



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

**Τροποποιημένα Κράματα Υψηλής Εντροπίας τύπου Cantor με
προσθήκη Mo,Nb,V: Ανάλυση μικροδομής, φθοράς ολίσθησης και
μηχανικών ιδιοτήτων με νανοδιείσδυση**

ΦΩΤΣΗΣ ΑΝΑΣΤΑΣΙΟΣ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΟΥΧΟΣ ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΥΛΙΚΩΝ

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2022

Εσώφυλλο:

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

Χημεία και Διεργασίες Προηγμένων Υλικών

που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε τηναπό την εξεταστική επιτροπή:

ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ**ΒΑΘΜΙΑΔΑ**

1. **Αλέξανδρος Καράντζαλης**, Αναπληρωτής Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
2. **Θεόδωρος Ματίκας**, Καθηγητής, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων
3. **Νεκταρία-Μαριάμθη Μπάρκουλα**, Καθηγήτρια, Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, Πολυτεχνική Σχολή, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

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

(Υπογραφή υποψηφίου)

Ευχαριστίες

Ολοκληρώνοντας την παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή, θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Επίκουρο Καθηγητή κ. Αλέξανδρο Ε. Καραντζαλη και επιβλέποντα της παρούσας διατριβής, για την ευκαιρία και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε ώστε να εκπονήσω τη Μεταπτυχιακή Διατριβή στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας, αλλά και για τις πολύτιμες γνώσεις που μου πρόσφερε όλο αυτό το διάστημα και το χρόνο που αφιέρωσε πολλές φορές και σε καθημερινή βάση καθώς για το άριστο κλίμα το οποίο υπήρχε ανάμεσα μας και την υποστήριξη που μου έδειχνε όλο αυτό το διάστημα.

Επιπλέον, θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Μεταλλειολόγο Μεταλλουργό, κ. Μανώλη Γεωργάτη, για τις γνώσεις που μου μετέδωσε σε πρακτικό και θεωρητικό επίπεδο. Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Μεταλλειολόγο Μεταλλουργό κ. Σπύρο Κλεφτάκη για τη σημαντική βοήθεια του σε όλα τα εργαστηριακά ζητήματα και γιατί ήταν κάθε στιγμή διαθέσιμος να βοηθήσει με χαρά

Ένα πολύ μεγάλο ευχαριστώ οφείλω και στη Διδάκτορα Χριστίνα Μαθιού, για την εξαιρετική συνεργασία μας, τη στήριξη και βοήθεια της, σε όλα τα επίπεδα καθώς την όρεξη της πάντα να βοηθήσει όπου χρειαστεί χωρίς δεύτερη σκέψη. Ακόμη είναι σημαντικό να ευχαριστήσω όλα τα παιδιά του εργαστηρίου, μεταπτυχιακούς και προπτυχιακούς φοιτητές του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας για το άριστο κλίμα και την εξαιρετική συνεργασία μας σε όλο αυτό το διάστημα.

Τέλος το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στον παππού και τη γιαγιά μου με ανέχονται τόσα χρόνια καθώς και στην οικογένεια μου, στη μητέρα μου Αθηνά, στον αδερφό μου Σωκράτη και στον πατέρα μου Σπύρο που παρόλο που δεν είναι μαζί μου ξέρω πως με παρακολουθεί και με στηρίζει.

Ιωάννινα, 2022

Φώτσης Αναστάσιος

Περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο του Προγράμματος Μεταπτυχιακών Σπουδών με τίτλο «Τεχνολογίες Προηγμένων Υλικών» στο τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών, στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, με στόχο την αξιολόγηση της μηχανικής συμπεριφοράς με νανοδιείσδυση, της επιφανειακής υποβάθμισης και την ανάλυση των μικροδομικών χαρακτηριστικών τροποποιημένων κραμάτων υψηλής εντροπίας τύπου Cantor με προσθήκη Mo, Nb και V.

Στο παραπάνω πλαίσιο, συντέθηκε μέσω της τεχνικής τήξης τόξου εν κενό, το πενταδικό σύστημα υψηλής εντροπίας CrMnFeCoNi με προσθήκη μολυβδαινίου (Mo), νιόβιου (Nb) και βαναδίου (V). Για κάθε σύστημα, μελετήθηκαν τα μικροδομικά χαρακτηριστικά με την χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης (SEM) καθώς και ακτίνων X (XRD) και έγινε έλεγχος – αξιολόγηση των προτεινόμενων βιβλιογραφικών μοντέλων πρόβλεψης των φάσεων στερεών διαλυμάτων που δύναται να σχηματιστούν.

Στο σκέλος των ιδιοτήτων οι παραγόμενες δομές εξετάστηκαν ως προς τη μηχανική τους απόκριση και συγκεκριμένα, με τη χρήση της τεχνικής νανοδιείσδυσης, καταγράφηκαν οι τιμές της νανοσκληρότητας, του μέτρου ελαστικότητας από νανοδιείσδυση και η απόκριση των κραμάτων σε συνθήκες ερπυσμού.

Τέλος, σε ότι αφορά τις επιφανειακές ιδιότητες, τα προαναφερθέντα συστήματα αξιολογήθηκαν ως προς την απόκριση τους σε δοκιμές φθοράς ολίσθησης τύπου σφαίρας-δίσκου (ball-on disc), με χρήση μεταλλικού αντιμαχόμενου υλικού για απόσταση 2000 μέτρων. Σε κάθε περίπτωση καταγράφηκαν αριθμητικά δεδομένα της απώλειας μάζας και του ρυθμού φθοράς.

Abstract

This master thesis was completed in the framework of the Postgraduate Program "Technologies of Advanced Materials" at the Department of Materials Science Engineering, Laboratory of Applied Metallurgy of the University of Ioannina, aiming at the evaluation of the mechanical properties under indentation technics, surface degradation and analysis of microstructural characteristics of Cantor type alloys with the addition of Mo, Nb and V

The high entropy CrMnFeCoNi system was synthesized by vacuum arc melting technique with the addition of molybdenum (Mo), niobium (Nb) and vanadium (V). For each system, the microstructures were characterized using Scanning Electron Microscopy (SEM) as well as X-ray's (XRD) always in comparison with the literature models that predict the forming phases.

The produced alloys were examined for their mechanical properties. With the extensive use of the nanoindentation technique, the values of nano-hardness, Young modulus and response under creep conditions were extracted.

Finally, as of surface properties, the aforementioned systems were evaluated for their response to ball-on disc slip wear tests using metal adversary material for a distance of 2000 meters. In each case, numerical data of mass loss and wear rate were recorded and evaluated.

Περιεχόμενα

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	12
1.1	ΕΙΣΑΓΩΓΗ	12
1.2	ΤΑ ΤΕΣΣΕΡΑ ΣΗΜΕΙΑ ΚΛΕΙΔΙΑ	14
1.2.1	ΥΨΗΛΗ ΕΝΤΡΟΠΙΑ	14
1.2.2	ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗ ΠΛΕΓΜΑΤΟΣ	15
1.2.3	ΒΡΑΔΕΙΑ ΔΙΑΧΥΣΗ	17
1.2.4	ΦΑΙΝΟΜΕΝΟ COSTAIL	18
1.3	ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΣΤΕΡΕΩΝ ΔΙΑΛΥΜΑΤΩΝ ΣΤΑ ΚΡΑΜΑΤΑ ΥΨΗΛΗΣ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ	19
1.3.1	ΚΡΙΤΗΡΙΑ ZHANG-GUO (Δ, ΔΗΜΙΧ, ΔSMIX, VEC)	19
1.3.2	ΚΡΙΤΗΡΙΟ TROPAREVSKY (ΔH _F)	22
1.3.3	ΚΡΙΤΗΡΙΟ KING (Φ)	24
1.3.4	ΚΡΙΤΗΡΙΟ WANG	25
1.3.5	ΚΡΙΤΗΡΙΟ SENKOV/MIRACLE	27
1.4	ΤΕΧΝΙΚΕΣ ΣΥΝΘΕΣΗΣ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ	28
1.5	ΣΥΝΟΠΤΙΚΗ ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΚΗ ΑΝΑΣΚΟΠΗΣΗ ΣΥΣΤΗΜΑΤΩΝ HEAS	31
1.5.1	ΣΤΕΡΕΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ BCC	32
1.5.2	ΣΤΕΡΕΑ ΔΙΑΛΥΜΑΤΑ FCC	33
1.5.3	CANTOR	34
1.6	ΜΕΘΟΔΟΣ ΝΑΝΟΔΙΕΙΣΔΥΣΗΣ	36
1.6.1	ΒΑΣΙΚΕΣ ΑΡΧΕΣ ΤΗΣ ΝΑΝΟΣΚΛΗΡΟΜΕΤΡΗΣΗΣ	37
1.6.2	ΔΙΕΙΣΔΥΤΗΣ BERKOVICH	40
1.7	ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΥΨΗΛΗΣ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ	40
1.8	ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ	41
1.9	ΚΡΑΜΑΤΑ ΥΨΗΛΗΣ ΕΝΤΡΟΠΙΑΣ ΚΑΙ ΕΡΠΥΣΜΟΣ	43
1.10	ΦΘΟΡΑ	46
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ	48
2.1	ΖΥΓΙΣΗ ΠΡΩΤΩΝ ΥΛΩΝ	48
2.2	ΠΡΕΣΑ ΜΟΝΟΑΞΟΝΙΚΗΣ ΣΥΜΠΙΕΣΗΣ	48
2.3	ΦΟΥΡΝΟΣ ΤΗΞΗΣ ΤΟΞΟΥ ΕΝ ΚΕΝΩ	49
2.4	ΣΥΣΚΕΥΗ ΥΓΡΗΣ ΚΟΠΗΣ	50

2.5	ΣΥΣΚΕΥΗ ΕΓΚΙΒΩΤΙΣΜΟΥ.....	50
2.6	ΣΥΣΚΕΥΗ ΛΕΙΑΝΣΗΣ ΚΑΙ ΣΤΙΛΒΩΣΗΣ.....	51
3.1	ΔΟΚΙΜΕΣ ΦΘΟΡΑΣ ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ.....	52
2.7	ΔΟΚΙΜΕΣ ΝΑΝΟΔΙΕΙΣΔΥΣΗΣ (ΝΑΝΟΙΝΤΕΝΔΕΤΙΟΝ).....	52
2.8	ΠΕΡΙΘΛΑΣΗ ΑΚΤΙΝΩΝ-Χ.....	53
2.9	ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ ΣΑΡΩΣΗΣ (SEM).....	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ		56
3.2	ΣΥΣΤΑΣΕΙΣ ΠΑΡΑΓΟΜΕΝΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ	56
3.3	ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΘΕΩΡΗΤΙΚΩΝ ΚΡΙΤΗΡΙΩΝ ΕΠΙΛΟΓΗΣ.....	57
3.4	ΜΙΚΡΟΔΟΜΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ.....	59
3.7.1	ΜΕΛΕΤΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΚΡΑΜΑΤΟΣ CRFEMNCONI.....	59
3.7.2	ΜΕΛΕΤΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΚΡΑΜΑΤΟΣ CRFEMNCONIMO.....	62
3.7.3	ΜΕΛΕΤΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΚΡΑΜΑΤΟΣ CRFEMNCONINB	65
3.7.4	ΜΕΛΕΤΗ ΜΙΚΡΟΔΟΜΗΣ ΚΡΑΜΑΤΟΣ CRFEMNCONIV	69
3.5	ΣΥΓΚΕΝΤΡΩΤΙΚΗ ΑΝΑΛΥΣΗ XRD	73
3.6	ΥΠΟΛΟΓΙΣΜΟΣ ΒΑΣΙΚΩΝ ΠΑΡΑΜΕΤΡΩΝ.....	74
3.7	ΑΝΑΛΥΣΗ ΤΩΝ ΚΑΜΠΥΛΩΝ ΕΡΠΥΣΜΟΥ	76
3.8	ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΦΘΟΡΑΣ ΟΛΙΣΘΗΣΗΣ.....	84
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ-ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΈΡΕΥΝΑ		86
4.1	ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	86
4.2	ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΜΕΛΛΟΝΤΙΚΗ ΕΡΕΥΝΑ	87
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....		89

Περιεχόμενα Εικόνων

Εικόνα 1 Διάγραμμα Ashby πυκνότητας/ορίου διαρροής. Σε σύγκριση με όλες τις υπόλοιπες κατηγορίες υλικών τα HEAs εμφανίζουν την υψηλότερη αντοχή[3] ...	13
Εικόνα 2 Εξέλιξη από την κατάσταση των καθαρών μετάλλων ως τα μεταλλικά γυαλιά με βάση τις τιμές της εντροπίας ανάμειξής τους	15
Εικόνα 3 Δισδιάστατη μήτρα στερεού διαλύματος με 10 διαφορετικά κραματικά στοιχεία. Εμφανίζονται δύο κενές και η συνολική παραμόρφωση του πλέγματος σε σχέση με το αρχικό πλέγμα[10]	16
Εικόνα 4 Απεικόνιση της παραμόρφωσης ενός bcc πλέγματος σε κράμα με πέντε συστατικά[10]	16
Εικόνα 5 Σχηματική αναπαράσταση της διαφοράς του ενεργειακού προφίλ κατά τη διάχυση σε ένα κοινό στερεό διάλυμα και σε μια δομή υψηλής εντροπίας [13]....	17
Εικόνα 6 Επίδραση προσθήκης Al στις τιμές σκληρότητας και μεταβολή φάσεων κράματος AlxCoCrCuFe.....	18
Εικόνα 7 Επίδραση των παραμέτρων ΔH_{mix} , δ και ΔS_{mix} στη σταθερότητα των φάσεων σε ισο-ατομικά κράματα υψηλής εντροπίας	20
Εικόνα 8 Εξάρτηση του αριθμού VEC και του είδους των φάσεων που θα σχηματιστούν σε διάφορα συστήματα HEAs[17]	21
Εικόνα 9 Διάγραμμα ανάπτυξης φάσεων με τις παραμέτρους Ω και δ για πολυστοιχειικά κράματα. Για την δημιουργία στερεών διαλυμάτων απαιτείται $\Omega > 1,1$ και $\delta < 6,6\%$. Η ζώνη χαρακτηρισμένη ως B αποτελεί την περιοχή ανάπτυξης μεταλλικών υάλων ενώ ως I την περιοχή ανάπτυξης ενδομεταλλικών ενώσεων[19].	22
Εικόνα 10 Ενθαλπικός πίνακας. Υπολογισθείσες τιμές ενθαλπίας; Σχηματισμού δυαδικών ενώσεων[20]	23
Εικόνα 11 Σύγκριση 185 πειραματικών συστημάτων με παραμέτρους Φ και ΔH_{max} . Με μπλε διαμάντι απεικονίζονται τα στερεά διαλύματα, με κόκκινο κύκλο οι ενδομεταλλικές/πολυφασικές ενώσεις ενώ το πράσινο τρίγωνο αντιστοιχεί σε συστήματα που παρουσίασαν απόκλιση από το κριτήριο $\Phi \geq 1$ [22]	25
Εικόνα 12 Σχηματική απεικόνιση της πλήρωσης των ατόμων γύρω από α) ένα άτομο μεγάλων διαστάσεων και β) ένα άτομο μικρών διαστάσεων[23].....	26

- Εικόνα 13** Συγκεντρωτικό διάγραμμα γ - δ . Απεικονίζονται πειραματικά αποτελέσματα 95 ειδών HEAs. Η τιμή $\gamma = 1.17$ διαχωρίζει εμφανώς τα στερεά διαλύματα από τις ενδομεταλλικές ενώσεις[23, 24].....27
- Εικόνα 14** Σχηματική αναπαράσταση τιμών k_1^{cr} (T_A) συναρτήσεως του λόγου $\Delta H_{IM}/\Delta H_{mix}$ για 45 κράματα της βιβλιογραφίας.....28
- Εικόνα 15** Σχηματική αναπαράσταση φούρνου τήξης τόξου. Στο πάνω μέρος φαίνεται το ηλεκτρόδιο συνδεδεμένο με εξωτερική πηγή ρεύματος καθώς και η αντλία κενού[1].30
- Εικόνα 16** Μικροδομή κράματος $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ παραγόμενου με τεχνική VAM. Τα δύο κόκκινα βέλη στοχεύουν σε περιοχές όπου εμφανίζονται δενδριτικοί και ενδοδενδριτικοί σχηματισμοί[33]31
- Εικόνα 17** Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου στο κράμα $Cr_{20}Mn_{20}Fe_{20}Co_{20}Ni_{20}$ [8].....35
- Εικόνα 18** Η επιφάνεια του διεισδυτή που εφάπτεται με την επιφάνεια του δοκιμίου περικλείεται από έναν υδροστατικό «πυρήνα» ακτίνας a_c ο οποίος με τη σειρά του περιβάλλεται από μία ημισφαιρική πλαστική ζώνη παραμόρφωσης ακτίνας c . Μία αύξηση της διείσδυσης κατά dh , οδηγεί στην επέκταση του πυρήνα da ενώ ο όγκος που μετατοπίζεται από τον διεισδυτή ακολουθείται από μία ακτινική κίνηση των σημείων $du(r)$ στα όρια του πυρήνα. Αυτό με τη σειρά του οδηγεί στην αύξηση της ακτίνας dc της πλαστικής ζώνης.[52].....37
- Εικόνα 19** (A) Σχηματική αναπαράσταση δοκιμής μικροσκληρομέτρησης με τη χρήση διεισδυτή τύπου Berkovich (B) Παράδειγμα καμπύλης φόρτισης-αποφόρτισης [54].....38
- Εικόνα 20** Τιμές μικροσκληρότητας 20 γνωστών HEAs σε σύγκριση με συμβατικές κραματικές ενώσεις κοβαλτίου, αλουμινίου, χρωμίου, σιδήρου και νικελίου [24, 59-61].....42
- Εικόνα 21** Διάγραμμα τιμών σκληρομετρήσεων HV σε σχέση με το συνολικό μήκος του ίχνους των μετρήσεων για διαφορετικά ποσοστά αλουμινίου στο σύστημα $Al_xCoCrCuFeNi$ [58]42
- Εικόνα 22** Μηχανικές ιδιότητες των πέντε διαφορετικών συστάσεων που μελετήθηκαν στο κράμα NbMoTaW. a) Αποτελέσματα μικροσκληρομέτρησης Vickers b) αποτύπωμα διεισδυτή μέτρησης Vickers c) καμπύλες τάσης παραμόρφωσης σε δοκιμές θλίψης d) όριο διαρροής (YS), αντοχή σε θλίψη (CS) και παραμόρφωση θλίψης43

Εικόνα 23 Συστατικά μέρη ενός τριβουσστήματος.....	46
Εικόνα 24 Πρέσα μονοαξονικής πίεσης της ιατρείας Pike CrushIR.....	48
Εικόνα 25 Κοπτικό μηχάνημα της εταιρίας Struers/Acutom-5.....	50
Εικόνα 26 Συσκευή εγκιβωτισμού της Struers-Labopress1	51
Εικόνα 27 Συσκευή λείανσης και στίλβωσης Struers Rotorpol-25.....	52
Εικόνα 28 Τριβόμετρο ball-on disc Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της CSM-..	52
Εικόνα 29 Μικροσκληρόμετρο Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της Schimadzu	53
Εικόνα 30 Συσκευή περίθλασης ακτίνων-X της εταιρίας Bruker D8 Advance	54
Εικόνα 31 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης JEOL 6510 LV	55
Εικόνα 32 Εικόνα SEM της μικροδομής του κράματος CrFeMnCoNi σε μεγέθυνση x500	59
Εικόνα 33 Ποσοτική Στοιχειακή Ανάλυση του κράματος CrFeMnCoNi.....	60
Εικόνα 34 Περιθλασιογράφημα κράματος Cantor	61
Εικόνα 35 Line Scan στοιχειακή ανάλυση του κράματος CrMnFeCoNiMo	62
Εικόνα 36 Ποσοτική χαρτογράφηση EDS της κατανομής των στοιχείων στο κράμα CrMnFeCoNiMo	63
Εικόνα 37 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση συστήματος CrMnFeCoNiMo σε τέσσερα διαφορετικά σημεία της μικροδομής.....	64
Εικόνα 38 Περιθλασιογράφημα του συστήματος Cantor + Mo.....	65
Εικόνα 39 Εικόνα SEM μικροδομής κράματος CrMnFeCoNiNb σε μεγέθυνση x300.....	66
Εικόνα 40 Ποσοτική χαρτογράφηση EDS της κατανομής των στοιχείων στο κράμα CrMnFeCoNiNb	67
Εικόνα 41 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση συστήματος CrMnFeCoNiNb σε τέσσερα διαφορετικά σημεία της μικροδομής.....	67
Εικόνα 42 Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων – X του συστήματος Cantor + Nb	68
Εικόνα 43 Πανοραμική όψη της μικροδομής του ισοατομικού συστήματος CrFeMnCoNiV	70
Εικόνα 44 Ποσοτική χαρτογράφηση EDS της κατανομής των στοιχείων στο κράμα CrMnFeCoNiV	71
Εικόνα 45 Σημειακή Στοιχειακή Ανάλυση του κράματος.....	71
Εικόνα 46 Διαδικό διάγραμμα φάσης του συστήματος V-Mn.....	72
Εικόνα 47 Πειθλασιογράφημα ακτίνων –X του συστήματος Cantor + V.....	73

Εικόνα 48 Συγκεντρωτικό διάγραμμα αποτελεσμάτων περίθλασης ακτίνων X για τα διάφορα συστήματα που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία.....	73
Εικόνα 49 Συγκριτικοί πίνακες των βασικών μεγεθών ($E_{it,HV}$ και n_{it}) για κάθε κράμα μεταξύ των δύο ταχυτήτων εφαρμογής του φορτίου.....	75
Εικόνα 50 Καμπύλες φόρτισης κατά την εφαρμογή των δοκιμών ερπυσμού για τις 5 διαφορετικές συστάσεις. Το βάθος διείσδυσης ήταν προκαθορισμένο στα 1000 nm με δύο ταχύτητες διείσδυσης στα 2,2207mN/sec και 13.324 mN/sec.....	78
Εικόνα 51 Συγκεντρωτικά διαγράμματα της μετατόπισης κατά το στάδιο του ερπυσμού σε συνάρτηση του χρόνου για όλα τα κράματα.....	81
Εικόνα 52 Διαγράμματα καμπυλών $\ln(\text{strain rate})-\ln(P/h^2)$ από τα οποία εξάχθηκαν οι εκθέτες για τα κράματα:i) CrMnFeCoNi ii) CrMnFeCoNiMo iii) CrMnFeCoNiNb iv) CrMnFeCoNiV.....	83
Εικόνα 53 Συγκεντρωτικό διάγραμμα ρυθμού φθοράς για τις διαφορετικές συστάσεις.....	84
Εικόνα 54 Συγκεντρωτικά διαγράμματα απώλειας μάζας όλων των κραματικών ενώσεων.....	85

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

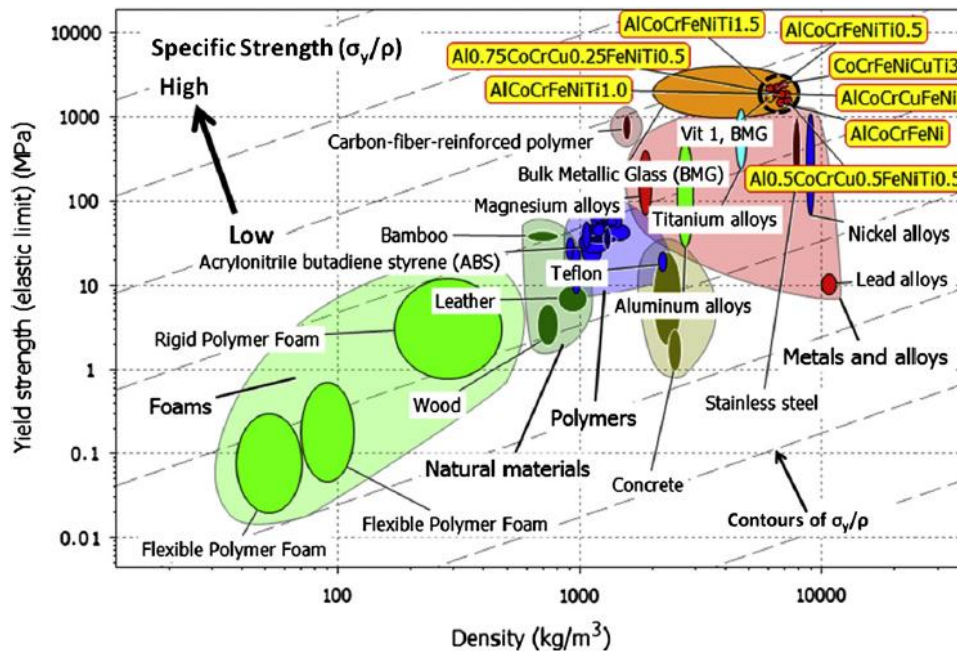
1.1 Εισαγωγή

Κατά τέλη του 18^{ου} αιώνα, ο Franz Karl Achard, ένας καταξιωμένος Γερμανός χημικός, διεξήγαγε μία πρωτοποριακή για τα δεδομένα της εποχής του έρευνα κατά την οποία προσπάθησε να συνθέσει νέες κραματικές ενώσεις με τα βασικά κραματικά στοιχεία να κυμαίνονται σε αριθμό από 5 μέχρι 7. Παρόλα αυτά, η δουλειά του δεν λήφθηκε σοβαρά από την επιστημονική κοινότητα της εποχής. Το 1963, ο Cyril Stanley Smith, ένας Άγγλος μεταλλειολόγος (από τα ιδρυτικά μέλη του Τμήματος Μεταλλουργών/Μεταλλειολόγων του Πανεπιστημίου του Σικάγο) μελέτησε την έρευνα του Achard για πρώτη φορά με ιδιαίτερη λεπτομέρεια ενώ τη δεκαετία του 1990 οι Cantor, από το Πανεπιστήμιο του Cambridge και ο Yeh, του Πανεπιστημίου του Tsing Hua ξεκίνησαν να ερευνούν την ύπαρξη και λειτουργικότητα ισοατομικών κραματικών ενώσεων. Αυτό που πρότειναν ήταν ο σχεδιασμός κραμάτων, με πιο μεγάλο αριθμό βασικών κραματικών στοιχείων από ότι τα συμβατικά κράματα αλλά και υψηλή εντροπία ανάμειξης. Τα κράματα αυτά εν τέλη πήραν την ονομασία κράματα υψηλής εντροπίας (High Entropy Alloys-HEA).

Η στρατηγική που ακολουθείται για την κραμάτωση των εκάστοτε στοιχείων είναι μία σημαντική ανακάλυψη στην ιστορία της φυσικής μεταλλουργίας. Κατά το παρελθόν, τα κράματα είχαν ένα κύριο κραματικό στοιχείο (π.χ. κράματα Al ή Cu) ή δύο (π.χ. κράματα με βάση το TiAl). Θεωρούνταν ότι η μεγάλη συγκέντρωση κραματικών στοιχείων θα οδηγούσε στην ανάπτυξη πολύ σκληρών ενδομεταλλικών ενώσεων. Παραδόξως σε πολλά HEAs τέτοιες ενδομεταλλικές ενώσεις απουσιάζουν και αναπτύσσονται μόνο δομές fcc και/ή bcc. Στην πραγματικότητα, πολλές από τις ιδιότητες των HEAs προέρχονται από την ανάπτυξη αυτών των υπερκορεσμένων στερεών διαλυμάτων. Μετά από μία περίοδο ερευνών βρέθηκε ότι τα HEAs μπορούν να εμφανίσουν ένα μεγάλο εύρος ιδιοτήτων[2]

Τα HEAs γενικά αποτελούνται από πέντε ή περισσότερα βασικά κραματικά στοιχεία σε ποσοστά από 5% έως 35% κατά άτομο. Αυτός ο ιδιαίτερος σχεδιασμός τους οδηγεί στην εμφάνιση πολύ υψηλών τιμών εντροπίας άλλα και άλλα ιδιαίτερα χαρακτηριστικά όπως η έντονη παραμόρφωση πλέγματος και η βραδεία διάχυση. Εκτός από την χρήση ενός ευρύτερου πεδίου επιλογής υλικών για την ανάπτυξη κραματικών ενώσεων με εξαιρετικές ιδιότητες, η ανάπτυξη των HEAs έδωσε τη δυνατότητα ελέγχου του στερεού διαλύματος μέσω της εντροπίας διαμόρφωσης. Οι

πρώτες μελέτες των HEAs επικεντρώθηκαν περισσότερο στην αντιστάθμιση μεταξύ αντοχής και ολκιμότητας ενώ στη συνέχεια επικεντρώθηκαν σε τομείς όπως η αντίσταση σε ακτινοβολία, και διάφορες μορφές διάβρωσης.



Εικόνα 1 Διάγραμμα Ashby πυκνότητας/ορίου διαρροής. Σε σύγκριση με όλες τις υπόλοιπες κατηγορίες υλικών τα HEAs εμφανίζουν την υψηλότερη αντοχή[3]

Τα σωστά σχεδιασμένα HEA αναπτύσσονται με σκοπό την αντικατάσταση των παραδοσιακών κραμάτων σε συγκεκριμένες εφαρμογές. Η χαμηλή θερμική αγωγιμότητα τους τα καθιστά ιδανικά υποψήφια για τη θερμική διαχείριση καλουπιών χύτευσης. Οι τεχνολογίες επένδυσης με λέιζερ, εναπόθεση επιστρώσεων υπό κενό και ψεκασμού επεκτείνουν περαιτέρω τις εφαρμογές υψηλής σκληρότητας, υψηλής αντοχής στη φθορά και αντιδιαβρωτικών HEAs ως ιδανικές λειτουργικές λεπτές μεμβράνες, για παράδειγμα, σε κεφαλές ρόπαλων γκολφ, στις επιφάνειες κυλίνδρων ή στα τοιχώματα χαλύβδινων σωλήνων. Η εξαιρετική τους θερμική σταθερότητα τα καθιστά ιδανικά για χρήση ως πυρίμαχα κατασκευαστικά υλικά[4]

Λόγο του φαινομένου της αυξημένης εντροπίας, τα κράματα αυτά τείνουν να σχηματίζουν απλά στερεά διαλύματα με δομή χωροκεντομένη κυβική (BCC), εδρωκεντρομένη κυβική (FCC) ή εξαγωνική (HCP). Επιπλέον, η υψηλή περιεκτικότητα σε χρώμιο, νικέλιο, αλουμίνιο, μολυβδαίνιο, τιτάνιο και άλλα στοιχεία που παθητικοποιούνται, οδηγώντας σε αυξημένη διαβρωτική αντίσταση σε σύγκριση με κοινά μεταλλικά κράματα όπως οι ανοξείδωτοι χάλυβες και κράματα νικελίου.

1.2 Τα τέσσερα σημεία κλειδιά

Στη διεθνή βιβλιογραφία καταγράφονται αρκετοί παράγοντες οι οποίοι δύνανται να επηρεάσουν την τελική μικροδομή και τις ιδιότητες του τελικού υλικού, όπως άλλωστε συμβαίνει και στην περίπτωση των συμβατικών κραμάτων με τους κανόνες Hume-Rothery οι οποίοι βασίζονται στις διαφορές της κρυσταλλικής δομής, του ατομικού μεγέθους, στα σθένη και την ηλεκτραρνητικότητα των ατόμων που εμπλέκονται.

Ανάμεσα σε αυτούς, τα τέσσερα σημεία που έχουν αναδειχθεί ως ιδιαίτερα σημαντικά είναι[5, 6]:

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 υποενότητες που ακολουθούν γίνεται μία εκτενής ανάλυση των φαινομένων αυτών καθώς και του τρόπου με τον οποίο επηρεάζουν τις τελικές ιδιότητες του εκάστοτε κράματος.

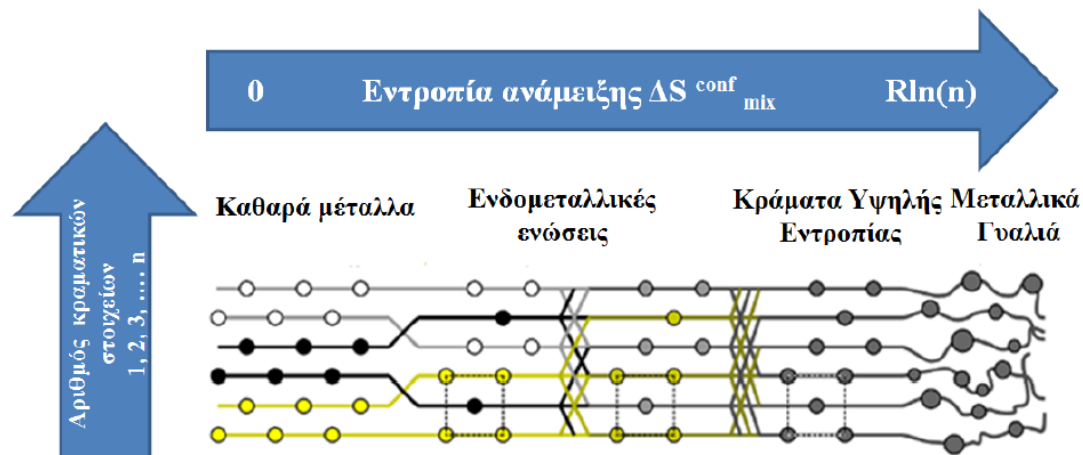
1.2.1 Υψηλή Εντροπία

Στα κράματα υψηλής εντροπίας, η υψηλή εντροπία ανάμιξης μειώνει την ελεύθερη ενέργεια των φάσεων του στερεού διαλύματος και διευκολύνει το σχηματισμό τους έναντι άλλων πιο πολύπλοκων φάσεων, όπως οι ενδομεταλλικές ενώσεις, σε ιδιαίτερα υψηλές θερμοκρασίες[4]

Με βάση το δεύτερο θερμοδυναμικό νόμο, ένα κράμα το οποίο βρίσκεται στη στερεά φάση εμφανίζει και τη χαμηλότερη ενέργεια μόνο σε κατάσταση ισορροπίας. Οι πιθανές καταστάσεις στις οποίες μπορεί να βρεθεί ένα κράμα είναι οι φάσεις ενός στοιχείου, οι ενδομεταλλικές ενώσεις και οι φάσεις του στερεού διαλύματος κάτω από το χαμηλότερο σημείο τήξης του κράματος[7].

Σύμφωνα με τον κανόνα των φάσεων του Gibbs, ο αριθμός των φάσεων σε ένα κράμα υπό σταθερή πίεση και σε κατάσταση ισορροπίας δίδεται από την εξίσωση $P = C + 1 - F$, όπου C ο αριθμός των συστατικών και F ο μέγιστος αριθμός των θερμοδυναμικών βαθμών ελευθερίας του συστήματος. Με βάση, όμως, αυτή τη θεώρηση σε όλα τα πολυστοιχειακά κράματα θα επικρατήσει ο σχηματισμός πολύπλοκων ενδομεταλλικών ενώσεων και όχι απλές φάσεις στερεών διαλυμάτων [4, 8, 9].

Στα HEAs ωστόσο, παρατηρήθηκε ότι όσο υψηλότερη είναι η τιμή της διαφοράς στην εντροπία ανάμιξης τους, τόσο πιο χαμηλή εμφανίζεται η τιμή της ελεύθερης ενέργειας του Bibbs των σχηματιζόμενων στερεών διαλυμάτων, σε αντίθεση με τις ενδομεταλλικές ενώσεις οι οποίες σχηματίζουν διατεταγμένες φάσεις, με πολύ χαμηλές τιμές εντροπίας (Εικόνα). Έτσι σε υψηλές θερμοκρασίες ευνοείται η ανάπτυξη στερεών διαλυμάτων



Εικόνα 2 Εξέλιξη από την κατάσταση των καθαρών μετάλλων ως τα μεταλλικά γυαλιά με βάση τις τιμές της εντροπίας ανάμιξής τους

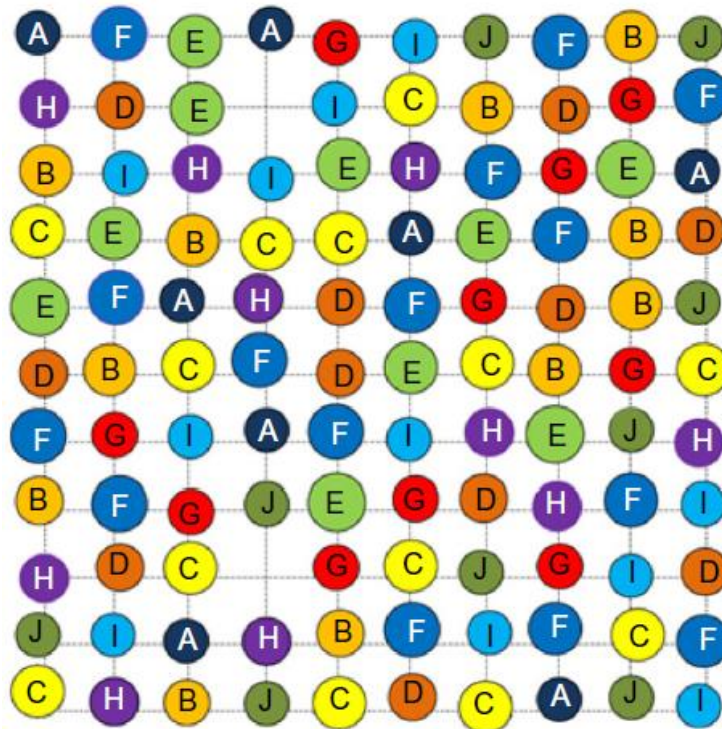
Η αύξηση στο μέγιστο της εντροπίας ανάμιξης, οδηγεί στην ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs υπέρ ενός μονοφασικού υλικού ($\Delta G_{\text{mix}} = \Delta H_{\text{mix}} - T\Delta S_{\text{mix}}$). Έτσι με την ανάμιξη πολλών διαφορετικών κραματικών στοιχείων, έχουμε και αύξηση της αταξίας και εν τέλη την κρυστάλλωση σε μία μόνο φάση. Αυτή η θεώρηση δεν αποτελεί κανόνα για όλες τις παραλλαγές των ενώσεων.

1.2.2 Παραμόρφωση Πλέγματος

Τα κράματα υψηλής εντροπίας αποτελούνται από πολλά στοιχεία τα οποία διαθέτουν διαφορετικό ατομικό μέγεθος. Η τυχαία κατανομή τους στο κρυσταλλικό πλέγμα, δημιουργεί κενά γύρω από θέσεις οι οποίες καταλαμβάνονται από άτομα μικρού μεγέθους τα οποία ωθούνται μακριά από τα άτομα μεγαλύτερου μεγέθους. Αυτή η συμπεριφορά οδηγεί σε έντονη παραμόρφωση και τάση του πλέγματος, στοιχεία τα οποία επιδρούν άμεσα στην αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων του κράματος, καθώς αυτό ενισχύεται μέσω της δημιουργίας στερεού διαλύματος.

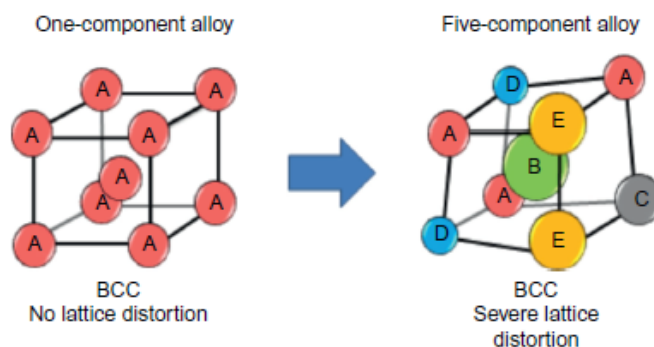
Μάλιστα, έχει παρατηρηθεί ότι κράματα δομής FCC παρουσιάζουν πολύ μικρότερη ενίσχυση στερεού διαλύματος από αυτά BCC δομής, και αυτό λόγω του μεγαλύτερου αριθμού κοντινών γειτόνων της πρώτης δομής σε σχέση με την δεύτερη

(12 έναντι 8). Έτσι, μειώνεται η πιθανότητα εύρεσης διαφορετικών ατομικών ζευγών ως πρώτοι γείτονες στην FCC δομή και κατά συνέπεια η παραμόρφωση του αντίστοιχου πλέγματος.



Εικόνα 3 Δισδιάστατη μήτρα στερεού διαλύματος με 10 διαφορετικά χρωματικά στοιχεία. Εμφανίζονται δύο κενές και η συνολική παραμόρφωση του πλέγματος σε σχέση με το αρχικό πλέγμα[10]

Στην **Εικόνα 4** απεικονίζεται μία ενδεικτική αναπαράσταση της έντονης παραμόρφωσης ενός BCC πλέγματος 5 συστατικών στοιχείων.



Εικόνα 4 Απεικόνιση της παραμόρφωσης ενός bcc πλέγματος σε κράμα με πέντε συστατικά[10]

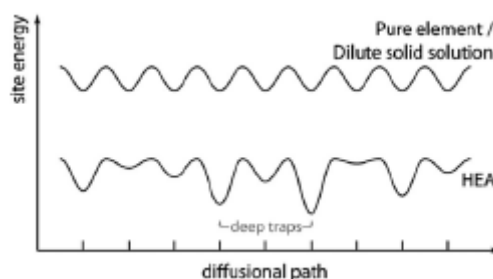
Αξίζει, επιπλέον, να σημειωθεί ότι το φαινόμενο της έντονης παραμόρφωσης πλέγματος στα κράματα υψηλής εντροπίας, το οποίο οφείλεται επίσης στις διαφορετικές δεσμικές ενέργειες και κρυσταλλικές δομές των συστατικών στοιχείων, μειώνει την ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα των κραμάτων λόγω σκέδασης κατά τη διάδοση των ηλεκτρονίων και των φωτονίων.

1.2.3 Βραδεία Διάχυση

Η διάχυση και η κινητική του εκάστοτε μετασχηματισμού φάσεων στα HEAs είναι μικρότερες σε σχέση με αυτές των συμβατικών κραμάτων[11]. Αυτή η παρατήρηση εξηγείται με βάση δύο θέσεις.

Τα κράματα υψηλής εντροπίας, όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, αποτελούνται από διαφορετικά στοιχεία με αποτέλεσμα την ανάπτυξη διαφορετικών δεσμικών ενεργειών σε κάθε σημείο του κράματος. Όταν ένα άτομο πηδά σε μια χαμηλή ενεργειακή θέση 'παγιδεύεται' και η πιθανότητα να μεταπηδήσει εκτός αυτής της θέσης είναι πολύ μικρή. Σε περίπτωση που πηδά σε μια υψηλή ενεργειακή θέση, τότε το άτομο έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να μεταπηδήσει στην αρχική του θέση. Και στις δύο περιπτώσεις η διαδικασία της διάχυσης είναι πιο αργή. Στα συμβατικά κράματα με χαμηλή συγκέντρωση διαλυτότητας, η τοπική ατομική διαμόρφωση πριν και μετά σε μία κενή θέση παραμένει ίδια[12].

Η δεύτερη είναι ότι κάθε στοιχείο σε ένα HEA έχει διαφορετικό ρυθμό διάχυσης. 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 μία συνεργατική δράση για τη διάχυση όλων των εμπλεκόμενων στοιχείων.



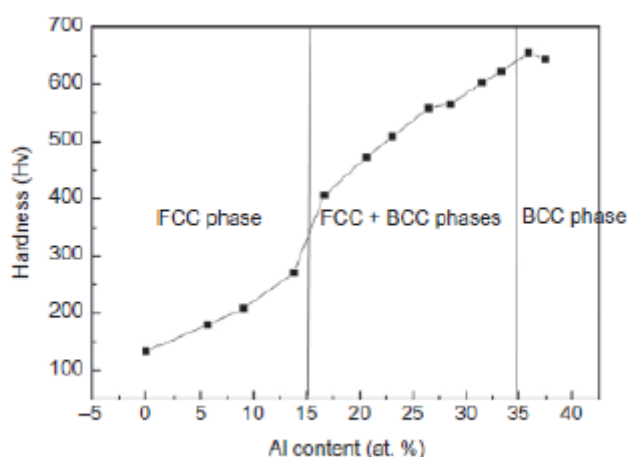
Εικόνα 5 Σχηματική αναπαράσταση της διαφοράς του ενεργειακού προφίλ κατά τη διάχυση σε ένα κοινό στερεό διάλυμα και σε μια δομή υψηλής εντροπίας [13]

Για παράδειγμα, η πυρηνοποίηση και ο σχηματισμός μιας νέας φάσης απαιτεί την κατανομή όλων των στοιχείων για να φτάσει την επιθυμητή σύσταση. Επίσης ο σχηματισμός κόκκων χρειάζεται την συνεργασία όλων των στοιχείων, έτσι ώστε τα όρια των κόκκων να μετακινηθούν. Σε αυτές τις περιπτώσεις η αργή κίνηση των ατόμων γίνεται και ο παράγοντας που εμποδίζει τον μετασχηματισμό.

1.2.4 Φαινόμενο Cocktail

Οι ιδιότητες των HEAs συνδέονται άρρητα με τις ιδιότητες των επιμέρους στοιχείων από τα οποία αποτελούνται. Το Φαινόμενο Cocktail, χρησιμοποιείται για να δοθεί έμφαση στην ενίσχυση των ιδιοτήτων των κραμάτων υψηλής εντροπίας.

Επειδή στα HEAs έχουμε μία και περισσότερες φάσεις ανάλογα τη σύσταση και το τρόπο παρασκευής, όλες οι ιδιότητες οφείλονται στο σύνολο των επιμέρους φάσεων. Επομένως η κάθε φάση μπορεί να χαρακτηριστεί ως ένα σύνθετο συστατικό σε ατομική κλίμακα. Οι ιδιότητες του εκάστοτε συστατικού δεν προέρχονται μόνο από τις ιδιότητες του κάθε στοιχείου, μέσω του κανόνα των μιγμάτων, αλλά από τη αμοιβαία αλληλεπίδραση των στοιχείων και από την έντονη παραμόρφωση του πλέγματος. Λόγω των αμοιβαίων αλληλεπιδράσεων και της παραμόρφωσης πλέγματος προκύπτουν πλεονάζουσες ποσότητες έναντι αυτών που υπολογίζονται με τον κανόνα των μιγμάτων



Εικόνα 6 Επίδραση προσθήκης Al στις τιμές σκληρότητας και μεταβολή φάσεων κράματος $Al_xCoCrCuFe$

1.3 Κριτήρια σχηματισμού στερεών διαλυμάτων στα κράματα υψηλής εντροπίας

Ένα από τα βασικά προβλήματα στην ανάπτυξη διαφόρων HEAs είναι η πρόβλεψη των φάσεων και των μικρο/νανο δομών οι οποίες θα σχηματιστούν. Παρόλο που το όνομα των κραμάτων αυτών παραπέμπει στο ότι κυρίαρχος παράγοντας κατά τον σχηματισμό των φάσεων θα είναι η εντροπία ανάμειξης, αυτό δεν ισχύει απόλυτα.

Ο κανόνας των Hume-Rothery για τον σχηματισμό δυαδικών στερεών διαλυμάτων περιλαμβάνει 1) τη διαφορά στο ατομικό μέγεθος 2) τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων 3) τη διαφορά στην κρυσταλλική δομή και 4) τη διαφορά στην ηλεκτραρνητικότητα. Πέρα από αυτούς του παράγοντες, η ενθαλπία και η εντροπία αποτελούν τους κυριότερους θερμοδυναμικούς παράγοντες.

Τις τελευταίες δεκαετίες γίνεται μία έντονη προσπάθεια για δημιουργία κανόνων που προβλέπουν έστω και σε μικρό βαθμό την ανάπτυξη των φάσεων σε πολυστοιχειακά HEAs. Έτσι ερευνητές από διάφορα ινστιτούτα ανά τον κόσμο έχουν καταλήξει σε διάφορα εμπειρικά κριτήρια τα οποία και θα αναλυθούν στη συνέχεια.

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

Από τους πρώτους ερευνητές που προσπάθησαν να αναλύσουν τη συμπεριφορά των φάσεων στερεού διαλύματος στα HEAs και αναπτύξουν αρχές οι οποίες θα προοικονομούν την ανάπτυξη αυτών είναι οι Zhang[14] και Guo[15]. Η βασική τους παρατήρηση ήταν ότι ο σχηματισμός απλών ή περίπλοκων φάσεων εξαρτάται από τη διαφορά κυρίως της ενθαλπίας ανάμειξης (ΔH_{mix}), της εντροπίας ανάμειξης (ΔS_{mix}) και τη διαφορά του ατομικού μεγέθους (δ) μεταξύ των εκάστοτε κραματικών στοιχείων.

Ακολουθούν οι αντίστοιχες εξισώσεις των μεγεθών αυτών:

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

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

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

Όπου $\Omega_{ij} = 4 \Delta H_{mix}^{AB}$, ΔH_{mix}^{AB} είναι η ενθαλπία ανάμιξης του διαδικού κράματος AB όπως αυτή υπολογίστηκε από την εξίσωση για ένα δυαδικό κράμα στην υγρή κατάσταση στο μοντέλο του Miedema[16] και

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

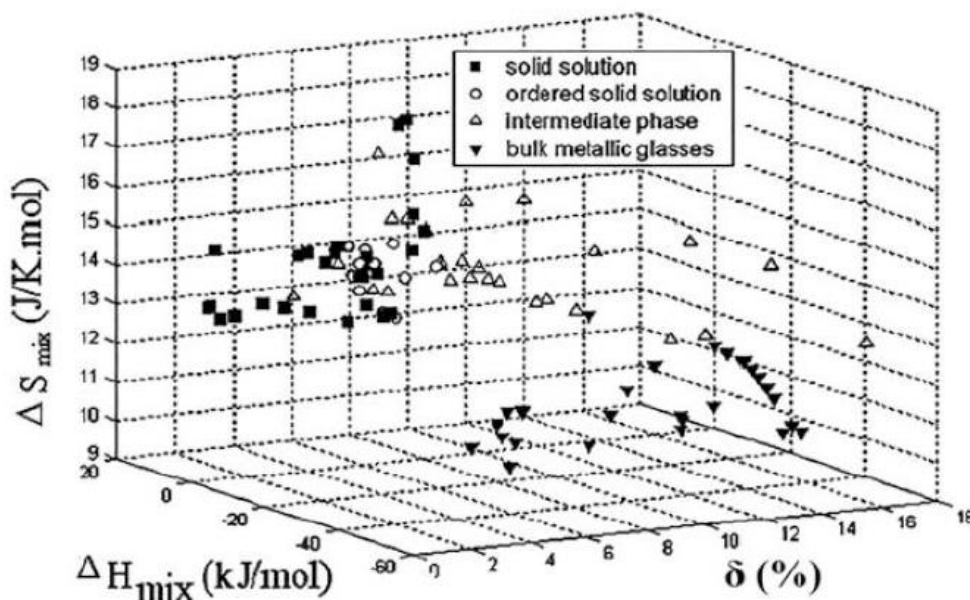
που R η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Οι τιμές που κυμαίνεται το ΔH_{mix} όταν έχουμε εμφάνιση φάσεων στερών διαλυμάτων είναι είτε ελαφρώς θετικές έως και όχι πολύ αρνητικές ενώ παράλληλα οι τιμές του δ είναι μικρές και του ΔS_{mix} υψηλές. όταν το σύστημα οδηγείται σε κατάσταση υψηλής αταξίας υπάρχει και η πιθανότητα να δημιουργηθούν άμορφες φάσεις. Για αυτό το λόγο και έχει εισαχθεί και η παράμετρος της διαφοράς στο ατομικό μέγεθος. Έτσι, για τον σχηματισμό στα HEAs απλών φάσεων (fcc, bcc, διατεταγμένες ή μη) πρέπει να τηρούνται ταυτόχρονα οι ακόλουθες τρεις συνθήκες με την Εικόνα 6 να παρουσιάζει την υπέρθεση αυτών:

$$-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7 \text{ kJmol}^{-1}$$

$$\delta \leq 8,5$$

$$11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19,5 \text{ J/(K*mol)}$$



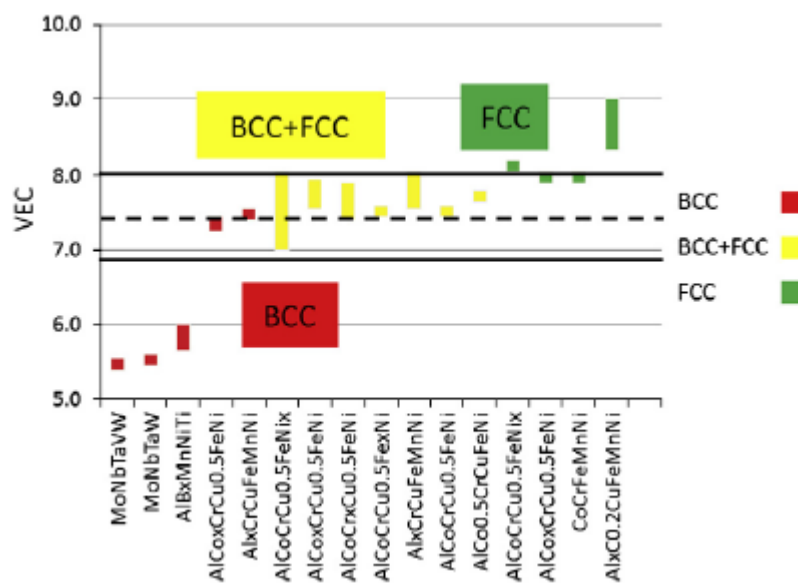
Εικόνα 7 Επίδραση των παραμέτρων ΔH_{mix} , δ και ΔS_{mix} στη σταθερότητα των φάσεων σε ισο-ατομικά κράματα υψηλής εντροπίας

Επιπλέον, μία καθοριστική παράμετρος για το σχηματισμό φάσεων στερεού διαλύματος αφορά στη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων σθένους (Valence Electron Concentration – VEC). Η VEC προσδιορίζεται από την ακόλουθη εξίσωση:

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

όπου VEC_i η VEC του εκάστοτε στοιχείου.

Σύμφωνα με αυτή τη σχέση, έχει βρεθεί ότι για τιμές $VEC \geq 8$ ευννοείται ο σχηματισμός στερεών διαλυμάτων τύπου FCC, ενώ για τιμές $VEC < 6.87$ ευννοείται ο σχηματισμός στερεών διαλυμάτων τύπου BCC. Οι φάσεις FCC και BCC συνυπάρχουν στο ενδιάμεσο εύρος τιμών. Αυτό το κριτήριο έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον, διότι φαίνεται ότι στοιχεία, όπως το Co και το Ni, τα οποία σταθεροποιούν την FCC φάση έχουν τιμές $VEC = 9$ και 10 , ενώ σταθεροποιητές της BCC φάσης, όπως τα στοιχεία Al και Ti εμφανίζουν τιμές $VEC = 3$ και 4 , αντίστοιχα, υπονοώντας ότι περισσότερα στοιχεία FCC τείνουν να σχηματίζουν φάση FCC[17].



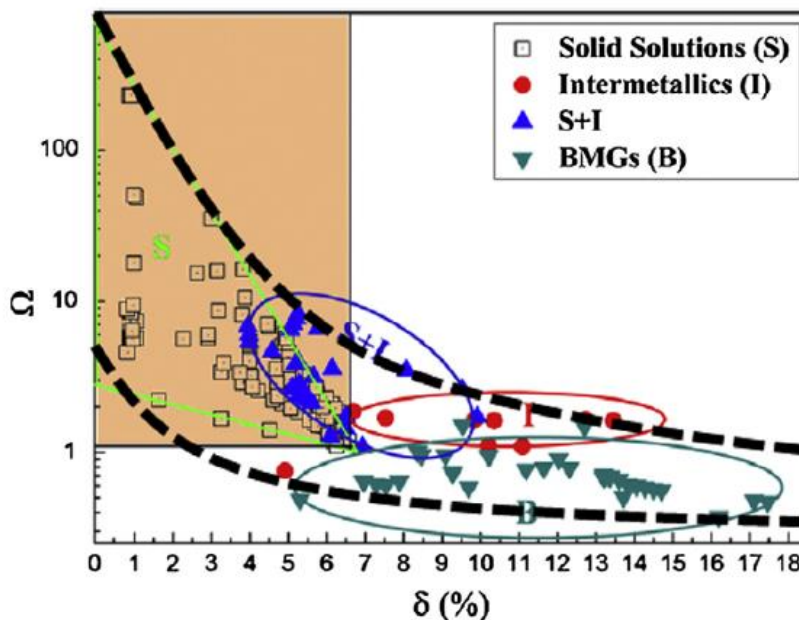
Εικόνα 8 Εξάρτηση του αριθμού VEC και του είδους των φάσεων που θα σχηματιστούν σε διάφορα συστήματα HEAs[17]

Επιπροσθέτως, οι Zang και Yang[9, 18] χρησιμοποίησαν μία νέα θερμοδυναμική παράμετρο που συνδυάζει την επίδραση μεταξύ της διαφοράς εντροπίας ΔS_{mix} και αυτής της ενθαλπίας ΔH_{mix} για την πρόβλεψη σχηματισμού στερεών διαλυμάτων σε πολυστοιχειακά συστήματα. Η εξίσωση που διέπει την παράμετρο αυτή είναι:

$$\Omega = |T_m \Delta S_{mix} / \Delta H_{mix}|$$

όπου $T_{\mu} = \sum_{i=1}^n X_i(T_m)_i$ η υποθετική θερμοκρασία τήξης υπολογισμένη από τον κανόνα των μιγμάτων.

Με βάση τα παραπάνω ο σχηματισμός στερεών διαλυμάτων ευνοείται όταν $\Omega \geq 1.1$ και $\delta \leq 6.6\%$. Στην **Εικόνα 9** παρουσιάζεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα που απεικονίζει την επίδραση των παραμέτρων Ω και δ σε 185 HEAs.



Εικόνα 9 Διάγραμμα ανάπτυξης φάσεων με τις παραμέτρους Ω και δ για πολυστοιχειά κράματα. Για την δημιουργία στερεών διαλυμάτων απαιτείται $\Omega > 1,1$ και $\delta < 6,6\%$. Η ζώνη χαρακτηρισμένη ως B αποτελεί την περιοχή ανάπτυξης μεταλλικών υάλων ενώ ως I την περιοχή ανάπτυξης ενδομεταλλικών ενώσεων[19]

1.3.2 Κριτήριο Tropanevsky (ΔH_f)

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 είναι το κριτήριο Tropanevsky[20]. Το συγκεκριμένο μοντέλο 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.

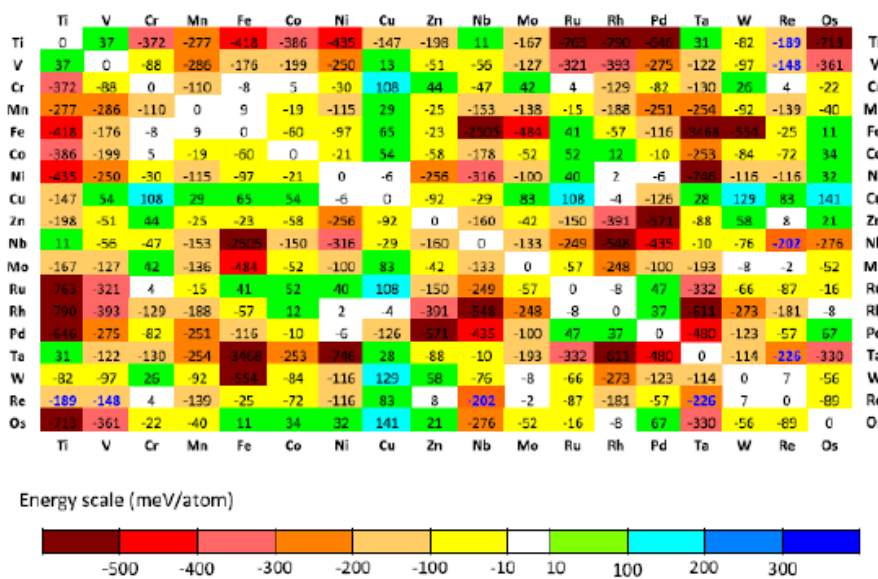
Στην περίπτωση των πενταδικών ισο-ατομικών κραμάτων, οι ενθαλπίες σχηματισμού των δυαδικών συστημάτων θα πρέπει να εντοπίζονται στα συγκεκριμένα εύρη τιμών που ακολουθούν:

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

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

όπου η ελάχιστη τιμή του κάθε εύρους ορίζεται βάσει της ιδανικής εντροπίας ανάμιξης $-T_{ann}\Delta S_{mix}$, με T_{ann} τη θερμοκρασία ανόπτησης των 1000K που χρησιμοποιήθηκε στα πειράματα του Otto[21], ενώ η μέγιστη τιμή αντιστοιχεί σε αυτή της μέγιστης ΔH_f για την οποία το κράμα δεν υφίσταται διαχωρισμό φάσης εξαιτίας της αναμιξιμότητας κάποιων στοιχειακών ζευγών.

Η επιλογή μελέτης μόνο των δυαδικών συστημάτων, οφείλεται στο φαινόμενο του αργού ρυθμού διάχυσης των συστατικών στοιχείων του κράματος κάτω από τυπικές θερμοκρασίες ανόπτησης, κάτι το οποίο καθιστά λιγότερο πιθανό το σχηματισμό πιο περίπλοκων ενώσεων, όπως τριαδικών και τετραδικών. Στην **Εικόνα 9** 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 10 Ενθαλπικός πίνακας. Υπολογισθείσες τιμές ενθαλπία; Σχηματισμού δυαδικών ενώσεων[20]

Με βάση αυτό το κριτήριο, αποδείχτηκε για ακόμα μία φορά ότι η εντροπία δεν μπορεί να σταθεί από μόνη της επαρκής για το σχηματισμό μονοφασικών στερεών διαλυμάτων, καθώς αυξάνοντας τον αριθμό των συστατικών (και κατ' επακόλουθο την εντροπία του συστήματος), αυξάνεται, επίσης, η πιθανότητα σχηματισμού πολύ σταθερών ενδομεταλλικών ενώσεων (συνήθως δυαδικών) γεγονός που σχετίζεται με πολύ αρνητικές τιμές ενθαλπίας σχηματισμού.

1.3.3 Κριτήριο King (Φ)

Ένα ακόμη από τα κριτήρια που αναπτύχθηκαν για τον επακριβώς ορισμό των συνθηκών σχηματισμού μη-διατεταγμένων στερεών διαλυμάτων αποτελεί δουλειά της επιστημονικής ομάδας του King[22]. Με βάση το εμπειρικό μοντέλο του Miedema[16] καθορίστηκε η παράμετρος Φ :

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

όπου ΔG_{ss} είναι η διαφορά στη ελεύθερη ενέργεια Gibbs για το σχηματισμό ενός πλήρους μη διατεταγμένου στερεού διαλύματος από την μίξη μεμονωμένων στοιχείων που περιέχονται σε αυτό και ΔG_{max} , η χαμηλότερη (ενδομεταλλική φάση) ή η υψηλότερη (διαχωρισμένη φάση), ελεύθερη ενέργεια του Gibbs από το σχηματισμό ενός δυαδικού συστήματος μεταξύ των συστατικών του μίγματος.

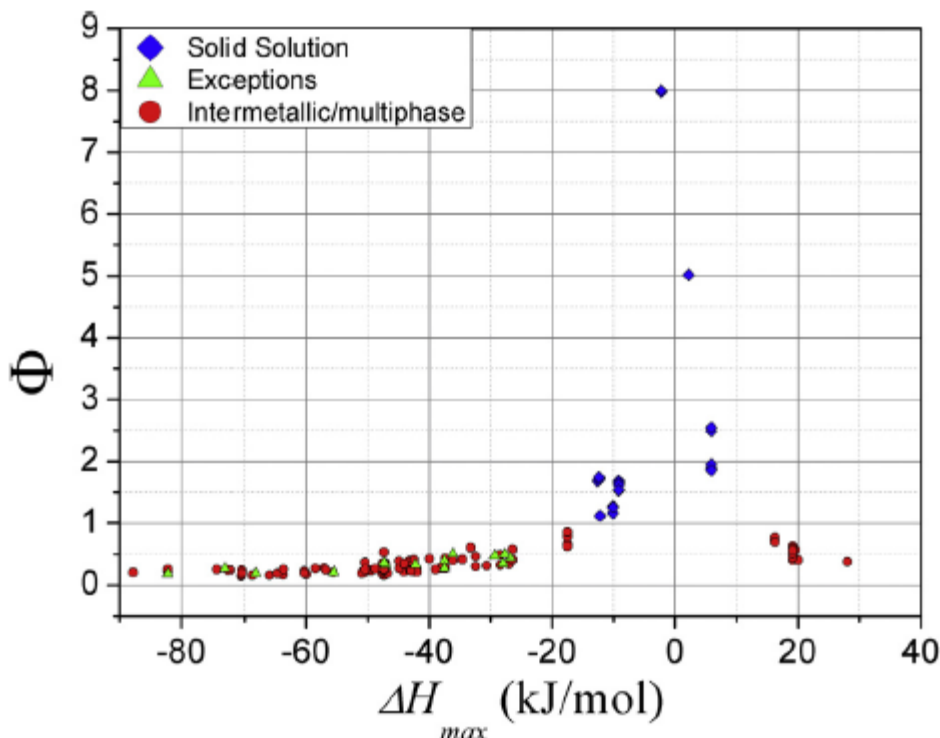
Για τον υπολογισμό των παραπάνω μεγεθών χρησιμοποιείται η εξίσωση της ελεύθερης ενέργειας του Gibbs ($\Delta G = \Delta H - T\Delta S$), όπου η θερμοκρασία λαμβάνεται ως η θερμοκρασία τήξης που προκύπτει από τον κανόνα των μιγμάτων, αφού πρώτα υπολογιστούν η ενθαλπία και η εντροπία ανάμιξης για στερεά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

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

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

του κράματος και $\Delta H_{i,k}^{form}(ss)$ η ενθαλπία ανάμειξης του δυαδικού κράματος ik και αυτή υπολογισμένη από το μοντέλο του Miedema Η συνεισφορά στην συνολική εντροπία άλλων μορφών (δονητικής, μαγνητικού διπόλου και ηλεκτρονιακής τυχειότητας) θεωρούνται πάρα πολύ όμοιες και έτσι ακυρώνονται μεταξύ του ΔG_{ss} και ΔG_{max} . Η ΔS_{conf} στις ενδομεταλλικές ενώσεις είναι μηδέν και επομένως ισχύει $\Delta G_{int} = \Delta H_{int}$. Ως ΔG_{max} θεωρήθηκε η τιμή ΔG_{int} με το μεγαλύτερο μέγεθος για κάθε δυαδικό σύστημα.

Η νέα αυτή παράμετρος εφαρμόστηκε σε 185 πειραματικά εγκεκριμένα συστήματα, και βρέθηκε πως η νέα αυτή παράμετρος Φ θα πρέπει να έχει τιμή $\Phi > 1$ για το σχηματισμό μη διατεταγμένων στερεών διαλυμάτων



Εικόνα 11 Σύγκριση 185 πειραματικών συστημάτων με παραμέτρους Φ και ΔH_{max} . Με μπλε διαμάντι απεικονίζονται τα στερεά διαλύματα, με κόκκινο κύκλο οι ενδομεταλλικές/πολυφασικές ενώσεις ενώ το πράσινο τρίγωνο αντιστοιχεί σε συστήματα που παρουσίασαν απόκλιση από το κριτήριο $\Phi \geq 1$ [22]

Μεταξύ των εξεταζόμενων συστημάτων, μικρός αριθμός κραμάτων απέκλιναν σε ότι αφορά τη θεωρητική πρόβλεψη περί μονοφασικότητας (Εικόνα 10), γεγονός που αποδίδεται στο σχηματισμό ενός βαθμού τακτικότητας (ordering). Έτσι το εν λόγω κριτήριο μπορεί να θεωρηθεί ότι αποτελεί ένα αξιόπιστο εργαλείο για την πρόβλεψη διαφόρων θερμοδυναμικών παραμέτρων που σχετίζονται με την ανάπτυξη μονοφασικών και μη, στερεών διαλυμάτων στα HEAs.

1.3.4 Κριτήριο Wang

Εν συνεχεία, μία ακόμη από τις αρχές που χρησιμοποιούνται πλέον για την πρόβλεψη ανάπτυξης ή μη μονοφασικών στερεών διαλυμάτων βασίζεται στο κριτήριο που ανέπτυξε ο Wang [23]. Το κριτήριο αυτό βασίζεται στην επίδραση του ατομικού αριθμού πλήρωσης (APF) και εισήγαγε την παράμετρο γ .

Όπως αναλύθηκε και προηγουμένως κατά την ανάλυση της παραμέτρου δ , το ατομικό μέγεθος παίζει σημαντικό ρόλο κατά την δημιουργία στερεού διαλύματος.

Κατά τον υπολογισμό, όμως, της παραμέτρου γ λαμβάνονται υπόψιν τα άτομα με το μεγαλύτερο και το μικρότερο μέγεθος τα οποία και καθορίζουν σε μεγάλο βαθμό τη σταθερότητα του υπό ανάπτυξη πλέγματος σε ένα πολυστοιχειακό κράμα

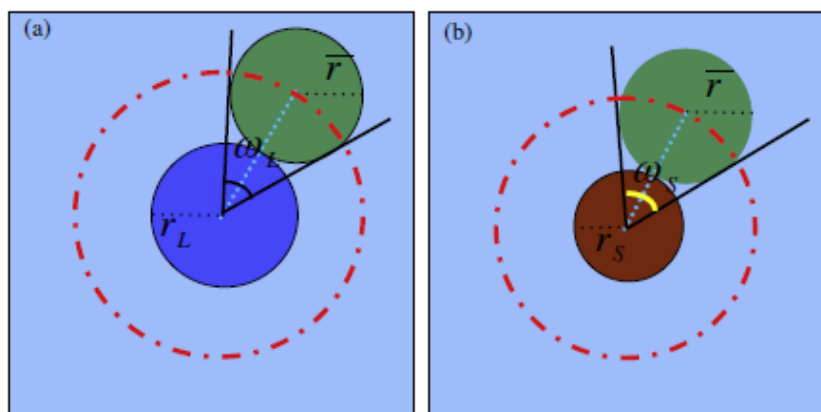
$$\gamma = \omega_s / \omega_L$$

όπου

$$\omega_s = 1 - \sqrt{\frac{(r_s + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}{(r_s + \bar{r})^2}}$$

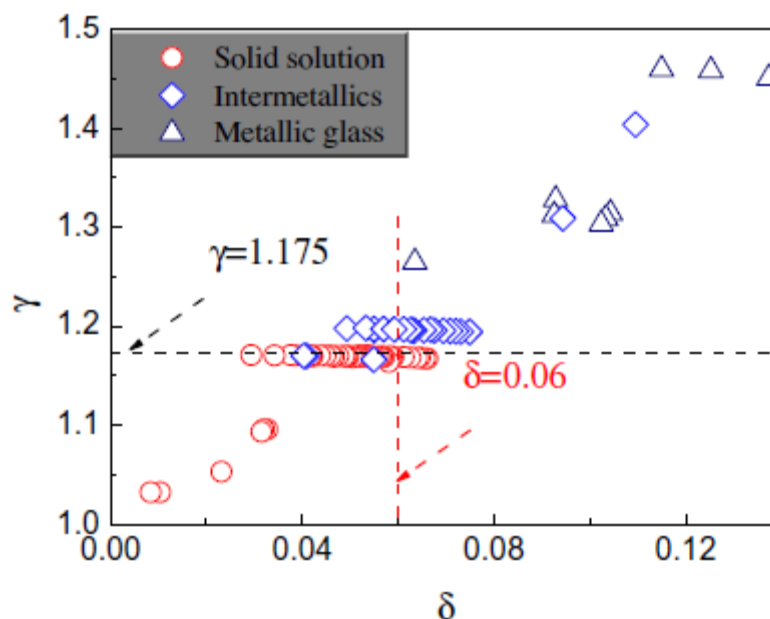
$$\omega_L = 1 - \sqrt{\frac{(r_L + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}{(r_L + \bar{r})^2}}$$

Τα μεγέθη ω_s και ω_L είναι οι στερεές γωνίες ατομικής πλήρωσης για τα στοιχεία με το μικρότερο και το μεγαλύτερο ατομικό μέγεθος, αντίστοιχα, και r_s και r_L είναι οι ακτίνες του μικρότερου και του μεγαλύτερου ατόμου, αντίστοιχα, όπως αναπαριστώνται και στην **Εικόνα 12**. \bar{r} είναι η μέση ακτίνα όλων των στοιχείων που μετέχουν στο εκάστοτε κράμα



Εικόνα 12 Σχηματική απεικόνιση της πλήρωσης των ατόμων γύρω από α) ένα άτομο μεγάλων διαστάσεων και β) ένα άτομο μικρών διαστάσεων[23]

Σύμφωνα με το διάγραμμα (**Εικόνα 13**), πολλά στερεά διαλύματα συνυπάρχουν με ενδομεταλλικές ενώσεις στο εύρος τιμών δ μεταξύ 0.04 και 0.08. Επομένως, γίνεται φανερό ότι η παράμετρος δ δεν είναι ικανή να διαχωρίσει αποτελεσματικά τα στερεά διαλύματα από τις ενδομεταλλικές ενώσεις. Από την άλλη πλευρά, η νέα παράμετρος, γ , μπορεί ξεκάθαρα να διαχωρίσει τα στερεά διαλύματα από τις πολυφασικές περιοχές με ενδομεταλλικές ενώσεις. Μάλιστα, φαίνεται ότι όλα τα εξεταζόμενα στερεά διαλύματα εντοπίζονται στην περιοχή όπου $\gamma < 1.175$.



Εικόνα 13 Συγκεντρωτικό διάγραμμα γ - δ . Απεικονίζονται πειραματικά αποτελέσματα 95 ειδών HEAs. Η τιμή $\gamma = 1.17$ διαχωρίζει εμφανώς τα στερεά διαλύματα από τις ενδομεταλλικές ενώσεις [23, 24]

1.3.5 Κριτήριο Senkov/Miracle

Ένα ακόμη θερμοδυναμικό κριτήριο για την πρόβλεψη σχηματισμού ενδομεταλλικών ενώσεων στα κράματα υψηλής εντροπίας είναι του Senkov [25] το οποίο λαμβάνει υπόψιν τόσο τους ενθαλπικούς όσο και τους εντροπικούς όρους των αντιμαχόμενων φάσεων που μπορεί να σχηματιστούν σε ένα HEA. Σύμφωνα με τον κανόνα που ανέπτυξε, όσα κράματα βρίσκονται πάνω από τη νοητή διακεκομμένη γραμμή $k1_{cr}(T_A) = \Delta H_{IM}/\Delta H_{mix}$ του διαγράμματος της **Εικόνας 14** πρόκειται να σχηματίσουν απλές φάσεις στερεών διαλυμάτων, ενώ αντίθετα όσα κράματα είναι κάτω από αυτή αναμένεται να σχηματίσουν και ενδομεταλλικές ενώσεις.

Σαν μία πρώτη προσέγγιση θεωρήθηκε ότι η σχέση μεταξύ ΔH_{IM} και ΔH_{mix} , καθώς και μεταξύ των ΔS_{IM} και ΔS_{mix} είναι γραμμική σχέση του τύπου:

$$\Delta H_{IM} = \kappa_1 \cdot \Delta H_{mix} \text{ και } \Delta S_{IM} = \kappa_2 \cdot \Delta S_{mix}$$

Όπου $\kappa_1 > 1$ και $0 \leq \kappa_2 < 1$.

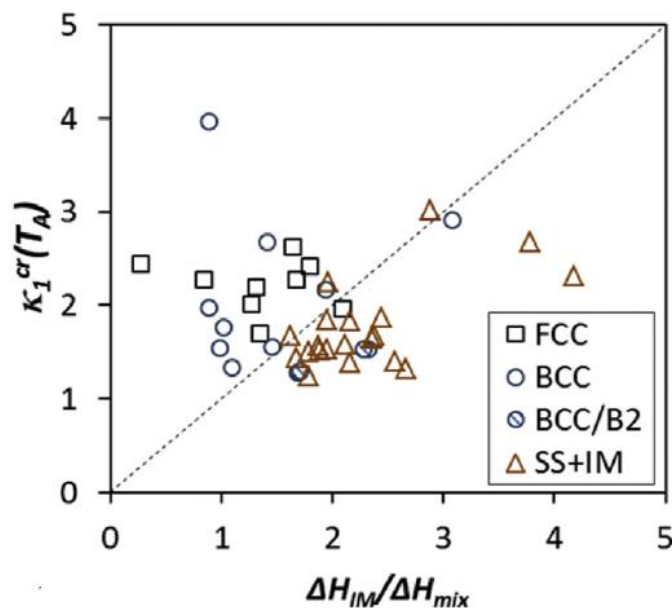
Η θερμοδυναμική συνθήκη για το σχηματισμό στερεού διαλύματος σε μια θερμοκρασία T είναι:

$$\Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} < \Delta H_{IM} - T\Delta S_{IM}$$

Συνδυάζοντας τις δύο παραπάνω εξισώσεις προκύπτει:

$$k_1 = \frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}} < -\frac{T\Delta S_{mix}}{\Delta H_{mix}}(1 - k_2) + 1 \equiv k_1^{cr}(T)$$

Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι για τιμές $k_2=0,8$ όταν πρόκειται για BCC-IM δομές και $k_2=0,6$ για FCC, BCC ή FCC-IM δομές. Ως θερμοκρασία T στους υπολογισμούς χρησιμοποιείται η απόλυτη θερμοκρασία ανόπτησης (T_A)



Εικόνα 14 Σχηματική αναπαράσταση τιμών $k_1^{cr}(T_A)$ συναρτήσει του λόγου $\Delta H_{IM}/\Delta H_{mix}$ για 45 κράματα της βιβλιογραφίας

Όλα τα παραπάνω μοντέλα, αν και σε θεωρητικό επίπεδο αποτελούν σημαντικά εργαλεία πρόβλεψης των σχηματισμού φάσεων. Υπάρχουν φυσικά και περιπτώσεις απόκλισης από αυτά τα μοντέλα με τον σχηματισμό ενδομεταλλικών ενώσεων ή διφασικών δομών ενώ υποδεικνύονταν ο σχηματισμός μονοφασικών κραμάτων[26]. Παρόλα αυτά η χρήση αυτών των κριτηρίων αποτελούν βασικό εφόδιο στην προσπάθεια κατανόησης του πολύπλοκου χαρακτήρα των κραμάτων υψηλής εντροπίας.

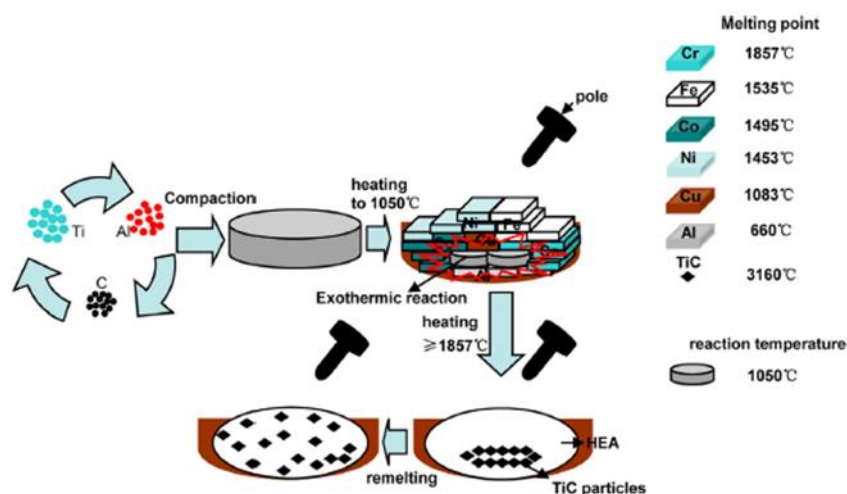
1.4 Τεχνικές Σύνθεσης Κραμάτων Υψηλής εντροπίας

Για την σύνθεση των HEAs υπάρχει μια ποικιλία μεθόδων οι οποίες εντοπίζονται στην διεθνή βιβλιογραφία. Πολλά HEAs έχουν συντεθεί σε διάφορες μορφές με

χύτευση, κοννιομεταλλουργία και ως φιλμ (επικαλύψεις). Οι μέθοδοι παρασκευής ταξινομούνται σε τρεις κατηγορίες:

1. τήξη και χύτευση
2. κοννιομεταλλουργία [27-29] και
3. τεχνικές εναπόθεσης [30, 31]

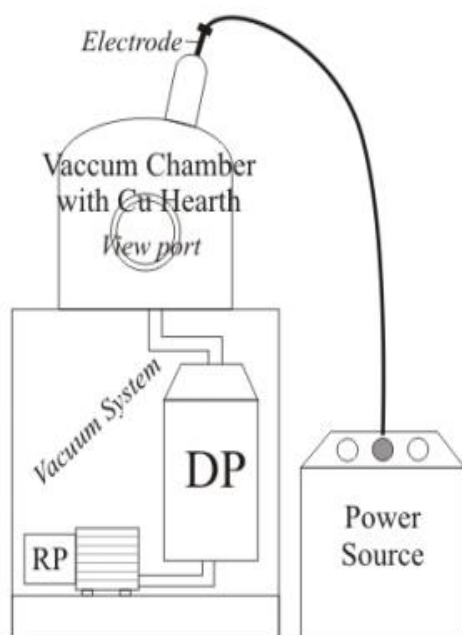
Στην παρούσα εργασία η τεχνική η οποία χρησιμοποιήθηκε για την Παρασκευή των δοκιμίων είναι η τήξη τόξου εν κενό (VAM), οπότε είναι και αυτή η οποία θα αναλυθεί.



Εικόνα 15 Σχηματική αναπαράσταση σύνθεσης κράματος υψηλής εντροπίας με τη χρήση της τεχνικής τήξης τόξου αλλά και της επανάτηξης [32]

Η Τήξη τόξου εν κενό (Vacuum Arc melting – VAM) όπως και η διαδικασία της επανάτηξης (Vacuum arc Remelting - VAR) για την περαιτέρω εκλέπτυνση της δομής και βελτίωση των τελικών ιδιοτήτων, είναι μία τεχνική ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος σύνθεσης HEAs (**Εικόνα 15**) (το 75% των άρθρων που έχουν δημοσιευτεί χρησιμοποιήσαν ως μέθοδο σύνθεσης την παραπάνω τεχνική)[1, 10, 32-36].

Κατά την τήξη τόξου εν κενό, οι πρώτες ύλες εισάγονται στο θάλαμο του φούρνου σε χάλκινο χωνευτήριο ψυχόμενο με νερό. Πριν την τήξη ο θάλαμος σφραγίζεται και η ατμόσφαιρα αντικαθίσταται με ένα αδρανές αέριο για την αποφυγή οξείδωσης των δειγμάτων εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών. Ένα ηλεκτρόδιο βολφραμίου συνδέεται σε πηγή DC ρεύματος υψηλών Ampere και παράγει ηλεκτρικό τόξο το οποίο βομβαρδίζει με πλάσμα το δειγματοφορέα αυξάνοντας τη θερμοκρασία ανάλογα και την πηγή ρεύματος έως και 3000°C [35].



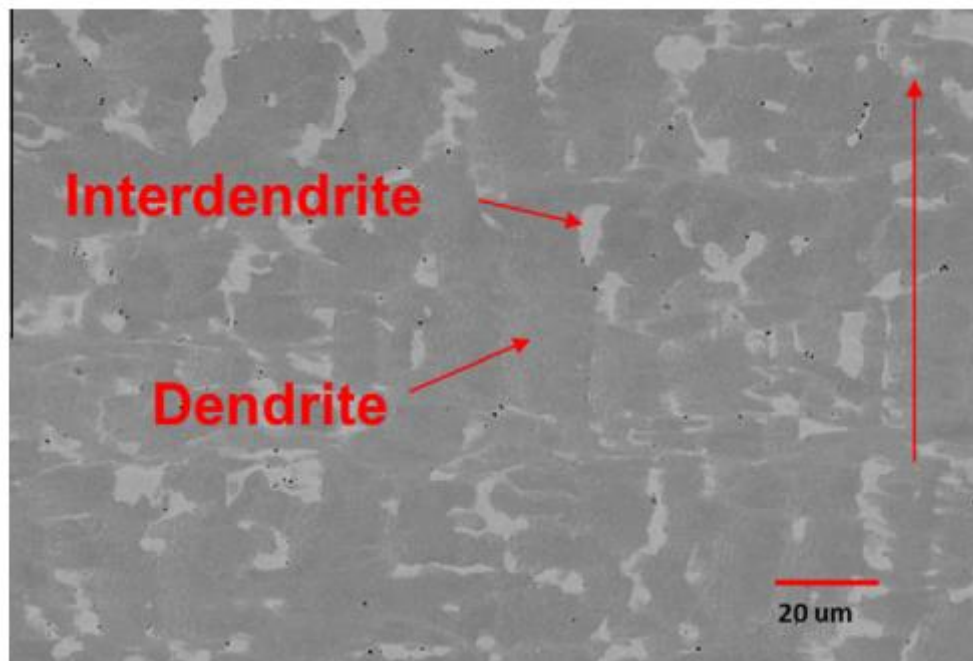
Εικόνα 15 Σχηματική αναπαράσταση φούρνου τήξης τόξου. Στο πάνω μέρος φαίνεται το ηλεκτρόδιο συνδεδεμένο με εξωτερική πηγή ρεύματος καθώς και η αντλία κενού[1].

Η χρήση της τεχνικής τήξης τόξου εν κενό (VAM-VAR) αποτελεί έναν πολύ σημαντικό τρόπο παραγωγής μεταλλικών υλικών υπό ελεγχόμενες συνθήκες. Τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής έναντι άλλων τεχνικών παρουσιάζονται παρακάτω:

1. Λήψη υψηλών θερμοκρασιών σε πολύ μικρό χρονικό διάστημα
2. Έλεγχος της μικροδομής και περιορισμός φαινομένων διαχωρισμού
3. Η ύπαρξη περιβάλλοντος κενού απομακρύνει αέρια όπως άζωτο, οξυγόνο και υδρογόνο από το υγρό μέταλλο τα οποία υπό άλλες τεχνικές παραμένουν στο υλικό και υποβαθμίζουν τις τελικές του ιδιότητες.
4. Μείωση των υποεπιφανειακού πορώδους και διαχωρισμού μικροφάσεων.

Ωστόσο, στα μειονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγεται η πιθανότητα μικρής απώλειας του αρχικού άτηκτου υλικού όταν αυτό βρίσκεται υπό τη μορφή σκόνης, λόγω της επιβολής του περιβάλλοντος κενού.

Επιπλέον ένα από τα βασικά προβλήματα της τεχνικής αυτής είναι η ανάπτυξη ετερογενούς μικροδομής η οποία οφείλεται κυρίως σε διάφορους μηχανισμούς διαφορισμού και προκαλείται εξαιτίας του αργού ρυθμού στερεοποίησης. Ένα τέτοιο παράδειγμα παρουσιάζεται στην **Εικόνα 16**.



Εικόνα 16 Μικροδομή κράματος $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ παραγόμενου με τεχνική VAM. Τα δύο κόκκινα βέλη στοχεύουν σε περιοχές όπου εμφανίζονται δενδριτικοί και ενδοδενδριτικοί σχηματισμοί[33]

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

1.5 Συνοπτική Βιβλιογραφική Ανασκόπηση συστημάτων HEAs

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

παραδείγματα σύνθεσης κραμάτων υψηλής εντροπίας που ανήκουν σε κάποια από τις παραπάνω κατηγορίες και έχουν μελετηθεί εκτενώς.

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

1.5.1 Στερεά Διαλύματα BCC

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

Ένα ευρέως μελετημένο κράμα αποτελεί το σύστημα AlCoCrFeNi. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία ανεξάρτητα από τη μέθοδο σύνθεσής του (τήξη τόξου, στερεοποίηση Bridgman και electro-spark εναπόθεση) το συγκεκριμένο κράμα εμφανίζει μία BCC/B2 δομή, παρόλο που μόνο δύο εκ των πέντε συστατικών του (Cr και Fe) κρυσταλλώνονται σε πλέγμα BCC[37-39].

Πίνακας 1 Ορισμένα ενδεικτικά συστήματα BCC κραμάτων υψηλής εντροπίας μαζί με τα αποτελέσματα που δίνουν τα θερμοδυναμικά κριτήρια σχηματισμού φάσεων[40]

Κράμα	Vec	ΔH_{mix} (kJ/mol)	ΔS_{mix} (J/mol*K)	Ω	δ (%)	T_m (K)
AlCrCuFeMnNi	7.5	-5.11	14.90	4.62	4.73	1580.58
AlCoCrFeNi	7.2	-12.32	13.38	1.83	5.25	1675.1
Mo _{25.6} Nb _{22.7} Ta _{24.4} W _{27.3}	5.53	-6.49	11.5	5.62	2.27	3177.60
Al _{0.3} CrFe _{1.5} MnNi _{0.5}	7.19	-5.51	12.31	3.9	3.32	1747.34
TiZrHfNbTa	4.4	2.72	13.38	12.42	4.01	2524.2
AlCoCrCu _{0.5} Ni	7.44	-10.17	-13.15	2.08	5.74	1609.67

Το εν λόγω σύστημα παραγόμενο είτε μέσω τήξης τόξου είτε μέσω στερεοποίησης Bridgman (και ενώ οι ρυθμοί στερεοποίησης στις δυο αυτές περιπτώσεις διαφέρουν), επέδειξε τελικά μια μονοφασική bcc δομή. Ειδικότερα στη δεύτερη περίπτωση, εντοπίστηκε και η παρουσία B2 νανοσωματιδίων εντός των κόκκων του υλικού.

Ένα ακόμη κράμα το οποίο παρουσιάζει δομή BCC είναι το TiZrHfNbTa με εμφάνιση τυπικής δενδριτικής μορφολογία σε περιπτώσεις κραμάτωσης με ψηλότερα ποσοστά Nb και Ta και ισοαξονικούς κόκκους σε περιπτώσεις με πολύ λιγότερο Ta (~5%). Οι δενδρίτες ήταν πλούσιοι σε Ta και Nb ενώ οι ενδοδενδρίτες περιείχαν υψηλές συγκεντρώσεις σε Ti και Zr, κάτι που φανερώνει την ύπαρξη φαινομένων στοιχειακού διαχωρισμού κατά την στερεοποίηση[41].

Κάποια επιπλέον παραδείγματα HEAs BCC δομής είναι τα MoTaWNbV, MoTaWNB, TiZrNbTa, TaWNBti. Ειδικά για το τελευταίο σύστημα ενώ το Ti έχει HCP δομή στη θερμοκρασία περιβάλλοντος, η BCC δομή που αποκτά σε θερμοκρασία άνω των 880°C, η πλήρης διαλυτότητα των δυαδικών ζευγών Nb-Ta, Nb-W και Ta-W καθώς και τα δυαδικά διαγράμματα φάσεων για τα Ti-Zr, Ti-Nb, Zr-Nb, Zr-Ta και Nb-Ta όλα καθορίζουν την κρυσταλλική δομή BCC ως η μοναδική σε υψηλές θερμοκρασίες[40, 42, 43].

Η προσθήκη στοιχείων με μεγαλύτερη διαφορά στην ατομική ακτίνα, g για την αύξηση των τελικών μηχανικών ιδιοτήτων οδήγησε τον Li και την ομάδα του στην αντικατάσταση του Al με Zr στο σύστημα AlCoCrCuFeNi. Η σκληρότητα αυξήθηκε εν τέλη κατά 43% αλλά δεν εμφανιζόταν πλέον καθαρή κρυσταλλική δομή BCC αλλά αναπτύσσονταν και ενδομεταλλικές ενώσεις[44].

Συμπερασματικά, από τα παραπάνω είναι φανερό ότι τα στοιχεία που προωθούν το σχηματισμό της BCC φάσης είναι τα Al, Cr, Fe, Ti, Mo, Nb, Ta, V και W, με το πρώτο να είναι το πιο παράδοξο διότι κρυσταλλώνεται στο FCC πλέγμα. Παρόλα αυτά, το Al σχηματίζει πολλές δυαδικές ενώσεις (όπως AlNi, AlFe, AlCo, AlTi, κλπ.) οι οποίες εμφανίζουν δομή BCC.

1.5.2 Στερεά Διαλύματα FCC

Τα FCC κράματα υψηλής εντροπίας εξαιτίας της πυκνότερης δομής τους, προβλέπεται να εμφανίσουν βραδύτερη κινητική διάχυσης σε υψηλές θερμοκρασίες σε

σύγκριση με τις BCC δομές. Έτσι καθίστανται καταλληλότερα για χρήση σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών[12].

Όπως και στην περίπτωση των HEAs με BCC δομή, έτσι και εδώ ο σχηματισμός της FCC φάσης προωθείται όταν τα περισσότερα από τα δυαδικά ζεύγη που συμμετέχουν στο κράμα κρυσταλλώνονται στο FCC πλέγμα.

Στην διεθνή βιβλιογραφία παραδείγματα FCC HEAs είναι τα κράματα CoFeNi και CoCuFeNi τα οποία παρήχθησαν με μηχανική κραματοποίηση. Η δομή τους είναι παρόμοια με αυτή του Ni στην οποία διαλύονται τα υπόλοιπα στοιχεία, έχοντας ως αποτέλεσμα ο συνδυασμός της πλήρους διαλυτότητας των στοιχειακών ζευγών Co-Ni και Cu-Ni με την μερική διαλυτότητα του Fe στο Ni να φαίνεται ότι σταθεροποιούν την FCC τελική δομή των συγκεκριμένων κραμάτων. Γίνεται λοιπόν σαφές, ότι όταν τα στοιχεία αυτά συναντώνται μαζί, είναι πιθανό να προκύψει FCC δομή[45]

Σημαντική βιβλιογραφία υπάρχει και επάνω στα συστήματα CuNi, CuNiCo, CuNiCoZn, CuNiCoZnAl και CuNiCoZnAlTi [46] η παρασκευή των οποίων έγινε με μηχανική κραματοποίηση. Αποδείχθηκε ότι η μονοφασική FCC δομή σχηματίζεται μόνο σε συστήματα μέχρι και πέντε στοιχείων. Ιδιαίτερα, στο σύστημα CuNiCoZnAl εμφανίστηκε δομή FCC ακόμα και για ποσοστά Al 20 %κ.α. Οδηγούμαστε έτσι στο συμπέρασμα ότι η φάση CuNi σχηματίζεται πιο γρήγορα από ότι η φάση AlNi, έτσι η μητρική κρυσταλλική δομή που αναπτύσσεται είναι FCC και όχι B2

Η προσθήκη στοιχείων με μεγαλύτερη διαφορά στην ατομική ακτίνα, g για την αύξηση των τελικών μηχανικών ιδιοτήτων οδήγησε τον Li και την ομάδα του στην αντικατάσταση του Al με Zr στο σύστημα AlCoCrCuFeNi. Η σκληρότητα αυξήθηκε εν τέλει κατά 43% αλλά δεν εμφανιζόταν πλέον καθαρή κρυσταλλική δομή BCC αλλά αναπτύσσονταν και ενδομεταλλικές ενώσεις

1.5.3 Cantor

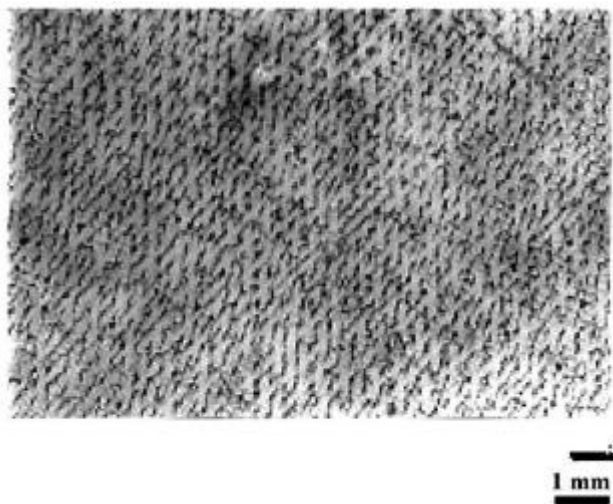
Κατά τα τέλη της δεκαετίας του 1970, ο Brain Cantor, εργαζόμενος στο τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου του Sussex, πρότεινε στους συναδέλφους του και τους χρηματοδότες που υποστήριζαν του ερευνητικό του έργο, την διερεύνηση κραμάτων αποτελούμενων από ισοατομικά μείγματα πολλών διαφορετικών στοιχείων, ένας άγνωστος τομέας της μεταλλουργίας μέχρι τότε. Εν τέλει η απάντηση που έλαβε ήταν αρνητική αλλά μαζί με τον τότε προπτυχιακό φοιτητή

Alain Vincent κατάφερε να μελετήσει δύο πολυσυστατικά κράματα δεκαέξι και είκοσι στοιχείων αντίστοιχα[47].

Και τα δύο κράματα στερεοποιήθηκαν σε μία πολύπλοκη μικροδομή αρκετών διαφορετικών φάσεων. Παρόλα αυτά παρατηρήθηκε ότι μία από αυτές τις φάσεις αποτελείται κυρίως από πέντε στοιχεία - χρώμιο, μαγγάνιο, σίδηρος, κοβάλτιο και νικέλιο – σε ισοατομικές ποσότητες [8] ενώ αυτή η φάση είχε δομή FCC, κάτι το οποίο αντιτίθεται στη δομή των επιμέρους στοιχείων καθώς μόνο το νικέλιο έχει δομή FCC σε θερμοκρασία δωματίου.

Στα τέλη της δεκαετίας του 1990 σε συνεργασία με τον μεταδιδακτορικό ερευνητή Isaac Chang ασχολήθηκε ξανά με την ανάπτυξη τέτοιων πολυατομικών κραμάτων. Η πρώτη δημόσια παρουσίαση αυτής της έρευνας έγινε το 2004, με την πρώτη δημοσίευση να γίνεται την ίδια χρονιά[8]

Η πενταστοιχειακή κραματική ένωση $Cr_{20}Mn_{20}Fe_{20}Co_{20}Ni_{20}$ (η οποία αλλιώς ονομάζεται και Cantor), όπως προαναφέρθηκε σχηματίζει στερεό διάλυμα, FCC κρυσταλλικής δομής το οποίο κατά τη στερεοποίηση του εμφανίζει δενδριτική μικροδομή. Στην **Εικόνα 17** παρουσιάζεται η μικροδομή του κράματος αυτού με το μέσο μήκος των δενδριτών να είναι 15 μ m.



Εικόνα 17 Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου στο κράμα $Cr_{20}Mn_{20}Fe_{20}Co_{20}Ni_{20}$ [8]

Αυτό που παρατηρήθηκε από τον Cantor και την ομάδα του ήταν δενδρίτες αποτελούμενοι από ίσες ποσότητες Fe, Cr, Mn, Ni και Co, με τις ενδοδενδριτικές περιοχές να εμφανίζουν χαμηλότερα ποσοστά Fe αλλά αυξημένη περιεκτικότητα σε Cr και Mn.

1.6 Μέθοδος Νανοδιείσδυσης

Οι δοκιμές νανοσκληρομέτρησης μετράνε την αντίσταση που παρουσιάζει ένα υλικό σε μόνιμες παραμορφώσεις όταν υπόκεινται σε ένα συνδυασμό τριαξονικών θλιπτικών τάσεων και απότομες μεταβολές του φορτίου. Η χρήση τέτοιων τεχνικών αποτελεί μία πολλή βολική μη καταστροφική μέθοδο για τον υπολογισμό μηχανικών ιδιοτήτων όπως το μέτρο ελαστικότητας.

Την τελευταία δεκαετία έχει αναπτυχθεί σημαντικό ενδιαφέρον ως προς το μηχανικό χαρακτηρισμό υλικών μικρών σε όγκο με τη χρήση τεχνικών νανοσκληρομέτρησης. Συνήθως, ο κύριος σκοπός αυτών δοκιμών είναι η εξαγωγή του μέτρου ελαστικότητας και της σκληρότητας του υλικού με τη χρήση πειραματικών μετρήσεων του βάθους διείσδυσης μετά από την εφαρμογή γνωστού φορτίου. Αυτές οι μετρήσεις παρέχουν μία έμμεση μέτρηση της περιοχής επαφής κατά την εφαρμογή ολόκληρου του φορτίου, από την οποία μπορεί να εκτιμηθεί η μέση πίεση επαφής, και συνεπώς η σκληρότητα. Η πειραματική διαδικασία συνήθως περιλαμβάνει μια ελαστική-πλαστική ακολουθία φόρτωσης ακολουθούμενη από αποφόρτιση. Η εγκυρότητα των αποτελεσμάτων της σκληρότητας και του μέτρου ελαστικότητας εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη διαδικασία ανάλυσης που χρησιμοποιείται για την επεξεργασία των αρχικών δεδομένων. Τέτοιες διαδικασίες απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή όχι μόνο κατά εξαγωγή του μέτρου ελαστικότητας και της σκληρότητας αλλά και κατά την ανάλυση και διόρθωση των αρχικών ανεπεξέργαστων δεδομένων για διάφορα συστηματικά σφάλματα που προκύπτουν για αυτόν τον τύπο δοκιμών. Οι δυνάμεις που εμπλέκονται είναι της τάξης των millinewton (10^{-3} N) και μετρούνται με ακρίβεια της τάξης των nanonewton (10^{-9} N). Τα βάθη διείσδυσης είναι της τάξης των μικρών (10^{-6} m) με ανάλυση μικρότερη από ένα νανόμετρο (10^{-9} m)

Από τους πρώτους που ανέπτυξαν μία τεχνική που παρουσιάζει ικανοποιητικά αποτελέσματα ήταν ο Brinell στις αρχές του 20^{ου} αιώνα, ο οποίος μέτρησε τη σκληρότητα με χρήση μίας ατσάλινης σφαίρας ως διεισδυτή [48]. Ακολούθησαν και άλλοι ερευνητές οι οποίοι ανέπτυξαν τις δικές τους τεχνικές, όπως οι Rockwell, Vickers, Berkovich και Knoop, ο καθένας χρησιμοποιώντας διαφορετικό τύπο διεισδυτή [49-51].

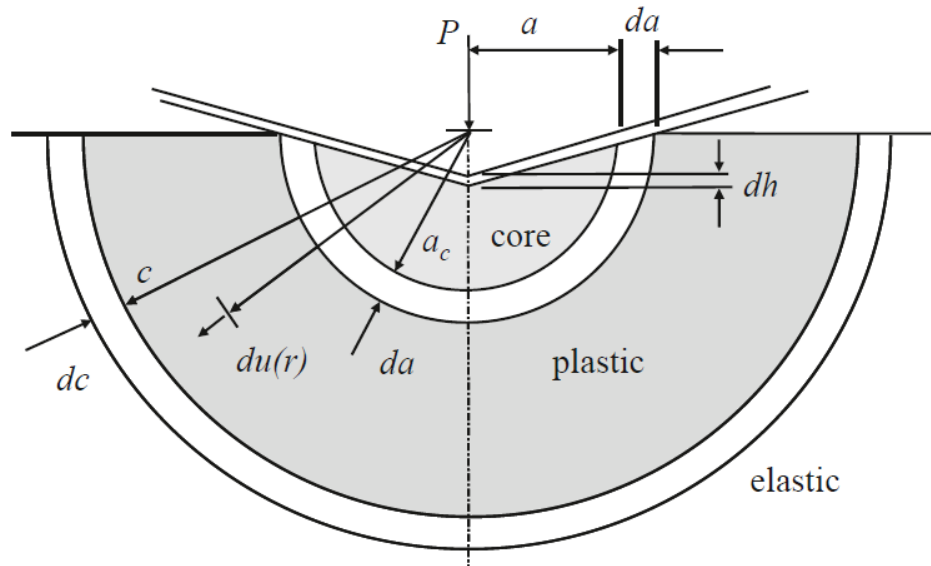
Δοκιμές διείσδυσης σε πολλά υλικά οδηγούν στην εμφάνιση τόσο πλαστικής όσο και ελαστικής παραμόρφωσης. Σε ψαθυρά υλικά παραμόρφωση μπορεί να επιτευχθεί με τη χρήση αιχμηρών διεισδυτών όπως π.χ. ο Vickers. Σε πιο όλκιμα υλικά πλαστική παραμόρφωση μπορεί να επιτευχθεί μη τη χρήση λιγότερο αιχμηρού διεισδυτή όπως

μία σφαίρα. Οι δοκιμές διείδυσης χρησιμοποιούνται συνήθως για τη μέτρηση της σκληρότητας των υλικών, αλλά οι διεισδυτές Vickers, Berkovich και Knoop μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη διερεύνηση κι άλλων μηχανικών ιδιοτήτων όπως η αντοχή σε ερπυσμό και η ύπαρξη εσωτερικών τάσεων.

Όπως και για άλλες τεχνικές δοκιμών έτσι και για τις δοκιμές νανοσκληρομέτρησης έχουν αναπτυχθεί διεθνώς αναγνωρισμένα στάνταρ τα οποία και ακολουθούνται για τον καθορισμό των συνθηκών κάτω από τις οποίες διεκπεραιώνονται οι δοκιμές καθώς και την ευκολότερη σύγκριση των αποτελεσμάτων μεταξύ διαφορετικών επιστημονικών ομάδων.

1.6.1 Βασικές Αρχές της Νανοσκληρομέτρησης

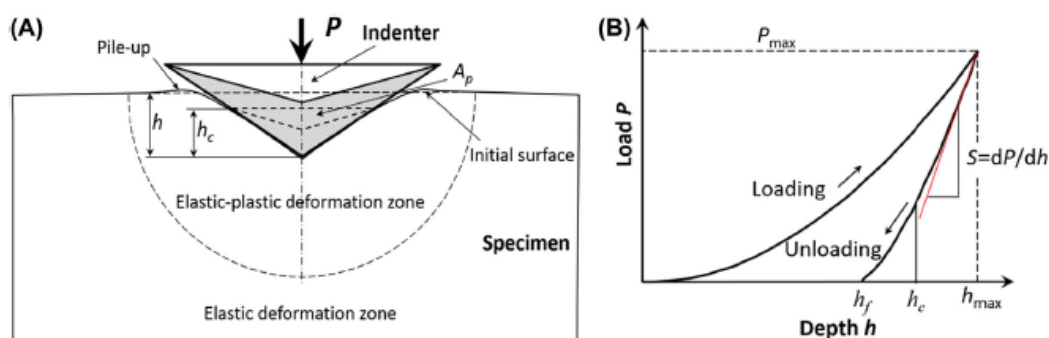
Θεωρητικές προσεγγίσεις της σκληρότητας μπορούν γενικά να κατηγοριοποιηθούν σύμφωνα με τα χαρακτηριστικά του διεισδυτή αλλά και την απόκριση του υλικού. Πολλά ημι-εμπειρικά μοντέλα τα οποία επεξηγούν πειραματικώς παρατηρούμενα φαινόμενα για τιμές τάσης κοντά στην κατάσταση πλήρους ανεπτυγμένης πλαστικής ζώνης έχουν προταθεί από τη διεθνή βιβλιογραφία



Εικόνα 18 Η επιφάνεια του διεισδυτή που εφάπτεται με την επιφάνεια του δοκιμίου περικλείεται από έναν υδροστατικό «πυρήνα» ακτίνας a_c ο οποίος με τη σειρά του περιβάλλεται από μία ημισφαιρική πλαστική ζώνη παραμόρφωσης ακτίνας c . Μία αύξηση της διείδυσης κατά dh , οδηγεί στην επέκταση του πυρήνα da ενώ ο όγκος που μετατοπίζεται από τον διεισδυτή ακολουθείται από μία ακτινική κίνηση των σημείων $du(r)$ στα όρια του πυρήνα. Αυτό με τη σειρά του οδηγεί στην αύξηση της ακτίνας dc της πλαστικής ζώνης. [52]

Αυτά τα μοντέλα περιγράφουν ποικιλοτρόπως την απόκριση του υλικού με όρους όπως τα επίπεδα ολίσθησης και ελαστική παραμόρφωση. Για αιχμηρούς ή κωνικούς διεισδυτές συνήθως παρατηρείται μία ανοδική ροή υλικού και επειδή οι ελαστικές παραμορφώσεις σε σχέση με τις πλαστικές είναι αμελητέες, το δοκίμιο θεωρείται ότι εμφανίζει καθαρά πλαστική συμπεριφορά. Κατά τη διαδικασία της διείσδυσης στα φαινόμενα που λαμβάνουν χώρα συμπεριλαμβάνεται και μηχανισμοί κοπής, με νέες επιφάνειες να σχηματίζονται κάτω από το διεισδυτή καθώς ο όγκος που μετατοπίζεται οδηγεί στην ανάπτυξη μια ανοδικής ροής πλαστικώς παραμορφωμένου υλικού. Η σταθερά C , λοιπόν, προκύπτει από την ύπαρξη ροής και ανάπτυξης ταχύτητας υλικού.[53]

Οι παράμετροι οι οποίες και καθορίζουν το περιβάλλον και τις συνθήκες που υλοποιείται η κάθε μέτρηση περιλαμβάνουν την ταχύτητα διείσδυσης, το φορτίο επαφής, μέγιστο φορτίο και την ταχύτητα εφαρμογής του φορτίου αυτού.



Εικόνα 19 (Α) Σχηματική αναπαράσταση δοκιμής μικροσκληρομέτρησης με τη χρήση διεισδυτή τύπου Berkovich (Β) Παράδειγμα καμπύλης φόρτισης-αποφόρτισης [54]

Βασικός στόχος των δοκιμών νανοδιείσδυσης είναι η εξαγωγή του μέτρου ελαστικότητας και της σκληρότητας του εκάστοτε δείγματος μέσα από πειραματικές ερμηνείες του φορτίου διείσδυσης και του βάθους διείσδυσης. Κατά τη διάρκεια μίας δοκιμής, η δύναμη και το βάθος της διείσδυσης καταγράφονται ταυτόχρονα με την εφαρμογή του φορτίου από το μηδέν έως κάποιο μέγιστο και στη συνέχεια από τη μέγιστη δύναμη πίσω στο μηδέν.

Σε αντίθεση με τις συμβατικές δοκιμές σκληρότητας, το μέγεθος του αποτυπώματος για τη δοκιμή νανοδιείσδυσης, είναι πολύ μικρό για να μετρηθεί με ακρίβεια με οπτικές τεχνικές. Το βάθος της διείσδυσης μαζί με τη γνωστή γεωμετρία

του διεισδυτή, παρέχει μια έμμεση μέτρηση της περιοχής επαφής σε πλήρες φορτίο, από την οποία μπορεί να εκτιμηθεί η μέση πίεση επαφής και εν τέλη η σκληρότητα. Κατά την αφαίρεση του φορτίου και παρόλη την εμφάνιση πλαστικής παραμόρφωσης υπάρχει κάποιος βαθμός ανάκτησης λόγω χαλάρωσης των ελαστικών παραμορφώσεων που αναπτύσσονται μέσα στο υλικό.

Για τον διεισδυτή Berkovich, η σχέση μεταξύ φορτίου και βάθους για μία ελαστική-πλαστική επαφή δίνεται από τον τύπο:

$$h = \sqrt{P}(3\sqrt{3}H\tan 2\theta)^{-\frac{1}{2}} + \left(\frac{2(\pi - 2)}{\pi}\right) \frac{\sqrt{H\pi}}{2\beta E^*}$$

ενώ κατά την ελαστική αποφόρτιση έχουμε:

$$h = \sqrt{P} \left(\frac{\pi}{E^*}\right)^{\frac{1}{2}} \left(\frac{\pi}{3\sqrt{3}}\right)^{\frac{1}{4}} \frac{1}{\tan\theta'}$$

όπου θ' η συνδυασμένη γωνία του διεισδυτή με το σχήμα του αποτυπώματος στην επιφάνεια του δείγματος.

Το μέτρο ελαστικότητας κατά τη διείσδυση καθορίζεται από την κλίση της καμπύλης αποφόρτισης στο μέγιστο φορτίο. Στην εξίσωση που ακολουθεί το μέτρο ελαστικότητας (E^*) εκφράζεται ως συνάρτηση του λόγου dP / dh και της περιοχής επαφής.

$$E^* = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi} dP}{\sqrt{A} dh}$$

Η σκληρότητα υπολογίζεται από το φορτίο διείσδυσης διαιρεμένο από την προβαλλόμενη επιφάνεια επαφής:

$$H = \frac{P}{A}$$

Οι δοκιμές νανοδιείσδυσης δεν αποτελούνται όμως μόνο από την εφαρμογή κύκλων φόρτισης-αποφόρτισης. Παραλλαγές αυτού περιλαμβάνουν μερική αποφόρτιση κατά τη διάρκεια κάθε σταδιακής φόρτισης, κράτημα σταθερού φορτίου σε ένα μέγιστο φορτίο και υπέρθεση μίας ταλαντωμένης κίνησης στη φόρτιση. Αυτοί οι τύποι δοκιμών επιτρέπουν τη μέτρηση των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων του υλικού.

1.6.2 Διεσδυτής Berkovich

Ο διεσδυτής Berkovich χρησιμοποιείται συνήθως για σε δοκιμές νανοσκληρομέτρησης εξαιτίας της καλύτερης της καλύτερης γεωμετρικής διαμόρφωσης σε σχέση με τον τη γεωμετρία του διεσδυτή τύπου Vickers, εξασφαλίζοντας έτσι έναν ακριβέστερο έλεγχο του ίχνους προς μέτρηση. Η μέση πίεση επαφής καθορίζεται συνήθως από τη μέτρηση των διαστάσεων του αποτυπώματος, όπως η εύρεση της περιοχής επαφής:

$$A = 3\sqrt{3h_c^2} \tan^2 \theta$$

Όπου για $\theta=65,27^\circ$ ορίζεται ως:

$$A \approx 24,5h_c^2$$

Και ως εκ τούτου η σκληρότητα ορίζεται ως:

$$H = \frac{P}{24,5h_c^2}$$

Αρχικά ο διεσδυτής Berkovich σχεδιάστηκε για να έχει την ίδια αναλογία πραγματικής επιφάνειας προς το βάθος διεσδυσης όπως και ο Vickers με γωνία 65.0333° , έτσι ο διεσδυτής Berkovich έχει γωνία $65,17^\circ$. Η ισοδύναμη γωνία στην περίπτωση χρήσης κωνικού διεσδυτή (η οποία να δίνει την ίδια αναλογία) είναι $70,296^\circ$.

1.7 Ιδιότητες των Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Όπως αναφέρθηκε και σε προηγούμενες ενότητες τα κράματα υψηλής εντροπίας εμφανίζουν μία πληθώρα ιδιαιτεροτήτων οι οποίες έχουν κινήσει το ενδιαφέρον της επιστημονικής κοινότητας. Ιδιότητες, όπως, η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και η καλή αντίσταση σε φθορά προκύπτουν από τη μοναδική σύνθεση αυτών των κραμάτων[55].

Από τις σημαντικότερα κριτήρια για την επιλογή όλων των υλικών αποτελούν οι μηχανικές ιδιότητες. Εξαιτίας του ιδιαίτερου δομικού τους χαρακτήρα, η σχέση ανάμεσα στη δομή τους και τις μηχανικές ιδιότητές τους ίσως να μην είναι η ίδια με άλλα συμβατικά κράματα. Στο παρόν κεφάλαιο θα γίνει μία σύντομη αναφορά στις διάφορες ιδιότητες που παρουσιάζονται σε διάφορα συστήματα HEAs.

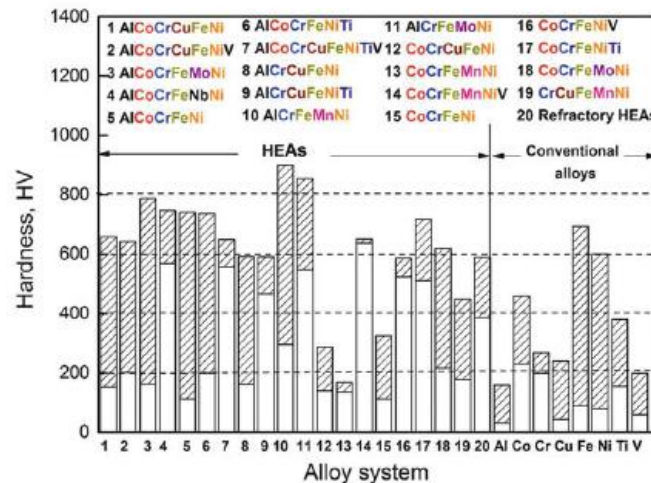
1.8 Μηχανικές ιδιότητες

Στις συμβατικές κραματικές ενώσεις τα κύρια κραματικά στοιχεία είναι ένα ή δύο στα οποία και οφείλεται η πλειοψηφία των ιδιοτήτων τους με τα υπόλοιπα στοιχεία να βρίσκονται σε κατά πολύ μικρότερα ποσοστά, προσδίδοντας κάποιες επιπλέον ιδιαιτερότητες στο τελικό προϊόν. Αυτή η θέση, όμως, δεν εφαρμόζεται στα κράματα υψηλής εντροπίας εξαιτίας της ύπαρξης των τεσσάρων σημείων κλειδιών (αναφέρθηκαν στο Κεφάλαιο 1). Είναι λοιπόν κατανοητό πως η σχέση μεταξύ δομής και ιδιοτήτων απαιτεί περαιτέρω ανάλυση.

Πιο αναλυτικά, τα κράματα υψηλής εντροπίας που εμφανίζουν κρυσταλλική δομή BCC παρουσιάζουν πολύ ψηλές τιμές σκληρότητας, ορίων διαρροής και περιορισμένες τιμές πλαστικότητας. Αντίστοιχα τα κράματα που κρυσταλλώνονται στο FCC εμφανίζουν χαμηλό όριο διαρροής και υψηλή πλαστικότητα. Κατά την περίπτωση ύπαρξης ταυτόχρονα δομής FCC+BCC αναμένεται ισορροπία των μηχανικών ιδιοτήτων, όπως για παράδειγμα καλή ολκιμότητα και υψηλή αντοχή ταυτόχρονα. Ιδιότητες όπως η σκληρότητα μπορεί να διαφέρουν όχι μόνο μεταξύ διαφορετικών μικροδομών αλλά και εντός της ίδιας μικροδομής. Ιδιαίτερο χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η διαφορά στις τιμές σκληρότητας των δενδριτικών και ενδοδενδριτικών περιοχών διαφόρων HEAs[8].

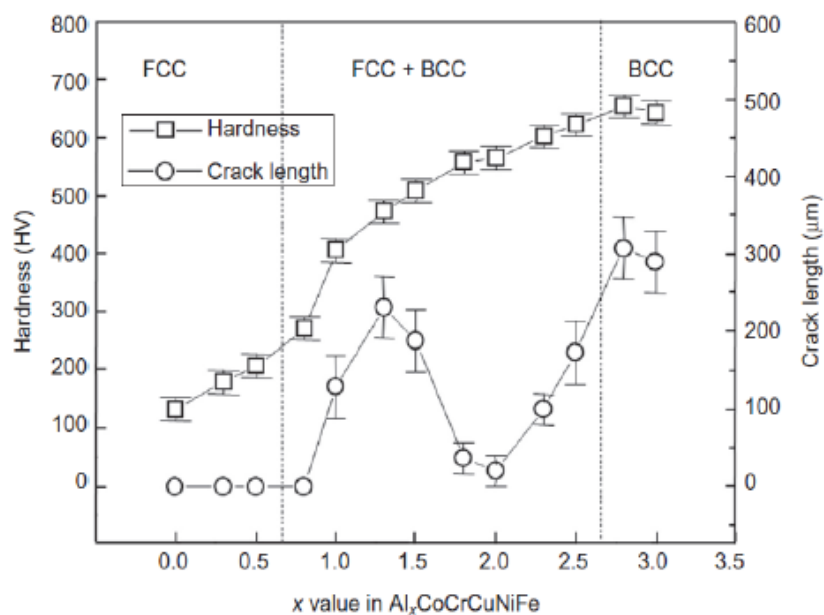
Η σκληρότητα αποτελεί έναν βολικό παράγοντα για την περιγραφή των μηχανικών ιδιοτήτων στα μέταλλα. Ως σκληρότητα ορίζεται η ικανότητα μίας στερεής φάσης να αντιστέκεται σε διάφορες μορφές παραμόρφωσης υπό την επίρεια εξωτερικού φορτίου[56].

Οι τιμές μικροσκληρότητας που εμφανίζονται στα κράματα υψηλής εντροπίας κυμαίνονται από 140 HV έως και 900 HV και εξαρτώνται από την μέθοδο σύνθεσής τους[4, 57, 58]. Στην **Εικόνα 20** παρουσιάζονται συνοπτικά τιμές μικροσκληρότητας από 20 διαφορετικά HEAs, σε σύγκριση με συμβατικές κραματικές ενώσεις κοβαλτίου, αλουμινίου, χρωμίου, σιδήρου και νικελίου.



Εικόνα 20 Τιμές μικροσκληρότητας 20 γνωστών HEAs σε σύγκριση με συμβατικές κραματικές ενώσεις κοβαλτίου, αλουμινίου, χρωμίου, σιδήρου και νικελίου [24, 59-61]

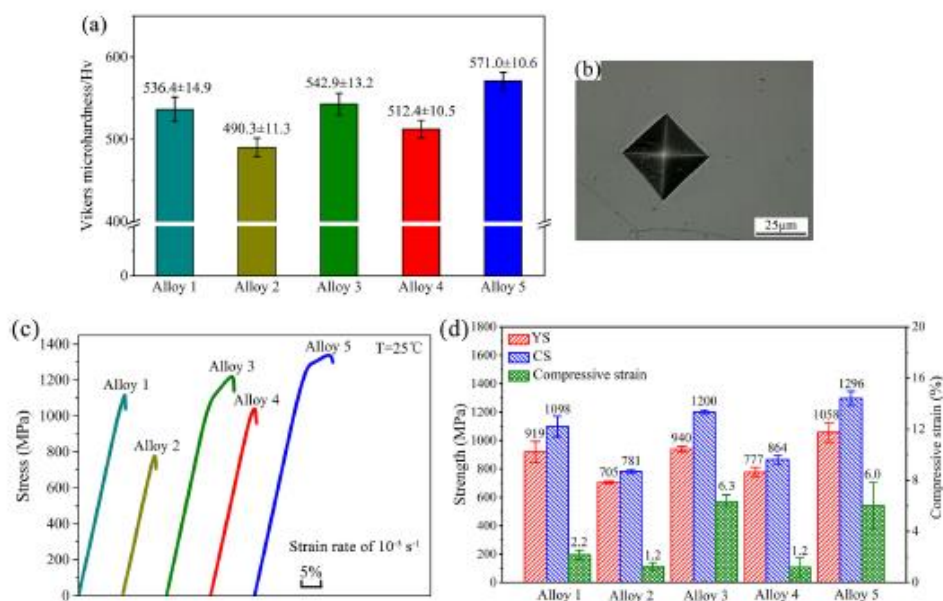
Ένα από τα πρώτα συστήματα που μελετήθηκε εκτενώς είναι το $Al_xCoCrCuFeNi$ [58]. Σε θερμοκρασία περιβάλλοντος παρατηρήθηκε αύξηση της σκληρότητας από τα 130 HV για $0 \leq x \leq 0,5$ στα 655 HV για $x = 3$, εξαιτίας της αυξημένης παραμόρφωσης που προκαλείται στο πλέγμα του κράματος με την αύξηση του ποσοστού σε Al. Αυτό συνέβη καθώς το Al είναι το μεγαλύτερο σε μέγεθος άτομο από όλα τα υπόλοιπα κραματικά στοιχεία συμπεριλαμβάνονται στο σύστημα. Σε αυτό συμπεριλαμβάνεται και η ανάπτυξη ισχυρότερων δεσμών με τα άλλα στοιχεία του συστήματος του Al κάτι το οποίο αποδεικνύεται από τις τιμές ενθαλπίας ανάμειξης των δυαδικών ζευγαριών[16].



Εικόνα 21 Διάγραμμα τιμών σκληρομετρήσεων HV σε σχέση με το συνολικό μήκος του ίχνους των μετρήσεων για διαφορετικά ποσοστά αλουμινίου στο σύστημα $Al_xCoCrCuFeNi$ [58]

Από την μελέτη του κράματος NbMoTaW σε 5 διαφορετικές συστάσεις, ο Li και η ομάδα του [62] κατέληξαν ότι αναπτύσσεται στερεό μονοφασικό διάλυμα BCC.

Εμφανίστηκε σκληρότητα από 490 HV, στο κράμα Nb₃₅Mo₅Ta₃₅W₂₅ έως 570 HV, στο κράμα Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅, μέγιστο όριο διαρροής στα 1058 MPa και αντοχή σε θλίψη έως και 1296 MPa. Όλες οι τιμές παρουσιάζονται αναλυτικά στην **Εικόνα 22**.



Εικόνα 22 Μηχανικές ιδιότητες των πέντε διαφορετικών συστάσεων που μελετήθηκαν στο κράμα NbMoTaW. a) Αποτελέσματα μικροσκληρομέτρησης Vickers b) αποτύπωμα διεισδυτή μέτρησης Vickers c) καμπύλες τάσης παραμόρφωσης σε δοκιμές θλίψης d) όριο διαρροής (YS), αντοχή σε θλίψη (CS) και παραμόρφωση θλίψης

Ενδιαφέρουσες περιπτώσεις κραμάτων υψηλής εντροπίας αποτελούν και τα συστήματα HfMoNdTaTiZr, HfMoTaTiZr καθώς και HfNbTaTiZr. Τα κράματα αυτά εμφανίζουν απλές BCC δομές.

1.9 Κράματα Υψηλής Εντροπίας και Ερπυσμός

Το σύνολο των μηχανικών ιδιοτήτων αποτελούν βασικά χαρακτηριστικά των υλικών τα οποία και καθορίζουν την συμπεριφορά και ανοχή του υλικού υπό συγκριμένες συνθήκες εφαρμογής φορτίου. Μία από τις πιο σημαντικές μηχανικές ιδιότητες η οποία χρησιμοποιείται ως κριτήριο στην τελική επιλογή υλικού για μία εφαρμογή αποτελεί η αντοχή σε ερπυσμό. Ο ερπυσμός συνδέεται με εξαρτώμενη με το χρόνο πλαστική παραμόρφωση υπό σταθερό φορτίο κατά κύριο λόγο σε θερμοκρασίες

κατά κύριο λόγο μεγαλύτερες του $0,5T_m$, όπου T_m η απόλυτη θερμοκρασία τήξης του εκάστοτε υλικού. Η πλαστική παραμόρφωση κατά το φαινόμενο του ερπυσμού περιγράφεται για σταθερό φορτίο και σταθερό ρυθμό παραμόρφωσης[63]. Το φαινόμενο του ερπυσμού ωστόσο λαμβάνει χώρα και σε χαμηλότερες θερμοκρασίες, ακόμη και σε θερμοκρασία δωματίου αλλά έχει δοθεί λιγότερη προσοχή λόγω του γεγονότος ότι σε πολλά υλικά είτε απουσιάζει είτε συμβαίνει σε βαθμό που δεν επηρεάζει την λειτουργικότητά τους[64].

Η αξιολόγηση της συμπεριφοράς των υλικών σε ερπυσμό για χρόνια βασίστηκε στην προσαρμογή τεχνικών εφελκυσμού, για την παροχή πληροφοριών ως προς την απόδοση του υλικού ιδίως σε ακραίες συνθήκες (κυρίως περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών). Παρόλα αυτά η χρήση δυναμικών τεχνικών διείδυσης με την πάροδο των ετών άρχισε να χρησιμοποιείται όλο και περισσότερο. Μεταξύ των πλεονεκτημάτων των τεχνικών διείδυσης, πρέπει να αναφερθούν η απλότητα της διαδικασίας δοκιμής, η απλότητα του μεγέθους και της γεωμετρίας των απαιτούμενων δειγμάτων και η συνολική σύντομη διάρκεια των πειραμάτων. Η πολυπλοκότητα των πεδίων τάσεων που αναπτύσσονται στο υλικό κατά την διείδυση, ωστόσο, οδήγησε στην απαίτηση μιας προσεκτικής και ακριβούς αξιολόγησης των εμπλεκόμενων παραμέτρων της δοκιμής τόσο σε πειραματικό όσο και σε θεωρητικό επίπεδο[65, 66].

Η πρώτη σοβαρή προσέγγιση του φαινομένου του ερπυσμού με τεχνικές διείδυσης έγινε από τον Li[67]. Σύμφωνα με την προσέγγισή του κατά την εφαρμογή του φορτίου κάτω από το διειδυτή καθορίζονται δύο περιοχές στο δοκίμιο: μια περιοχή υδροστατικής πίεσης, όπου δεν υπάρχει πλαστικότητα, ακολουθούμενη από μια ελαστική – πλαστική περιοχή, όπου μπορεί να συμβεί πλαστική παραμόρφωση και μπορούν να συσσωρευτούν φαινόμενα ερπυσμού.

Σύμφωνα λοιπόν με το Li υπάρχουν διάφοροι μηχανισμοί ερπυσμού: (α) ολίσθηση διαταραχών, εξαιτίας των υψηλών τάσεων που αναπτύσσονται εντός της ελαστικής – πλαστικής περιοχής, μηχανισμός που επικρατεί ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες, (β) μηχανισμός τύπου εκθετικού νόμου που χαρακτηρίζεται από μία μικτή λειτουργία αναρρίχησης – ολίσθησης διαταραχών και παρατηρείται σε αυξημένες θερμοκρασίες, ενώ ελέγχεται κυρίως από τις υψηλότερες θερμοκρασίες, (γ) υποδιαίρεση του αρχικού εκθετικού νόμου αναρρίχησης διαταραχών σε μία μικτή λειτουργία αναρρίχησης – ολίσθησης εάν, εκτός από τις υψηλές θερμοκρασίες, υπάρχουν επίσης υψηλές τάσεις και (δ) ερπυρμός λόγω διαχυσης, όπου οι διαφορές στα πεδία τάσεων μεταξύ της υδροστατικής ζώνης και της ελαστικής – πλαστικής

ζώνης, δημιουργούν βαθμίδες χημικού δυναμικού, που οδηγούν σε ατομική διάχυση και ροή υλικού από την υδροστατική περιοχή κάτω από τον διείδυτή, προς την ελαστική – πλαστική περιοχή κοντά στην επιφάνεια του δείγματος. Αυτό σημαίνει διάχυση όγκου στην περίπτωση μονοκρυσταλλικού υλικού, καθώς, στην περίπτωση πολυκρυσταλλικών δειγμάτων, η ροή του υλικού διευκολύνεται από την ολίσθηση που προκαλείται από την διάχυση των ορίων των κόκκων.

Παρόμοιες έρευνες[66, 68-72] έδειξαν ότι το μέγεθος των κόκκων, το εφαρμοζόμενο φορτίο / βάθος διείδυσης, οι ρυθμοί φόρτισης και ο χρόνος διάρκειας ερπυσμού είναι οι πιο κρίσιμες παράμετροι που επηρεάζουν την απόκριση σε ερπυσμό ενός υλικού. Αυτές οι παράμετροι διαμορφώθηκαν κατά κάποιο τρόπο για την αξιολόγηση απόκρισης ερπυσμού, σε παράγοντες όπως το Indentation Size Effect (ISE) και το Loading Rate Sensitivity (LRS).

Ενδιαφέρον έχει, λοιπόν, η ανάλυση της απόκρισης κραμάτων που ανήκουν στην κατηγορία των κραμάτων υψηλής εντροπίας. Αξίζει να σημειωθεί ότι οι περισσότερες προσπάθειες της επιστημονικής κοινότητας επικεντρώνονται κυρίως σε HEAs που βασίζονται στη δομή FCC. Γενικά παρατηρήθηκε ότι η συμπεριφορά ερπυσμού, στο στάδιο holding, ήταν πολύ ευαίσθητη στο ρυθμό φόρτισης, την εφαρμοζόμενη δύναμη, το βάθος διείδυσης καθώς και τη θερμοκρασία περιβάλλοντος της δοκιμής. Όλοι αυτοί οι παράγοντες φαίνεται να επηρεάζουν πολλαπλές μεταβάσεις μεταξύ διαφόρων μηχανισμών των υλικών όπως η ολίσθηση λόγω dislocation, η αναρρίχηση λόγω dislocation και η αυτοδιάχυση, ενώ, είναι η κυριαρχία ενός από αυτούς τους παράγοντες ή / και ο συνδυασμός τους είναι που καθορίζει τη συνολική απόκριση του υλικού σε ερπυσμό[66, 72-75].

Όπως προαναφέρθηκε, η ερευνητική κοινότητα έχει ασχοληθεί κυρίως με την συμπεριφορά των HEAs σε ερπυσμό σε συστήματα FCC. Παρόλα αυτά υπάρχουν δημοσιεύσεις που αναφέρονται σε συστήματα BCC. Ενδεικτικά, ο Ma[71] εξέτασε τη συμπεριφορά σε ερπυσμό μεμβρανών από HEAs με δομές τόσο FCC όσο και BCC. Έδειξαν ότι υπάρχει μια αξιοσημείωτη διαφορά στη συμπεριφορά ερπυσμού μεταξύ του FCC (CoCrFeNiCu) και του κράματος BCC (CoCrFeNiCuAl_{0.25}). Συσχέτισαν αυτές τις διαφορές με την ολίσθηση των ακμών με διαφορετική κινητικότητα για το σύστημα BCC και τις απαιτούμενες διαφορές όγκου πυρηνοποίησης για την ενεργοποίηση του dislocation, μεταξύ των δύο κρυσταλλικών δομών.

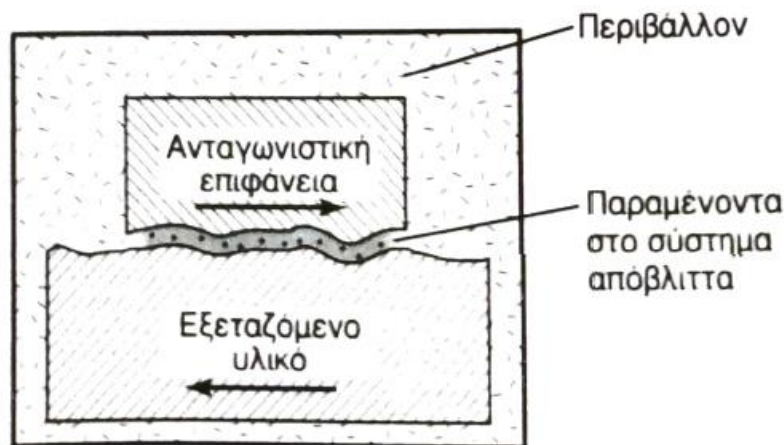
1.10 Φθορά

Στο μεγαλύτερο μέρος τους, οι βιομηχανικές κατασκευές περιλαμβάνουν κινούμενα μέρη τα οποία βρίσκονται σε σημειακή ή επιφανειακή επαφή. Η κίνηση αυτών των επιφανειών οδηγεί στη φθορά τους, μέσω τριβολογικών μηχανισμών είτε χημικής είτε μηχανικής φύσεως.

Ως τριβή ορίζεται η αντίσταση που προβάλλεται από την κίνηση δύο σωμάτων τα οποία βρίσκονται σε επαφή. Η έννοια της τριβής εκφράζεται μέσω του συντελεστή τριβής (μ), ο οποίος ορίζεται ως ο λόγος της εφαπτομενικής δύναμης (F_T) προς τη δύναμη (F_N) που ασκείται κάθετα στην επιφάνεια επαφής.

Με τον όρο φθορά περιγράφεται η διαδικασία απομάκρυνσης υλικού, από το ένα ή και τα δύο υλικά τα οποία βρίσκονται σε επαφή και σε σχετική κίνηση.

Η εμφάνιση του φαινομένου της φθοράς οφείλεται σε διάφορους παράγοντες, επηρεάζεται από ένα σύνολο παραμέτρων και δεν αποτελεί εγγενές χαρακτηριστικό ενός υλικού αλλά εξαρτάται από όλα τα στοιχεία του τριβολογικού συστήματος τα οποία και είναι i) το υλικό υπό εξέταση, ii) το ανταγωνιστικό υλικό ως προς το οποίο μελετάται η φθορά του υπό εξέταση υλικού, iii) τα παραμένοντα στο σύστημα προϊόντα φθοράς και iv) το περιβάλλον στο οποίο γίνεται η μελέτη.



Εικόνα 23 Συστατικά μέρη ενός τριβοσυστήματος

Οι κύριοι τύποι φθοράς είναι δύο:

- α) Ανάλογα με τον τρόπο σχετικής κίνησης των δύο υλικών σε επαφή και
- β) Ανάλογα με το μηχανισμό που υπεισέρχεται στο φαινόμενο της φθοράς

Στην πρώτη κατηγορία συμπεριλαμβάνονται i) η φθορά ολίσθησης ii) φθορά λόγω κύλισης iii) φθορά λόγω παλινδρόμησης iv) φθορά λόγω πρόσκρουσης v) φθορά λόγω μηχανικής διάβρωσης και vi) φθορά λόγω δόνησης.

Στη δεύτερη κατηγορία υπάγονται i) φθορά λόγω πρόσφυσης ii) λόγω εκτριβής iii) φθορά λόγω τριβοχημικών αντιδράσεων και iv) λόγω μηχανισμού επιφανειακής κόπωσης.

Οι παράγοντες που επηρεάζουν την τριβή και την φθορά είναι i) τα παραγόμενα απόβλητα της τριβής ii) το ανταγωνιστικό υλικό iii) η τοπογραφία της επιφάνειας των δύο υλικών iv) το περιβάλλον v) η θερμοκρασία του περιβάλλοντος και vi) η χρήση λιπαντικών ουσιών.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ΟΡΓΑΝΟΛΟΓΙΑ

2.1 Ζύγιση Πρώτων Υλών

Οι απαραίτητες ποσότητες των πρώτων υλών ζυγίστηκαν σε ζυγό ακριβείας (πέντε δεκαδικών ψηφίων) της εταιρίας Mettler Toledo Classic Plus με στόχο την Παρασκευή δοκιμίων με βάρος 5 g

2.2 Πρέσα μονοαξονικής συμπίεσης

Η ιδιαιτερότητα της μορφής των πρώτων υλών (μορφή κόννων), οδήγησε στην δημιουργία δισκίου με τη χρήση μονοαξονικής πρέσας συμπίεσης. Με τα δείγματα σε αυτή τη μορφή διευκολύνθηκε η μετέπειτα τήξη τους με την τεχνική τήξης τόξου εν κενό, καθώς εξαλείφει τον κίνδυνο απώλειας ποσότητας των κόννων στον περιβάλλοντα χώρο του φούρνου κατά την έναρξη της τήξης.

Τα αρχικά στοιχεία αναμίχθηκαν στις απαιτούμενες ποσότητες και αναδεύτηκαν ώστε να ομογενοποιηθεί το μείγμα και να μην υπάρχουν περιοχές με περισσότερη συγκέντρωση ενός στοιχείου από άλλες. Εν συνεχεία, το μείγμα τοποθετήθηκε σε κυλινδρικά καλούπια τα οποία και τοποθετήθηκαν στην βάση της πρέσας. Μετέπειτα το μείγμα συμπίεστηκε με πίεση έως και επτά τόνους (200 bar). Τα δισκία που προέκυψαν είχαν διάμετρο 1,5 cm και πάχος 2,5-3,5 mm.

Στην **Εικόνα 24** παρουσιάζεται η υδραυλική πρέσα της εταιρίας PIKE CrushIR του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου που χρησιμοποιήθηκε.



Εικόνα 24 Πρέσα μονοαξονικής πίεσης της εταιρίας Pike CrushIR

2.3 Φούρνος τήξης τόξου εν κενώ

Όπως προαναφέρθηκε η τήξη των πελετών έγινε με τη χρήση της τεχνικής της τήξης τόξου εν κενώ. Η τεχνική αυτή επιλέχθηκε με σκοπό την υψηλή καθαρότητα του τελικού προϊόντος, περιορισμένο αριθμό προσμίξεων καθώς και ελεγχόμενη μικροδομή.

Τα μέρη του φούρνου είναι τα ακόλουθα:

1. Θάλαμος κενού
2. Μήτρα
3. Ηλεκτρόδιο
4. Γεννήτρια παροχής ρεύματος
5. Φιάλη παροχής αργού (Ar)
6. Αντλία κενού

Ο θάλαμος αποτελεί το βασικό μέρος του φούρνου στο οποίο και συνδέονται η μήτρα και το ηλεκτρόδιο. Είναι κατασκευασμένος από εργαλειοχάλυβα ώστε να αντέχει στις απαιτητικές συνθήκες που επικρατούν κατά τη διάρκεια της τήξεως. Η μήτρα είναι υδρόψυκτη κατασκευασμένη από χαλκό καθώς παρουσιάζει εξαιρετική θερμική αγωγιμότητα. Το ηλεκτρόδιο είναι κατασκευασμένο από βολφράμιο ώστε να αντέχει στις υψηλές θερμοκρασίες ($T_m = 3400^\circ\text{C}$). Η τήξη του υλικού γίνεται με τη βοήθεια του σχηματιζόμενου τόξου μεταξύ της ακίδας και της χάλκινης μήτρας. Η παροχή ρεύματος γίνεται από γεννήτρια η οποία ρυθμίζεται να παρέχει στο κύκλωμα συνεχές ρεύμα έντασης 120 A. Η αντλία κενού, δημιουργεί κενό στο θάλαμο της τάξης των 10^{-2} atm με ταυτόχρονη παροχή αργού εντός του θαλάμου (με 5% N_2).

Μετά την τοποθέτηση του δοκιμίου στη χάλκινη μήτρα και την εφαρμογή κενού στον θάλαμο πραγματοποιείται μία ελεγχόμενη τήξη δοκιμίου Ti το οποίο βρίσκεται κι αυτό εντός του θαλάμου για την διασφάλιση της απομακρινής πτητικών από την ατμόσφαιρα του θαλάμου. Η επιλογή του τιτανίου έγινε εξαιτίας της μεγάλης αντιδραστικότητας του με τα μόρια του οξυγόνου. Έτσι τα τελευταία μόρια οξυγόνου που μπορεί να έχουν παραμείνει στο θάλαμο του φούρνου δεσμεύονται από το τιτάνιο (δημιουργώντας TiO_2) προστατεύοντας το δείγμα από πιθανή επιμόλυνση.

Εν συνεχεία, ακολουθεί η τήξη του δοκιμίου με το σχηματισμό τόξου. Η πλήρης τήξη του δείγματος επιτυγχάνεται μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα ενώ ακολουθούν άλλες 5 επανατήσεις για την επίτευξη καλύτερης ομογενοποίησης του δείγματος. Η

Θερμοκρασία που αναπτύσσεται κατά τη διάρκεια της τήξης είναι της τάξης 2200 °C-2500 °C. Η τελική μορφή των δειγμάτων ήταν σταγόνες ελλειψοειδούς σχήματος (μηνίσκου).

2.4 Συσκευή υγρής κοπής

Κατά τη διαδικασία της κοπής (sectioning), τμήματα του δοκιμίου αφαιρούνται από αυτό με σκοπό να διαμορφωθεί η γεωμετρία του ώστε να γίνει κατάλληλο για περαιτέρω μελέτη.

Η υγρή κοπή επιλέχθηκε αρχικά εξαιτίας της βελτιωμένης επιφανειακής ποιότητας που προσφέρει και εν συνεχεία εξαιτίας της αύξησης της διάρκειας ζωής του δίσκου κοπής τόσο το δοκίμιο όσο και ο δίσκος διαβρέχονται καθ' όλη τη διάρκεια της κοπής με νερό και μικρή ποσότητα υδατοδιαλυτού λαδιού ώστε ταυτόχρονα να επιτυγχάνεται λίπανση και ψύξη του δοκιμίου.

Η κοπή των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε με κοπτικό μηχάνημα της εταιρίας Struers/Acutom-5 με δίσκο κοπής 459CA του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών (**Εικόνα 25**).



Εικόνα 25 Κοπτικό μηχάνημα της εταιρίας Struers/Acutom-5

2.5 Συσκευή εγκιβωτισμού

Μετά την κοπή των δοκιμίων ακολούθησε ο εγκιβωτισμός τους με ρητίνη ώστε να διευκολυνθεί ο χειρισμός τους κατά την διαδικασία της λείανσης και του μετέπειτα χαρακτηρισμού τους.

Αναλυτικά ο εγκιβωτισμός πραγματοποιήθηκε με τη χρήση φαινολικής ρητίνης τύπου Multifast της εταιρίας Struers. Τα δοκίμια θερμάνθηκαν σε θερμοκρασία 180°C

για 10 λεπτά με ταυτόχρονη εφαρμογή πίεσης 25 kN. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε ανήκει στον εξοπλισμό του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (**Εικόνα 26**).



Εικόνα 26 Συσκευή εγκιβωτισμού της Struers-Labpress I

2.6 Συσκευή λείανσης και στίλβωσης

Στο στάδιο της λείανσης επιχειρείται η απομάκρυνση των ατελειών και των πιθανών ακαθαρσιών από την επιφάνεια του δοκιμίου με σκοπό την ελάττωση της επιφανειακής του τραχύτητας. Η λείανση των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε στη συσκευή Struers-Rotorol-25 του Εργαστηρίου Φυσικοχημείας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (**Εικόνα 27**). Τα λειαντικά χαρτιά που χρησιμοποιήθηκαν για την διεξαγωγή της λείανσης περιείχαν ως λειαντικό μέσο καρβίδιο του πυριτίου (80, 120, 320, 600, 800, 1200 και 2400 grid-κόκκοι/τετραγωνική ίντσα).

Η διαδικασία της στίλβωσης πραγματοποιείται μετά το στάδιο της λείανσης και έχει ως στόχο να εξαλειφθούν εντελώς τα ίχνη από την μηχανική λείανση. Η στίλβωση πραγματοποιήθηκε στην ίδια συσκευή που έγινε και η λείανση (**Εικόνα 27**), κατά την διάρκεια της οποίας χρησιμοποιήθηκαν λειαντικά σωματίδια (αλούμινα ή διαμάντι) πολύ λεπτής κοκκομετρίας (0.1-10 μm) με παράλληλη χρήση σπρέι με κόκκους διαμαντιών Presi των 6 μm. Με αυτόν τον τρόπο δύναται να απομακρυνθούν ακόμα μικρότερα σωματίδια-τεμάχια από την επιφάνεια του υλικού δημιουργώντας μια λαμπερή μεταλλική επιφάνεια.



Εικόνα 27 Συσσκευή λείανσης και στίλβωσης Struers Rotorpol-25

3.1 Δοκιμές φθοράς ολίσθησης

Στην παρούσα διπλωματική διατριβή διεξήχθησαν πειράματα φθοράς ολίσθησης με τη χρήση του μηχανήματος ball-on-disc CSM-Instruments TRIBOMETER (**Εικόνα 28**). Οι παράμετροι των μετρήσεων ήταν φορτίο 5N, με ταχύτητα 10 cm/s για απόσταση ολίσθησης 1000m. Ως αντιμαχόμενο υλικό χρησιμοποιήθηκε μπάλα 100Cr6 steel, διαμέτρου 6mm. Οι μετρήσεις διακόπτονταν ανά 200m και αφού συλλέγονταν τα ψήγματα της φθοράς (debris), τα δοκίμια καθαρίζονταν με ακετόνη, ζυγίζονταν και επανατοποθετούνταν στο τριβόμετρο για τη συνέχιση της μέτρησης. Για κάθε δείγμα διεξήχθησαν τρία επαναληπτικά πειράματα.



Εικόνα 28 Τριβόμετρο ball-on disc Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της CSM-Instruments

2.7 Δοκιμές Νανοδιείσδυσης (Nanoindentation)

Η τεχνική της νανοδιείσδυσης είναι μία τεχνική χαρακτηρισμού λεπτών υμενίων, επιστρώσεων και επιφανειών. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα

διατριβή ήταν της εταιρίας Shimadzu DUH 211S (dynamic ultra micro hardness tester) φωτογραφία της οποίας παρουσιάζεται στην **Εικόνα...** Χρησιμοποιείται για να εξάγει το μέτρο ελαστικότητας, τη σκληρότητα, την ελαστική και πλαστική παραμόρφωση, καθώς και άλλες μηχανικές ιδιότητες όπως η αντοχή σε ερπυσμό. Ο νανοδιεισδυτής αποτελείται από ένα κατακόρυφο εκκρεμές, στην άκρη του οποίου τοποθετείται η ακίδα. Πριν αρχίσει η εκτέλεση ενός πειράματος γίνεται βαθμονόμηση του φορτίου και του βάθους διείσδυσης.



*Εικόνα 29 Μικροσκληρόμετρο Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της Shimadzu
DUH-211S (Dynamic Ultra Micro hardness tester)*

2.8 Περίθλαση Ακτίνων-Χ

Η τεχνική των ακτίνων-Χ είναι μία μη καταστροφική μέθοδος χαρακτηρισμού η οποία μας δίνει τη δυνατότητα του προσδιορισμού της κρυσταλλικής μορφής των υλικών.

Η μέθοδος της περίθλασης ακτίνων-χ ενδείκνυται ως προς το χαρακτηρισμό και την ταυτοποίηση των πολυκρυσταλλικών φάσεων που μπορεί να επικρατούν σε ένα υλικό και δύναται να προσδιοριστούν τα συστατικά στοιχεία ενός κράματος μέσα από μία διαδικασία αναζήτησης-ταυτοποίησης σύμφωνα με βάσεις δεδομένων όπως αυτή της διεθνούς τράπεζας (Powder Diffraction Data File – PDF).

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων-χ χρησιμοποιήθηκε και την παρούσα εργασία, με χρήση περιθλασίμετρου της εταιρίας Bruker, D8 Advance (**Εικόνα 30**) με λυχνία CuKα μήκους κύματος $\lambda = 14.8 \text{ nm}$ και εύρος γωνιών 2θ από 20° έως 120° .



Εικόνα 30 Συσκευή περίθλασης ακτίνων-X της εταιρίας Bruker D8 Advance

Μία παράλληλη δέσμη ακτίνων-X, προσπίπτει στο δείγμα και περιθλάται από τις κρυσταλλικές φάσεις του δείγματος σύμφωνα με τον νόμο του Bragg ($n\lambda = 2d\sin\theta$, όπου λ το μήκος κύματος της προσπίπτουσας δέσμης, d η απόσταση των ατομικών επιπέδων και θ η συμπληρωματική γωνία πρόσπτωσης)

2.9 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

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

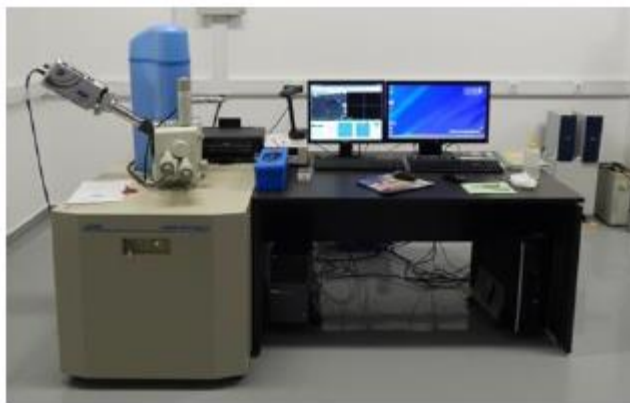
Τα μεταλλικά υλικά που εξετάζονται με SEM απαιτούν ελάχιστη προετοιμασία και τα αποτελέσματα της τεχνικής SEM είναι αρκετά αντιπροσωπευτικά με μεγάλη ακρίβεια και εύρος εφαρμογών.

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

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

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

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή χρησιμοποιήθηκε Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης (SEM - JEOL 6510 LV) εξοπλισμένο με ανιχνευτές οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) και x-Act.EDS για δυνατότητα στοιχειακής ανάλυσης από την Oxford Instruments, το οποίο παρουσιάζεται στην **Εικόνα 31**.



Εικόνα 31 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης JEOL 6510 LV

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

3.2 Συστάσεις Παραγόμενων κραμάτων

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή πραγματοποιήθηκε μια προσπάθεια σύνθεσης και χαρακτηρισμού των κραμάτων υψηλής εντροπίας $Cr_{20}Mn_{20}Fe_{20}Co_{20}Ni_{20}$, $Cr_{16,7}Mn_{16,7}Fe_{16,7}Co_{16,7}Ni_{16,7}V_{16,7}$, $Cr_{16,7}Mn_{16,7}Fe_{16,7}Co_{16,7}Ni_{16,7}Nb_{16,7}$, $Cr_{16,7}Mn_{16,7}Fe_{16,7}Co_{16,7}Ni_{16,7}Mo_{16,7}$. Οι συγκεκριμένες συστάσεις επιλέχθηκαν για να εξεταστούν οι ιδιότητες και η μικροδομή του αρχικού συστήματος καθώς και ο τρόπος με τον οποίο αυτά επηρεάζονται από την προσθήκη επιπλέον στοιχείων

Πίνακας 2 Συστάσεις (wt.% / at.%) παρασκευασθέντων δειγμάτων υψηλής εντροπίας

Κράμα	Σύσταση	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	V	Nb	Mo
CrMnFeCoNi	at. %	20	20	20	20	20			
	wt. %	18.54	19.59	19.92	21.02	20.93			
CrMnFeCoNiV	at. %	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7		
	wt. %	15.69	16.58	16.85	17.79	17.71	15.37		
CrMnFeCoNiNb	at. %	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7		16.7	
	wt. %	13.93	14.72	14.96	15.79	15.72		24.89	
CrMnFeCoNiMo	at. %	16.7	16.7	16.7	16.7	16.7			16.7
	wt. %	13.82	14.6	14.84	15.66	15.59			25.50

Για την παρασκευή των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκαν κόνεις των απαραίτητων μεταλλικών στοιχείων της εταιρίας Alfa Aesar. Στον **Πίνακα 3** συνοψίζονται τα χαρακτηριστικά του μεγέθους και της καθαρότητας αυτών.

Πίνακας 3 Χαρακτηριστικά πρώτων υλών

Κραματικό Μέσο	Μορφή	Κοκκομετρία	Καθαρότητα
Cr	Κόνεις	-325 mesh	99%
Mn	Κόνεις	-325 mesh	99.3%
Fe	Κόνεις	-200	99%
Co	Κόνεις	-325 mesh	99.5%
Ni	Κόνεις	-50+100 mesh	99.7%
V	Κόνεις	-325 mesh	99.5%
Nb	Κόνεις	-335 mesh	99.8%
Mo	Κόνεις	-170 mesh	99.5%

3.3 Υπολογισμός θεωρητικών Κριτηρίων Επιλογής

Όπως προαναφέρθηκε στην παρούσα διατριβή πραγματοποιήθηκε σύνθεση και χαρακτηρισμός των συστημάτων CrMnFeCoNi, CrMnFeCoNiV, CrMnFeCoNiNb και CrMnFeCoNiMo. Πριν τη σύνθεση όλων των συστημάτων υπολογίστηκαν τα θεωρητικά κριτήρια σχηματισμού στερεών διαλυμάτων τα οποία και παρουσιάζονται στους παρακάτω πίνακες.

Πίνακας 4 Υπολογισθείσες τιμές παραμέτρων με βάση τα θεωρητικά μοντέλα πρόβλεψης παραλαβής στερεών διαλυμάτων για το κράμα CrMnFeCoNi

Κριτήρια	$\delta\%$	ΔH_{mix} (kJ/mol)	ΔS_{mix} (J/K* mol)	γ	VEC	Ω	T_m
Όρια	$\delta \leq 8,5$	$-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7$	$11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19,5$	$\gamma \leq 1,175$	VEC ≥ 8 FCC	$\Omega \geq 1,1$	
Τιμές	3,2	-4,16	13,38	1,0958	8	5,7576	1790

Πίνακας 5 Υπολογισθείσες τιμές παραμέτρων με βάση τα θεωρητικά μοντέλα πρόβλεψης παραλαβής στερεών διαλυμάτων για το κράμα CrMnFeCoNiV

Κριτήρια	$\delta\%$	ΔH_{mix} (kJ/mol)	ΔS_{mix} (J/K* mol)	γ	VEC	Ω	T_m
Όρια	$\delta \leq 8,5$	$-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7$	$11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19,5$	$\gamma \leq 1,175$	VEC ≥ 8 FCC	$\Omega \geq 1,1$	
Τιμές	4.5	-8.43	15.08	1,0955	7.66	3.4226	1912

Πίνακας 6 Υπολογισθείσες τιμές παραμέτρων με βάση τα θεωρητικά μοντέλα πρόβλεψης παραλαβής στερεών διαλυμάτων για το κράμα CrMnFeCoNiNb

Κριτήρια	$\delta\%$	ΔH_{mix} (kJ/mol)	ΔS_{mix} (J/K* mol)	γ	VEC	Ω	T_m
Όρια	$\delta \leq 8,5$	$-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7$	$11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19,5$	$\gamma \leq 1,175$	VEC ≥ 8 FCC	$\Omega \geq 1,1$	
Τιμές	5.9	-12.048	14.9	1,1660	7.52	2.4155	1951

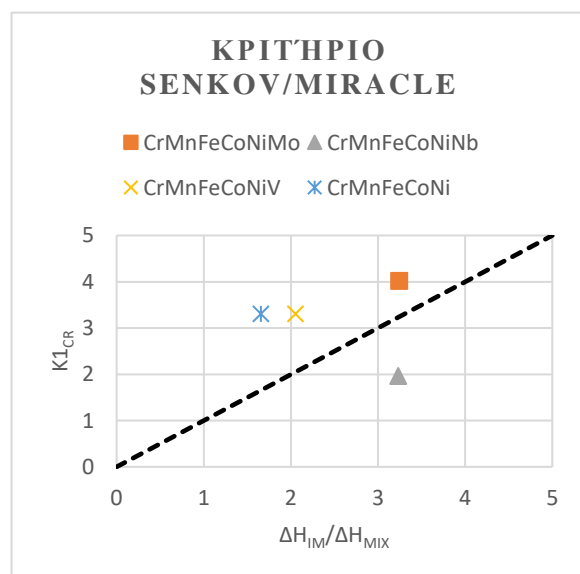
Πίνακας 7 Υπολογισθείσες τιμές παραμέτρων με βάση τα θεωρητικά μοντέλα πρόβλεψης παραλαβής στερεών διαλυμάτων για το κράμα CrMnFeCoNiMo

Κριτήρια	$\delta\%$	ΔH_{mix} (kJ/mol)	ΔS_{mix} (J/K* mol)	γ	VEC	Ω	T_m
Όρια	$\delta \leq 8,5$	$-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7$	$11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19,5$	$\gamma \leq 1,175$	VEC ≥ 8 FCC	$\Omega \geq 1,1$	
Τιμές	4	-3.9	14.9	1,1068	7.7	7.5685	1976

Πίνακας 8 Κριτήριο Troparevsky 2015

meV/atom	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	V	Nb	Mo
Cr	0	-110	-8	5	-30	-88	-47	42
Mn	-110	0	9	-19	-115	-286	-153	-136
Fe	-8	9	0	-60	-97	-176	-2505	-484
Co	5	-19	-60	0	-21	-199	-150	-52
Ni	-30	-115	-97	-21	0	-250	-316	-100
V	-88	-286	-176	-199	-250	0	-56	-127
Nb	-47	-153	-2505	-150	-316	-56	0	-133
Mo	42	-136	-484	-52	-100	-127	-133	0

Οι συγκεκριμένες συστάσεις όπως παρατηρείται στους παραπάνω πίνακες (Πίνακας 4-7) ικανοποιούν τα κριτήρια σχηματισμού στερεών διαλυμάτων τα οποία



αφορούν την εντροπία ανάμειξης ΔS_{mix} ($11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19.5 \text{ J}/(\text{K} \cdot \text{mol})$), την ενθαλπία ανάμειξης ΔH_{mix} η οποία είναι και αυτή μέσα στα όρια τα οποία ορίζει η βιβλιογραφία ($-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7 \text{ kJ/mol}$) και την διαφορά στο ατομικό μέγεθος δ ($\delta \leq 8.5$)

Από τον Πίνακα 8 γίνεται αντιληπτό ότι αν και για τα περισσότερα στοιχεία που εμπλέκονται στην συγκεκριμένη διατριβή

ικανοποιούν το κριτήριο Troparevsky ως προς τις ενθαλπίες ανάμειξης δυαδικών ενώσεων ($-232 < \Delta H_f < 37 \text{ meV/atom}$), οι ενώσεις Nb-Fe (-2505 meV/atom), Mo-Fe

(-484 meV/atom) αποκλίνουν γεγονός που αποτελεί μία πρώτη ένδειξη ότι πιθανόν να υπάρχει διαχωρισμός φάσεων στα κράματα με Mo και Nb.

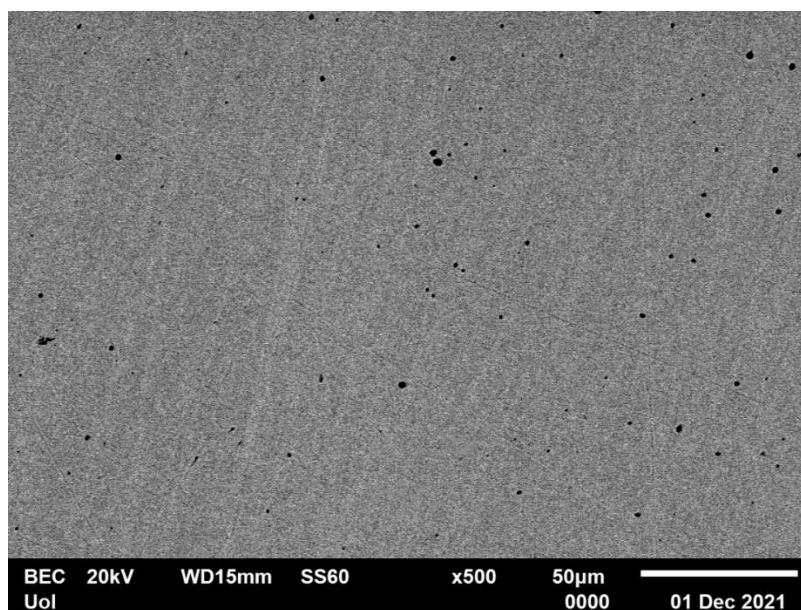
Όσον αφορά το κριτήριο του Senkon υπάρχει μία ακόμη ένδειξη ανάπτυξης ενδομεταλλικών ενώσεων ως προς το κράμα που περιέχει Nb καθώς το kI_{cr} συναρτήσει του λόγου $\Delta H_{IM}/\Delta H_{mix}$ βρίσκεται κάτω από τη διακεκομμένη γραμμή.

3.4 Μικροδομικά Χαρακτηριστικά

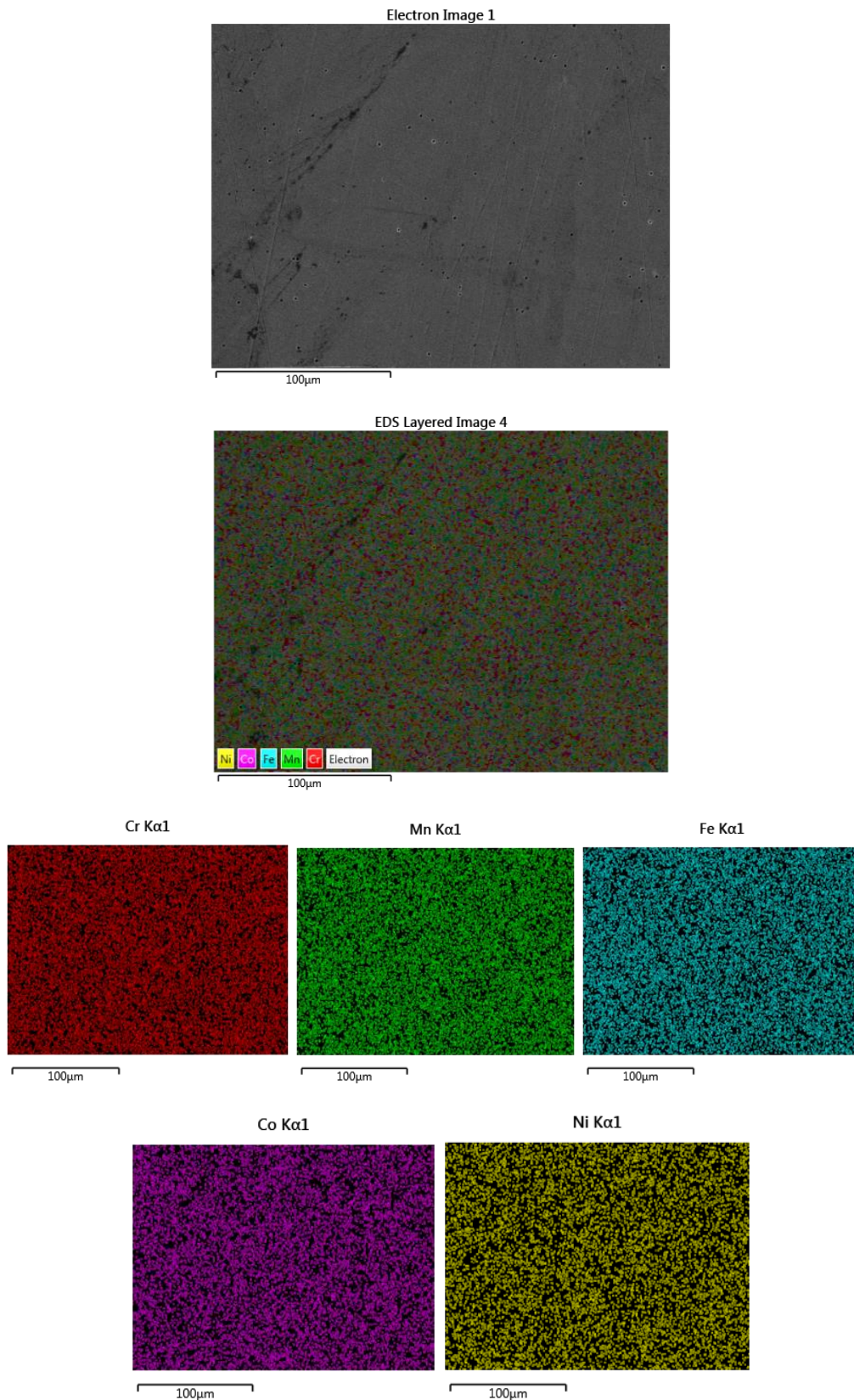
Για την περαιτέρω ανάλυση των μικροδομικών χαρακτηριστικών όλων των κραμάτων που παρασκευάστηκαν και την και την εξακρίβωση της ύπαρξης (ή μη) του φαινομένου του διαχωρισμού φάσης πραγματοποιήθηκε μελέτη με τη χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) ακολουθούμενη από αντίστοιχες στοιχειακές αναλύσεις (EDS) για περαιτέρω εμβάθυνση.

3.7.1 Μελέτη Μικροδομής Κράματος CrFeMnCoNi

Όπως φαίνεται στην **Εικόνα 32** το κράμα CrFeMnCoNi εμφανίζει μονοφασική περιοχή σε όλη την επιφάνεια με τις μικρές μαύρες περιοχές να αποτελούν πόρους και όχι κάποια διαφορετική φάση υλικού κατά πάσα πιθανότητα εξαιτίας των υψηλών θερμοκρασιών κατά τη διάρκεια της τήξης οι οποίες μπορεί να οδηγήσουν στην εξάτμιση του Mn, φαινόμενο που έχει παρατηρηθεί κατά την τήξη χαλύβων υπό συνθήκες κενού[76].



Εικόνα 32 Εικόνα SEM της μικροδομής του κράματος CrFeMnCoNi σε μεγέθυνση x500



Εικόνα 33 Ποσοτική Στοιχειακή Ανάλυση του κράματος CrFeMnCoNi

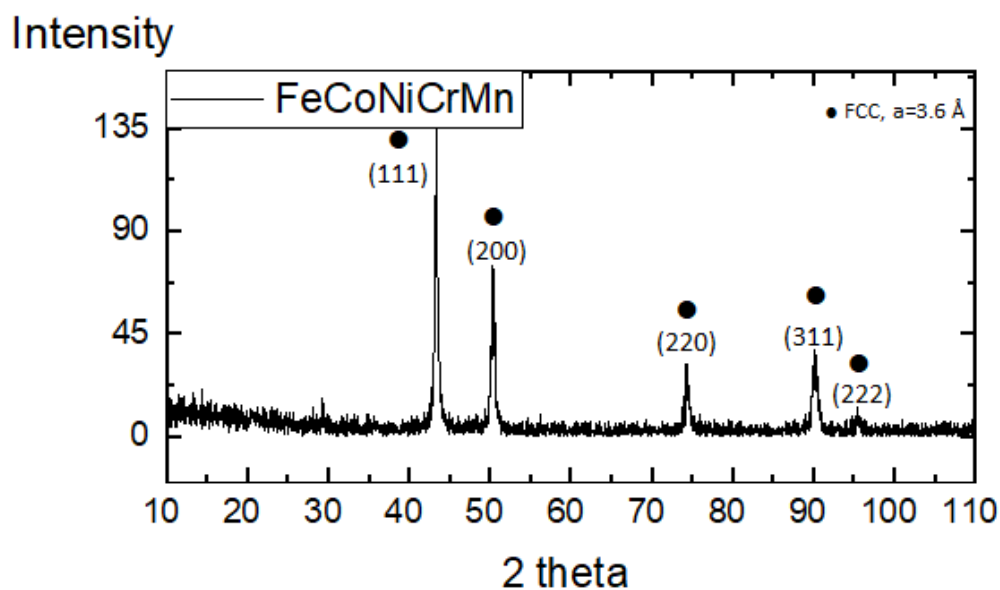
Στο συμπέρασμα της ανάπτυξης μίας ομοιόμορφης φάσης στερεού διαλύματος οδηγεί και η ανάλυση της Ποσοτικής Στοιχειακής Χαρτογράφησης (EDS Mapping

Analysis) με την **Εικόνα 33** να εμφανίζει ομοιογενή κατανομή όλων των στοιχείων του κράματος. Αντίστοιχη εικόνα παρουσιάζουν και τα ατομικά ποσοστά των στοιχείων του κράματος (**Πίνακας 12**) με τη μεγαλύτερη απόκλιση από το 20% που είναι το ποσοστό στο οποίο προστέθηκαν να μην υπερβαίνει το 0,89% at.

Πίνακας 9 Ατομικά ποσοστά του κράματος CrFeMnCoNi

Στοιχείο	Atomic %
Cr	20,12
Mn	19,19
Fe	20,54
Co	20,76
Ni	19,38

Στη, **Εικόνα 34** παρουσιάζεται το περιθλασιογράφημα του κράματος Cantor που αποτέλεσε και την βάση για την ανάπτυξη των επακόλουθων κραματικών συστημάτων.

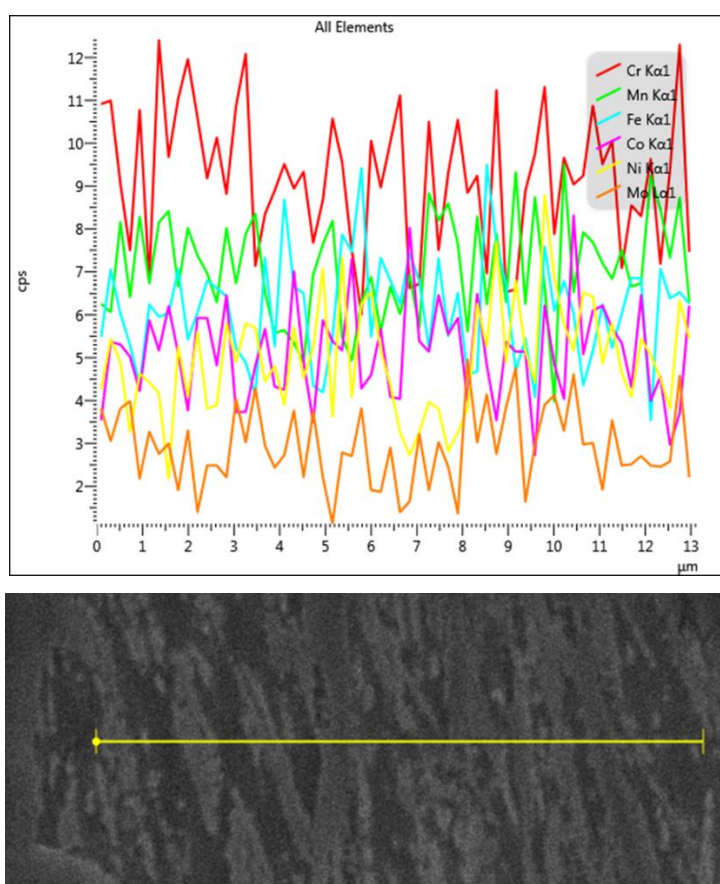


Εικόνα 34 Περιθλασιογράφημα κράματος Cantor

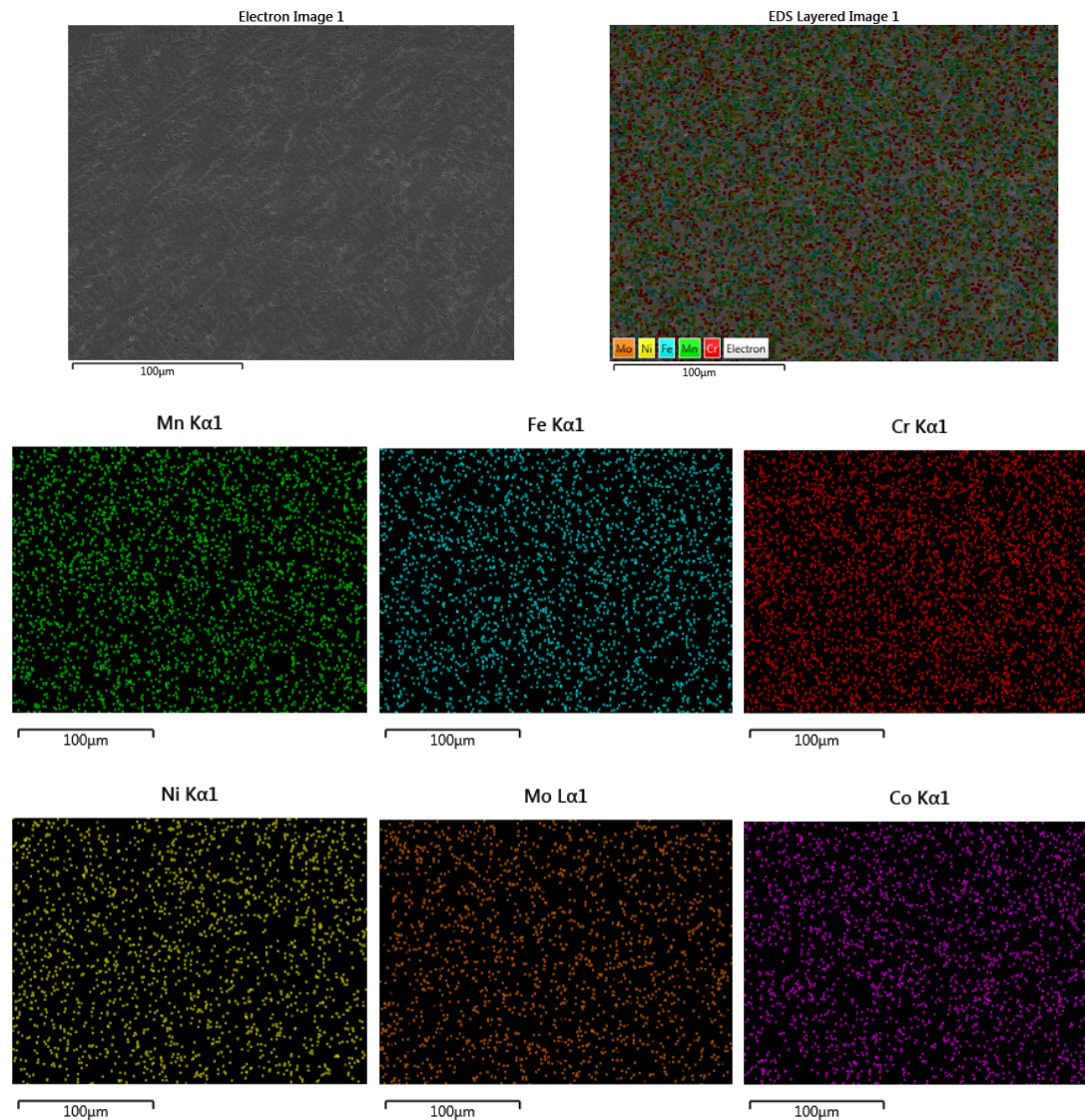
Από την **Εικόνα 34** είναι προφανές ότι το κράμα του Cantor αποτελεί ένα μονοφασικό στερεό διάλυμα δομής FCC, όπως ακριβώς προβλέπεται και από τη διεθνή βιβλιογραφία

3.7.2 Μελέτη Μικροδομής Κράματος CrFeMnCoNiMo

Στην **Εικόνα 35** παρουσιάζεται εικόνα με τη χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Είναι εμφανής η ανάπτυξη δενδριτικής μικροδομής με την ύπαρξη δυο ευδιάκριτων περιοχών (γκρι και μαύρη) να απόδειξη της ύπαρξης του φαινομένου του διαχωρισμού 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. Επιπλέον παρουσιάζεται και ανάλυση με τη χρήση της τεχνικής Line Scan

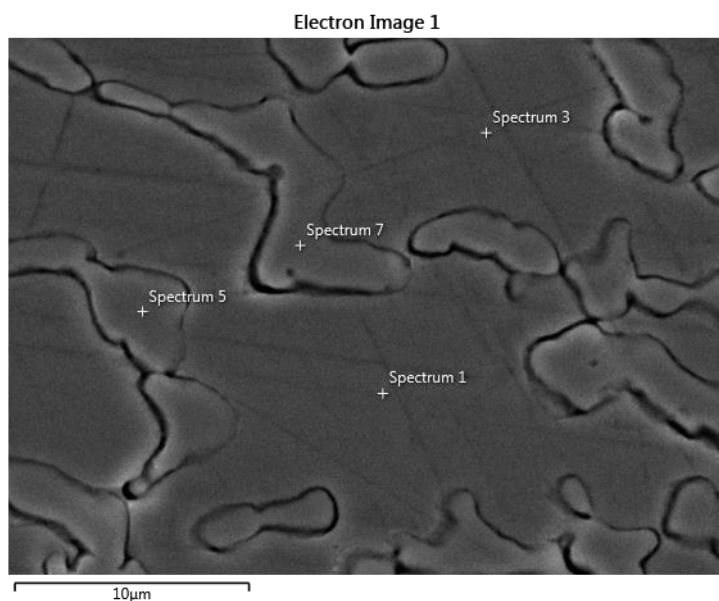


Εικόνα 35 Line Scan στοιχειακή ανάλυση του κράματος CrMnFeCoNiMo



Εικόνα 36 Ποσοτική χαρτογράφηση EDS της κατανομής των στοιχείων στο κράμα CrMnFeCoNiMo

Περαιτέρω διερεύνηση κατέστη εφικτή με τη διεξαγωγή ποσοτικής στοιχειακής χαρτογράφησης (EDS Mapping Analysis) (Εικόνα 36) του δείγματος. Αυτό που παρατηρείται είναι μία διαφοροποίηση περιοχών ανάλογα το στοιχείο καθώς μπορούν να γίνουν αντιληπτές ορισμένες περιοχές με αυξημένη συγκέντρωση στοιχείων κυρίως του Cr και εν συνεχεία του Mo και του Ni.



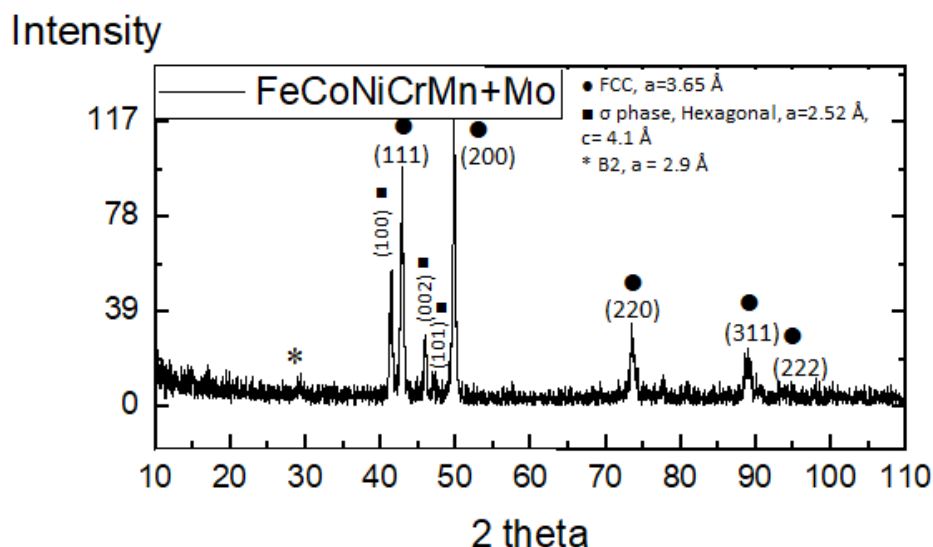
Εικόνα 37 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση συστήματος CrMnFeCoNiMo σε τέσσερα διαφορετικά σημεία της μικροδομής

	Spectrum 1	Spectrum 3	Spectrum 5	Spectrum 7
Cr (at%)	23.85	23.03	30.64	30.59
Mn (at%)	23.75	14.60	12.71	12.78
Fe (at%)	18.92	18.99	17.04	16.90
Co (at%)	19.85	19.53	16.62	15.95
Ni (at%)	19.07	19.06	11.01	12.68
Mo (at%)	4.57	4.79	11.97	11.10

Με τη βοήθεια της στοιχειακής ανάλυσης (EDS Point Analysis) κατέστη ευκολότερος ο προσδιορισμός της σύστασης του κράματος, τόσο στο κύριο σώμα των δενδριτικών βραχιόνων, όσο και εντός των ενδοδενδριτικών περιοχών.

Στην **Εικόνα 37** παρουσιάζεται σε υψηλή μεγέθυνση η μικροδομή του κράματος και τα σημεία 1, 3, 5 και 7 όπου επιχειρήθηκε η σημειακή ανάλυση. Τα σημεία 5 και 7 βρίσκονται στον κύριο κορμό του δενδρίτη ενώ τα σημεία 1 και 3 εντός των ενδοδενδριτικών περιοχών. Είναι εμφανής η αύξηση του ποσοστού σε Cr και Mo καθώς και η μείωση της περιεκτικότητας σε Ni εντός των δενδριτικών περιοχών.

Στην **Εικόνα 38** παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της περίθλασης ακτίνων – X του συστήματος Cantor + Mo.



Εικόνα 38 Περιθλασιογράφημα του συστήματος Cantor + Mo

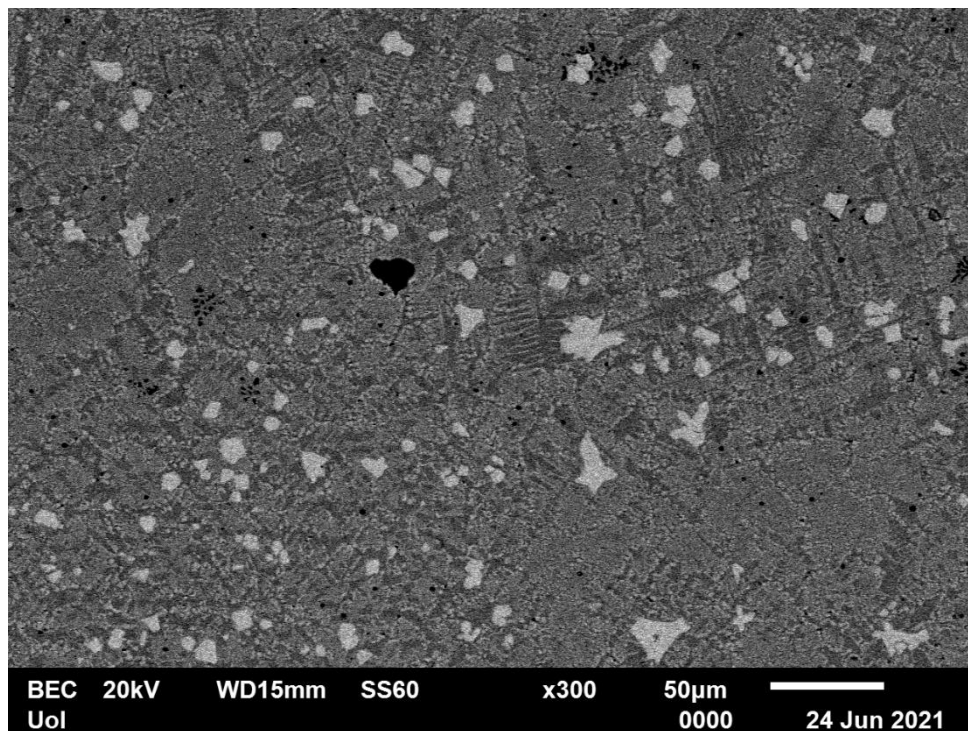
Όπως και στην περίπτωση της εισαγωγής του V, έτσι και στην περίπτωση της προσθήκης του Mo διαπιστώνεται ότι το σύστημα οδηγείται στον διαχωρισμό και σχηματισμό πολλαπλών φάσεων. Είναι χαρακτηριστικό ότι η τάση είναι παρόμοια με αυτή της προσθήκης βαναδίου: πέρας της διατήρησης της βασικής φάσης του στερεού διαλύματος FCC, σχηματίζονται επίσης στερεό διάλυμα BCC και φάση σ ή/και μία νέα εξαγωνική φάση, όπως και στην περίπτωση του κράματος Cantor + V, έτσι και στην περίπτωση του συστήματος Cantor + Mo, ο διαχωρισμός και σχηματισμός νέων φάσεων, είναι σε συμφωνία με τις προβλέψεις των παραμετρικών μοντέλων

3.7.3 Μελέτη Μικροδομής Κράματος CrFeMnCoNiNb

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι εικόνες SEM της μικροδομής του κράματος CrMnFeCoNiNb και πραγματοποιείται περαιτέρω εμβάθυνση στα μικροδομικά χαρακτηριστικά, με τη χρήση Σημειακής Στοιχειακής Ανάλυσης και Ποσοτικής Στοιχειακής Χαρτογράφησης για την ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

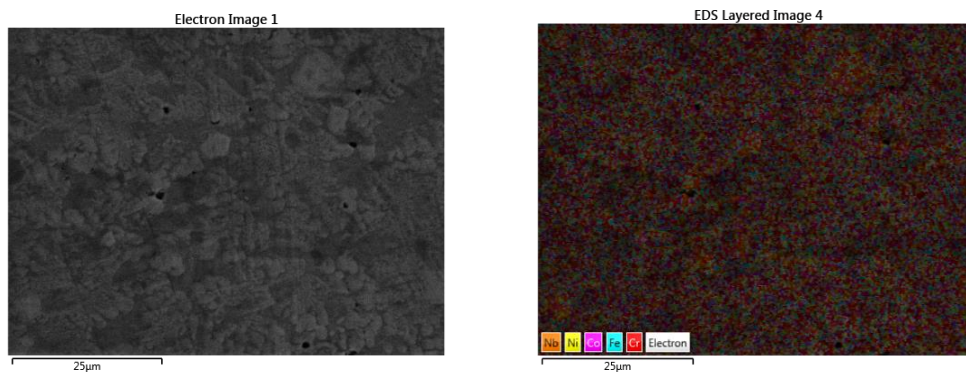
Παρατηρώντας την **Εικόνα 39** στην οποία παρουσιάζεται μία πανοραμική κάτοψη της μικροδομής του κράματος CrFeMnCoNiNb σε μεγέθυνση x300 είναι εμφανής η διαφοροποίηση όχι μόνο από το αρχικό πενταστοιχειακό κράμα (το οποίο παρουσίασε την ανάπτυξη μίας μόνο φάσης αλλά και από το κράμα CrFeMnCoNiMo το οποίο και είχε καθαρά δένδριτική μορφολογία.

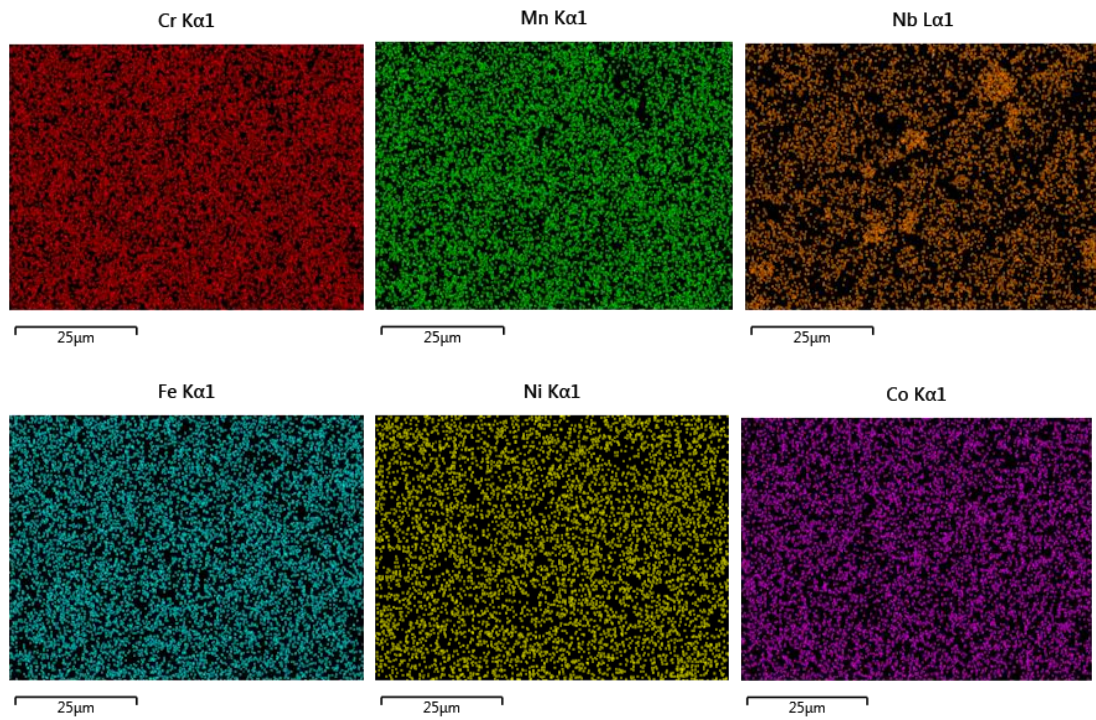
Αυτό που γίνεται αντιληπτό είναι η ύπαρξη φάσεων να αποτυπώνονται με άσπρο και γκρι χρώμα ενώ σε ορισμένα σημεία εντός της γκριζας περιοχής φαίνεται να σχηματίζονται και δενδριτικές δομές (σκούρο γκρι) αν και σε περιορισμένη έκταση.



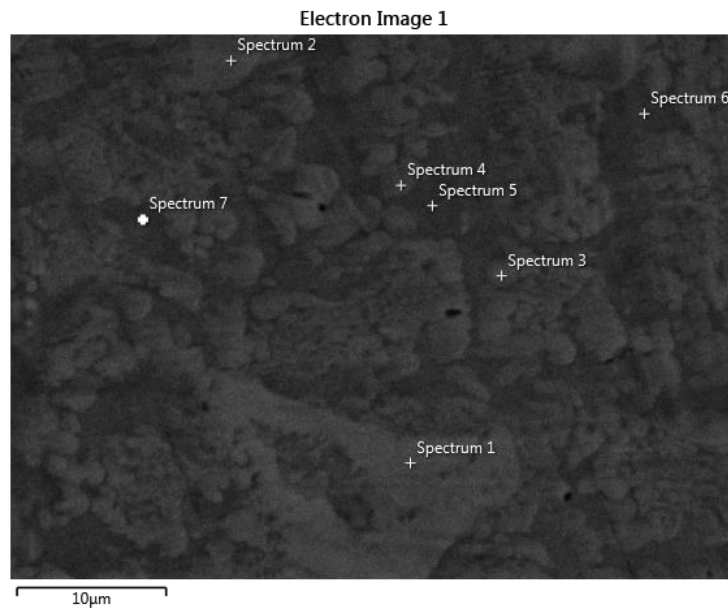
Εικόνα 39 Εικόνα SEM μικροδομής κράματος CrMnFeCoNiNb σε μεγέθυνση x300

Στην **Εικόνα 40** παρουσιάζεται η στοιχειακή χαρτογράφηση του κράματος CrMnFeCoNiNb. Από τους χάρτες της **Εικόνας 40** παρατηρείται η εμφανής συγκέντρωση του Nb σε ορισμένες περιοχές του δοκιμίου, κατά πάσα πιθανότητα στις άσπρες περιοχές που αναφέρθηκαν προηγουμένως, ενώ στην **Εικόνα 41** παρουσιάζεται η Σημειακή Στοιχειακή Ανάλυση του συστήματος CrMnFeCoNiNb σε επτά διαφορετικά σημεία της μικροδομής.





Εικόνα 40 Ποσοτική χαρτογράφηση EDS της κατανομής των στοιχείων στο κράμα CrMnFeCoNiNb



Εικόνα 41 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση συστήματος CrMnFeCoNiNb σε τέσσερα διαφορετικά σημεία της μικροδομής

	Spectrum 1	Spectrum 2	Spectrum 3	Spectrum 4	Spectrum 5	Spectrum 6	Spectrum 7
Cr	20.68	20.07	21.07	21.38	25.06	27.36	26.79
Mn	5.52	6.19	13.84	16.02	16.85	16.82	16.87
Fe	11.28	13.21	15.92	14.34	17.05	20.08	19.99
Co	13.69	12.45	18.58	17.13	18.36	17.40	17.32

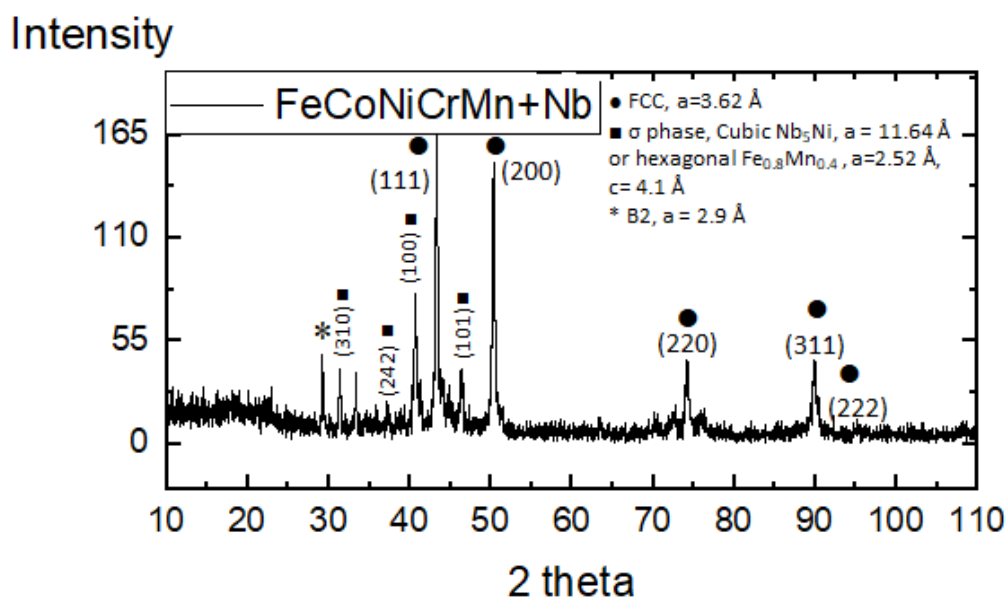
Ni	8.77	8.10	14.19	16.05	17.43	16.84	17.12
Nb	40.06	39.98	16.40	15.09	5.26	1.51	1.92

Αυτό που γίνεται αντιληπτό είναι η ανάπτυξη τριών διαφορετικών φάσεων. Τα σημεία Spectrum 1 και Spectrum 2 παρουσιάζουν πάρα πολύ υψηλά ποσοστά σε Nb και Cr το οποίο καταδεικνύει την δημιουργία πυρήνων κατά την έναρξη της στερεοποίησης με υψηλά ποσοστά αυτών των στοιχείων καθώς έχουν πολύ υψηλά σημεία τήξεως (**Πίνακας 10**). Στα σημεία Spectrum 3 και Spectrum 4 παρατηρείται μείωση του ποσοστού σε Nb και αύξηση τόσο του Cr όσο και των υπόλοιπων κραματικών στοιχείων. Αυτό οφείλεται στην εξάντληση του Nb στο κράμα, με τις άλλες κραματικές ενώσεις να αντισταθμίζουν την έλλειψη του και να συνεχίζουν τη στερεοποίηση με το Cr δημιουργώντας μία δεύτερη φάση. Τέλος στα σημεία Spectrum 5, Spectrum 6 Spectrum 7 φαίνεται η πλήρη απώλεια του Nb και η αύξηση ακόμη περισσότερο του Cr αλλά και των Ni, Fe και Mn σχηματίζοντας την τρίτη φάση του υλικού πλούσια και αυτή σε Cr.

Πίνακας 11 Σημεία τήξης των εκάστοτε στοιχείων

Cr	Fe	Mn	Co	Ni	Nb
1907°C	1538°C	1246°C	1495°C	1455°C	2477°C

Η Εικόνα 42 αποτελεί το περιθλασιογράφημα του συστήματος Cantor + Nb



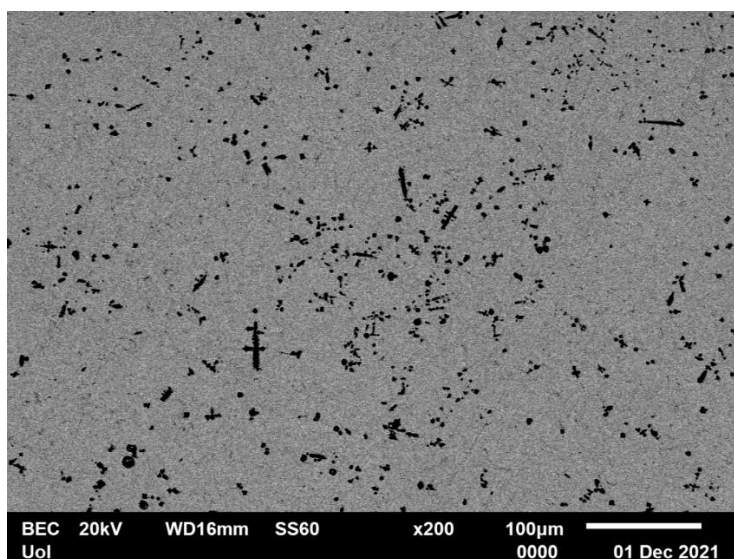
Εικόνα 42 Αποτελέσματα περίθλασης ακτίνων – X του συστήματος Cantor + Nb

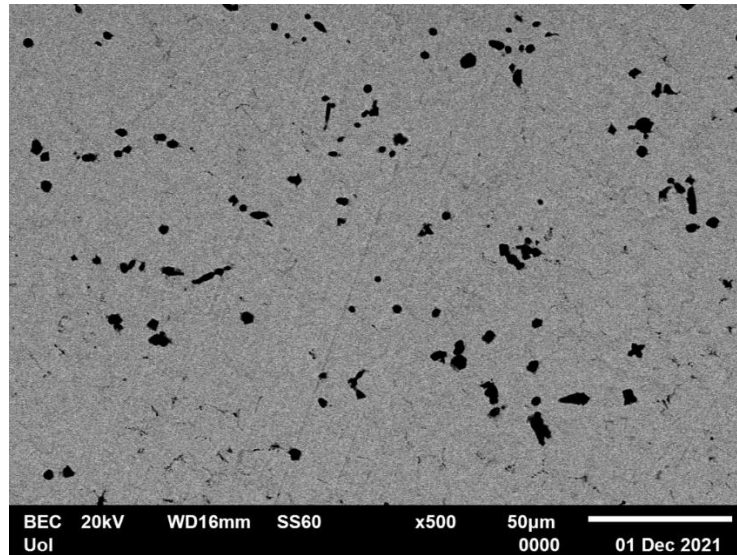
Σύμφωνα με τα αποτελέσματα της **Εικόνας 42** καθίσταται προφανές ότι και στην περίπτωση του Nb, η εισαγωγή του στο σύστημα του Cantor, οδηγεί στον σχηματισμό νέων φάσεων. Η ταυτοποίησή τους είναι παρόμοια με εκείνη των συστημάτων Cantor + V και Cantor + Mo, με μοναδική εξαίρεση τον πιθανό σχηματισμό μίας κυβικής ενδομεταλλικής ένωσης τύπου Nb₅Ni. Ενδιαφέρον επίσης είναι το γεγονός ότι στην περίπτωση του συγκεκριμένου συστήματος, κατέστη πιο σαφής ο καθορισμός της εξαγωνικής φάσης που παρατηρήθηκε και στα δύο συστήματα, ως μίας εξαγωνικής δομής τύπου Fe_{0.8}Mn_{0.4}

3.7.4 Μελέτη Μικροδομής Κράματος CrFeMnCoNiV

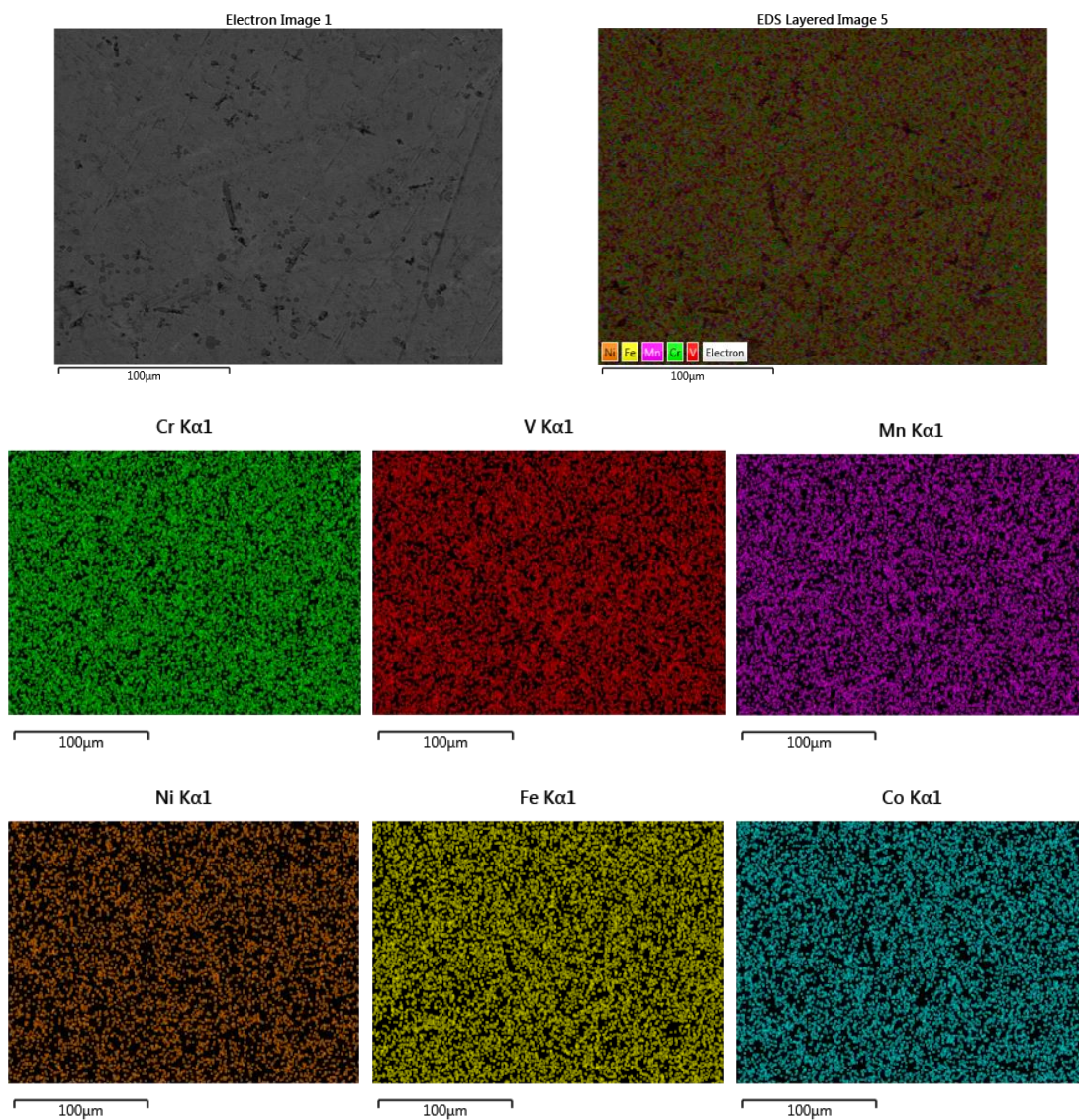
Προχωρώντας στην ανάλυση των μικροδομικών χαρακτηριστικών του συστήματος, στην **Εικόνα 43** παρουσιάζεται η πανοραμική όψη της μικροδομής του ισοατομικού συστήματος CrFeMnCoNiV, όπως αυτή σχηματίστηκε πραγματοποιήθηκε με τη χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης.

Αυτό που παρατηρείται είναι η εμφάνιση δύο διαφορετικών φάσεων, μίας κύριας φάσης (ανοιχτό γκρι) και μίας, αν και περιορισμένης σε έκταση, εμφανής φάση (μαύρες περιοχές). Πιο συγκεκριμένα φαίνεται να αναπτύσσονται περιοχές με σπαθοειδή μορφή και πολύ έντονες γωνίες.



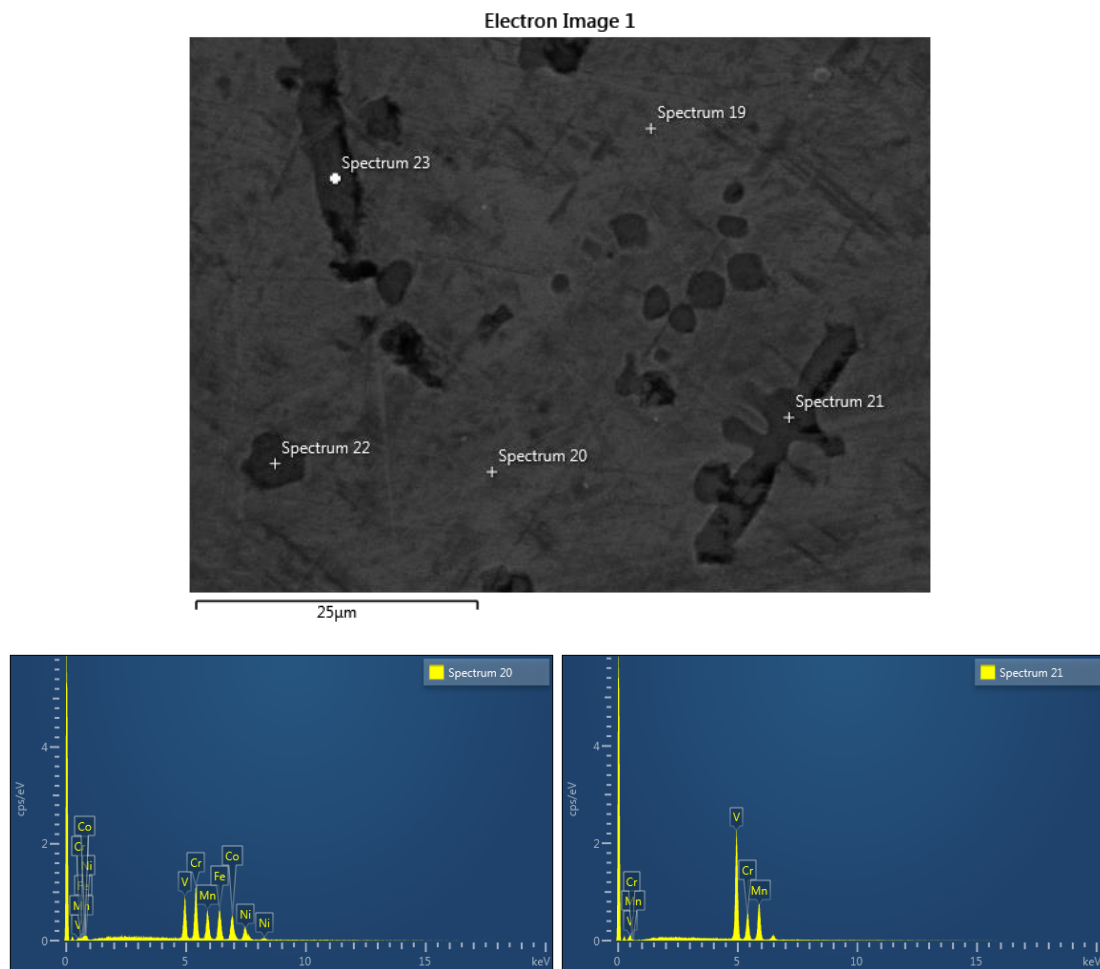


Εικόνα 43 Πανοραμική όψη της μικροδομής του ισοατομικού συστήματος CrFeMnCoNiV



Εικόνα 44 Ποσοτική χαρτογράφηση EDS της κατανομής των στοιχείων στο κράμα CrMnFeCoNiV

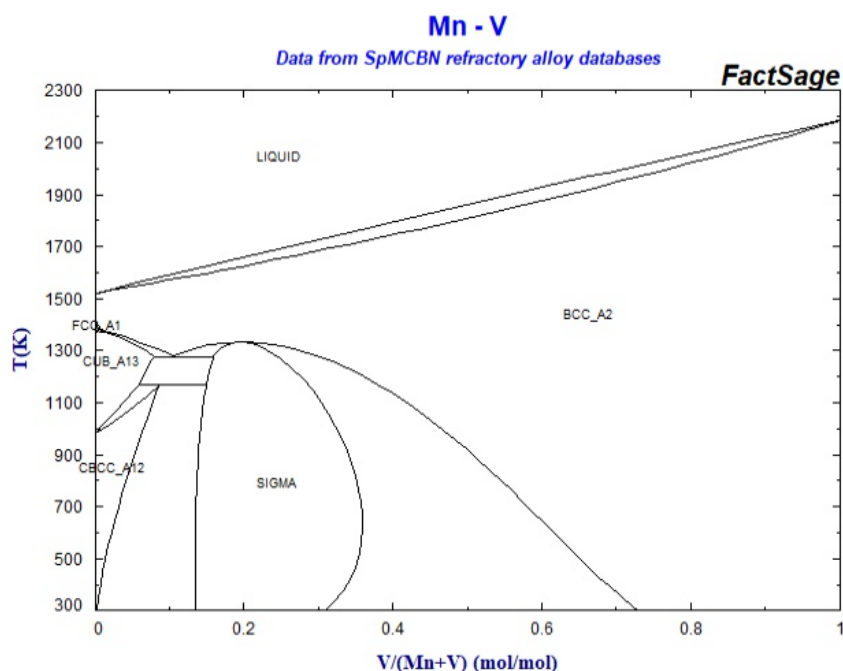
Στις **Εικόνες 44** και **45** παρουσιάζεται η Ποσοτική Στοιχειακή Χαρτογράφηση και η Σημειακή Στοιχειακή Ανάλυση του κράματος, αντίστοιχα. Μία πρώτη ένδειξη του διαχωρισμού των φάσεων φαίνεται στην χαρτογράφηση των στοιχείων Ni, Fe και Co με την ύπαρξη περιοχών που απουσιάζουν εντελώς. Περισσότερη ανάλυση μας δείχνει η **Εικόνα 45** όπου παρουσιάζονται τα φάσματα EDS που πάρθηκαν καθώς και τα σημεία επάνω στο δοκίμιο.



	Spectrum 19	Spectrum 20	Spectrum 21	Spectrum 22	Spectrum 22
V	16.26	16.15	60.61	60.01	59.59
Cr	20.14	20.30	8.91	8.86	9.66
Mn	12.98	13.08	30.48	31.14	30.74
Fe	20.45	19.38	-	-	-
Co	18.17	19.33	-	-	-
Ni	12.00	11.76	-	-	-

Εικόνα 45 Σημειακή Στοιχειακή Ανάλυση του κράματος

Η έλλειψη των στοιχείων Fe, Co και Ni είναι παντελής εντός των σπαθοειδών δομών ενώ κυριαρχεί το V και εν συνεχεία το Mn. Η μεγάλη συγκέντρωση σε V και Mn οφείλεται στο ότι είναι από τα πρώτα στοιχεία από τα οποία αρχίζει η διαδικασία της στερεοποίησης υποδεικνύει την ανάπτυξη ενδομεταλλικής φάσης εντός του κράματος.



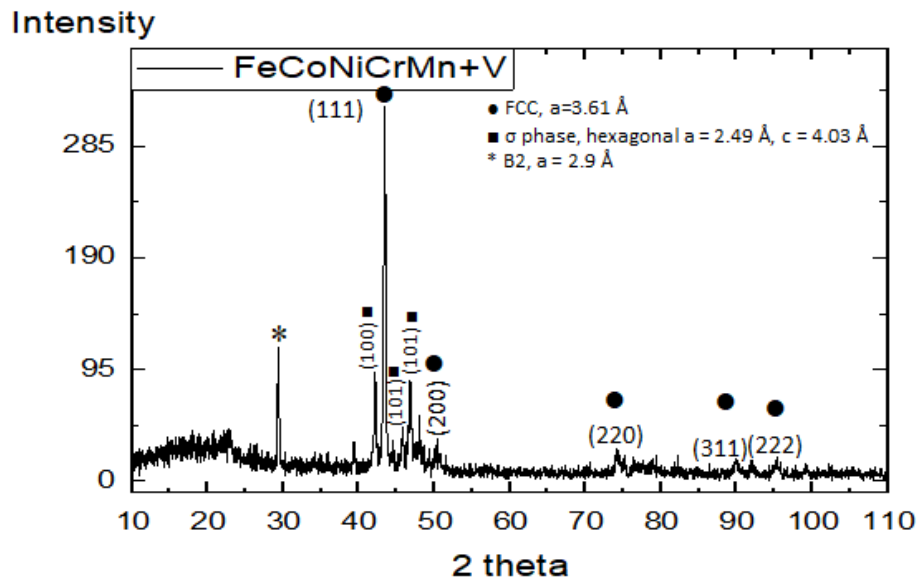
Εικόνα 46 Διαδικό διάγραμμα φάσης του συστήματος V-Mn

Εάν το διαδικό σύστημα V-Mn οδηγεί στην ανάπτυξη ενδομεταλλικής ένωσης μπορεί να αναλυθεί από το διάγραμμα φάσεων αυτών των δύο υλικών (**Εικόνα 46**). Η περιεκτικότητα σε V είναι στο 0,68. Για αυτή την περιεκτικότητα το σύστημα φαίνεται να εμφανίζει σχεδόν απόλυτα κρυσταλλική δομή BCC-A2.

Ως προς τη μήτρα φαίνεται να υπάρχει μία ομοιόμορφη κατανομή όλων των στοιχείων (Spectrum 19-20) με αναμενόμενη μία μικρή πτώση στα ποσοστά V και Mn καθώς μεγάλο ποσοστό αυτών έχει χρησιμοποιηθεί στην ανάπτυξη των σπαθοειδών δομών οι οποίες και προηγούνται στην στερεοποίηση της μήτρας.

Η **Εικόνα 47** παρουσιάζει το περιθλασιογράφημα του συστήματος Cantor + V, δηλαδή μετά την προσθήκη βαναδίου. Είναι προφανές ότι η εισαγωγή του βαναδίου οδηγεί στην διαχωρισμό – σχηματισμό πολλαπλών φάσεων στην τελική μικροδομή. Η βασική φάση του στερεού διαλύματος δομής FCC διατηρείται, ωστόσο η ταυτοποίηση των νέων φάσεων κατέδειξε τον σχηματισμό στερεού διαλύματος BCC κάτι που συνάδει απόλυτα με τα προηγούμενα, αλλά και τον πιθανό σχηματισμό φάσεως σ ή/και μίας νέας εξαγωνικής φάσης. Ο σχηματισμός νέων φάσεων είναι σε συμφωνία με τις

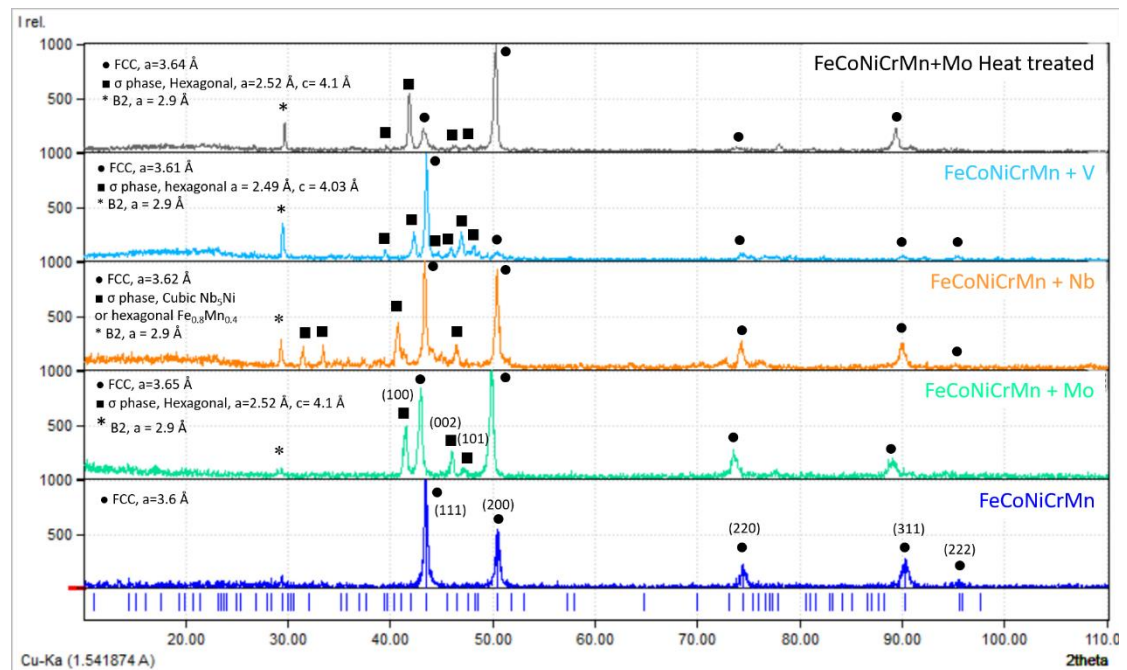
προβλέψεις των παραμετρικών μοντέλων όπως είναι επίσης και ο σχηματισμός φάσεως σ .



Εικόνα 47 Πειθλασιογράφημα ακτίνων X του συστήματος Cantor + V

3.5 Συγκεντρωτική Ανάλυση XRD

Συγκεντρωτικά, η εξέλιξη των φάσεων μετά από την προσθήκη των στοιχείων V, Mo και Nb στον βασικό πυρήνα του κράματος του Cantor, παρουσιάζεται στην ακόλουθη Εικόνα



Εικόνα 48 Συγκεντρωτικό διάγραμμα αποτελεσμάτων περίθλασης ακτίνων X για τα διάφορα συστήματα που εξετάστηκαν στην παρούσα εργασία

3.6 Υπολογισμός Βασικών Παραμέτρων

Οι υπολογισμένες τιμές των βασικών μεγεθών που προέκυψαν από τις δοκιμές νανοδιείσδυσης για βάθη διείσδυσης 1000 nm και 2000 nm καθώς και για ταχύτητες 2,2207 mN/sec και 13.324 mN/sec παρουσιάζονται στον **Πίνακα 9**.

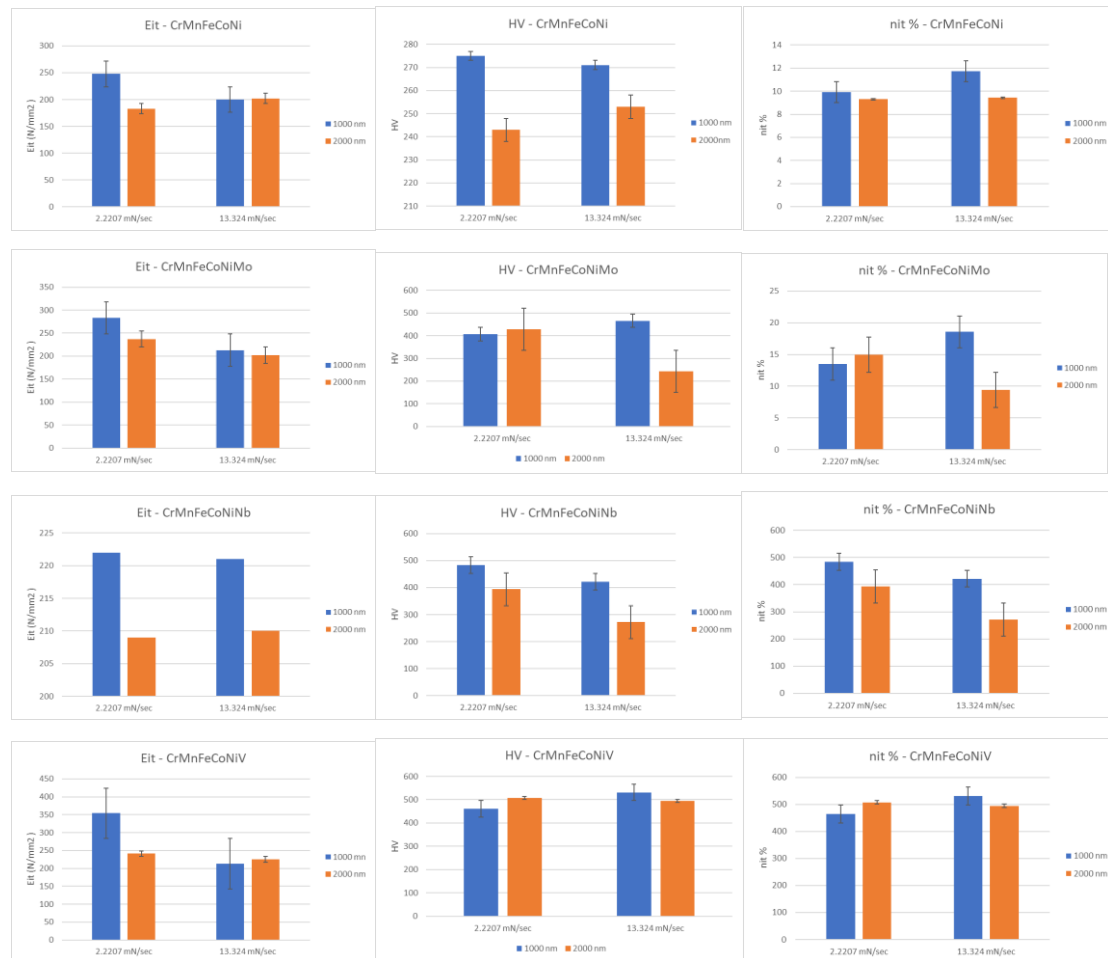
Πίνακας 12 Βασικά μεγέθη όλων των κραμάτων

CrMnFeCoNi				
Loading Speed	Preset Depth	E_{it}(GPa)	n_{it} %	HV
2.2207 mN/sec	1000nm	248	9,9232	275
2.2207 mN/sec	2000nm	183	9.3058	253
13.324 mN/sec	1000nm	200	11.7305	271
13.324 mN/sec	2000nm	202	9.4402	243
CrMnFeCoNiMo				
2.2207 mN/sec	1000nm	283	13.5176	407
2.2207 mN/sec	2000nm	239	14.9776	428
13.324 mN/sec	1000nm	213	18.5584	466
13.324 mN/sec	2000nm	202	9.4402	243
CrMnFeCoNiNb				
2.2207 mN/sec	1000nm	222	19.5744	484
2.2207 mN/sec	2000nm	209	25.81933	394
13.324 mN/sec	1000nm	221	22.00483	422
13.324 mN/sec	2000nm	210	10.5104	272
CrMnFeCoNiV				
2.2207 mN/sec	1000nm	354	13.9168	461
2.2207 mN/sec	2000nm	241	18.49333	507
13.324 mN/sec	1000nm	213	21.61467	531
13.324 mN/sec	2000nm	225	17.9902	494

Οι τιμές αυτές περιλαμβάνουν το Μέτρο Ελαστικότητας από Νανοδιείσδυση (E_{it}), τη σκληρότητα στην κλίμακα Vickers (HV) και το ποσοστό της απορροφούμενης ελαστικής ενέργειας σε σύγκριση με τη συνολική ενέργεια που απορρίφθηκε κατά της δοκιμής (n_{it}).

Η προσθήκη Mo, Nb και V στο αρχικό κράμα φαίνεται να αυξάνει τη σκληρότητα σε όλες τις περιπτώσεις βάθους και ταχυτήτων κατά 200 μονάδες της κλίμακας Vickers

κατά μέσω όρο. Αντίστοιχα αύξηση παρατηρείται και στο E_{it} κυρίως όμως για ταχύτητα φόρτισης 2.2207 mN/sec και όχι τόσο για 13.324 mN/sec.



Εικόνα 49 Συγκριτικοί πίνακες των βασικών μεγεθών (E_{it} , HV και n_{it}) για κάθε κράμα μεταξύ των δύο ταχυτήτων εφαρμογής του φορτίου.

Στην **Εικόνα 49** παρατίθενται και συγκριτικοί πίνακες των βασικών μεγεθών (E_{it} , HV και n_{it}) για κάθε κράμα μεταξύ των δύο ταχυτήτων εφαρμογής του φορτίου 2.2207 mN/sec και 13.324 mN/sec. Πιο συγκεκριμένα στην πρώτη στήλη της **Εικόνας 49** παρουσιάζονται οι διαφοροποιήσεις στα μετρούμενα Μέτρα Ελαστικότητας από νανοδιείσδυση. Παρουσιάζονται αυξομειώσεις τόσο ως προς τις ταχύτητες εφαρμογής φορτίου αλλά και ως προς το βάθος διείσδυσης. Ως προς την ταχύτητα εφαρμογής φορτίου από την παρακάτω εξίσωση φαίνεται ότι το μέτρο ελαστικότητας εξαρτάται από το dP/dh και φυσικά την επιφάνεια επαφής μεταξύ δοκιμίου-διείσδυτή.

$$E^* = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi} dP}{\sqrt{A} dh}$$

Η αύξηση της ταχύτητας εφαρμογής του φορτίου περιορίζει τον χρόνο απόκρισης του υλικού στο εξωτερικό ερέθισμα με αποτέλεσμα την διαφοροποίηση στο αποτέλεσμα παρόλο που αφορά το ίδιο υλικό.

Επιπλέον αυξομειώσεις παρατηρούνται και στη σκληρότητα αλλά και στο n_{it} . Η αύξηση της σκληρότητας με την προσθήκη περισσότερων κραματικών στοιχείων είναι αναμενόμενη καθώς επηρεάζεται το lattice distortion και αυξάνει το πεδίο τάσεων στο πλέγμα. Μια ακόμη παράμετρος που φαίνεται να επηρεάζει τη σκληρότητα του δοκιμίου είναι το βάθος διείσδυσης. Πιο συγκεκριμένα παρατηρείται αύξηση των τιμών της σκληρότητας στο βάθος των 1000nm. Αυτό οφείλεται στην εξίσωση από την οποία εξάγεται η τιμή της σκληρότητας (§ 1.6.2) από την οποία φαίνεται ότι ενώ εξαρτάται γραμμικά σε σχέση με το φορτίο P που εφαρμόζεται, το τετράγωνο της παραμέτρου του βάθους διείσδυσης στον παρανομαστέυ υποδηλώνει μείωση της σκληρότητας με την αύξηση του βάθους.

Η παράμετρος του n_{it} αποτελεί τη συσχέτιση της ελαστικής με την πλαστική περιοχή παραμόρφωσης. Η αύξηση της σκληρότητας, λοιπόν, δε μπορεί παρά να οδηγεί σε αύξηση της ενέργειας στην ελαστική περιοχή και αύξηση του n_{it} .

Γίνεται κατανοητό ότι ο τρόπος απόκρισης του εκάστοτε υλικού στις συνθήκες φόρτισης μπορεί να διαφοροποιήσει τα εξαγόμενα αποτελέσματα ακόμα και αν οι μετρήσεις γίνονται κάθε φορά στην ίδια φάση του κράματος. Αυτός είναι και ο λόγος που γίνονται προσπάθειες προσομοίωσης με τη χρήση υπολογιστικών μοντέλων ώστε να γίνουν περισσότερο κατανοητά τέτοια φαινόμενα [77].

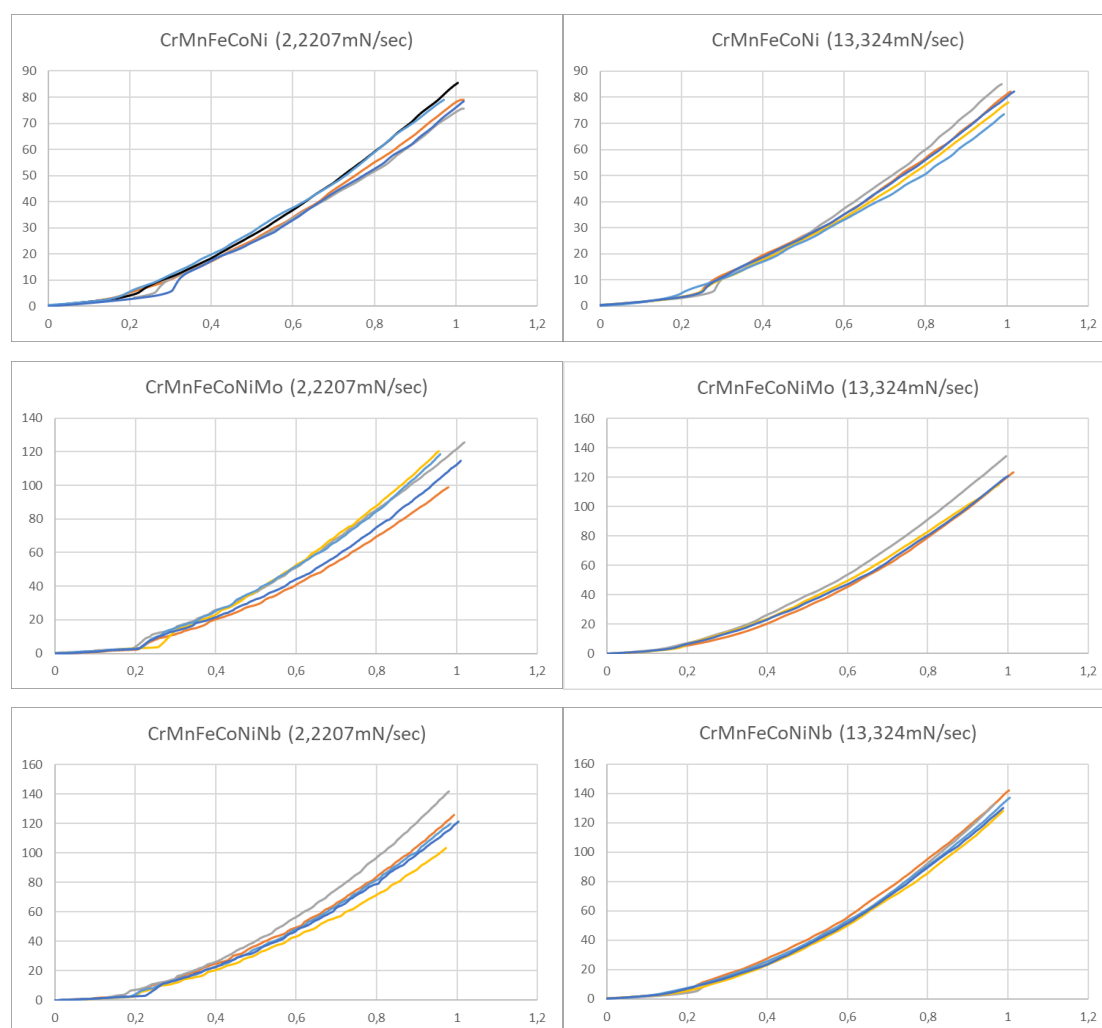
3.7 Ανάλυση των Καμπυλών Ερπυσμού

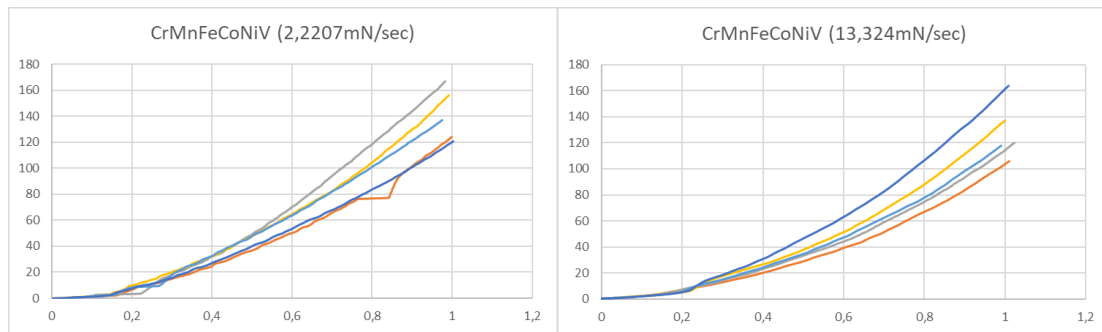
Για τη λήψη μίας πιο ενδελεχούς ανάλυσης των αποτελεσμάτων σχετικά με τη συμπεριφορά ερπυσμού των κραμάτων, απαιτείται λεπτομερής εξέταση της απόκρισης του υλικού κατά το στάδιο της φόρτισης πριν το στάδιο του ερπυσμού. Στην **Εικόνα 50** παρουσιάζονται οι καμπύλες φόρτισης σε βάθος 1000nm για ταχύτητες 2,2207mN/sec και 13.324 mN/sec. Αυτό που παρατηρείται είναι η παρουσία οδοντώσεων ή αλλιώς “serrations”[66, 71, 78, 79] στις καμπύλες φόρτισης με μικρή ταχύτητα (2,2207mN/sec) και η απουσία αυτών στην μεγάλη ταχύτητα (13.324 mN/sec). Η παρουσία οδοντώσεων κατά το στάδιο της φόρτισης σηματοδοτεί την εμφάνιση φαινομένων ερπυσμού σε αυτό το στάδιο και πριν την εφαρμογή του φορτίου ερπυσμού (σταθερή τιμή φορτίου για 20sec μόλις φτάσει σε βάθος 1000nm - “holding

stage”). Ως άμεση συνέπεια τέτοιας συμπεριφοράς, σύμφωνα πάντα με τη διεθνή βιβλιογραφία[71, 75], είναι η παρατήρηση μειωμένων φαινομένων ερπυσμού σε έκταση κατά το στάδιο του ερπυσμού.

Η εμφάνιση serrations κατά την εφαρμογή μόνο χαμηλών ταχυτήτων φόρτισης και η απουσία τους για μεγαλύτερες ταχύτητες πιθανότατα οφείλεται στο ότι οι υψηλοί ρυθμοί φόρτισης οδηγούν σε συνθήκες εργοσκλήρυνσης όπου οι διαταραχές πολλαπλασιάζονται αλλά δεν μετακινούνται μέχρι να αυξηθεί το φορτίο[72, 75].

Επιπλέον παρατηρείται ότι το επιθυμητό βάθος διείσδυσης των 1000nm στην περίπτωση του CrMnFeCoNi επιτυγχάνεται για τιμές φορτίου χαμηλότερες από αυτές που απαιτούνται για τα υπόλοιπα κράματα. Αυτή η συμπεριφορά συνάδει με τα αποτελέσματα νανοσκληρότητας τα οποία, όπως φαίνεται στον **Πίνακα 9**, υποδεικνύουν αύξηση της σκληρότητας με την προσθήκη Mo,Nb και V στο αρχικό πενταστοιχειακό κράμα.





Εικόνα 50 Καμπύλες φόρτισης κατά την εφαρμογή των δοκιμών ερπυσμού για τις 5 διαφορετικές συστάσεις. Το βάθος διείσδυσης ήταν προκαθορισμένο στα 1000 nm με δύο ταχύτητες διείσδυσης στα 2,2207mN/sec και 13.324 mN/sec

Ένα επιπλέον χαρακτηριστικό, όμως που μπορεί να παρατηρηθεί από τις καμπύλες φόρτισης, πέρα από τα serrations είναι ένα μικρό σκαλοπάτι που φαίνεται να δημιουργείται κατά το αρχικό στάδιο σε αρκετά από τα διαγράμματα. Εάν πάρουμε την τιμή του φορτίου στην αρχή αυτού του σκαλοπατιού μπορούμε να βρούμε σε θεωρητικό έστω επίπεδο το όριο διαρροής του υλικού. Με τη χρήση της εξίσωσης:

$$H = \frac{P}{24.5 * h(t)^2}$$

υπολογίζεται η σκληρότητα από νανοδιείσδυση (H), όπου P το φορτίο και h(t) το βάθος διείσδυσης για το συγκεκριμένο φορτίο P. Από τα αποτελέσματα που λαμβάνουμε από τη συσκευή νανοδιείσδυσης έχουμε και το Hit – η τελική σκληρότητα από νανοδιείσδυση καθώς και τη μετατροπή σε σκληρότητα Vickers (HV*). Με εφαρμογή της μεθόδου των τριών μπορεί να υπολογιστεί η αντίστοιχη σκληρότητα Vickers στην αρχή του σκαλοπατιού. Οι E.J.Pavlina και Van Tyne το 2008 [80] συνέδεσαν τη σκληρότητα με το όριο διαρροής με την εξίσωση:

$$YS = -90.7 + 2.876 * H$$

Με τη χρήση αυτής της εξίσωσης παρουσιάζονται στον **Πίνακα 10** τα αποτελέσματα για το όριο διαρροής στα κράματα που παρουσίασαν αυτήν την ανομοιομορφία κατά το στάδιο της φόρτισης.

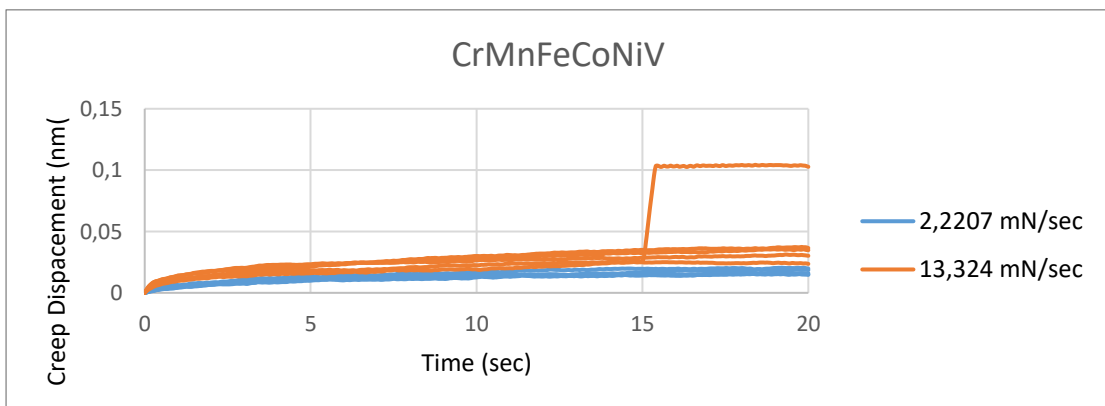
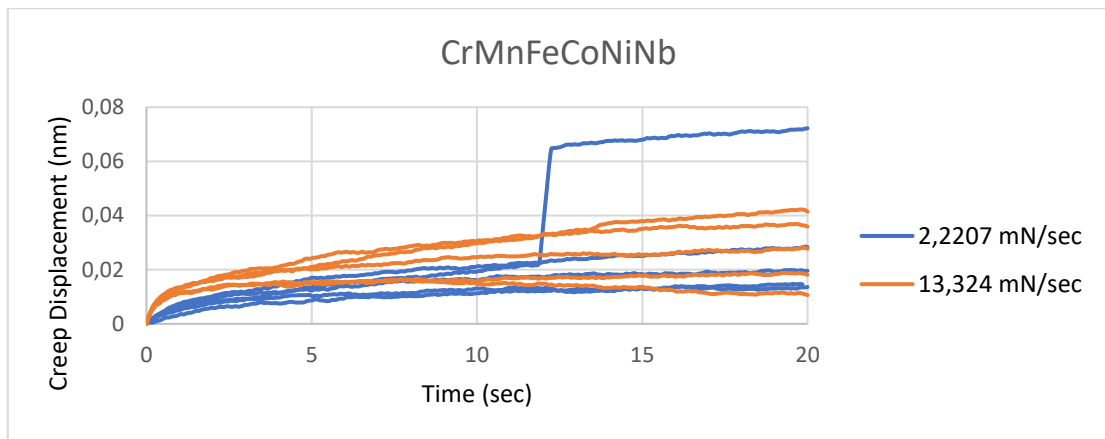
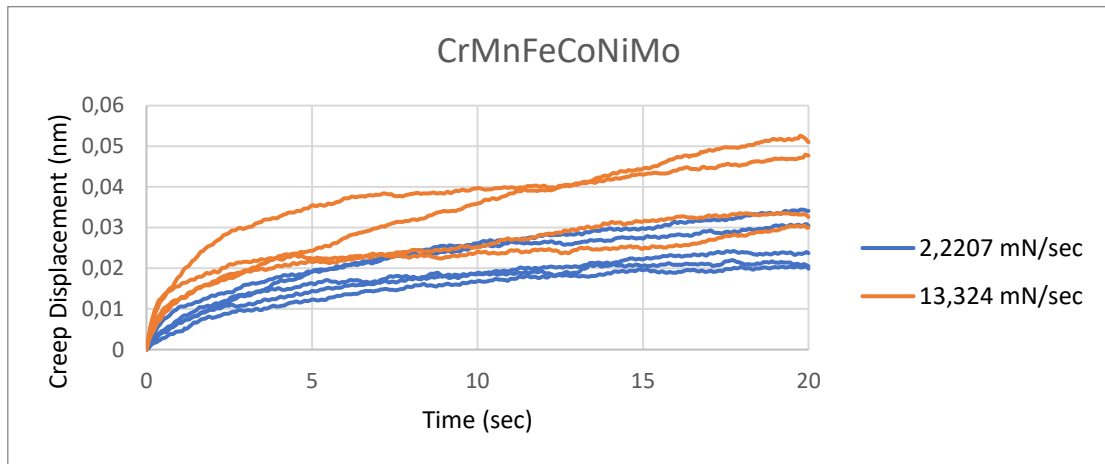
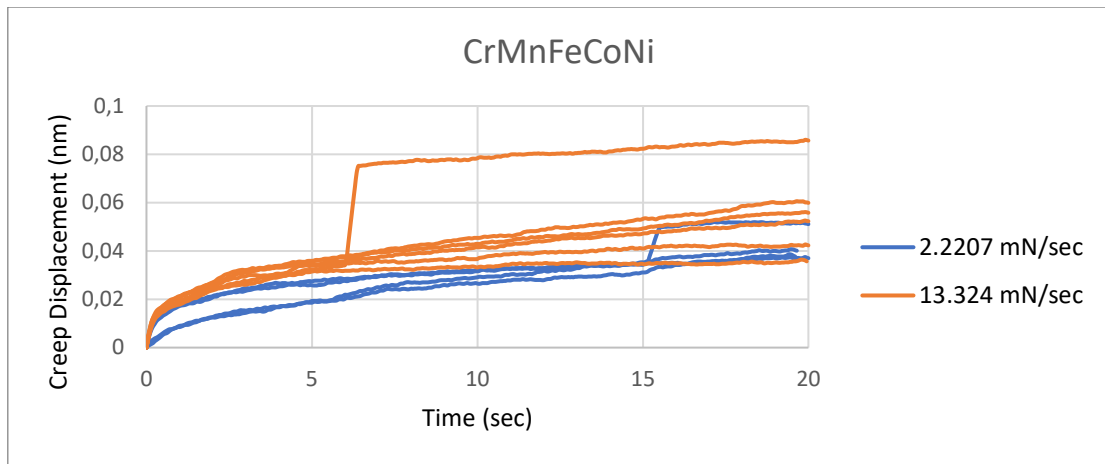
Πίνακας 13 Θεωρητικά όρια διαρροής για όλα τα κράματα και τις ταχύτητες φόρτισης

CrMnFeCoNi (2,2207mN/sec)	CrMnFeCoNi (13.324 mN/sec)
Yield Strength	Yield Strength
682	931
CrMnFeCoNiMo (2,2207mN/sec)	CrMnFeCoNiMo (13.324 mN/sec)
Yield Strength	Yield Strength

708	-
CrMnFeCoNiNb (2,2207mN/sec)	CrMnFeCoNiNb (13.324 mN/sec)
Yield Strength	Yield Strength
747	-
CrMnFeCoNiV (2,2207mN/sec)	CrMnFeCoNiV (13.324 mN/sec)
Yield Strength	Yield Strength
1049	1423

Στην **Εικόνα 51** παρουσιάζονται οι καμπύλες της μετατόπισης του διεισδυτή κατά το στάδιο του ερπυσμού σε συνάρτηση του χρόνου ενώ αντίστοιχα στον **Πίνακα 11** παραθέτονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης των καμπυλών χρόνου-μετατόπισης για όλες τις κραματικές ενώσεις σε βάθος 1000nm. Αυτό που προέκυψε είναι ότι επικρατούν τρεις μορφές ερπυσμού: Harper-Dorn, Power Law και Power Law Breakdown. Επιπλέον σε ορισμένες περιπτώσεις παρατηρήθηκε απότομη αύξηση της παραμόρφωσης λόγω ερπυσμού, ένα φαινόμενο που στη βιβλιογραφία είναι γνωστό ως Sudden Burst.

Η εμφάνιση τέτοιων φαινομένων όπου παρατηρείται απότομη αύξηση της παραμόρφωσης ερπυσμού, είναι αποτέλεσμα της έλλειψης σχηματισμού μιας κρίσιμης πυκνότητας διαταραχών στο αρχικό στάδιο φόρτωσης, πριν από τον ερπυσμό. Κατά το στάδιο φόρτωσης, οι διαταραχές που σχηματίζονται δεν επαρκούν για να μετακινηθούν αποτελεσματικά και να προκαλέσουν πλαστική παραμόρφωση κατά το στάδιο του ερπυσμού. Ωστόσο, κατά την έναρξη του ερπυσμού, υπό σταθερό φορτίο, οι υπάρχουσες διαταραχές συσσωρεύονται στην περιοχή κάτω από τον διεισδυτή, αυξάνοντας τοπικά την πυκνότητά τους σε υψηλότερα επίπεδα από την κρίσιμη πυκνότητα. Έτσι, υπό την επίδραση του φορτίου και έχοντας υπερβεί την κρίσιμη πυκνότητά τους, λαμβάνει χώρα μια στιγμιαία κίνηση όλων των διαταραχών με αποτέλεσμα την απότομη αύξηση το βάθους διείσδυση.



Εικόνα 51 Συγκεντρωτικά διαγράμματα της μετατόπισης κατά το στάδιο του ερπυσμού σε συνάρτηση του χρόνου για όλα τα κράματα

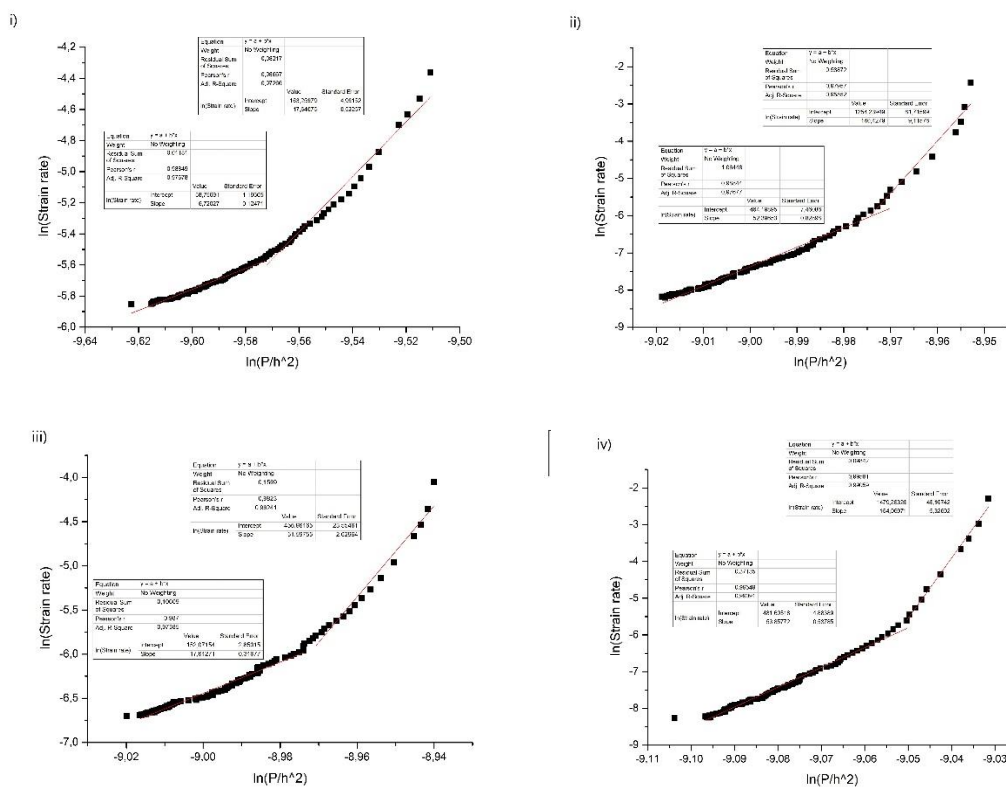
Πίνακας 14 Εκθέτες καμπυλών Ερπυσμού

CrMnFeCoNi					
		Βάθος Διείσδυσης Creep (nm)	Εκθέτες Καμπυλών Ερπυσμού		
			Harper-Dorn	Power Law	Power Law Breakdown
Loading Speed 1	1	0.0329	-	291	-
	2	0.0365	-	238	867
	3	0.0511	Sudden Burst (SB)		
	4	0.037	-	-	731
	5	0.0423	-	-	1173
Loading Speed 2	1	0.0357	-	199	398
	2	0.0857	Sudden Burst (SB)		
	3	0.0523	-	237	581
	4	0,0558	58	163	-
	5	0,0599	-	-	1866
CrMnFeCoNiMo					
		Βάθος Διείσδυσης (nm)	Εκθέτες Καμπυλών Ερπυσμού		
			Harper-Dorn	Power Law	Power Law Breakdown
Loading Speed 1	1	0,0304	-	384	1401
	2	0,0341	-	188	570
	3	0,0237	-	77	509
	4	0,0205	52	140	-
	5	0,0299	-	253	817
Loading Speed 2	1	0,0326	-	134	292
	2	0,0477	47	254	417
	3	0,0300	-	113	-
	4	0,051	-	128	289
	5	0,0237	35	72	-
CrMnFeCoNiNb					
		Βάθος Διείσδυσης (nm)	Εκθέτες Καμπυλών Ερπυσμού		
			Harper-Dorn	Power Law	Power Law Breakdown

			Harper-Dorn	Power Law	Power Law Breakdown
Loading Speed 1	1	0,0196	-	141	323
	2	0,0136	-	111	585
	3	0,0283	-	80	258
	4	0,0137	-	183	709
	5	0,0722	Sudden Burst (SB)		
Loading Speed 2	1	0,0277	-	137	188
	2	0,0414	-	78	155
	3	0,0181	17	51	-
	4	0,0359	32	88	-
	5	0,0106	10	32	-
CrMnFeCoNiV					
		Βάθος Διείσδυσης (μm)	Εκθέτες Καμπυλών Ερπυσμού		
			Harper-Dorn	Power Law	Power Law Breakdown
Loading Speed 1	1	0,0396	-	251	992
	2	0,015	-	79	413
	3	0,0147	-	167	540
	4	0,016	-	175	323
	5	0,0186	-	132	304
Loading Speed 2	1	0,0302	-	110	212
	2	0,0236	-	105	-
	3	0,1027	Sudden Burst SB		
	4	0,0348		149	264
	5	0,0218	32	74	-
Επεξηγήσεις					
Loading Speed 1 (2.2207 mN/sec)			Η ταχύτητα επιβολής του φορτίου κατά το στάδιο της φόρτισης, πριν το στάδιο του ερπυσμού		
Loading Speed 2 (13.324 mN/sec)					
Harper - Dorn			Μηχανισμός ερπυσμού σε χαμηλά φορτία ή υψηλές θερμοκρασίες. Κυρίως μηχανισμός διάχυσης		
Power Law			Κύριος μηχανισμός ερπυσμού με κίνηση διαταραχών μέσω ολίσθησης. Συνήθως σε μέτρια φορτία ή/και μεσαίες θερμοκρασίες		
Power Law Breakdown			Μηχανισμός ερπυσμού κυρίως σε υψηλά φορτία. Κίνηση διαταραχών μέσω ολίσθησης αλλά και		

	μέσω αναρρίχησης σε πολλαπλά παράλληλα επίπεδα ολίσθησης
Sudden Bursts (SB)	Απότομα άλματα ερπυσμού που οφείλονται σε ξαφνική ενεργοποίηση της κίνησης των διαταραχών όταν αυτές αποκτήσουν μία κρίσιμη συγκέντρωση

Σε όλες τις περιπτώσεις λαμβάνουν χώρα φαινόμενα Power Law και Power Law Breakdown ενώ σε ορισμένες μετρήσεις επικρατεί σε χαμηλά φορτία και ερπυσμός τύπου Harper-Dorn. Όσον αφορά τα Sudden Burst παρατηρήθηκαν σε δύο μόνο περιπτώσεις με άλλες τρεις καμπύλες να εμφανίζουν σταδιακά μικρές οδοντώσεις κάτι το οποίο δεν αποτελεί εμφάνιση του φαινομένου μία φορά με απότομη αύξηση του βήθους διείδυσης αλλά με μικρότερης έντασης πολλαπλά φαινόμενα τα οποία και χαρακτηρίζονται ως Small Bursts.



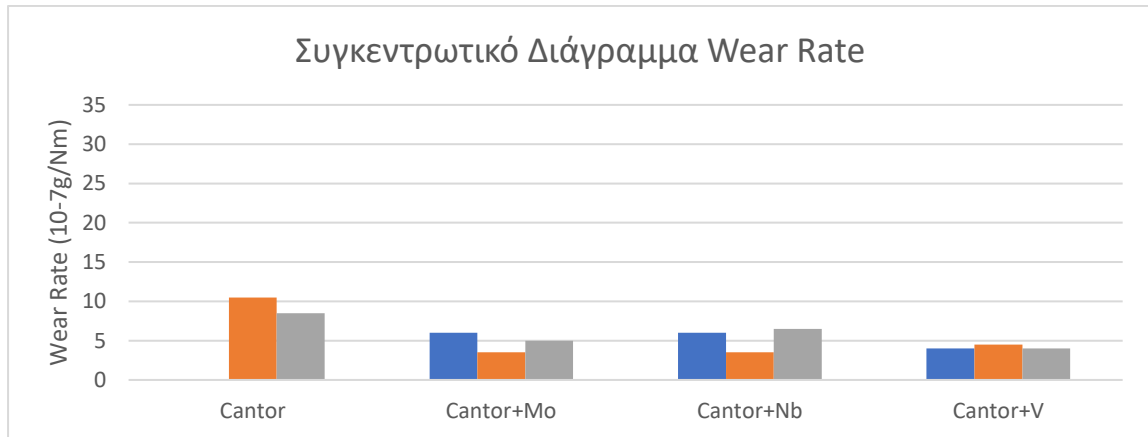
Εικόνα 52 Διαγράμματα καμπυλών $\ln(\text{strain rate})-\ln(P/h^2)$ από τα οποία εξάχθηκαν οι εκθέτες για τα κράματα: i) CrMnFeCoNi ii) CrMnFeCoNiMo iii) CrMnFeCoNiNb iv) CrMnFeCoNiV

Στην **Εικόνα 52** παρουσιάζονται ενδεικτικά ένα διάγραμμα $\ln(\text{strain rate})-\ln(P/h^2)$ από κάθε κραματική ένωση: i) CrMnFeCoNi ii) CrMnFeCoNiMo iii) CrMnFeCoNiNb iv)

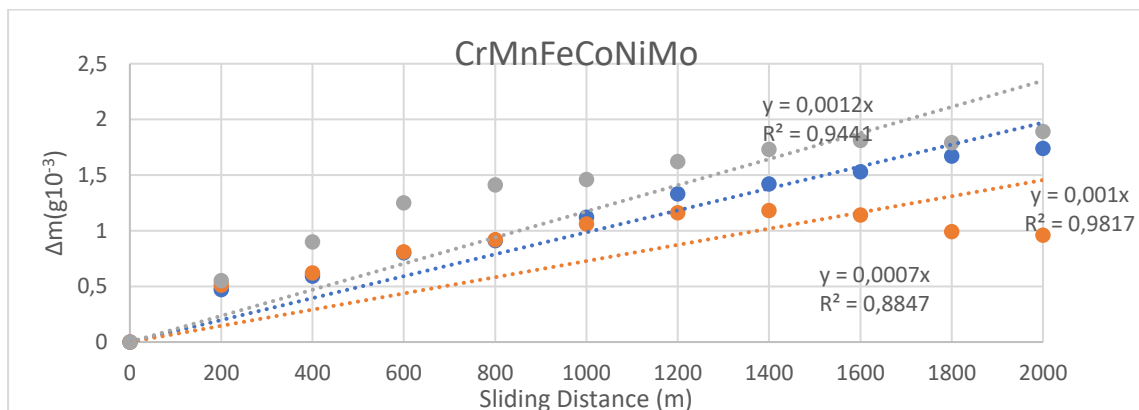
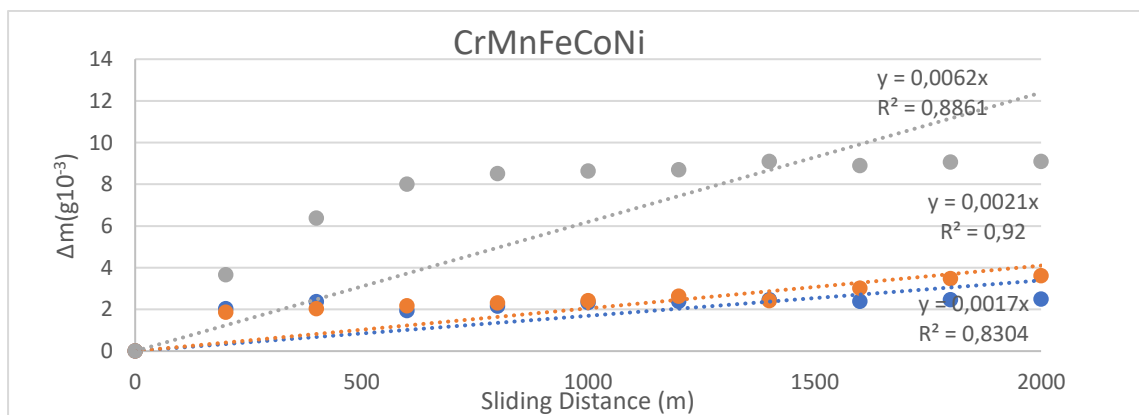
CrMnFeCoNiV από τα οποία και εξάχθηκαν οι εκθέτες που παρουσιάστηκαν παραπάνω

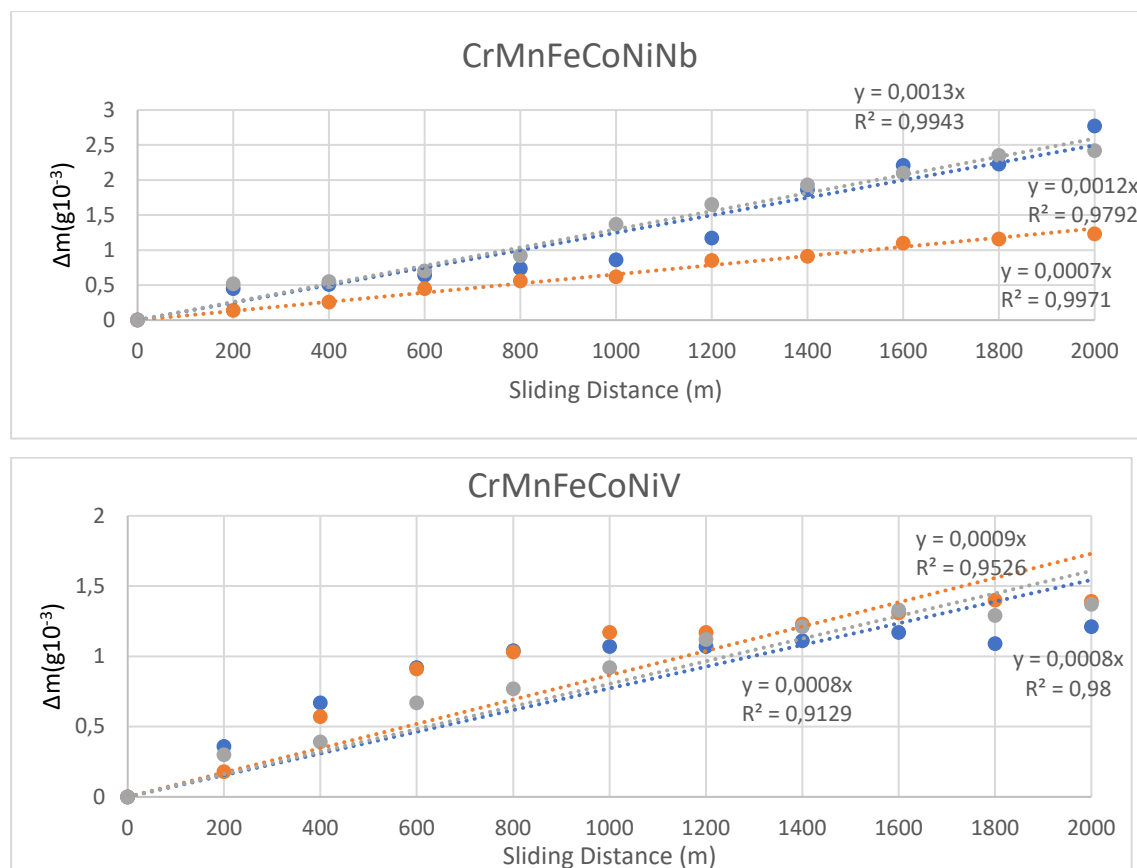
3.8 Αποτελέσματα φθοράς ολίσθησης

Οι δοκιμές φθοράς ολίσθησης έλαβαν χώρα με τη χρήση τριβόμετρου διαμόρφωσης ball on disk. Τα κράματα εξετάστηκαν σε απόσταση 2000m, με τη χρήση χαλύβδινης μπάλας ως το αντιμαχόμενο υλικό.



Εικόνα 53 Συγκεντρωτικό διάγραμμα ρυθμού φθοράς για τις διαφορετικές συστάσεις





Εικόνα 54 Συγκεντρωτικά διαγράμματα απώλειας μάζας όλων των κραματικών ενώσεων.

Στις παραπάνω εικόνες (**Εικόνα 53**, **Εικόνα 54**) παρουσιάζονται τα συγκεντρωτικά διαγράμματα ρυθμού φθοράς για τις συστάσεις CrMnFeCoNi, CrMnFeCoNiMo, CrMnFeCoNiNb, CrMnFeCoNiV. Αυτό που παρατηρείται για τα κράματα είναι ότι με την αύξηση των τιμών ναοσκληρότητας (**Πίνακας 9**) και την προσθήκη νέων κραματικών στοιχείων έχουμε μείωση του του ρυθμού φθοράς. Πιο συγκεκριμένα, το πενταστοιχειακό CrMnFeCoNi (Cantor) εμφανίζει τη μικρότερη σκληρότητα και το μεγαλύτερο ρυθμό φοράς, ενώ τα υπόλοιπα τρία κράματα ενώ παρουσίασαν σκληρότητες τουλάχιστον εκατό μονάδες υψηλότερη (κλίμακα Vickers) εμφάνισαν αντίστοιχα χαμηλότερους ρυθμούς φθοράς με την προσθήκη κάθε φορά διαφορετικού στοιχείου ($5 \cdot 10^{-7} \text{g/Nm}$ για το Mo, $5.5 \cdot 10^{-7} \text{g/Nm}$ για το Nb και $4 \cdot 10^{-7} \text{g/Nm}$ για το V). Τα αποτελέσματα αυτά ακολουθούν απόλυτα τον νόμο του Archard [81], κατά τον οποίο όσο μεγαλύτερη σκληρότητα εμφανίζει το υπό εξέταση υλικό τόσο μικρότερο ρυθμό φθοράς θα παρουσιάσει, δηλαδή μεγαλύτερη αντίσταση σε συνθήκες φθοράς.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 Συμπεράσματα-Προτάσεις για Μελλοντική Έρευνα

4.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή επιχειρήθηκε η σύνθεση και η μελέτη του κράματος υψηλής εντροπίας τύπου CANTOR (CrMnFeCoNi) καθώς και των παραλλαγών του CrMnFeCoNiMo, CrMnFeCoNiNb και CrMnFeCoNiV.

Τα συμπεράσματα τα οποία διεζητήθησαν σχετικά με τα εν λόγω κράματα υψηλής εντροπίας μετά το πέρας της μεταπτυχιακής διατριβής είναι τα εξής:

- Πραγματοποιήθηκε επιτυχής σύνθεση όλων των κραματικών ενώσεων, εκπληρώνοντας τα κριτήρια σχηματισμού για τα HEAs, τα οποία αναφέρονται στη διαφορά του ατομικού μεγέθους (δ), τη διαφορά ενθαλπίας ανάμειξης (ΔH_{mix}) και τη διαφορά εντροπίας ανάμειξης (ΔS_{mix})., αποδείχθηκε εν μέρη ορθή η πρόβλεψη για τη δημιουργία FCC στερεού διαλύματος από την εκπλήρωση του κριτηρίου για τη συγκέντρωση ηλεκτρονίων σθένους (VEC) καθώς εμφανίστηκαν και εξαγωνικές δομές. Επιπλέον, παρατηρήθηκε η μη ανάπτυξη μονοφασικών υλικών αποδεικνύοντας αντίθετα με τις ενδείξεις ορισμένων εκ των ενθαλπικών κριτηρίων, ενδειξη ότι όταν βρίσκονται σε οριακές τιμές τα αποτελέσματα δεν είναι πάντα τα όμοια.
- Η χρήση της τεχνικής τήξης τόξου εν κενό και οι παράμετροι που επιλέχθηκαν για την παραγωγή των κραμάτων, αποδείχθηκαν αποτελεσματικοί
- Προσδιορίστηκαν οι κρυσταλλικές δομές των κραμάτων, με τη τεχνική Περίθλασης ακτίνων-χ, εμφανίζοντας δύο FCC δομές σε συνδυασμό με HCP
- Παρατήρηση των κραμάτων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και η περεταίρω ανάλυση με στοιχειακή ανάλυση (EDS), αποκάλυψαν τη δημιουργία μιας ομοιόμορφης μονοφασικής δομής σε όλο το εύρος για το κράμα CrMnFeCoNi, ομοιόμορφης δενδριτικής φάσης στο κράμα CrMnFeCoNiMo με αυξημένη περιεκτικότητα κατά άτομο σε Cr και Mo, ανάπτυξη σε περιορισμένο βαθμό δενδριτικών βραχιόνων στο κράμα CrMnFeCoNiNb αλλά κυρίως περιοχών με

αυξημένη περιεκτικότητα σε Nb και Cr και ανάπτυξη περιοχών με σπαθοειδή μορφή και πολύ έντονες γωνίες στο κράμα CrMnFeCoNiV με απόλυτη απουσία των στοιχείων Fe, Co και Ni.

- Από τις μετρήσεις νανοδιείσδυσης προσδιορίστηκαν οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας, n_{it} καθώς και σκληρότητας Vickers για όλα τα κράματα για βάθη διείσδυσης 1000 και 2000 nm και ταχύτητες 2,2207mN/sec και 13.324 mN/sec. Αυτό που προέκυψε είναι ένα μεγάλο εύρος αποτελεσμάτων ως προς το E_{it} από 190 έως και 350 GPa χωρίς να συνδέεται την πρόσθεση κραματικών στοιχείων, κομμάτι που απαιτεί περαιτέρω έρευνα, με τις τιμές τη σκληρότητας κυμαίνονται από τα 250 HV για το Cantor στα 400HV για τα κράματα με Mo και Nb και έως τα 500HV για το V
- Η αξιολόγηση των κραμάτων σε ερπυσμό με τη χρήση νανοδιείσδυσης αρχικά προσέφερε τη δυνατότητα υπολογισμού του ορίου διαρροής με τη χρήση της εξίσωσης των E.J.Pavlina και Van Tyne. Για ταχύτητα 2,2207mN/sec το Cantor παρουσίασε 682 MPa, το Cantor+Mo 702 MPa, το Cantor+Nb 747 MPa και το Cantor+V 1049 MPa. Για ταχύτητα 13.324 mN/sec τα κράματα από τα οποί μπόρεσαν να εξαχθούν αποτελέσματα είναι το Cantor με 931 MPa και το Cantor+V 1423 MPa.
- Ως προς τα αποτελέσματα ερπυσμού σε όλα τα κράματα λαμβάνουν χώρα φαινόμενα Power Law και Power Law Breakdown ενώ σε ορισμένες μετρήσεις επικρατεί σε χαμηλά φορτία και ερπυσμός τύπου Harper-Dorn ενώ επιπλέον παρατηρήθηκαν και φαινόμενα ξαφνικής ενεργοποίηση της κίνησης των διαταραχών όταν αυτές αποκτήσουν μία κρίσιμη συγκέντρωση (Sudden Burst)

4.2 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Τα αποτελέσματα που καταγράφηκαν και οι δυνατότητες των υλικών που προαναφέρθηκαν στα πλαίσια της παρούσας διατριβής, αφήνουν πολλά περιθώρια για περαιτέρω εμβάθυνση

Ενδεικτικά, ορισμένες προτάσεις για μελλοντική έρευνα στο συγκεκριμένο αντικείμενο αφορούν:

- Μελέτη της θερμικής σταθερότητας των κραμάτων CrMnFeCoNi, CrMnFeCoNiMo, CrMnFeCoNiNb και CrMnFeCoNiV με χρήση της τεχνικής DTA/TG
- Διερεύνηση της επίδρασης διαφορετικών παραμέτρων σύνθεσης (πχ σχεδόν και μη ισο-ατομικές συστάσεις, αριθμός ανατήξεων) στην τελική μικροδομή των κραμάτων που έχουν ήδη παρασκευαστεί
- Μελέτη συμπεριφοράς των κραμάτων σε διάφορα περιβάλλοντα υδατικής διάβρωσης.
- Την περαιτέρω εμβάθυνση στους μηχανισμούς στερεοποίησης των δομών αυτών με τη μέτρηση κρίσιμων μεγεθών (όπως πχ ο βαθμός υπόψυξης)
- Μελέτη συμπεριφοράς έναντι οξείδωσης
- Μελέτη συμπεριφοράς κράματος σε συνθήκες μηχανικής διάβρωσης υπό διάφορες πειραματικές συνθήκες.
- Τη σύνθεση νέων δομών υψηλής εντροπίας και τον πλήρη μικροδομικό τους έλεγχο (μέσω παραμετρικών μοντέλων και Μικροσκοπίας)
- Τον πλήρη χαρακτηρισμό (μελέτη μηχανικών, τριβολογικών και διαβρωτικών ιδιοτή-των) των νέων αυτών δομών και τη σύγκριση με τα κράματα της παρούσας διατριβής, καθώς και με άλλα εμπορικά υλικά.

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5 Βιβλιογραφία

1. Brückmann, G. and H. Scholz, 7 - *Vacuum Arc Metal Processing*, in *Handbook of Vacuum Arc Science and Technology*, R.L. Boxman, D.M. Sanders, and P.J. Martin, Editors. 1996, William Andrew Publishing: Park Ridge, NJ. p. 552-589.
2. Swalin, R. and S. Rice, *Thermodynamics of Solids*. Physics Today, 1963. **16**: p. 72.
3. Zhang, Y., et al., *Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys*. MRS Communications, 2014. **4**: p. 57-62.
4. Yeh, J.-W., et al., *Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes*. Advanced Engineering Materials, 2004. **6**(5): p. 299-303.
5. Yeh, J.-W., *Recent progress in high-entropy alloys*. European Journal of Control - EUR J CONTROL, 2006. **31**: p. 633-648.
6. Yeh, J.-W., *Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys*. JOM, 2013. **65**(12): p. 1759-1771.
7. Murty, B.S., J.-W. Yeh, and S. Ranganathan, *A Brief History of Alloys and the Birth of High-Entropy Alloys*. 2014. p. 1-12.
8. Cantor, B., et al., *Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2004. **375-377**: p. 213-218.
9. Zhang, Y., X. Yang, and P.K. Liaw, *Alloy Design and Properties Optimization of High-Entropy Alloys*. JOM, 2012. **64**(7): p. 830-838.
10. Murty, B.S., et al., 6 - *Synthesis and processing*, in *High-Entropy Alloys (Second Edition)*, B.S. Murty, et al., Editors. 2019, Elsevier. p. 103-117.
11. Chen, Y.Y., et al., *Corrosion properties of a novel bulk Cu_{0.5}NiAlCoCrFeSi glassy alloy in 288 °C high-purity water*. Materials Letters, 2007. **61**(13): p. 2692-2696.
12. Murty, B.S., et al., 3 - *Physical metallurgy of high-entropy alloys*, in *High-Entropy Alloys (Second Edition)*, B.S. Murty, et al., Editors. 2019, Elsevier. p. 31-50.
13. Pickering, E.J. and N.G. Jones, *High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects*. International Materials Reviews, 2016. **61**(3): p. 183-202.
14. Zhang, Y., et al., *Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys*. Advanced Engineering Materials, 2008. **10**(6): p. 534-538.
15. Guo, S. and C.T. Liu, *Phase stability in high entropy alloys: Formation of solid-solution phase or amorphous phase*. Progress in Natural Science: Materials International, 2011. **21**(6): p. 433-446.
16. Takeuchi, A. and A. Inoue, *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*. materials transactions, 2005. **46**(12): p. 2817-2829.
17. Guo, S., et al., *Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys*. Journal of Applied Physics, 2011. **109**(10): p. 103505.
18. Yang, X. and Y. Zhang, *Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys*. Materials Chemistry and Physics, 2012. **132**(2): p. 233-238.
19. Zhang, Y., et al., *Microstructures and properties of high-entropy alloys*. Progress in Materials Science, 2014. **61**: p. 1-93.
20. Troparevsky, M.C., et al., *Criteria for Predicting the Formation of Single-Phase High-Entropy Alloys*. Physical Review X, 2015. **5**(1): p. 011041.
21. Otto, F., et al., *Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys*. Acta Materialia, 2013. **61**(7): p. 2628-2638.
22. King, D.J.M., et al., *Predicting the formation and stability of single phase high-entropy alloys*. Acta Materialia, 2016. **104**: p. 172-179.
23. Wang, Z., et al., *Atomic-size effect and solid solubility of multicomponent alloys*. Scripta Materialia, 2015. **94**: p. 28-31.
24. Guo, S., et al., *More than entropy in high-entropy alloys: Forming solid solutions or amorphous phase*. Intermetallics, 2013. **41**: p. 96-103.
25. Senkov, O.N. and D.B. Miracle, *A new thermodynamic parameter to predict formation of solid solution or intermetallic phases in high entropy alloys*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **658**: p. 603-607.
26. Karantzalis, A.E., et al., *Phase formation criteria assessment on the microstructure of a new refractory high entropy alloy*. Scripta Materialia, 2017. **131**: p. 51-54.

27. Ji, W., et al., *Mechanical alloying synthesis and spark plasma sintering consolidation of CoCrFeNiAl high-entropy alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2014. **589**: p. 61-66.
28. Praveen, S., et al., *Exceptional resistance to grain growth in nanocrystalline CoCrFeNi high entropy alloy at high homologous temperatures*. Journal of Alloys and Compounds, 2016. **662**: p. 361-367.
29. Wang, C., W. Ji, and Z. Fu, *Mechanical alloying and spark plasma sintering of CoCrFeNiMnAl high-entropy alloy*. Advanced Powder Technology, 2014. **25**(4): p. 1334-1338.
30. Kauffmann, A., et al., *Combinatorial exploration of the High Entropy Alloy System Co-Cr-Fe-Mn-Ni*. Surface and Coatings Technology, 2017. **325**: p. 174-180.
31. Marshal, A., et al., *Combinatorial synthesis of high entropy alloys: Introduction of a novel, single phase, body-centered-cubic FeMnCoCrAl solid solution*. Journal of Alloys and Compounds, 2017. **691**: p. 683-689.
32. Fan, Q.C., B.S. Li, and Y. Zhang, *The microstructure and properties of (FeCrNiCo)Al_xCu_y high-entropy alloys and their TiC-reinforced composites*. Materials Science and Engineering: A, 2014. **598**: p. 244-250.
33. Hemphill, M.A., et al., *Fatigue behavior of Al_{0.5}CoCrCuFeNi high entropy alloys*. Acta Materialia, 2012. **60**(16): p. 5723-5734.
34. Karimi-Sibaki, E., et al., *A Parametric Study of the Vacuum Arc Remelting (VAR) Process: Effects of Arc Radius, Side-Arcing, and Gas Cooling*. Metallurgical and Materials Transactions B, 2020. **51**(1): p. 222-235.
35. Lekatou, A., et al., *Al-Co Alloys Prepared by Vacuum Arc Melting: Correlating Microstructure Evolution and Aqueous Corrosion Behavior with Co Content*. Metals, 2016. **6**: p. 46.
36. Li, B.-y., et al., *Structure and properties of FeCoNiCrCu_{0.5}Al_x high-entropy alloy*. Transactions of Nonferrous Metals Society of China, 2013. **23**(3): p. 735-741.
37. Li, Q.H., et al., *Microstructure and Corrosion Properties of AlCoCrFeNi High Entropy Alloy Coatings Deposited on AISI 1045 Steel by the Electrospark Process*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2013. **44**(4): p. 1767-1778.
38. Manzoni, A., et al., *Phase separation in equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy*. Ultramicroscopy, 2013. **132**: p. 212-215.
39. Zhang, Y., S. Ma, and J. Qiao, *Morphology Transition from Dendrites to Equiaxed Grains for AlCoCrFeNi High-Entropy Alloys by Copper Mold Casting and Bridgman Solidification*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2011. **43**.
40. Liaw, P., J.-W. Yeh, and Y. Zhang, *High-entropy alloys: Fundamentals and applications*. 2016. 1-516.
41. Yuan, Y., et al., *Formation, structure and properties of biocompatible TiZrHfNbTa high-entropy alloys*. Materials Research Letters, 2019. **7**(6): p. 225-231.
42. Nguyen, V.T., et al., *Compositional design of strong and ductile (tensile) Ti-Zr-Nb-Ta medium entropy alloys (MEAs) using the atomic mismatch approach*. Materials Science and Engineering: A, 2019. **742**: p. 762-772.
43. Moorehead, M., et al., *High-throughput synthesis of Mo-Nb-Ta-W high-entropy alloys via additive manufacturing*. Materials & Design, 2020. **187**: p. 108358.
44. Ng, C., *Phase Stability Study of High Entropy Alloys*, in *Department of Mechanical Engineering*. 2013, The Hong Kong Polytechnic University: Hong Kong.
45. Praveen, S., B.S. Murty, and R.S. Kottada, *Alloying behavior in multi-component AlCoCrCuFe and NiCoCrCuFe high entropy alloys*. Materials Science and Engineering: A, 2012. **534**: p. 83-89.
46. Varalakshmi, S., M. Kamaraj, and B. Murty, *Formation and Stability of Equiatomic and Nonequiatomic Nanocrystalline CuNiCoZnAlTi High-Entropy Alloys by Mechanical Alloying*. Metallurgical and Materials Transactions A-physical Metallurgy and Materials Science - METALL MATER TRANS A, 2010. **41**: p. 2703-2709.
47. Cantor, B., *Multicomponent high-entropy Cantor alloys*. Progress in Materials Science, 2021. **120**: p. 100754.
48. Brinell, J., *Mémoire sur les épreuves à bille en acier, II*. Cong. Int. Methodes d Essai, A. Wahlberg, Paris, 1900: p. 243.
49. Baucchio, M., *ASM metals reference book*. 1993: ASM international.
50. Fischer-Cripps, A.C., *Introduction to contact mechanics*. Vol. 101. 2007: Springer.
51. Mott, B.W., *Micro-indentation hardness testing*. 1956: Butterworths Scientific Publications.
52. Fischer-Cripps, A.C., *Elastic-plastic behaviour in materials loaded with a spherical indenter*. Journal of Materials Science, 1997. **32**(3): p. 727-736.

53. Hill, R., E.H. Lee, and S.J. Tupper, *The theory of wedge indentation of ductile materials*. Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences, 1947. **188**: p. 273 - 289.
54. Hu, Z., *Chapter 6 - Characterization of Materials, Nanomaterials, and Thin Films by Nanoindentation*, in *Microscopy Methods in Nanomaterials Characterization*, S. Thomas, et al., Editors. 2017, Elsevier. p. 165-239.
55. Murty, B.S., et al., *2 - High-entropy alloys: basic concepts*, in *High-Entropy Alloys (Second Edition)*, B.S. Murty, et al., Editors. 2019, Elsevier. p. 13-30.
56. Di Gianfrancesco, A., *8 - Technologies for chemical analyses, microstructural and inspection investigations*, in *Materials for Ultra-Supercritical and Advanced Ultra-Supercritical Power Plants*, A. Di Gianfrancesco, Editor. 2017, Woodhead Publishing. p. 197-245.
57. Senkov, O.N., et al., *Refractory high-entropy alloys*. Intermetallics, 2010. **18**(9): p. 1758-1765.
58. Tong, C.-J., et al., *Microstructure characterization of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloy system with multiprincipal elements*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2005. **36**(4): p. 881-893.
59. Chuang, M.-H., et al., *Microstructure and wear behavior of Al_xCo_{1.5}CrFeNi_{1.5}Ti_y high-entropy alloys*. Acta Materialia, 2011. **59**(16): p. 6308-6317.
60. Senkov, O.N., et al., *Microstructure and room temperature properties of a high-entropy TaNbHfZrTi alloy*. Journal of Alloys and Compounds, 2011. **509**(20): p. 6043-6048.
61. Senkov, O.N., et al., *Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys*. Intermetallics, 2011. **19**(5): p. 698-706.
62. Li, Q., et al., *The effect of configurational entropy on mechanical properties of single BCC structural refractory high-entropy alloys systems*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2020. **93**: p. 105370.
63. Kassner, M.E., *Chapter 1 - Fundamentals of Creep in Materials*, in *Fundamentals of Creep in Metals and Alloys (Third Edition)*, M.E. Kassner, Editor. 2015, Butterworth-Heinemann: Boston. p. 1-6.
64. Kassner, M.E. and K. Smith, *Low temperature creep plasticity*. Journal of Materials Research and Technology, 2014. **3**(3): p. 280-288.
65. Bull, S.J., *Nanoindentation of coatings*. Journal of Physics D: Applied Physics, 2005. **38**(24): p. R393-R413.
66. Choi, I.-C., et al., *Indentation creep revisited*. Journal of Materials Research, 2012. **27**.
67. Li, W.B., et al., *The mechanisms of indentation creep*. Acta Metallurgica et Materialia, 1991. **39**(12): p. 3099-3110.
68. Zhang, L., et al., *Nanoindentation Creep Behavior of an Al_{0.3}CoCrFeNi High-Entropy Alloy*. Metallurgical and Materials Transactions A, 2016. **47**(12): p. 5871-5875.
69. Ding, Z.Y., et al., *Nanoindentation Investigation on the Size-Dependent Creep Behavior in a Zr-Cu-Ag-Al Bulk Metallic Glass*. Metals, 2019. **9**(5): p. 613.
70. Lin, P.H., et al., *Elevated-temperature creep of high-entropy alloys via nanoindentation*. MRS Bulletin, 2019. **44**: p. 860-866.
71. Ma, Z., et al., *Indentation scale dependence of tip-in creep behavior in Ni thin films*. Scripta Materialia - SCRIPTA MATER, 2008. **59**: p. 195-198.
72. Ma, Y., et al., *Nanoindentation study on the creep characteristics of high-entropy alloy films: fcc versus bcc structures*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2015. **54**.
73. Kang, Y., et al., *Dislocation creep behavior of CoCrFeMnNi high entropy alloy at intermediate temperatures*. Materials Research Letters, 2018. **6**: p. 689-695.
74. Jiao, Z.M., et al., *Nanoindentation characterised plastic deformation of a Al_{0.5}CoCrFeNi high entropy alloy*. Materials Science and Technology, 2015. **31**: p. 1743284715Y.000.
75. Zhijun, W., et al., *Nanoindentation characterized initial creep behavior of a high-entropy-based alloy CoFeNi*. Intermetallics, 2014. **53**: p. 183-186.
76. Chu, J. and Y. Bao, *Volatilization Behavior of Manganese from Molten Steel with Different Alloying Methods in Vacuum*. Metals, 2020. **10**(10): p. 1348.
77. Fischer-Cripps, A., *Factors Affecting Nanoindentation Test Data*. Nanoindentation, 2002.
78. Ma, Y., et al., *Nanoindentation study on the creep characteristics of high-entropy alloy films: fcc versus bcc structures*. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2016. **54**: p. 395-400.
79. George, E.P., W.A. Curtin, and C.C. Tasan, *High entropy alloys: A focused review of mechanical properties and deformation mechanisms*. Acta Materialia, 2020. **188**: p. 435-474.

80. Pavlina, E.J. and C. Vantyne, *Correlation of Yield Strength and Tensile Strength with Hardness for Steels*. Journal of Materials Engineering and Performance, 2008. **17**: p. 888-893.
81. Archard, J.F., *Contact and Rubbing of Flat Surfaces*. Journal of Applied Physics, 1953. **24**(8): p. 981-988.