ανάλυσης, παρατηρήθηκαν υψηλά ποσοστά Zr και Ti στις έντονα οξειδωμένες περιοχές, ενώ αντίθετα στις ίδιες περιοχές η επιφάνεια εμφανίστηκε φτωχή στα άλλα τρία στοιχεία του κράματος (Mo, Ta και Nb). Το στοιχείο αυτό υποδηλώνει ότι η διάβρωση πραγματοποιείται επιλεκτικά στους ενδοδενδρίτες, κυρίως λόγω της έντονης παρουσίας του Zr, το οποίο είναι το πιο αντιδραστικό σε σχέση με τα υπόλοιπα στοιχεία του κράματος, όπως αποδεικνύεται και από τα δεδομένα του **Πίνακα 8.3** που παρουσιάστηκε στην προηγούμενη υποενότητα. Το στοιχείο αυτό, βρίσκεται επίσης σε συμφωνία και με τις παρατηρήσεις που έγιναν σχετικά με το μηχανισμό της διάβρωσης του ίδιου κράματος στο διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl.

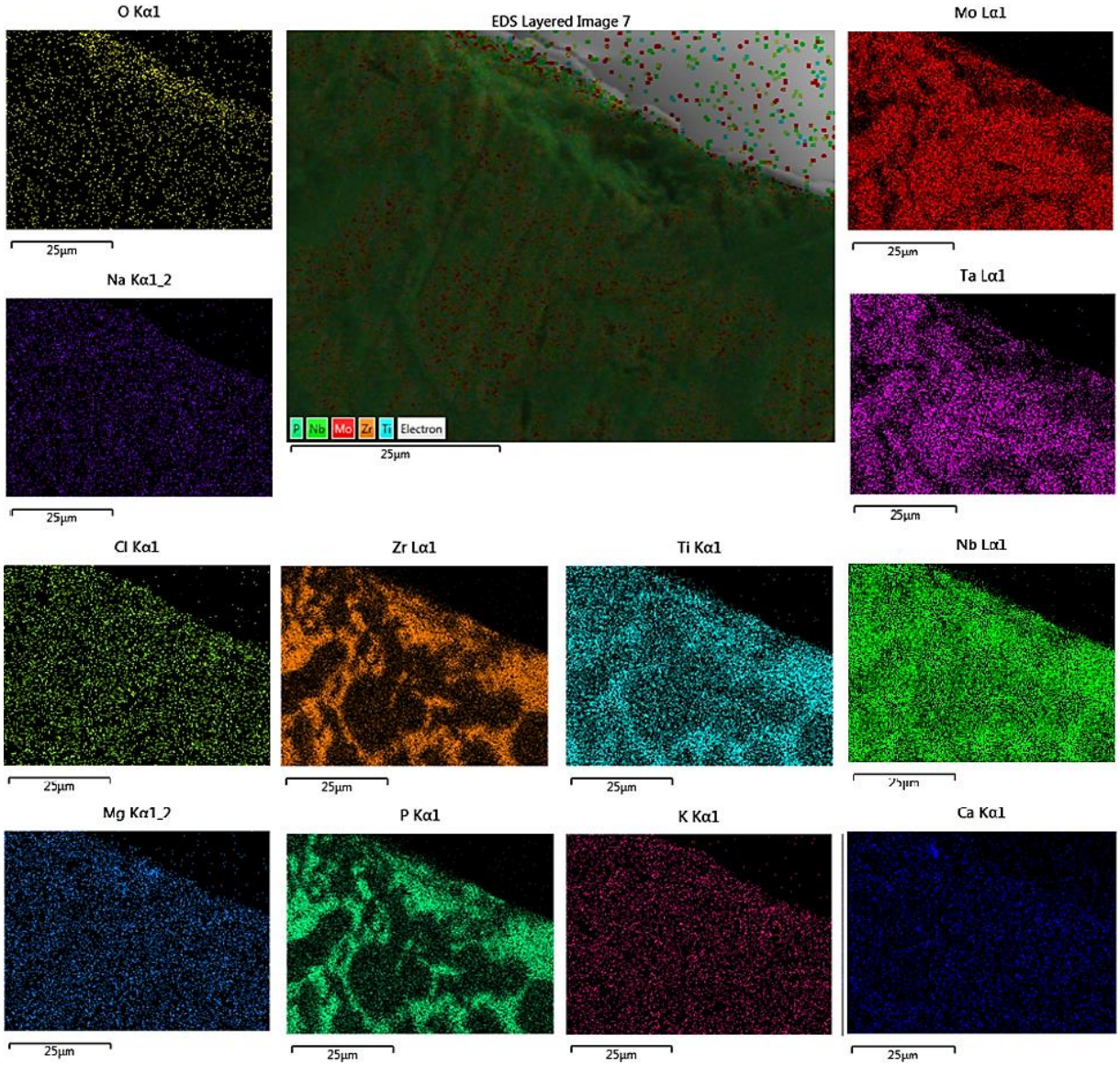
Επιπλέον, τα αποτελέσματα της ποσοτικής ανάλυσης φανερώνουν και πάλι την πιθανότητα ύπαρξης μιας τοπικά εντοπισμένης περικρυσταλλικής διάβρωσης καθώς, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 8.17**, είναι εμφανής ο σχηματισμός ενός επιστρώματος πλούσιου σε οξείδια (πιθανότατα ένυδρα) εντοπισμένο κυρίως στις περιοχές των ενδοδενδριτών οι οποίες αποτελούν τα αδύναμα σημεία του κράματος που τελικά διαβρώνονται.



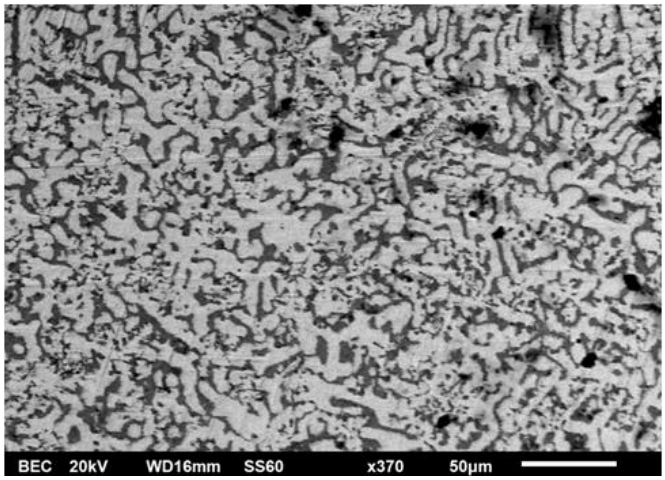
Εικόνα 8.16: *Εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και στοιχειακή ανάλυση της τομής του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbZrTi σε υδατικό διάλυμα Hank*

Ένα ακόμα ενδιαφέρον στοιχείο που προέκυψε μέσω της ποσοτικής ανάλυσης επί της τομής του εν λόγω διαβρωμένου κράματος υψηλής εντροπίας, είναι ο εντοπισμός του φωσφόρου, ο οποίος είναι παρών ως στοιχείο του διαβρωτικού διαλύματος, στις ενδοδενδριτικές περιοχές. Το γεγονός αυτό, μπορεί να επιβεβαιωθεί συγκρίνοντας τις εικόνες χαρτογράφησης για τα στοιχεία Zr και P τα οποία είναι πανομοιότυπα (**Εικόνα 8.17**). Τα προϊόντα που σχηματίζονται ωστόσο (πιθανώς ZrP, $ZrPO_4$) είναι ευδιάλυτα, διότι το Zr είναι το κυρίαρχο στοιχείο των ενδοδενδριτών, οι οποίοι τελικά και διαβρώνονται.

Η ανάλυση της συμπεριφοράς του κράματος MoTaNbZrTi σε περιβάλλον διάβρωσης που προσομοιάζει τα σωματικά υγρά (διάλυμα Hank) ολοκληρώνεται με την εξέταση της επιφάνειάς του μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης. Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 8.18**, η επιφάνεια του δείγματος είναι ελάχιστα επηρεασμένη από τη διάβρωση, κάτι το οποίο έρχεται σε απόλυτη συμφωνία με τα συμπεράσματα που εξήχθησαν μέσω των καμπυλών κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης και των ιδιαίτερα χαμηλών τιμών της πυκνότητας ρεύματος που καταγράφηκαν. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι τα μαύρα στίγματα που εμφανίζονται στην επιφάνεια του δείγματος δεν αποτελούν οπές ή πορώδες, αλλά υπολείμματα ασβεστίου το οποίο περιέχεται σε αρκετά μεγάλη ποσότητα εντός του διαλύματος Hank.



Εικόνα 8.17: *Ποσοτική ανάλυση της τομής του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbZrTi σε υδατικό διάλυμα Hank*



Εικόνα 8.18: *Εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης της επιφάνειας του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbZrTi σε υδατικό διάλυμα Hank*

Συμπερασματικά, στην περίπτωση του διαλύματος Hank ισχύει ανάλογος μηχανισμός διάβρωσης με αυτόν που επικράτησε στο διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl. Η διαφορά βρίσκεται στο γεγονός ότι το διάλυμα Hank δεν περιέχει σε μεγάλη ποσότητα τα τόσο επιθετικά ιόντα Cl^- που δημιουργούν έντονα φαινόμενα οπών στα όρια δενδριτών/ενδοδενδριτών. Το φαινόμενο των οπών πιθανόν περιορίζεται στα όρια ενδοδενδριτών μικρής επιφάνειας/δενδριτών μεγάλης επιφάνειας (μικρή άνοδος-μεγάλη κάθοδος), μορφολογία που είναι αρκετά σπάνια, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 8.18**.

8.3 Αποτελέσματα Δοκιμών Υδατικής Διάβρωσης Συστήματος MoTaNbVTi

Αποτελέσματα Υδατικής Διάβρωσης Συστήματος MoTaNbVTi σε διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl

Το ισο-ατομικό κράμα υψηλής εντροπίας MoTaNbVTi υποβλήθηκε σε υδατική διάβρωση σε διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl. Οι πειραματικές παράμετροι που επιλέχθηκαν για το δεδομένο πείραμα ήταν οι εξής:

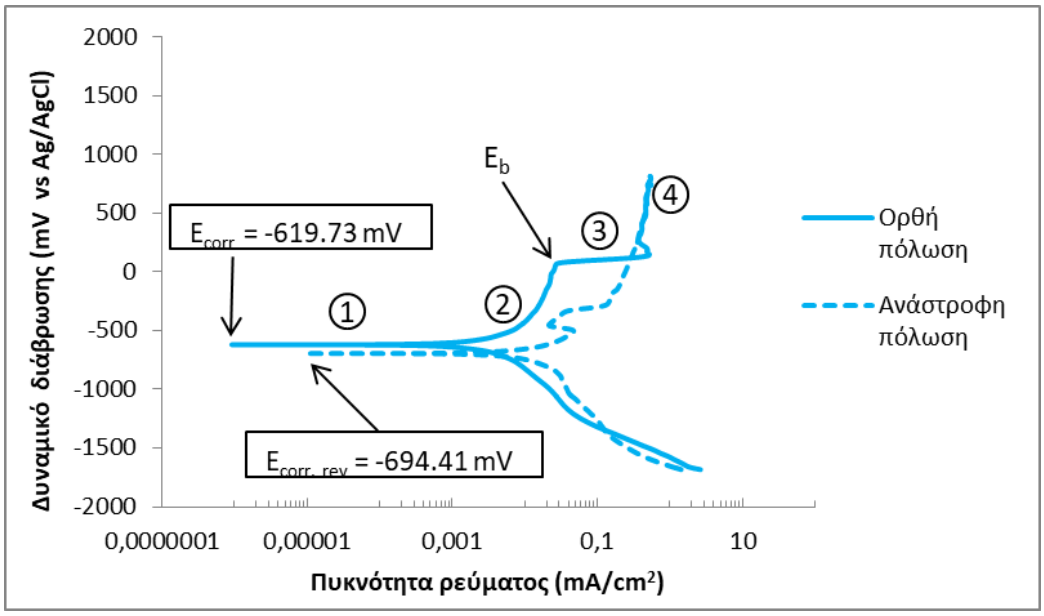
- ✓ Δύο ώρες ισορροπία (7200 s) εντός του ηλεκτρολύτη μέχρι να σταθεροποιηθεί το δυναμικό διάβρωσης, όπου καταγράφεται το δυναμικό συναρτήσει του χρόνου, καθώς και η πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του χρόνου.
- ✓ Συνθήκη κυκλικής πόλωσης σε εύρος δυναμικού, -1000 mV έως +1500 mV ως προς το E_{rest}.
- ✓ Ρυθμός σάρωσης 10 mV/min.

Ακολούθησαν τρείς επαναλήψεις σε τρία διαφορετικά δείγματα του ίδιου κράματος εντός του ίδιου διαβρωτικού περιβάλλοντος.

Μετά το πέρας των δοκιμών κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, προέκυψαν οι καμπύλες πόλωσης με την πιο αντιπροσωπευτική εκ των τριών να παρουσιάζεται στην **Εικόνα 8.19**. Στη συγκεκριμένη εικόνα αναγράφονται επιπλέον τα δυναμικά διάβρωσης της ορθής και της ανάστροφης πόλωσης, αντίστοιχα.

Όπως παρατηρείται, από τη μορφή της καμπύλης πόλωσης το κράμα είναι επιδεκτικό σε τοπική διάβρωση, μιας και η καμπύλη της ανάστροφης πόλωσης επιστρέφει δεξιά της ορθής, δηλαδή σε μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος. Αρχικά, ωστόσο, για πολύ υψηλές τιμές πυκνότητας ρεύματος, σχηματίζεται ένας μικρός θετικός βρόγχος υστέρησης, όμως στη συνέχεια η εμφάνιση ενός μεγάλου αρνητικού βρόγχου είναι έκδηλη.

Επίσης, το δυναμικό διάβρωσης της ανάστροφης πόλωσης $E_{corr,\ rev}$, είναι λιγότερο ευγενές (δηλαδή πιο αρνητικό) σε σχέση με το δυναμικό διάβρωσης της ορθής πόλωσης E_{corr}, γεγονός που υποδεικνύει ότι πιθανώς η επιφάνεια του κράματος κατά την ανάστροφη πόλωση είναι λιγότερο ευγενής σε σχέση με αυτή κατά την ορθή πόλωση, με αποτέλεσμα το κράμα να εμφανίζει πιθανώς επιδεκτικότητα και σε διάβρωση οπών.



***Εικόνα 8.19**: Καμπύλη κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης συστήματος MoTaNbVTi σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl. Αναγράφονται το δυναμικό διάβρωσης της ορθής πόλωσης, E_{corr} και το δυναμικό διάβρωσης της ανάστροφης πόλωσης, $E_{corr,rev}$*

Συνεχίζοντας σε μια πιο αναλυτική εξέταση της καμπύλης της κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, αξίζει να επικεντρωθεί κανείς στο ανοδικό κομμάτι της ορθής πόλωσης (το κράμα αποτελεί την άνοδο και διαβρώνεται), το οποίο μπορεί να δώσει περαιτέρω πληροφορίες σχετικά με το μηχανισμό της διάβρωσης που λαμβάνει χώρα, καθώς το δυναμικό αυξάνεται.

Πιο συγκεκριμένα, σε αυτό το τμήμα της καμπύλης είναι εμφανής η παρουσία 4 διακριτών περιοχών. Στο στάδιο 1 λαμβάνει χώρα ενεργή διάβρωση, ενώ στο στάδιο 2 η πυκνότητα ρεύματος τείνει να σταθεροποιηθεί σε ένα μεγάλο εύρος δυναμικού. Μετά το δυναμικό κατάρρευσης E_b, ακολουθεί το στάδιο 3 όπου παρατηρείται μια απότομη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος για πάνω από δυο τάξεις μεγέθους σε σταθερό δυναμικό. Τέλος, στο στάδιο 4 η πυκνότητα ρεύματος σταθεροποιείται ξανά σε πολύ υψηλές τιμές, γεγονός που μπορεί να αποδοθεί στο σχηματισμό ασταθών προϊόντων διάβρωσης στην επιφάνεια του κράματος.

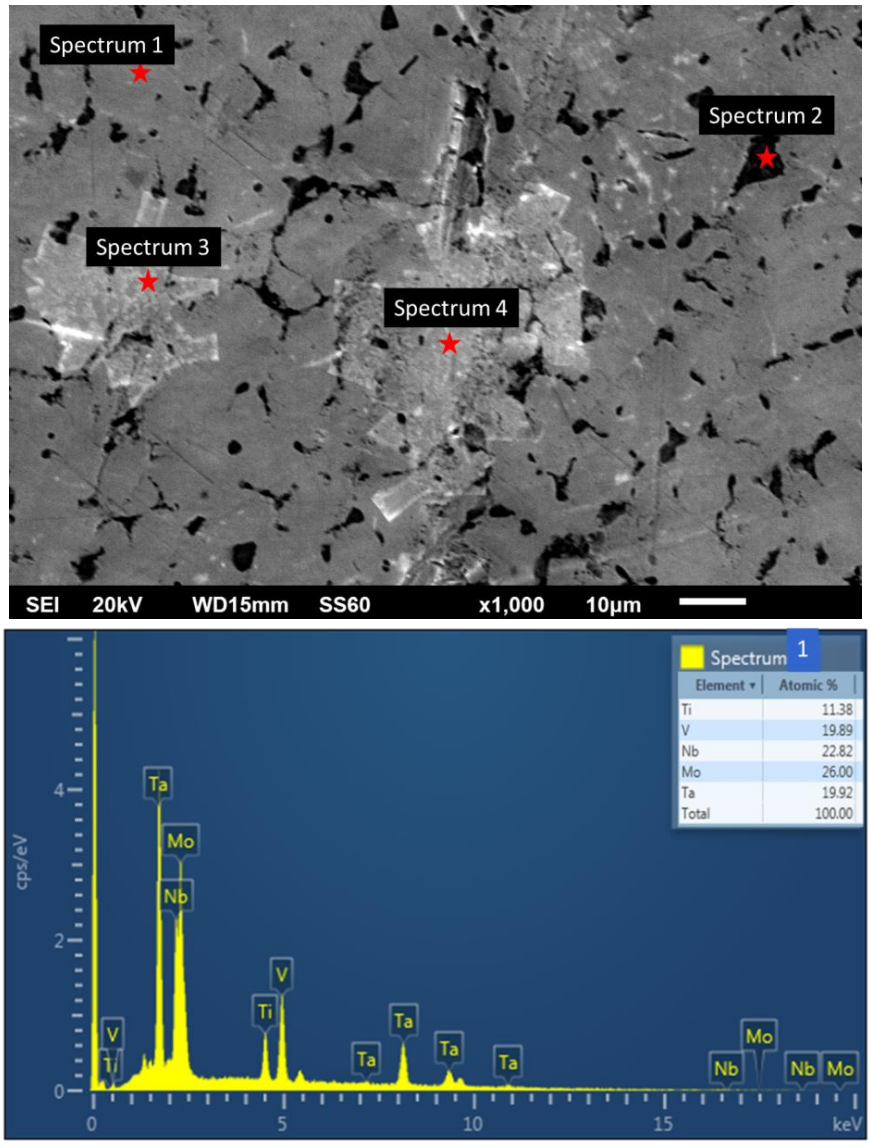
Όπως καταγράφηκε ήδη, κατά την ανάστροφη πόλωση στο στάδιο 4, ο βρόγχος υστέρησης που δημιουργείται αρχικά είναι θετικός. Στη συνέχεια της ανάστροφης πόλωσης ωστόσο, κατά το στάδιο 3, ο βρόγχος γίνεται αρνητικός, γεγονός που δείχνει ότι οι οπές που κατά το στάδιο 4 είχαν καλυφθεί με ασταθή προϊόντα διάβρωσης, φαίνεται σε αυτή την περίπτωση να επανεργοποιούνται.

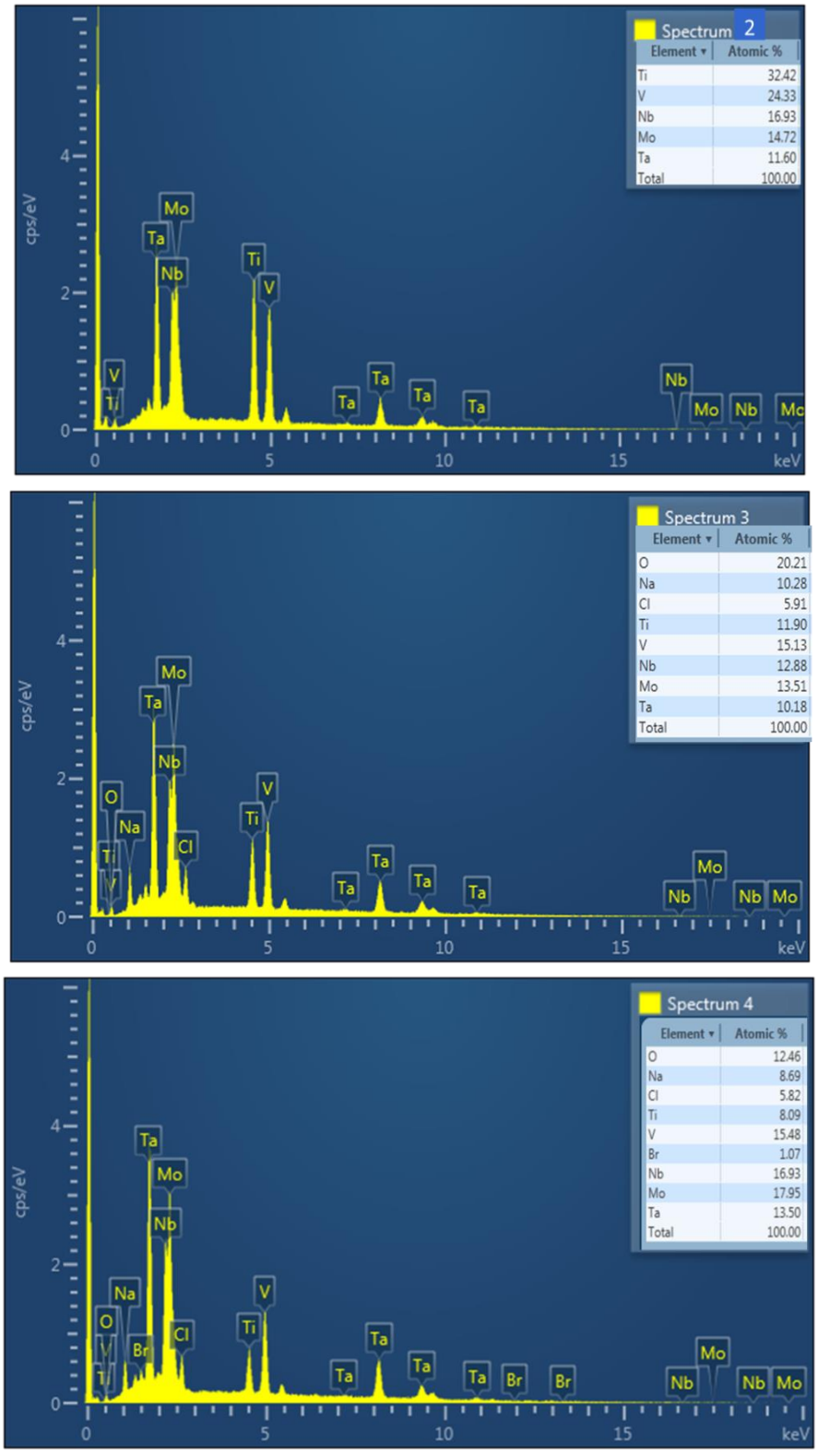
Σε κάθε περίπτωση, για την ενίσχυση των πρώτων αυτών παρατηρήσεων με βάση την ηλεκτροχημεία, ακολούθησε η μελέτη των επιφανειών και των τομών του διαβρωμένου συστήματος με χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και αντίστοιχων στοιχειακών και ποσοτικών αναλύσεων EDX.

Έτσι, στην **Εικόνα 8.20** παρουσιάζεται η επιφάνεια του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbVTi σε διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl, καθώς και τα αποτελέσματα της σημειακής στοιχειακής ανάλυσης σε διάφορα σημεία της. Εκ πρώτης όψεως διακρίνεται ότι η επιφάνεια

του δείγματος δεν φαίνεται να έχει προσβληθεί σχεδόν καθόλου από την παραμονή αυτού εντός του διαβρωτικού μέσου, καθώς τόσο στο κύριο σώμα των δενδριτικών περιοχών (Spectrum 1), όσο και εντός των ενδοδενδριτικών περιοχών (Spectrum 2) εντοπίζονται μόνο τα πέντε κραματικά στοιχεία του μελετώμενου συστήματος και όχι κάποια από τα στοιχεία του διαβρωτικού περιβάλλοντος (άλατα ή οξείδια).

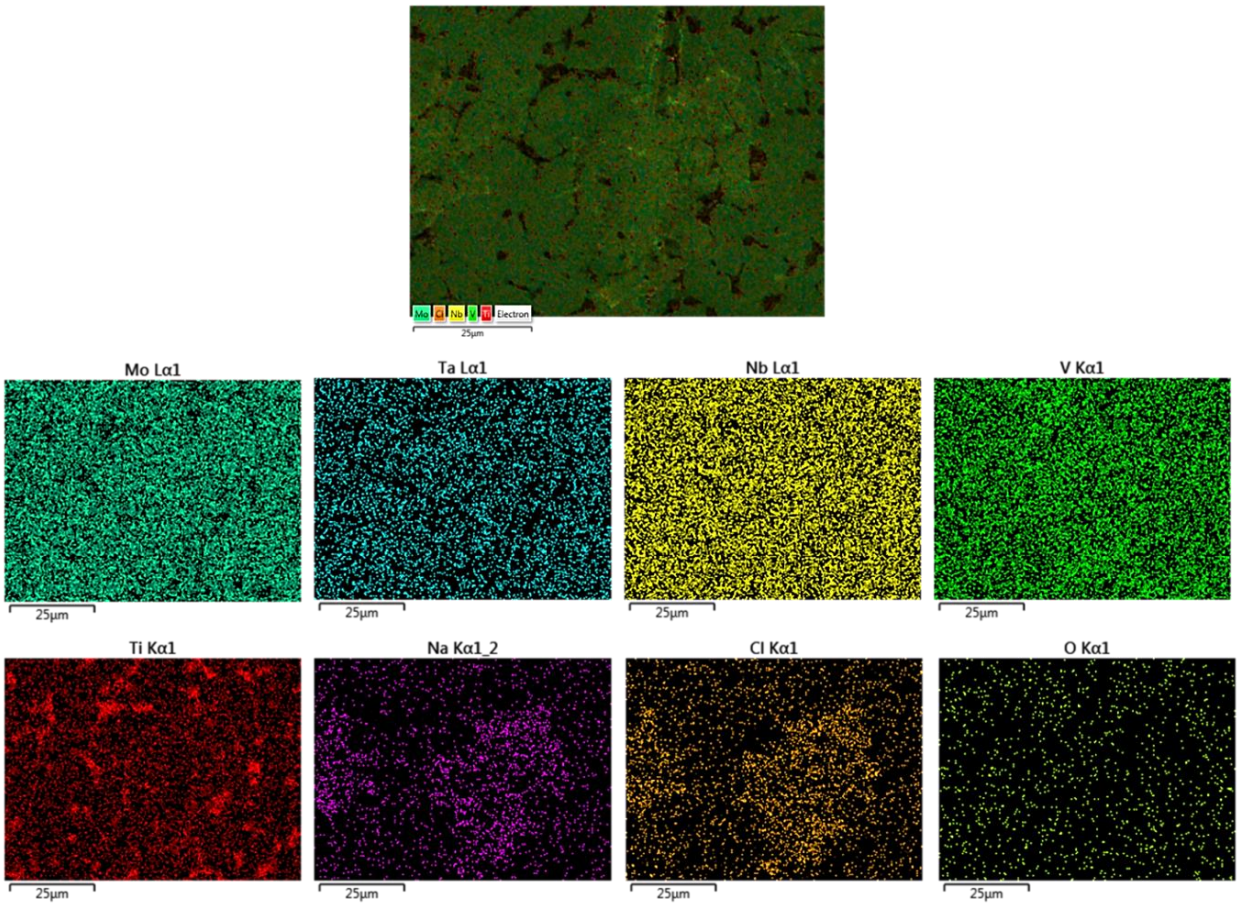
Παρόλα αυτά, σε μεμονωμένες περιοχές της επιφάνειας (που καλύπτουν τόσο τους δενδριτικούς βραχίονες, όσο και τον ενδοδενδριτικό χώρο) εντοπίζεται ο σχηματισμός κάποιων οξειδωμένων στρωμάτων από άλατα χλωριούχου νατρίου (Spectrum 3 και Spectrum 4). Το γεγονός αυτό υποδεικνύει ότι το κράμα δεν εμφάνισε σημάδια έντονης διάβρωσης, ενώ κάποια υπολείμματα του διαλύματος διάβρωσης απλώς επικάθησαν στην επιφάνειά του. Επιπροσθέτως, από την παρατήρηση του δείγματος δεν φανερώνεται κάποια επιλεκτική διάβρωση των ενδοδενδριτών όπως καταγράφηκε στα προηγούμενα συστήματα.





***Εικόνα 8.20**: Εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης SEM και σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS της επιφάνειας του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbVTi σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl*

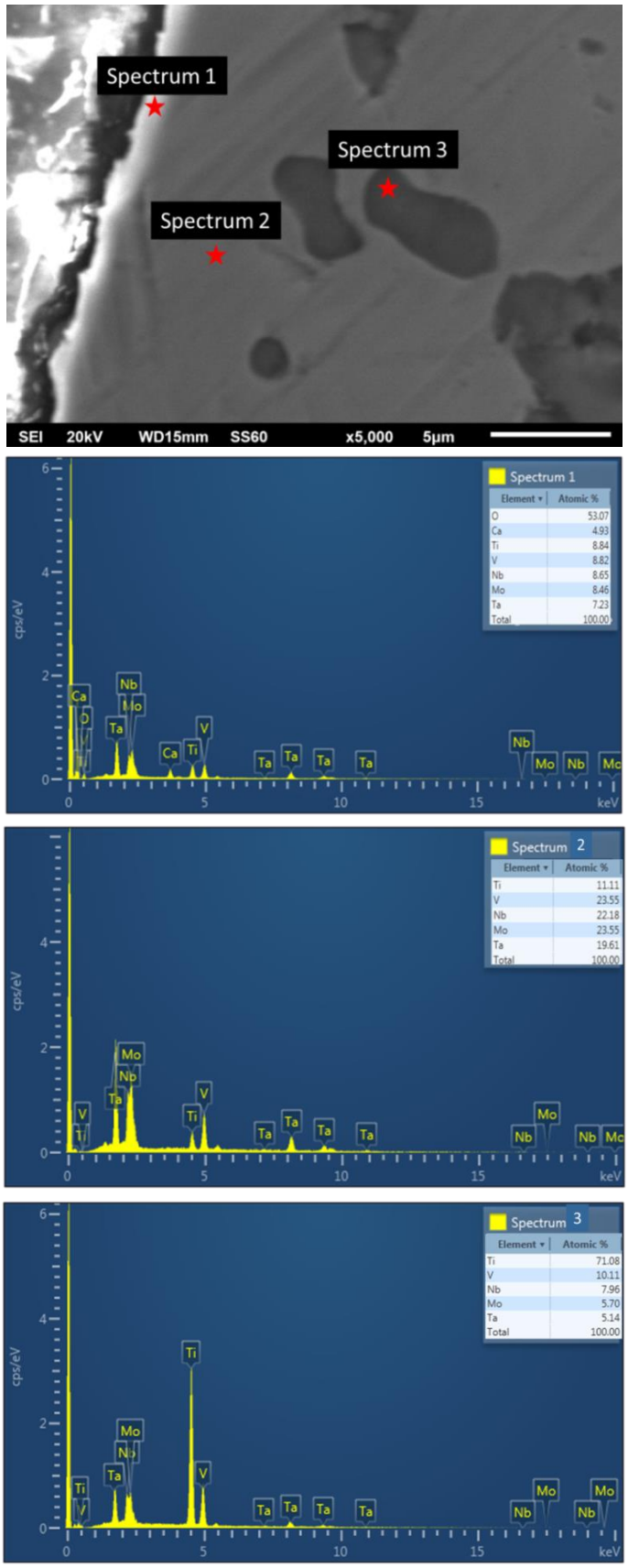
Επιπροσθέτως, και η ποσοτική χαρτογράφηση της **Εικόνας 8.21** επιβεβαιώνει την παρουσία του χλωριούχου νατρίου επί της επιφάνειας του δείγματος με τη μορφή ενός δικτύου που αναπτύχθηκε σε τυχαία τμήματα αυτού.



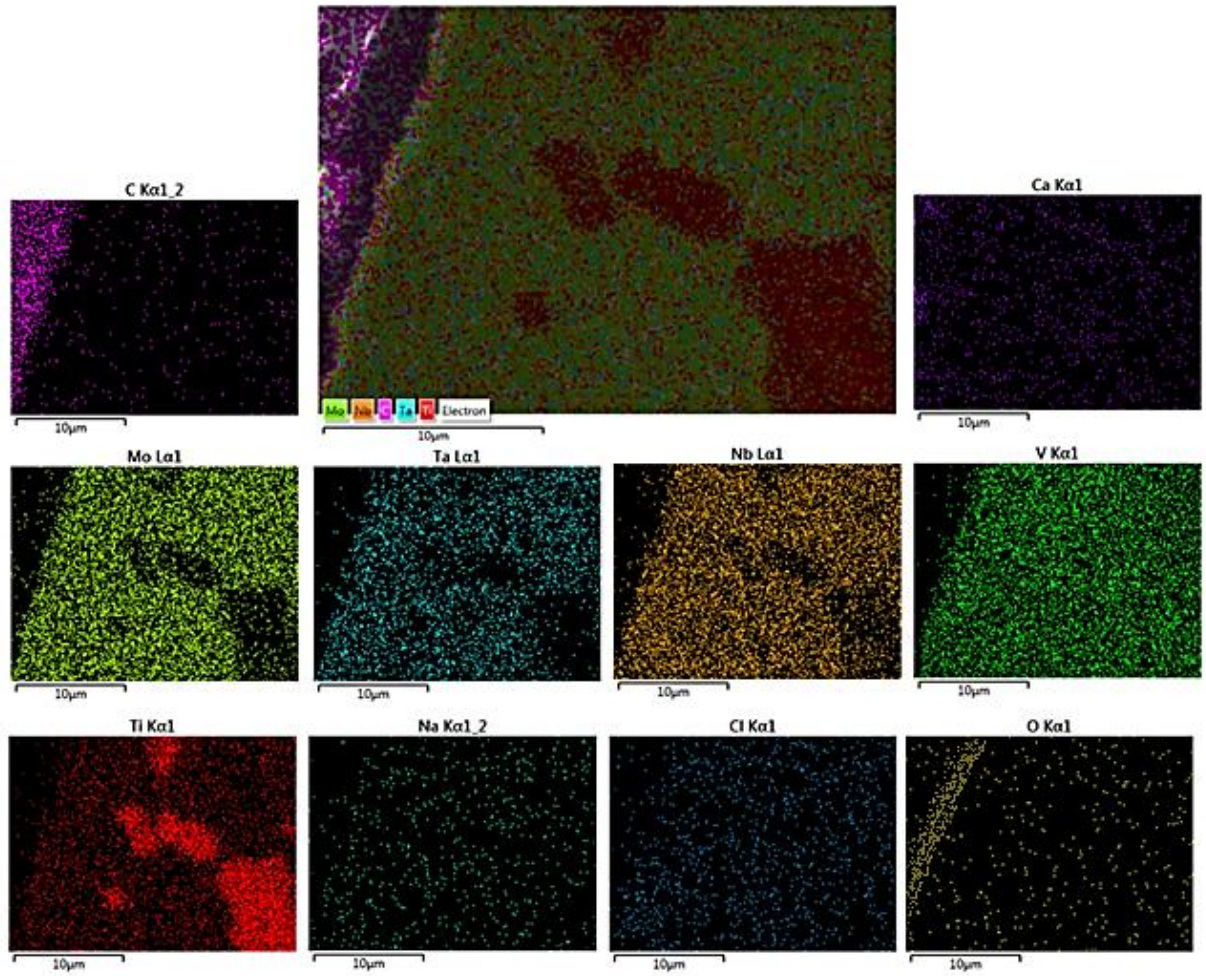
Εικόνα 8.21: *Ποσοτική ανάλυση της επιφάνειας του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbVTi σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl*

Σε ότι αφορά την παρατήρηση της τομής του εξεταζόμενου δείγματος σε περιβάλλον χλωριούχου νατρίου, όπως παρουσιάζεται στην **Εικόνα 8.22**, τα σημάδια της διάβρωσης δεν εισχώρησαν στο εσωτερικό του υλικού καθώς τόσο οι δενδριτικές περιοχές (βλ. Spectrum 2), όσο και ο ενδοδενδριτικός χώρος (βλ. Spectrum 3) δε διαθέτουν κανένα ίχνος διάβρωσης, δηλαδή δεν εντοπίζονται ιόντα χλωρίου που θα επιβεβαίωναν την αλληλεπίδραση αυτών με το προς εξέταση κράμα.

Αντίθετα, μόνον στο άκρο της τομής φαίνεται πως δημιουργήθηκε ένα επιφανειακό φιλμ οξειδίων εμπλουτισμένο με μικρές ποσότητες (περίπου 7-8 at.%) από τα συμμετέχοντα στο σύστημα κραματικά μέσα και όχι από ιόντα χλωρίου. Τα ευρήματα αυτά επιβεβαιώνονται και από την ποσοτική ανάλυση της τομής του δείγματος, όπως αυτή παρουσιάζεται στην **Εικόνα 8.23**.



***Εικόνα 8.22**: Εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης SEM και σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS της τομής του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbVTi σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl*



Εικόνα 8.23: *Ποσοτική ανάλυση της τομής του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbVTi σε υδατικό διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl*

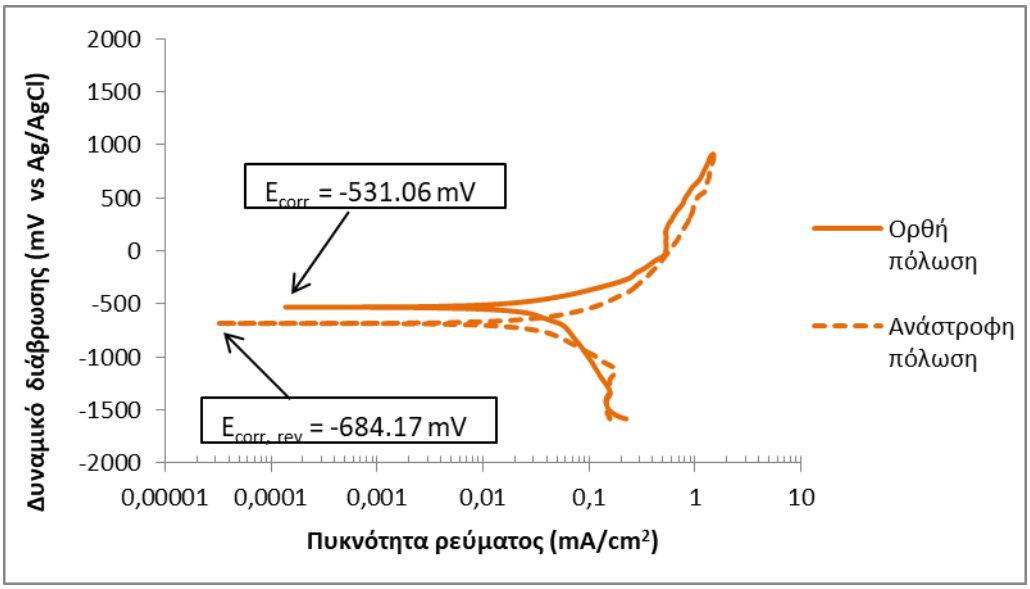
Αποτελέσματα Υδατικής Διάβρωσης Συστήματος MoTaNbVTi σε διάλυμα Hank

Το ισο-ατομικό κράμα υψηλής εντροπίας MoTaNbVTi υποβλήθηκε σε υδατική διάβρωση σε διάλυμα Hank. Οι πειραματικές παράμετροι που επιλέχθηκαν για το δεδομένο πείραμα ήταν οι εξής:

- ✓ Δύο ώρες ισορροπία (7200 s) εντός του ηλεκτρολύτη μέχρι να σταθεροποιηθεί το δυναμικό διάβρωσης, όπου καταγράφεται το δυναμικό συναρτήσει του χρόνου, καθώς και η πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του χρόνου.
- ✓ Συνθήκη κυκλικής πόλωσης σε εύρος δυναμικού, -1000 mV έως +1500 mV ως προς το E_{rest}.
- ✓ Ρυθμός σάρωσης 10 mV/min.

Ακολούθησαν τρείς επαναλήψεις σε τρία διαφορετικά δείγματα του ίδιου κράματος εντός του ίδιου διαβρωτικού περιβάλλοντος.

Μετά το πέρας των δοκιμών κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, προέκυψαν οι καμπύλες πόλωσης με την πιο αντιπροσωπευτική εκ των τριών να παρουσιάζεται στην **Εικόνα 8.24** Στη συγκεκριμένη εικόνα αναγράφονται επιπλέον τα δυναμικά διάβρωσης της ορθής και της ανάστροφης πόλωσης, αντίστοιχα.



***Εικόνα 8.24**: Καμπύλη κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης συστήματος MoTaNbVTi σε διάλυμα Hank. Αναγράφονται το δυναμικό διάβρωσης της ορθής πόλωσης, E_{corr} και το δυναμικό διάβρωσης της ανάστροφης πόλωσης, $E_{corr,rev}$*

Όπως παρατηρείται στο διάγραμμα εμφανίζεται ένας μικρός αρνητικός βρόγχος υστέρησης, καθώς η καμπύλη της ανάστροφης πόλωσης επιστρέφει σε ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος σε σχέση με την ορθή πόλωση (ανάστροφη δεξιά της ορθής). Επιπλέον, το δυναμικό διάβρωσης της ανάστροφης πόλωσης, είναι λιγότερο ευγενές (περισσότερο αρνητικό) από το δυναμικό διάβρωσης της ορθής πόλωσης, υποδεικνύοντας ότι η επιφάνεια του κράματος στο $E_{corr,rev}$ κατά την ανάστροφη πόλωση είναι λιγότερο ευγενής σε σχέση με αυτή κατά την ορθή πόλωση.

Οι δυο αυτές παρατηρήσεις δημιουργούν κάποιες πρώτες εικασίες για πιθανή επιδεκτικότητα του μελετώμενου κράματος σε τοπικές μορφές διάβρωσης, ωστόσο εξαιτίας της μικρής έκτασης του αρνητικού βρόγχου υστέρησης απαιτείται περαιτέρω μελέτη του ανοδικού τμήματος της ορθής πόλωσης.

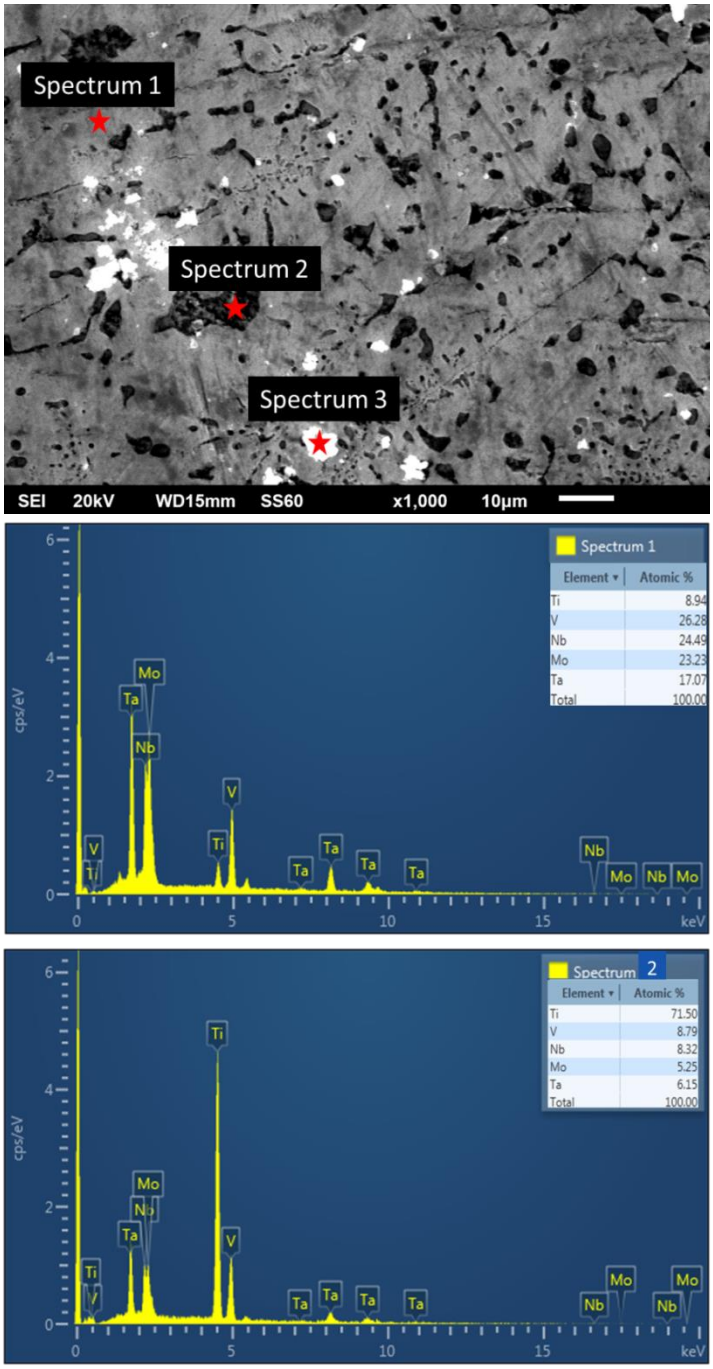
Έτσι, στο ανοδικό τμήμα της καμπύλης ορθής πόλωσης καταγράφεται αρχικά μια αρκετά μεγάλη περιοχή ενεργής διάβρωσης και η πυκνότητα ρεύματος αυξάνει γραμμικά σε μεγάλες τιμές (περίπου τριών τάξεων μεγέθους), για ένα εύρος χαμηλών δυναμικών. Σε αυτό το στάδιο λαμβάνει χώρα η ενεργή διάλυση των συστατικών του κράματος, κατά τη διάρκεια της οποίας το υλικό διαβρώνεται.

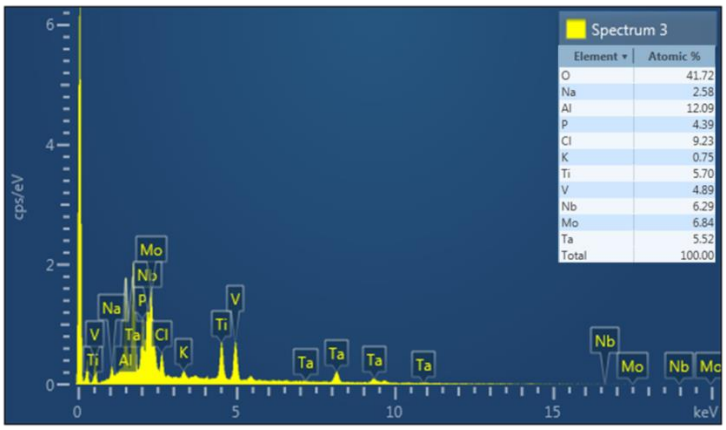
Ακολουθεί το επόμενο στάδιο κατά το οποίο η πυκνότητα ρεύματος τείνει να σταθεροποιηθεί σε ένα μικρό εύρος δυναμικών, ενώ τέλος συναντάται μια περιοχή η οποία εμφανίζεται προς τις μεγαλύτερες από τις καταγεγραμμένες τιμές πυκνότητας ρεύματος και στην οποία παρατηρείται μείωση του ρυθμού αύξησης της πυκνότητας του ρεύματος.

Σε γενικές γραμμές θα μπορούσε να ειπωθεί ότι η αξιολόγηση των δεδομένων της ηλεκτροχημείας δεν μπορεί ερμηνεύσει πλήρως τον προτεινόμενο μηχανισμό διάβρωσης του κράματος στο συγκεκριμένο διαβρωτικό μέσο και σε κάθε περίπτωση απαιτείται περαιτέρω μελέτη των διαβρωμένων επιφανειών και τομών του δείγματος.

Έτσι, στην **Εικόνα 8.25** παρουσιάζεται η επιφάνεια του εξεταζόμενου κράματος με τη βοήθεια Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και οι αντίστοιχες σημειακές αναλύσεις

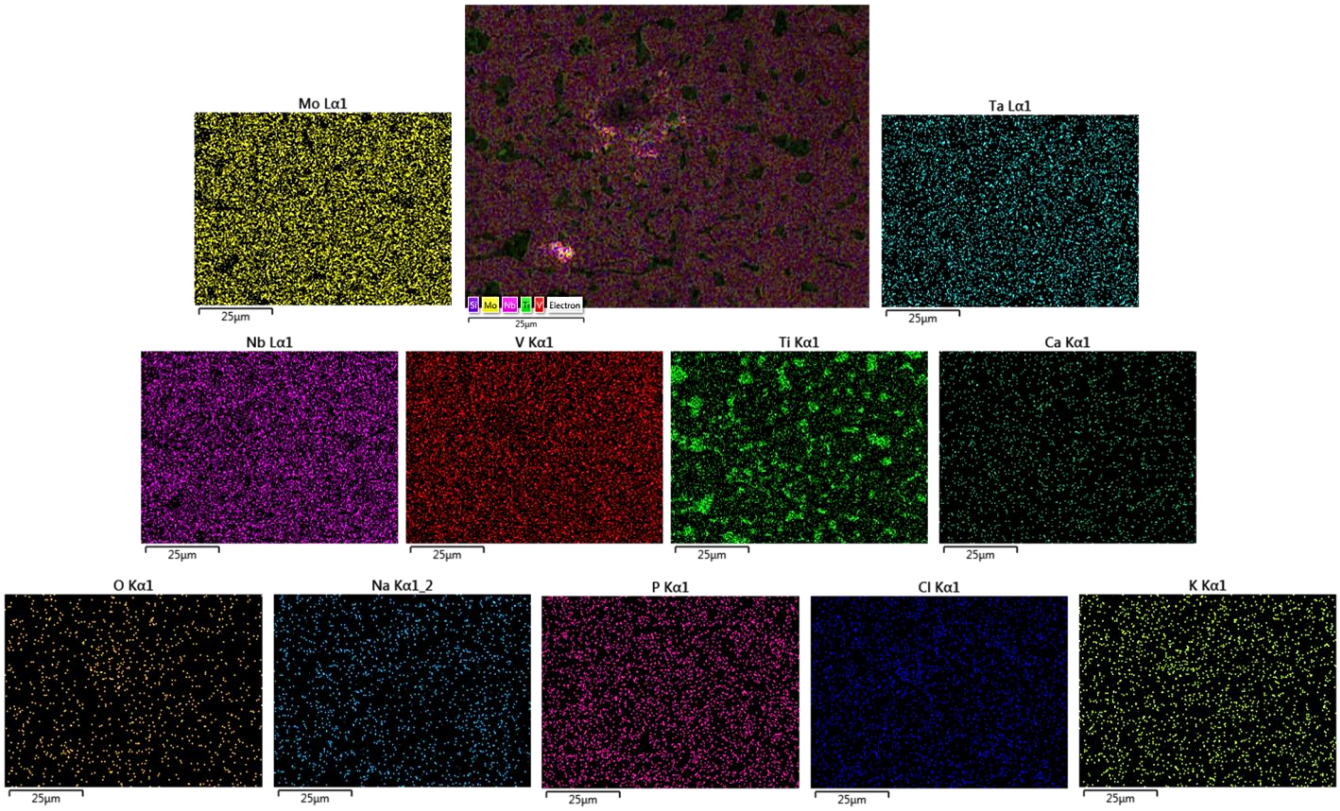
EDS σε επιλεγμένα σημεία αυτής. Η επιφάνεια του κράματος τόσο στην περιοχή των δενδριτικών βραχιόνων (Spectrum 1), όσο και εντός του ενδοδενδριτικού χώρου (Spectrum 2) δε φαίνεται να φέρει κάποιο σημάδι διάβρωσης, μιας και σε αυτά τα σημεία δεν εντοπίστηκαν ίχνη ύπαρξης οξυγόνου. Αντίθετα, βρέθηκαν κάποιες λευκές περιοχές (Spectrum 3) οι οποίες φαίνεται πως αποτελούν υπολείμματα του διαβρωτικού διαλύματος Hank που επικάθησαν στην επιφάνεια του κράματος. Τα σωματίδια αυτά φέρουν υψηλό ποσοστό οξυγόνου (της τάξης περίπου του 40at.%), μικρά ποσοστά των στοιχείων κραμάτωσης του HEA (της τάξης του 4-6at.%), ενώ στο υπόλοιπο τμήμα τους αποτελείται από στοιχεία του διαλύματος Hank (πχ Al, P, Cl).





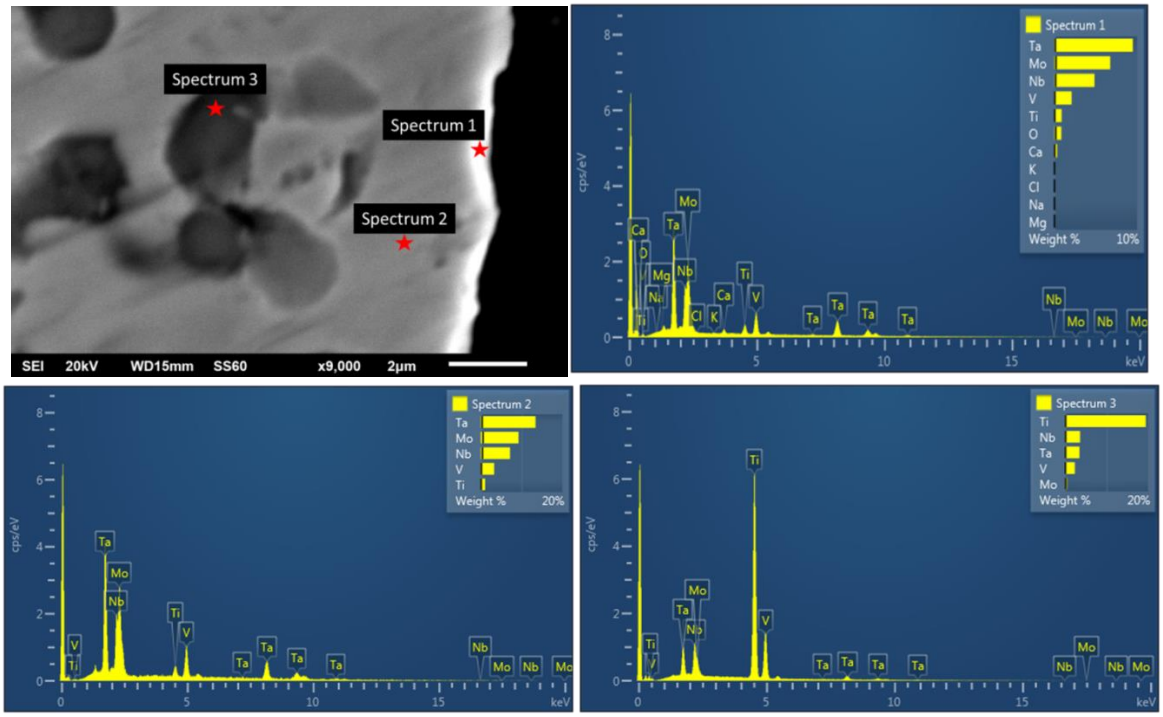
***Εικόνα 8.25**: Εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης SEM και σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS της επιφάνειας του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbVTi σε διάλυμα Hank*

Οι παραπάνω παρατηρήσεις στηρίζονται συμπληρωματικά και από τα δεδομένα της **Εικόνας 8.26** με την ποσοτική ανάλυση της επιφάνειας του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbVTi σε διάλυμα Hank. Έτσι, η απουσία ιχνών περικρυσταλλικής διάβρωσης, όπως αυτή εντοπίστηκε σε προηγούμενες περιπτώσεις, γύρω από τους ενδοδενδρίτες δεν καταγράφηκε εδώ, ενώ και η απουσία οπών καθίσταται περιοριστικός παράγοντας για τη διατύπωση κάποιου σχετικού προτεινόμενου μηχανισμού διάβρωσης.



***Εικόνα 8.26**: Ποσοτική ανάλυση της επιφάνειας του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbVTi σε διάλυμα Hank*

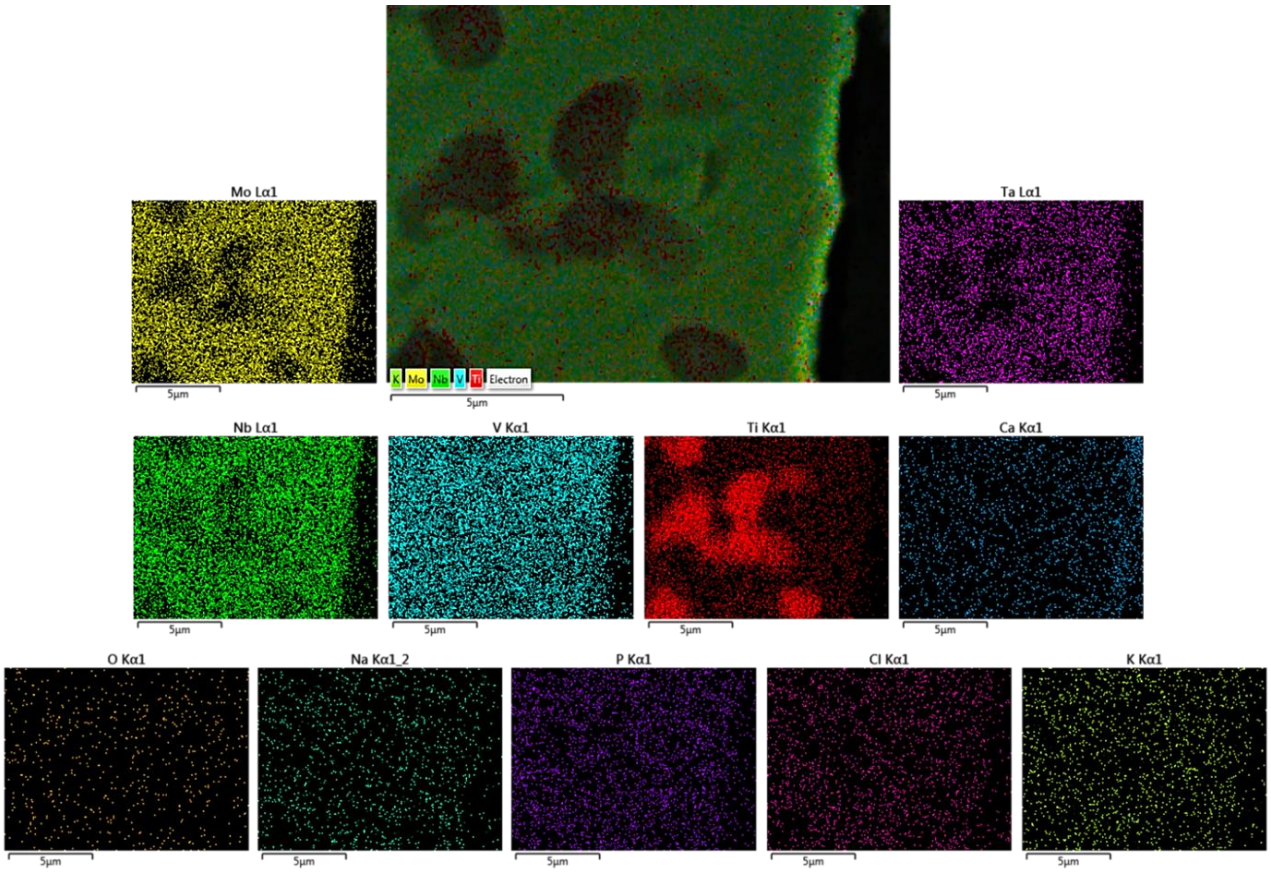
Τέλος, από την παρατήρηση της τομής του κράματος MoTaNbVTi με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (βλ. **Εικόνα 8.27**) επαληθεύεται και πάλι η απαλλαγή των δενδριτικών (Spectrum 2) και ενδοδενδριτικών (Spectrum 3) περιοχών από σημάδια υποβάθμισης, μαρτυρώντας ότι η διάβρωση δεν προχώρησε στο εσωτερικό του κράματος. Αντίθετα, στο άκρο της τομής (Spectrum 1) καταγράφηκε η σχετικά μικρή παρουσία του οξυγόνου και των λοιπών στοιχείων του διαλύματος Hank που σε συνδυασμό με την παρουσία των πέντε βασικών κραματικών προσθηκών του HEA υπογραμμίζουν για μια ακόμα φορά την εξαιρετική του επίδοση έναντι των φαινομένων επιφανειακής υποβάθμισης.



Εικόνα 8.27: *Εικόνα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης SEM και σημειακή στοιχειακή ανάλυση EDS της τομής του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbVTi σε διάλυμα Hank*

Η διαπίστωση αυτή επαληθεύεται περαιτέρω και από τα ευρήματα της ποσοτικής στοιχειακής ανάλυσης της **Εικόνας 8.28** τα οποία δεν μαρτυρούν την παρουσία κάποιου ίχνους διάβρωσης επί της τομής του εξεταζόμενου υλικού. Συνεπώς, στο εν λόγω σύστημα δεν εντοπίστηκαν κάποια έκδηλα σημάδια διάβρωσης θα μπορούσαν να προσανατολιστούν προς τη διατύπωση κάποιου σχετικού μηχανισμού διάβρωσης.

Το στοιχείο αυτό σχετίζεται πιθανώς και με το γεγονός ότι τα άτομα του Mo προσροφώνται στην επιφάνεια του ενεργού μετάλλου (με τη συνηθέστερη μορφή να είναι η MoO_4^{2-}) και περιορίζουν τη διάλυση των ατόμων του μετάλλου, βελτιώνοντας ταυτόχρονα και την αντοχή του υλικού σε διάβρωση οπών. Προς την ίδια κατεύθυνση, και το στοιχείο του V δύναται να σχηματίσει ένα παθητικό φιλμ, ενισχύοντας την απόκριση του δείγματος έναντι της διάβρωσης οπών *[Li, 2014]*. Ως εκ τούτου, το σύστημα MoTaNbVTi αποδείχθηκε το λιγότερο επιδεκτικό σε περικρυσταλλική διάβρωση ή διάβρωση οπών, γεγονός που στηρίχθηκε περαιτέρω μέσω των ηλεκτροχημικών δεδομένων και της παρατήρησης μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας.



Εικόνα 8.28: *Ποσοτική ανάλυση της τομής του διαβρωμένου συστήματος MoTaNbVTi σε υδατικό διάλυμα Hank*

8.4 Συγκριτικά Αποτελέσματα Δοκιμών Διάβρωσης Μεταξύ των Τριών Μελετώμενων Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

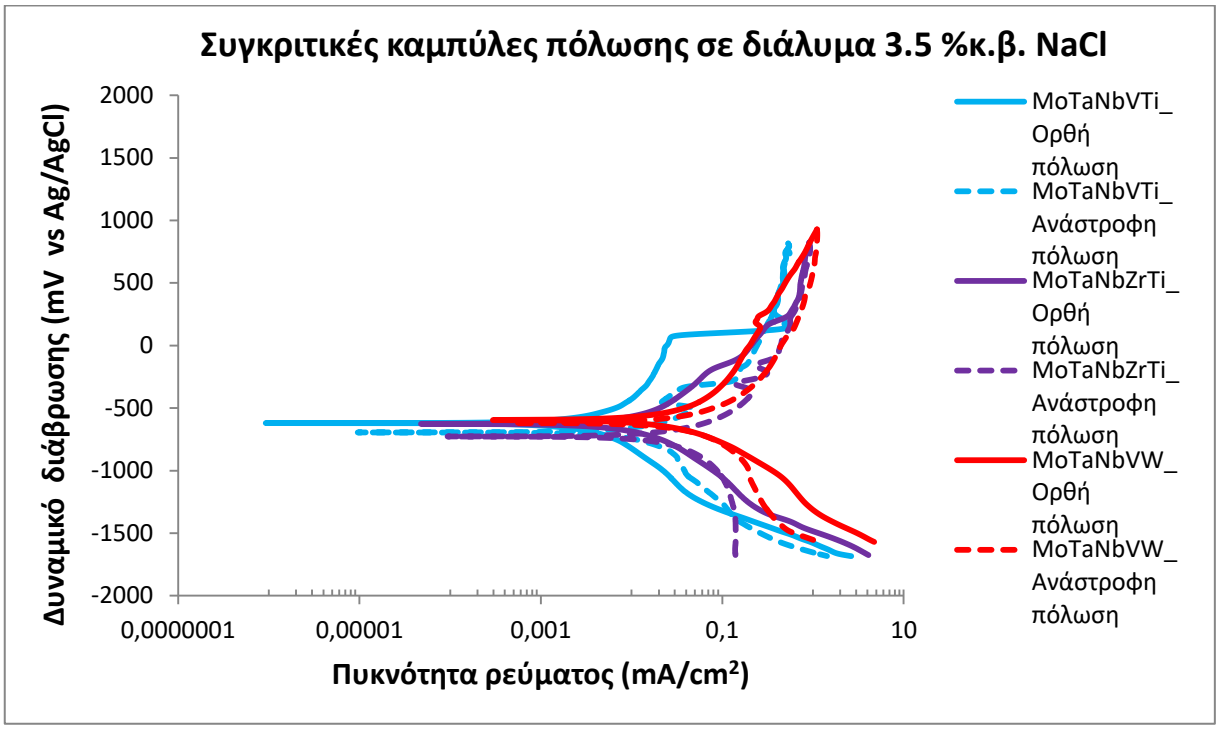
Στην παρούσα υποενότητα παρατίθενται τα συγκριτικά αποτελέσματα μεταξύ των τριών εξεταζόμενων κραμάτων υψηλής εντροπίας ως προς τη συμπεριφορά τους σε διάβρωση στο διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl και στο διάλυμα Hank, αντίστοιχα.

Έτσι, στην **Εικόνα 8.29**, παρουσιάζονται οι συγκριτικές καμπύλες πόλωσης των τριών συστημάτων σε περιβάλλον 3.5%κ.β. NaCl και στην **Εικόνα 8.30** οι αντίστοιχες συγκριτικές καμπύλες πόλωσης σε διάλυμα Hank. Επιπροσθέτως, στον **Πίνακα 8.4** καταγράφονται οι συγκριτικές τιμές διαφόρων μεγεθών διάβρωσης που προέκυψαν από τις ευθείες Tafel (για -100 mV) των τριών συστημάτων.

Οι ευθείες Tafel παρέχουν τη δυνατότητα υπολογισμού της πυκνότητας του ρεύματος διάβρωσης, i_{corr}, η οποία δίνει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την κινητική της διάβρωσης. Οι ευθείες αυτές αποτελούν προέκταση των κυκλικών ποτενσιοδυναμικών πολώσεων σε μεγαλύτερα ή μικρότερα δυναμικά του δυναμικού διάβρωσης της ορθής πόλωσης και υπολογίζονται βάσει των δεδομένων του πειράματος.

Αρχικά, εξετάζοντας τα συγκριτικά διαγράμματα της **Εικόνας 8.29** για τη συμπεριφορά των τριών HEAs στο διαβρωτικό μέσο προσομοίωσης του θαλασσινού νερού, διαπιστώνεται ότι οι καμπύλες πόλωσης των συστημάτων MoTaNbVW και MoTaNbZrTi φέρουν κά-

ποιες ομοιότητες ως προς το γενικό τους σχήμα. Ωστόσο, το σύστημα MoTaNbVW παρουσιάζει ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά έναντι της διάβρωσης οπών στο εν λόγω διάλυμα, μιας και εμφανίζει ελάχιστα πιο ευγενές δυναμικό διάβρωσης σε σχέση με το κράμα MoTaNbZrTi, ενώ παράλληλα διαθέτει και μικρότερο αρνητικό βρόγχο υστέρησης. Επιπλέον, το εν λόγω κράμα εμφανίζει και ελαφρώς μικρότερη διαφορά δυναμικών $E_{corr,rev}$-E_{corr} εν συγκρίσει με το σύστημα MoTaNbZrTi (-66.18 mV vs -71.72 mV).



Εικόνα 8.29: *Συγκριτικά διαγράμματα κυκλικών ποτενσιοδυναμικών καμπυλών πόλωσης για τα τρία εξετασθέντα HEAs σε περιβάλλον διάβρωσης 3.5 %κ.β. NaCl*

Αντίθετα, όπως προκύπτει από την αξιολόγηση των αριθμητικών δεδομένων του **Πίνακα 8.4**, ο ρυθμός γενικής διάβρωσης του κράματος MoTaNbWV φαίνεται πως είναι μεγαλύτερος από το ρυθμό γενικής διάβρωσης του κράματος MoTaNbZrTi ($i_{corr}^{MoTaNbVW}$ = 0.019 mA/cm^2, $i_{corr}^{MoTaNbZrTi}$ = 0.011 mA/cm^2), γεγονός που συνάδει με την παρατήρηση ότι η κύρια μορφή διάβρωσης του πρώτου είναι η γενική και ότι η διάβρωση οπών είναι περιορισμένη.

Σε ότι αφορά το σύστημα MoTaNbVTi, παρατηρείται πως η τιμή του δυναμικού διάβρωσης είναι πολύ κοντά σε αυτή του συστήματος MoTaNbZrTi, ενώ είναι λιγότερο ευγενής ως προς αυτή του συστήματος MoTaNbVW. Ωστόσο, η σπουδαιότερη διαφορά του κράματος αυτού έγκειται στη μορφή του βρόγχου υστέρησης, ο οποίος αρχικά ξεκινά ως θετικός και στη συνέχεια γίνεται αρνητικός. Επιπροσθέτως, με βάση την υπολογισθείσα τιμή της πυκνότητας ρεύματος από τις ευθείες Tafel, το ρεύμα διάβρωσης του συστήματος MoTaNbVTi υπολογίστηκε στα 0.026 mA/cm^2, τιμή μεγαλύτερη σε σχέση με τα δυο άλλα συστήματα. Η παρατήρηση αυτή ωστόσο δε φαίνεται να συμβαδίζει με τα δεδομένα της πραγματικής εικόνας της επιφάνειας και της τομής του δείγματος όπως αυτές μελετήθηκαν

μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης και αντίστοιχων ποσοτικών αναλύσεων, τεχνικές που δεν μαρτύρησαν την παρουσία έντονων φαινομένων υποβάθμισης.

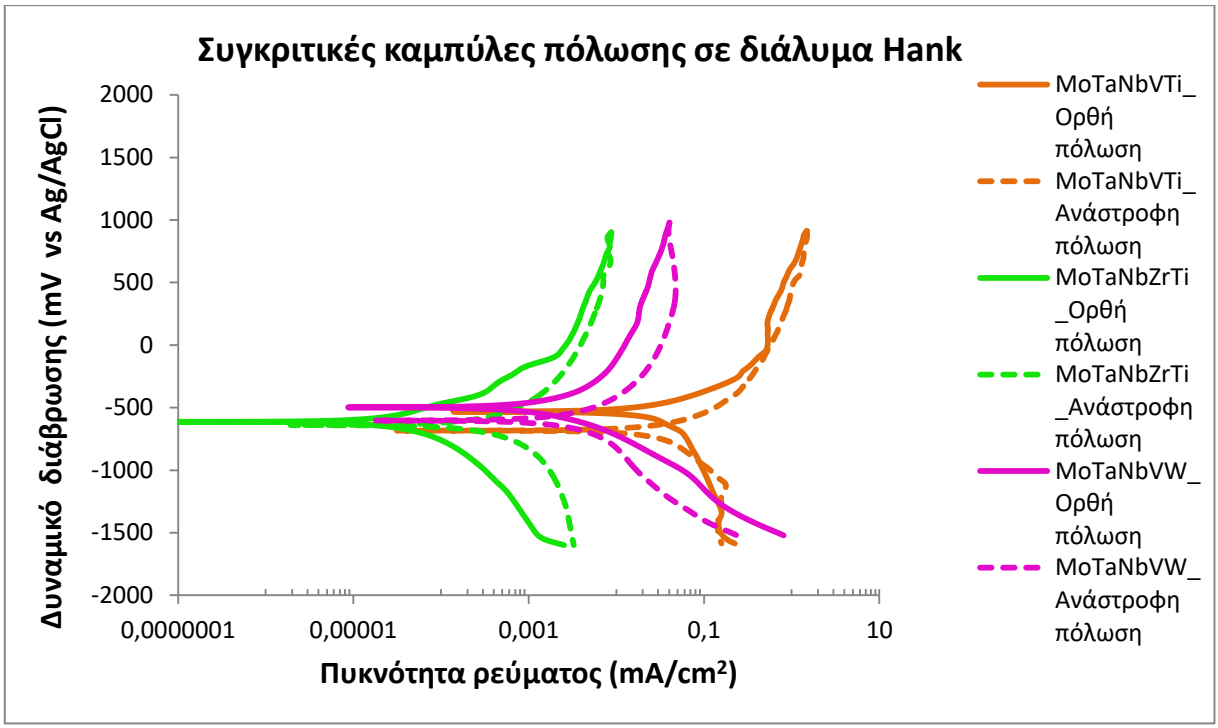
Συμπερασματικά, σε ότι αφορά την απόκριση των τριών HEAs σε διάβρωση έναντι του περιβάλλοντος 3.5 %κ.β. NaCl, σημειώνεται ότι σε γενικές γραμμές τα τρία κράματα υψηλής εντροπίας διαβρώνονται σε μικρό βαθμό, με τη γενική διάβρωση να φαίνεται ως ο ισχύοντας μηχανισμός. Στα συστήματα MoTaNbVW και MoTaNbZrTi εντοπίστηκαν επίσης σημάδια περικρυσταλλικής διάβρωσης (υπό την έννοια της ενδοδενδριτικής διάβρωσης, λόγω της παρουσίας των πλούσιων σε Nb-V και Zr-Ti φάσεων, αντίστοιχα). Αν και τα δεδομένα της ηλεκτροχημείας πιστοποίησαν την καλή συμπεριφορά των δειγμάτων, υπήρξαν και ορισμένα σημεία απόκλισης ως προς τις προηγούμενες παρατηρήσεις.

Τέλος, το σύστημα MoTaNbVTi δεν εμφάνισε παρόμοιες ενδείξεις περικρυσταλλικής διάβρωσης και παρά το γεγονός ότι μέσω της ηλεκτροχημείας προέκυψε η μεγαλύτερη τιμή πυκνότητας ρεύματος, το στοιχείο αυτό δεν επαληθεύτηκε και από την πραγματική εξέταση των επιφανειών-τομών διάβρωσης.

Προχωρώντας στο δεύτερο σκέλος σύγκρισης των αποτελεσμάτων των τριών HEAs σε περιβάλλον διάβρωσης τύπου Hank, από τα δεδομένα της **Εικόνας 8.30** καταγράφεται μια σημαντικότερη διαφοροποίηση αυτών ως προς τη μορφή των καμπυλών πόλωσης. Αναλυτικότερα, το κράμα MoTaNbWV εμφανίζει τα ευγενέστερα δυναμικά διάβρωσης ορθής πόλωσης σε σχέση με τα δυο άλλα συστήματα και μικρότερο αρνητικό βρόγχο υστέρησης συγκριτικά με το σύστημα MoTaNbZrTi. Μαζί μ' αυτά, το κράμα MoTaNbWV επέδειξε και πολύ βραδεία κινητική διάβρωσης (i_{corr} = 0,0029 mA/cm^2), υποδεικνύοντας τη μικρή τάση προς διάβρωση.

Πίνακας 8.4: *Συγκριτικές τιμές μεγεθών διάβρωσης που προέκυψαν από τις ευθείες Tafel (για -100 mV)*

-100 mV		**Διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl**	**Διάλυμα Hank**
MoTaNbWV	i_{corr} (mA/cm^2)	0,019 ± 0,0015	0,0029 ± 0,001
	E_{corr} (mV)	-567,99 ± 39	-497,94 ± 48
	$E_{corr,rev}$ (mV)	-634,17 ± 22	-603,10 ± 11
	R^2	0,9926 ± 0,003	0,9905 ± 0,002
MoTaNbZrTi	i_{corr} (mA/cm^2)	0,011 ± 0,007	-
	E_{corr} (mV)	-645,73 ± 28	-612,98 ± 134
	$E_{corr,rev}$ (mV)	-717,45 ± 14	-638,55 ± 12
	R^2	0,9871 ± 0,004	-
MoTaNbVTi	i_{corr} (mA/cm^2)	0,026 ± 0,0011	-
	E_{corr} (mV)	-619,73 ± 19	-599,18 ± 49
	$E_{corr,rev}$ (mV)	-694,41 ± 17	-602,12 ± 45
	R^2	0,9995 ± 0,079	-



Εικόνα 8.30: *Συγκριτικά διαγράμματα κυκλικών ποτενσιοδυναμικών καμπυλών πόλωσης για τα τρία εξετασθέντα HEAs σε διάλυμα διάβρωσης Hank*

Επιπροσθέτως, το σύστημα MoTaNbZrTi ήταν αυτό στο οποίο καταγράφηκαν οι μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος, αλλά τα λιγότερο ευγενή δυναμικά ορθής πόλωσης.

Συμπερασματικά, η διεξαγωγή των πειραμάτων υδατικής διάβρωσης σε δύο διαφορετικά διαλύματα, 3.5 %κ.β. NaCl και Hank, έδειξε ότι το κράμα υψηλής εντροπίας MoTaNbWV συμπεριφέρεται καλύτερα και στις δύο περιπτώσεις, ενώ το διάλυμα στο οποίο τα τρία κράματα παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη αντίσταση σε διάβρωση είναι αυτό που προσομοιάζει τα σωματικά υγρά. Σε γενικές γραμμές τα κράματα υψηλής εντροπίας διαβρώνονται σε μικρό βαθμό, με τη γενική (ενδοδενδριτική) διάβρωση να φαίνεται ως ο ισχύοντας μηχανισμός στις περισσότερες περιπτώσεις. Ο συνδυασμός κράματος-διαλύματος με τη μεγαλύτερη αντίσταση σε υδατική διάβρωση φαίνεται πως είναι αυτός μεταξύ του κράματος MoTaNbWV και του διαλύματος Hank. Η κατά πολύ βελτιωμένη συμπεριφορά των κραμάτων στο διάλυμα Hank οφείλεται πιθανώς στην πολύ μικρότερη συγκέντρωση των επιθετικών Cl^- που δρουν στο διάλυμα 3.5 %κ.β. NaCl, προκαλώντας μεγαλύτερα σημάδια υποβάθμισης.

Δ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ – ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9

9.1 Συμπεράσματα

Εν κατακλείδι, από τις παρατηρήσεις των αποτελεσμάτων προκύπτουν τα εξής συμπεράσματα ως προς τα επιμέρους χαρακτηριστικά και ιδιότητες των μελετώμενων δομών:

❖ Μικροδομικά Χαρακτηριστικά και Μηχανισμοί Στερεοποίησης

● Σύστημα MoTaNbVW:

- Το σύστημα MoTaNbVW συνίσταται από τη χαρακτηριστική κυβική τριπλέτα MoTaNb και την προσθήκη σε αυτή δυο κυβικών στοιχείων (V, W).
- Το ισο-ατομικό αυτό σύστημα παρασκευάστηκε επιτυχώς μέσω της τεχνικής τήξης τόξου εν κενώ και την εφαρμογή πέντε ανατήξεων, με στόχο την καλύτερη ομοιογένεια του τελικού κράματος.
- Η εφαρμογή των θεωρητικών μοντέλων πρόβλεψης δημιουργίας στερεών διαλυμάτων επί της ονομαστικής του σύστασης, προέβλεψε τη δημιουργία ενός σταθερού μονοφασικού στερεού διαλύματος bcc τύπου.
- Η αξιολόγηση των δεδομένων Περίθλασης Ακτίνων-Χ υπέδειξε την παρουσία ενός κύριου bcc_1 κρυσταλλικού πλέγματος και ενός δεύτερου bcc_2, με συνολική σταθερά πλέγματος a = 3.1827 Å.
- Το κράμα εμφάνισε χαρακτηριστικά δενδριτικής μορφολογίας, με την απόσταση των δευτερογενών δενδριτών να προσδιορίζεται περί τα 20 μm.
- Εντός της ενδοδενδριτικής περιοχής, που κατά την τήξη στερεοποιείται τελευταία, εντοπίστηκε σαφής διαχωρισμός των στοιχείων του V και το Nb, εξαιτίας των χαμηλότερων σημείων τήξης τους, ενώ το κύριο σώμα των δενδριτικών βραχιόνων αποδείχθηκε πλουσιότερο στα στοιχεία του Mo, του Ta και του W.
- Η εφαρμογή των θεωρητικών μοντέλων πρόβλεψης τόσο στη συνολική πραγματική σύσταση του κράματος, όσο και στις επιμέρους συστάσεις των δενδριτών και ενδοδενδριτών, απέτυχε να ερμηνεύσει τον παρατηρούμενο διαχωρισμό.
- Ωστόσο, κάνοντας χρήση ορισμένων ακόμα γεωμετρικών και θερμοδυναμικών παραγόντων, δόθηκε μια πιθανή εξήγηση του φαινομένου.

● Σύστημα MoTaNbZrTi:

- Το σύστημα MoTaNbrTi παρασκευάστηκε επιτυχώς μέσω της τεχνικής τήξης τόξου εν κενώ.
- Κατά το σχεδιασμό του, η εφαρμογή των προτεινόμενων θεωρητικών μοντέλων στην ονομαστική του σύσταση δεν έδωσε κάποια ένδειξη διαφορισμού.

- Το διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ προσδιόρισε την παρουσία μιας κυβικής και μιας εξαγωνικής φάσης, ενώ τα δεδομένα της μικροσκοπίας/στοιχειακής ανάλυσης υπέδειξαν την παραλαβή μιας δενδριτικής δομής με έντονα σημάδια διαφορισμού του Zr εντός του ενδοδενδριτικού χώρου.
- Και σε αυτή την περίπτωση η εφαρμογή των θεωρητικών μοντέλων επί της ακριβούς σύστασης του συνολικού κράματος και των διαχωρισμένων περιοχών αυτού, υπέδειξαν την αδυναμία πλήρους πρόβλεψης και ερμηνείας του παρατηρούμενου διαχωρισμού.
- Παρόλα αυτά, η αξιολόγηση ορισμένων ακόμα παραγόντων (πχ. τιμές δυαδικών ζευγών θερμοδυναμικών μεγεθών, συντελεστής συμμετοχής, γεωμετρικοί όροι) ερμήνευσαν ικανοποιητικά τα φαινόμενα διαφορισμού.

● **Σύστημα $Mo_xTaNbVTi$:**

- Το σύστημα $Mo_xTaNbVTi$ παρασκευάστηκε επιτυχώς μέσω τήξης τόξου εν κενώ, τόσο στην ισο-ατομική του σύσταση, όσο και με μεταβαλλόμενα ποσοστά συμμετέχοντος Mo (x = 0.25 at.% και x = 0.75 at.%).
- Σχετικά με την ισο-ατομική σύσταση, η εφαρμογή των θερμοδυναμικών και γεωμετρικών μοντέλων επί της ονομαστικής σύστασης, έδωσε κάποιες πρώτες ενδείξεις απόκλισης από τη μονοφασικότητα.
- Το ισο-ατομικό σύστημα συνίσταται από δυο κυβικά και ένα εξαγωνικό κρυσταλλικό πλέγμα με βάση τα δεδομένα Περίθλασης Ακτίνων-Χ.
- Η παρατήρηση της μικροδομής επί της τομής του ισο-ατομικού κράματος, υπέδειξε την παρουσία δυο διακριτών μορφολογιών: α) Μιας χαρακτηριστικής δενδριτικής διαμόρφωσης κοντά στον πυθμένα του μηνίσκου και β) Μια ισο-αξονικής δομής που αναπτύσσεται μακριά απ' αυτόν.
- Στην πρώτη περίπτωση, η περιορισμένη δράση της εκλυόμενης λανθάνουσας θερμότητας εικάζεται πως ευθύνεται για την παραλαβή των χαρακτηριστικών ευμεγεθών δενδριτών με έντονη κατευθυντικότητα, ενώ στη δεύτερη περίπτωση η έντονη έκφρασή της οδήγησε σε φαινόμενα δευτερογενούς εκλέπτυνσης, εξαιτίας της πυρηνοποίησης ως αποτέλεσμα της διάσπασης των δενδριτών και της γεφύρωσης των κόκκων.
- Σε ότι αφορά τις στοιχειακές αναλύσεις του ισο-ατομικού κράματος, και στις δυο μορφολογίες, οι περιοχές που στερεοποιήθηκαν πρώτες εντοπίστηκαν πλουσιότερες στα κυβικά στοιχεία, ενώ εντός του «οιονοί» (κατά περίπτωση) ενδοδενδριτικού χώρου αυξήθηκε σημαντικά ο διαφορισμός του Ti.
- Η εφαρμογή των θεωρητικών μοντέλων επί της ακριβούς σύστασης του ισο-ατομικού κράματος (συνολική περιοχή και διαχωρισμένες περιοχές) υπογράμμισε την αδυναμία των περισσοτέρων μοντέλων στην επαρκή πρόβλεψη της ακριβούς μικροδομικής συμπεριφοράς του κράματος, που σχετίστηκε με φαινόμενα έντονου διαφορισμού στον ενδοδενδριτικό χώρο.
- Για τα κράματα με σύσταση σε Mo ίση με x = 0.25 at.% και x = 0.75 at.%, η εφαρμογή των πειραματικών θερμοδυναμικών και γεωμετρικών μοντέλων έδωσαν κάποιες πρώτες ενδείξεις για πιθανό διαφορισμό.
- Τα κράματα επέδειξαν όντως στοιχεία διαχωρισμού, καθώς και εκλέπτυνσης της μικροδομής τους με αύξηση του περιεχόμενου Mo.

- Ο διαχωρισμός ερμηνεύτηκε κάνοντας χρήση θερμοδυναμικών και γεωμετρικών παραγόντων, ενώ η εκλέπτυνση της μικροδομής με την αύξηση του ποσοστού του συμμετέχοντος Mo συσχετίστηκε με τη επίδραση διαφορετικής υπόψυξης στις δυο δομές. Αναλυτικότερα, η ερμηνεία των τιμών του συντελεστή κατανομής, ο περιορισμός της liquidus, η επιβράδυνση της ανάπτυξης των κόκκων λόγω παραμόρφωσης του πλέγματος και η διαφορετική έκταση του recalescensce ήταν κάποιες από τις πιθανές αιτίες των φαινομένων εκλέπτυνσης.

● **<u>Σύστημα HfZrTiNbV</u>:**

- Το σύστημα HfZrTiNbV παρασκευάστηκε επιτυχώς μέσω τήξης τόξου εν κενώ σε μη ισο-ατομική σύσταση. Η βασική τριπλέτα στοιχείων από τα οποία αποτελείται είναι το HfZrTi με την προσθήκη σε μικρότερα ποσοστά δυο κυβικών στοιχείων (Nb,V).
- Η εφαρμογή των περισσότερων εμπειρικών μοντέλων πρόβλεψης επί της ονομαστικής σύστασης προέβλεψε την παραλαβή μιας απλής δομής στερεού διαλύματος.
- Η αξιολόγηση ωστόσο της κρυσταλλικής του δομής υπέδειξε τη δημιουργίας μιας κυβικής και μιας εξαγωνικής φάσης.
- Η παρατήρηση της μικροδομής του συστήματος επιβεβαίωσε τα φαινόμενα του διαφορισμού, λόγω τις παρουσίας δυο ευδιάκριτων περιοχών, γεγονός ωστόσο που δεν στηρίχθηκε πλήρως και από την εφαρμογή των εμπειρικών μοντέλων στις περιοχές αυτές.
- Η πρωτογενής φάση στερεοποίησης είναι πλούσια στα στοιχεία του Hf και του Zr, αποδεικνύοντας ότι η έναρξη της στερεοποίησης επηρεάστηκε από τα στοιχεία που διέθεταν θερμοκρασίες τήξης υψηλότερες από τη θερμοκρασία liquidus μη ισορροπίας, ενώ παράδοξο αποτέλεσε η μικρή συγκέντρωση του Nb (στοιχείο με το υψηλότερο σημείο τήξης μεταξύ των συμμετεχόντων) σε αυτή.
- Η ερμηνεία του παραδόξου αυτού πραγματοποιήθηκε κάνοντας χρήση στοιχείων από τα δυαδικά διαγράμματα φάσεων και από την περαιτέρω ανάλυση των παραμετρικών μοντέλων.
- Από αυτά προέκυψε ότι τόσο το Zr, όσο και το Hf είναι ικανά να εμποδίσουν ή έστω να επιβραδύνουν την πυρηνοποίηση του Nb ως πρωτογενή φάση, τουλάχιστον σε ότι αφορά κάποιες συγκεκριμένες συστάσεις.
- Επίσης, το Zr και το Hf έδρασαν, πιθανώς μεταξύ και των υπολοίπων στοιχείων του κράματος, συνεργατικά ώστε να διευρύνουν ή έστω να μετακινήσουν το εύρος συστάσεων για το οποίο οι γραμμές liquidus-solidus συμπίπτουν με βάση τις σχετικές τους συστάσεις.
- Τέλος, η κατανομή των κραματικών στοιχείων τόσο εντός της πρωτογενούς, όσο και εντός της τελευταίας στερεοποιούμενης φάσης, φάνηκε να ελέγχεται ισχυρά από τις τιμές της διαφοράς ενθαλπίας ανάμειξης μεταξύ των δυαδικών ζευγών των εξεταζόμενων στοιχείων, τις τιμές της παραμόρφωσης πλέγματος και τις τιμές του παράγοντα Φ που σχετίζεται με τη διαφορά της ενέργειας Gibbs για το σχηματισμό στερεών διαλυμάτων.

● **Σύστημα HfZrTiMoW:**

- Το σύστημα HfZrTiMoW παρασκευάστηκε επιτυχώς σε σχεδόν ισο-ατομική σύσταση μέσω της τεχνικής τήξης τόξου εν κενώ.
- Το σύστημα αποτελείται από τη χαρακτηριστική εξαγωνική τριπλέτα HfZrTi και τη συμμετοχή δυο κυβικών στοιχείων (Mo, W) διαφορετικού σημείου τήξης σε σχέση με την προηγούμενη δομή.
- Κατά το σχεδιασμό του συστήματος, η εφαρμογή των παραμετρικών μοντέλων στην ονομαστική του σύσταση δεν έδωσε μια ξεκάθαρη πρόβλεψη για τη διαμόρφωση μιας απλής φάσης στερεού διαλύματος.
- Πράγματι, σύμφωνα με τα δεδομένα Περίθλασης Ακτίνων-Χ, το κράμα εμφάνισε δυο φάσεις, μια κυβική και μια εξαγωνική.
- Η παρατήρηση της μικροδομής του επιβεβαίωσε την ύπαρξη διαφορισμού στο σύστημα, λόγω της παρουσίας δυο ευδιάκριτων περιοχών. Αποκάλυψε επίσης την παραλαβή μιας ιδιαίτερα λεπτομερούς διαμόρφωσης με ισο-αξονικά χαρακτηριστικά.
- Από πλευράς στοιχειομετρίας, η πρωτογενής φάση εμφάνισε υψηλά ποσοστά των δυο κυβικών στοιχείων (Mo και W), ενώ εντός της δευτερογενούς φάσης αυξήθηκε ο διαφορισμός των εξαγωνικών στοιχείων (Hf, Zr). Η κατανομή του Ti ήταν αρκετά ομοιόμορφη σε όλη την έκταση της εξεταζόμενής μικροδομής.
- Η λεπτομερής διαμόρφωση αποδόθηκε στην πιθανή εμφάνιση φαινομένων ανώμαλης ευτηκτικής στερεοποίησης. Το στοιχείο αυτό ενισχύθηκε από την ύπαρξη ενός υψηλού βαθμού υπόψυξης, τα δεδομένα των δυαδικών διαγραμμάτων φάσεων και λαμβάνοντας υπόψη τις μεταβλητές της θερμοκρασιακής βαθμίδας στο υγρό και της βαθμίδας της σύστασης.
- Έτσι, επικρατούν δυο πιθανά σενάρια ερμηνείας των μικροδομικών χαρακτηριστικών του κράματος που βασίζονται είτε στην επίδραση του σημείου τήξης, είτε στην ύπαρξη φαινομένων ανώμαλης ευτηκτικής μικροδομής.

● **Σύστημα HfZrTiMoWTa:**

- Το σύστημα HfZrTiMoWTa παρασκευάστηκε επιτυχώς μέσω της τήξης τόξου εν κενώ σε ισο-ατομική σύσταση.
- Η επιλογή των έξι κραματικών στοιχείων μετέβαλλε τον εντροπικό παράγοντα του συστήματος.
- Η εφαρμογή των θεωρητικών μοντέλων πρόβλεψης δημιουργίας φάσεων στερεών διαλυμάτων επί της ονομαστικής του σύστασης, προέβλεψε τη δημιουργία ενός απλού στερεού διαλύματος.
- Το εξεταζόμενο κράμα διαθέτει δυο κυβικές και μια εξαγωνική φάση σύμφωνα με το διάγραμμα Περίθλασης Ακτίνων-Χ.
- Ως προς τα μικροδομικά του χαρακτηριστικά το κράμα εμφάνισε μια λεπτομερής/πυκνή μορφολογία και μια πιο χονδρομερή διαμόρφωση με ενδείξεις περί ανώμαλης ευτηκτικής δομής.
- Τα στοιχεία με τα υψηλότερα σημεία τήξης (Mo, Ta και W) κυριαρχούν εντός της πρωτογενούς φάσης (δενδριτική περιοχή) και για τις δυο διαμορφώσεις (χονδρομερής και

λεπτομερής). Αντιθέτως, εντός των ενδοδενριτικών περιοχών και των δυο διαμορφώσεων αυξάνει σημαντικά ο διαφορισμός των εξαγωνικών στοιχείων (κυρίως Zr και Hf, Ti).
- Η ερμηνεία του παρατηρούμενου διαφορισμού υποστηρίχθηκε από την αξιολόγηση των θερμοδυναμικών μοντέλων της βιβλιογραφίας.
- Η ερμηνεία της πιθανής εμφάνισης ανώμαλου ευτηκτικού μετασχηματισμού συσχετίστηκε με την ανάπτυξη πρωτογενών ευτηκτικών δενδριτών και την παρουσία έντονων φαινομένων υπόψυξης.

❖ Μηχανισμός Ενίσχυσης Μηχανικών Ιδιοτήτων – Μετρήσεις Σκληρότητας

- Τα συστήματα που μελετήθηκαν ως προς τις τιμές σκληρότητάς τους επέδειξαν ιδιαίτερα υψηλές τιμές μικρο και μακρο-σκληρότητας, υποδεικνύοντας τη λειτουργία ενός μηχανισμού ενίσχυσης μέσω της δημιουργίας στερεού διαλύματος.
- Ο μηχανισμός σκλήρυνσης των HEAs σχετίζεται άμεσα με την έντονη παραμόρφωση πλέγματος που προκαλούν οι διαφορετικές κραματικές προσθήκες σε κάθε σύστημα και με τα φαινόμενα της βραδείας κινητικής της διάχυσης, που οδηγούν σε έντονη αλληλεπίδραση των πεδίων παραμόρφωσης γύρω από τις διαταραχές με την καθεαυτή παραμόρφωση πλέγματος.
- Ενδεικτικά για το σύστημα MoTaNbVW υπολογίστηκε η σχετική διαφορά ατομικού μεγέθους των στοιχειακών του ζευγών και η συνολική παραμόρφωση πλέγματος που προκαλεί το κάθε στοιχείο, παράγοντες που υπέδειξαν τη δράση τοπικών εφελκυστικών και θλιπτικών πεδίων τάσεων στο τελικό πλέγμα του κράματος.
- Μέσω της επαλήθευσης ορισμένων ακόμα βιβλιογραφικών όρων (πχ ποσοστιαία κατανομή μέτρου ελαστικότητας και διατομικής απόστασης) επαληθεύτηκε η λειτουργία του ισχύοντος μηχανισμού ενίσχυσης.

❖ Μηχανικές Ιδιότητες – Δοκιμές Θλίψης

- Τα συστήματα MoTaNbVW, MoTaNbZrTi και MoTaNbVTi εξετάστηκαν ως προς τη συμπεριφορά τους σε θλίψη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, με ρυθμό παραμόρφωσης 0.2 mm/min.
- Τα πειραματικά αποτελέσματα των μηχανικών μεγεθών για το σύστημα MoTaNbVW προσέγγισαν ικανοποιητικά τα αντίστοιχα βιβλιογραφικά ευρήματα αν και οι πιθανές αποκλίσεις συσχετίστηκαν στην αλλαγή κάποιων πειραματικών παραμέτρων και κυρίως στη διεύθυνση της μηχανικής φόρτισης.
- Ο κυρίαρχος μηχανισμός θλίψης του συστήματος MoTaNbVW βασίζεται σε φαινόμενα ψαθυρής θραύσης με χαρακτηριστικά διάσπασης/σχισίματος (επίπεδες πλευρές/όψεις, γωνιώδεις πολύπλευρες διαβαθμίσεις, πολυάριθμα σημεία με μοτίβο σε σχήμα αυλακώσεων και σχισμές/γλώσσες.).
- Η θραύση του κράματος MoTaNbVW συνέβη υπό την επίδραση εφελκυστικών τάσεων, με την πλευρική εφελκυστική τάση που προκλήθηκε κατά τη διαμήκη φόρτιση να αποτελεί την κύρια αιτία αστοχίας.

- Για τη θλιπτική συμπεριφορά του συστήματος MoTaNbZrTi, τα δεδομένα που συλλέχθηκαν ήταν τα πρώτα που εντοπίζονται βιβλιογραφικά.
- Και σε αυτή την περίπτωση ο μηχανισμός αστοχίας έφερε τα βασικά χαρακτηριστικά διάσπασης/σχισίματος, ενώ εντοπίστηκε και η ανάπτυξη δευτερογενών ρωγμών που καθόρισαν το μηχανισμό θραύσης του ενδοκοκκώδους σχισμού.
- Τέλος, το σύστημα MoTaNbVTi εξασφάλισε τις βέλτιστες τιμές θλιπτικών μηχανικών μεγεθών μεταξύ των τριών δομών.
- Η μορφολογία των επιφανειών θραύσης του συστήματος MoTaNbVTi διέθετε τα βασικά χαρακτηριστικά του μηχανισμού διάσπασης/ολίσθησης.
- Μακροσκοπικά στο σύστημα MoTaNbVTi έλαβε χώρα ένας μικτός τύπος θραύσης μέσω διάτμησης και αξονικού διαχωρισμού λόγω πλευρικής εφελκυστικής τάσης από τη διαμήκη φόρτιση.
- Η σύγκριση της θλιπτικής συμπεριφοράς των τριών εξεταζόμενων δομών στηρίχθηκε τόσο στις παρατηρούμενες αλλαγές των επιφανειών θραύσης τους, όσο και σε θερμοδυναμικές (πχ ενθαλπία ανάμειξης) και γεωμετρικές (πχ παραμόρφωση πλέγματος) παραμέτρους.
- Τέλος, τα συγκριτικά δεδομένα των θλιπτικών δοκιμών μεταξύ των τριών δομών υψηλής εντροπίας και του εμπορικού υπερ-κράματος Inconel 718 υπέδειξαν μεν την παραλαβή συγκρίσιμων τιμών ορισμένων μηχανικών παραμέτρων (πχ μέγιστη αντοχή σε θλίψη), αλλά τη σημαντική διαφορά ως προς άλλες (πχ πλαστικότητα).
- Συμπερασματικά, οι βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες των εξεταζόμενων πυρίμαχων δομών υψηλής εντροπίας αποδίδονται στο μηχανισμό σκλήρυνσης μέσω της δημιουργίας στερεού διαλύματος, ενώ αντίθετα, το υπερ-κράμα Ni Inconel 718 ενισχύεται μέσω του μηχανισμού της κατακρήμνισης.

❖ Φθορά Ολίσθησης

- Τα συστήματα MoTaNbVW, MoTaNbZrTi και MoTaNbVTi εξετάστηκαν ως προς τη συμπεριφορά τους σε φθορά ολίσθησης τύπου σφαίρας-δίσκου με χρήση δυο αντιμαχόμενων υλικών (μεταλλική και κεραμική σφαίρα), σε τρεις αποστάσεις ολίσθησης (400 m, 1000 m και 2000 m).

- **Σύστημα MoTaNbVW:**

- Οι τροχιές φθοράς του συστήματος MoTaNbVW μεταβάλλονταν ως προς το πλάτος του αποτυπώματος με την αύξηση της απόστασης ολίσθησης και για τα δυο αντιμαχόμενα υλικά, λόγω αλλαγής της πραγματικής επιφάνειας επαφής μεταξύ του εξεταζόμενου και του αντιμαχόμενου υλικού.
- Σε ότι αφορά τα δεδομένα απώλειας μάζας και ρυθμού φθοράς, καταγράφηκε μια μείωση στις τιμές τους με αύξηση της απόστασης ολίσθησης για χρήση και των δυο αντιμαχόμενων υλικών.
- Η χρήση της κεραμικής σφαίρας έναντι της σιδερένιας για τη χαμηλότερη απόσταση ολίσθησης (400 m) προκάλεσε το μεγαλύτερο ρυθμό φθοράς. Σε όλες τις άλλες περι-

πτώσεις, οι τιμές του ρυθμού φθοράς που προέκυψαν από τη χρήση της κεραμικής σφαίρας ήταν χαμηλότερες σε σχέση με τις αντίστοιχες της μεταλλικής.

- Το γεγονός αυτό αποδίδεται α) στο ότι τα οξείδια του αλουμινίου που σχηματίζονται κατά τη φθορά του αντίστοιχου αντιμαχόμενου υλικού, εμφανίζουν καλύτερη λιπαντική δράση σε σχέση με αυτά του σιδήρου και β) στην παρουσία ρωγμών επί του αποτυπώματος της φθοράς που προκαλούν αποκόλληση - απομάκρυνση υλικού από την επιφάνεια που φθείρεται (400 m, μεταλλική σφαίρα).
- Αντίθετα, στις μεγαλύτερες αποστάσεις ολίσθησης με χρήση της μεταλλικής σφαίρας, εντοπίστηκε περιορισμένος σχηματισμός οξειδίων που οδήγησε στην αύξηση των αντίστοιχων ρυθμών φθοράς.
- Οι τιμές του συντελεστή τριβής ακολούθησαν την ίδια εξέλιξη όπως και αυτές και του ρυθμού φθοράς. Πιο συγκεκριμένα, ο συντελεστής τριβής μειώθηκε καθώς η δοκιμή φθοράς εξελίχθηκε σε μεγαλύτερες αποστάσεις, λόγω της αντίστοιχης μείωσης των μηχανικών αλληλεπιδράσεων μεταξύ του εξεταζόμενου και του αντιμαχόμενου υλικού.
- Τέλος, τα ψήγματα φθοράς κατέστησαν πιο λεπτομερή με την αύξηση της απόστασης ολίσθησης, ενώ στις μικρότερες αποστάσεις ολίσθησης (400 m) εντοπίστηκαν μεταξύ των οξειδωμένων σωματιδίων και τεμάχια προερχόμενα από την καταπόνηση των αντίστοιχων σφαιρών.

- **<u>Σύστημα MoTaNbZrTi</u>:**

- Το σύστημα MoTaNbZrTi εμφάνισε διαφορετικά χαρακτηριστικά και μηχανισμούς φθοράς με χρήση των δυο αντιμαχόμενων υλικών.
- Η χρήση της μεταλλικής σφαίρας οδήγησε στην παραλαβή ευρύτερων αποτυπωμάτων με αύξηση της απόστασης ολίσθησης.
- Για τη μεταλλική σφαίρα, καταγράφηκε μικρή πτώση στις τιμές της απώλειας μάζας και συνεπώς στο ρυθμό φθοράς με αύξηση της απόστασης ολίσθησης, ενώ ίδια ήταν και η εξέλιξη των τιμών του συντελεστή τριβής.
- Το ανάγλυφο των τροχιών φθοράς με χρήση της μεταλλικής σφαίρας ήταν σχετικά ομαλό και στις τρεις αποστάσεις ολίσθησης, με τις μικρότερες αποστάσεις (400 m και 1000 m) να είναι οι πιο επηρεασμένες (περιορισμένος σχηματισμός οξειδίων, εμφάνιση ρωγμών μικρής έκτασης). Αντίθετα, για απόσταση 2000 m, η ανίχνευση πολυάριθμων οξειδίων του σιδήρου σε συνδυασμό με την εκλέπτυνση των ψηγμάτων ερμήνευσε την παραλαβή των μειωμένων τιμών ρυθμού φθοράς.
- Η χρήση της κεραμικής σφαίρας ως αντιμαχόμενο υλικό για το σύστημα MoTaNbZrTi καιη διαμόρφωση των αποτελεσμάτων της φθοράς του, επηρεάστηκε σε μεγάλο βαθμό από την έντονη καταπόνηση του αντιμαχόμενου σώματος.
- Οι τροχιές της φθοράς στην περίπτωση της κεραμικής σφαίρας ήταν ιδιαίτερες ευρείς ως προς το πλάτος τους σε όλες τις αποστάσεις ολίσθησης, επηρεάζοντας άμεσα και τα αριθμητικά δεδομένα της απώλειας μάζας και του ρυθμού φθοράς.
- Η αύξηση της απόστασης ολίσθησης συνοδεύτηκε από αύξηση του ρυθμού φθοράς και του συντελεστή τριβής, ενώ το έντονα παραμορφωμένο ανάγλυφο των τροχιών της φθοράς και ο σχηματισμός ρωγμών ερμήνευσε τα δεδομένα αυτά.

- Η παρουσία μεγάλων τμημάτων από την καταπόνηση της κεραμικής σφαίρας που εντοπίστηκαν μεταξύ των ψηγμάτων, επιβεβαίωσε την έντονη καταπόνηση του κεραμικού αντιμαχόμενου υλικού για απόσταση ολίσθησης άνω των 1000 m.

- **<u>Σύστημα MoTaNbVTi</u>:**

- Και το σύστημα MoTaNbVTi επέδειξε διαφορετικά χαρακτηριστικά στον τρόπο καταπόνησής του με τη χρήση των δυο αντιμαχόμενων υλικών.
- Στην περίπτωση της μεταλλικής σφαίρας, το πλάτος του αποτυπώματος της φθοράς αυξήθηκε ελαφρώς με την αύξηση της απόστασης ολίσθησης από τα 400 m στα 1000 m ολίσθησης, ενώ μειώθηκε από εκεί ως τα 2000 m εμφανίζοντας έντονα σημάδια καταπόνησης στο εσωτερικό τμήμα της τροχιάς του.
- Από τα δεδομένα απώλειας μάζας, ρυθμού φθοράς και συντελεστή διακρίνεται ότι το σύστημα εμφάνισε έναν αρχικό ρυθμό φθοράς στην περίπτωση των 400 m ολίσθησης, στα 1000 m η τιμή αυτού μειώθηκε και στα 2000 m αυξήθηκε ξανά, αγγίζοντας την αρχική του τιμή.
- Η αύξηση της απόστασης ολίσθησης από τα 400 στα 1000 και τελικά στα 2000 m, συνοδεύτηκε από μια σημαντική τροποποίηση στην ποσότητα και στην προέλευση των σχηματιζόμενων οξειδίων επί των τροχιών, ενώ η παρατηρούμενη αύξηση στην τιμή του ρυθμού φθοράς στα 2000 m, σχετίστηκε πιθανώς με φαινόμενα θερμικής κόπωσης στις εξεταζόμενες επιφάνειες επαφής.
- Τα ψήγματα φθοράς που συλλέχθηκαν από τις τρείς αποστάσεις ολίσθησης με χρήση του μεταλλικού αντιμαχόμενου υλικού διέφεραν τόσο ως προς το μέγεθος, όσο και ως προς τη μορφολογία τους. Η αύξηση της απόστασης ολίσθησης οδήγησε στην παραλαβή λεπτομερέστερων ψηγμάτων, πλούσιων σε οξειδωμένες φάσεις.
- Η χρήση της κεραμικής σφαίρας κατά την τριβολογική εξέταση του συστήματος MoTaNbVTi οδήγησε στην αύξηση του εύρους των τροχιών φθοράς με αύξηση της απόστασης ολίσθησης.
- Το σύστημα βελτίωσε τις τιμές απώλειας μάζας και συνεπώς του ρυθμού φθοράς του καθώς η φθορά εξελίσσεται σε μεγαλύτερες αποστάσεις ολίσθησης εξαιτίας του σχηματισμού οξειδωμένων φάσεων που δρουν σαν λιπαντικά μέσα.
- Παρόμοιες ήταν οι διαπιστώσεις και για τις τιμές του συντελεστή τριβής.
- Η βελτίωση της τριβολογικής απόκρισης του κράματος με αύξηση της απόστασης ολίσθησης συνδέθηκε με την ύπαρξη ενός σχετικά ομαλού ανάγλυφου των τροχιών της φθοράς (ειδικότερα στις μεγαλύτερες αποστάσεις) και μια προοδευτική αύξηση των σχηματιζόμενων οξειδίων στα ψήγματα.

- Τέλος από την αξιολόγηση των συγκριτικών δεδομένων για τα αποτελέσματα φθοράς ολίσθησης των τριών πυρίμαχων κραμάτων, το σύστημα MoTaNbZrTi, αναδείχθηκε το βέλτιστο σύστημα, συνδυάζοντας τη μικρότερη πυκνότητα, τις παρόμοιες τιμές σκληρότητας με τα άλλα δυο κράματα και τις βέλτιστες τιμές ρυθμού φθοράς.
- Από τη σύγκριση των πυρίμαχων δομών με το εμπορικό υπερ-κράμα Inconel 718 διαφάνηκε η υπεροχή των τριών HEAs σε όλες τις πειραματικές συνθήκες.

❖ Ηλεκτροχημική Διάβρωση

- Τα συστήματα MoTaNbVW, MoTaNbZrTi και MoTaNbVTi εξετάστηκαν ως προς τη συμπεριφορά τους σε δοκιμές υδατικές διάβρωσης σε περιβάλλον προσομοίωσης του θαλασσινού νερού (διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl) και των υγρών του ανθρωπίνου σώματος (διάλυμα Hank).

- **Σύστημα MoTaNbVW:**

- Από την καμπύλη πόλωσης σε περιβάλλον 3.5%κ.β. NaCl υποδείχθηκε ότι το κράμα είναι επιδεκτικό σε τοπική διάβρωση.
- Ωστόσο, η απουσία περιοχών μεγάλης και απότομης αύξησης του ρεύματος, το γεγονός ότι το δυναμικό διάβρωσης της ανάστροφης πόλωσης είναι λιγότερο ευγενές σε σχέση με το δυναμικό διάβρωσης της ορθής πόλωσης και η μικρή διαφορά στις μεταξύ τους τιμές, δημιούργησε κάποιες επιφυλάξεις για τον παραπάνω ισχυρισμό.
- Η αναλυτικότερη εξέταση του ανοδικού τμήματος της καμπύλης ορθής πόλωσης σε συνδυασμό με την παρατήρηση των τομών και επιφανειών διάβρωσης, υπέδειξε πως το φαινόμενο είναι κυρίως επιφανειακό και δεν έχει εισχωρήσει στο υλικό.
- Η παρουσία υψηλών ποσοστών Cl^- στις διεπιφάνειες μεταξύ δενδριτών και ενδοδενδριτών υποδηλώνει την υψηλή αντιδραστικότητα αυτού με στοιχεία του κράματος.
- Ο μηχανισμός διάβρωσης που κυριαρχεί στο κράμα είναι η γενική διάβρωση στην επιφάνειά του και στα όρια δενδριτών/ενδοδενδριτών με αποτέλεσμα τη διάλυση των ενδοδενδριτών, λόγω της διαφοράς ηλεκτροχημικού δυναμικού μεταξύ των δενδριτών (πλούσιοι στα ευγενέστερα στοιχεία Mo, Ta, W) και των ενδοδενδριτών (πλούσιοι στα αντιδραστικότερα στοιχεία Nb και V).
- Από την αξιολόγηση των κυκλικών πολώσεων σε διάλυμα Hank, υποδείχθηκε αρχικά πως το κράμα είναι αρκετά επιδεκτικό σε τοπική διάβρωση και συγκεκριμένα σε διάβρωση οπών, ωστόσο η πιθανότητα επικράτησης της γενικής διάβρωσης ως του ισχύοντος μηχανισμού (με περιορισμένο το φαινόμενο δημιουργίας οπών) αναδείχθηκε ισχυρότερη.
- Από τη μελέτη της τομής του κράματος παρατηρήθηκε ο σχηματισμός ενός επιστρώματος οξειδίων στο σημείο της τομής, το οποίο προσδίδει παθητικοποίηση.
- Ωστόσο, η ύπαρξη ελαττωμάτων υποκείμενων των οξειδίων, πιθανόν οδήγησαν σε περικρυσταλλική διάβρωση (υπό την έννοια της περι-ενδοδενδριτικής διάβρωσης).
- Συμπερασματικά, θα μπορούσε να υπογραμμιστεί ότι η κινητήρια δύναμη της διάβρωσης είναι η διαφορά ηλεκτροχημικών δυναμικών μεταξύ των ευγενέστερων δενδριτών και των αντιδραστικότερων ενδοδενδριτών (που φέρουν υψηλά ποσοστά Nb και V).
-

- **Σύστημα MoTaNbZrTi:**

- Από την καμπύλη πόλωσης σε περιβάλλον 3.5%κ.β. NaCl αρχικά υποδείχθηκε ότι το κράμα είναι επιδεκτικό σε τοπική διάβρωση και συγκεκριμένα σε διάβρωση οπών, σχηματίζοντας έναν αρκετά μεγάλο αρνητικό βρόγχο υστέρησης.

- Η αναλυτικότερη ερμηνεία των σταδίων διάβρωσης κατά το ανοδικό τμήμα της ορθής πόλωσης σε συνδυασμό με την παρατήρηση των επιφανειών και τομών των διαβρωμένων δειγμάτων υπέδειξε την παρουσία ενδείξεων τοπικά εντοπισμένης περικρυσταλλικής διάβρωσης στις ενδοδενδριτικές περιοχές.
- Η διάβρωση ξεκινά στη διεπιφάνεια μεταξύ δενδριτών/ενδοδενδριτών και συνεχίζει επιλεκτικά στους ενδοδενδρίτες, αφήνοντας τη μήτρα εντελώς ανέπαφη.
- Σε κάθε περίπτωση, η κατάσταση της διαβρωμένης επιφάνειας αποδείχθηκε αρκετά καλή, γεγονός που υποδηλώνει τη μικρή διάβρωση που υπέστη το δείγμα.
- Συμπερασματικά, ο κύριος μηχανισμός διάβρωσης είναι ο σχηματισμός γαλβανικών κελιών μεταξύ ενδοδενδριτών (συστάσεις πλούσιες (κυρίως) σε Zr και (λιγότερο) σε Ti), και μήτρας (συστάσεις πλούσιες στα πιο ευγενή πυρίμαχα μέταλλα, όπως αυτά του Mo, του Ta και του Nb), περιοχές οι οποίες διαθέτουν στοιχεία με διαφορετική σειρά αντιδραστικότητας στα θαλασσινό νερό.
- Από την αξιολόγηση των κυκλικών πολώσεων σε διάλυμα Hank, προέκυψε ανάλογος μηχανισμός διάβρωσης με αυτόν που επικράτησε στο διάλυμα 3.5%κ.β. NaCl.
- Ωστόσο, το διάλυμα Hank δεν περιέχει σε μεγάλη ποσότητα τα τόσο επιθετικά ιόντα Cl^- που δημιουργούν έντονα φαινόμενα οπών στα όρια δενδριτών/ενδοδενδριτών.
- Έτσι, το φαινόμενο των οπών πιθανόν περιορίστηκε στα όρια ενδοδενδριτών μικρής επιφάνειας/δενδριτών μεγάλης επιφάνειας (μικρή άνοδος-μεγάλη κάθοδος).

- **<u>Σύστημα MoTaNbZVTi</u>:**

- Από την καμπύλη πόλωσης σε περιβάλλον 3.5%κ.β. NaCl υποδείχθηκε ότι το κράμα είναι επιδεκτικό σε τοπική διάβρωση.
- Η επιφάνεια του δείγματος δεν προσβλήθηκε σχεδόν καθόλου από την παραμονή αυτού εντός του διαβρωτικού μέσου, ενώ μόνο σε μεμονωμένες περιοχές της επιφάνειας εντοπίστηκε ο σχηματισμός κάποιων οξειδωμένων στρωμάτων από άλατα χλωριούχου νατρίου.
- Επιπροσθέτως, δεν φανερώθηκε και κάποια επιλεκτική διάβρωση των ενδοδενδριτών όπως καταγράφηκε στα προηγούμενα συστήματα, ενώ εντοπίστηκε μόνο η παρουσία του χλωριούχου νατρίου επί της επιφάνειας του δείγματος με τη μορφή ενός δικτύου που αναπτύχθηκε σε τυχαία τμήματα αυτού.
- Από την αξιολόγηση των κυκλικών πολώσεων σε διάλυμα Hank, δημιουργήθηκαν κάποιες πρώτες εικασίες για πιθανή επιδεκτικότητα του κράματος σε τοπικές μορφές διάβρωσης, ωστόσο εξαιτίας της μικρής έκτασης του αρνητικού βρόγχου υστέρησης αυτές δεν επιβεβαιωθήκαν πλήρως.
- Πράγματι, η επιφάνεια του κράματος τόσο στην περιοχή των δενδριτικών βραχιόνων, όσο και εντός του ενδοδενδριτικού χώρου δεν έφερε κάποιο σημάδι διάβρωσης.
- Επίσης, η απουσία ιχνών περικρυσταλλικής διάβρωσης, όπως αυτή εντοπίστηκε σε προηγούμενες περιπτώσεις, γύρω από τους ενδοδενδρίτες δεν καταγράφηκε, ενώ και η απουσία οπών υπήρξε περιοριστικός παράγοντας για τη διατύπωση κάποιου σχετικού προτεινόμενου μηχανισμού διάβρωσης.

- Από τα συγκριτικά δεδομένα των τριών HEAs στα δυο εξεταζόμενα διαβρωτικά περιβάλλοντα υποδείχθηκε ότι σε γενικές γραμμές τα τρία κράματα υψηλής εντροπίας διαβρώνονται σε μικρό βαθμό, με τη γενική διάβρωση να φαίνεται ως ο ισχύοντας μηχανισμός.
- Σε περιβάλλον προσομοίωσης του θαλασσινού νερού, το σύστημα MoTaNbVW παρουσίασε ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά έναντι της διάβρωσης οπών σε σχέση με τα άλλα δυο συστήματα, ωστόσο ο ρυθμός γενικής διάβρωσής του ήταν ο μεγαλύτερος.
- Στα συστήματα MoTaNbVW και MoTaNbZrTi εντοπίστηκαν σημάδια ενδοδενδριτικής διάβρωσης, λόγω της παρουσίας των πλούσιων σε Nb-V και Zr-Ti φάσεων, αντίστοιχα.
- Το σύστημα MoTaNbVTi δεν εμφάνισε παρόμοιες ενδείξεις διάβρωσης και παρά το γεγονός ότι μέσω της ηλεκτροχημείας προέκυψε η μεγαλύτερη τιμή πυκνότητας ρεύματος, το στοιχείο αυτό δεν επαληθεύτηκε και από την πραγματική εξέταση των επιφανειών-τομών διάβρωσής του.
- Στο διάλυμα Hank, το κράμα MoTaNbWV εμφάνισε τα ευγενέστερα δυναμικά διάβρωσης ορθής πόλωσης σε σχέση με τα δυο άλλα συστήματα, το μικρότερο αρνητικό βρόγχο υστέρησης συγκριτικά με το σύστημα MoTaNbZrTi και πολύ βραδεία κινητική διάβρωσης, υποδεικνύοντας τη μικρή του τάση προς διάβρωση.
- Το σύστημα MoTaNbZrTi ήταν αυτό στο οποίο καταγράφηκαν οι μικρότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος, αλλά τα λιγότερο ευγενή δυναμικά ορθής πόλωσης.
- Εν κατακλείδι, από τη διεξαγωγή των πειραμάτων υδατικής διάβρωσης στα δύο διαφορετικά διαλύματα, υποδείχθηκε ότι το κράμα υψηλής εντροπίας MoTaNbWV συμπεριφέρεται καλύτερα και στις δύο περιπτώσεις, ενώ το διάλυμα στο οποίο τα τρία κράματα παρουσιάζουν τη μεγαλύτερη αντίσταση σε διάβρωση είναι αυτό που προσομοιάζει τα σωματικά υγρά.
- Σε γενικές γραμμές τα κράματα υψηλής εντροπίας διαβρώνονται σε μικρό βαθμό, με τη γενική (ενδοδενδριτική) διάβρωση να φαίνεται ως ο ισχύοντας μηχανισμός στις περισσότερες περιπτώσεις.
- Ο συνδυασμός κράματος-διαλύματος με τη μεγαλύτερη αντίσταση σε υδατική διάβρωση φαίνεται πως είναι αυτός μεταξύ του κράματος MoTaNbWV και του διαλύματος Hank.

9.2 Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

Οι παρατηρήσεις που καταγράφηκαν και οι δυνατότητες των υλικών που εντοπίστηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, αφήνουν πολλά περιθώρια σε επόμενους ερευνητές να εμβαθύνουν περαιτέρω στην εξέταση των πυρίμαχων αυτών δομών υψηλής εντροπίας. Σαφώς, τα κράματα υψηλής εντροπίας αποτελούν ένα πεδίο με τεράστιες προεκτάσεις και ιδιαίτερα από τη στιγμή που εγκαταλήφθηκε η προσκόλληση στην παραλαβή μονοφασικών δομών, είναι εύκολο να διαπιστωθεί το αχανές εύρος της εξέλιξης των παραγόμενων δομών.

Ενδεικτικά, ορισμένες προτάσεις για μελλοντική έρευνα στο συγκεκριμένο αντικείμενο αφορούν:

1. Τη διερεύνηση της επίδρασης διαφορετικών παραμέτρων σύνθεσης (πχ σχεδόν και μησο-ατομικές συστάσεις, αριθμός ανατήξεων) στην τελική μικροδομή των κραμάτων που έχουν ήδη παρασκευαστεί.
2. Την περαιτέρω εμβάθυνση στους μηχανισμούς στερεοποίησης των δομών αυτών με τη μέτρηση κρίσιμων μεγεθών (όπως πχ ο βαθμός υπόψυξης).
3. Τη διατύπωση κάποιου νέου θεωρητικού μοντέλου πρόβλεψης φάσεων στερεών διαλυμάτων με έμφαση στα πυρίμαχα συστήματα υψηλής εντροπίας, που θα προβλέπει ακριβέστερα τα φαινόμενα του διαφορισμού.
4. Τη διεξαγωγή μετρήσεων Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Διέλευσης (TEM) για περαιτέρω εμβάθυνση στα μικροδομικά χαρακτηριστικά και στον πιθανό μηχανισμό ανάπτυξης των διαταραχών στα ήδη παραγόμενα συστήματα.
5. Την πραγματοποίηση δοκιμών οξείδωσης υψηλών θερμοκρασιών στα παραγόμενα συστήματα υψηλής εντροπίας.
6. Την περαιτέρω ανάλυση του μηχανισμού διάβρωσης των εξεταζόμενων δομών και των προϊόντων διάβρωσης με τη διεξαγωγή ποτενσιοστατικών δοκιμών και μετρήσεων Raman.
7. Τη μελέτη της συμπεριφοράς των παραγόμενων κραμάτων σε συνθήκες μηχανικής διάβρωσης υπό διάφορες πειραματικές παραμέτρους (διαφορετικές πιέσεις και γωνίες πρόσπτωσης).
8. Τη μελέτη των μηχανικών, τριβολογικών και αντι-διαβρωτικών ιδιοτήτων των πυρίμαχων δομών HfZrTiNbV, HfZrTiMoW και HfZrTiMoTaW.
9. Τη σύνθεση νέων δομών υψηλής εντροπίας και τον πλήρη μικροδομικό τους έλεγχο (μέσω παραμετρικών μοντέλων και Μικροσκοπίας).
10. Τον πλήρη χαρακτηρισμό (μελέτη μηχανικών, τριβολογικών και διαβρωτικών ιδιοτήτων) των νέων αυτών δομών και τη σύγκριση με τα κράματα της παρούσας διατριβής, καθώς και με άλλα εμπορικά υλικά.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

An ZN, Jia HL, Wu YY, Rack PD, Patchen AD, Liu YZ, Ren Y, Li N, Liaw PK, Solid-solution CrCoCuFeNi high-entropy alloy thin films synthesized by sputter deposition, Mater. Res. Lett., 2015, 3: 203-209.

Anderson TL, Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications, 4th ed., CRC Press, 1991.

ASM Handbook, Properties and selection: Nonferrous alloys and special-purpose materials, 1990, Vol 2.

Assadi H, Greer AL, The interfacial undercooling in solidification, J. Cryst. Growth, 1997, 172: 249-258.

Badisch E, Mitterer C, Mayrhofer PH, Mori G, Bakker RJ, Brenner J, Stori H, Characterization of tribo-layers on self-lubricating PACVD TiN coatings, Thin Solid Films, 2004, 460: 125-132.

Bard AJ, Parsons R, Jordan J, Standard potentials in aqueous solutions, Marcel Dekker Inc., New York, 1985.

Beremin, FM, A local criterion for cleavage fracture of a nuclear pressure vessel steel, Metall. Mater. Trans. A, 1983, 14: 2278-2287.

Bhatt A, Attia H, Vargas R, Thomson V, Wear mechanisms of WC coated and uncoated tools in finish turning of Inconel 718, Tribol. Int., 2010, 43:1113-1121.

Bhushan B, Modern Tribology Handbook Volume One-Principles of Tribology, CRC Press LLC, 2001.

Bird R.K., Hibberd J., Tensile properties and microstructure of Inconel 718 fabricated with electron beam freeform fabrication (EBF^3), Nasa Center for AeroSpace Information, 2009.

Birks N, Meier GH, Pettit FS, Introduction to the high-temperature oxidation of metals, Cambridge University Press, 2006.

Bobylev SV, Gutkin MY, Ovid'ko IA, Transformations of grain boundaries in deformed nanocrystalline materials, Acta Mater., 2004, 52: 3793-3805.

Booser ER, Tribology Data Handbook, CRC Press, New York, 1997.

Boxman RL, Sanders DM, Martin PJ, Handbook of vacuum arc science and technology: fundamentals and applications, Noyes publication, New Jersey, USA, 1995.

Braithwaite ER, Haber J, Molybdenum: An outline of its chemistry and uses, Elsevier, 1994.

Buckley DH, Surface effects in adhesion, Friction, Wear and Lubrication, Elsevier Scientific Publishing Company 1981.

Campbell FC, Elements of metallurgy and engineering alloys, ASM International, 2008.

Cantor B, Chang ITH, Knight P, Vincent AJB, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, Mater. Sci. Eng., 2004, 375: 213-218.

Cantor B, Stable and metastable multicomponent alloys, Ann. Chim. Sci. Mat., 2007, 32: 245-256.

Cantor B, Multicomponent and high entropy alloys, Entropy, 2014, 16: 4749-4768.

Chang J, Wang HP, Wei B, Rapid dendritic growth within an undercooled Ni-Cu-Fe-Sn-Ge quinary alloy, Phil. Mag. Lett., 2008, 88: 821-828.

Chaturvedi MC, Han YF, Strengthening mechanisms in Inconel 718 superalloy, Metal Science, 1983, 17: 145-149.

Chen JH, Wang GZ, Study of mechanism of cleavage fracture at low temperature, Metal. Mater. Trans. A, 1992, 23: 509-517.

Chen JH, Yan C., Sun J., Further study on the mechanism of cleavage fracture at low temperature., Acta Metall., 1994, 43: 251-261.

Chen JH, Wang GZ, Wang Q, Change of critical events of cleavage fracture with variation of microscopic features of low alloy steels, Metal. Mater. Trans. A, 2002, 33: 3393-3402.

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., 2005, 47: 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 $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ high-entropy alloy, Metall. Mater. Trans. A, 2006, 37: 1363-1369.

Chen YY, Duval T, Hong UT, Yeh JW, Shih HC, Wang LH, Oung JC, Corrosion properties of a novel bulk $Cu_{0.5}NiAlCoCrFeSi$ glassy alloy in 288^{o}C high-purity water, Mater. Lett., 2007, 61: 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., 2010a, 506: 210-215.

Chen ST, Tang WY, Kuo YF, Chen SY, Tsau CH, Shun TT, Microstructure and properties of age-hardenable Al_{x}-$CrFe_{1.5}MnNi_{0.5}$ alloys, Mater. Sci. Eng. A, 2010b, 527: 5818-5825.

Chen JH, Cao R, Micromechanism of cleavage fracture of metals, Butterworth-Heinemann, UK, 2015

Chen SK, Lee PH, Lin CH, AlCoCrFeNiTi and its equal-molar five-component alloys in a metal mixological enthalpy-entropy plane, Quart. Phys. Rev., 2017, 3: 1-28.

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., 2006, 31: 723-736.

Cheng JB, Liang XB, Xu BS, Effect of Nb addition on the structure and mechanical behaviors of CoCrCuFeNi high-entropy alloy coatings, Surf. Coat. Technol., 2014, 240: 184-190.

Chou YL, Yeh JW, Shih HC, The effect of molybdenum on the corrosion behaviour of the high-entropy alloys $Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{0.5}Mo_{x}$ in aqueous environments, Corr. Sci., 2010, 52: 2571-2581.

Christian JW, The theory of transformation in metals and alloys, Pergamon Press, Oxford, 1975.

Chuang MH, Tsai MH, Wang WR, Lin SJ, Yeh JW, Microstructure and wear behavior of $Al_{x}Co_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_{y}$ high-entropy alloys, Acta Mater., 2011, 59: 6308-6317.

Colangelo VJ, Heiser FA, Analysis of metallurgical failure, 2nd Ed., John Wiley & Sons, NewYork, 1987.

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., 2014, 126: 285-287.

Couzinié JP, Lilensten L, Champion Y, Dirras G, Perrière L, On the room temperature deformation mechanisms of a TiZrHfNbTa refractory high-entropy alloy, Mater. Sci. Eng. A, 2015, 645: 255-263.

Croker MN, Baragar D, Smith RW, Anomalous eutectic growth II The relationships between faceted/non faceted eutectic structures, J. Cryst. Growth, 1975, 30: 198-212.

Curry DA, Knott JF, Effect of microstructure on cleavage fracture toughness of quenched and tempered steels, Met. Sci., 1979, 13: 341-345.

Dewaele A, Loubeyre P, Mezouar M, Equations of state of six metals above 94 GPa, Phys. Rev. B, 2004, 70: 094112-1 - 094112-8.

Diao H, Santodonato LJ, Tang Z, Egami T, Liaw PK, Local structures of high-entropy alloys (HEAs) on atomic scales: An overview, JOM, 2015, 67: 2321-2325.

Dirras G, Gubicza J, Heczel A, Lilensten L, Couzinié JP, Perrière L, Guillot I, Hocini A, Microstructural investigation of plastically deformed $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Nb_{20}Ta_{20}$ high entropy alloy by X-ray diffraction and transmission electron microscopy, Mater. Charact., 2015, 108: 1-7.

Dolique V, Thomann AL, Brault P, Tessier Y, Gillon P, Complex structure/composition relationship in thin films of Al-CoCrCuFeNi high entropy alloy, Mater. Chem. Phys., 2009, 117: 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., 2010, 204: 1989-1992.

Dragnevski K, Cochrane RF, Mullis AM, Experimental evidence for dendrite tip splitting in deeply undercooled, ultra-high purity Cu, Phys. Rev. Lett., 2002, 89: 215502-1 - 215502-4.

Eckler K, Schwarz M, Karma A, Herlach DM, Grain refinement in solidification of undercooled Ni-Cu melts, Mater. Sci. Forum, 1996, 215: 45-50.

Egami T, Wasadey Y, Atomic size effect on the formability of metallic glasses, J. of Non-Crystalline Solids, 1984, 64: 113-134.

Egami T, Universal criterion for metallic glass formation, Mat. Sci. & Eng. A, 1997, 226: 261-267.

Egami T, Atomic level stresses, Prog. Mater Sci., 2011, 56: 637-653.

Ellingham HJT, Reducibility of oxides and sulfides in metallurgical processes, J. Soc. Chem. Ind. (London), 1944, 63: 125-133.

Fan QC, Li BS, Zhang Y, The microstructure and properties of $(FeCrNiCo)Al_xCu_y$ high-entropy alloys and their TiC-reinforced composites, Mat.Sci. & Eng. A, 2014, 598: 244-250.

Fazakas E, Zadorozhnyy V, Varga LK, Inoue A, Louzguine-Luzgin DV, Tian F, Vitos L, Experimental and theoretical study of $Ti_{20}Zr_{20}Hf_{20}Nb_{20}X_{20}$ (x = V or Cr) refractory high-entropy alloys, Int. J. Refract. Met. H., 2014, 47: 131-138.

Feng XB, Zhang JY, Wang, YQ, Hou ZQ, Wu K, Liu J, Sun J, Size effects on the mechanical properties of nanocrystalline NbMoTaW refractory high entropy alloy thin films, Int. J. Plast., 2017, 95: 264-277.

Feuerbacher M, Heidelmann M, Thomas C, Hexagonal high-entropy alloys, Mater. Res. Lett. 2015, 3: 1-6.

Fleischer RL, Substitutional solution hardening, Acta Metall., 1963, 11: 203-209.

Fujita T, Konno K, Zhang W, Atomic-scale heterogeneity of a multicomponent bulk metallic glass with excellent glass forming ability, Phys. Rev. Lett., 2009, 103: 075502-1 – 075502-4.

Furey MJ, Surface temperatures in sliding contact, ASLE Trans., 1964, 7: 133-146.

Galenko P, Local nonequilibrium effect on undercooling in rapid solidification of alloys, Phys. Rev. E, 1997, 55: 343-352.

Gao MC, Alman DE, Searching for next single-phase high-entropy alloy compositions, Entropy, 2013, 15: 4504-4519.

Gao MC, Zhang B, Guo SM, Qiao JW, Hawk JA, High-entropy alloys in hexagonal close-packed structure, Metall. Mater. Trans. A., 2015, 47: 3322-3332.

Gao MC, Yeh JW, Liaw PK, Zhang Y, High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications 1st ed. Springer, 2016.

Gärtner F, Norman AF, Greer AL, Zambon A, Ramous E, Eckler K, Herlach DM, Texture analysis of the development of microstructure in Cu-30 at.% Ni alloy droplets solidified at selected undercoolings, Acta Mater., 1997, 45: 51-66.

Gassner G, Mayrhofer PH, Kutschej K, Mitterer C, Kathrein M, A new low friction concept for high temperatures: lubricious oxide formation on sputtered VN coatings, Tribol. Lett., 2004, 17: 751-756.

Ge H, Tian F, Wang Y, Elastic and thermal properties of refractory high-entropy alloys from first-principles calculations, Comput. Mater. Sci., 2017, 128: 185-190.

Glicksman ME, Principles of Solidification: An Introduction to Modern Casting and Crystal Growth Concepts, 1st ed.; Springer: New York, 2010.

Godse R, Gurland J, A statistical model for low temperature cleavage fracture in mild steels. Acta Metall., 1989, 37: 541-548.

Goetzinger R, Barth M, Herlach DM, Growth of lamellar eutectic dendrites in undercooled melts, J. Appl. Phys., 1998a, 84: 1643-1649.

Goetzinger R, Barth M, Herlach DM, Mechanisms of the anomalous eutectic structure in rapidly solidified Ni-Si, Co-Sb and Ni-Al-Ti alloys, Acta Mater., 1998b, 46: 1647-1655.

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., 2015, 624: 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., 2011a, 21: 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., 2011b, 109: 103505-1 - 103505-5.

Guo YY, Chen MQ, Chen DS, Xue XB, Zhang XL, In vitro corrosion resistance and cytotoxicity of novel TiNbTaZr alloy, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2012, 22: 175-180

Guo S, Hu Q, Ng C, Liu CT, More than entropy in high entropy alloys: forming solid solutions or amorphous phase, Intermetallics, 2013a, 41: 96-103.

Guo S, Ng C, Liu CT, Sunflower-like solidification microstructure in a near-eutectic high-entropy alloy, Mater. Res. Lett., 2013b, 1: 228-232.

Guo S, Ng C, Liu CT, Anomalous solidification microstructures in Co-free $Al_xCrCuFeNi_2$ high-entropy alloys, J. Alloy Compd., 2013c, 557: 77-81.

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., 2015a, 81: 87-94.

Guo NN, Wang L, Luo LS, Li XZ, Chen RR, Su YQ, Guo JJ, Fu HZ, Effect of composing element on microstructure and mechanical properties in MoNbHfZrTi multi-principle component alloys, Intermetallics, 2015b, 69: 13-20.

Gypen LA, Deruyttere A, Multi-component solid solution hardening, J. Mater. Sci., 1977, 12: 1028- 1033.

Han ZD, Chen N, Zhao SF, Fan LW, Yao KF, Effect of Ti additions on mechanical properties of NbMoTaW and VNbMoTaW refractory high entropy alloys, Intermetallics, 2017, 84: 153-157.

Hasnaoui A, Swygenhoven HV, Derlet PM., Cooperative processes during plastic deformation in nanocrystalline fcc metals: A molecular dynamics simulation, Phys. Rev., 2002, 66: 1-8.

He QF, Ye YF, Yang Y, The configurational entropy of mixing of metastable random solid solution in complex multi-component alloys, J. Appl. Phys., 2016, 120: 154902-1 - 154902-10.

He QF, Ding ZY, Ye YF, Yang Y, Design of high-entropy alloy: A perspective from non-ideal mixing, JOM, 2017, 69: 2092-2098.

Hemphill MA, Yuan T, Wang GY, Yeh JW, Tsai CW, Chuang A, Fatigue behaviour of $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ high entropy alloys, Acta Mater., 2012, 60: 5723-5734.

Herlach DM, Non-equilibrium solidification of undercooled metallic melts, Mat. Sci. Eng., 1994, 12: 177-272.

Herlach DM, Metastable solids from undercooled melts, Mater. Sci. Forum, 2007, 539: 1977-1982.

Herlach DM, Non-equilibrium solidification of undercooled metallic melts, Metals, 2014, 4: 196-234.

Hsu YJ, Chiang WC, Wu JK, Corrosion behavior of $FeCoNiCrCu_x$ high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution, Mater. Chem. Phys., 2005, 92: 112-117.

Hsu CY, Sheu TS, Yeh JW, Chen SK, Effect of iron content on wear behavior of $AlCoCrFe_xMo_{0.5}Ni$ high-entropy alloys, Wear, 2010, 268: 653-659.

Huhn WP, Widom M, Prediction of A_2 to B_2 phase transition in the high entropy alloy MoNbTaW, JOM, 2013, 65: 1772-1779.

Hull D, Interpretation of river line patterns on indentation generated fracture surfaces with comments on the fractal characteristics, J. Mater. Sci. Lett., 1996, 15: 651-653.

Huo WY, Shi HF, Ren X, Zhang JY, Microstructure and wear behavior of CoCrFeMnNbNi high-entropy alloy coating by TIG cladding, Adv. Mater. Sci. Eng., 2015, 2015: 1 - 5.

Jensen JK, Welk BA, Williams REA, Sosa JM, Huber DE, Senkov ON, Viswanathan GB, Fraser HL, Characterization of the microstructure of the compositionally complex alloy $Al_1Mo_{0.5}Nb_1Ta_{0.5}Ti_1Zr_1$, Scripta Mater., 2016, 121: 1-4.

Ji X, Relative effect of electronegativity on formation of high entropy alloys, Int. J. Cast Metal. Res., 2015, 28: 229-233.

Jiang J, Stott FH, Stack MM, The role of triboparticulates in dry sliding wear, Tribol. Int., 1998, 31: 245-256.

Jiang C, First-principles study of ternary bcc alloys using special quasi-random structures, Acta Mater., 2009, 57: 4716-4726.

Jones BL, Growth mechanisms in undercooled eutectics, Metall. Trans., 1971, 2: 2950-2951.

Joseph J, Stanford N, Hodgson P, Fabijanic DM, Tension/compression asymmetry in additive manufactured face centered cubic high entropy alloy, Scripta Mater., 2017, 129: 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, 2015, 62: 76-83.

Juan CC, Tseng KK, Hsu WL, Tsai MH, , Lin CM, Chen SK, Lin SJ, Yeh JW, Solution strengthening of ductile refractory $HfMo_xNbTaTiZr$ high-entropy alloys, Mater. Lett., 2016, 175: 284-287.

Kao YF, Chen TJ, Chen SK, Yeh JW, Microstructure and mechanical property of as-cast, -homogenized, and -deformed $Al_xCoCrFeNi$ ($0 \leq x \leq 2$) high-entropy alloys, J. Alloys Compd., 2009, 488, 57-64.

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 $CoFeMnTi_xV_yZr_z$ alloys, Int. J. Hydrogen Energ., 2010, 35: 9046-9059.

Karantzalis AE, Poulia A, Georgatis E, Petroglou D, Phase formation criteria assessment on the microstructure of a new refractory high entropy alloy, Scripta Mat., 131, 2017, 51-54.

Karma A, Model of grain refinement in solidification of undercooled melts, Int. J. Non-Equilibrium Processing, 1998, 11: 201-233.

Kattamis TZ, Flemings MC, Structure of undercooled Ni-Sn eutectic, Metall. Trans., 1970, 1: 1449-1451.

Kenichi T, Singh AK, High-pressure equation of state for Nb with a helium-pressure medium, Phys. Rev. B, 2006, 73: 224119-1 - 224119-9.

Kennedy FE, Thermal and thermomechanical effects in dry sliding, Wear, 1984, 100: 453-476.

King DJM, Middleburgh SC, McGregor AG, Cortie MB, Predicting the formation and stability of single phase high-entropy alloys, Acta Mater., 2016, 104: 172-179.

Kirkpatrick RJ, Crystal growth from the melt: A review, Am. Mineral., 1975, 60: 798-814.

Körmann F, Ruban AV, Sluiter MHF, Long-ranged interactions in bcc NbMoTaW high entropy alloys, Mater. Res. Lett., 2017, 5: 35-40.

Kozac, R, Sologubenko A, Steurer W, Single-phase high-entropy alloys – an overview, Z. Kristallogr. 2015, 230: 55-68.

Kragelsky IV, Dobychin MN, Kompalov VS, Friction and wear calculation methods, Pergamon Press, Oxford, UK 1982.

Kumar A, Duppa P, A Rayleigh number based dendrite fragmentation criterion for detachment of solid crystals during solidification, J. Phys. D: Appl. Phys., 2008, 41: 155501-1 – 155501-9.

Kumar A, Dutta P, A Rayleigh number based dendrite fragmentation criterion for detachment of solid crystals during solidification, J. Mater. Sci., 2011, 46: 3101-3107.

Kumar S, Kumar S, Singh V, Kumar JJ, High entropy alloys: a review, IRJET, 2016, 3: 1563-1566.

Kunce I, Polanski M, Bystrzycki J, Structure and hydrogen storage properties of a high entropy ZrTiVCrFeNi alloy synthesized using Laser Engineered Net Shaping (LENS), Int. J. Hydrogen Energ., 2013, 38: 12180-12189.

Kurz W, Fisher DJ, Fundamentals of solidification, Trans. Tech. Publications, 1989.

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, 2012, 533: 107-118.

Labusch R, A statistical theory of solid solution hardening, Phys. Stat. Sol., 1970, 41: 659-669.

Labusch R, Statistical theories of solid solution hardening, Acta Metall., 1972, 20: 917-927.

Lee CP, Chen YY, Hsu CY, Yeh JW, Shih HC, The effect of boron on the corrosion resistance of the high entropy alloys $Al_{0.5}CoCrCuFeNiB_x$, J. Electrochem. Soc., 2007, 154: 424-430.

Lee CP, Chang CC, Chen YY, Yeh JW, Shih HC, Effect of the aluminium content of $Al_xCrFe_{1.5}MnNi_{0.5}$ high-entropy alloys on the corrosion behaviour in aqueous environments, Corros. Sci., 2008, 50: 2053-2060.

Li JF, Jie WQ, Zhao S, Zhou YH., Structural evidence for the transition from coupled to decoupled growth in the solidification of undercooled Ni-Sn eutectic melt, Metall. Mater. Trans. A, 2007, 38:1806-1816.

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., 2009, 475: 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 electro spark process, Metall. Mater. Trans. A, 2012, 44: 1767-1778.

Li BY, Peng K, Hu AP, Zhou LP, Zhu JJ, LI TW, Structure and properties of $FeCoNiCrCu_{0.5}Al_x$ high-entropy alloy, Trans. Nonferrous Met. Soc. China, 2013a, 23: 735-741.

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, 2013b, 44: 1767-1778.

Li J, Yang X, Zhu R, Zhang Y, Corrosion and serration behaviors of $TiZr_{0.5}NbCr_{0.5}V_xMo_y$ high entropy alloys in aqueous environments, Metals, 2014, 4: 597-608.

Lilensten L, Couzinié JP, Perrière L, Bourgon J, Emery N, Guillot I, New structure in refractory high-entropy alloys, Mater. Lett., 2014, 132: 123-125.

Lim SC, Ashby MF, Brunton JH, Wear rate transitions and their relationship to wear mechanisms, Acta Metal., 1987, 35: 1343-1348.

Lipton J, Kurz W, Trivedi R, Rapid dendrite growth in undercooled alloys, Acta Metall., 1987, 35: 957-964.

Liu L, Zhu JB, Zhang C, Li JC, Jiang Q, Microstructure and the properties of $FeCoCuNiSn_x$ high entropy alloys, Mater. Sci. Eng. A, 2012a, 548: 64-68.

Liu L, Wei XX, Huang QS, Li JF, Cheng XH, Zhou YH, Anomalous eutectic formation in the solidification of undercooled Co-Sn alloys, J. Cryst. Growth, 2012b, 358: 20-28.

Liu CM, Wang HM, Zhang SQ, Tang HB, Zhang AL, Microstructure and oxidation behavior of new refractory high entropy alloys, J. Alloys Compd., 2014, 583: 162-169.

Liu W, Zhang Y, Zhang H, Wang N, Chen X, Zhang H, Li Y, Microstructure and mechanical properties of refractory $HfMo_{0.5}NbTiV_{0.5}Si_x$ high-entropy composites, J. Alloys Compd., 2017, 694: 869-876.

Ma SG, Zhang SF, Gao MC, Liaw PK, Zhang Y, A successful synthesis of the $CoCrFeNiAl_{0.3}$ single-crystal, High-Entropy Alloy by Bridgman Solidification, JOM, 2013, 65: 1751-1758.

Manzoni A, Daoud H, Völkl R, Glatzel U, Wanderka N, Phase separation in equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy, Ultramicroscopy, 2013, 132: 212-215.

Mattern N, Structure formation in liquid and amorphous metallic alloys, J. Non Cryst. Solids, 2007, 353: 1723-1731.

Melnick AB, Soolshenko VK, Thermodynamic design of high-entropy refractory alloys, J. Alloys Compd., 2017, 694: 223-227.

Miracle DB, Miller JD, Senkov ON, Woodward C, Uchic MD, Tiley J, Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications, Entropy, 2014, 16: 494-525.

Mitchell A, Solidification in re-melting processes, Mater. Sci. Eng. A, 2005, 413: 10-18.

Mu Y, Liu X, Liu Y, Zhang X, Jiang Y, Dong T, An ab initio and experimental studies of the structure, mechanical parameters and state density on the refractory high-entropy alloy systems, J. Alloys Compd., 2017, 714: 668-680.

Mullis AM, Cochrane RF, Grain refinement and the stability of dendrites growing into undercooled pure metals and alloys, J. Appl. Phys., 1997, 82: 3783-.3790.

Mullis AM, Cochrane RF, Grain refinement and growth instability in undercooled alloys at low undercooling, J. Appl. Phys., 1998, 84: 4905-4910.

Munitz A, Abbaschian R, Undercooled alloy phases, AIME, Warrendale, PA, 1986.

Murty BS, Yeh JW, Ranganathan S, High - Entropy Alloys, Butterworth-Heinemann, 1st edition, 2014.

Norman AF, Eckler K, Zambon A, Gärtner F, Moir SA, Ramous E, Herlach DM, Greer AL, Application of microstructure-selection maps to droplet solidification: a case study of the Ni-Cu system, Acta Mater., 1998, 46: 3355-3370.

Otto F, Yang Y, Bei H, George EP, Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys, Acta Mater.,2013, 61: 2628-2638.

Park N, Watanabe I, Terada D, Yokoyama Y, Liaw PK, Tsuji N, Recrystallization behavior of CoCrCuFeNi high-entropy alloy, Metall. Mater. Trans. A, 2014, 46: 1481-1487.

Perepezko JH, Wilde G, Melt undercooling and nucleation kinetics, Curr. Opin. Solid State Mater. Sci., 2016, 20: 3-12.

Pickering EJ, Jones NG, High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects, Int. Mater. Rev., 2016, 6: 183-202.

Pineau A, Benzerga AA, Pardoen T, Failure of metals I: brittle and ductile fracture, Acta Mater., 2016, 107: 424-483.

Polcar T, Parreira NMG, Cavaleiro A, Tungsten oxide with different oxygen contents: sliding properties, Vacuum, 2007, 81: 1426-1429.

Pollock TM, Tin S, Nickel-based super-alloys for advanced turbine engines: chemistry, microstructure, and properties, J. Propul. Power, 2006, 22: 361-374.

Powell GLF, Hogan LM, The undercooling of copper and copper-oxygen alloys, Trans. Met. Soc. AIME, 1968, 242: 2133-2138

Praveen S, Murty BS, Kottada RS, Alloying behaviour in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys, Mater. Sci. Eng. A, 2012, 534: 83-89.

Presuel-Moreno F, Jakab MA, Tailleart N, Goldman M, Scully JR, Corrosion-resistant metallic coatings, Mater. Today, 2008, 11: 14-23.

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, 2011, 688: 419-425.

Qiu Y, Gibson MA, Fraser HL, Birbilis N, Corrosion characteristics of high entropy alloys, J. Mater. Sci. Technol., 2015, 31; 1235-1243.

Qiu S, Miao N, Zhou J, Guo Z, Sun Z, Strengthening mechanism of aluminum on elastic properties of NbVTiZr high-entropy alloys, Intermetallics, 2018, 92: 7-14.

Otto F, Yang Y, Bei H, George EP, Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys, Acta Mater., 2013, 61: 2628-2638.

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, Effect of elemental interaction on microstructure of CuCrFeNiMn high entropy alloy system, J. Alloys Compd., 2010, 493: 148-153.

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., 2012, 63: 828-834.

Rigney DA, Hirth JP, Plastic deformation and sliding friction of metals, Wear, 1979, 53: 345-370

Rigney DA, Chen LH, Naylor MGS, Wear processes in sliding systems, Wear, 1984, 100: 195-219.

Roy U, Roy H, Daoud H, Glatzel U, Ray K, Fracture toughness and fracture micromechanism in a cast AlCoCrCuFeNi high entropy alloy system, Mater. Lett., 2014, 132: 186-189.

Salemi F, Abbasi MH, Karimzadeh F, Synthesis and thermodynamic analysis of nanostructured CuNiCoZnAl high entropy alloy produced by mechanical alloying, J. Alloys Compd., 2016, 685: 278-286.

Samaei AT, Mirsayar MM, Aliha MRM, The microstructure and mechanical behavior of modern high temperature alloys, Eng. Sol. Mech., 2015, 3: 1-20.

Santodonato LJ, Zhang Y, Feygenson M, Parish CM, Gao MC, Weber RJ, Neuefeind JC, Tang Z, Liaw PK, Deviation from high-entropy configurations in the atomic distributions of a multi-principal-element alloy, Nat. Commun., 2015, 6: 5964-1–5964-14.

Sarkar AD, The role of wear debris in the study of wear, Wear, 1983, 90: 39-47.

Savas MA, Smith RW, Quasi regural eutectic growth: A study of the solidification of some high volume fraction faceted phase anomalous eutectics, Cryst. Growth, 1985, 71: 66-74.

Savitskii EM, Burkhanov GS, Physical Metallurgy of Refractory Metals and Alloys, Consultants Bureau, New York, 1970

Scherge M, Shakhvorostov D, Pöhlmann K, Fundamental wear mechanism of metals, Wear, 2003, 255: 395-400.

Schuh B, Volker B, Maier-Kiener V, Todt J, Li J, Hohenwarter A, Phase decomposition of a single-phase AlTiVNb high-entropy alloy after severe plastic deformation and annealing, Adv. Eng. Mater., 2017, 4: 1600674-1 - 1600674-10.

Schwarz M, Karma A, Eckler K, Herlach DM, Physical mechanisms of grain refinement in solidification of undercooled melts, Phys. Rev. Lett., 1994, 73: 1380-1983.

Senkov ON, Wilks GB, Miracle DB, Chuang CP, Liaw PK, Refractory high-entropy alloys, Intermetallics, 2010, 18: 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., 2011a, 509: 6043-6048.

Senkov ON, Wilks GB, Scott JM, Miracle DB, Mechanical properties of $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ and $V_{20}Nb_{20}Mo_{20}Ta_{20}W_{20}$ refractory high entropy alloys, Intermetallics, 2011b, 19: 698-706.

Senkov ON, Woodward CF, Microstructure and properties of a refractory $NbCrMo_{0.5}Ta_{0.5}TiZr$ alloy, Mater. Sci. Eng. A, 2011c, 529: 311-320.

Senkov ON, Senkova SV, Dimiduk DM, Woodward C, Miracle DB, Oxidation behavior of a refractory NbCr-$Mo_{0.5}Ta_{0.5}$TiZr alloy, J. Mater. Sci., 2012, 47: 6522-6534.

Senkov O, Senkova S, Woodward, Miracle CD, Low-density refractory multi-principal element alloys of the Cr-Nb-Ti-V-Zr system: Microstructure and phase analysis, Acta Mater., 2013, 61: 1545-1557.

Senkov ON, Senkova SV, Woodward CF, Effect of aluminum on the microstructure and properties of two refractory high-entropy alloys, Acta Mater., 2014a, 68: 214–228.

Senkov O, Woodward C, Miracle D, Microstructure and properties of aluminum containing refractory high-entropy alloys, JOM, 2014b, 66: 2030-2042.

Senkov O, Miracle DB, A new thermodynamic parameter to predict formation of solid solution or intermetallic phases in high entropy alloys, J. Alloys Compd., 2016, 658: 603-607.

Shabani MO, Mazahery A, Modeling of the wear behavior in A356-B4C composites, J. Mater. Sci., 2011, 46: 6700-6708.

Shi Y, Yang B, Liaw PK, Corrosion-Resistant High-Entropy Alloys: A Review, Metals, 2017, 7: 43-61.

Shon Y, Joshi SS, Katakam S, Rajamure RS, Dahotre NB, Laser additive synthesis of high entropy alloy coating on aluminum: Corrosion behavior, Mater. Lett., 2015, 142: 122-125.

Shun TT, Hung CH, Lee CF, Formation of ordered/disordered nano particles in FCC high entropy alloys, J. Alloys Compd., 2010, 493: 105-109.

Singh S, Wanderka N, Murty BS, Glatzel U, Banhart J, Decomposition in multicomponent AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy, Acta Mater., 2011, 59: 182-190.

Stepanov ND, Yurchenko NY, Panina ES, Tikhonovsky MA, Zherebtsov SV, Precipitation-strengthened refractory $Al_{0.5}CrNbTi_2V_{0.5}$ high entropy alloy, Mater. Lett., 2017, 188: 162-164.

Stott FH, Wood GC, The influence of oxides on the friction and wear of alloys, Tribol. Int., 1978, 11: 211-218.

Suh NP, The delamination theory of wear, Wear, 1973, 25: 111-124.

Suh NP, Sin HC, The genesis of friction, Wear, 1981, 69: 91-114.

Svensson DO, High Entropy Alloys: Breakthrough Materials for Aero Engine Applications, Department of Materials and Manufacturing Technology Chalmers University of Technology, 2014.

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., 2005, 46: 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, 2014, 66: 984-992.

Tan Y, Li J, Wang J, Kou H, Seaweed eutectic-dendritic solidification pattern in a CoCrFeNiMnPd eutectic high-entropy alloy, Intermetallics, 2017, 85: 74-79.

Tang WY, Chuang MH, Lin SJ, Yeh JW, Microstructures and mechanical performance of plasma-nitrided $Al_{0.3}CrFe_{1.5}MnNi_{0.5}$ high-entropy alloys, Metall. Mater. Trans. A, 2012, 43: 2390-2400.

Tang CG, Harrowell P, Anomalously slow crystal growth of the glass-forming alloy CuZr, Nat. Mater., 2013, 12: 507-511.

Tang Z, Huang L, He W, Liaw P, Alloying and processing effects on the aqueous corrosion behavior of high-entropy alloys, Entropy, 2014, 16: 895-911.

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., 2013, 556: 79-85.

Tetelman AS, McEvily AJ, Fracture of structural materials, John Wiley & Sons, New York, 1967.

Tian LY, Wang G, Harris GS Irving D, Zhao J, Vitos L, Alloying effect on the elastic properties of refractory high-entropy alloys, Mater. Des., 2017, 114: 243-252.

Toda-Caraballo I, Rivera-Diaz-del-Castillo PEJ, Modelling solid solution hardening in high entropy alloys, Acta Mater., 2015, 85: 14-23.

Toda-Caraballo I, Rivera-Diaz-del-Castillo PEJ, A criterion for the formation of high entropy alloys based on lattice distortion, Intermetallics, 2016, 71: 76-87.

Todai M, Nagase T, Hori T, Matsugaki A, Sekita A, Nakano T, Novel TiNbTaZrMo high-entropy alloys for metallic biomaterials, Scripta Mater., 2017, 129: 65-68.

Tong CJ, Chen YL, Chen SK, Yeh JW, Shun TT, Tsau CH, Lin SJ, Chang SY, Microstructure characterization of Al_x-CoCrCuFeNi high entropy alloys system with multiprincipal elements, Metall. Mater. Trans., 2005a, 36A: 881-893.

Tong CJ, Chen MR, Yeh JW, Lin SJ, Chen SK, Shun TT, Chang SY, Mechanical performance of the Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements, Metall. Mater. Trans. A, 2005b, 36: 263-1271.

Troparevsky MC, Morris JR, Kent PR, Lupini AR, Stocks GM, Criteria for predicting the formation of single-phase high-entropy alloys, Phys. Rev., 2015, 5: 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, 2008, 516: 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., 2009, 478: 868-871.

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

Tsai DC, Chang ZC, Kuo LY, Lin TJ, Lin TN, FShieu FS, Solid solution coating of (TiVCrZrHf)N with unusual structural evolution, Surf. Coat. Technol., 2013a, 217: 84-87.

Tsai KY, Tsai MH, Yeh JW, Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys, Acta Mater. 2013b, 61: 4887-4897.

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

Varalakshmi S, Kamaraj M, Murty BS, Synthesis and characterization of nanocrystalline AlFeTiCrZnCu high entropy solid solution by mechanical alloying, J. Alloys Compd., 2008, 460: 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., 2010, 41A: 2703-2709.

Walker J., The physical chemistry of process metallurgy, Interscience, New York, 1959.

Wallwork GR, Jenkins AE, Oxidation of titanium, zirconium and hafnium, J. Electrochem. Soc., 1959 106: 10-14.

Wang HP, Yao WJ, Wei B, Remarkable solute trapping within rapidly growing dendrites, Appl. Phys. Lett., 2006, 89: 20190-201905.

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

Wang WL, Zhang XM, Qin HY, Wei B, Macroscopic phase separation and primary FeSi compound growth within undercooled ternary Fe-Sn-Si monotectic alloy, Phil. Mag. Lett., 2009, 89: 683-693.

Wang Z, Zhou D, Deng Q, Chen G, Xie W, The microstructure and mechanical properties of Inconel 718 fine grain ring forging, TMS, 2010, 343-349.

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, 2012, 724: 335-338.

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

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

Wang WL, Hu L, Yang SJ, Wang A, Wang L, Wei B, Liquid supercoolability and synthesis kinetics of quinary refractory high-entropy alloy, Sci. Rep., 2016, 6: 37191-37197.

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

Wang Y, Yan M, Zhu Q, Wang WY, Wu Y, Hui X, Otis R, Shang SL, Liu ZK, Chen LQ, Computation of entropies and phase equilibria in refractory V-Nb-Mo-Ta-W high-entropy alloys, Acta Mater, 2018, 143: 88-101.

Waseem OA, Lee J, Lee HM, Ryu HJ, The effect of Ti on the sintering and mechanical properties of refractory high-entropy alloy Ti_xWTaVCr fabricated via spark plasma sintering for fusion plasma-facing materials, Mater, Chem. Phys., 2018, 210: 87-94.

Wei B, Herlach DM, Feuerbacher B, Sommer F, Dendritic and eutectic solidification of undercooled Co-Sb alloys, Acta Metall. Mater., 1993, 41: 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., 2015, 95: 44-56.

Wen LH, Kou HC, Li JS, Chang H, Hue XY, Zhou L, Effect of aging temperature on microstructure and properties of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy, Intermetallics, 2009, 17: 266-269.

Williamson RL, Schlienger ME, Modern control strategies for vacuum arc remelting of segregation sensitive alloys, JOM, 1997, 37-46.

Willnecker R, Herlach DM, Feuerbacher B, Grain refinement induced by a critical crystal growth velocity in undercooled melts, Appl. Phys. Lett., 1990, 56: 324-326.

Wisniewski W, Patschger M, Rüssel C, Viscous fingering and dendritic growth of surface crystallized $Sr_2TiSi_2O_8$ fresnoite, Sci. Rep., 2013, 3: 3558-3563.

Wu JM, Lin SJ, Yeh JW, Chen SK, Huang YS, Chen HC, Adhesive wear behavior of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content, Wear, 2006, 261: 513-519.

Wu YD, Cai YH, Chen XH, Wang T, Si JJ, Wang L, Wang YD, Hui XD, Phase composition and solid solution strengthening effect in TiZrNbMoV high-entropy alloys, Mater. Des., 2015, 83: 651-660.

Wulpi DJ, Understanding how components fail, American Society for Metals, Materials Park, OH, 1985.

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., 2017, 116: 438-447.

Yang W, Liu F, Xu ZF, Lu BP, Yang GC, Use of recalescensce behaviour analysis for the prediction of grain refinement in undercooled Cu-Ni alloy, J. Mater. Sci., 2011a, 46: 3101-3107.

Yang X, Zhang Y, Liaw PK, Microstructure and compressive properties of $NbTiVTaAl_x$ high entropy alloys, Procedia Eng., 2011b, 36: 292-298.

Yang X, Zhang Y, Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multicomponent alloys. Mater. Chem. Phys., 2012a, 132: 233-238.

Yang X, Zhang Y, Liaw P, Microstructure and compressive properties of $NbTiVTaAl_x$ high entropy alloys, Procedia Eng., 2012b, 36: 292-298.

Yao HM, Qiao JW, Gao MC, Hawk JA, Mad SG, Zhou HF, Zhang Y, NbTaV-(Ti, W) refractory high-entropy alloys: Experiments and modeling, Mater. Sci. Eng.A, 2016, 674: 203-211.

Yao HW, Qiao JW, Hawk JA, Zhou HF, Chen MW, Gao MC, Mechanical properties of refractory high-entropy alloys: Experiments and modeling, J. Alloys Compd., 2017, 696: 1139-1150.

Ye X, Ma M, Liu W, Li L, Zhong M, Liu Y, Wu Q, Synthesis and characterization of high-entropy alloy FeCoNiCuCr by laser cladding, Adv. Mater. Sci. Eng., 2011, 2011: 1-7.

Ye YF, Wang Q, Zhao YL, He QF, Lu J, Yang Y, Elemental segregation in solid-solution high-entropy alloys: Experiments and modeling, J. Alloys Compd., 2016, 68: 167-174.

Yeh JW, Chen SK, Lin SJ, Gan YW, Chin TS, Shun TT, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes, Adv. Eng. Mater., 2004, 6: 299-303.

Yeh JW, Recent progress in high-entropy alloys, Ann. Chim. Sci. Mat., 2006, 31, 633-648.

Yeh JW, Chang SY, Hong YD, Chen SK, Lin SJ, Anomalous decrease in X-ray diffraction intensities of CuNiAlCoCrFeSi alloy systems with multi-principal elements. Mater. Chem. Phys., 2007, 103: 41-46.

Yeh AC, Lu KW, Kuo CM, Bor HY, Wei CN, Effect of serrated grain boundaries on the creep property of Inconel 718 superalloy, Mat. Sci. Eng. A, 2011, 530, 525-529.

Yeh JW, Alloy design strategies on high-entropy alloys, JOM, 2013, 65: 1759-1771.

Young JL, Kuhlmann-Wilsdorf D, Hull R, The generation of mechanically mixed layers (MMLs) during sliding contact and the effects of lubricant thereon, Wear, 2000, 246: 74-90.

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, 2016, 70: 82-87.

Zhang XZ, Knott JF, The statistical modeling of brittle fracture in homogeneous and heterogeneous steel microstructures, Acta Mater., 2000, 48: 2135-2146.

Zhang Y, Zhou YJ , Lin JP, Chen GL, Liaw PK, Solid solution phase formation rules for multi-component alloys, Adv. Eng. Mater., 2008, 10: 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., 2009, 485: 31-34.

Zhang Y, Yang X, Liaw PK, Alloy design and properties optimization of high-entropy alloys, JOM, 2012a, 64: 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, 2012b, 43: 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., 2012c, 41: 49-60.

Zhang Y, Zuo T, Cheng Y, Liaw PK, High-entropy alloys with high saturation magnetization, electrical resistivity and malleability, Sci. Rep., 2013, 3: 1455-1 – 1455-7.

Zhang Y, Zuo TT, Tang Z, Gao MC, Dahmen KA, Liaw PK, Microstructures and properties of high-entropy alloys, Prog. Mater. Sci., 2014a, 61: 1-93.

Zhang H, He YZ, Pan Y, Guo S, Thermally stable laser cladded CoCrCuFeNi high-entropy alloy coating with low stacking fault energy, J. Alloys Compd, 2014b, 600: 210-214.

Zhang Y, Lu ZP, Ma SG, Liaw PK, Tang Z, Cheng YQ, Gao MC, Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys, MRS Commun., 2014c, 4: 57-62.

Zhang S, Wu CL, Yi JZ, Zhang CH, Synthesis and characterization of FeCoCrAlCu high-entropy alloy coating by laser surface alloying, Surf. Coat. Technol., 2015a, 262: 64-69.

Zhang B, Gao MC, Zhang Y, Guo SM, Senary refractory high-entropy alloy Cr_xMoNbTaVW, Calphad, 2015b, 51: 193-201.

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., 2016, 363: 543-547.

Zhang M, Zhou, X, Yu X, Li J, Synthesis and characterization of refractory TiZrNbWMo high-entropy alloy coating by laser cladding, Surf. Coat. Technol., 2017, 311: 321-329.

Zhang W, Liaw PK, Zhang Y, Science and technology in high-entropy alloys, SCMs, 2018, 61: 2-22.

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., 2016, 96: 10-15.

Zhou YJ, Zhang Y, Wang YL, Chen GL, Solid solution alloys of $AlCoCrFeNiTi_x$ with excellent room-temperature mechanical properties, Appl. Phys. Lett., 2007, 90: 181904.

Zhou YJ, Zhang Y, Kim TN, Chen GL, Microstructure characterizations and strengthening mechanism of multi-principal component $AlCoCrFeNiTi_{0.5}$ solid solution alloy with excellent mechanical properties, Mater. Lett., 2008, 62: 2673-2676.

Zhou Y, Zhou D, Jin X, Zhang L, Du X, Li B, Design of non-equiatomic medium entropy alloys, Sci. Rep., 2018, 8: 1236-1245.

Zhu JM, Fu HM, Zhang HF, Wang AM, Li H, Hu ZQ, Synthesis and properties of multicomponent $AlCoCrFeNiSi_x$ alloys, Mater. Sci. Eng. A, 2010, 527: 7210-7214.

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, 2012, 556: 395-399.

Zou Y, Maiti S, Steurer W, Spolenak R, Size-dependent plasticity in an $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ refractory high-entropy alloy, Acta Mater., 2014, 65: 85-97.

Zou Y, Okle P, Yu H, Sumigawa T, Kitamura T, Maiti S, Steurer W, Spolenak R, Fracture properties of a refractory high-entropy alloy: In situ micro-cantilever and atom probe tomography studies, Scripta Mater., 2017, 128: 95-99.

Λεκάτου Α, Διάβρωση και προστασία των μετάλλων με απλά Λόγια, Εκδόσεις Νημερτής, Κρήτη, 2013.

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 1

Υπολογισμός Θερμοδυναμικών Μεγεθών

Στους πίνακες που ακολουθούν συνοψίζεται ο τρόπος υπολογισμού των θερμοδυναμικών εμπειρικών μοντέλων ενδεικτικά για το σύστημα MoTaNbVW.

Κράμα	Atomic Percentage (c_i)					Atomic Radius (Å)					r mean	δ
MoTaWNbV	Mo	Ta	W	V	Nb	Mo	Ta	W	V	Nb	1,381	**3,148018**
	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	1,363	1,43	1,367	1,316	1,429		

Κράμα	Atomic Percentage (c_i)					$\ln c_i$					ΔS_{mix}
MoTaWNbV	Mo	Ta	W	V	Nb	Mo	Ta	W	V	Nb	**13,37443**
	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-1,60944	-1,60944	-1,60944	-1,60944	-1,60944	

Κράμα	Atomic Percentage (c_i)					ΔH_{mix}^{AB}									ΔH_{mix}
MoTaWNbV	Mo	Ta	W	V	Nb	MoTa	MoW	MoV	MoNb	TaW	TaV	TaNb	WV	WNb	VNb	**-4,64**
	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	-5	0	0	-6	-7	-1	0	-1	-8	-1	

www.alloyasap.com	Κράμα	H_{max}	H_{ss}	VEC	eleAB	pTemp	Φ	T_{max}	T_m
	MoTaWNbV	-24,72	-3,5746	5,4	WNb	1580,4	1,7455	3695	2957,8

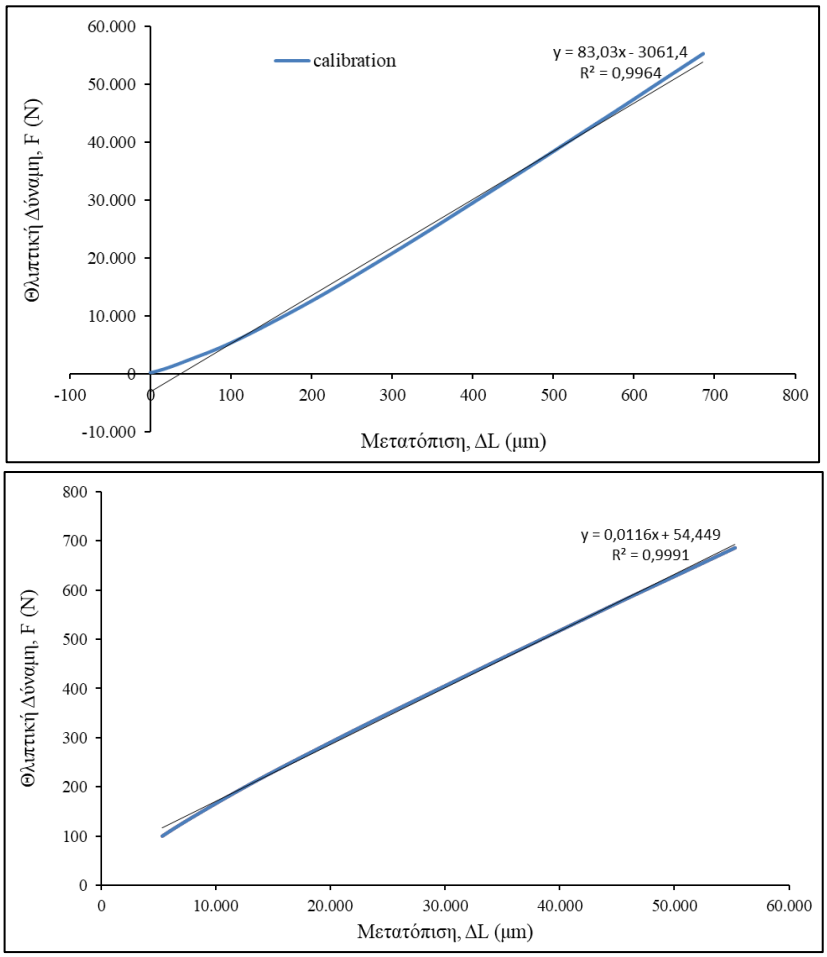
Κράμα	ΔH_{IM}	ΔH_{mix}	ΔS_{mix}	$\frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}}$	k_1^{cr}
MoTaWNbV	-14,46	-4,64	13,38	3,11	4,41

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 2

Επεξεργασία Αποτελεσμάτων Δοκιμών Θλίψης (Calibration)

Στο Παράρτημα 1 συνοψίζεται ο τρόπος υπολογισμού των τελικών διαγραμμάτων τάσης-παραμόρφωσης μετά τις δοκιμές θλίψης στα εξετασθέντα δείγματα, λαμβάνοντας υπόψη τις τιμές του calibration που προηγήθηκε, χωρίς την παρουσία κάποιου δείγματος.

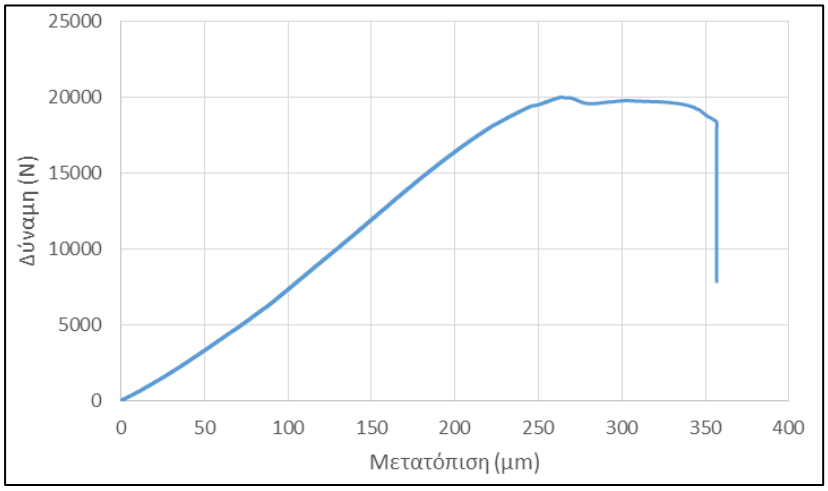
Στην **Εικόνα 1** παρουσιάζεται το διάγραμμα θλιπτικής δύναμης-μετατόπισης των χαλύβδινων πλακών έδρασης της μηχανής θλίψης, χωρίς την παρουσία κάποιου εξεταζόμενου δείγματος (calibration). Από το διάγραμμα αυτό αφαιρέθηκαν οι τιμές του αρχικού διαστήματος (0<ΔL<100 μm) και (0<F<5000 N) που αφορούν στην προσπάθεια εξισορρόπησης του συστήματος και τελικά προέκυψε η εξίσωση y = 0,0116x + 54,449.



Εικόνα 1: *Διάγραμμα θλιπτικής δύναμης-μετατόπισης των χαλύβδινων πλακών έδρασης της μηχανής δοκιμών θλίψης, χωρίς την παρουσία κάποιου εξεταζόμενου δείγματος (calibration) (άνω) και ίδιο διάγραμμα με την αφαίρεση των αρχικών τιμών για την εξισορρόπηση των τιμών (κάτω)*

Ενδεικτικά, στις επόμενες γραμμές θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα δοκιμών θλίψης του συστήματος MoTaNbVTi στο οποίο προσαρμόστηκαν τα δεδομένα του calibra-

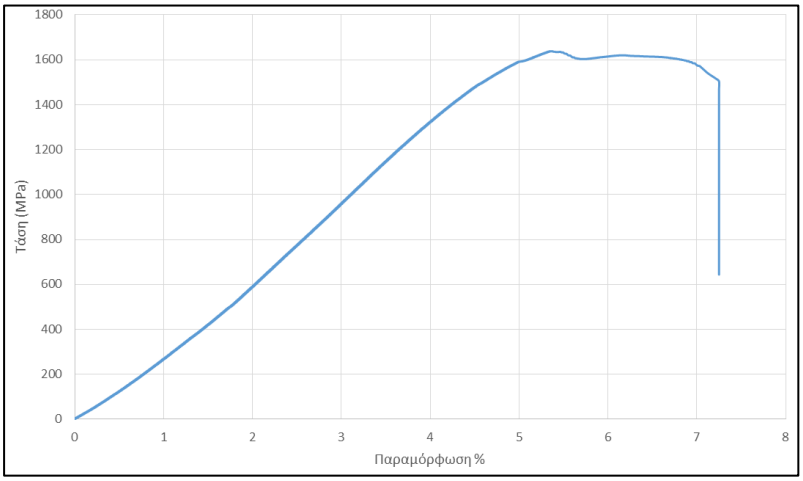
tion. Έτσι, από τα δεδομένα των αρχικών τιμών δύναμης-μετατόπισης για το εν λόγω σύστημα, κατασκευάζεται το διάγραμμα δύναμης-μετατόπισης στο οποίο λήφθηκαν υπόψη οι τιμές τις εξίσωσης y = 0,0116x + 54,449 από το calibration.



Εικόνα 2: *Διάγραμμα θλιπτικής δύναμης-παραμόρφωσης συστήματος MoTaNbVTi όπου έχουν ληφθεί υπόψη οι τιμές του calibration*

Με την παραδοχή ότι η διατομή (εμβαδού A, σε mm^2) παρέμενε σταθερή και η εκάστοτε εφαρμοζόμενη θλιπτική δύναμη (F, σε N) ασκούνταν ομοιόμορφα, η πραγματική τάση (σε MPa) του δοκιμίου υπολογίστηκε με βάση την εξίσωση σ = F / A, όπου το εμβαδό της ενεργούς διατομής υπολογίστηκε ύστερα από τη διαστασιολόγηση του αρχικού δοκιμίου (εν προκειμένω: A = 3.35 x 3.65 = 12.2275 mm^2).

Αντίστοιχα, για την πραγματική παραμόρφωση χρησιμοποιήθηκε η σχέση ε = ΔL / Lo, (με αρχική τιμή μήκους του δοκιμίου Lo = 4.95 mm). Από τα δεδομένα πραγματικής τάσης-πραγματικής παραμόρφωσης που προέκυψαν κατασκευάστηκε το τελικό διάγραμμα της **Εικόνα 3**.



Εικόνα 3: *Τελικό διάγραμμα πραγματικής τάσης-παραμόρφωσης συστήματος MoTaNbVTi*

ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ 3

Υπολογισμός Ευθειών Tafel

Οι ευθείες Tafel δίνουν τη δυνατότητα υπολογισμού της πυκνότητας ρεύματος διάβρωσης, i_{corr}, η οποία παρέχει χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με την κινητική της διάβρωσης. Οι ευθείες αυτές αποτελούν προέκταση των κυκλικών ποτενσιοδυναμικών πολώσεων σε μεγαλύτερα ή μικρότερα δυναμικά του δυναμικού διάβρωσης της ορθής πόλωσης και υπολογίζονται βάσει των δεδομένων του πειράματος.

Ενδεικτικά για την περίπτωση προέκτασης του δυναμικού διάβρωσης E_{corr} σε μικρότερες τιμές (έστω πχ στα -100 mV) ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία:

1. Εισάγουμε τα δεδομένα του πειράματος σε αρχείο excel
2. Χρησιμοποιούμε τις τιμές του δυναμικού διάβρωσης (potential) και της πυκνότητας ρεύματος (current)
3. Δημιουργούμε μια νέα στήλη τιμών που υπολογίζει την απόλυτη τιμή της πυκνότητας ρεύματος: συνάρτηση **abs(i)**
4. Δημιουργούμε μια νέα στήλη τιμών που υπολογίζει το λογάριθμο των τιμών abs(i): συνάρτηση **log(abs(i))** και κατασκευάζουμε το γράφημα potential vs abs(i)
5. Προσδιορίζουμε την τιμή του δυναμικού διάβρωσης (E_{corr}) από το διάγραμμα πόλωσης και αφαιρούμε 100 mV. Αναζητούμε την τιμή που προκύπτει στη στήλη των δυναμικών που έχουμε εισάγει στο αρχείο excel, όπως επίσης και το ρεύμα που αντιστοιχεί σε αυτό το νέο δυναμικό και ανεβαίνουμε μια τάξη μεγέθους τιμών ρεύματος, «σαρώνοντας» τις τιμές προς τα πάνω και χρωματίζουμε τα ενδιάμεσα δυναμικά και ρεύματα.

   πχ. E_{corr} = -619,73 mV → (-100 mV) → -719,73 mV

   για E=-719,73 mV → i=0,005239 mA/cm^2

   ανεβαίνοντας μία τάξη ρεύματος, έχουμε i=0,05239 mA/cm^2
6. Φτιάχνουμε διάγραμμα διασποράς και επιλέγουμε για τον οριζόντιο άξονα των τιμών x τα ρεύματα της στήλης **log(abs(i))** και για τον κάθετο άξονα των y τα δυναμικά (potential). Μόλις εισάγουμε τις τιμές των δύο αξόνων και εμφανιστεί η καμπύλη, επιλέγουμε την *Προβολή Εξίσωσης* και R^2. Η ευθεία που προκύπτει είναι γραμμική της μορφής $y=ax+b$
7. Από την ευθεία αυτή, θέτουμε το y ίσο με την τιμή του αρχικού E_{corr} και επιλύουμε ως προς x
8. Υψώνουμε την προκύπτουσα τιμή σε δύναμη με βάση το δέκα και υπολογίζουμε τη νέα τιμή
9. Το προκύπτον αποτέλεσμα αντιστοιχεί στην τιμή του i_{corr}

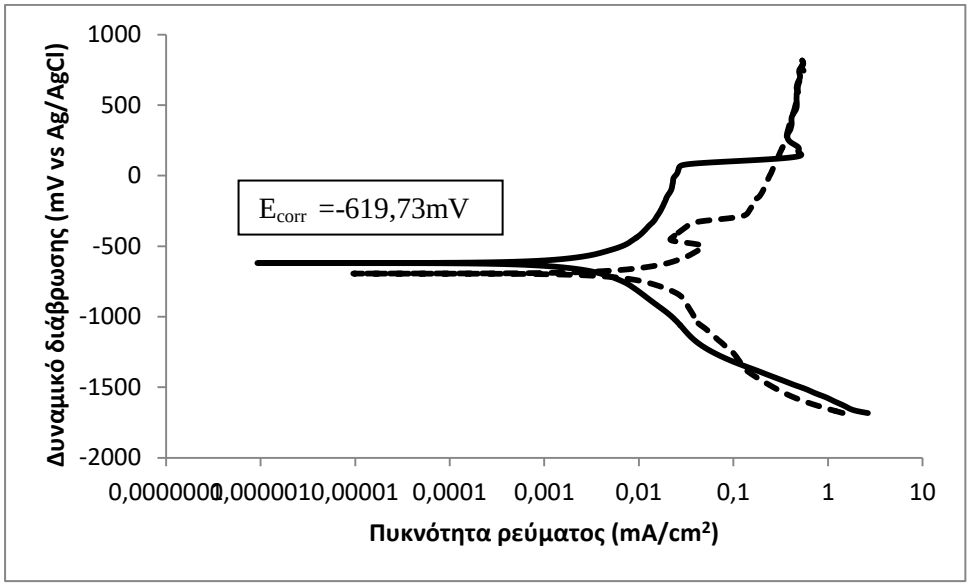
Σημαντικό: Η τιμή του R^2 θα πρέπει να είναι >0,98.

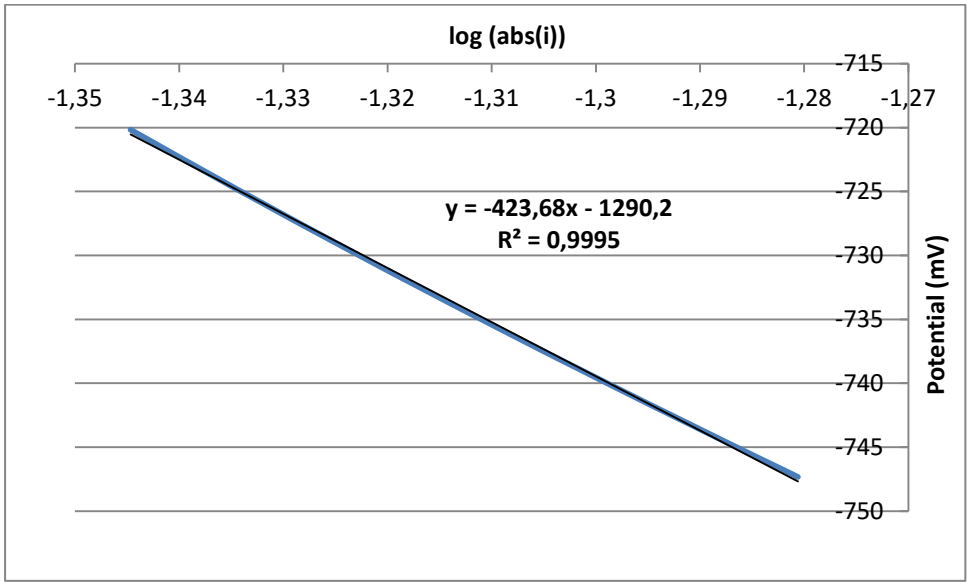
Στην **Εικόνα 1** παρουσιάζεται ενδεικτικά ο τρόπος προσδιορισμού της πυκνότητας ρεύματος $\mathbf{i_{corr} = 0{,}026152\ mA/cm^2}$ για το σύστημα MoTaNbVTi σε περιβάλλον διάβρω-

σης 3.5 %κ.β. NaCl, ενώ στον **Πίνακα 1** συνοψίζονται τα αντίστοιχα μεγέθη που υπολογιστήκαν για την εύρεση της τελικής πυκνότητας ρεύματος.

Πίνακας 1: *Υπολογισμός μεγεθών για τον προσδιορισμό της πυκνότητας ρεύματος του συστήματος MoTaNbVTi σε περιβάλλον 3.5 %κ.β. NaCl*

E_{corr} (mV)	**E_{corr} – 100 (mV)**	**Ρεύμα που αντιστοιχεί στην τιμή δυναμικού (E_{corr} – 100)**	**Αύξηση μιας τάξης μεγέθους στην τιμή του ρεύματος**	**Επίλυση εξίσωσης y = -423,68x - 1290,2 ως προς x (θέτοντας y=-619,73=E_{corr})**	**Προσδιορισμός i_{corr} (i_{corr} =10^-1,58249)**
-619,73	-719,73	0,005239	0,05239	-1,58249	0,026152





Εικόνα 1: *Διάγραμμα κυκλικής πόλωσης συστήματος MoTaNbVTi (άνω) και υπολογισμός ευθείαςTafel (κάτω)*