

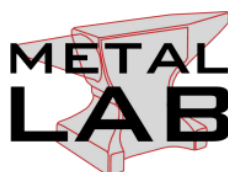


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ



ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΤΩΝ ΥΛΙΚΩΝ»

ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΕΦΑΡΜΟΣΜΕΝΗΣ
ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ



Μεταπτυχιακή Διατριβή

ΚΙΑΠΕ ΣΤΑΥΡΟΣ

A.M: 409

**«Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός συνθέτων υλικών με
μεταλλική μήτρα κράματος υψηλής εντροπίας CoCrFeMnNi
και in situ ενίσχυση καρβιδίων NbC και VC »**

Επιβλέπων : Αναπληρωτής Καθηγητής Α.Ε Καράντζαλης

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, ΜΑΙΟΣ 2023

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες	6
Περίληψη	7
Abstract	8
Κατάλογος Εικόνων	9
Κατάλογος Πινάκων	13
Σκοπός	14
A. ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	15
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1	15
1.1 Εισαγωγή	15
1.2 Ορισμός Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας	16
1.3 Χαρακτήρας των Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας	17
1.3.1 Επίδραση υψηλής εντροπίας	18
1.3.2 Έντονη παραμόρφωση πλέγματος	20
1.3.3 Βραδεία διάχυση	21
1.3.4 Φαινόμενο Cocktail	21
1.4 Κριτήρια σχηματισμού στερεών διαλυμάτων στα HEAs	21
1.4.1 Κριτήρια Zhang/Guo (δ , ΔH_{mix} , ΔS_{mix})	22
1.4.2 Κριτήριο σθένους (VEC)	23
1.4.3 Θερμοδυναμικό Κριτήριο Yang-Zhang (Ω)	24
1.4.4 Θερμοδυναμικό Κριτήριο Troparevsky ΔH_f	25
1.4.5 Γεωμετρικό κριτήριο Wang (γ)	26
1.4.6 Θερμοδυναμικό κριτήριο Senkov / Miracle (k_1^{CT})	27
1.4.7 Κριτήριο Kamnis	29
1.5 Συνοπτική βιβλιογραφική ανασκόπηση των κραμάτων υψηλής εντροπίας	31
1.5.1 BCC στερεά διαλύματα HEAs	31
1.5.2 FCC στερεά διαλύματα HEAs	32
1.5.3 Πυρίμαχα Κράματα Υψηλής Εντροπίας (Refractory HEAs – RHEAs) .	33
1.5.4 Συστήματα HEAs με προσθήκη καρβιδίων.	34
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2	36
2.1 Σύνθεση HEAs	36
2.1.1 Τεχνική τήξης τόξου εν κενό (Vacuum Arc Melting – VAM)	38

2.2 Ιδιότητες HEAs	39
2.4 Συμπεριφορά HEAs σε φθορά	43
2.4.1 Συμπεριφορά HEAs με προσθήκη καρβιδίων σε φθορά	45
2.5 Νανοδιείσδυση και ερπυσμός στα HEAs.	46
2.5.1 Σκληρότητα διείσδυσης και μέτρο ελαστικότητας	47
2.5.2 Διεισδυτής Berkovich	48
2.5.3 Καμπύλες μετατόπισης-φορτίου	49
2.5.3 Πιθανές εφαρμογές των HEAs	53
B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	54
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3	54
3.1 Εισαγωγή – Παρουσίαση Πειραματικής Πορείας	54
3.2 Οργανολογία σύνθεσης	54
3.2.1 Ζυγαριά ακριβείας	55
3.2.2 Ομοαξονική πρέσα	55
3.2.3 Φούρνος τήξης εν κενώ (VAM – Vacuum Arc Melting)	56
3.3 Μεταλλογραφική προετοιμασία δοκιμίων	57
3.3.1 Εγκιβωτισμός	57
3.3.2 Λείανση και στίλβωση	58
3.4 Μικροδομικός χαρακτηρισμός δοκιμίων	59
3.4.1 Περίθλαση Ακτίνων-X (XRD)	59
3.4.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	60
3.5 Λοιπές τεχνικές χαρακτηρισμού δοκιμίων	62
3.5.1 Μικροσκληρομέτρηση	62
3.5.2 Δοκιμές θλίψης	63
3.5.3 Τριβολογία	64
3.5.4 Νανοδιείσδυση	64
Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ	66
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4	66
4.1 Υπολογισθείσες τιμές Θεωρητικών Κριτηρίων σχηματισμού στερεών διαλυμάτων.	66
4.2 Μελέτη κρυσταλλικής δομής των κραμάτων.	69
4.2.1 Κρυσταλλική δομή του κράματος CoCrFeMnNi + NbC	70
4.2.2 Κρυσταλλική δομή του κράματος CoCrFeMnNi + VC	71

4.3 Μελέτη μικροδομής των κραμάτων	71
4.3.1 Μελέτη μικροδομής του CoCrFeMnNi + NbC	72
4.3.2 Μελέτη μικροδομής του CoCrFeMnNi + VC	77
4.4 Αποτελέσματα σκληρότητας των συστημάτων	80
4.4.1 Αποτελέσματα σκληρότητας για το CoCrFeMnNi + NbC	80
4.4.2 Αποτελέσματα σκληρότητας για το CoCrFeMnNi + VC	81
4.5 Αποτελέσματα φθοράς ολίσθησης	81
4.5.1 Αποτελέσματα φθοράς ολίσθησης για το CoCrFeMnNi + NbC	82
4.5.2 Αποτελέσματα φθοράς ολίσθησης για το CoCrFeMnNi + VC	88
4.6 Αποτελέσματα θλίψης	94
4.6.1 Αποτελέσματα θλίψης για το CoCrFeMnNi + NbC	94
4.6.2 Αποτελέσματα θλίψης για το CoCrFeMnNi + VC	95
4.7 Αποτελέσματα Νανοδιείσδυσης	96
4.7.1 Αποτελέσματα νανοδιείσδυσης για το CoCrFeMnNi + NbC	97
4.7.2 Αποτελέσματα νανοδιείσδυσης για το CoCrFeMnNi + VC	104
Γ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	113
Δ. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ	115
Α. Υπολογισμοί μετρήσεων νανοδιείσδυσης.	115
Ε. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	123

Ευχαριστίες

Αρχικά, θα ήθελα να ευχαριστήσω την Καθηγήτρια κ. Αγγελική Λεκάτου για τη δυνατότητα που μου προσέφερε ώστε να εκπονήσω τη Μεταπτυχιακή Διατριβή στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας.

Με το πέρας της Μεταπτυχιακής Διατριβής, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Αλέξανδρο Καράντζαλη και επιβλέποντα της παρούσας διατριβής, για την ευκαιρία και την εμπιστοσύνη που μου έδειξε ώστε να εκπονήσω τη Μεταπτυχιακή Διατριβή στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας, αλλά και για τις πολύτιμες γνώσεις που μου προσέφερε όλο αυτό το διάστημα, τόσο σε ακαδημαϊκό όσο και σε ανθρώπινο επίπεδο. Τα λόγια είναι πραγματικά αδύνατον να εκφράσουν τα ευχαριστώ που οφείλω να πω.

Ακολούθως θα ήθελα να πω ένα μεγάλο ευχαριστώ στον Μεταλλειολόγο Μεταλλουργό κ. Μανώλη Γεωργάτη, για τις γνώσεις που μου μετέδωσε και τον πολύτιμο χρόνο που αφιέρωσε ώστε να με βοηθήσει σε όλους τους τομείς, δίνοντας μου τροφή για σκέψη καθώς και λύσεις σε πρακτικά ζητήματα για να φέρω εις πέρας τη συγκεκριμένη διατριβή. Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω τον Μεταλλειολόγο Μεταλλουργό κ. Σπύρο Κλεφτάκη που πάντα με χαρά μου παρείχε βοήθεια σε όλα τα εργαστηριακά ζητήματα, καθώς και τους Καθηγητή κ. Θεόδωρο Ματίκα και Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Λεωνίδα Γεργίδη που δέχτηκαν να είναι μέλη της τριμελούς εξεταστικής μου επιτροπής.

Δε μπορώ να παραλείψω να ευχαριστήσω τους συμφοιτητές μου στο εργαστήριο που καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της διατριβής μου, συντέλεσαν στην καλή συνεργασία και το ζεστό κλίμα του εργαστηρίου, καθώς και τους φίλους μου οι οποίοι πάντα με υπομονή και χαρά άκουγαν τους προβληματισμούς μου.

Τέλος, το μεγαλύτερο ευχαριστώ το οφείλω στους γονείς μου, Λευτέρη και Μαργαρίτα που από τα πρώτα μου ακαδημαϊκά βήματα ήταν πάντα στο πλευρό μου και με στήριζαν, δίνοντάς μου κουράγιο και θάρρος για να καταφέρω τους στόχους μου.

Μάιος, 2023

Κιάπε Σταύρος

Περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στα πλαίσια του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων, με στόχο το σχεδιασμό, την ανάπτυξη και τον χαρακτηρισμό σύνθετων υλικών με μεταλλική μήτρα CoCrFeMnNi και ενίσχυση καρβιδίων NbC και VC τα οποία θα σχηματιστούν in situ κατά τη διάρκεια της παραγωγής των εν λόγω συστημάτων με τη χρήση φούρνου τήξης με τόξο σε προστατευτική ατμόσφαιρα.

Για κάθε επιμέρους σύστημα, μελετήθηκαν τα μικροδομικά χαρακτηριστικά τους με Περίθλαση Ακτινών-X και με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM). Έγινε έλεγχος – αξιολόγηση με μοντέλο πρόβλεψης των φάσεων και προτάθηκε ένας πιθανός μηχανισμός στερεοποίησης τους.

Όσον αφορά τις μηχανικές τους ιδιότητες, μελετήθηκαν ως προς τις μακροσκοπικές τους ιδιότητες, μέσω δοκιμών σκληρότητας και θλίψης. Μελετήθηκαν ακόμα μηχανικές ιδιότητες μέσω δοκιμής νανοδιείσδυσης.

Τέλος, όσον αφορά τις επιφανειακές ιδιότητες, τα συστήματα αξιολογήθηκαν ως προς την απόκρισή τους σε δοκιμές φθοράς ολίσθησης τύπου σφαίρας δίσκου (ball-on disc).

Συνοπτικά, η σύνθεση των συστημάτων έγινε με ανάμιξη σκονών υψηλής καθαρότητας μεταλλικών στοιχείων Fe, Co, Cr, Ni, Mn και σκονών καρβιδίων NbC, VC, συμπίεσή τους σε ομοαξονική πρέσα προς δημιουργία δίσκου και παρασκευή δειγμάτων μέσω της τεχνικής τήξης τόξου εν κενώ (VAM). Ακολούθησε μεταλλογραφική προετοιμασία των δειγμάτων και μελέτη κρυσταλλικής δομής με Περίθλαση Ακτινών-X και μικροδομής με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM). Ακολούθησε μελέτη τριβολογικής συμπεριφοράς με δοκιμή φθοράς ολίσθησης (ball-on disc), μετρήσεις μικροσκληρότητας, δοκιμή σε θλίψη και τέλος χαρακτηρισμός μηχανικών ιδιοτήτων μέσω δοκιμής νανοδιείσδυσης.

Abstract

This master's thesis was prepared in the context of the Applied Metallurgy Laboratory of the University of Ioannina, with the aim of designing, developing and characterizing composite materials with CoCrFeMnNi metal matrix and NbC and VC carbide reinforcement which will be formed in situ during the production of the due to systems using an arc melting furnace in a protective atmosphere.

For each individual system, their microstructural characteristics were studied by X-ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy (SEM). A test-evaluation was done with a prediction model of the phases and a possible mechanism of their solidification was proposed.

Regarding their mechanical properties, they were studied in terms of their macroscopic properties, through hardness and compression tests. Mechanical properties were further studied through nanoindentation testing.

Finally, in terms of surface properties, the systems were evaluated for their response to ball-on-disc sliding wear tests.

Briefly, the synthesis of the systems was done by mixing powders of high purity metallic elements Fe, Co, Cr, Ni, Mn and carbide powders NbC, VC, compressing them in a coaxial press to form a tablet and preparing samples through the vacuum arc melting (VAM) technique. This was followed by metallographic preparation of the samples and study of crystal structure by X-Ray Diffraction and microstructure by Scanning Electron Microscopy (SEM). This was followed by a study of tribological behavior with a sliding wear test (ball-on disc), microhardness measurements, a compression test and finally characterization of mechanical properties through a nanoindentation test.

Κατάλογος Εικόνων

Εικόνα 1 Η ανάπτυξη των μετάλλων με την πάροδο των ετών.[4]	15
Εικόνα 2 Εξέλιξη του αριθμού των δημοσιεύσεων ανά έτος από Scopus.	16
Εικόνα 3 Παράγοντες που διαμορφώνουν τον χαρακτήρα των HEAs [4].	18
Εικόνα 4 Κατηγοριοποίηση κραμάτων σύμφωνα με τους 2 ορισμούς [3].	20
Εικόνα 5 Διάγραμμα Ω συναρτήσει του δ , που αναπαριστά τη σχέση των Ω και δ για τον σχηματισμό στερεών διαλυμάτων. Με μπλε εμφανίζονται οι φάσεις στερεού διαλύματος ενώ με κόκκινο ενδομεταλλικές ενώσεις ή άλλες πολυφασικές δομές [17].	24
Εικόνα 6 Ενθαλπικός πίνακας με τιμές ενθαλπίας σχηματισμού δυαδικών ενώσεων [20].	25
Εικόνα 7 Γωνίες ατομικής πλήρωσης για (α) το άτομο με το μεγαλύτερο ατομικό μέγεθος και (β) το άτομο με το μικρότερο ατομικό μέγεθος [21].	26
Εικόνα 8 Διάγραμμα γ συναρτήσει του δ . Η οριακή τιμή που αναγράφεται αφορά την τιμή διαχωρισμού των στερεών διαλυμάτων από τις ενδομεταλλικές ενώσεις [21].	27
Εικόνα 9 Διάγραμμα k_1^{CF} συναρτήσει του λόγου $\Delta H_{im}/\Delta H_{mix}$ [22].	28
Εικόνα 10 Διάγραμμα πρόβλεψης σχηματισμού φάσεων, S_k συναρτήσει του VEC υπό διαφορετικών ρυθμών ψύξης [7].	30
Εικόνα 11 Προσδιορισμός πυρίμαχων μετάλλων στον Περιοδικό Πίνακα. (https://en.wikipedia.org/wiki/Refractory_metals)	34
Εικόνα 12 Ταξινόμηση μεθόδων σύνθεσης HEAs [29].	37
Εικόνα 13 Μικροδομή του κράματος $Al_{10.5}CoCrFeNi$ παραγόμενο από VAM όπου διακρίνονται οι δενδρίτες και οι ενδοδενδριτικοί σχηματισμοί [32].	38
Εικόνα 14 Σχηματική αναπαράσταση του φούρνου VAM [31].	39
Εικόνα 15 Διάγραμμα εξάρτησης του ορίου διαρροής υπο θλίψη των HEAs και άλλων συμβατικών κραμάτων, συναρτήσει θερμοκρασίας [59].	41
Εικόνα 16 Τιμές σκληρότητας συναρτήσει συστημάτων HEAs [59].	42
Εικόνα 17 Συγκριτικό διάγραμμα ορίου κόπωσης μεταξύ του προαναφερθέντος HEA και άλλων συμβατικών κραμάτων και μεταλλικών υάλων [32].	43
Εικόνα 18 Γεωμετρία επαφής με κωνικό διεισδυτή. [72]	49
Εικόνα 19 Καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης από ένα πείραμα νανοδιείσδυσης, με μέγιστο φορτίο P και βάθος κάτω από την ελεύθερη επιφάνεια του δείγματος h_{max} . Το βάθος του κύκλου επαφής h_c και η κλίση της ελαστικής αποφόρτισης dP/dh επιτρέπουν τον υπολογισμό της σκληρότητας. Το βάθος του αποτυπώματος είναι h_f και h_e η μετατόπιση που σχετίζεται με την ελαστική ανάκτηση κατά την αποφόρτιση[72]	50
Εικόνα 20 : Σχηματικά παραδείγματα καμπυλών μετατόπισης φορτίου για διαφορετικές αποκρίσεις υλικού και ιδιότητες. (α) Ελαστικό στερεό, (β) ψαθυρό στερεό, (γ) όλκιμο στερεό, (δ)κρυσταλλικό στερεό, (ε) ψαθυρό στερεό με ρωγμές κατά τη φόρτιση, και (στ) πολυμερές που εμφανίζει ερπυσμό [72]	52
Εικόνα 21 Ομοαξονική πρέσα του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας και ειδικά διαμορφωμένο καλούπι για κατασκευή των πελετών.	55
Εικόνα 22 Φούρνος τήξης εν κενώ Εργαστηρίου Μεταλλουργίας (ιδιοκατασκευή)	56
Εικόνα 23 Συσκευή θερμού εγκιβωτισμού Laborpress1 της Struers	57
Εικόνα 24 Συσκευή λείανσης και στίλβωσης Rotopol-25 της Struers	58

Εικόνα 25 Συσκευή περίθλασης ακτίνων-Χ της Bruker, D8 Advance	60
Εικόνα 26 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης JEOL 65410 LV	61
Εικόνα 27 Μικροσκληρόμετρο Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της Schimadzu HV.	62
Εικόνα 28 Μηχάνημα εφελκυσμού Galdabini Sun 10 (με τις ενσωματωμένες βάσεις για τις δοκιμές θλίψης).	63
Εικόνα 29 Τριβόμετρο ball-on-disc Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της CSM-Instruments.	64
Εικόνα 30 Μικροσκληρόμετρο Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της Schimadzu-DUH 211S (Dynamic ultra micro hardness tester).	65
Εικόνα 31 Κριτήριο Mlracle/ Senkon για τη θεωρητική σύσταση του κράματος CoCrFeMnNi [22].	68
Εικόνα 32 Διάγραμμα Περίθλασης Ακτινών-Χ του κράματος CoCrFeMnNi + NbC.	70
Εικόνα 33 Διάγραμμα Περίθλασης Ακτινών-Χ του κράματος CoCrFeMnNi + VC.	71
Εικόνα 34 Πανοραμική φωτογραφία του συνθέτου κράματος από SEM.	72
Εικόνα 35 Πανοραμική φωτογραφία του συνθέτου κράματος από EDX.	73
Εικόνα 36 Κατανομή του κάθε στοιχείου στο κράμα μέσω του εργαλείου EDX.	74
Εικόνα 37 Φωτογραφία του κράματος σε μεγέθυνση.	75
Εικόνα 38 Σημειακή ανάλυση για την φωτογραφία της Εικόνας 37.	76
Εικόνα 39 Πανοραμική φωτογραφία του συνθέτου κράματος από SEM.	77
Εικόνα 40 Πανοραμική φωτογραφία του συνθέτου κράματος από EDX.	78
Εικόνα 41 Κατανομή του κάθε στοιχείου στο κράμα μέσω του εργαλείου EDX.	79
Εικόνα 42 Σχηματική αναπαράσταση της μεταβολής επαφής του τριβοσυστήματος κατά τη διεξαγωγή δοκιμών φθοράς ολίσθησης τύπου ball-on disc [93].	82
Εικόνα 43 Συγκεντρωτικό διάγραμμα απώλειας μάζας.	83
Εικόνα 44 Εικόνες SEM της φθαρμένης επιφάνειας μετά από τριβή ball-on disc σε μεγέθυνση 30 και 100.	84
Εικόνα 45 Εικόνες SEM της φθαρμένης επιφάνειας μετά από τριβή ball-on disc σε μεγέθυνση 400 και 1000.	85
Εικόνα 46 Σημειακή ανάλυση EDX της φθαρμένης επιφάνειας μετά από τριβή ball-on disc.	86
Εικόνα 47 Αποτελέσματα σημειακής ανάλυσης απο EDX.	87
Εικόνα 48 Συγκεντρωτικό διάγραμμα απώλειας μάζας.	89
Εικόνα 49 Εικόνες SEM της φθαρμένης επιφάνειας μετά από τριβή ball-on disc σε μεγέθυνση 30 και 100.	90
Εικόνα 50 Εικόνες SEM της φθαρμένης επιφάνειας μετά από τριβή ball-on disc σε μεγέθυνση 400 και 2300.	91
Εικόνα 51 Σημειακή ανάλυση EDX της φθαρμένης επιφάνειας μετά από τριβή ball-on disc.	92
Εικόνα 52 Αποτελέσματα σημειακής ανάλυσης απο EDX.	93
Εικόνα 53 Ενδεικτικό διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης του κράματος.	95
Εικόνα 54 Ενδεικτικό διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης του κράματος.	96
Εικόνα 55 Διάγραμμα Load - Unload για ταχύτητα 1.	98
Εικόνα 56 Διάγραμμα Load - Unload για ταχύτητα 6.	98
Εικόνα 57 Καμπύλες φόρτισης του κράματος σε διαφορετικές ταχύτητες και διαφορετικούς χρόνους παραμονής.	99
Εικόνα 58 Συγκεντρωτικό διάγραμμα ερπυσμού.	100

Εικόνα 59 Συγκεντρωτικό διάγραμμα των καμπυλών λογαρίθμου της σκληρότητας συναρτήσει του λογάριθμου του ρυθμού παραμόρφωσης.	103
Εικόνα 60 Διάγραμμα Load - Upload για ταχύτητα 1.	106
Εικόνα 61 Διάγραμμα Load - Upload για ταχύτητα 6.	107
Εικόνα 62 Καμπύλες φόρτισης του κράματος σε διαφορετικές ταχύτητες και διαφορετικούς χρόνους παραμονής.	108
Εικόνα 63 Συγκεντρωτικό διάγραμμα ερπυσμού.	109
Εικόνα 64 Συγκεντρωτικό διάγραμμα των καμπυλών λογαρίθμου της σκληρότητας συναρτήσει του λογάριθμου του ρυθμού παραμόρφωσης.	111

Κατάλογος Πινάκων

Πίνακας 4.1	Θεωρητική σύσταση μήτρας των κραμάτων που συντέθηκαν.
Πίνακας 4.2	Θεωρητικές τιμές υπολογιστικού προγράμματος για πρόβλεψη σχηματισμού στερεού διαλύματος ή/και άλλων φάσεων για τη θεωρητική σύσταση της μεταλλικής μήτρας CoCrFeMnNi.
Πίνακας 4.3	Κριτήριο Tropanevsky στο σύστημα CoCrFeMnNi.
Πίνακας 4.4.1.1	Μετρήσεις μικροσκληρότητας για NbC.
Πίνακας 4.4.2.1	Μετρήσεις μικροσκληρότητας για VC.
Πίνακας 4.6.1.1	Χαρακτηριστικές τιμές δοκιμής θλίψης για NbC
Πίνακας 4.6.2.1	Χαρακτηριστικές τιμές δοκιμής θλίψης για VC.
Πίνακας 4.7.1.1	Πίνακας βασικών μεγεθών από τη νανοδιείσδυση για NbC.
Πίνακας 4.7.1.2	Μέσες τιμές εκθέτη ερπυσμού n , ευαισθησίας ρυθμού παραμόρφωσης ερπυσμού m , κρίσιμου όγκου V_{crit} , βάθος ερπυσμού h_{creep} και μέγιστη διατμητική τάση τ_{max} για τις διάφορες συνθήκες ερπυσμού για NbC.
Πίνακας 4.7.2.1	Πίνακας βασικών μεγεθών από τη νανοδιείσδυση για VC.
Πίνακας 4.7.2.2	Μέσες τιμές εκθέτη ερπυσμού n , ευαισθησίας ρυθμ παραμόρφωσης ερπυσμού m , κρίσιμου όγκου V_{crit} , βάθος ερπυσμού h_{creep} και μέγιστη διατμητική τάση τ_{max} για τις διάφορες συνθήκες ερπυσμού για VC.

Σκοπός

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι ο σχεδιασμός, η ανάπτυξη και ο χαρακτηρισμός σύνθετων υλικών με μεταλλική μήτρα CoCrFeMnNi και ενίσχυση καρβιδίων NbC και VC τα οποία θα σχηματιστούν *in situ* κατά τη διάρκεια της παραγωγής των εν λόγω συστημάτων με τη χρήση φούρνου τήξης με τόξο σε προστατευτική ατμόσφαιρα. Ο χαρακτηρισμός των παραγόμενων συστημάτων αφορά τη μικροδομή τους (οπτική και ηλεκτρονική μικροσκοπία), τις μακροσκοπικές μηχανικές τους ιδιότητες (δοκιμή σκληρότητας, δοκιμή θλίψης), τις μηχανικές τους ιδιότητες μέσω δοκιμής νανοδιείσδυσης και την αντίστασή τους σε φθορά ολίσθησης.

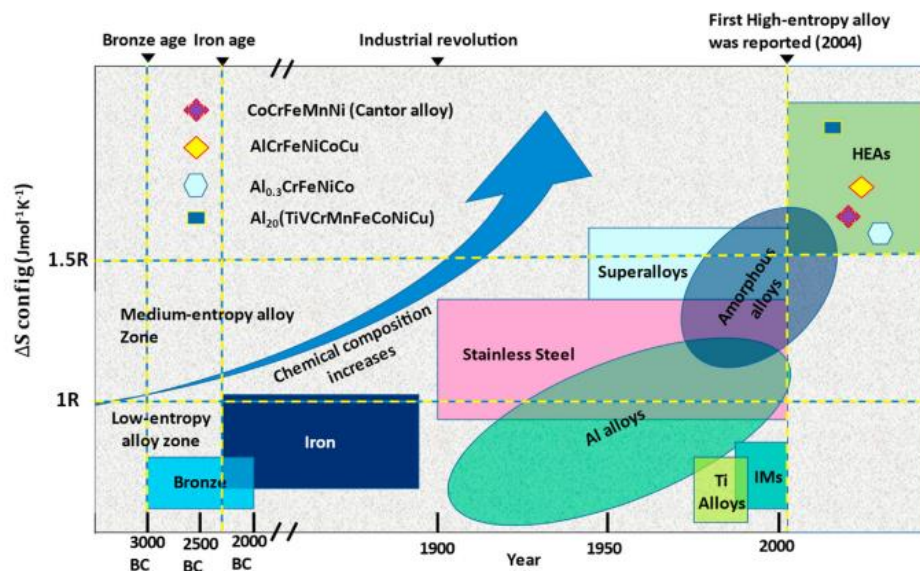
Α. ΕΙΣΑΓΩΓΗ - ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1

Εισαγωγή στα Κράματα Υψηλής Εντροπίας

1.1 Εισαγωγή

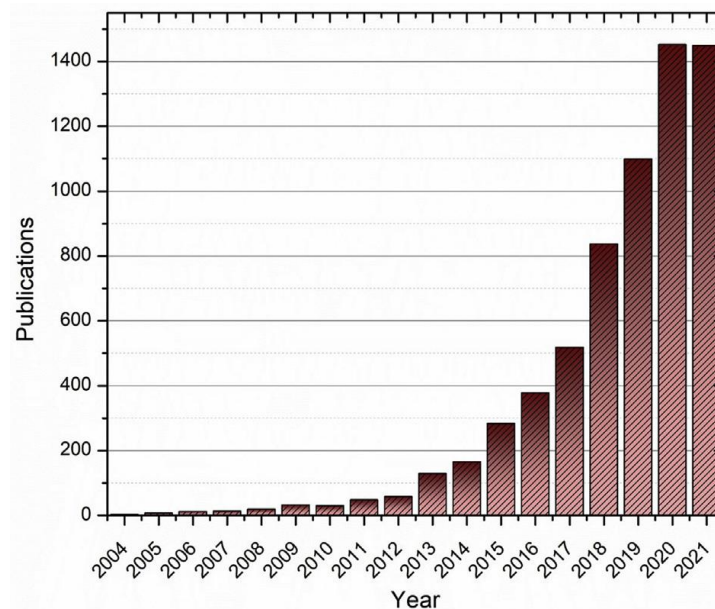
Κατά τη διάρκεια την ανθρώπινης ιστορίας, τα μέταλλα και τα κράματά τους έχουν διαδραματίσει έναν πολύ σημαντικό ρόλο σε όλες τις διαστάσεις την ανθρώπινης ζωής. Για πολλά χρόνια τα μέταλλα χρησιμοποιήθηκαν ως εργαλεία για το κυνήγι, για την καλλιέργεια της γης και γενικά για την επιβίωση του ανθρώπου. Μετέπειτα, με την πάροδο των χρόνων και την τεχνολογική πρόοδο βρήκαν εφαρμογή και στις πιο σύγχρονες ανάγκες του ανθρώπου, όπως τις μεταφορές, την ενέργεια και γενικά σε όλες τις πτυχές της σύγχρονης ζωής. Η πρόοδος στην ανάπτυξη, η ποικιλομορφία και η πολυπλοκότητα αυτών των υλικών μέσα στο πέρασα χιλιάδων ετών αποτυπώνεται στην Εικόνα 1.



Εικόνα 1 Η ανάπτυξη των μετάλλων με την πάροδο των ετών.[4]

Φαίνεται, πως στο πέρασμα του χρόνου, ακολουθούνταν η ίδια αρχή για την παραγωγή μεταλλικών κραμάτων, δηλαδή χρησιμοποιώντας δύο ή τρία στοιχεία, ένα εκ των οποίων ήταν το βασικό κραματικό μέσο και σε μεγαλύτερη αναλογία από τα υπόλοιπα.

Ωστόσο συνάμα με τις τεχνολογικές εξελίξεις καθώς και την περιέργεια του ανθρώπου για εξερεύνηση αναπτύχθηκαν νέες καινοτόμες ιδέες οι οποίες οδήγησαν στην ανάπτυξη νέων κραμάτων, με ιδιότητες ίδιες και καλύτερες από αυτές που προϋπήρχαν. Πρωτοπόροι σε αυτά τα νέα μεταλλικά υλικά ήταν οι B. Cantor [1] και J.W. Yeh [2] οι οποίοι εισήγαγαν το 2004 για πρώτη φορά στην επιστημονική κοινότητα, τα Κράματα Υψηλής Εντροπίας – High Entropy Alloys (HEAs). Η νέα αυτή κατηγορία κραμάτων, με τις ιδιαιτερότητες της, που θα φανερωθούν παρακάτω, έχει γνωρίσει μεγάλο ενδιαφέρον και αναπτύσσεται με ταχύτατους ερευνητικούς ρυθμούς, γεγονός που μαρτυράτε από τον αυξανόμενο αριθμό των επιστημονικών δημοσιεύσεων, όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.



Εικόνα 2 Εξέλιξη του αριθμού των δημοσιεύσεων ανά έτος από Scopus.

1.2 Ορισμός Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Όσον αφορά τον ορισμό των κραμάτων υψηλής εντροπίας, υπάρχουν 2 ορισμοί, οι οποίοι έχουν γίνει αποδεκτοί από την επιστημονική κοινότητα. Ο πρώτος σχετίζεται με τη σύσταση του κράματος ενώ ο δεύτερος με την εντροπία του συστήματος.

Σύμφωνα με τον πρώτο ορισμό, ένα κράμα υψηλής εντροπίας (HEA) ορίζεται ως: Το κράμα το οποίο περιέχει τουλάχιστον πέντε κύρια μεταλλικά κραματικά στοιχεία, με το καθένα απ' αυτά να έχει συγκέντρωση μεταξύ 5 – 35 at %. Υπάρχει ωστόσο η πιθανότητα

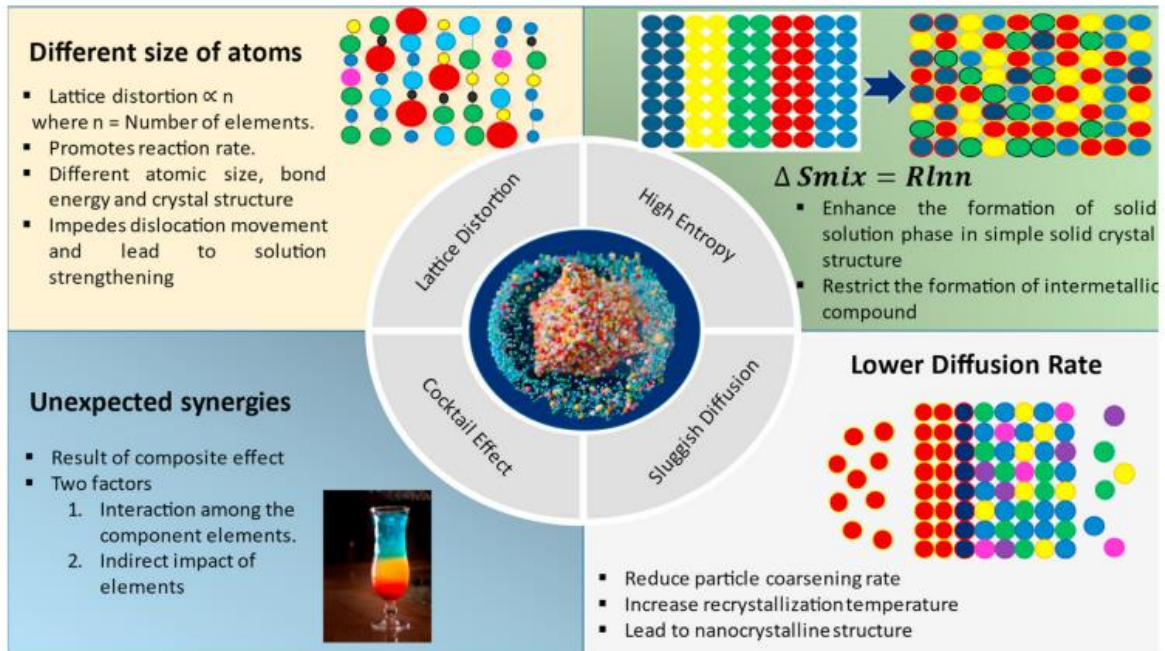
να περιέχονται και δευτερεύοντα κραματικά στοιχεία, σε ποσοστό μικρότερο από 5 % at [2,3]

Σύμφωνα με το δεύτερο ορισμό, ως HEA, ορίζονται ως τα κράματα που έχουν υψηλές τιμές εντροπίας ανάμιξης, ΔS μεγαλύτερη από $1,61R$ ($\Delta S \geq 1,61R$), όπου R η σταθερά των αερίων.

Ο παραπάνω ορισμός βασίζεται σε θεμελιώδους θερμοδυναμικούς κανόνες, οι οποίοι θα αναλυθούν παρακάτω, κεφάλαιο 1.3.1.

1.3 Χαρακτήρας των Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Τα HEAs διαφέρουν από τα συμβατικά κράματα λόγω της διαφορετικής προσέγγισής τους ως προς την παραγωγή τους, έχοντας κι αυτά ωστόσο εξαιρετικές ιδιότητες και δυνατότητες. Η πληθώρα διαφορετικών συνδυασμών και συστάσεων που χρησιμοποιούνται για την παραγωγή των HEAs, προσδίδουν έναν ιδιαίτερο χαρακτήρα σε αυτά τα κράματα. Εν αντιστοιχία με τα συμβατικά κράματα, έτσι και στα HEAs υπάρχουν κάποιοι βασικοί κανόνες οι οποίοι καθορίζουν τον χαρακτήρα τους, δηλαδή τις ιδιότητες τους και την δομή τους. Συνοπτικά οι κανόνες των Hume-Rothery, οι οποίοι αναφέρουν πως οι διαφορές στην κρυσταλλική δομή, στο ατομικό μέγεθος, στα σθένη και στην ηλεκτραρνητικότητα των στοιχείων που συνδυάζουμε, επηρεάζουν την τελική δομή και τις ιδιότητες των συμβατικών κραμάτων. Στα HEAs όμως, υπάρχουν τέσσερις άλλοι βασικοί παράγοντες που διαμορφώνουν τον χαρακτήρα τους. Αυτά είναι, το φαινόμενο της υψηλής εντροπίας, η έντονη παραμόρφωση του πλέγματος, η βραδεία διάχυση και το φαινόμενο cocktail [3,4], όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3. Στις επόμενες υποενότητες γίνεται εκτενέστερη περιγραφή των παραγόντων αυτών.



Εικόνα 3 Παράγοντες που διαμορφώνουν τον χαρακτήρα των HEAs [4].

1.3.1 Επίδραση υψηλής εντροπίας

Η επίδραση της υψηλής εντροπίας είναι ο καθοριστικός παράγοντας για την διαμόρφωση της μικροδομής του κράματος καθώς είναι υπεύθυνη για τις φάσεις των κραμάτων που προκύπτουν. Στην κλασική μεταλλουργία, τα πολυστοιχειακά κράματα αναμένεται να έχουν πολύπλοκες δομές από φάσεις ενός στοιχείου, ενδομεταλλικές ενώσεις και φάσεις στερεών διαλυμάτων αφού σύμφωνα με τον κανόνα των φάσεων του Gibbs, ο αριθμός των φάσεων (P) ενός κράματος σε σταθερή πίεση και σε κατάσταση ισορροπίας δίδεται από τη σχέση

$$P = C + 1 - F$$

Όπου C είναι ο αριθμός των συστατικών και F ο μέγιστος αριθμός των θερμοδυναμικών βαθμών ελευθερίας του συστήματος.

Ωστόσο στα HEAs παρατηρήθηκε ο σχηματισμός απλών φάσεων στερεών διαλυμάτων [1,2,4]. Αυτό συνδέεται άρρηκτα με τον δεύτερο ορισμό των HEA και όπως ειπώθηκε προηγουμένως και σε αυτό το σημείο θα γίνει μια πιο λεπτομερής περιγραφή της θερμοδυναμικής μελέτης που βρίσκεται πίσω από αυτό το φαινόμενο.

Στη θερμοδυναμική, ένα σύστημα θα προσπαθήσει να μειώσει την ελεύθερη ενέργεια Gibbs (G) ισορροπώντας όταν αυτή η ενέργεια αποκτήσει την ελάχιστη τιμή. Η εξίσωση που περιγράφει την ενέργεια αυτή δίδεται από τον τύπο:

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

Η εντροπία είναι μια έννοια που χαρακτηρίζει την αταξία. Μέσω την αρχής του Boltzmann, η εντροπία ενός συστήματος μπορεί να εκφραστεί ως:

$$\Delta S = k * \ln(n)$$

Όπου k η σταθερά του Boltzmann, η οποία σχετίζεται με την μοριακή σταθερά των αερίων R και n η θερμοδυναμική πιθανότητα που υποδηλώνει τον συνολικό αριθμό των μικροσκοπικών καταστάσεων που περιέχονται σε μια μακροσκοπική κατάσταση. Συνεπώς γίνεται αντιληπτό ότι η τιμή της εντροπίας του συστήματος αυξάνεται με την αύξηση του αριθμού των μικροσκοπικών καταστάσεων.

Η εντροπία, η αλλιώς εντροπία ανάμειξης εφόσον αναφερόμαστε σε κράματα, από την παραπάνω εξίσωση, κρύβει συνολικά 4 όρους, την εντροπία διαμόρφωσης, την παλμική εντροπία, την εντροπία μαγνητικού διπόλου και τέλος την εντροπία ηλεκτρονικής τυχειότητας [3], δηλαδή

$$\Delta S_{mix} = \Delta S_{conf} + \Delta S_{vib} + \Delta S_{mag} + \Delta S_{sel} \text{ αντίστοιχα.}$$

Από αυτές κυρίαρχη είναι η εντροπία διαμόρφωσης και συνεπώς θα μπορούσαμε, για απλούστευση του λόγου, να πούμε ότι ισχύει η σχέση $\Delta S_{mix} = \Delta S_{conf} = \Delta S$.




Για να καταλήξουμε ωστόσο στην τελική μορφή του ορισμού, αρκεί να υποθέσουμε ότι η εντροπία ανάμειξης ανά mole για τον σχηματισμό ενός στερεού διαλύματος με n στοιχεία είναι:

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n [x_i \ln(x_i)]$$

Όπου n είναι ο αριθμός των στοιχείων του κράματος και x_i το μοριακό κλάσμα του i -στου στοιχείου. Απλοποιώντας την παραπάνω σχέση καταλήγουμε στην εξίσωση:

$$\Delta S_{conf} = -k \ln(n) = -R \left(\frac{1}{n} \ln \left(\frac{1}{n} \right) + \frac{1}{n} \ln \left(\frac{1}{n} \right) + \dots + \frac{1}{n} \ln \left(\frac{1}{n} \right) \right) = -R \ln \left(\frac{1}{n} \right) = R \ln(n)$$

Και έτσι, τελικά, η υψηλή εντροπία διαμόρφωσης, είναι αυτή η οποία μας κατηγοριοποιεί τα κράματα και μας δίνει τον δεύτερο ορισμό των HEAs, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 4 [3,4]

Alloy	Elements range	Entropy	Lattice	Examples
High Entropy Alloys	$5 \leq n \leq 13$	$\Delta S_{config} > 1.5R$		AlCoCrFeMnNi, CoCrFeMnNi, AlCrCuFeNi, MoNbTaW
Medium Entropy Alloys	$3 \leq n < 5$	$1R \leq \Delta S_{config} \leq 1.5R$		CoCrNi, CoCrFeNi
Low Entropy Alloys	$1 \leq n < 3$	$\Delta S_{config} < 1R$		AlMg, AlCu, NiCo

Εικόνα 4 Κατηγοριοποίηση κραμάτων σύμφωνα με τους 2 ορισμούς [3].

1.3.2 Έντονη παραμόρφωση πλέγματος

Τα HEAs, εξ ορισμού, αποτελούνται από τουλάχιστον πέντε διαφορετικά στοιχεία. Το γεγονός ότι έχουν διαφορετικό ατομικό μέγεθος, συνάμα με την τυχαία τους κατανομή στο κρυσταλλικό πλέγμα δημιουργεί έντονη παραμόρφωση σε αυτό. Τα μεγαλύτερα άτομα σπρώχνουν τα γειτονικά άτομα, ενώ τα μικρότερα δημιουργούν κενά. Ωστόσο, η ατομική ακτίνα δεν είναι ο μοναδικός παράγοντας που βοηθάει την έντονη παραμόρφωση πλέγματος. Από τη σκοπιά της φυσικής, η διαφορετική ενέργεια δεσμών και η διαφορετική κρυσταλλική δομή μεταξύ των στοιχείων ενισχύει το φαινόμενο της παραμόρφωσης του πλέγματος, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 3 [3,4,8-10]. Η παραμόρφωση αυτή διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στις μηχανικές ιδιότητες του κράματος καθώς λόγω της γεωμετρίας και των δυνάμεων που υπάρχουν μεταξύ των ατόμων, εμποδίζεται η κίνηση των διαταραχών καθώς μειώνεται η θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα.

1.3.3 Βραδεία διάχυση

Στα HEAs, η διάχυση και η κινητική είναι πιο αργή σε σχέση με τα συμβατικά κράματα. Η βραδεία αυτή διάχυση προέρχεται από τις διακυμάνσεις την δυναμικής ενέργειας του πλέγματος λόγω των πολλών διαφορετικών ατόμων του. Αναλυτικότερα, τα γειτονικά άτομα του κάθε κρυσταλλικού πλέγματος είναι διαφορετικά. Έτσι τα άτομα που έχουν τη δυνατότητα να μεταπηδήσουν σε μια κενή θέση του πλέγματος διαφέρουν, γεγονός που σημαίνει ότι η διαφορά στην τοπική ατομική διαμόρφωση, οδηγεί και σε διαφορετικούς δεσμούς και ως εκ τούτου σε διαφορετική τοπική ενέργεια σε κάθε θέση. Όταν ένα άτομο μεταπηδά σε μια θέση κατώτερης ενεργειακής στάθμης, “εγκλωβίζεται” εκεί και μειώνεται η πιθανότητά του να διαφύγει. Αντιθέτως, εάν η θέση στην οποία θα μεταβεί το άτομο είναι ενεργειακά υψηλότερη, τότε οι πιθανότητες να επιστρέψει στην αρχική του θέση είναι μεγαλύτερες, σύμφωνα με την αρχή της ελάχιστης ενέργειας. Τα δυο αυτά σενάρια μειώνουν την κινητική της διάχυσης λοιπόν.

Ακόμα, η βραδεία διάχυση και η κινητική των στοιχείων, είναι εξαιρετικά σημαντική, καθώς είναι ένας πολύ σημαντικός παράγοντας που επηρεάζει τους μετασχηματισμούς των HEAs. Οι μετασχηματισμοί φάσεων για παράδειγμα, απαιτούν συντονισμένη κίνηση πολλών στοιχείων, πράγμα που στα HEAs είναι δύσκολο, αφού τα στοιχεία του κράματος δεν είναι όλα το ίδιο δραστικά, ούτε έχουν τις ίδιες κινητικότητες.

Ωστόσο, το φαινόμενο της βραδείας διάχυσης, έχει θετική επίδραση στην τελική μικροδομή και ιδιότητες των κραμάτων υψηλής εντροπίας καθώς βελτιώνουν το συνδυασμό αντοχής και σκληρότητας [8,10].

1.3.4 Φαινόμενο Cocktail

Τα χαρακτηριστικά του κάθε στοιχείου που συνθέτουν ένα HEA, όπως και η αλληλεπίδραση τους, προσδίδουν στο τελικό κράμα έναν ιδιαίτερο συνδυασμό από απρόβλεπτες ιδιότητες. Το φαινόμενο Cocktail στα HEAs χρησιμοποιείται για να τονίσει πως οι ιδιότητες των κραμάτων που προκύπτουν έχουν άμεση συσχέτιση με τις ιδιότητες όλων των κραματικών στοιχείων που χρησιμοποιούνται αλλά και από την μεταξύ τους αλληλεπίδραση. Συνολικά, το φαινόμενο Cocktail, φαίνεται να επηρεάζει το τελικό κράμα τόσο σε ατομική κλίμακα όσο και σε επίπεδο μικρο-κλίμακας [3,8,10].

1.4 Κριτήρια σχηματισμού στερεών διαλυμάτων στα HEAs

Τα κράματα υψηλής εντροπίας αποτελούν πολύ-συστατικά κράματα σε ίσο-ατομικές ή σχεδόν ίσο-ατομικές συστάσεις, τα οποία ιδανικά συνιστούν στερεά διαλύματα. Ο

σημαντικότερος παράγοντας που θεωρήθηκε αρχικά να επηρεάζει και να καθορίζει σε ορισμένο βαθμό το σχηματισμό στερεών διαλυμάτων ήταν η υψηλή εντροπία ανάμιξης, από την οποία πήραν και το όνομά τους. Ωστόσο, δεν αποκλείεται και η πιθανότητα λήψης και άλλων τύπων φάσεων, όπως ενδομεταλλικές ή άμορφες φάσεις. Κάθε νέο κράμα που συντίθεται από μία δεδομένη ερευνητική ομάδα παρουσιάζει μοναδική μικροδομή και ιδιότητες, γεγονός που δυσχεραίνει οποιαδήποτε προσπάθεια καταγραφής των γενικών κανόνων που διέπουν το σχηματισμό συγκεκριμένων ειδών φάσεων στα HEAs. Έτσι, γίνεται φανερό ότι η εντροπία ανάμιξης δεν μπορεί από μόνη της να οδηγήσει σε σταθερά κράματα που συνιστούν στερεά διαλύματα. Στην παρούσα ενότητα αναφέρονται συνοπτικά τα διάφορα κριτήρια σχηματισμού στερεών διαλυμάτων στα HEAs τα οποία έχουν προταθεί κατά καιρούς από ποικίλες ερευνητικές ομάδες ανά τον κόσμο.

1.4.1 Κριτήρια Zhang/Guo (δ , ΔH_{mix} , ΔS_{mix})

Όπως έχει αναφερθεί προηγουμένως, οι κανόνες των Hume-Rothery, καθορίζουν την επιλογή των στοιχείων για τον σχηματισμό μονοφασικών στερεών διαλυμάτων. Στα κράματα υψηλής εντροπίας η διαφορά στην ενθαλπία ανάμιξης (ΔH_{mix}), η διαφορά στην εντροπία ανάμιξης (ΔS_{mix}) και η διαφορά στο ατομικό μέγεθος (δ) είναι οι κυριότεροι παράμετροι που συντελούν στο σχηματισμό των στερεών διαλυμάτων. Οι Zhang και Guo ήταν οι πρώτοι που μελέτησαν την επίδραση αυτών των νέων παραμέτρων για τον σχηματισμό στερεών διαλυμάτων στα HEAs και κατέληξαν σε κοινά αποτελέσματα. Από μαθηματικής άποψης οι παραπάνω παράμετροι εκφράζονται, αντίστοιχα από τις ακόλουθες εξισώσεις:

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

Όπου $\Omega_{ij} = 4\Delta H_{mix}^{AB}$, ΔH_{mix}^{AB} είναι η ενθαλπία ανάμιξης του δυαδικού κράματος AB.

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln c_i \quad (2)$$

Όπου R είναι η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

$$\delta = 100 \sqrt{\sum_{i=1}^v c_i \left(\frac{1-r_i}{r}\right)^2} \quad (3)$$

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

Συνεπώς, για να σχηματιστούν απλές φάσεις στερεού διαλύματος θα πρέπει οι παραπάνω παράμετροι να παίρνουν τιμές [4,11,12]

$$(1) \quad -22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7 \text{ kJ/mol}$$

$$(2) \quad 11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19.5 \text{ J/(K}^* \text{mol)} \text{ ή αλλιώς σύμφωνα με τον ορισμό που έχουμε δώσει } \Delta S \geq 1,61R$$

$$(3) \quad 0 \leq \delta \leq 8,5$$

1.4.2 Κριτήριο σθένους (VEC)

Επιπλέον, μια εξίσου σημαντική παράμετρος για το σχηματισμό φάσεων στερεού διαλύματος και σε προέκταση και για τον χαρακτήρα των μηχανικών ιδιοτήτων είναι η συγκέντρωση των ηλεκτρονίων στη ζώνη σθένους (Valence Electron Concentration ή αλλιώς VEC). Η παράμετρος αυτή βοηθά στον προσδιορισμό των φάσεων που θα σχηματιστούν καθώς δίνει και πληροφορίες για την σκληρότητα του υλικού. Ο υπολογισμός της παραμέτρου αυτής γίνεται από την ακόλουθη σχέση:

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

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

Από έρευνες έχουν εξαχθεί τα εξής αποτελέσματα:

- Για τιμές $VEC \geq 8$ ενοείται ο σχηματισμός στερεών διαλυμάτων τύπου FCC
- Για τιμές $VEC \leq 6,87$ ενοείται ο σχηματισμός στερεών διαλυμάτων τύπου BCC
- Για τιμές $6,87 < VEC < 8$ συνυπάρχουν οι 2 προαναφερθείς τύποι. [10-13]

Όσον αφορά τις πληροφορίες για την σκληρότητα του υλικού, μπορεί κανείς να ανατρέξει στην έρευνα των MD Hossain et al. [15].

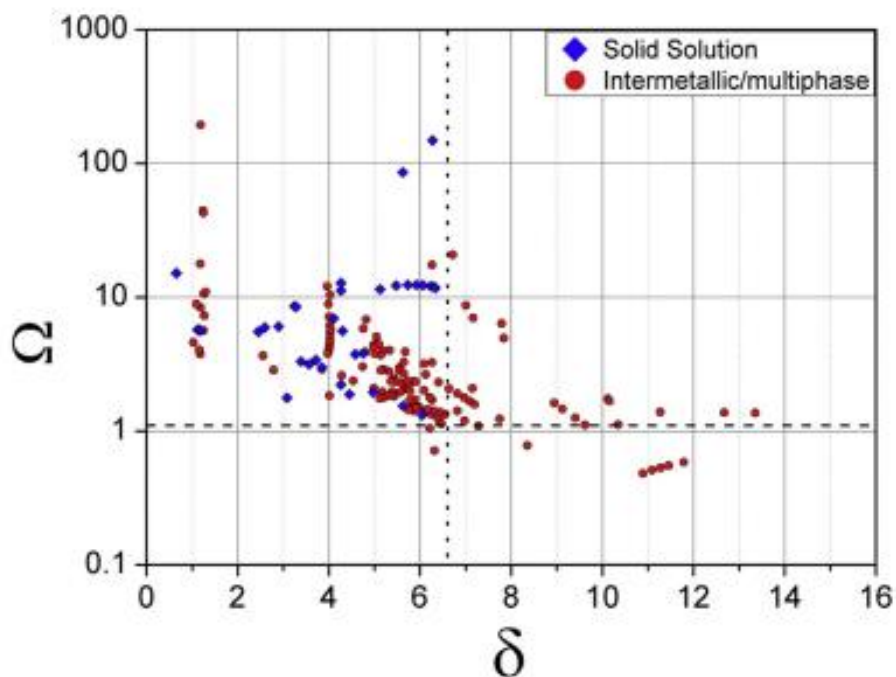
1.4.3 Θερμοδυναμικό Κριτήριο Yang-Zhang (Ω)

Μία ακόμα παράμετρος, η παράμετρος Ω , η οποία εισήχθη από τους Yang και Zhang, συνδυάζει την επίδραση της διαφοράς της εντροπίας και τη διαφορά της ενθαλπίας για τη σταθερότητα των σχηματιζόμενων στερεών διαλυμάτων [14,16]. Η παράμετρος αυτή δίδεται από τη σχέση:

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

όπου $T_m = \sum_{i=1}^N x_i (T_m)_i$, η μέση τιμή της θερμοκρασίας τήξης ενός N- συστατικού κράματος με i κραματικά μέσα, όπως αυτή προκύπτει από τον κανόνα των μιγμάτων.

Με βάση την παραπάνω εξίσωση, έχει βρεθεί ότι ο σχηματισμός απλών στερεών διαλυμάτων ευνοείται όταν $\Omega \geq 1,1$ και επιπλέον όταν $\delta < 6,6$. Στην Εικόνα 5, δίνεται ένα συγκεντρωτικό διάγραμμα που αναπαριστά τα παραπάνω λεγόμενα [17].



Εικόνα 5 Διάγραμμα Ω συναρτήσει του δ , που αναπαριστά τη σχέση των Ω και δ για τον σχηματισμό στερεών διαλυμάτων. Με μπλε εμφανίζονται οι φάσεις στερεού διαλύματος ενώ με κόκκινο ενδομεταλλικές ενώσεις ή άλλες πολυφασικές δομές [17].

1.4.4 Θερμοδυναμικό Κριτήριο Troarevsky ΔH_f

Σύμφωνα με αυτό το μοντέλο πρόβλεψης μονοφασικών HEAs, υπολογίζονται οι ενθαλπίες σχηματισμού των επιμέρους δυαδικών στοιχείων που συνιστούν το τελικό κράμα. Εισήχθη στην επιστημονική κοινότητα από την Troarevsky [18], από όπου πήρε και το όνομά του και επαληθεύει το σχηματισμό πολλών γνωστών μονοφασικών κραμάτων καθώς προβλέπει και νέες πιθανές συστάσεις που θα μπορούσαν να δώσουν μονοφασικά στερεά διαλύματα με πέντε, έξι ή/και επτά συστατικά.

Στην περίπτωση των πενταδικών ίσο-ατομικών HEAs, το μοντέλο προβλέπει ότι οι τιμές των ενθαλπιών σχηματισμού των δυαδικών ενώσεων θα πρέπει να κυμαίνονται στο εύρος $-138 < \Delta H_f < 37 \text{ meV/atom}$. Η ελάχιστη τιμή του εύρους που αναφέρθηκε ορίζεται βάση της ιδανικής εντροπίας ανάμειξης $-T\Delta S_{\text{mix}}$, ενώ η μέγιστη τιμή αντιστοιχεί σε αυτή της μέγιστης ΔH_f για την οποία το κράμα δεν υφίσταται διαχωρισμό φάσης εξαιτίας της αναμιξιμότητας κάποιον δυαδικών ζευγών [19]. Στην Εικόνα 6, παρατίθεται ένας ενθαλπικός πίνακας (18x18) ο οποίος συμπεριλαμβάνει όλες τις τιμές ενθαλπίας ανάμειξης που έχουν υπολογισθεί για τα πιο συνήθη στοιχεία που χρησιμοποιούνται στα HEAs, κατανέμοντάς τα χρωματικά σε μια ενεργειακή κλίμακα [20].

Element	Mg	Al	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Y	Zr	Nb	Mo	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au
Mg	0	-33	2	20	171	180	87	77	-31	-723	-147	-129	4	-51	305	184	4	-478	-741	-255	-309	-140	-7	122	234	57	45	-309	-872	-612
Al	-33	0	-444	-428	-382	-138	-278	-169	-629	-877	-224	-530	-544	-539	-288	-158	-678	-1101	-874	-254	-1338	-360	-444	-320	-161	-257	-577	-944	-960	-466
Sc	2	-444	0	38	83	119	-142	-181	-359	-525	-294	-380	18	-29	61	-11	-540	-3045	-906	-309	-296	13	10	75	64	-341	-400	-1032	-1212	-822
Ti	20	-428	38	0	37	-120.878	277	-418	-386	-435	-147	-108	111	24	11	-147	-763	-790	-646	-65	-69	134	-30	31	-82	-189	-713	847	934	-430
V	171	-282	83	37	0	88	-286	-176	-199	-250	13	-51	143	26	-56	-127	-321	-393	-275	147	131	170	7	-122	-67	-348	-161	-505	-564	-43
Cr	180	-138	119	-120.878	88	0	-110	-8	5	-30	108	84	150	-48.1282	-47	42	4	-129	-81	129	131	173	-119	-130	26	4	22	-238	-261	25
Mn	87	-278	-142	-277	-286	-110	0	9	-19	-115	25	-25	40	-192	-253	-138	-15	-188	-251	97	90	119	-268	-254	-92	-139	-40	-199	-162	-111
Fe	77	-269	-281	-418	-176	-8	9	0	-60	-97	65	-23	-71	-250	-2508	-484	41	-57	-116	176	159	18	-354	-3404	-554	-25	11	-63	-144	70
Co	-31	-628	-359	-386	-199	5	-19	60	0	-71	54	-58	198	-324	-178	-52	52	12	-10	154	134	-128	-403	-253	84	-72	24	3	107	94
Ni	-723	-677	-525	-435	-250	-30	-115	-97	-21	0	-6	-256	-437	-463	-316	-100	40	2	-6	98	-14	-339	-544	-746	-115	-114	32	-38	-90	84
Cu	-147	-224	-284	-147	54	108	29	65	54	-6	0	-92	-258	-169	-29	83	108	4	-126	47	3	-225	-186	18	129	83	141	24	-167	49
Zn	-139	-520	-380	-298	-51	44	-25	-23	-58	-256	-92	0	-406	-301	-390	-42	-150	-391	-571	-62	32	-374	-233	-88	58	8	21	-238	-570	-222
Y	4	-544	18	111	343	150	40	-71	-198	-437	-258	-405	0	40	343	180	-318	-865	-925	-946	-358	5	65	131	148	-211	-304	-804	-1252	-889
Zr	-31	-538	-29	24	26	-48.1282	-192	-190	-324	-463	-169	-301	40	0	21	-138	-644	-811	-818	-126	-123	99	-22	16	-145	-358	-524	-830	-1087	-580
Nb	105	-288	61	11	-56	-47	-251	-2505	-150	-316	-29	-160	143	21	0	-113	-349	-548	-436	70	71	145	23	-10	-76	-202	-176	-628	-721	-157
Mo	164	-268	-11	-267	-127	62	-136	-484	-52	-100	83	-42	300	-138	-133	0	-57	-248	-100	298	176	212	-171	-139	-8	-2	-52	-338	-166	181
Ru	4	-678	-540	-763	-321	4	-15	41	32	40	108	-150	-318	-644	-249	-157	0	8	47	203	112	-290	-839	-332	-66	-87	-16	-54	-33	162
Rh	-478	-1301	-3305	-790	-393	-129	-188	-57	12	2	-4	-391	-863	-811	-548	-240	-8	0	37	80	-162	-790	-864	-611	-273	-181	-8	-21	-24	76
Pd	-742	-874	-906	-646	-275	-82	-251	-135	-10	-6	-126	-571	-923	-816	-435	-180	47	37	0	-63	-419	-838	-879	-480	-123	-57	67	40	-36	-95
Ag	-295	-76	-309	-65	147	129	97	176	154	98	47	-62	-346	-136	70	238	203	80	-63	0	-66	-307	-122	107	181	178	157	173	-39	-85
Cd	-109	-1838	-296	-69	133	113	90	159	134	-34	3	32	-358	-123	71	176	132	-162	419	-66	0	-381	84	94	286	254	220	23	-320	-182
La	-140	-360	33	179	170	173	129	18	-128	-139	-229	-174	3	99	345	212	-290	-790	838	-307	-380	0	134	164	298	76	-162	-735	-1198	-837
Hf	-7	-444	-10	-10	7	-119	-268	-154	-401	-544	-186	-233	65	-22	23	-171	-819	-864	-879	122	84	114	0	49	-171	-407	-709	-949	-1155	-566
Ta	122	-320	75	31	-122	-130	-254	-1404	-253	-746	28	-88	181	36	-18	-193	-331	-611	-480	107	94	166	49	0	-114	-226	-330	-688	-758	-93
W	-254	-101	44	-82	-87	26	-82	-354	-84	-135	129	58	148	-145	-76	-8	-66	-275	-125	315	286	259	-171	-114	0	7	-56	-850	-843	282
Re	67	-257	-341	-189	-148	4	-139	-25	-72	-136	83	8	-211	-358	-202	-2	-87	-181	-57	178	154	36	-407	-226	7	0	-89	-274	-232	166
Os	43	-577	-400	-713	-361	-22	-40	11	34	32	141	21	-304	-524	-276	-52	-16	-8	67	257	220	-162	-709	-330	-56	-49	0	-8	22	254
Ir	-369	-944	-3302	-847	-695	-238	-199	63	3	-38	24	-238	-804	-830	-838	-338	54	-21	40	173	23	-795	-949	-688	-350	-274	8	0	11	154
Pt	-872	-960	-1232	-934	-664	-261	-362	-244	-107	-99	-167	-570	-1252	-1087	-721	-366	-31	-24	-36	-39	-120	-1198	-1155	-758	-343	-232	22	11	0	8
Au	-612	-466	-832	-430	-43	25	-111	30	84	44	-49	-222	-889	-580	-157	141	162	76	-95	-85	-182	-837	-566	-93	232	384	232	194	8	0

Εικόνα 6 Πίνακας με τιμές ενθαλπίας σχηματισμού δυαδικών ενώσεων [20].

Αποδεικνύεται ξανά, λοιπόν, πως η εντροπική συμβολή δεν είναι από μόνη της αρκετή για το σχηματισμό μονοφασικών δομών, αφού καθώς αυξάνουμε τον αριθμό των συστατικών σε ένα

σύστημα, αυξάνεται και η πιθανότητα σχηματισμού ενδομεταλλικών ενώσεων ή άλλων πολυφασικών δομών.

1.4.5 Γεωμετρικό κριτήριο Wang (γ)

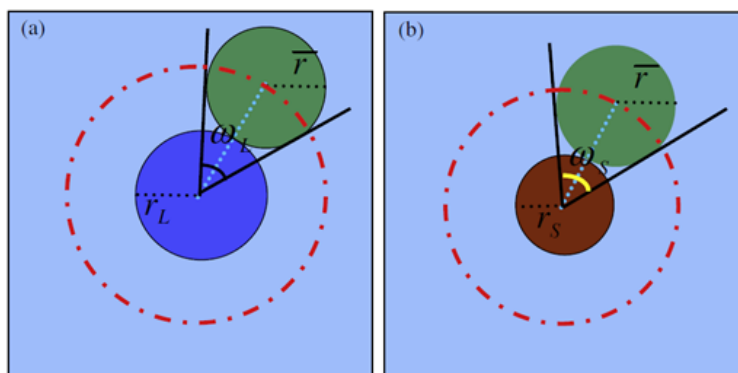
Ένα ακόμα κριτήριο πρόβλεψης για το σχηματισμό στερεών διαλυμάτων στα HEAs, που σχετίζεται με τα γεωμετρικά χαρακτηριστικά του εκάστοτε συστήματος αυτή τη φορά είναι ο παράγοντας ατομικής πλήρωσης γ και εισήχθη από τον Wang, από όπου πήρε και το όνομά του. Η παράμετρος αυτή δείχνει την επίδραση του ατομικού μεγέθους στο σχηματισμό στερεών διαλυμάτων τονίζοντας ότι τα άτομα με το μεγαλύτερο και το μικρότερο μέγεθος είναι αυτά που καθορίζουν τη σταθερότητα του πλέγματος σε ένα πολυστοιχειακό σύστημα. Η παράμετρος αυτή δίδεται από τη σχέση:

$$\gamma = \frac{\omega_s}{\omega_L}$$

Όπου

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

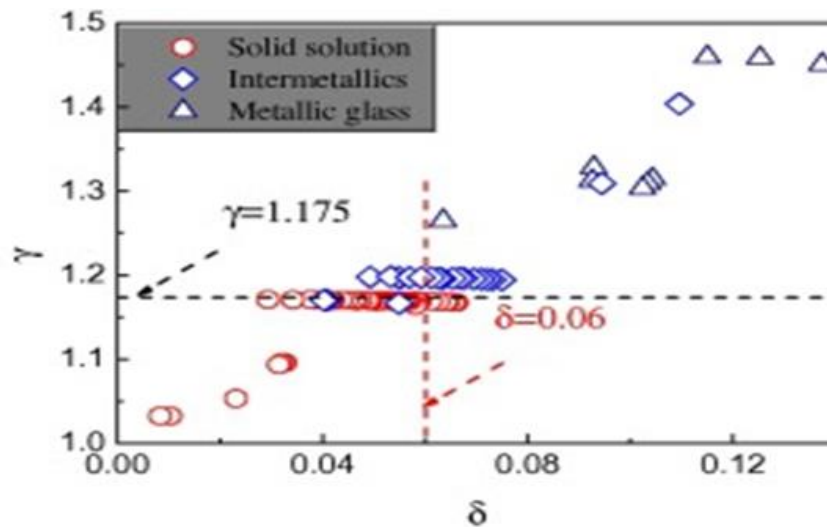
Τα μεγέθη ω_s και ω_L είναι οι γωνίες ατομικής πλήρωσης για τα στοιχεία με το μικρότερο και μεγαλύτερο ατομικό μέγεθος και r_s και r_L οι αντίστοιχες ακτίνες τους, όπως φαίνεται στην Εικόνα 7 [21].



Εικόνα 7 Γωνίες ατομικής πλήρωσης για (a) το άτομο με το μεγαλύτερο ατομικό μέγεθος και (b) το άτομο με το μικρότερο ατομικό μέγεθος [21].

Στην Εικόνα 8 [21], παρατίθεται το διάγραμμα των παραμέτρων γ συναρτήσεως του δ για διάφορα συστήματα. Από αυτό, προκύπτει ότι πολλά στερεά διαλύματα συνυπάρχουν με ενδομεταλλικές

ενώσεις για $0,04 < \delta < 0,08$ και επομένως η παράμετρος αυτή δε μπορεί να διαχωρίσει αποτελεσματικά τα στερεά διαλύματα από τις ενδομεταλλικές ενώσεις. Εν αντιθέσει, η παράμετρος γ που εισήχθη εντοπίζει τα στερεά διαλύματα στην περιοχή όπου $\gamma < 1,175$. Συνεπώς έχει μεγάλη φυσική σημασία όσον αφορά την τοπολογική αστάθεια ή σταθερότητα του εκάστοτε συστήματος σε σχέση με τη διαφορά ατομικού μεγέθους δ , ενώ ακόμα συμβαδίζει και με το όριο του 15% ως προς τη διαφορά στο ατομικό μέγεθος των στοιχείων που προτείνεται από τον κανόνα των Hume-Rothery.



Εικόνα 8 Διάγραμμα γ συναρτήσει του δ . Η οριακή τιμή που αναγράφεται αφορά την τιμή διαχωρισμού των στερεών διαλυμάτων από τις ενδομεταλλικές ενώσεις [21].

1.4.6 Θερμοδυναμικό κριτήριο Senkon / Miracle (κ_1^{cr})

Το κριτήριο αυτό, λαμβάνει υπόψιν τόσο τους ενθαλπικούς όσο και τους εντροπικούς όρους των αντιμαχόμενων φάσεων που ενδεχομένως να σχηματίζονται σε ένα HEA και προτάθηκε από τους Senkon και Miracle, από όπου πήρε και το όνομά του [22]. Το συγκεκριμένο θερμοδυναμικό κριτήριο προβλέπει την παρουσία ή την απουσία ενδομεταλλικών ενώσεων για δεδομένη θερμοκρασία T , στα HEAs. Το παρών κριτήριο συσχετίζει τα πειραματικά δεδομένα με τη θεωρία επιτυχημένα και προσφέρει τη δυνατότητα της πρόβλεψης σχηματισμού στερεών διαλυμάτων και ενδομεταλλικών ενώσεων, με καλύτερες πιθανότητες σε σχέση με άλλα κριτήρια. Ειδικότερα, στο κριτήριο αυτό θεωρούμε δυο γραμμικές σχέσεις μεταξύ ΔH_{IM} και ΔH_{mix} , και ΔS_{IM} και ΔS_{mix} , για HEAs με αρνητική τιμή ΔH_{mix} :

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

Όπου $\kappa_1 > 1$ και $0 \leq \kappa_2 \leq 1$. Η θερμοδυναμική συνθήκη για το σχηματισμό στερεού διαλύματος σε δεδομένη θερμοκρασία T είναι:

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

Και συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις προκύπτει:

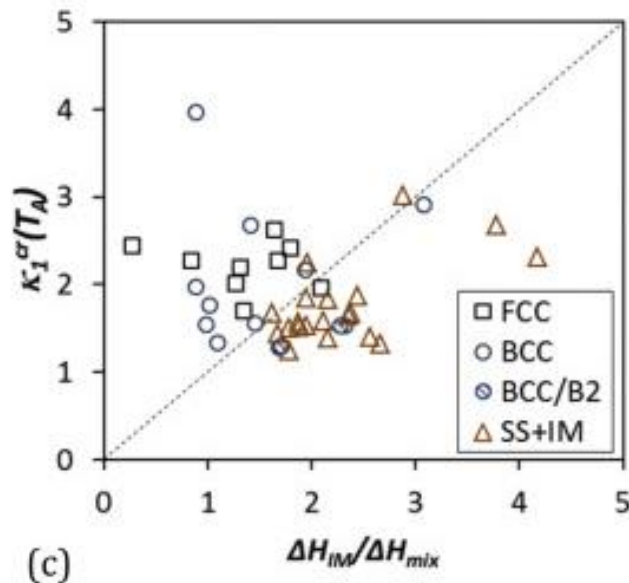
$$\kappa_1 = \frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}} < -\frac{T\Delta S_{mix}}{\Delta H_{mix}}(1 - \kappa_2) + 1 \equiv \kappa_1^{cr}(T)$$

ή καλύτερα:

$$\kappa_1^{cr}(T) = \frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}}$$

όπου αποτελεί και το τελικό κριτήριο.

Εν κατακλείδι, το παραπάνω κριτήριο διαχωρίζει τις απλές φάσεις στερεών διαλυμάτων που βρίσκονται στο πάνω μέρος από μια νοητή διακεκομμένη γραμμή, εν αντιθέσει με τις ενδομεταλλικές ενώσεις οι οποίες βρίσκονται κάτω από αυτή τη νοητή γραμμή, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 9.



Εικόνα 9 Διάγραμμα κ_1^{cr} συναρτήσει του λόγου $\Delta H_{im}/\Delta H_{mix}$ [22].

1.4.7 Κριτήριο Kamnis

Το συγκεκριμένο κριτήριο, ίσως να αποτελεί ένα από τα πιο σύγχρονα κριτήρια για τα HEAs. Ουσιαστικά αποτελεί ένα νέο μοντέλο πρόβλεψης σχηματισμού φάσεων, υπό διάφορους ρυθμούς στερεοποίησης. Η νέα παράμετρος που εισάχθηκε, το S_k , δίδεται από τον τύπο:

$$S_k = q_c \frac{hN_A}{V_{alloy}} \exp \left[\frac{\Delta G_{alloy} - 0.155\Delta H_{mix}}{RT_m} \right]$$

Όπου:

h η σταθερά του Planck,

R η παγκόσμια σταθερά των αερίων

N_A ο αριθμός Avogadro

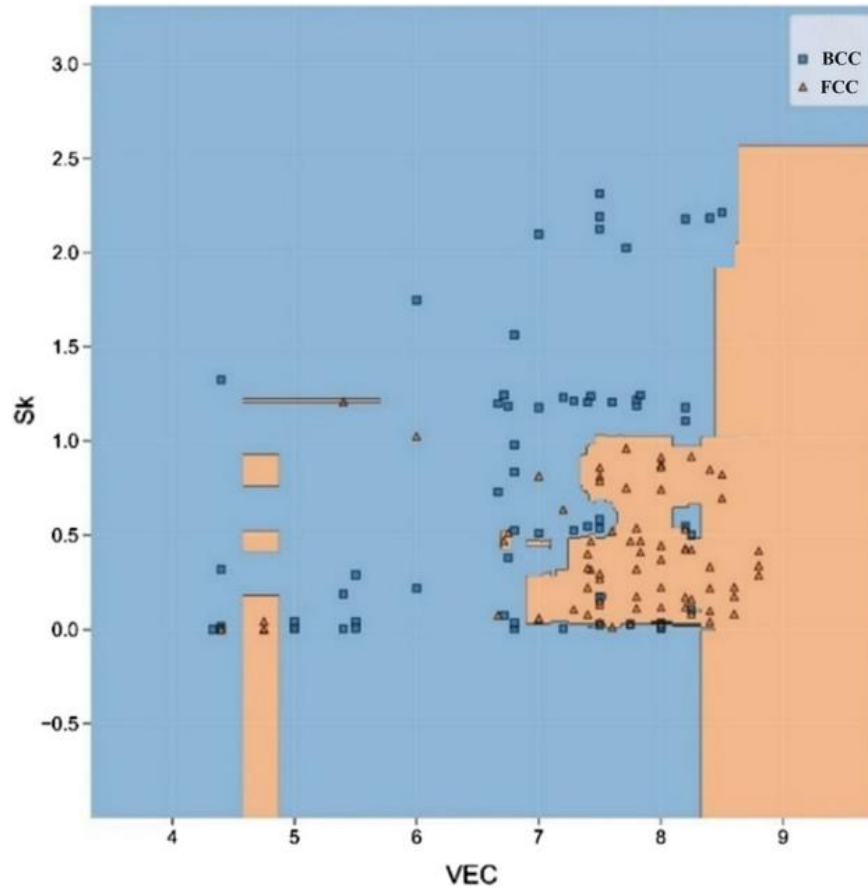
V_{alloy} η μοριακή μάζα του κράματος

ΔG η ενέργεια Gibbs

ΔH_{mix} η ενθαλπία ανάμιξης

T_m η θερμοκρασία τήξης του κράματος.

Η παραπάνω παράμετρος σε συνδυασμό με το κριτήριο σθένους (VEC) που είδαμε στην παράγραφο 1.4.2, μπορούν να μας δώσουν θεωρητικές προβλέψεις για το ποια φάση θα δημιουργηθεί, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 10 που ακολουθεί.



Εικόνα 10 Διάγραμμα πρόβλεψης σχηματισμού φάσεων, S_k συναρτήσεως του VEC υπό διαφορετικών ρυθμών ψύξης [7].

Από την παραπάνω Εικόνα 10, μπορεί κανείς να συμπεράνει, ότι για τιμές του S_k μεταξύ 0 και 1 και για VEC μεγαλύτερο του 7, είναι πιο πιθανή η δημιουργία FCC φάσης. Για τιμές του S_k μεγαλύτερες του 1 και VEC μεταξύ 7 και 8, είναι πιο πιθανή η δημιουργία BCC φάσης [7].

Στο σημείο αυτό, πρέπει να τονιστεί πως όλα τα παραπάνω κριτήρια αποτελούν θεωρητικά μοντέλα πρόβλεψης των πιθανών σχηματιζόμενων μικροδομών και έχουν προκύψει μέσω της επεξεργασίας πειραματικών αποτελεσμάτων. Ωστόσο υπάρχουν περιπτώσεις που ενώ τα θεωρητικά αυτά μοντέλα προέβλεπαν το σχηματισμό μονοφασικών κραμάτων, οι πειραματικές μικροδομές που προκύπταν, απέκλιναν από τους θεωρητικούς υπολογισμούς και εμφάνιζαν ενδομεταλλικές ενώσεις ή διφασικές δομές [23-26]. Παρόλα αυτά, η χρήση και η εξέλιξή τους αποτελεί ένα πολύ σημαντικό εφόδιο στην προσπάθεια κατανόησης, εξέλιξης και χρήσης των κραμάτων υψηλής εντροπίας.

1.5 Συνοπτική βιβλιογραφική ανασκόπηση των κραμάτων υψηλής εντροπίας

Τα κράματα υψηλής εντροπίας κάνουν αισθητή την παρουσία τους σε ένα αρκετά μεγάλο μέρος της διεθνούς βιβλιογραφίας και ιδιαίτερα της πιο πρόσφατης, σημειώνοντας εξαιρετικό ενδιαφέρον καθώς επιδεικνύουν ιδιαίτερα μορφολογικά χαρακτηριστικά και ιδιότητες. Μέχρι τώρα έχουν αναγνωρισθεί HEA μονοφασικών, στερεών διαλυμάτων με εδροκεντρωμένη κυβική κρυσταλλική δομή (FCC), με χωροκεντρομένη κυβική κρυσταλλική δομή (BCC), εξαγωνική (HCP) και ορθορομβικές κρυσταλλικές δομές. Από αυτά, τα κράματα με δομές FCC και BCC είναι τα πιο συχνώς παρατηρούμενα και συνεπώς στις παρακάτω υποενότητες θα γίνει μια ενδεικτική ανασκόπηση όσον αφορά αυτά. Ακόμα θα γίνει και μια εισαγωγή στην περίπτωση ενίσχυσης των HEAs μέσω προσθήκης καρβιδίων, που αποτελεί και το κεντρικό θεματικό άξονα της παρούσας διπλωματικής εργασίας.

1.5.1 BCC στερεά διαλύματα HEAs

Τα HEA με δομή BCC έχουν αποδειχθεί μεγίστης σημασίας σε εφαρμογές όπου απαιτούνται υψηλές αντοχές καθώς αυτά συνήθως επιδεικνύουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες από τα FCC HEA, όπως υψηλότερο όριο διαρροής [29]. Ο σχηματισμός των BCC δομών ευνοείται στις περιπτώσεις όπου τα περισσότερα από τα δυαδικά ζεύγη στοιχείων που συνιστούν το τελικό HEA κρυσταλλώνονται σε BCC πλέγμα. Οι πρώτες προσπάθειες σύνθεσης BCC HEAs επικεντρώθηκαν στη χρήση απλών στοιχείων του Περιοδικού Πίνακα (κυρίως στοιχεία μετάβασης της τρίτης σειράς) που έχουν χρησιμοποιηθεί κατά κόρον και για την παραγωγή συμβατικών κραμάτων.

Σύμφωνα με τον Kube, μετά από μελέτη 2478 συστημάτων, ο σχηματισμός της BCC ή της FCC δομής στα HRAs επηρεάζεται κυρίως από δύο παράγοντες. Ο πρώτος παράγοντας αφορά τον αριθμό των αρχικών στοιχείων που κρυσταλλώνονται σε BCC/FCC (πιο πολλά BCC στοιχεία, βοηθάνε στον σχηματισμό BCC και το ίδιο ισχύει για το FCC) και ο δεύτερος παράγοντας αφορά τη διαφορά της ατομικής ακτίνας μεταξύ των στοιχείων (όσο μεγαλύτερη η διαφορά, τόσο πιο πολύ ευνοείται η BCC/B2 δομή)[34]. Ακόμα, παρατηρήθηκε πως η δομή των δυαδικών ενώσεων του κράματος, ευνοεί κι αυτή την εμφάνιση της BCC ή FCC δομής στο τελικό αποτέλεσμα.

Μια από τις μικροδομές που έχει μελετηθεί εκτενέστατα αφορά το σύστημα AlCoCrFeNi και τη σύνθεσή του με διάφορες τεχνικές (π.χ. τήξη τόξου εν κενό [34], στερεοποίηση Bridgman [33] και electro-spark εναπόθεση [35]). Παραδόξως, και ανεξάρτητα από τη μέθοδο σύνθεσης που επιλέχθηκε κάθε φορά, το συγκεκριμένο κράμα εμφανίζει μια BCC/B2 δομή, ενώ μόνο δυο εκ

των πέντε συστατικών του (Cr και Fe) κρυσταλλώνονται σε BCC πλέγμα. Μάλιστα ο Qiao et al. [36] υπέδειξαν πως το Cr ως το κυρίαρχο στοιχείο καθορίζει την κρυσταλλική δομή διότι ήταν αυτό που διέθετε πλεγματική σταθερά (0,28847 nm) πολύ κοντά σε αυτή του τελικού κράματος (0,289675 nm). Ωστόσο, τα αποτελέσματα της ανάλυσης περίθλασης ακτινών-X (XRD) διέψευσαν την παραπάνω πεποίθηση, καθιστώντας τη φάση AlNi (B2 δομής που βασίζεται στην BCC) ως την μητρική κρυσταλλική δομή.

Ενδιαφέρουσα περίπτωση επίσης αποτελεί το πολυμελετημένο εξαδικό σύστημα AlCoCrCuFeNi το οποίο κατασκευάστηκε από ερευνητικές ομάδες μέσω των τεχνικών μη ισορροπίας (π.χ. μηχανική κραματοποίηση [37] και σε όλες τις περιπτώσεις προέκυψε μονοφασική BCC μικροδομή. Ενώ, όταν έγινε χρήση τεχνικών σύνθεσης σε ισορροπία, όπως η χύτευση και η τήξη τόξου, παρατηρήθηκε μικρο-διαφορισμός του Cu εντός των ενδοδενδριτικών περιοχών λόγω της θετικής ενθαλπίας ανάμιξης του με τα υπόλοιπα κραματικά στοιχεία [38].

Στην κατηγορία των σημαντικότερων BCC HEA συγκαταλέγονται επίσης και τα συστήματα πυρίμαχων κραμάτων υψηλής εντροπίας όπως τα MoNbTaW και MoNbVTaW [39,40]. Ως πυρίμαχα, ορίζονται εκείνα τα κράματα που διαθέτουν σημείο τήξης άνω των 2000°C και επιδεικνύουν ιδιαίτερη αντοχή σε έντονες συνθήκες θερμικής καταπόνησης, φθοράς και διάβρωσης καθώς και υψηλές αντοχές σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και σε υψηλές θερμοκρασίες [41]. Έτσι, τα πυρίμαχα συστήματα που αναφέρθηκαν παραπάνω εμφανίζουν μια μοναδική BCC δομή χωρίς το σχηματισμό πολύπλοκων φάσεων ή ενδομεταλλικών ενώσεων.

Εν κατακλείδι, από τα παραπάνω είναι φανερό ότι τα στοιχεία που προωθούν το σχηματισμό της BCC φάσης είναι τα Al, Cr, Fe, Ti, Mo, Ta, V και W με ο πρώτο να είναι το πιο παράδοξο καθώς αυτό κρυσταλλώνεται σε FCC πλέγμα. Ωστόσο, το Al σχηματίζει πολλές δυαδικές ενώσεις (όπως AlNi, AlFe, AlCo, AlTi, κτλ) οι οποίες εμφανίζουν δομή BCC.

1.5.2 FCC στερεά διαλύματα HEAs

Τα κράματα υψηλής εντροπίας, τα οποία δίνουν μια FCC κρυσταλλική δομή αναμένεται να εμφανίσουν βραδύτερη κινητική διάχυσης σε υψηλές θερμοκρασίες, εξαιτίας της closed-packed δομής του και κατά συνέπεια να είναι περισσότερο κατάλληλα για χρήση σε εφαρμογές υψηλών θερμοκρασιών από τα BCC HEAs [29].

Σύμφωνα με τον Kube, όπως αναφέρθηκε και προηγουμένως, όπως συμβαίνει στα BCC HEAs έτσι και στα FCC ευνοείται ο σχηματισμός τους όταν τα περισσότερα δυαδικά ζεύγη των στοιχείων που απαρτίζουν το εκάστοτε κράμα κρυσταλλώνονται στο FCC πλέγμα [34].

Η παραπάνω θεώρηση επιβεβαιώνεται και μέσω πειραμάτων και συγκεκριμένα, όταν στο κράμα AlCoCrFeNi το οποίο έχει A2 και B2 δομή αντικατασταθεί το Al από Cu, τότε η νέα σύσταση CoCrCuFeNi εμφανίζει FCC δομή [41,42]. Η αλλαγή αυτή, οφείλεται στο γεγονός ότι τα νέα δυαδικά ζεύγη που σχηματίστηκαν στο κράμα (NiCo, FeCo, NiCu, CuCo και FeNi), έχουν όλα

FCC δομή και συνεπώς συντελούν ώστε η τελική φάση του κράματος να είναι κι αυτή FCC. Περίπου ίδια συμπεριφορά παρατηρήθηκε και με την αντικατάσταση του Al με Mn για το σχηματισμό του κράματος του Cantor [1,43].

Εν αντιθέσει με τη παραπάνω θεώρηση, το κράμα CrNbTiVZn, το οποίο συντέθηκε με μηχανική κραματοποίηση πειραματικά εμφάνισε FCC δομή [43]. Το εύρημα αυτό, παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον καθώς κανένα από το στοιχεία που το αποτελούν δεν κρυσταλλώνεται σε FCC δομή.


Συνεπώς, γίνεται αντιληπτό ότι ο χαρακτήρας των κραμάτων υψηλής εντροπίας είναι χαώδης και πως το φαινόμενο cocktail όπως αναφέρθηκε και στο Κεφάλαιο 1.3.4 προσδίδει ιδιότητες στα κράματα, τις οποίες αδυνατούμε να προβλέψουμε.

1.5.3 Πυρίμαχα Κράματα Υψηλής Εντροπίας (Refractory HEAs – RHEAs) .

Ως πυρίμαχα, ορίζονται τα μέταλλα εκείνα τα οποία διαθέτουν σημείο τήξης άνω των 2000°C και επιδεικνύουν αντοχή σε έντονες συνθήκες θέρμανσης, φθοράς και διάβρωσης καθώς και υψηλές αντοχές σε θερμοκρασία περιβάλλοντος [57]. Ο προσδιορισμός των πυρίμαχων μετάλλων με βάση τη θέση τους στον Περιοδικό Πίνακα (Π.Π) ποικίλει. Ο πιο αυστηρός ορισμός περιλαμβάνει πέντε στοιχεία , δύο στοιχεία της πέμπτης περιόδου του Π.Π. (Nb και Mo) και τρία στοιχεία της έκτης (ταντάλιο, βολφράμιο και ρήνιο). Παρόλα αυτά, υπό μια ευρύτερη έννοια, ως πυρίμαχα μέταλλα μπορούν να θεωρηθούν και τα στοιχεία Ti, V, Cr, Zr, Ru, Rh, Hf και Ir, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 11.

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	* Lu	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn
Fr	Ra	** Lr	Rf	Db	Sg	Bh	Hs	Mt	Ds	Rg	Cn	Nh	Fl	Mc	Lv	Ts	Og
* La Ce Pr Nd Pm Sm Eu Gd Tb Dy Ho Er Tm Yb																	
** Ac Th Pa U Np Pu Am Cm Bk Cf Es Fm Md No																	

 Refractory metals

 Wider definition of refractory metals^[1]

Εικόνα 11 Προσδιορισμός πυρίμαχων μετάλλων στον Περιοδικό Πίνακα.
(https://en.wikipedia.org/wiki/Refractory_metals)

Πρωτοπόροι στη σύνθεση αυτών των πυρίμαχων κραμάτων υψηλής εντροπίας, ήταν η ερευνητική ομάδα του Sekhon [39,40,58], οι οποίοι παρήγαγαν πολυάριθμα συστήματα τέτοιων κραμάτων, τα οποία με τη σειρά τους επέδειξαν εξαιρετικές δομές και ιδιότητες, τόσο σε υψηλές θερμοκρασίες όσο και σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.

Ενδεικτικά, η σύνθεση των πρώτων πυρίμαχων κραμάτων υψηλής εντροπίας του τύπου WNbMoTa και WNbMoTaV παράχθηκαν μέσω της τήξης τόξου εν κενώ σε ίσο-ατομικές συστάσεις οδηγώντας στην παραλαβή μονοφασικών BCC δομών και στις δύο περιπτώσεις. Οι ιδιαίτερα υψηλές τιμές σκληρότητας των εν λόγω συστημάτων ($HV = 4455 \text{ Mpa}$ και $HV = 5250 \text{ Mpa}$, αντίστοιχα) ήταν μεγαλύτερες από αυτές των επιμέρους στοιχείων που συνιστούσαν κάθε κράμα, υποδεικνύοντας τη λειτουργία ενός μηχανισμού ενίσχυσης μέσω της δημιουργίας στερεού διαλύματος [39]. Επιπροσθέτως, στα δύο προαναφερθέντα πυρίμαχα συστήματα, εξετάστηκαν περαιτέρω οι μηχανικές τους ιδιότητες τόσο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, όσο και σε υψηλές θερμοκρασίες (έως τους 1600°C). Σε όλες τις περιπτώσεις, τα κράματα ανταποκρίθηκαν αποτελεσματικά και σε ότι αφορά τις μηχανικές καταπονήσεις που εφαρμόστηκαν σε αυτά [40].

1.5.4 Συστήματα HEAs με προσθήκη καρβιδίων.

Ο άνθρακας έχει αποδειχθεί ότι είναι ένα από τα πιο αποτελεσματικά στοιχεία διάμεσου κράματος στους χάλυβες, ενισχύοντας σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες και τις ιδιότητες φθοράς με το στερεό διάλυμα και την καθίζηση των καρβιδίων [44,45]. Συνεπώς, είναι προφανές ότι τα

συστήματα αυτά μπορούν να προσφέρουν πληθώρα δυνατοτήτων για το σχεδιασμό σύνθεσης των HEA. Ωστόσο, μέχρι στιγμής, συστήματα αυτού του είδους έχουν μελετηθεί κυρίως για την μικροδομή, την αντοχή και την ολκιμότητα τους [46-50], ενώ η σκληρότητα και η αντοχή τους σε φθορά έχουν λάβει πολύ λιγότερη προσοχή.

Οι Stepanov et al. [51] εξερεύνησαν την επίδραση της περιεκτικότητας σε άνθρακα στη δομή και τη σκληρότητα των HEA που βασίζονται σε CoCrFeMnNi. Με την αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα, το κλάσμα όγκου των καρβιδίων M_7C_3 ($M=Cr$ κυρίως) στα HEA αυξήθηκε, γεγονός που οδηγεί κι αυτό στην αύξηση της μικροσκληρότητας από 160 HV (για CoCrFeMnNi) σε 275 HV (CoCrFeMnNiC_{0,25}). Οι Chem et al. [52] διαπίστωσαν πως τα κράματα $(Fe_{40}Mn_{40}Co_{10}Cr_{10})_{100-x}C_x$ θα μπορούσαν να επιτύχουν συνδυασμό υψηλής αντοχής σε εφελκισμό, ολκιμότητας και σκληρότητας. Η ολκιμότητα εξασφαλίζεται περαιτέρω για ενιαία δομή FCC που διατηρείται λόγω του κατάλληλου κράματος άνθρακα.

Οι Fan et al. [53] διαπίστωσαν ότι τόσο η αντοχή όσο και η θλιπτική τάση καταπόνησης των AlFeCoNiC_x HEAs αυξήθηκαν σημαντικά με την αύξηση της περιεκτικότητας σε άνθρακα. Επίσης παρατηρήθηκε πως η προσθήκη άνθρακα προάγει το σχηματισμό φάσης FCC. Οι Ko et al. [54] παρατήρησαν σωματίδια καρβιδίου $M_{23}C_6$ και M_7C_3 στη μήτρα και στα όρια κόκκων του FCC CoCrFeMnNiC HEA.

Οι Zhou et al. [55] μελέτησαν το σύστημα $(FeCoCrNi)_{1-x}(WC)_x$ για $x = 3-11$ % και τα ευρήματά τους περιλάμβαναν τη διατήρηση φάσης FCC του βασικού κράματος FeCoCrNi ακόμα και σε μεγαλύτερες προσθήκες καρβιδίου. Παράλληλα στη μικροδομή εντοπίστηκαν καρβίδια WC και καρβίδια πλούσια σε Cr.

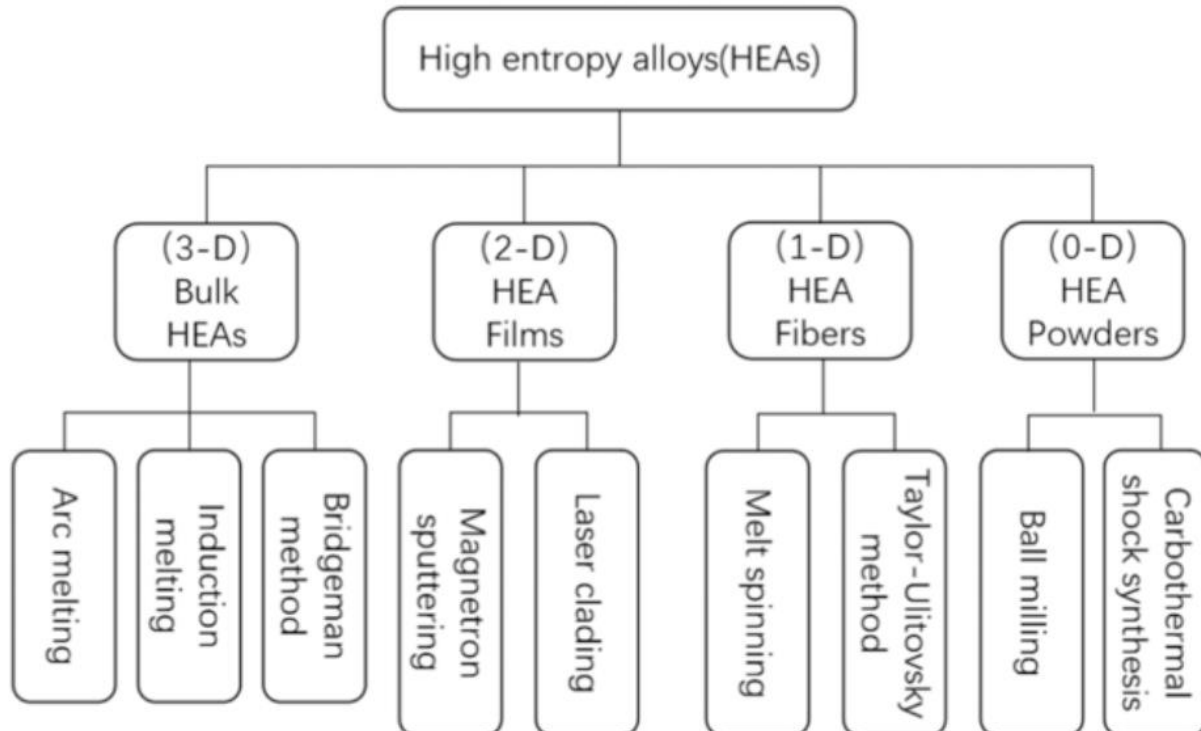
Παρόλα αυτά, η προσθήκη άνθρακα προς δημιουργία καρβιδίων είναι ικανή να μεταβάλλει την κρυσταλλική δομή ενός HEA. Το κράμα (NbTaMoW)C που συντήχθηκε στους 1800°C δείχνει μια μονοφασική δομή FCC ύστερα από ανάλυση XRD, υποδηλώνοντας ότι τα μεταλλικά στοιχεία (Nb, Ta, Mo, W) και C υφίστανται επαρκή διάχυση και σχηματίζονται τα καρβίδια NbC, TaC και MoC [56].

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2

Σύνθεση, Ιδιότητες και Εφαρμογές HEAs

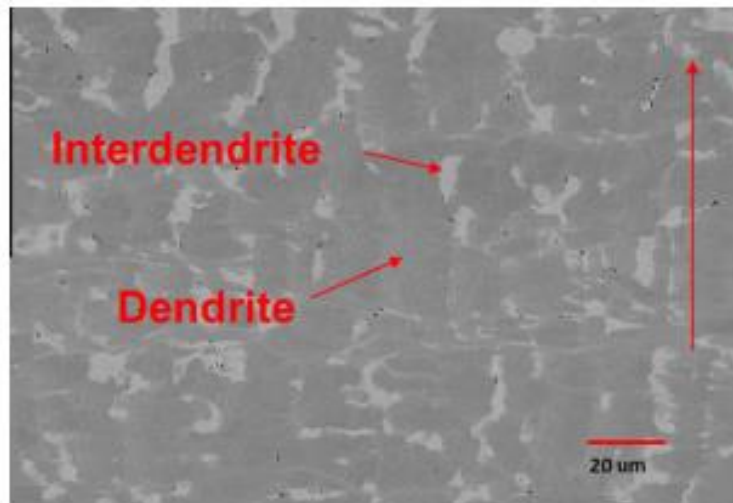
2.1 Σύνθεση HEAs

Για την παρασκευή των διαφόρων κραμάτων υψηλής εντροπίας, υπάρχει μεγάλη ποικιλία μεθόδων που μπορεί να χρησιμοποιηθεί, είτε αυτά είναι ισοατομικά είτε μη ισοατομικά κράματα. Οι πιο ευρέως χρησιμοποιούμενες μέθοδοι σύνθεσης ταξινομούνται σε τρεις κύριες κατηγορίες σύμφωνα με την αρχική κατάσταση των υλικών που χρησιμοποιούνται για την προετοιμασία των κραμάτων. Οι κατηγορίες αυτές είναι (α) από την υγρή κατάσταση, (β) από τη στερεά κατάσταση και (γ) από την αέρια φάση. Ωστόσο υπάρχει μια ακόμα ταξινόμηση των μεθόδων σύνθεσης ανάλογα με το επιθυμητό προϊόν που θέλουμε να καταλήξουμε. Σε αυτήν την περίπτωση οι μέθοδοι διακρίνονται με το αν θέλουμε να φτιάξουμε ένα HEA σαν ογκώδες στερεό (σε τρεις διαστάσεις), σαν επικάλυψη (δυο διαστάσεις), σαν ίνα (μια διάσταση) ή σα σκόνη (μηδενική διάσταση) όπως φαίνεται και στην Εικόνα 12 [28,29].



Εικόνα 12 Ταξινόμηση μεθόδων σύνθεσης HEAs [29].

Η πιο διαδεδομένη κατηγορία σύνθεσης ενός κράματος υψηλής εντροπίας, προέρχεται από την κατηγορία της υγρής κατάστασης ή αλλιώς από την κατηγορία των 3-D υλικών και είναι η μέθοδος της τήξης τόξου εν κενό (Vacuum Arc Melting – VAM) η οποία χρησιμοποιήθηκε και στην παρούσα διπλωματική εργασία. Γενικά προτιμάται η συγκεκριμένη μέθοδος διότι επιτυγχάνονται υψηλές θερμοκρασίες της τάξης των περίπου 3000°C κατά τη διάρκεια της, όπου είναι επαρκής η θερμοκρασία ώστε να τηχθούν ακόμα και τα πιο δύστηκτα μέταλλα καθώς προσφέρει και αυξημένη χημική και μηχανική ομοιογένεια. Ωστόσο, στα μειονεκτήματα της μεθόδου συγκαταλέγεται η πιθανότητα μικρής απώλειας αρχικού άτηκτου υλικού εάν αυτό βρίσκεται υπό τη μορφή σκόνης, λόγω επιβολής κενού καθώς και η παραλαβή ετερογενών μικροδομών. Το τελευταίο οφείλεται κυρίως στον αργό ρυθμό ψύξης, ο οποίος οδηγεί σε ποικίλους μηχανισμούς διαφορισμού κι έτσι μια τυπική μικροδομή στερεοποίησης των HEAs, που έχουν παραχθεί με τη μέθοδο αυτή, φέρει δενδριτικά χαρακτηριστικά με στοιχεία διαφορισμού εντός των ενδροδεδριτικών περιοχών που στερεοποιούνται τελευταίες. Μια τέτοια χαρακτηριστική μορφολογία φαίνεται στην Εικόνα 13 για το κράμα $Al_{10.5}CoCrFeNi$ που συντέθηκε μέσω του VAM [32].

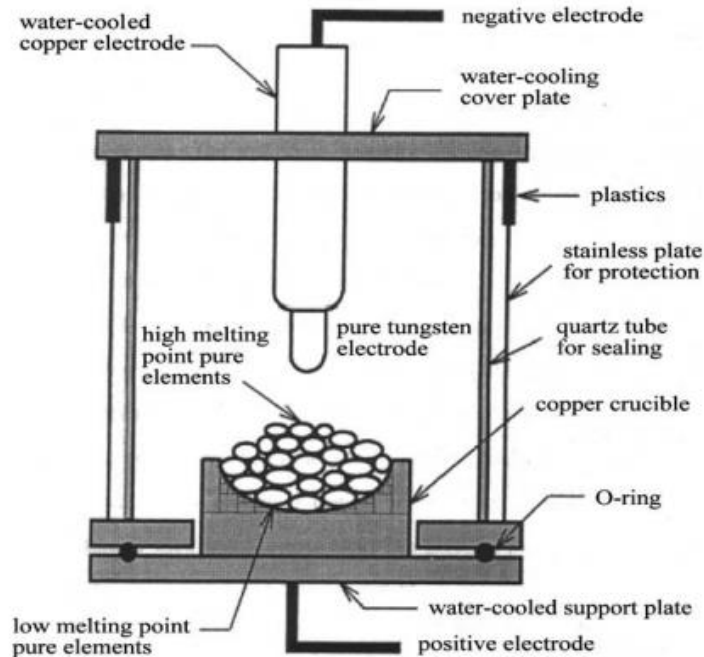


Εικόνα 13 Μικροδομή του κράματος $Al_{10.5}CoCrFeNi$ παραγόμενο από VAM όπου διακρίνονται οι δενδρίτες και οι ενδοδενριτικοί σχηματισμοί [32].

Συνεπώς, γίνεται αντιληπτό πως η πιο γρήγορη ψύξη κατά τη στερεοποίηση είναι πιθανό να αναστείλει το σχηματισμό δευτερογενών φάσεων και να οδηγήσει σε παραλαβή μονοφασικών κραμάτων. Το στοιχείο αυτό ανοίγει νέους δρόμους στη μελέτη του κατά πόσο η λήψη μονοφασικών HEAs είναι αποτέλεσμα μόνο θερμοδυναμικών παραγόντων ή εάν υπάρχουν κι άλλοι λόγοι, όπως κινητικοί, οι οποίοι οδηγούν σε αυτές τις διαμορφώσεις.

2.1.1 Τεχνική τήξης τόξου εν κενό (Vacuum Arc Melting – VAM)

Η τεχνική τήξης τόξου εν κενό περιλαμβάνει ένα θάλαμο μέσα στον οποίο δημιουργείται τόξου μεταξύ του ηλεκτροδίου το βολφραμίου και της υδρόψυκτης βάσης χαλκού, στην οποία τοποθετείται το δείγμα προς τήξη όπως φαίνεται και στην Εικόνα 14 [31].



Εικόνα 14 Σχηματική αναπαράσταση του φούρνου VAM [31].

Αρχικά εφαρμόζεται κενό μέσω αντλίας και αφού επιτευχθεί αυτό, εφαρμόζουμε συνεχής ροή αδρανούς αερίου (Αργό, Ar), ρυθμίζεται η ένταση του ρεύματος και ακουμπώντας τη μύτη του Βολφραμίου στην υδρόψυκτη βάση δημιουργείται το τόξο, το οποίο κατευθύνουμε πάνω στο δείγμα μας ώστε να τηχθεί, ενώ ταυτόχρονα υπάρχει ανοιχτή παροχή νερού ώστε να ψύχεται η χάλκινη βάση και τα χάλκινα μέρη του θαλάμου. Αξίζει να σημειωθεί πως μέσα στο θάλαμο τοποθετείται μια σταγόνα Τιτανίου η οποία λειτουργεί σαν παγίδα και δεσμεύει τυχόν οξυγόνο που υπάρχει μέσα στο θάλαμο το οποίο δεν έχει αφαιρεθεί ολοκληρωτικά εφαρμόζοντας το κενό. Για να επιτευχθεί καλύτερη ομογενοποίηση του υλικού, γίνεται κατάλληλος αριθμός ανατήξεων και αφού το υλικό έχει τηχθεί και ομογενοποιηθεί πλήρως γίνεται παύση της λειτουργίας του θαλάμου. Με το πέρας της διαδικασίας αυτής, το παραγόμενο υλικό έχει ελλειψοειδή συμπαγή μορφή και είναι έτοιμο για μετέπειτα χρήση και μελέτη.

2.2 Ιδιότητες HEAs

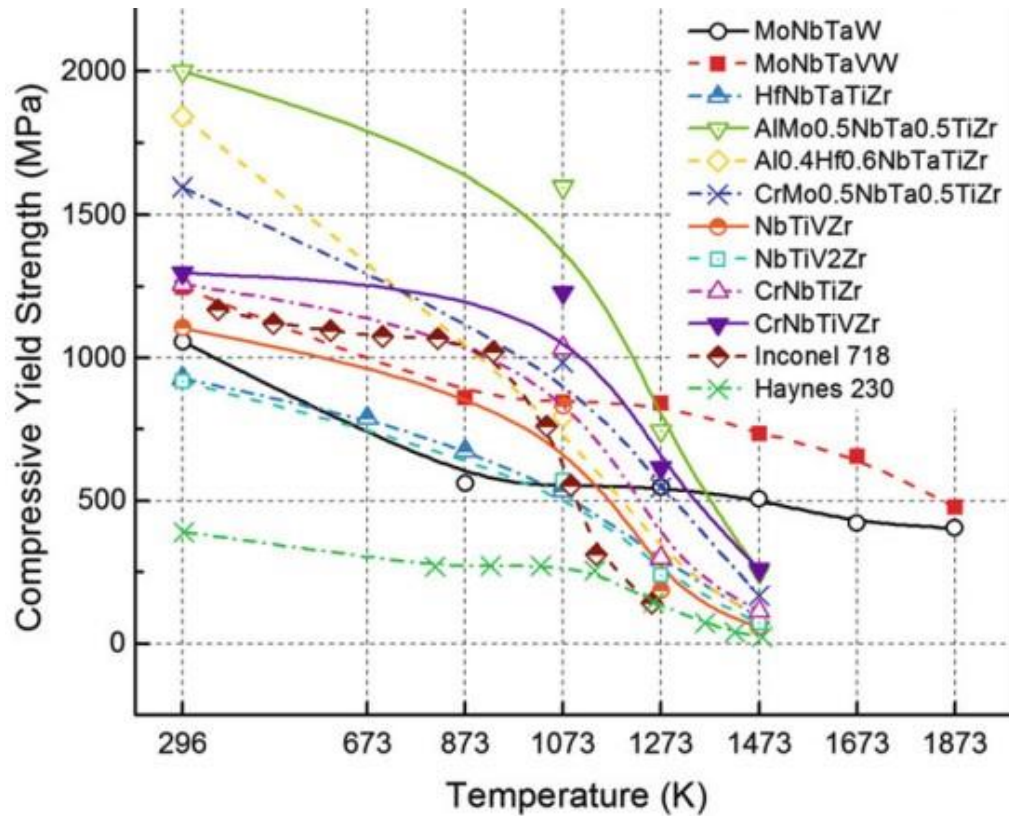
Τα HEAs κατασκευάστηκαν με το σκεπτικό των κλασικών κραμάτων, δηλαδή την ένωση περισσότερων από δυο μεταλλικών στοιχείων ώστε να παραχθεί ένα τελικό προϊόν το οποίο θα έχει ιδιότητες, ίδιες και ίσως καλύτερες από τα αρχικά στοιχεία που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεσή τους. Ήδη από το 2004 από όπου έγινε και αρχή για την μελέτη των HEAs, έχουν εισαχθεί δυναμικά στο ερευνητικό περιβάλλον μαγνητίζοντας το ενδιαφέρον πολλών ερευνητών.

Αυτό το έντονο ενδιαφέρον, οφείλεται στο γεγονός ότι τα κράματα αυτά, έχουν ένα ευρύ φάσμα μηχανικών ιδιοτήτων και πολλά από αυτά έχει αναφερθεί πως έχουν πολλά υποσχόμενες ιδιότητες, όπως υψηλές τιμές σκληρότητας, μεγάλη ολκιμότητα, εξαιρετική αντοχή στην κόπωση και καλή αντοχή στη θραύση [59]. Στις παρακάτω υπό παραγράφους θα γίνει μια σύντομη αναφορά στις ποικίλες ιδιότητες των HEAs, συμπεριλαμβανομένων των μηχανικών, τριβολογικών και άλλων σημαντικών ιδιοτήτων τους, όπως η συμπεριφορά τους σε ερπυσμό.

2.3 Μηχανικές Ιδιότητες

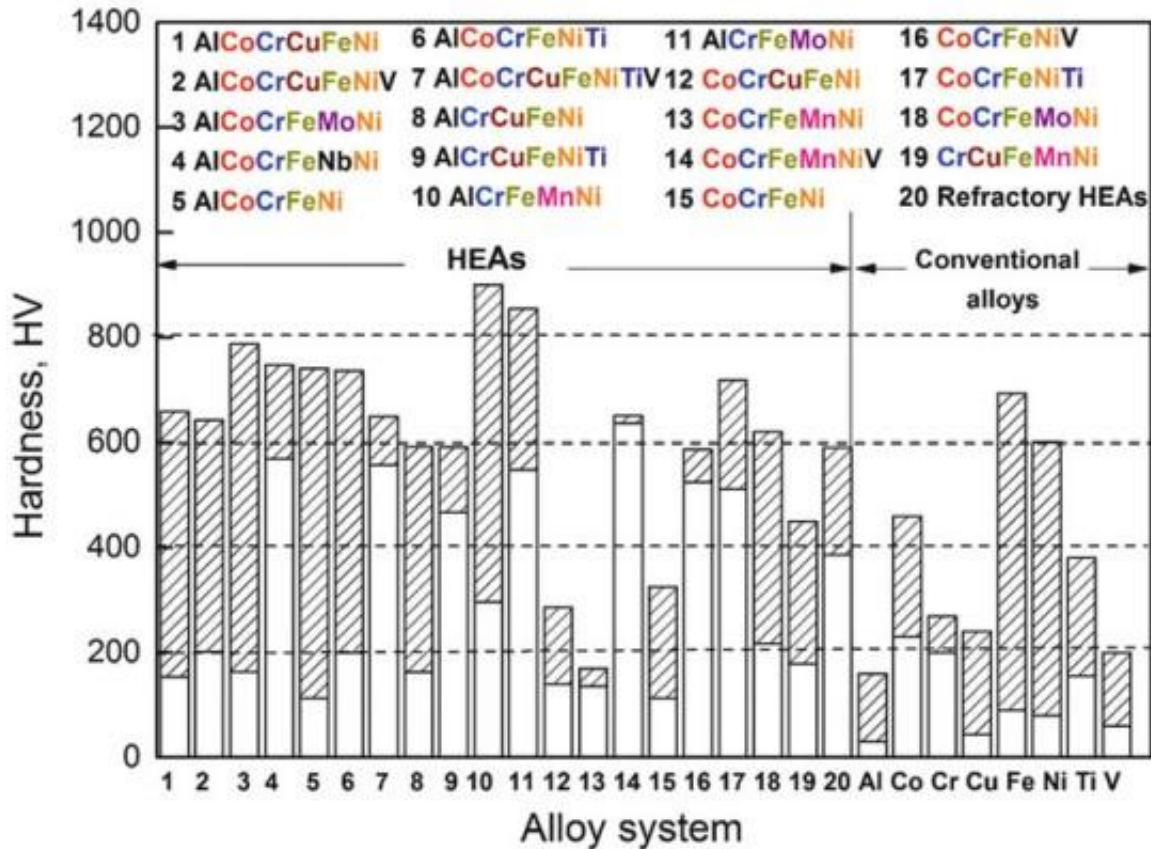
Στα HEAs, σε αντίθεση με τα συμβατικά κράματα, ο βασικός παράγοντας που επηρεάζει τις μηχανικές τους ιδιότητες, όπως αντοχή, σκληρότητα κ.α., είναι τα είδη των κρυσταλλικών δομών που εμφανίζονται στο τελικό προϊόν και όχι απαραίτητα οι ιδιότητες των αρχικών στοιχείων [60]. Κράματα με κρυσταλλική δομή BCC, συνήθως παρουσιάζουν πολύ υψηλές τιμές ορίων διαρροής και περιορισμένη πλαστικότητα, ενώ αυτά που κρυσταλλώνονται σε δομή FCC εμφανίζουν χαμηλό όριο διαρροής και υψηλή πλαστικότητα. Στην περίπτωση συνύπαρξης BCC και FCC δομής αναμένεται μία μίξη μηχανικών ιδιοτήτων όπως υψηλή αντοχή και καλή ολκιμότητα ταυτόχρονα. Ωστόσο, ιδιότητες όπως η σκληρότητα μπορεί να διαφέρουν όχι μόνο μεταξύ των διαφορετικών δομών, αλλά και μεταξύ της ίδιας μικροδομής. Χαρακτηριστικό παράδειγμα αποτελεί η διαφορετική τιμή σκληρότητας δενδριτικών και ενδοδενδριτικών περιοχών σε ένα HEA[1].

Ένας ακόμα σημαντικός παράγοντας, υπεύθυνος για τις πλαστικές ιδιότητες των HEA είναι οι διαταραχές και το πως αυτές αλληλοεπιδρούν με τα έντονα παραμορφωμένα κρυσταλλικά πλέγματα ή με τις ατέλειες όπως οι διδυμίες και τα σφάλματα επιστοίβωσης. Αυτό το χαρακτηριστικό, επιβεβαιώνει τον καθολικά διαφορετικό μηχανισμό ενίσχυσης στερεού διαλύματος των HEAs σε σχέση με τα συμβατικά κράματα. Πέρα από αυτό, η μηχανική συμπεριφορά μπορεί να επηρεασθεί από παράγοντες όπως είναι η σύσταση, οι διάφορες κατεργασίες στο τελικό προϊόν (π.χ. ανόπτηση), η θερμοκρασία, οι ρυθμοί παραμόρφωσης καθώς ακόμα και το μέγεθος των δειγμάτων [59]. Ενδεικτικά, συνήθως τα HEAs έχουν υψηλά σημεία τήξης και έτσι το υψηλό όριο διαρροής μπορεί να διατηρηθεί ακόμα και σε αρκετά υψηλές θερμοκρασίες, συγκριτικά με συμβατικά κράματα, όπως φαίνεται και στην Εικόνα 15 [59].



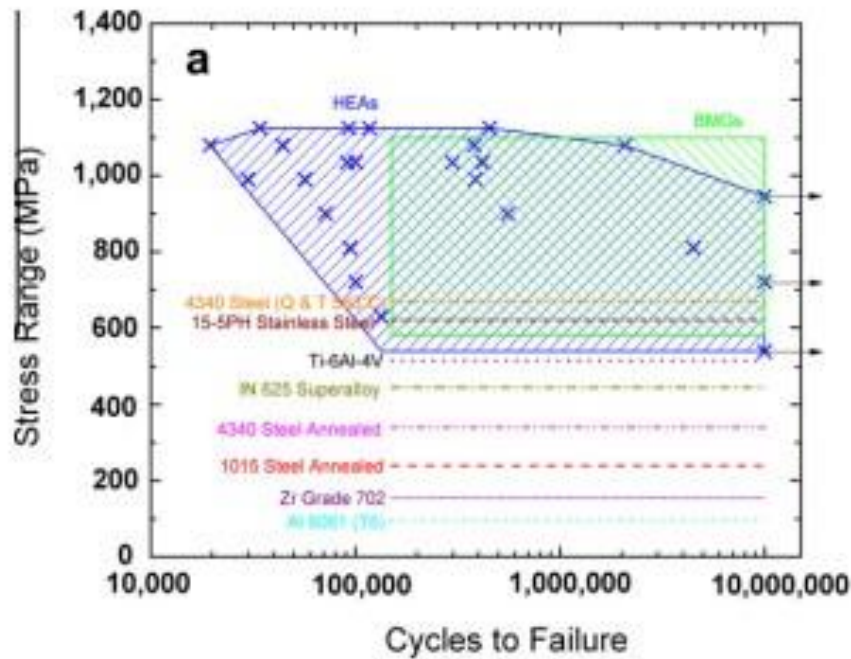
Εικόνα 15 Διάγραμμα εξάρτησης του ορίου διαρροής υπο θλίψη των HEAs και άλλων συμβατικών κραμάτων, συναρτήσει θερμοκρασίας [59].

Για τη σκληρότητα των HEAs υπάρχει ένα εύρος τιμών και εξαρτάται συνήθως από το κραματικό σύστημα και τις μεθόδους σύνθεσης που έχουν επιλεγεί για το κάθε κράμα. Η μέτρηση της σκληρότητας αποτελεί μια δοκιμή που διεξάγεται εύκολα και γρήγορα χωρίς την απαίτηση πολλών δοκιμών και συνήθως αποτελεί την πρώτη μηχανική μέτρηση σε κάθε μελετώμενο HEA. Οι τιμές σκληρότητας για τα 20 HEAs που έχουν μελετηθεί περισσότερο, σε σύγκριση με τα συμβατικά κράματα, βασιζόμενα κυρίως σε στοιχεία όπως Al, Co, Cr, Cu, Fe, Ni, Ti και V φαίνονται στην Εικόνα 16 [59], η οποία επιβεβαιώνει αυτό που ειπώθηκε σχετικά με το εύρος τιμών. Χυτά κράματα FCC δομής, παρουσιάζουν χαμηλές τιμές σκληρότητας σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ αυτά που περιέχουν μεγαλύτερα ποσοστά Al και Ti συμβαίνει ακριβώς το αντίθετο λόγω σχηματισμού ισχυρών δευτερογενών φάσεων [61,62].



Εικόνα 16 Τιμές σκληρότητας συναρτήσει συστημάτων HEAs [59].

Μια από τις πιο σημαντικές τόσο για την βιομηχανία όσο και για καθαρά μηχανικές εφαρμογές, είναι η αντοχή των HEA σε κόπωση. Το πρώτο σύστημα που μελετήθηκε για τη συμπεριφορά του σε κόπωση ήταν το $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$. Τα δείγματα που παράχθηκαν με τήξη τόξου υπέστησαν απόπτωση στους 1000°C για 6 ώρες, ψύχθηκαν με νερό, υπέστησαν ψυχρή έλαση και τα φύλα έλασης κατεργάστηκαν σε δείγματα κόπωσης για δοκιμή κόπωσης με κάμψη τεσσάρων σημείων. Τα αποτελέσματα αυτής της μελέτης, φανέρωσαν ότι το συγκεκριμένο HEA παρουσιάζει εξαιρετικά μεγάλη διάρκεια ζωής σε κόπωση σε σχετικά υψηλές τάσεις και υψηλό όριο αντοχής (540-945 MPa), υπερνικώντας ορισμένα από τα συμβατικά κράματα και bulk μεταλλικά γυαλιά όπως φαίνεται και στην Εικόνα 17 [32].



Εικόνα 17 Συγκριτικό διάγραμμα ορίου κόπωσης μεταξύ του προαναφερθέντος HEA και άλλων συμβατικών κραμάτων και μεταλλικών υάλων [32].

2.4 Συμπεριφορά HEAs σε φθορά

Με τον όρο φθορά περιγράφεται η διαδικασία που περιλαμβάνει τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των επιφανειών και, πιο συγκεκριμένα, την αφαίρεση και την παραμόρφωση υλικού από τη μία επιφάνεια ως αποτέλεσμα της μηχανικής δράσης της αντιμαχόμενης επιφάνειας [63]. Η αντίσταση σε φθορά και η συμπεριφορά υπό συνθήκες τριβής είναι δυο πολύ σημαντικά χαρακτηριστικά ενός υλικού το οποίο πρόκειται να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές όπου συμμετέχουν κινούμενα μέρη και σε περιβάλλοντα υψηλών θερμοκρασιών. Ιδανικά υλικά για τέτοιες εφαρμογές είναι αυτά που σε γενικές γραμμές είναι σκληρά, θερμικώς σταθερά και χημικώς αδρανή, γεγονός το οποίο καθιστά την ανάπτυξη αυτού του είδους των υλικών μια μεγάλη πρόκληση

.Οι πιο συνηθισμένες διεργασίες φθοράς παρατίθενται παρακάτω.

- Η φθορά πρόσφυσης (adhesive) ή ολίσθησης και παρατηρείται όταν δυο ομαλές επιφάνειες ολισθαίνουν η μια πάνω στην άλλη, ενώ τμήματα της μιας αποκόβονται και προσκολλούνται στην άλλη.

- Η φθορά εκτριβής (abrasive), όπου είναι η απώλεια υλικού από τη διέλευση σκληρών σωματιδίων από μια επιφάνεια.
- Η φθορά επιφανειακής κόπωσης (surface fatigue) , όπου οδηγεί στην επιφανειακή ρωγμάτωση του υλικού. Η φθορά αυτή είναι αποτέλεσμα της επιφανειακής κόπωσης η οποία οφείλεται σε επαναλαμβανόμενη φόρτιση και αποφόρτιση των σε επαφή επιφανειών, η οποία τελικά οδηγεί σε ρωγμάτωση λόγω κόπωσης.
- Η φθορά λόγω παλινδρόμησης (fretting), όπου είναι το είδος φθοράς που αναπτύσσεται κατά την παλινδρομική κίνηση δυο επιφανειών.
- Η φθορά λόγω μηχανικής διάβρωσης (erosive), όπου η απώλεια του υλικού προκύπτει από την επαναλαμβανόμενη επίδραση μικρών, στερεών σωματιδίων τα οποία προσπίπτουν πάνω σε μια στερεή επιφάνεια.
- Η φθορά λόγω χημικής διάβρωσης (corrosive and oxidation). Η διαβρωτική φθορά (corrosive) είναι ένας γενικός όρος που σχετίζεται με οποιαδήποτε μορφή φθοράς που εξαρτάται από μια χημική ή διαβρωτική διεργασία, ενώ η οξειδωτική φθορά (oxidation) αναφέρεται στη φθορά που προκαλείται από το ατμοσφαιρικό οξυγόνο. Και οι δυο αυτές μορφές φθοράς μοιράζονται το εκπληκτικό χαρακτηριστικό ότι ένας γρήγορος ρυθμός φθοράς συνήθως συνοδεύεται από έναν μειωμένο συντελεστή τριβής. [64]

Η ποσότητα του υλικού που αφαιρείται από ένα τριβολογικό σύστημα μετρείται σε σχέση με τη διάρκεια και την έκταση της επαφής. Συγκεκριμένα, ένα κοινό μέτρο φθοράς είναι ο όγκος του υλικού που αφαιρείται ανά μονάδα ολισθαίνουσας απόστασης. Θεωρούμε ένα τριβολογικό σύστημα όπου ένας όγκος V_w του μαλακού συστατικού του ζευγαριού επαφής αφαιρείται με φθορά στο χρονικό διάστημα που απαιτείται για να γίνει η ολισθαίνουσα απόσταση L . Ο όγκος του υλικού φθοράς ανά απόσταση ολίσθησης είναι:

$$W = \frac{V_w}{L}$$

Όσον αφορά τη φθορά πρόσφυσης, οι Holm και Archard [65, 66] κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο λόγος του όγκου φθοράς V_w είναι γενικά ανάλογος με το εφαρμοζόμενο φορτίο F αλλά αντιστρόφως ανάλογος με τη σκληρότητα H της επιφάνειας που φθείρεται, έτσι ώστε:

$$V_w = \frac{KFL}{H}$$

όπου K είναι ένας αδιάστατος συντελεστής φθοράς που εξαρτάται από τα υλικά που βρίσκονται σε επαφή. Θεωρείται ότι κατά τη διάρκεια μιας τέτοιας αλληλεπίδρασης τα υλικά επαφής παραμορφώνονται πλαστικά κάτω από το εφαρμοζόμενο φορτίο.

Οι τριβολογικές ιδιότητες ήταν από τις πρώτες ιδιότητες που μελετήθηκαν στα κράματα υψηλής εντροπίας. Ένα από τα πρώτα συστήματα που μελετήθηκε ως προς την αντοχή σε φθορά ολίσθησης (Abrasion Wear Resistance) ήταν το $Al_xCoCrCuFeNi$. Η περιεκτικότητα του Al στο συγκεκριμένο κράμα, επηρεάζει σημαντικά τις ιδιότητες του. Με χαμηλή περιεκτικότητα σε Al το κράμα είναι όλκιμο και παρουσιάζει μεγάλες αυλακώσεις και αποκόλληση σε φθορά. Αυξάνοντας την περιεκτικότητά του, παρουσιάζεται σημαντική βελτίωση στην αντίσταση στη φθορά, γεγονός που αποδίδεται, στην υψηλή σκληρότητα του, η οποία όχι μόνο αντιστέκεται στην πλαστική παραμόρφωση και την αποκόλληση, αλλά επίσης συμβάλει στην δημιουργία ενός φιλμ οξειδίου το οποίο κι αυτό με τη σειρά του βοηθά στην αντίσταση στη φθορά [67].

Ένα ακόμα σύστημα που έχει μελετηθεί από τους Chen et al είναι αυτό που αναφέρθηκε στην παραπάνω παράγραφο, με τη διαφορά ότι αυτοί πρόσθεσαν βανάδιο στο κράμα σε διαφορετικές περιεκτικότητες. Με λίγη προσθήκη βαναδίου, τα κράματα $Al_{0.5}CoCrCuFeNiV_x$ αποτελούνταν από μια απλή δομή στερεού διαλύματος FCC. Καθώς η περιεκτικότητα σε βανάδιο φτάνει το 0,4, εμφανίζεται μια δομή BCC η οποία περιβάλλει τους δενδρίτες FCC. Για $x=0,4$ έως 1,0, το κλάσμα όγκου της φάσης δομής BCC αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε βανάδιο. Όταν $x=1,0$, οι δενδρίτες FCC αντικαθίστανται πλήρως από δενδρίτες BCC. Η φάση που μοιάζει με βελόνα σχηματίζεται στη σπονδυλική δομή του BCC και αυξάνεται από $x=0,6$ σε 1,0 αλλά εξαφανίζεται από $x=1,2$ σε 2,0. Η σκληρότητα και η αντοχή στη φθορά των κραμάτων δοκιμάστηκαν και βρέθηκαν αλλαγές με την εξέλιξη της μικροδομής. Οι τιμές σκληρότητας των κραμάτων αυξάνονται όταν η περιεκτικότητα σε βανάδιο αυξάνεται από 0,4 σε 1,0 και φτάνει στο μέγιστο (640 HV) σε περιεκτικότητα σε βανάδιο 1,0. Η αντίσταση στη φθορά αυξάνεται κατά περίπου 20% καθώς η περιεκτικότητα σε βανάδιο αυξάνεται από $x=0,6$ σε 1,2 και μειώνεται πέρα από το $x=1,2$. Συνεπώς η βέλτιστη περιεκτικότητα προσθήκης βαναδίου είναι μεταξύ $x=1,0$ και 1,2 [68].

2.4.1 Συμπεριφορά HEAs με προσθήκη καρβιδίων σε φθορά

Τα περισσότερα από τα HEA αποτελούνται μόνο από μεταλλικά στοιχεία, ενώ μερικά HEA περιέχουν και μη μεταλλικά στοιχεία, όπως στη περίπτωση προσθήκης στοιχείων B, Si και C για τη βελτίωση της αντοχής, της σκληρότητας, της αντίστασης στην οξείδωση, της αντοχής στη φθορά, της μαγνητικής ιδιότητες, και άλλων ιδιοτήτων. Είναι γνωστό ότι η προσθήκη του στοιχείου C σε ορισμένα παραδοσιακά κράματα βελτιώνει τις μηχανικές τους ιδιότητες. Προς το παρόν, οι μελέτες όπου αφορούν HEA με προσθήκη του στοιχείου C είναι λιγότερες αλλά δείχνουν ότι η προσθήκη του στοιχείου του C μπορεί να βελτιώσει τη σκληρότητα και την αντοχή τους. Ιδιότητες όπως αντοχή, σκληρότητα και αντίσταση σε φθορά είναι έννοιες που συνήθως συνδέονται και συνεπώς βελτίωση ή αλλαγή της μίας ιδιότητας οδηγεί και σε ανάλογη αλλαγή στις υπόλοιπες. Σε αντίθεση με τα HEA με δομή BCC, τα HEA με δομή FCC συνήθως

παρουσιάζουν καλή ολκιμότητα αλλά όχι τόσο καλή αντοχή. Συνεπώς, με επαγωγική σκέψη, προέκυψε η ιδέα, πως η προσθήκη C σε καθαρή μορφή ή με τη μορφή καρβιδίων μπορεί να λειτουργήσει ως μηχανισμός ενίσχυσης και να βελτιώσει ιδιότητες όπως αντοχή, σκληρότητα και αντίσταση στη φθορά των FCC HEAs.

Γενικά, η επιλογή καρβιδίων για το εκάστοτε HEA, ακολουθεί την ίδια γραμμή με την προσθήκη καρβιδίων σε χάλυβες. Συνηθισμένες προσθήκες αποτελούν τα WC, SiC, TiC, NbC καθώς και VC

Έχουν γίνει αναφορές για εκπληκτική πτώση του ρυθμού φθοράς με την προσθήκη C έως και κατά δώδεκα φορές [69] λόγω ενίσχυσης διαλύματος και δημιουργίας καρβιδίων. Επίσης προσθήκη C ήδη δεσμευμένο σε καρβίδια δείχνει αύξηση της αντίστασης σε φθορά. Το NbC είναι ικανό να ενισχύσει τη μήτρα HEA με ενίσχυση στερεού διαλύματος και να βελτιώσει την τριβολογική συμπεριφορά δειγμάτων χωρίς να απαιτείται μεγάλη προσθήκη, ενώ παράλληλα η παρουσία του μπορεί να προκαλέσει εκλέπτυνση κόκκου [70].

Ακόμα στη βιβλιογραφία αναφέρεται πως προσθήκη WC σε HEA [71] συμβάλει στη βελτίωση της σκληρότητας και της αντοχής στη φθορά. Παρά την προσθήκη WC που θεωρείται από τις καλύτερες επιλογές για ενίσχυση κραμάτων, μπορεί η αντίσταση σε φθορά να μειώνεται. Ο μηχανισμός ενίσχυσης πιθανώς αποδίδεται στο σκληρό σωματίδιο WC και στην καθίζηση καρβιδίων. Επειδή εδώ παρουσιάζονται δύο ανταγωνιστικοί μηχανισμοί φθοράς, η τριβολογική ανταπόκριση δεν ακολουθεί την αύξηση της σκληρότητας. Με την αύξηση της περιεκτικότητας του WC, οι συντελεστές τριβής στην αρχή αυξάνονται, αλλά στη συνέχεια μειώνονται. Συνεπώς, γίνεται αντιληπτό πως ο συνδυασμός HEA-C δεν είναι απαραίτητα ευεργετικός και χρειάζεται επιπλέον μελέτη σε τέτοιου είδους συστήματα.

2.5 Νανοδιείσδυση και ερπυσμός στα HEAs.

Η νανοδιείσδυση, είναι μια τεχνική δοκιμής που χρησιμοποιείται στην επιστήμη των υλικών και στη μεταλλουργία για μετρήσεις μηχανικών ιδιοτήτων μέσω μικρών όγκων του υλικού, συνήθως στην κλίμακα των νανομέτρων. Η τεχνική αυτή περιλαμβάνει τη διείσδυση ενός διεισδυτή στο υλικό μελέτης, τη μέτρηση της δύναμης που απαιτείται ώστε να δημιουργηθεί το ίχνος της διείσδυσης καθώς και το βάθος και το σχήμα της διείσδυσης. Μέσω των αποτελεσμάτων που προκύπτουν από τις δοκιμές νανοδιείσδυσης, μπορεί να εξαχθούν συμπεράσματα και αποτελέσματα για το μέτρο ελαστικότητας του υλικού, η σκληρότητά του, το όριο διαρροής καθώς και η συμπεριφορά σε παραμόρφωση [72].

Στη μεταλλουργία, ο όρος "ερπυσμός", αναφέρεται στην χρονικά εξαρτώμενη πλαστική παραμόρφωση ενός υλικού στο οποίο ασκείται σταθερό φορτίο, ακόμα κι αν αυτό το φορτίο έχει τιμή μικρότερη από το όριο διαρροής του υλικού.

Η πρώτη προσέγγιση και αναφορά στον ερπυσμό μέσω της νανοδιείσδυσης έγινε από τους Li et al. [73]. Στα πρώτα στάδια της μελέτης, εντοπίστηκαν δύο διακριτές περιοχές κάτω από την διείσδυση: μια ζώνη υδροστατικής πίεσης, όπου δεν υπάρχει πλαστικότητα, ακολουθούμενη από μια ελαστική πλαστική περιοχή, όπου μπορεί να συμβεί πλαστική παραμόρφωση και να συσσωρευτούν φαινόμενα ερπυσμού. Μέσω της μελέτης αυτής, προτάθηκαν διάφοροι μηχανισμοί ερπυσμού:

- α) ο μηχανισμός ολίσθησης εξάρθρωσης λόγω της ανάπτυξης υψηλών τάσεων εντός της ελαστικής-πλαστικής περιοχής (ένας μηχανισμός που επικρατεί ειδικά σε χαμηλές θερμοκρασίες)
- β) ο μηχανισμός τύπου νόμου ισχύος, που χαρακτηρίζεται από μια μικτή λειτουργία αναρρίχησης-ολίσθησης των διαταραχών, η οποία είναι εμφανής σε υψηλές θερμοκρασίες (ο μηχανισμός ελέγχεται κυρίως από τις υψηλότερες θερμοκρασίες)
- γ) ο μηχανισμός όπου ο αρχικός νόμος ισχύος της αναρρίχησης ολίσθησης υποδιαιρείται σε μικτή λειτουργία αναρρίχησης-ολίσθησης των διαταραχών όταν υπάρχουν υψηλές καταπονήσεις μαζί με υψηλές θερμοκρασίες
- δ) ερπυσμός λόγω διάχυσης, όπου οι διαφορές των πεδίων τάσης μεταξύ των υδροστατικών και των ελαστικών πλαστικών ζωνών δημιουργούν κλίσεις χημικού δυναμικού, οι οποίες οδηγούν σε ατομική διάχυση και ροή υλικού από την υδροστατική ζώνη κάτω από τον διεισδυτή, στη ζώνη ελαστικού πλαστικού 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 τη διάχυση των ορίων των κόκκων.

Σε αυτά, ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει το γεγονός ότι μόνο ο τελευταίος μηχανισμός φαίνεται να εξαρτάται από το εξωτερικά εφαρμοζόμενο φορτίο.

2.5.1 Σκληρότητα διείσδυσης και μέτρο ελαστικότητας

Μια ιδιαίτερα σημαντική ποσότητα είναι η σκληρότητα διείσδυσης στη μέση πίεση της επαφής, και εντοπίζεται διαιρώντας το φορτίο του διεισδυτή με την προβαλλόμενη περιοχή επαφής. Η μέση πίεση επαφής, όταν προσδιορίζεται υπό συνθήκες μιας πλήρως αναπτυγμένης πλαστικής ζώνης, ορίζεται συνήθως ως η "σκληρότητα διείσδυσης" H_{it} του υλικού του δείγματος. Σε δοκιμές νανοδιείσδυσης, μετράται η μετατόπιση του διεισδυτή ενώ, το μέγεθος της περιοχής επαφής (σε πλήρες φορτίο) εκτιμάται από το βάθος διείσδυσης, με τη γνωστή γεωμετρία της εσοχής. Για μία ακραία περίπτωση ενός άκαμπτου πλαστικού στερεού, όπου υπάρχει μικρή ελαστική ανάκτηση του υλικού, η μέση πίεση επαφής σε κατάσταση πλήρως αναπτυγμένης πλαστικής ζώνης, είναι μία πραγματική αναπαράσταση της αντίστασης του υλικού στη μόνιμη παραμόρφωση. Όταν υπάρχει σημαντική ελαστική ανάκτηση, όπως στα κεραμικά όπου ο λόγος E/H είναι χαμηλός, η μέση πίεση επαφής, σε κατάσταση πλήρως αναπτυγμένης πλαστικής ζώνης, δεν είναι ένα πραγματικό μέτρο της αντίστασης του υλικού στην πλαστική παραμόρφωση, αλλά

μάλλον μία μέτρηση της αντίστασης του υλικού σε ένα συνδυασμό ελαστικών και πλαστικών παραμορφώσεων. Η διάκριση αυτή φαίνεται ίσως σε ένα δείγμα από καουτσούκ, το οποίο θα μπορούσε παραμορφώνεται ελαστικά σε ένα τεστ διείδυσης, αλλά υφίσταται πολύ μικρή πραγματική μόνιμη παραμόρφωση. Σε αυτήν την περίπτωση, η οριακή τιμή της μέσης πίεσης επαφής μπορεί να είναι πολύ χαμηλή, αλλά το υλικό είναι πραγματικά πολύ ανθεκτικό στην μόνιμη παραμόρφωση και έτσι η πραγματική σκληρότητα είναι πολύ υψηλή. Στις τεχνικές ανίχνευσης βάθους(ευαισθησίας) που χρησιμοποιούνται στη νανοδιείδυση, το μέτρο ελαστικότητας του δείγματος μπορεί να προσδιοριστεί από την κλίση της αποφόρτισης κατά την απόκριση μετατόπισης – φορτίου. Το μέτρο που μετράται με αυτόν τον τρόπο καλείται επίσημα "μέτρο διείδυσης", E_{it} , του υλικού του δείγματος. Στην ιδανική περίπτωση, το μέτρο διείδυσης έχει ακριβώς την ίδια έννοια με τον όρο "μέτρο ελαστικότητας" ή "Young's modulus", αλλά αυτό δεν ισχύει για ορισμένα υλικά. Η τιμή του μέτρου διείδυσης μπορεί να επηρεαστεί σε μεγάλο βαθμό από την συμπεριφορά του υλικού (π.χ. συσσώρευση), που δεν λαμβάνεται υπόψη στην ανάλυση δεδομένων μετατόπισης – φορτίου. Για αυτόν τον λόγο, πρέπει να δίνεται προσοχή κατά τη σύγκριση του συντελεστή των υλικών, που προέρχεται από διαφορετικές τεχνικές και από διαφορετικούς τύπους δειγμάτων [72].

2.5.2 Διείδυτής Berkovich

Ο διείδυτής Berkovich, χρησιμοποιείται για δοκιμές νανοδιείδυσης επειδή διαμορφώνεται εύκολα σε ένα αιχμηρό σημείο, διασφαλίζοντας έτσι έναν ακριβέστερο έλεγχο της διαδικασίας διείδυσης. Η μέση επαφή πίεσης καθορίζεται συνήθως από μία μέτρηση του βάθους της επαφής διείδυσης h_c (Εικόνα 18), έτσι ώστε η προβαλλόμενη περιοχή της επαφής να δίνεται από την σχέση:

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

όπου $\theta = 65.27^\circ$,

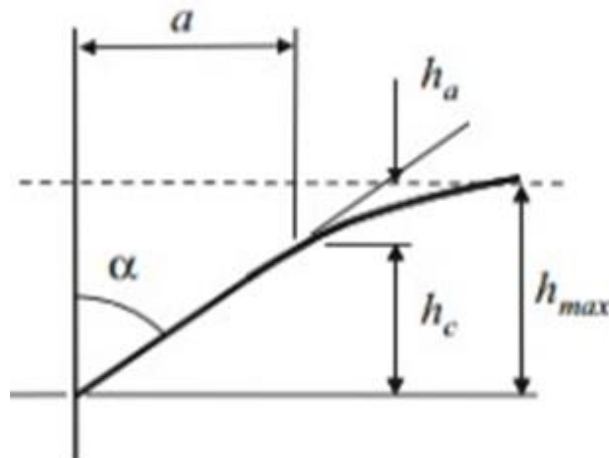
$$A = 24.494 h_c^2 \approx 24.5 h_c^2$$

και ως εκ τούτου η μέση πίεση επαφής, ή η σκληρότητα είναι:

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

Ο αρχικός διείδυτής Berkovich σχεδιάστηκε για να έχει την ίδια αναλογία πραγματικού εμβαδού επιφάνειας προς το βάθος διείδυσης και είχε γωνία έδρας 65.0333° . Δεδομένου ότι είναι

συνηθισμένο να χρησιμοποιείται η μέση πίεση επαφής ως ορισμός της σκληρότητας στην νανοδιείσδυση, οι διεισδυτές Berkovich που χρησιμοποιούνται, έχουν σχεδιαστεί για να έχουν την ίδια αναλογία προβαλλόμενης περιοχής προς το βάθος διείσδυσης με τον διεισδυτή Vickers, στον οποίο η γωνία έδρας είναι $65,27^\circ$. Η ισοδύναμη γωνία κώνου (που δίνει την σχέση μεταξύ της ίδιας περιοχής και του βάθους) είναι $70,296^\circ$. Από τη γεωμετρία, ο λόγος του μήκους από τη μία πλευρά του αποτυπώματος σχετίζεται με το συνολικό βάθος διείσδυσης, με έναν συντελεστή περίπου 7,5. Τόσο για τους διεισδυτές Vickers, όσο και για τους Berkovich, η παραμόρφωση στο υλικό του δείγματος, είναι περίπου 8% [72].



Εικόνα 18 Γεωμετρία επαφής με κωνικό διεισδυτή. [72]

2.5.3 Καμπύλες μετατόπισης-φορτίου

Ο κύριος στόχος της δοκιμής νανοδιείσδυσης είναι η εξαγωγή του μέτρου ελαστικότητας και της σκληρότητας του υλικού του δείγματος, μέσα από πειραματικές ερμηνείες του φορτίου διείσδυσης και του βάθους διείσδυσης. Σε μια τυπική δοκιμή, η δύναμη και το βάθος της διείσδυσης καταγράφονται καθώς το φορτίο εφαρμόζεται από το μηδέν έως κάποιο μέγιστο και στη συνέχεια από τη μέγιστη δύναμη πίσω στο μηδέν. Εάν εμφανιστεί πλαστική παραμόρφωση, τότε απομένει μια αποτύπωση στην επιφάνεια του δείγματος. Σε αντίθεση με τις συμβατικές δοκιμές σκληρότητας διείσδυσης, το μέγεθος (και ως εκ τούτου η προβλεπόμενη περιοχή επαφής) 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 έτσι και η σκληρότητα. Όταν το φορτίο αφαιρείται από τον διεισδυτή, το υλικό προσπαθεί να ανακτήσει το αρχικό του σχήμα, αλλά αυτό εμποδίζεται από την πλαστική

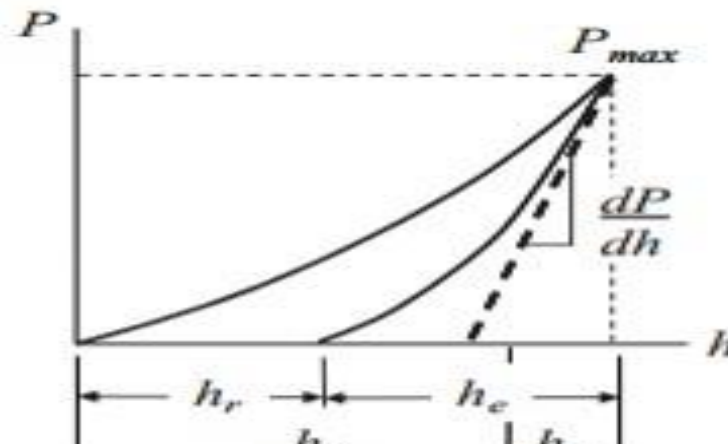
παραμόρφωση. Ωστόσο, υπάρχει κάποιος βαθμός ανάκτησης λόγω της χαλάρωσης των ελαστικών παραμορφώσεων μέσα στο υλικό. Μια ανάλυση του αρχικού τμήματος αυτής της ελαστικής ανάκτησης, δίνει μια εκτίμηση του μέτρου ελαστικότητας του υλικού. Η μορφή των καμπυλών για τους πιο συνηθισμένους τύπους διεισδυτών είναι παρόμοια και φαίνεται στην Εικόνα 19 [72].

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

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

και για την ελαστική αποφόρτιση έχουμε

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



Εικόνα 19 Καμπύλες φόρτισης – αποφόρτισης από ένα πείραμα νανοδείσδυσης, με μέγιστο φορτίο P και βάθος κάτω από την ελεύθερη επιφάνεια του δείγματος h_{max} . Το βάθος του κύκλου επαφής h_c και η κλίση της ελαστικής αποφόρτισης dP/dh επιτρέπουν τον υπολογισμό της σκληρότητας. Το βάθος του αποτυπώματος είναι h_r και h_e η μετατόπιση που σχετίζεται με την ελαστική ανάκτηση κατά την αποφόρτιση [72]

όπου στην παραπάνω εξίσωση η ποσότητα θ' είναι η συνδυασμένη γωνία του διεισδυτή με το σχήμα του αποτυπώματος στην επιφάνεια του δείγματος. Η εξάρτηση του βάθους από την τετραγωνική ρίζα του εφαρμοζόμενου φορτίου στις δυο παραπάνω εξισώσεις έχει ιδιαίτερη

σημασία. Αυτή η σχέση χρησιμοποιείται συχνά σε διάφορες μεθόδους ανάλυσης. Στις περισσότερες περιπτώσεις, οι μέθοδοι ανάλυσης βασίζονται στην υπόθεση μιας ελαστικής-πλαστικής φόρτωσης που ακολουθείται από μία ελαστική αποφόρτιση - χωρίς πλαστική παραμόρφωση (ή "αντίστροφη" πλαστικότητα) κατά τη διάρκεια της αποφόρτισης.

Το μέτρο ελαστικότητας προσδιορίζεται συνήθως από την κλίση της καμπύλης εκφόρτισης στο μέγιστο φορτίο. Στην εξίσωση που ακολουθεί φαίνεται το μέτρο ελαστικότητας (E^*) συναρτήσει του dP/dh και της επιφάνειας επαφής.

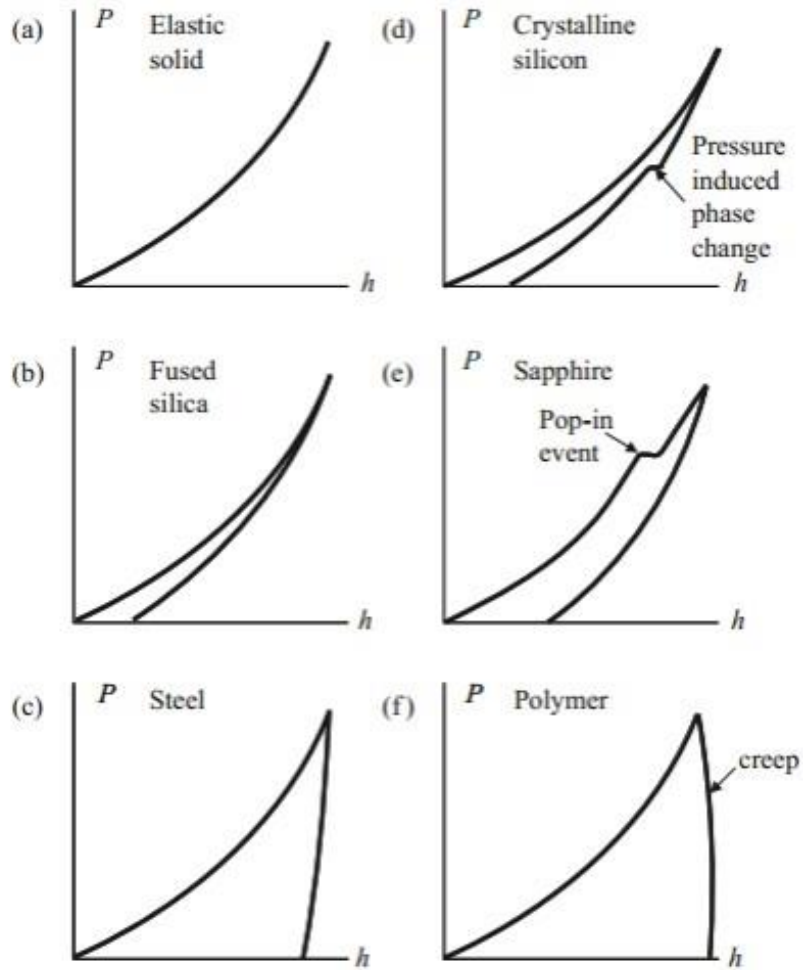
$$E^* = \frac{1}{2} \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}} \frac{dP}{dh}$$

Η σκληρότητα διείδυσης υπολογίζεται από το φορτίο διείδυσης διαιρεμένο από την προβαλλόμενη επιφάνεια επαφής.

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

Η περιοχή επαφής καθορίζεται με τη σειρά της από την τιμή του h_c και τη γνωστή γεωμετρία του διείδυτη. Η τιμή του h_c βρίσκεται από μια ανάλυση των δεδομένων μετατόπισης φορτίου (Εικόνα 18). Οι παραλλαγές του βασικού κύκλου φόρτισης-αποφόρτισης περιλαμβάνουν μερική αποφόρτιση κατά τη διάρκεια κάθε σταδιακής φόρτισης, υπέρθεση μιας ταλαντωμένης κίνησης στη φόρτιση, και κράτημα του φορτίου σταθερού σε ένα μέγιστο φορτίο και καταγραφή αλλαγών. Αυτοί οι τύποι δοκιμών επιτρέπουν τη μέτρηση των ιξωδοελαστικών ιδιοτήτων του υλικού του δείγματος.

Στην πράξη, οι δοκιμές νανοδιείδυσης πραγματοποιούνται σε μία μεγάλη ποικιλία ουσιών, από μαλακά πολυμερή έως λεπτές μεμβράνες με άνθρακα. Το σχήμα της καμπύλης μετατόπισης φορτίου συχνά θεωρείται μια πλούσια πηγή πληροφοριών, όχι μόνο για την παροχή μέσων για τον υπολογισμό του συντελεστή και της σκληρότητας του δείγματος, αλλά και για τον εντοπισμό μη γραμμικών γεγονότων όπως μετασχηματισμοί φάσης, ρωγμές, και αποκόλληση στρώσεων. Η Εικόνα 20 δείχνει ένα σχήμα μερικών από τα φαινόμενα που παρατηρούνται πιο συχνά. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε πολλές περιπτώσεις η μόνιμη παραμόρφωση ή το αποτύπωμα δεν είναι το αποτέλεσμα της πλαστικής ροής αλλά μπορεί να συνεπάγεται ρωγμές ή αλλαγές φάσης εντός του δείγματος [72].



Εικόνα 20 : Σχηματικά παραδείγματα καμπυλών μετατόπισης φορτίου για διαφορετικές αποκρίσεις υλικού και ιδιότητες. (α) Ελαστικό στερεό, (β) ψαθυρό στερεό, (γ) όλκιμο στερεό, (δ) κρυσταλλικό στερεό, (ε) ψαθυρό στερεό με ρωγμές κατά τη φόρτιση, και (στ) πολυμερές που εμφανίζει ερπυσμό [72]

2.5.3 Πιθανές εφαρμογές των HEAs

Ως ένα από τα τρία σημαντικότερα υλικά συστήματα στον κόσμο, τα κράματα έχουν ευρέως χρησιμοποιηθεί σε διάφορους μηχανολογικούς τομείς, όπως στα κατασκευαστικά υλικά, καθώς και σαν υλικά υψηλής αντοχής στη διάβρωση ως επικαλύψεις. Με την εμφάνιση των HEAs στις αρχές του εικοστού πρώτου αιώνα, οι εξαιρετικές μηχανικές τους ιδιότητες τα έκαναν αντικείμενο ευρείας έρευνας και εφαρμογής σε πολλούς μηχανολογικούς τομείς. Για παράδειγμα, τα HEAs έχουν μεγαλύτερη αντοχή και σκληρότητα σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Επιπλέον, σε αρκετά αντίξοες συνθήκες, μπορούν να διατηρήσουν τη σταθερότητα τους και έχουν μεγαλύτερη διάρκεια ζωής. Στην προηγούμενη δεκαετία, οι μοναδικές ιδιότητες των HEAs έχουν προσελκύσει αυξανόμενη προσοχή στον χώρο της έρευνας και οι εφαρμογές τους έχουν πλέον διερευνηθεί σε πολλούς τομείς.

Ενδεικτικά, παρακάτω παρατίθενται κάποιες πιθανές εφαρμογές των HEAs:

- Χρήση τους σε διάφορες βιομηχανίες για την προστασία του περιβάλλοντος.
Χαρακτηριστικό παράδειγμα η χρήση του AlCoCrTiZn για αποχρωματισμό οξωικών χρωστικών (DB6)[75].
- Χρήση τους για αποθήκευση και ανίχνευσης υδρογόνου [76,77].
- Χρήση τους για αποθήκευση ενέργειας, ως υπερπυκνωτές [78].
- Χρήση τους για απορρόφηση ηλεκτρομαγνητικής ακτινοβολίας [79,80].
- Χρήση τους ως θερμοηλεκτρικά υλικά [81].
- Χρήση τους ως υλικά για προστασία από επιβλαβείς ακτινοβολίες για τον άνθρωπο.
Χαρακτηριστικό παράδειγμα , η χρήση τους σε πυρηνικούς αντιδραστήρες [82].
- Χρήση τους ως υπεραγώγιμα υλικά [83].
- Χρήση τους ως καταλυτικά υλικά [84].
- Χρήση τους ως υλικά μνήμης [85,86].
- Χρήση τους ως υλικά σε ορθοπεδικές εφαρμογές. Πέρα από τις μηχανικές ιδιότητες που διαθέτουν, θεωρούνται και ως αντιβακτηριδιακά υλικά [87].
- Χρήση τους σε διάφορες βιομηχανίες, για παράδειγμα αεροβιομηχανίες, καθώς και σε υλικά καθημερινής χρήσης, όπως εργαλεία. Τα HEAs , εμφανίζουν μεγάλες αντοχές σε υψηλές θερμοκρασίες, μεγάλη αντίσταση στην οξείδωση, αντίσταση στη διάβρωση, αντίσταση σε φθορά, μεγάλη αντοχή σε ερπυσμό ,κόπωση και κρούση [88-90].

B. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3

3.1 Εισαγωγή – Παρουσίαση Πειραματικής Πορείας

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των συνθέτων κραμάτων υψηλής εντροπίας CoCrFeMnNiNbC και CoCrFeMnNiVC. Η σύνθεση των κραμάτων πραγματοποιήθηκε μέσω της τεχνικής τήξης τόξου εν κενώ (Vacuum Arc Melting – VAM). Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν βρίσκονταν στη μορφή σκονών. Αρχικά, κατάλληλες ποσότητες των πρώτων υλών, ζυγίστηκαν σε ζυγαριά ακριβείας πέντε δεκαδικών ψηφίων. Στη συνέχεια το προκύπτον μίγμα συμπίεστηκε σε ομοαξονική πρέσα, με σκοπό την κατασκευή πελετών για τη διευκόλυνση και την ακριβέστερη παραγωγή των τελικών δειγμάτων μέσω VAM.

Τα δείγματα που παρήχθησαν, υποβλήθηκαν σε κατάλληλη μεταλλογραφική προετοιμασία με σκοπό τον μετέπειτα μικροδομικό τους χαρακτηρισμό μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy – SEM) και Περίθλασης Ακτίνων-X (X-Ray Diffraction – XRD). Επιπλέον, τα δείγματα αξιολογήθηκαν ως προς τη συμπεριφορά τους σε θλίψη, σε φθορά ολίσθησης καθώς και σε ερπυσμό μέσω νανοδιείσδυσης.

3.2 Οργανολογία σύνθεσης

Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται αναλυτικά τα εργαστηριακά όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για τη σύνθεση, τη μεταλλογραφική προετοιμασία και το χαρακτηρισμό των δοκιμίων κράματος της παρούσας εργασίας.

3.2.1 Ζυγαριά ακριβείας

Αφού υπολογίστηκε η κατά βάρος αναλογία κάθε συστατικού για την κάθε σύνθεση, ζυγίστηκαν οι σκόνες σε ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας πέντε δεκαδικών ψηφίων METTLER TOLEDO Classic Plus. Η ζύγιση έγινε μέσα σε κεραμική κάψα για μείωση απώλειας υλικών λόγω προσκόλλησης στα τοιχώματα και αναμίχθηκαν για την ομοιόμορφη διασπορά τους.

3.2.2 Ομοαξονική πρέσα

Οι σκόνες των δειγμάτων τοποθετήθηκαν στην ομοαξονική πρέσα, της οποίας η λειτουργία βασίζεται στη συμπίεση της σκόνης σε βαθμό που σχηματίζεται συμπαγής μορφή δισκίου, πελέτες, ώστε να μη χάνεται μάζα σκόνης κατά τη διάρκεια της τήξης εν κενώ. Στην Εικόνα 21 απεικονίζεται η υδραυλική πρέσα του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας που χρησιμοποιήθηκε για τη δημιουργία των πελετών.



Εικόνα 21 Ομοαξονική πρέσα του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας και ειδικά διαμορφωμένο καλούπι για κατασκευή των πελετών.

3.2.3 Φούρνος τήξης εν κενώ (VAM – Vacuum Arc Melting)

Σε πρώτο στάδιο, για τη σύνθεση των δειγμάτων της παρούσας διπλωματικής εργασίας οι πρώτες ύλες υπό τη μορφή πελετών τοποθετήθηκαν στη μήτρα του φούρνου τήξης τόξου του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας (Εικόνα 22). Έπειτα, με τη βοήθεια αντλίας, αφαιρείται ο αέρας από το εσωτερικό του θαλάμου ώστε να έχουμε κενό. Αφού επιτευχθεί το κενό και ο θάλαμος είναι αεροστεγώς κλεισμένος, ανοίγουμε τη ροή Αργού ώστε μέσα στον θάλαμο τήξης να υπάρχει αδρανής ατμόσφαιρα. Για τη σύνθεση των συγκεκριμένων δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε συνεχής παροχή ρεύματος έντασης 120 A μέσω της γεννήτριας η οποία παρέχει ρεύμα στο ηλεκτρόδιο του Βολφραμίου απ' όπου ξεκινάει το τόξο. Στη συνέχεια, με τη δημιουργία του τόξου, πριν την τελική τήξη των πελετών, πραγματοποιείται ελεγχόμενη τήξη Τιτανίου που βρίσκεται εντός του θαλάμου, με σκοπό την δέσμευση τυχών εναπομεινάντων μορίων οξυγόνου μέσα στο θάλαμο, καθώς το Τιτάνιο έχει μεγάλη αντιδραστικότητα με το Οξυγόνο, το δεσμεύει και έτσι προστατεύεται το δείγμα από πιθανή επιμόλυνση από οξυγόνο. Έπειτα από αυτό το βήμα, τα δείγματα τήκονται μέσα σε λίγα δευτερόλεπτα και γίνονται πέντε ανατήξεις ακόμα, ώστε να επιτευχθεί ακόμα καλύτερη ομογενοποίηση των δειγμάτων με την βοήθεια των δινορευμάτων που δημιουργούνται. Η τελική μορφή των πελετών που εισάχθηκαν αρχικά, είναι πλέον σταγόνες, σε ελλειψοειδές σχήμα.



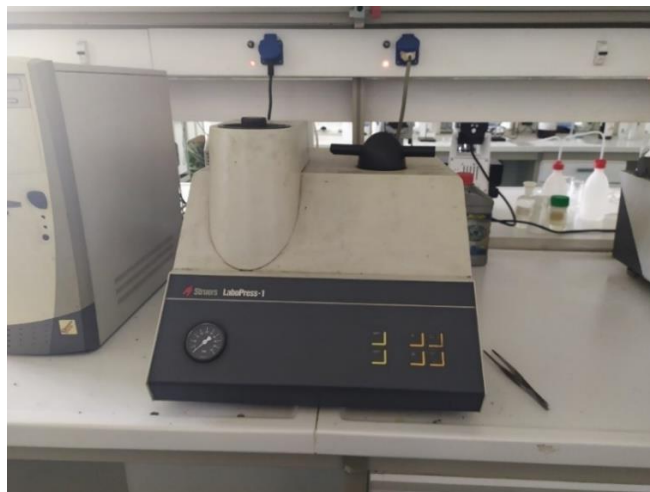
Εικόνα 22 Φούρνος τήξης εν κενώ Εργαστηρίου Μεταλλουργίας (ιδιοκατασκευή)

3.3 Μεταλλογραφική προετοιμασία δοκιμίων

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται οι διαδικασίες για την μεταλλογραφική προετοιμασία των δοκιμίων. Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται η τεχνική και το μηχάνημα του εγκιβωτισμού καθώς και η τεχνική και το μηχάνημα λείανσης και στίλβωσης.

3.3.1 Εγκιβωτισμός

Ο εγκιβωτισμός είναι μια διαδικασία ακινητοποίησης και προστασίας του δοκιμίου, μέσα σε μια μήτρα από πολυμέρες υλικό (ρητίνη) καθορισμένου σχήματος. Υπάρχουν δύο διαφορετικά είδη εγκιβωτισμού, ο θερμός και ο ψυχρός. Ο ψυχρός εγκιβωτισμός πραγματοποιείται σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ ο εγκιβωτισμός εν θερμώ απαιτεί εφαρμογή πίεσης και θερμότητας. Τα δοκίμια στην παρούσα διπλωματική υποβλήθηκαν σε εγκιβωτισμό εν θερμώ με τη χρήση ρητίνης βακελίτη (HPL - ως συντομογραφία του High Pressure Laminate που δημιουργείται με αντίδραση φαινόλης με φορμαλδεΰδη) και συσκευής εγκιβωτισμού Labopress1 της εταιρείας Struers. Τα δοκίμια αφού τοποθετήθηκαν στο θάλαμο και προστέθηκε η κατάλληλη ποσότητα ρητίνης, θερμάνθηκαν στους 180 °C ενώ ταυτόχρονα ασκούταν πίεση 25-30 kN για 5 λεπτά. Έπρεπε να προστεθεί περίσσεια ποσότητα βακελίτη ώστε να καλύπτεται το κάθε δοκίμιο επαρκώς. Σε αντίθετη περίπτωση, το έμβολο στο πάνω μέρος του θαλάμου εγκιβωτισμού είναι ικανό να ασκήσει αρκετή πίεση στο δοκίμιο ώστε να σπάει πριν προλάβει να στερεοποιηθεί ο βακελίτη, ώστε να το προστατέψει. Η συσκευή που χρησιμοποιήθηκε για τη διαδικασία αυτή φαίνεται στην Εικόνα 23.



Εικόνα 23 Συσκευή θερμού εγκιβωτισμού Labopress1 της Struers

3.3.2 Λείανση και στίλβωση

Στο τελικό στάδιο της μεταλλογραφικής προετοιμασίας, πραγματοποιείται λείανση και στίλβωση. Στο στάδιο της λείανσης απομακρύνονται οι ατέλειες από την επιφάνεια του δοκιμίου με σκοπό την ελάττωση της επιφανειακής τραχύτητας. Η λείανση γίνεται με επαφή της επιφάνειας του δοκιμίου με αποξεστικούς κόκκους οι οποίοι είναι σταθεροποιημένοι σε μια επιφάνεια στήριξης. Στα δείγματα της παρούσας εργασίας, έγινε στη συσκευή Rotorol-25 της εταιρείας Struers σε λειαντικά χαρτιά καρβιδίου του πυριτίου (SiC), ξεκινώντας από το πιο χοντρόκοκκο με μέγεθος κόκκου 80 grit (80 κόκκοι/in²) και με ακολουθία 120, 240, 320, 500, 600, 800, 1000, 1200 και 2400. Σε όλη την διάρκεια της λείανσης υπήρχε συνεχής παροχή νερού, για τον καθαρισμό του δίσκου καθώς και τη ψύξη του δοκιμίου. Κατά τη λείανση η πίεση του δοκιμίου πάνω στο περιστρεφόμενο λειαντικό χαρτί πρέπει να είναι ομοιόμορφη και ανάλογα με το αν το δοκίμιο είναι από μαλακό η πιο σκληρό υλικό, μικρότερη η μεγαλύτερη.

Η στίλβωση (Polishing) είναι μια πιο λεπτομερής λείανση που ακολουθεί ώστε να εξαλειφθούν εντελώς τα ίχνη από τη μηχανική λείανση. Για τη λείανση χρησιμοποιούνται λειαντικά σωματίδια (συνήθως από αλούμινα ή διαμάντι) πολύ λεπτής κοκκομετρίας (0,1-10 μm) τα οποία απομακρύνουν τα πολύ μικρότερα σωματίδια του υλικού. Στόχος είναι να απομακρυνθούν οι ατέλειες που έχουν εισαχθεί κατά τα προηγούμενα στάδια και να αποκαλυφθεί μια λαμπερή (στιλπνή) μεταλλική επιφάνεια που αντανακλάει το προσπίπτον φως σαν καθρέπτης. Οι αποξεστικοί κόκκοι είναι αφενός μικρότεροι σε σχέση με τη λείανση και αφετέρου η πίεση που ασκείται είναι μικρότερη. Η στίλβωση των δειγμάτων έγινε στην ίδια συσκευή με την λείανση, αλλά αντί για χαρτιά καρβιδίου του πυριτίου χρησιμοποιήθηκαν πάνινοι δίσκος με παράλληλη χρήση ειδικής κρέμας που περιείχε κόκκους διαμαντιών διαμέτρου 3 μm στην επιφάνεια του πανιού.

Η λείανση και η στίλβωση έγιναν στη συσκευή που φαίνεται στην Εικόνα 24.



Εικόνα 24 Συσκευή λείανσης και στίλβωσης Rotorol-25 της Struers

3.4 Μικροδομικός χαρακτηρισμός δοκιμίων

Για το χαρακτηρισμό της μικροδομής και των φάσεων των δοκιμίων έγινε χρήση Περιθλασίμετρου Ακτίνων-Χ (XRD) και Μικροσκοπίου Ηλεκτρονικής Σάρωσης (SEM).

3.4.1 Περίθλαση Ακτίνων-Χ (XRD)

Οι ακτίνες-Χ είναι μια μη-καταστροφική μέθοδος χαρακτηρισμού των υλικών. Με το περιθλασίμετρο των ακτίνων-Χ (XRD) μπορεί να γίνει η μελέτη διαφόρων παραμέτρων της κρυσταλλικότητας ενός νανοδομημένου υλικού, όπως οι πλεγματικές σταθερές, ο προσανατολισμός μονοκρυστάλλων, ο επιθυμητός προσανατολισμός πολυκρυστάλλων, οι ατέλειες, κτλ. Έχουν δημιουργηθεί βάσεις δεδομένων όπως αυτή της διεθνούς τράπεζας (Powder Diffraction Data File – PDF) που περιέχουν πίνακες για χιλιάδες κρυσταλλικές ενώσεις με σκοπό την αναγνώριση των συστατικών ενός δείγματος αλλά και την ταυτοποίηση ενός αγνώστου υλικού μέσα από μια διαδικασία αναζήτησης/ταυτοποίησης κορυφών. Σε αυτή την τεχνική, παράλληλη δέσμη ακτίνων-Χ, με μήκος κύματος που κυμαίνεται από 0.5 έως 2.5 Å προσπίπτει στο δείγμα και περιθλάται από τις κρυσταλλικές φάσεις του δείγματος σύμφωνα με το 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.

Η μέθοδος XRD είναι περισσότερο ευαίσθητη στα υλικά με μεγάλο ατομικό αριθμό (μειονέκτημα), ενώ η περίθλαση ηλεκτρονίων ή νετρονίων είναι περισσότερο κατάλληλη για τα υλικά με μικρό ατομικό αριθμό.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε το περιθλασίμετρο ακτίνων-Χ της εταιρείας Bruker, D8 Advance του τμήματος Φυσικής του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων (Εικόνα 25), με λυχνία Cu K α ακτινοβολίας, μήκους κύματος $\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$ και εύρος γωνιών 2θ από 20° έως 120° .



Εικόνα 25 Συσκευή περίθλασης ακτίνων-Χ της Bruker, D8 Advance

3.4.2 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Η λειτουργία της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM) στηρίζεται στην αρχή ότι υπό ορισμένες συνθήκες ταχέως κινούμενα ηλεκτρόνια συμπεριφέρονται σαν φως πολύ μικρού μήκους κύματος. Το πλεονέκτημα της μεθόδου είναι πως η ευκρίνεια μπορεί να αυξηθεί σημαντικά ακόμη και για πολύ μεγάλες μεγεθύνσεις, επειδή η ηλεκτρονιακή δέσμη έχει μήκος κύματος περίπου 100000 φορές μικρότερο από το μήκος κύματος του ορατού φωτός. Ένα SEM αξιοποιεί τις πληροφορίες που προέρχονται από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary Electrons), τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons - BSE), τις χαρακτηριστικές ακτίνες-Χ και το φως (Καθοδική Εκπομπή Ακτινοβολίας, Cathodoluminescence - CL). Οι πληροφορίες που «επεξεργάζεται» είναι αποτέλεσμα των αλληλεπιδράσεων της ηλεκτρικής δέσμης με τα άτομα που βρίσκονται στην επιφάνεια (ή κοντά σε αυτή) του δείγματος. Στις περισσότερες περιπτώσεις καταγραφής σημάτων, το SEM δίνει εικόνες υψηλής ανάλυσης της επιφάνειας των δοκιμίων, αποκαλύπτοντας λεπτομέρειες σε μέγεθος μικρότερο από 1 nm. Η μελέτη της επιφάνειας του δείγματος καθίσταται εφικτή διότι η καλά στοχευμένη δέσμη ηλεκτρονίων που «χτυπά» τον στόχο, δίνει στο SEM ένα μεγάλο βάθος πεδίου που μετατρέπεται σε τρισδιάστατη απεικόνιση.

Τα βασικά μέρη του SEM είναι:

- i) η πηγή ηλεκτρονίων (Electron Gun)
- ii) οι φακοί συμπύκνωσης (Condenser Lenses)
- iii) το σύστημα κενού (Vacuum Chamber)
- iv) ο θάλαμος του δείγματος (Sample Chamber)
- v) οι ανιχνευτές (Detectors).

Απαραίτητες προϋποθέσεις πριν ένα δείγμα εξεταστεί με SEM είναι:

- 1) Να διαθέτει κατάλληλο μέγεθος για να χωράει στο θάλαμο συνήθως έως και 6 in ή 15 cm.
- 2) Να είναι ηλεκτρικά αγωγίμο, τουλάχιστον στην επιφάνειά του, για την αποφυγή συγκέντρωσης ηλεκτροστατικού φορτίου στην επιφάνεια. Σε περίπτωση που δεν είναι αγωγίμο μπορεί να φορτιστεί όταν σαρώνεται από τη δέσμη ηλεκτρονίων και ιδιαίτερα όταν ανιχνεύεται η δράση των δευτερογενών ηλεκτρονίων, δύναται να προκληθούν λάθη στη σάρωση και ατέλειες στις φωτογραφίες.

Τα δείγματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας που εξετάζονται στο SEM απαιτούν απλή μεταλλογραφική προετοιμασία, λείανση και στίλβωση, όπως αναφέρθηκε σε προηγούμενη παράγραφο, και σωστή τοποθέτησή τους στο θάλαμο. Χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL 6510 LV του τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών (Εικόνα 26), εξοπλισμένο με ανιχνευτές οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) και στοιχειακής ανάλυσης (EDS).



Εικόνα 26 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης JEOL 65410 LV

3.5 Λοιπές τεχνικές χαρακτηρισμού δοκιμίων

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται οι διάφορες τεχνικές που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία για τον χαρακτηρισμό των δοκιμίων υπό την σκοπιά των μηχανικών τους ιδιοτήτων. Στις επόμενες παραγράφους παρουσιάζονται οι τεχνικές της νανοδιείσδυσης, της τριβολογίας, της θλίψης καθώς και της μικροσκληρομέτρησης.

3.5.1 Μικροσκληρομέτρηση

Ο όρος μικροσκληρομέτρηση αναφέρεται στη μέτρηση της σκληρότητας με χρήση πολύ μικρών φορτίων δηλαδή 1gr – 1 kg και χρησιμοποιείται όταν απαιτείται πολύ μικρό μέγεθος διείσδυσης, π.χ. σε επιφανειακά στρώματα, λεπτά υλικά, σκληρότητα μεταλλουργικών φάσεων. Ο χρησιμοποιούμενος διεισδυτής είναι η διαμαντένια πυραμίδα της μεθόδου Vickers, με διεισδυτή σχήματος κανονικής τετραγωνικής πυραμίδας με γωνία απέναντι εδρών 136°. Οι διαστάσεις του αποτυπώματος που δημιουργείται επειδή το μέγεθός του είναι πολύ μικρό μετρούνται με μικροσκόπιο.

Στην διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε μικροσκληρόμετρο της εταιρίας Shimadzu HV (Εικόνα 27) με μέθοδο σκληρομέτρησης Vickers HV₁. Η μέτρηση της σκληρότητας του δοκιμίου γίνεται αυτόματα από τη μέτρηση των διαστάσεων του αποτυπώματος μέσω ενός ενσωματωμένου συστήματος φωτισμού και μεγεθυντικών φακών. Στο μικροσκόπιο χρησιμοποιείται μεγέθυνση 40x και το φορτίο ήταν 9.807 N.



Εικόνα 27 Μικροσκληρόμετρο Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της Shimadzu HV.

3.5.2 Δοκιμές θλίψης

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

Για την πραγματοποίηση των δοκιμών χρησιμοποιούνται ανθεκτικές πλάκες για να διασφαλίσουν ότι το φορτίο θα εφαρμοστεί επιτυχώς στο προς εξέταση δείγμα, καθώς και σφαιρικές κεφαλές φόρτωσης για να αποφευχθεί η μη ομοιόμορφη κατανομή φορτίου. Επίσης, προτιμώνται κυλινδρικά δοκίμια με αναλογία μήκους/διαμέτρου (L/D) ≤ 10 για την αποφυγή φαινομένων κάμψης.

Στα πλαίσια της παρούσας διπλωματικής εργασίας, διεξήχθησαν δοκιμές θλίψης με χρήση του μηχανήματος Galdabini Sun 10 (100 kN) (Εικόνα 28) σε θερμοκρασία δωματίου σε κυλινδρικά δείγματα (διαστάσεων 5 mm διάμετρος και 10 mm ύψος) με ρυθμό 0.2 mm/min και φορτίο $F=31.00N$. Δοκιμάστηκαν από δυο δείγματα για τα δυο διαφορετικά κράματα.



Εικόνα 28 Μηχάνημα εφελκυσμού Galdabini Sun 10 (με τις ενσωματωμένες βάσεις για τις δοκιμές θλίψης).

3.5.3 Τριβολογία

Φθορά είναι η αλληλεπίδραση μεταξύ δύο επιφανειών που βρίσκονται σε επαφή. Συνοδεύεται από απομάκρυνση τεμαχιδίων του υλικού που φθείρεται η παραμόρφωση του υλικού στην επιφάνεια ως αποτέλεσμα της μηχανικής δράσης της αντιμαχόμενης επιφάνειας. Στη συγκεκριμένη εργασία για τα πειράματα φθοράς ολίσθησης χρησιμοποιήθηκε ένα Ball-on-Disc CSM-Instruments TRIBOMETER (Εικόνα 29).

Οι παράμετροι των μετρήσεων ήταν:

- 1) Φορτίο 3 N
- 2) Ταχύτητα 10 cm/s
- 3) Ως αντιμαχόμενο υλικό χρησιμοποιήθηκε σφαίρα Al_2O_3 , διαμέτρου 3 mm
- 4) Απόσταση ολίσθησης 2000m. Οι μετρήσεις διακόπτονταν ανά τακτά χρονικά διαστήματα (ανά 200m) και καταγραφόταν η απώλεια μάζας του δοκιμίου.

Πραγματοποιήθηκαν τρεις δοκιμές φθοράς ολίσθησης σε τρία διαφορετικά δοκίμια ίδιας σύστασης για το κάθε κράμα.



Εικόνα 29 Τριβόμετρο ball-on-disc Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της CSM-Instruments.

3.5.4 Νανοδιείσδυση

Η τεχνική νανοδιείσδυσης είναι τεχνική χαρακτηρισμού επιφανειών και λεπτών υμενίων. Ο νανοδιεισδυτής (Εικόνα 30) της εταιρείας Shimadzu – DUH-211S (dynamic ultra micro hardness tester) και έχει την ιδιαιτερότητα να μελετά μηχανικές ιδιότητες ενός υλικού σε κλίμακα

νανομέτρων. 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.

Στην παρούσα διπλωματική πραγματοποιήθηκαν δοκιμές νανοδιείσδυσης προκειμένου να εκτιμηθεί η ερπυσμός των εξεταζόμενου κράματος. Οι δοκιμές δυναμικής διείσδυσης πραγματοποιήθηκαν χρησιμοποιώντας ένα τυπικό διεισδυτή διαμαντιού Berkovich σε θερμοκρασία δωματίου. Ο χρόνος συγκράτησης φορτίου ρυθμίστηκε ως 15 και 30 δευτερόλεπτα, για να προσδιοριστεί η συμπεριφορά ερπυσμού. Επιλέχθηκε ένα βάθος διείσδυσης (1000nm) και δύο διαφορετικές ταχύτητες φόρτισης 1 (13,3240 m N/ sec) και 6 (2,2207 m N/ sec).



Εικόνα 30 Μικροσκληρόμετρο Εργαστηρίου Μεταλλουργίας της Schimadzu-DUH 211S (Dynamic ultra micro hardness tester).

Γ. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4

4.1 Υπολογισθείσες τιμές Θεωρητικών Κριτηρίων σχηματισμού στερεών διαλυμάτων.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός των συνθέτων κραμάτων υψηλής εντροπίας CoCrFeMnNi-NbC και CoCrFeMnNi-VC. Για τη σύνθεση των μεταλλικών μητρών προτιμήθηκε η ίσο-ατομική σύσταση και για τα δυο διαφορετικά σύνθετα όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.1 που ακολουθεί. Με βάση τις συστάσεις αυτές, ακολουθεί ανάλυση για την πρόβλεψη θεωρητικών κριτηρίων σχηματισμού φάσεων στερεών διαλυμάτων της μήτρας με τη βοήθεια υπολογιστικού προγράμματος που έχει αναπτυχθεί από τον κ. Γεωργάτη στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας, όπως παρουσιάζεται στον Πίνακα 4.2.

Πίνακας 4.1 : Θεωρητική σύσταση μήτρας των κραμάτων που συντέθηκαν.

Σύσταση	Co	Cr	Fe	Mn	Ni
at %	20	20	20	20	20
wt %	21.017	18.543	19.917	19.592	20.93

Πίνακας 4.2 : Θεωρητικές τιμές υπολογιστικού προγράμματος για πρόβλεψη σχηματισμού στερεού διαλύματος ή/και άλλων φάσεων για τη θεωρητική σύσταση της μεταλλικής μήτρας CoCrFeMnNi.

Παράμετρος	Τιμή
Electronegativity e/a (rule of mixtures)	1.7660
VEC	8
δ	3.2695
γ	1.0958
T_m (rule of mixtures)	1790
ΔS_{mix} (j/ mol·K)	13.3809
ΔH_{mix} (kJ/mol)	-4160
ΔG_{mix}	-31764.7282
Ω	5.7576
κ_1 ($\Delta H_{im}/\Delta H_{mix}$)	1.6558
κ_1^{cr}	3.3031
$\Delta\chi$ allen	4.6239

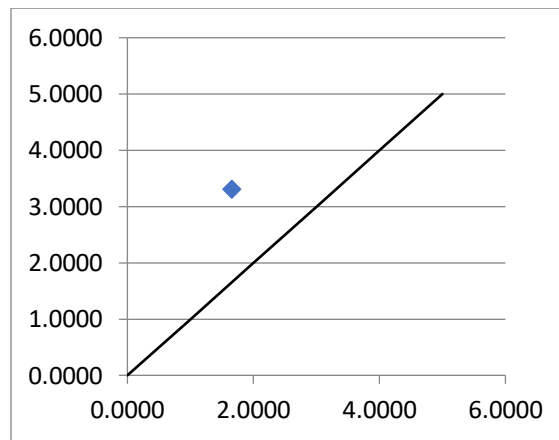
Η θεωρητική σύσταση της ίσο-ατομικής μεταλλικής μήτρας CoCrFeMnNi ικανοποιεί τα κριτήρια σχηματισμού φάσεων στερεών διαλυμάτων των HEAs, τα οποία σχετίζονται με την ενθαλπία ανάμιξης (ΔH_{mix}), την εντροπία ανάμιξης (ΔS_{mix}), τη διαφορά στο ατομικό μέγεθος δ , και τη συγκέντρωση των ηλεκτρονίων σθένους VEC, (Κριτήρια Zhang/Guo) [4,10-13], καθώς και τα πιο πρόσφατα, τα οποία στηρίζονται σε διάφορες παραμέτρους, όπως τους παράγοντες Ω , γ και τον κ_1^{cr} [17,21,22].

Πρώτα γίνεται έλεγχος των τιμών των παραμέτρων που καθορίζουν το σχηματισμό στερεού διαλύματος:

1. Η ενθαλπία ανάμιξης $\Delta H_{mix} = -4160$ kJ/mol βρίσκεται εντός των επιτρεπτών ορίων $-22 \leq \Delta H_{mix} \leq 7$ kJ/mol.
2. Η ύπαρξη στερεού διαλύματος επιβεβαιώνεται και από τη διαφορά στο ατομικό μέγεθος $\delta = 3.2695\%$ αφού $\delta < 8.5\%$.
3. Η πειραματική τιμή της εντροπίας ανάμιξης είναι εντός των προαναφερθέντων ορίων (θεωρητικό μέρος, κριτήριο Zhang/Guo), $11 \leq \Delta S_{mix} \leq 19.5$ J/(K·mol), $\Delta S_{mix} = 13.3809$ J/(K·mol) [10-13].
4. Η παράμετρος Ω που επηρεάζεται άμεσα από την τιμή της εντροπίας, φαίνεται να συμφωνεί με το κριτήριο $\Omega > 1.1$, $\Omega = 5.7576$.
5. Τέλος η παράμετρος πλήρωσης $\gamma = 1.0958$ επιβεβαιώνει τη δημιουργία στερεού διαλύματος γιατί $\gamma < 1.175$.

Οι παραπάνω παράμετροι επαληθεύουν τη δημιουργία στερεού διαλύματος και μας παρέχουν ακόμα επιπλέον πληροφορίες όπως:

1. Δεν είναι πιθανός ο σχηματισμός φάσης laves αφού δεν ισχύει η προϋπόθεση $\Delta\chi_{\text{all}} > 7\%$ και $\delta > 5$.
2. Πιθανός σχηματισμός FCC φάσης αφού $VEC=8$ και $e/a=1.7660$
3. Σε ότι αφορά το μοντέλο πρόβλεψης των Senkon et al [22] ,οι υπολογισθείσες τιμές $k_1^{cr} = 3.3031$ και $\Delta H_{IM}/\Delta H_{mix} = 1.6558$, συνιστούν ένα ζεύγος που ορίζει σημείο που βρίσκεται πάνω από τη διαχωριστική γραμμή $k_1^{cr} = \Delta H_{IM}/\Delta H_{mix}$ του αντίστοιχου διαγράμματος, ευνοώντας την παραλαβή ενός απλού στερεού διαλύματος όπως φαίνεται στην Εικόνα 31.



Εικόνα 31 Κριτήριο Miracle/ Senkon για τη θεωρητική σύσταση του κράματος CoCrFeMnNi [22].

Τέλος, από τον Πίνακα 4.3 (κριτήριο Troparevsky [18]) σε ότι αφορά τις τιμές των ενθαλπιών σχηματισμού των επιμέρους δυαδικών ζευγών που συνιστούν το κράμα CoCrFeMnNi, αυτές κυμαίνονται εντός του επιθυμητού εύρους ($-138 < \Delta H_f < 37$ meV/atom), υποδεικνύοντας και σε αυτή την περίπτωση την παραλαβή ενός στερεού διαλύματος με πιθανές ενδείξεις περί μονοφασικότητας

Πίνακας 4.3 : Κριτήριο Troparevsky στο σύστημα CoCrFeMnNi.

	Cr	Mn	Fe	Co	Ni
Cr	0	-110	-8	5	-30
Mn	-110	0	9	-19	-115
Fe	-8	9	0	-60	-97
Co	5	-19	-60	0	-21
Ni	-30	-115	-97	-21	0

Συνοπτικά, προβλέπεται πως τα σύνθετα συστήματα που παρασκευάστηκαν στην παρούσα διπλωματική εργασία θα είναι μια μεταλλική μήτρα CoCrFeMnNi και τα καρβίδια NbC και VC θα είναι οι ενισχυτικές φάσεις.

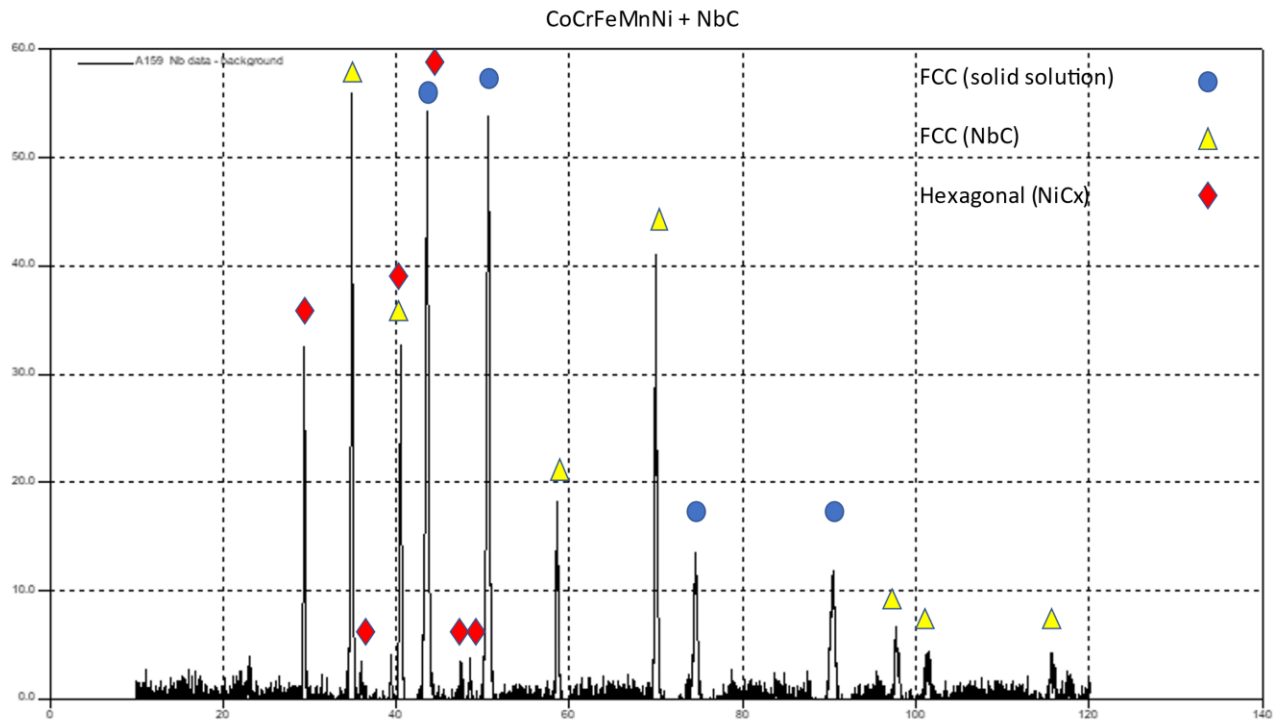
Τα προβλεπόμενα χαρακτηριστικά της μικροδομής της μήτρας είναι τα εξής:

1. Θα είναι στερεό διάλυμα
2. Η κρυσταλλική του δομή θα είναι FCC
3. Δε θα υπάρχουν ενδομεταλλικές ενώσεις
4. Δε θα υπάρχει σ φάση
5. Δε θα υπάρχουν laves
6. Δε θα υπάρχουν δυαδικά συστήματα.

4.2 Μελέτη κρυσταλλικής δομής των κραμάτων.

Στις υποπαραγράφους που ακολουθούν παρουσιάζονται τα διαγράμματα περίθλασης ακτινών-Χ. Ταυτόχρονα παρουσιάζονται πειραματικά οι φάσεων που αποτελείται το κάθε κράμα με τη βοήθεια του προγράμματος Crystallographica με το οποίο έγινε η ταυτοποίηση των κορυφών των περιθλασιγραμμάτων.

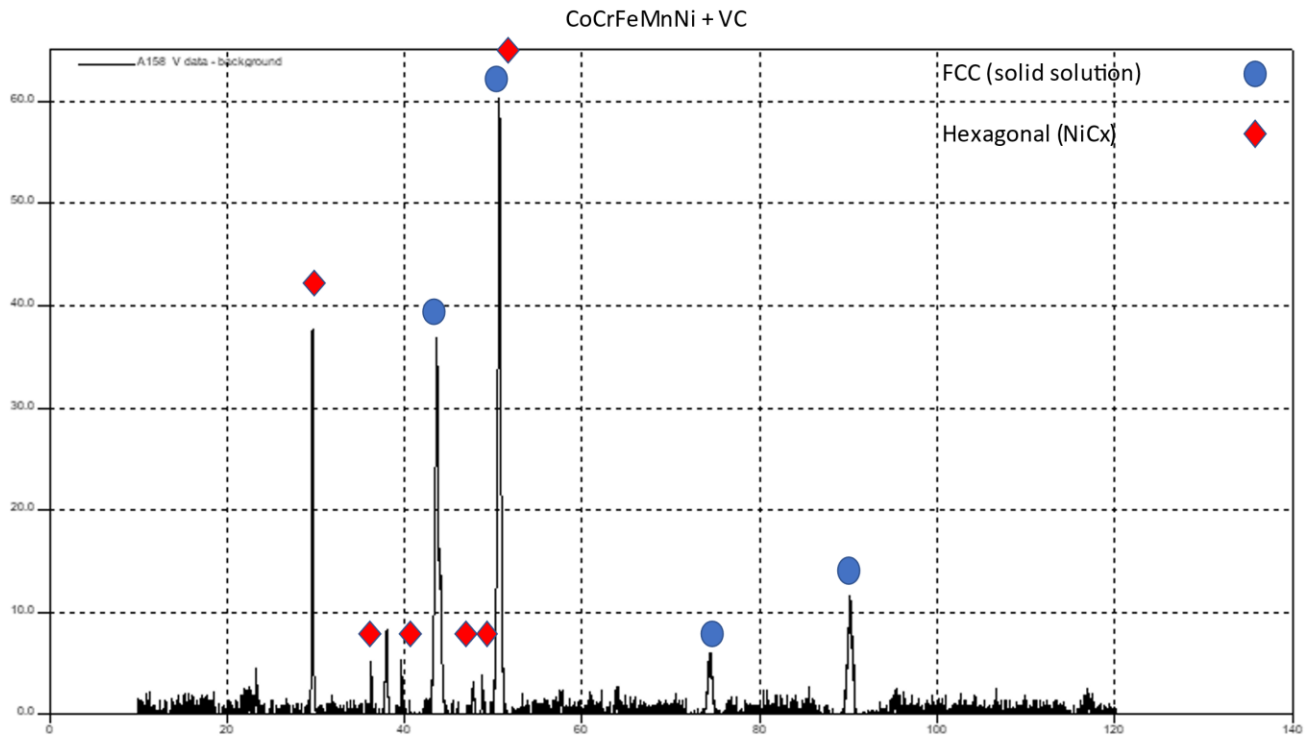
4.2.1 Κρυσταλλική δομή του κράματος $\text{CoCrFeMnNi} + \text{NbC}$



Εικόνα 32 Διάγραμμα Περίθλασης Ακτινών-Χ του κράματος $\text{CoCrFeMnNi} + \text{NbC}$.

Στην Εικόνα 32 φαίνεται ότι το κράμα, πειραματικά, αποτελείται από δυο φάσεις, μια FCC λόγω του καρβιδίου και του στερεού διαλύματος (η μήτρα δηλαδή, που συμφωνεί με ότι αναφέρθηκε στην παράγραφο 4.1) και μια φάση εξαγωνική λόγω του σχηματισμού καρβιδίων του Νικελίου.

4.2.2 Κρυσταλλική δομή του κράματος CoCrFeMnNi + VC



Εικόνα 33 Διάγραμμα Περίθλασης Ακτινών-Χ του κράματος CoCrFeMnNi + VC.

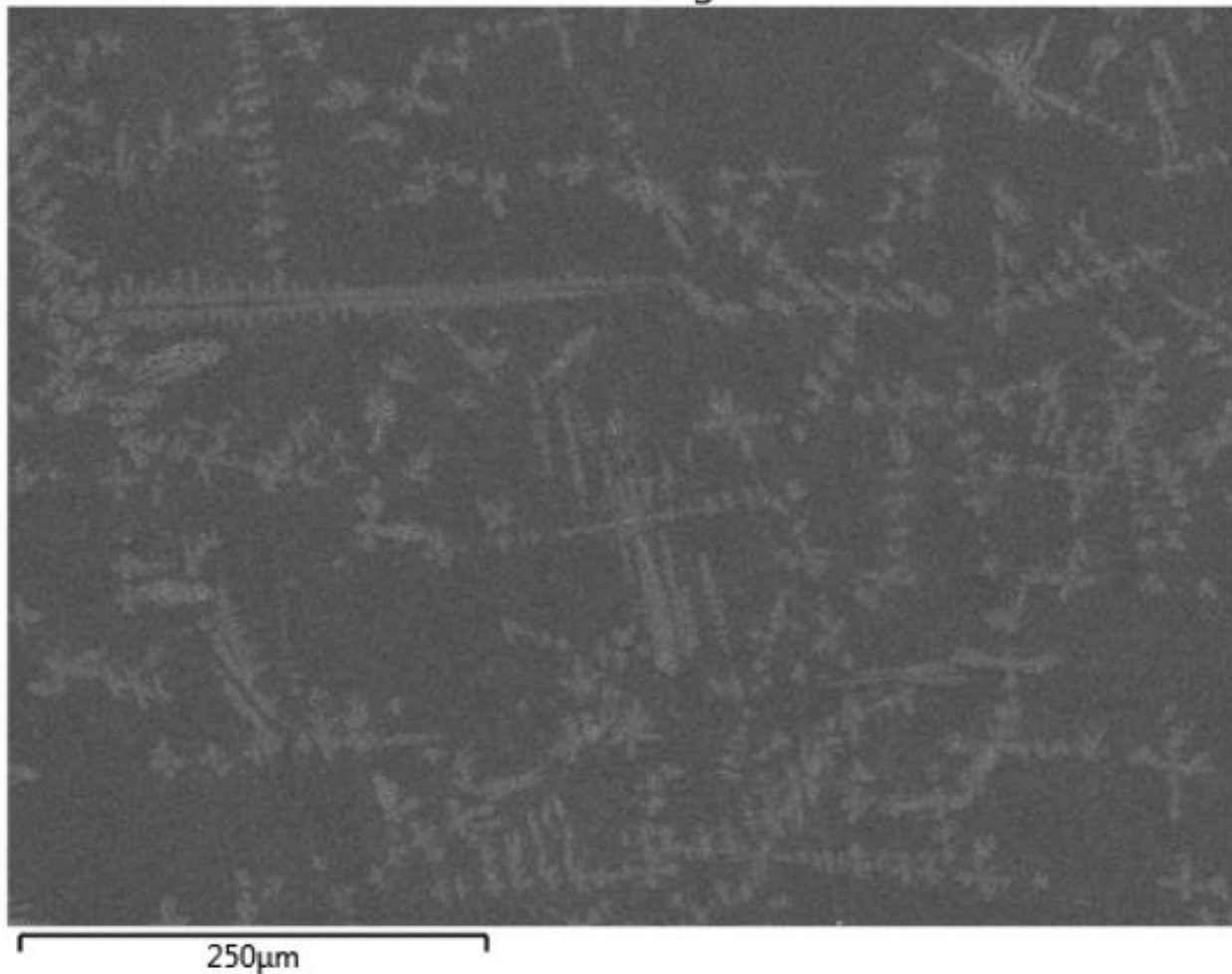
Στην Εικόνα 33 φαίνεται ότι το κράμα, πειραματικά, αποτελείται από δυο φάσεις, μια FCC λόγω του στερεού διαλύματος (η μήτρα δηλαδή, που συμφωνεί με ότι αναφέρθηκε στην παράγραφο 4.1) και μια φάση εξαγωνική λόγω του σχηματισμού καρβιδίων του Νικελίου.

4.3 Μελέτη μικροδομής των κραμάτων

Η μελέτη της μικροδομής των κραμάτων γίνεται μέσω της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης ή αλλιώς SEM (Scanning Electron Microscopy) ενώ ταυτόχρονα πραγματοποιείται και ποσοτική στοιχειακή χαρτογράφηση με τη τεχνική EDX η οποία λειτουργεί ταυτόχρονα με το SEM.

4.3.1 Μελέτη μικροδομής του CoCrFeMnNi + NbC

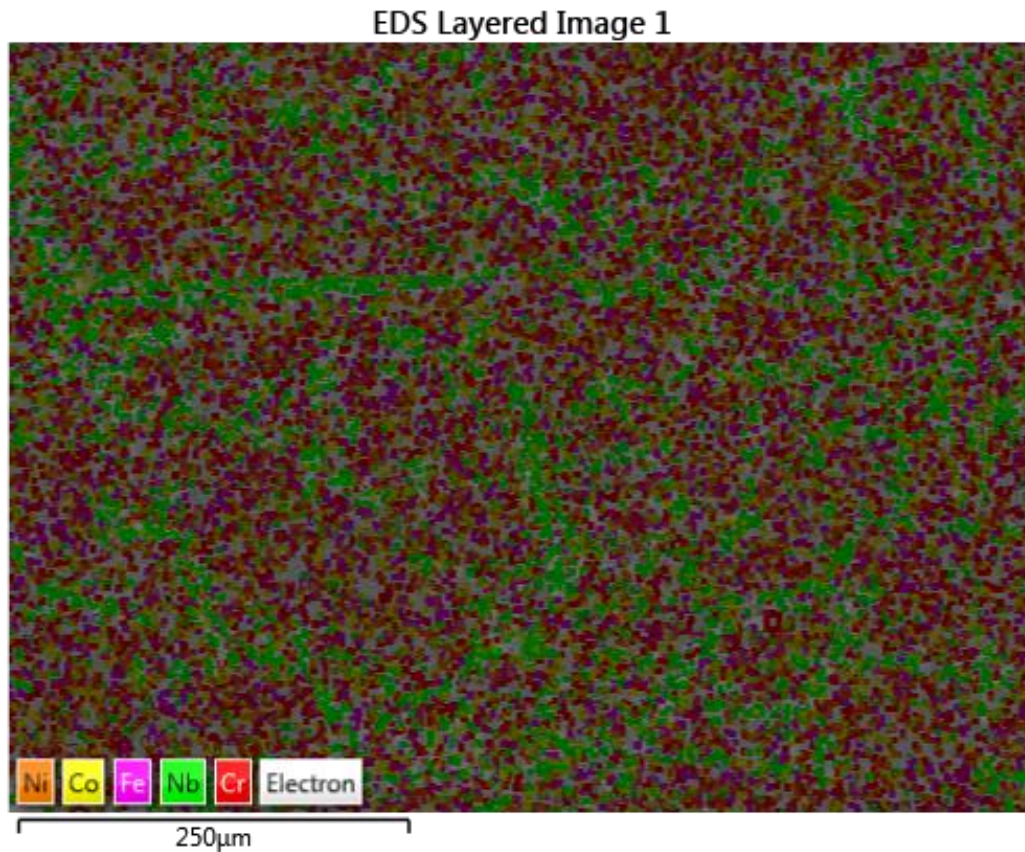
Στην Εικόνα 34 παρουσιάζεται μια πανοραμική φωτογραφία του συνθέτου συστήματος, όπου διακρίνονται σκοτεινές και φωτεινές περιοχές. Οι φωτεινές περιοχές, έχουν το σχήμα «σπαθιών» και όπως θα φανεί παρακάτω αποτελούνται από το καρβίδιο του Nb ενώ οι σκούρες περιοχές αποτελούν τη μήτρα και περιέχουν όλα τα στοιχεία του κράματος του Cantor.



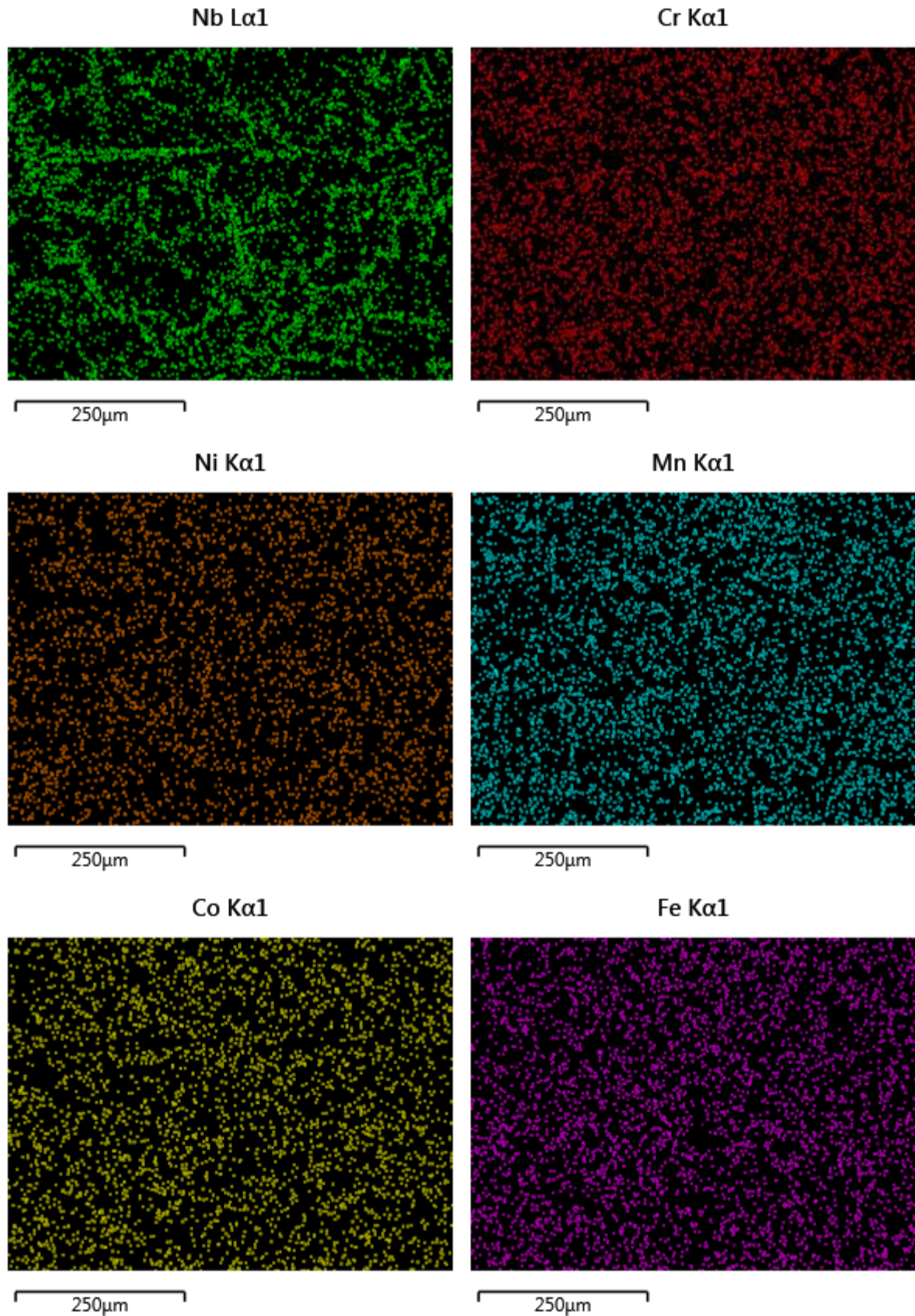
Εικόνα 34 Πανοραμική φωτογραφία του συνθέτου κράματος από SEM.

Με τη χρήση του EDX, λαμβάνεται η Εικόνα 34, αλλά με τα αποτελέσματα της ανάλυσης του EDX, σαν στοιχειακή ανάλυση. Άρα στην Εικόνα 35, παρουσιάζεται η πανοραμική στοιχειακή ανάλυση του κράματος, εμφανίζοντας όλα τα στοιχεία μαζί. Από την εικόνα αυτή

επιβεβαιώνεται αυτό που ειπώθηκε πριν όσον αφορά τις σκούρες και φωτεινές περιοχές. Ακολουθεί η Εικόνα 36 η οποία περιέχει την κατανομή του κάθε στοιχείου στο κράμα, επιβεβαιώνοντας και αυτή ότι ειπώθηκε για τις σκούρες και φωτεινές περιοχές. Ωστόσο, επειδή η κατανομή του κάθε στοιχείου είναι πιο λεπτομερής, φαίνεται ότι το καρβίδιο του Νιοβίου, εμφανίζεται και στις σκοτεινές περιοχές αλλά σε πολύ μικρές ποσότητες.



Εικόνα 35 Πανοραμική φωτογραφία του συνθέτου κράματος από EDX.



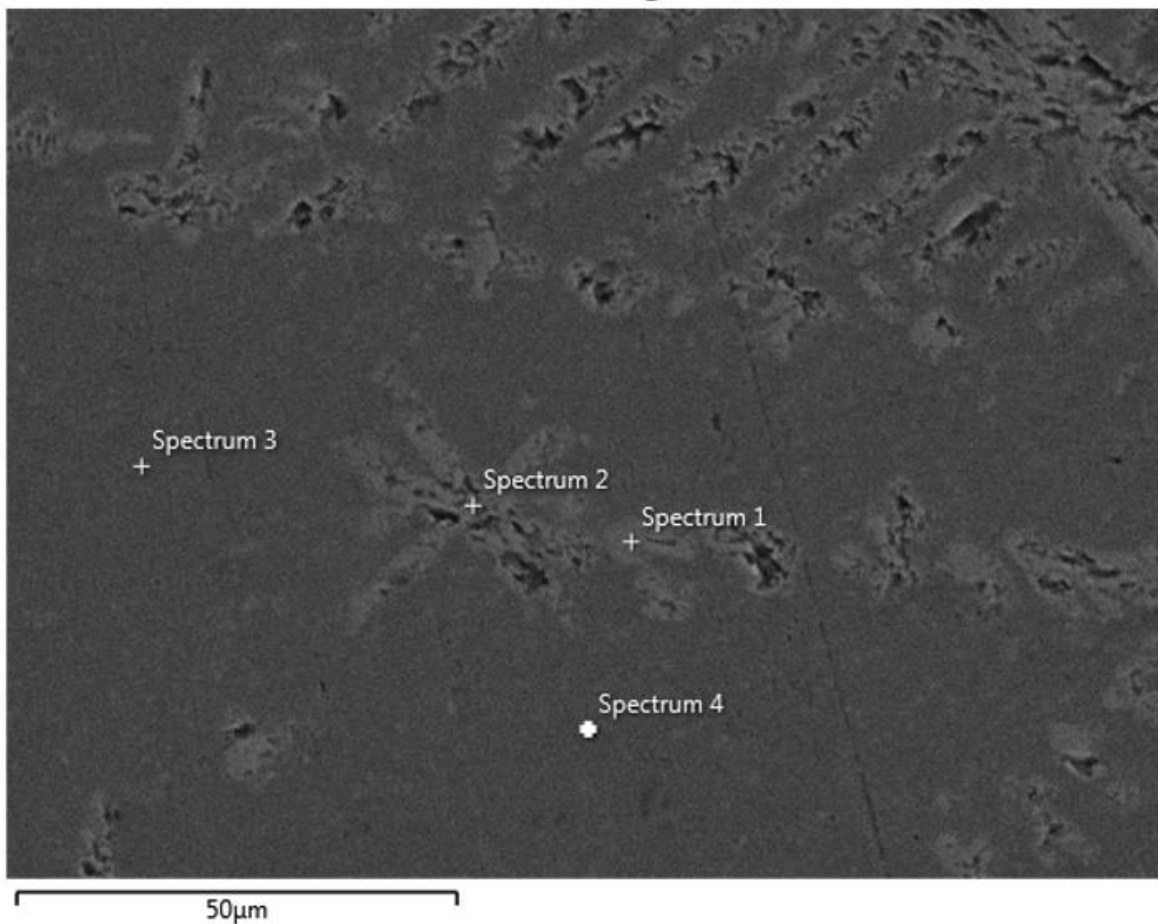
Εικόνα 36 Κατανομή του κάθε στοιχείου στο κράμα μέσω του εργαλείου EDX.

Στην Εικόνα 37, παρουσιάζεται ξανά το κράμα σε μεγαλύτερη μεγέθυνση. Διακρίνονται η μήτρα και τα «σπαθιά». Η εικόνα αυτή αφού λήφθηκε από το SEM, λαμβάνεται ξανά μέσω του EDX (ίδια Εικόνα) και στη συνέχεια γίνονται αναλύσεις σημείου ώστε να παρατηρηθεί αναλυτικότερα σε κάθε σημείο τα στοιχεία που περιέχονται στο κράμα. Στην Εικόνα 38 φαίνονται οι αναλύσεις σημείου για τα τέσσερα σημεία που επιλέχθηκαν (βλέπε Εικόνα 37).

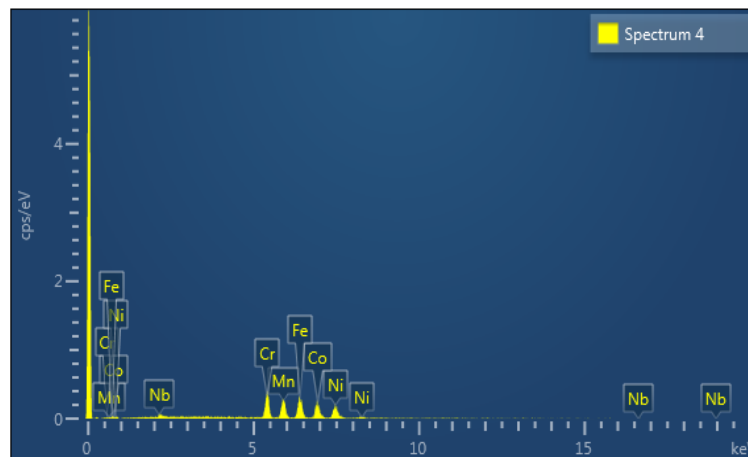
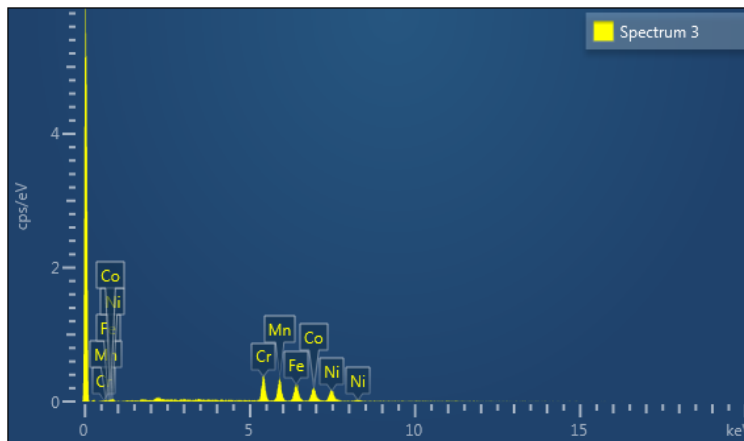
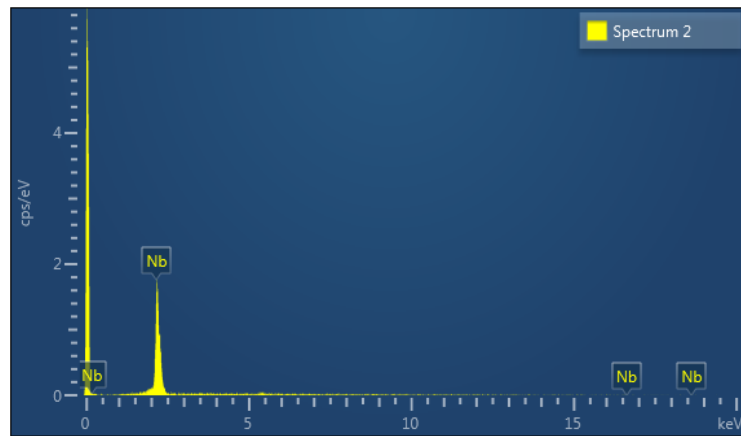
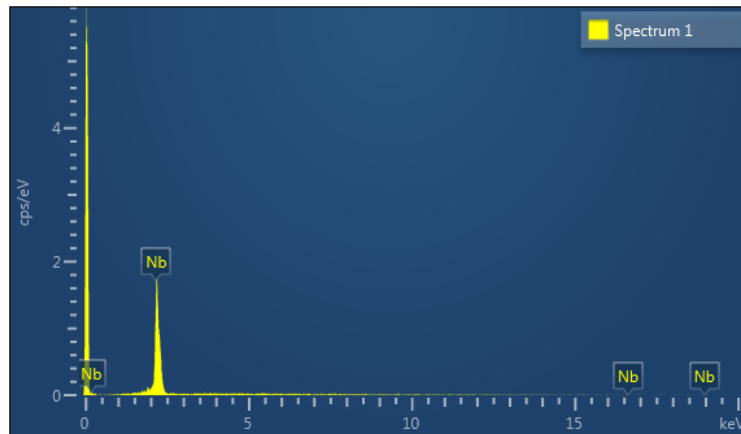
Το σημείο 1 και 2, είναι «σπαθιά» και όπως φαίνεται από την ανάλυση σημείου περιέχουν μόνο καρβίδια του Νιοβίου.

Το σημείο 3 , είναι σημείο της μήτρας και αποτελείται από όλα τα στοιχεία της (κράμα Cantor).

Το σημείο 4 , είναι κι αυτό σημείο της μήτρας και αποτελείται από όλα τα στοιχεία της συν Nb, σε μικρή ποσότητα , το οποίο επιβεβαιώνει αυτό που αναφέρθηκε στην προηγούμενη παράγραφο.

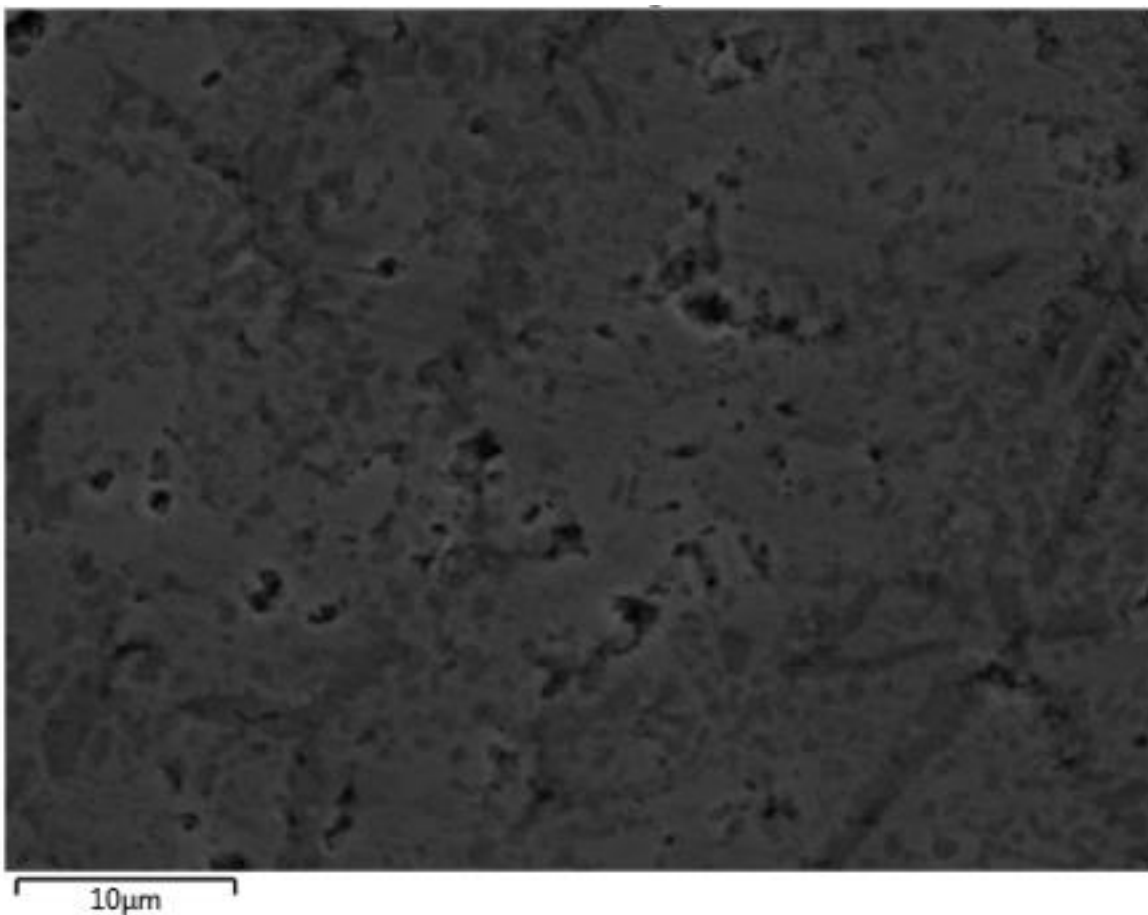


Εικόνα 37 Φωτογραφία του κράματος σε μεγέθυνση.



4.3.2 Μελέτη μικροδομής του CoCrFeMnNi + VC

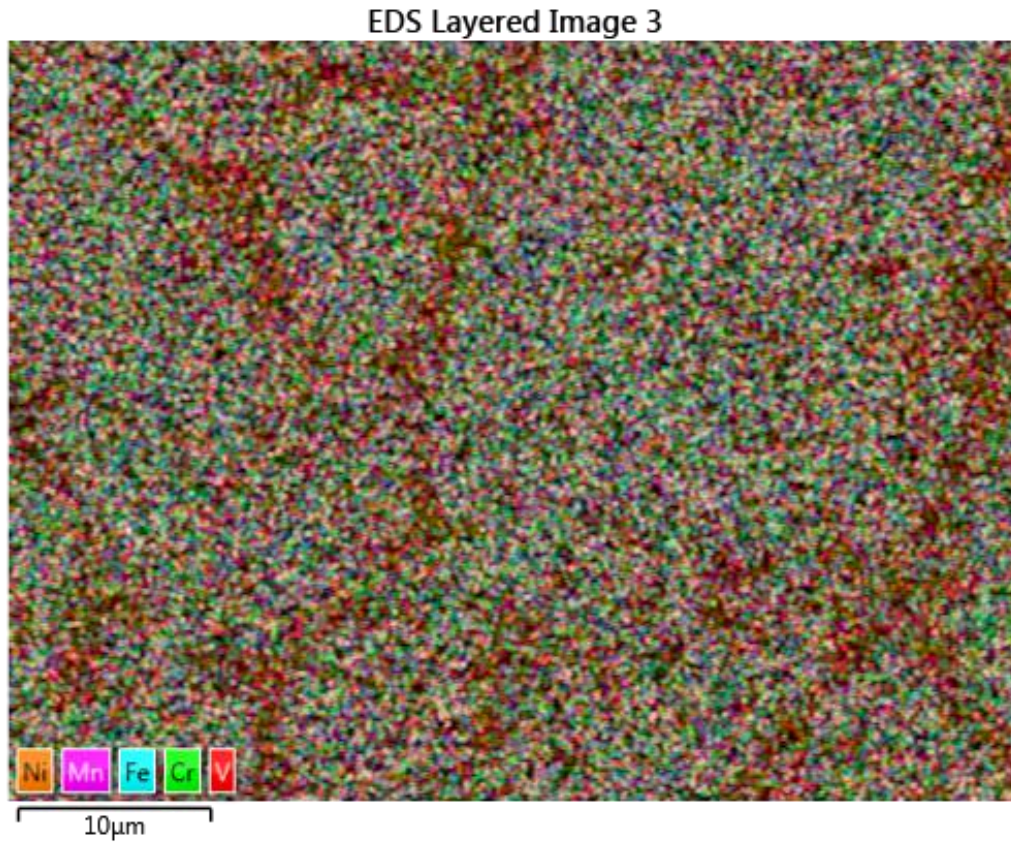
Στην Εικόνα 39 παρουσιάζεται μια πανοραμική φωτογραφία του συνθέτου συστήματος, όπου διακρίνονται σκοτεινές και φωτεινές περιοχές. Οι σκοτεινές περιοχές, έχουν το σχήμα «σπαθιών» και όπως θα φανεί παρακάτω αποτελούνται από το καρβίδιο του V ενώ οι φωτεινές περιοχές αποτελούν τη μήτρα και περιέχουν όλα τα στοιχεία του κράματος του Cantor καθώς και καρβίδιο του Βαναδίου στη συγκεκριμένη περίπτωση, αφού όπως θα δειχθεί παρακάτω, το καρβίδιο έχει απλωθεί σε όλη την έκταση του κράματος σε μεγάλη συγκέντρωση, εν αντιθέση με το καρβίδιο του Νιοβίου.



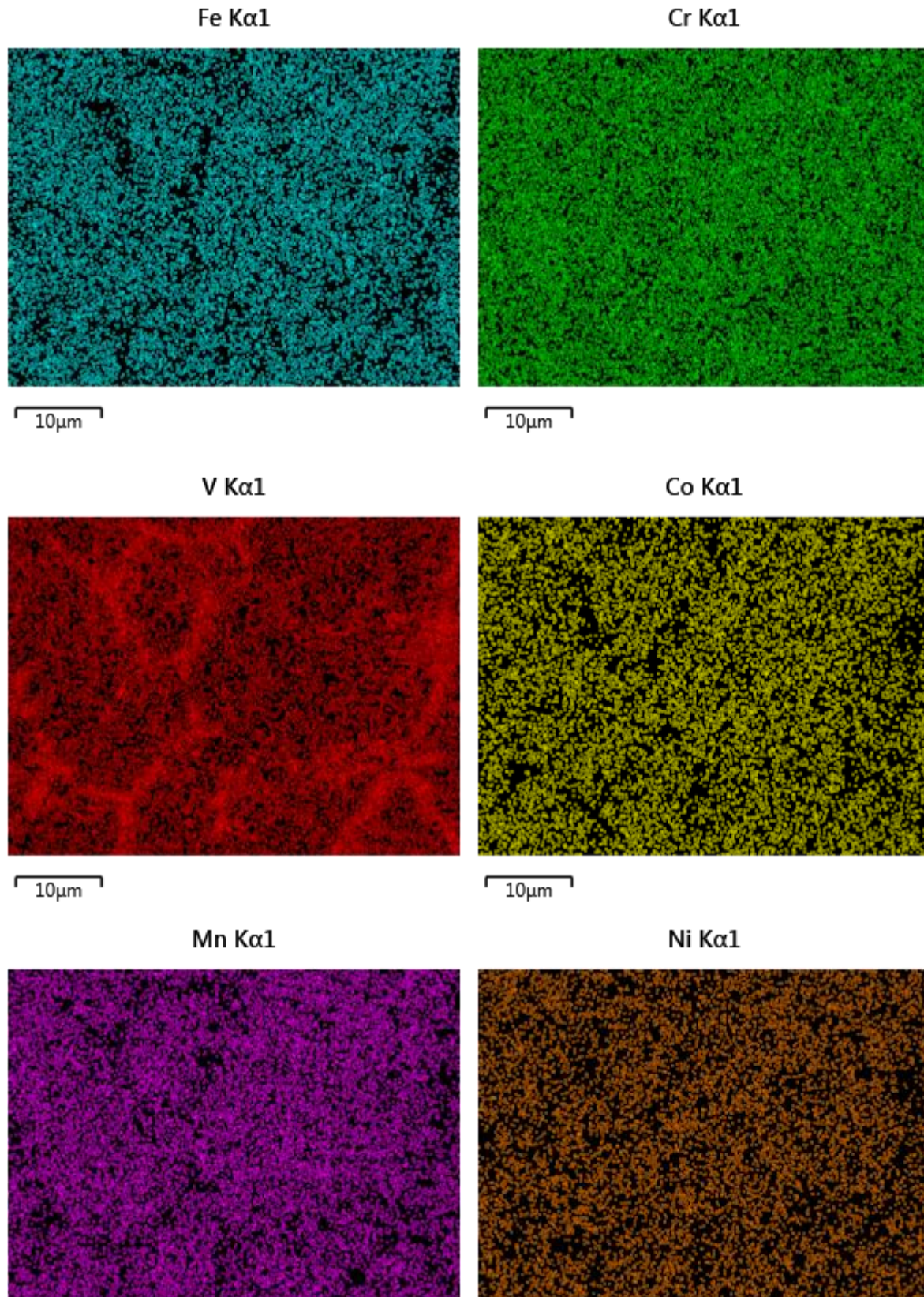
Εικόνα 39 Πανοραμική φωτογραφία του συνθέτου κράματος από SEM.

Με τη χρήση του EDX, λαμβάνεται η Εικόνα 39, αλλά με τα αποτελέσματα της ανάλυσης του EDX, σαν στοιχειακή ανάλυση. Άρα στην Εικόνα 40, παρουσιάζεται η πανοραμική στοιχειακή ανάλυση του κράματος, εμφανίζοντας όλα τα στοιχεία μαζί. Από την εικόνα αυτή επιβεβαιώνεται αυτό που ειπώθηκε πριν όσον αφορά τις σκούρες και φωτεινές περιοχές. Ακολουθεί η Εικόνα 41

η οποία περιέχει την κατανομή του κάθε στοιχείου στο κράμα, επιβεβαιώνοντας και αυτή ότι ειπώθηκε για τις σκούρες και φωτεινές περιοχές. Ωστόσο, επειδή η κατανομή του κάθε στοιχείου είναι πιο λεπτομερής, φαίνεται ότι το καρβίδιο του Βαναδίου, εμφανίζεται σε όλη την έκταση του κράματος.



Εικόνα 40 Πανοραμική φωτογραφία του συνθέτου κράματος από EDX.



Εικόνα 41 Κατανομή του κάθε στοιχείου στο κράμα μέσω του εργαλείου EDX.

Με βάση τα αποτελέσματα της μικροδομής και τις αναλύσεις με XRD που αναφέρθηκαν στις προηγούμενες παραγράφους, φαίνεται ότι και στα δυο συστήματα ακολουθείται η ίδια, σχετικά απλοϊκή, πορεία στερεοποίησης, σύμφωνα με την οποία κατά την ψύξη σχηματίζεται αρχικά η φάση των καρβιδίων (NbC και VC αντίστοιχα) με τη χαρακτηριστική σχετικά επιμήκη μορφολογία των «σπαθίων», ενώ σε δεύτερο στάδιο, στερεοποιείται η μεταλλική μήτρα του κράματος υψηλής εντροπίας.

4.4 Αποτελέσματα σκληρότητας των συστημάτων

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μετρήσεων της μικροσκληρομέτρησης (σε Vickers) για τα μελετούμενα συστήματα. Οι μετρήσεις λήφθηκαν από το μικροσκληρόμετρο που αναφέρθηκε στην ενότητα 3.5.1.

4.4.1 Αποτελέσματα σκληρότητας για το CoCrFeMnNi + NbC

Για το σύστημα αυτό, λήφθηκαν πέντε μετρήσεις και εξήχθη η μέση τιμή της σκληρότητας. Οι τιμές παρατίθενται στον παρακάτω Πίνακα 4.4.1.

Πίνακας 4.4.1.1: Μετρήσεις μικροσκληρότητας.

Μέτρηση	HV
1	280
2	294
3	243
4	284
5	239
Μέση Μικροσκληρότητα	268 ± 27

Παρατηρείται ότι η προσθήκη του NbC ενισχύει την μικροσκληρότητα του συστήματος σε σχέση με την τιμή που αναφέρεται γενικά στη βιβλιογραφία [100]. Αξίζει ακόμα να σημειωθεί πως οι μετρήσεις έγιναν πάνω σε περιοχές της μήτρας μακριά από τα καρβίδια, συνεπώς με τη προσθήκη αυτή όχι μόνο προστίθενται αρκετά σκληρές ενώσεις στο σύστημα αλλά ενισχύεται ολόκληρο το σύστημα.

4.4.2 Αποτελέσματα σκληρότητας για το CoCrFeMnNi + VC

Για το σύστημα αυτό, λήφθηκαν πέντε μετρήσεις και εξήχθη η μέση τιμή της σκληρότητας. Οι τιμές παρατίθενται στον παρακάτω Πίνακα 4.4.2.

Πίνακας 4.4.2.1: Μετρήσεις μικροσκληρότητας.

Μέτρηση	HV
1	331
2	329
3	335
4	348
5	359
Μέση Μικροσκληρότητα	340 ± 15

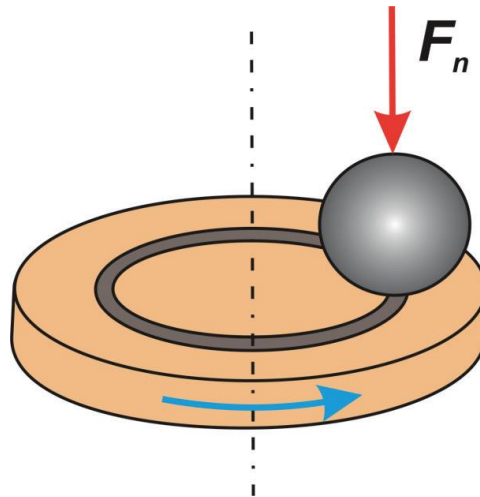
Παρατηρείται ότι η προσθήκη του VC ενισχύει σημαντικά την μικροσκληρότητα του συστήματος σε σχέση με την τιμή που αναφέρεται γενικά στη βιβλιογραφία [100]. Αξίζει ακόμα να σημειωθεί πως οι μετρήσεις έγιναν πάνω σε περιοχές της μήτρας μακριά από τα καρβίδια, συνεπώς με τη προσθήκη αυτή όχι μόνο προστίθενται αρκετά σκληρές ενώσεις στο σύστημα αλλά ενισχύεται ολόκληρο το σύστημα.

4.5 Αποτελέσματα φθοράς ολίσθησης

Η πραγματοποίηση των μετρήσεων της φθοράς ολίσθησης, έγιναν με χρήση τριβόμετρου διαμόρφωσης ball-on disc. Το κάθε κραματικό σύστημα εξετάστηκε τρεις φορές (τρία διαφορετικά δοκίμια) μέχρι την απόσταση των 2000 m, κάνοντας χρήση κεραμικής μπάλας Al₂O₃ ως αντιμαχόμενο υλικό, λόγω της σχετικά υψηλής σκληρότητας των κραμάτων, σε θερμοκρασία περιβάλλοντος και χωρίς χρήση κάποιου λιπαντικού μέσου.

Κατά τη διεξαγωγή πειραμάτων φθοράς ολίσθησης τύπου ball-on disc, η επιφάνεια επαφής μεταξύ της σφαίρας που κινείται και του δισκίου που παραμένει ακίνητο αυξάνεται με την πρόοδο της δοκιμής. Αρχικά, τα δύο αντικείμενα εφάπτονται σε ένα μοναδικό σημείο, το οποίο δέχεται όλο το φορτίο. Η πίεση που δημιουργείται είναι αρκετά μεγάλη, καθώς μόνο μια μικρή περιοχή του προς εξέταση δοκιμίου επωμίζεται το σταθερό φορτίο, με αποτέλεσμα το αποτύπωμα

λόγω φθοράς να είναι στενό και σχετικά βαθύ όπως φαίνεται στην Εικόνα 42. Όμως, όσο η φθορά προχωράει, το αντιμαχόμενο υλικό εισχωρεί βαθύτερα στο δείγμα, αυξάνοντας την επιφάνεια επαφής τους. Έτσι το φορτίο, κατανέμεται ομοιόμορφα σε μεγαλύτερη επιφάνεια (σε σχέση με την αρχική κατάσταση), μειώνοντας σημαντικά την πίεση που δέχεται το δοκίμιο [91, 92]. Εφόσον στην αρχή η πίεση είναι πολύ μεγάλη λόγω μικρής επιφάνειας επαφής, είναι επόμενο πως μεγαλύτερη θα είναι και η απώλεια μάζας.



Εικόνα 42 Σχηματική αναπαράσταση της μεταβολής επαφής του τριβοσυστήματος κατά τη διεξαγωγή δοκιμών φθοράς ολίσθησης τύπου ball-on disc [93].

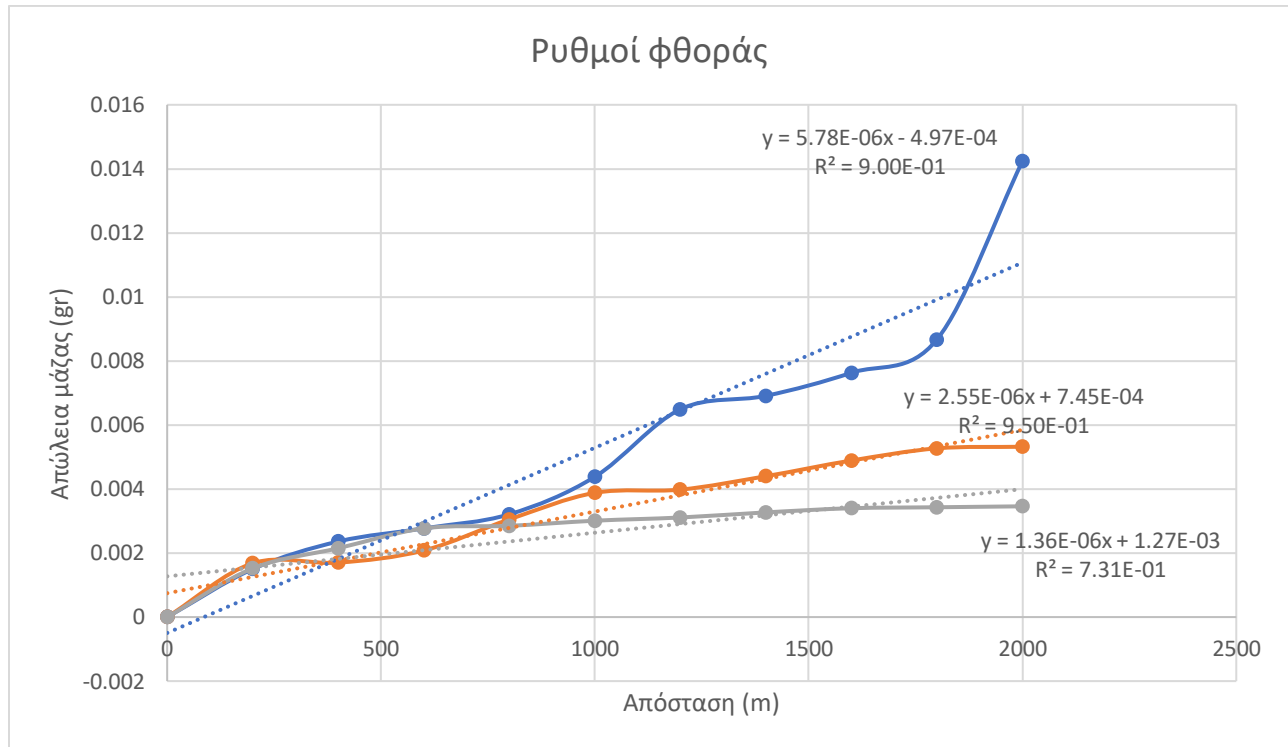
4.5.1 Αποτελέσματα φθοράς ολίσθησης για το CoCrFeMnNi + NbC

Στην Εικόνα 43 συνοψίζεται η προοδευτική απώλεια μάζας για κάθε δοκιμή. Η μεγαλύτερη απώλεια μάζας παρατηρείται στα πρώτα 200-400 m, όπου η αντιμαχόμενη σφαίρα μόλις έχει έρθει σε επαφή με το δοκίμιο, η επιφάνεια επαφής του τριβοσυστήματος είναι μικρή άρα η πίεση μεγάλη όπως ειπώθηκε παραπάνω. Ένας επιπρόσθετος λόγος για την αυξημένη απώλεια μάζας είναι το γεγονός ότι στα πρώτα μέτρα καταστρέφονται οι αρχικές προϋπάρχουσες προεξοχές.

Από τις κλίσεις των ευθειών της κάθε γραφικής της Εικόνας 43, μπορεί να υπολογισθεί η μέση τιμή του ρυθμού φθοράς, η οποία είναι ίση με $K = 1.02 \cdot 10^{-7} \text{ gr}/(\text{N} \cdot \text{m})$ και δίδεται από τον τύπο:

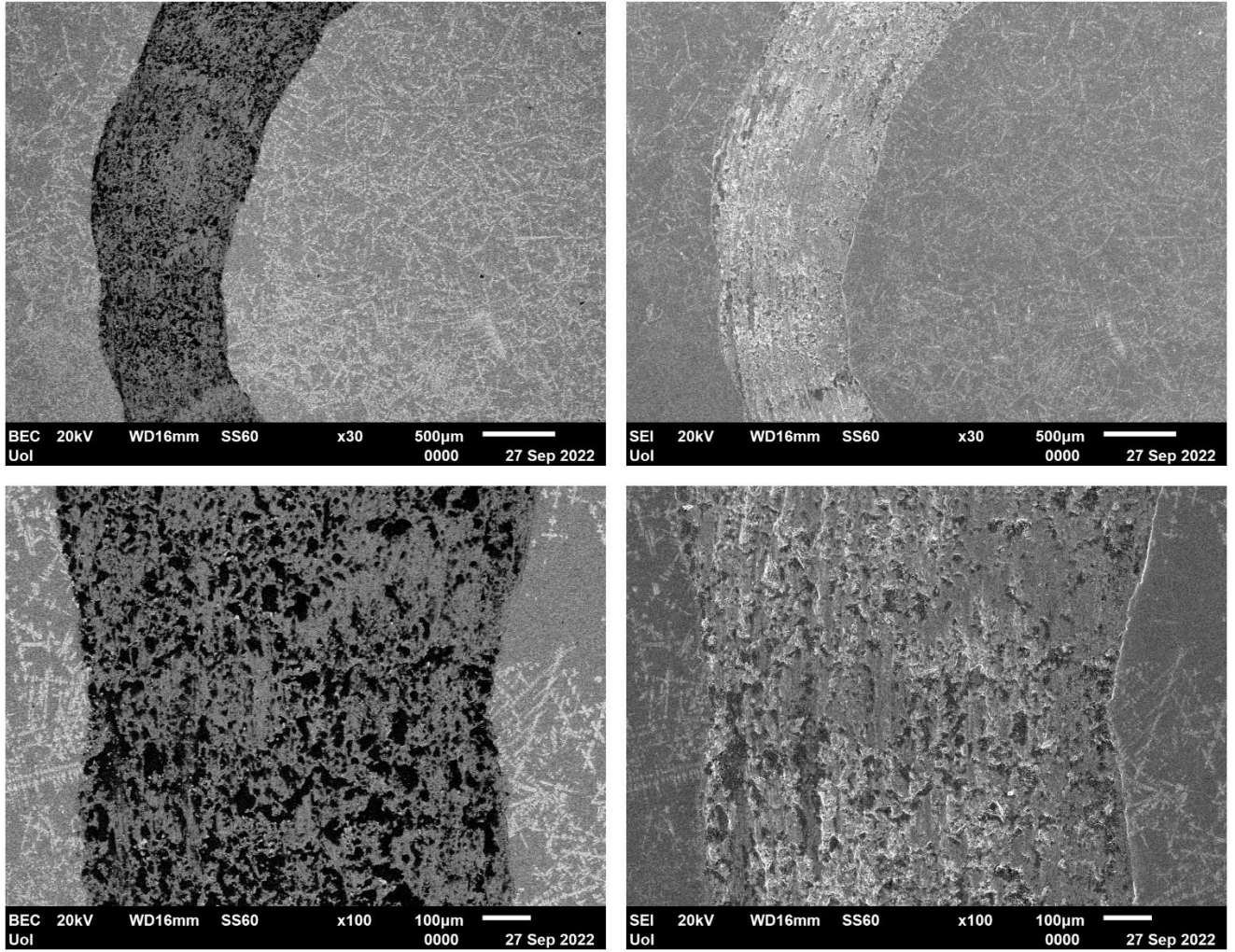
$$K = \frac{\text{κλίση της ευθείας}}{\text{δύναμη που ασκείται (N)}}$$

Η μικρή αυτή τιμή του ρυθμού φθοράς, δείχνει ότι το κράμα που παρασκευάστηκε, είναι σκληρό και δε χαράζεται/φθείρεται εύκολα. Γεγονός που υποδεικνύει ότι η ενίσχυση με το NbC έχει θετικά αποτελέσματα όσον αφορά την αντίσταση σε φθορά ολίσθηση.

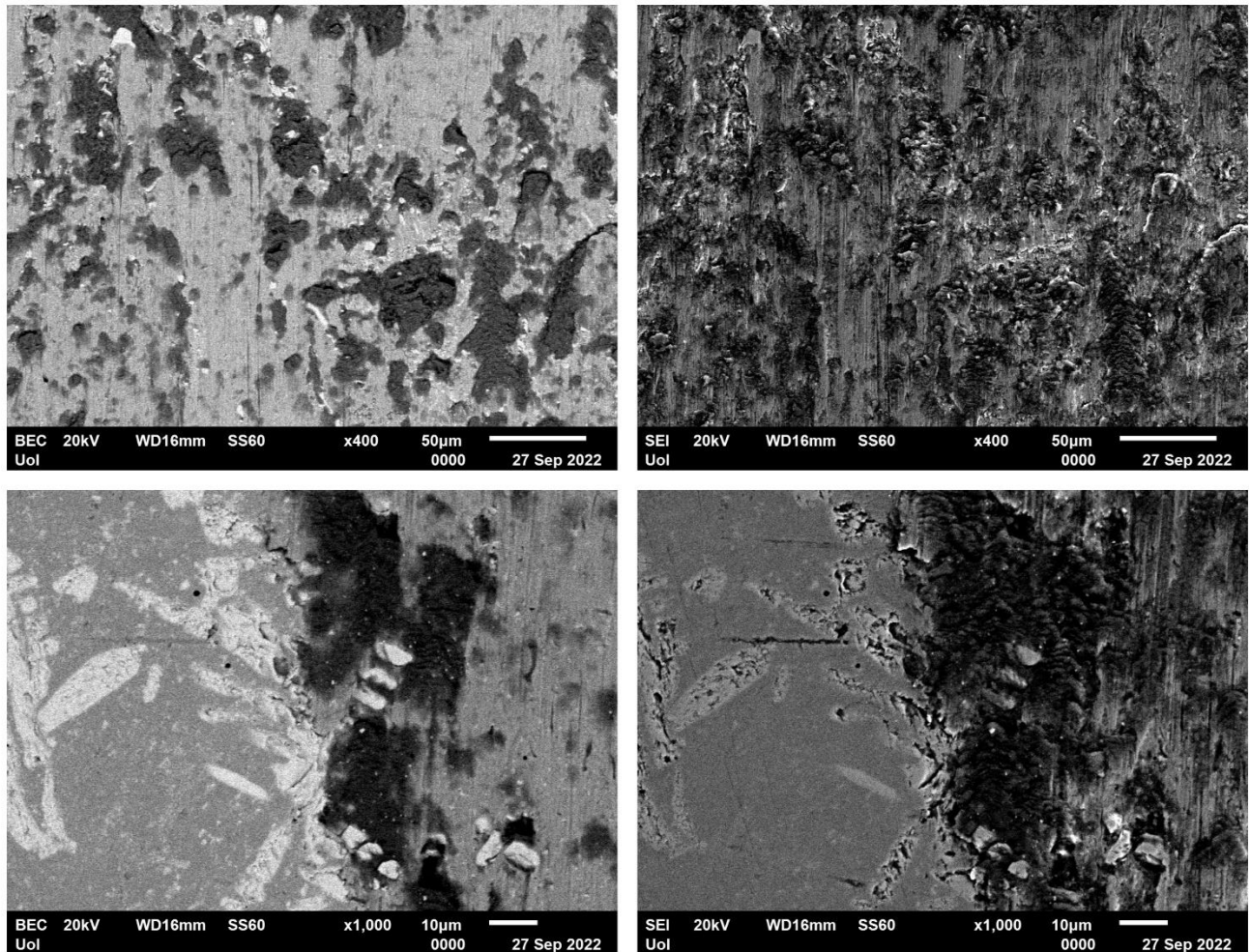


Εικόνα 43 Συγκεντρωτικό διάγραμμα απώλειας μάζας.

Η αξιολόγηση της τριβολογικής απόκρισης του συστήματος ολοκληρώθηκε με την εξέταση της επιφάνειας του δείγματος μετά τη στο SEM, η οποία απεικονίζεται στις παρακάτω εικόνες, Εικόνα 44 και Εικόνα 45. Οι ρωγμές που δημιουργούνται αρχικά στο δοκίμιο συνεισφέρουν καθοριστικά στο μηχανισμό της φθοράς μιας και σταδιακά συσσωρεύονται στην επιφάνεια του δοκιμίου, δημιουργώντας το αποτύπωμα στις παρακάτω εικόνες μέσω της απομάκρυνσης και αποκόλλησης υλικού.



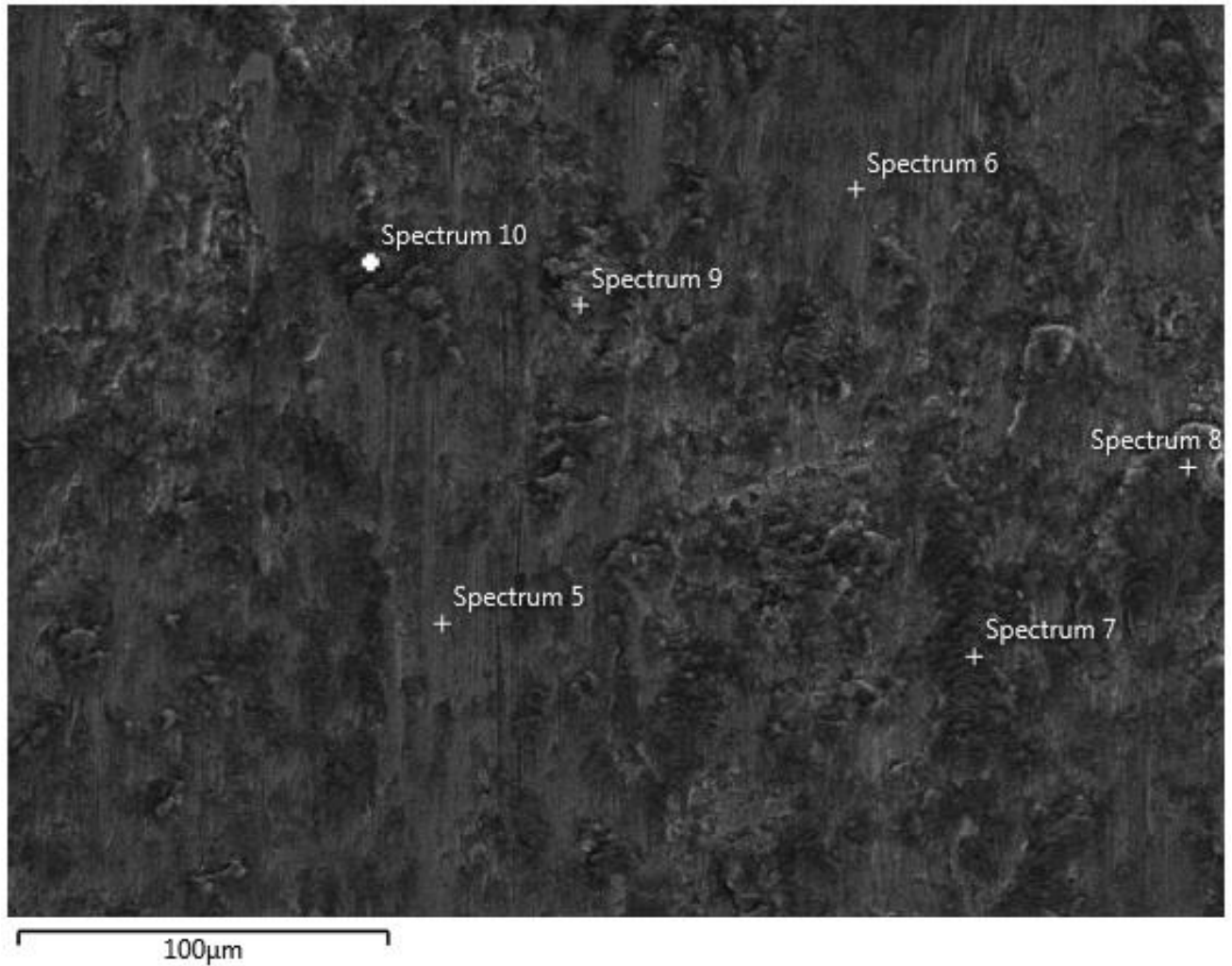
Εικόνα 44 Εικόνες SEM της φθαρμένης επιφάνειας μετά από τριβή ball-on disc σε μεγέθυνση 30 και 100.



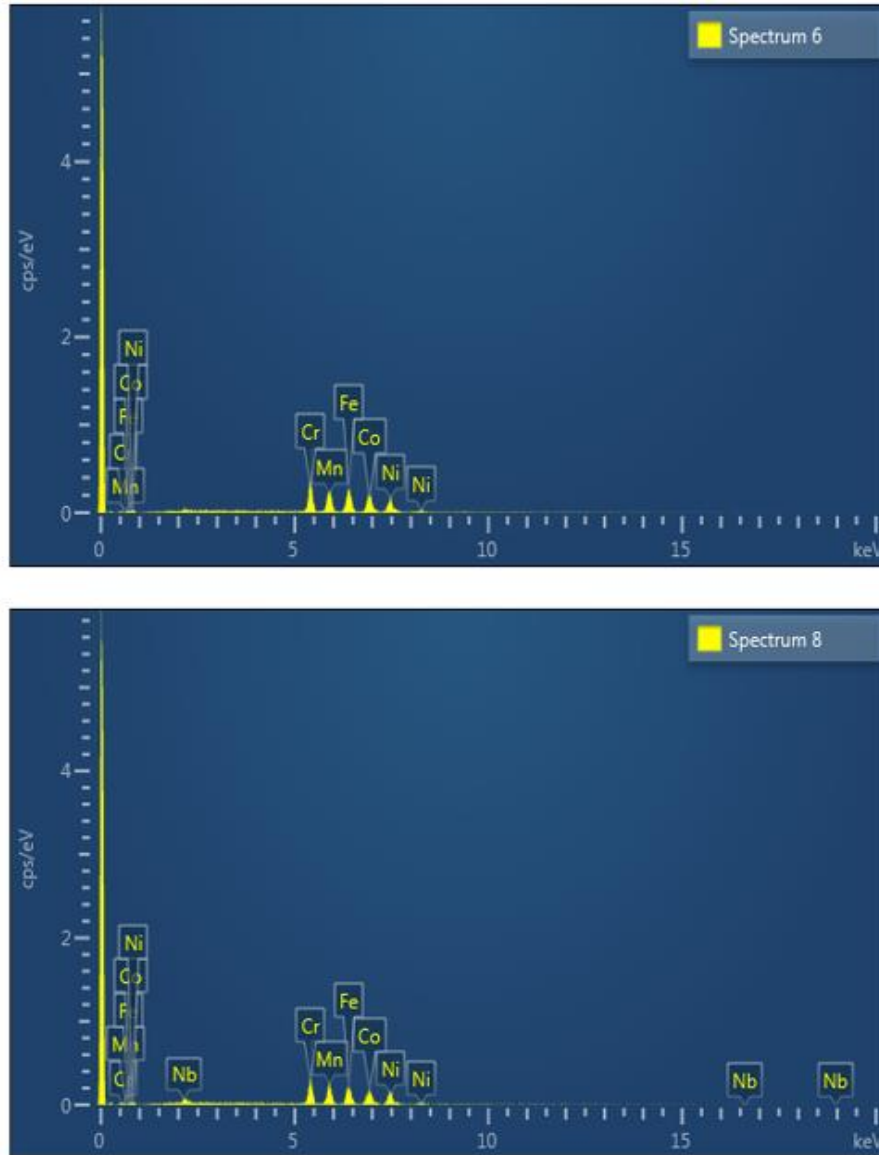
Εικόνα 45 Εικόνες SEM της φθαρμένης επιφάνειας μετά από τριβή ball-on disc σε μεγέθυνση 400 και 1000.

Με χρήση του EDX του SEM, παίρνουμε την Εικόνα 46 όπου γίνεται και σημειακή ανάλυση. Στην εικόνα αυτή, γίνεται πιο ευδιάκριτη η ύπαρξη δύο περιοχών, μια εμφανώς «τραχιάς» και μιας πιο «λείας». Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του δείγματος σε καρβίδια, η έκταση των περιοχών με αποκόλληση είναι μεγαλύτερη. Η ύπαρξη πιο λείας περιοχής ίσως υποδηλώνει μια κατεργασία λίπανσης παρά την απουσία λιπαντικού μέσου κατά τη δοκιμή.

Από τις σημειακές αναλύσεις τα σημεία κατηγοριοποιούνται σε δυο ομάδες, τα 5,6 και τα 7,8,9,10. Η πρώτη ομάδα σημείων αποτελείται από στοιχεία της μήτρας μόνο (CoCrFeMnNi) ενώ στη δεύτερη ομάδα σημείων υπάρχουν τα στοιχεία της μήτρας συν το καρβίδιο. Στην Εικόνα 47 φαίνονται ενδεικτικά 2 φάσματα που επιβεβαιώνουν αυτά που ειπώθηκαν παραπάνω.



Εικόνα 46 Σημειακή ανάλυση EDX της φθαρμένης επιφάνειας μετά από τριβή ball-on disc.



Εικόνα 47 Αποτελέσματα σημειακής ανάλυσης από EDX.

Ως γενικό συμπέρασμα, η ύπαρξη της φάσης των καρβιδίων, εμποδίζει την εκτεταμένη αποφλοΐωση της μαλακής μεταλλικής μήτρας, οδηγώντας σε αυτήν την υψηλή αντίσταση σε φθορά.

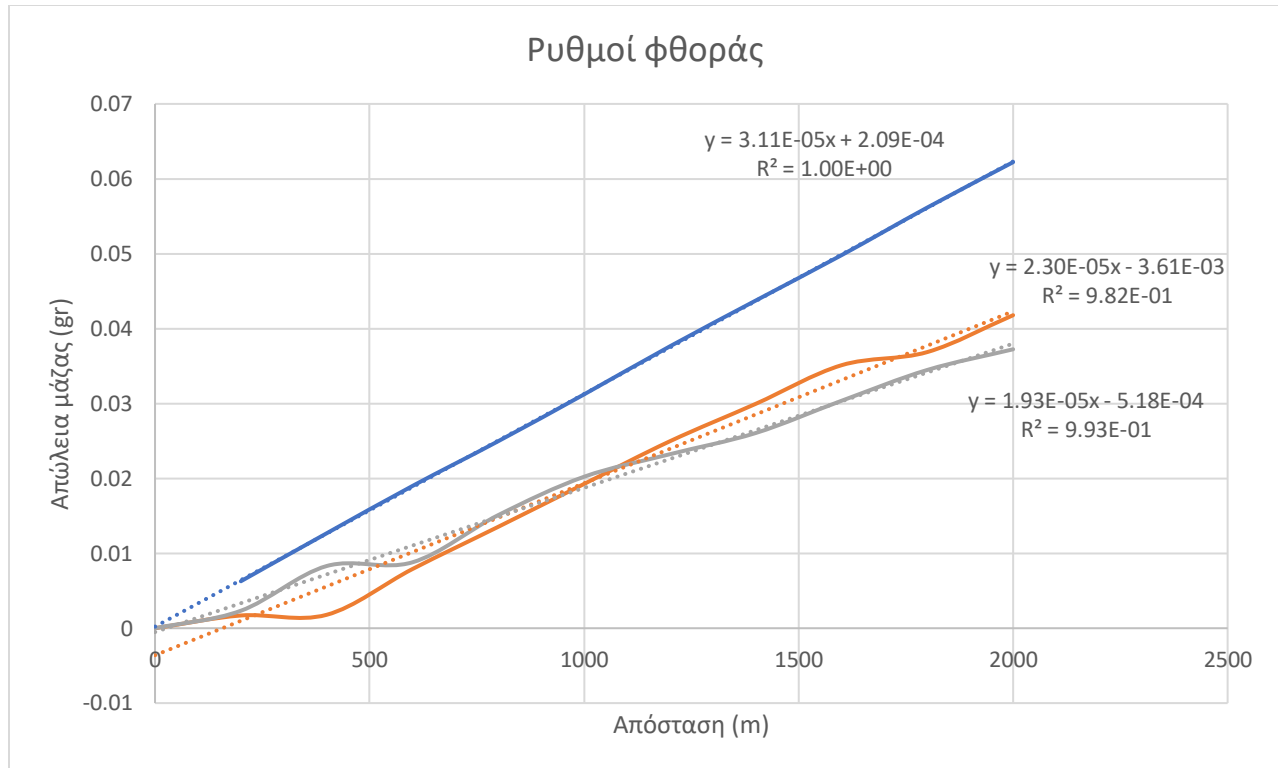
4.5.2 Αποτελέσματα φθοράς ολίσθησης για το CoCrFeMnNi + VC

Στην Εικόνα 48 συνοψίζεται η προοδευτική απώλεια μάζας για κάθε δοκιμή. Η μεγαλύτερη απώλεια μάζας παρατηρείται στα πρώτα 200-400 m, όπου η αντιμαχόμενη σφαίρα μόλις έχει έρθει σε επαφή με το δοκίμιο, η επιφάνεια επαφής του τριβοσυστήματος είναι μικρή άρα η πίεση μεγάλη όπως ειπώθηκε παραπάνω. Ένας επιπρόσθετος λόγος για την αυξημένη απώλεια μάζας είναι το γεγονός ότι στα πρώτα μέτρα καταστρέφονται οι αρχικές προϋπάρχουσες προεξοχές.

Από τις κλίσεις των ευθειών της κάθε γραφικής της Εικόνας 48, μπορεί να υπολογισθεί η μέση τιμή του ρυθμού φθοράς, η οποία είναι ίση με $K = 0.83 \cdot 10^{-5} \text{ gr}/(\text{N} \cdot \text{m})$ και δίδεται από τον τύπο:

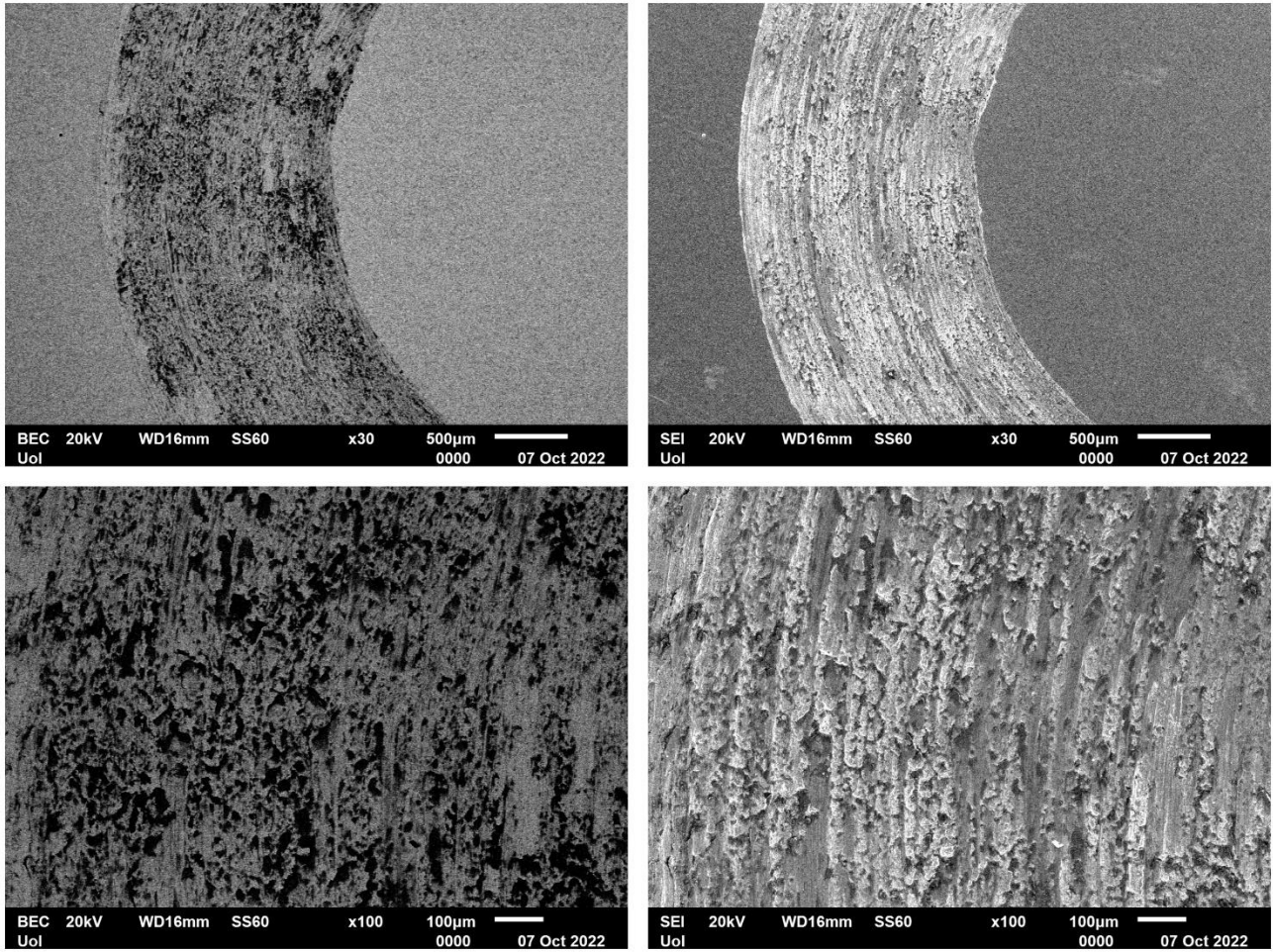
$$K = \frac{\text{κλίση της ευθείας}}{\text{δύναμη που ασκείται (N)}}$$

Η σχετικά μικρή αυτή τιμή του ρυθμού φθοράς, δείχνει ότι το κράμα που παρασκευάστηκε, είναι σκληρό και δε χαράζεται/φθείρεται εύκολα. Γεγονός που υποδεικνύει ότι η ενίσχυση με το VC έχει θετικά αποτελέσματα όσον αφορά το πείραμα της φθοράς ολίσθησης.

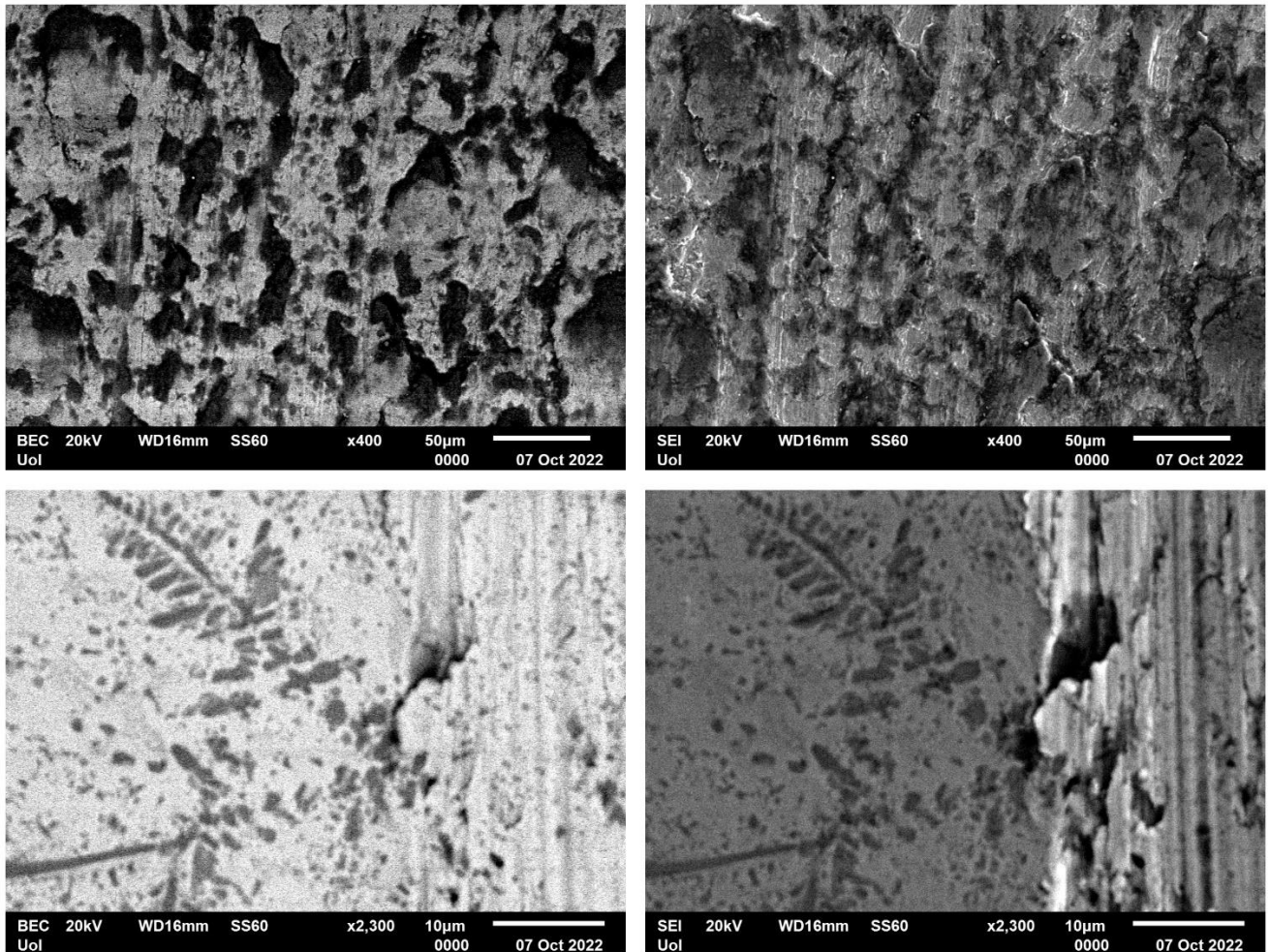


Εικόνα 48 Συγκεντρωτικό διάγραμμα απώλειας μάζας.

Η αξιολόγηση της τριβολογικής απόκρισης του συστήματος ολοκληρώθηκε με την εξέταση της επιφάνειας του δείγματος μετά τη στο SEM, η οποία απεικονίζεται στις παρακάτω εικόνες, Εικόνα 49 και Εικόνα 50. Οι ρωγμές που δημιουργούνται αρχικά στο δοκίμιο συνεισφέρουν καθοριστικά στο μηχανισμό της φθοράς μιας και σταδιακά συσσωρεύονται στην επιφάνεια του δοκιμίου, δημιουργώντας το αποτύπωμα στις παρακάτω εικόνες μέσω της απομάκρυνσης και αποκόλλησης υλικού.

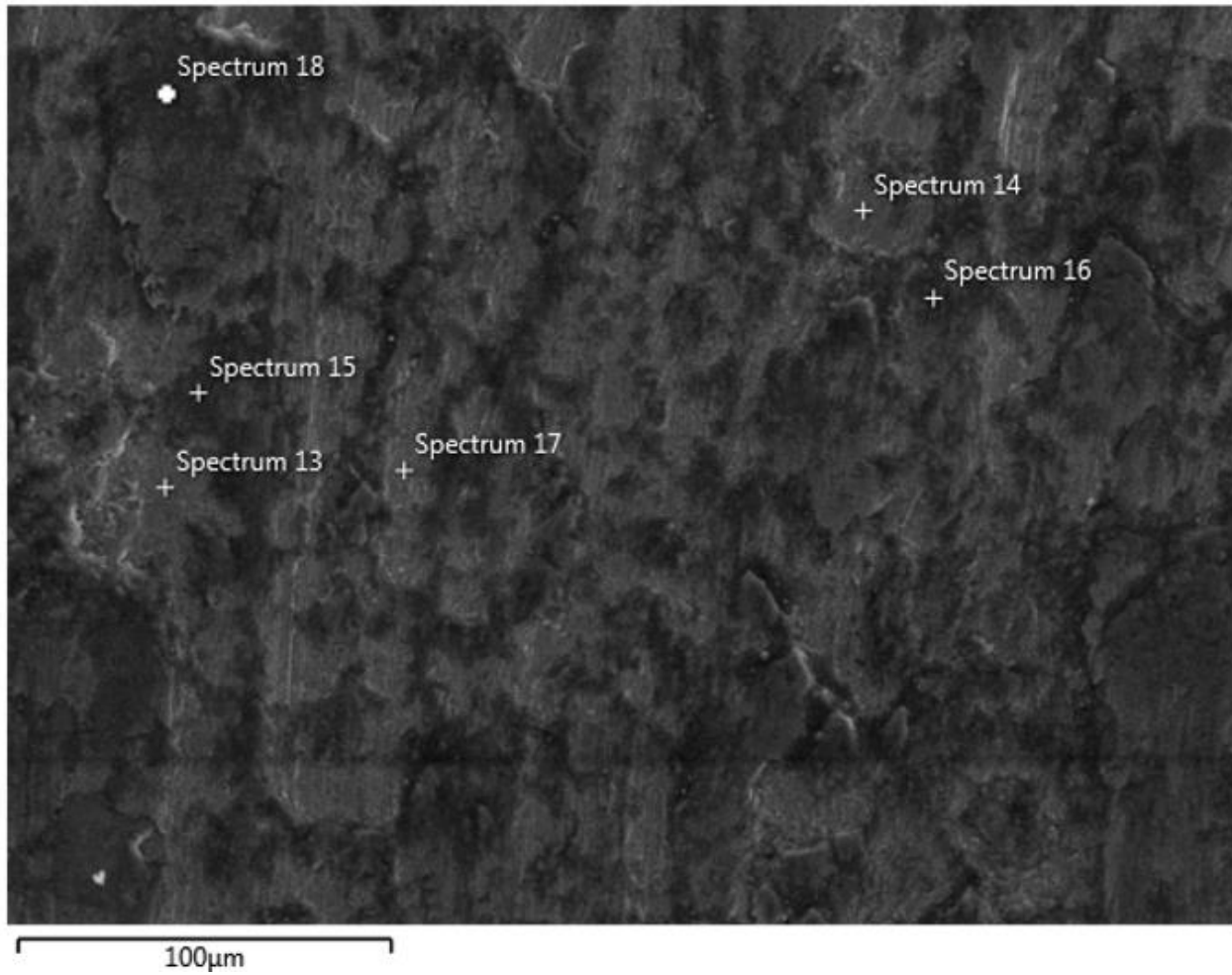


Εικόνα 49 Εικόνες SEM της φαρμένης επιφάνειας μετά από τριβή ball-on disc σε μεγέθυνση 30 και 100.

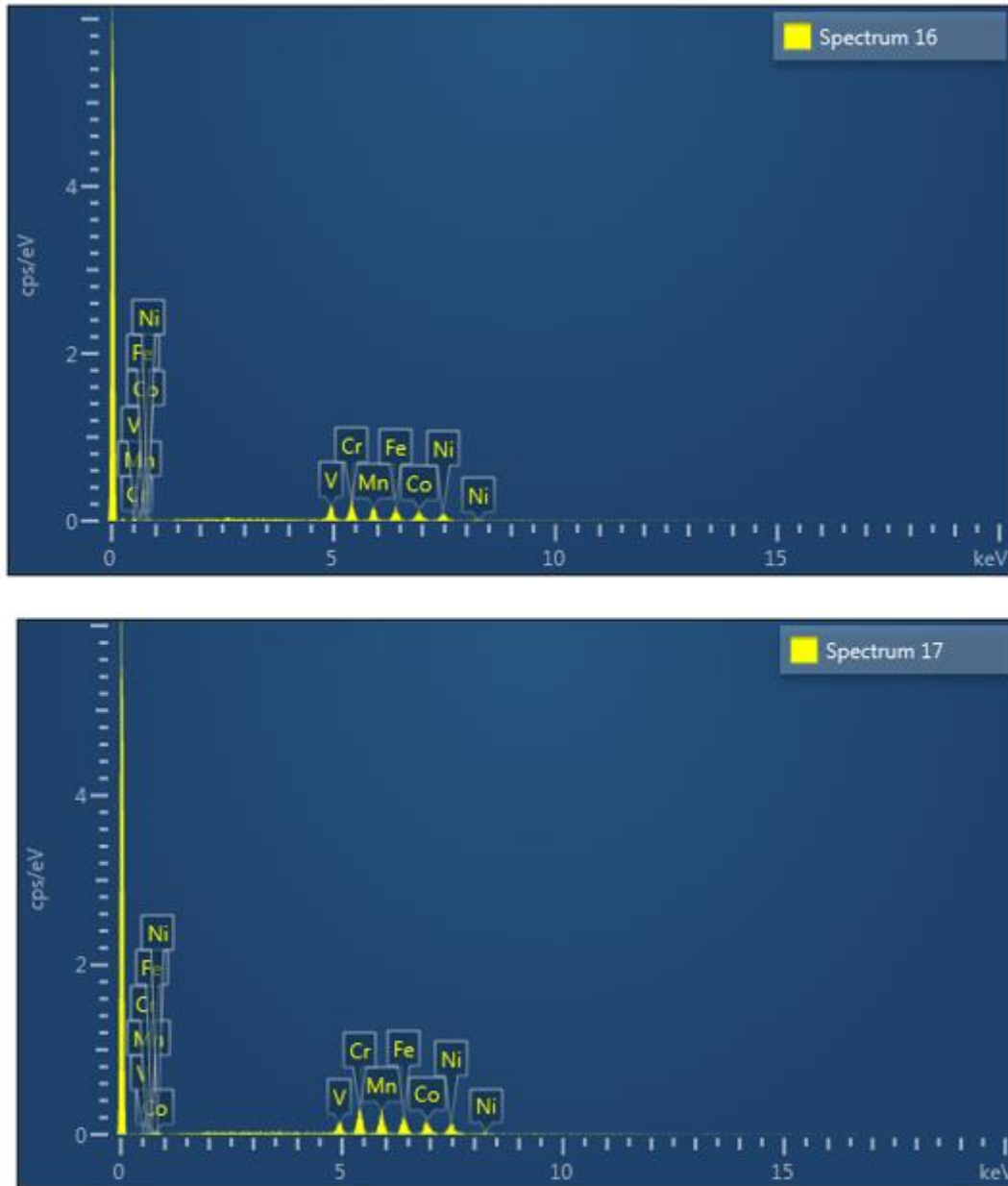


Εικόνα 50 Εικόνες SEM της φθαρμένης επιφάνειας μετά από τριβή ball-on disc σε μεγέθυνση 400 και 2300.

Με χρήση του EDX του SEM, παίρνουμε την Εικόνα 51 όπου γίνεται και σημειακή ανάλυση. Στην εικόνα αυτή, γίνεται πιο ευδιάκριτη η ύπαρξη δύο περιοχών, μια εμφανώς «τραχιάς» και μιας πιο «λείας». Λόγω της υψηλής περιεκτικότητας του δείγματος σε καρβίδια, η έκταση των περιοχών με αποκόλληση είναι μεγαλύτερη. Η ύπαρξη πιο λείας περιοχής ίσως υποδηλώνει μια κατεργασία λίπανσης παρά την απουσία λιπαντικού μέσου κατά τη δοκιμή. Από τις σημειακές αναλύσεις φαίνεται ότι στο κράμα με μας σε όλα τα σημεία υπάρχουν όλα τα στοιχεία της μήτρας καθώς και το καρβίδιο. Στην Εικόνα 52 παρουσιάζονται ενδεικτικά 2 φάσματα που επιβεβαιώνουν αυτά που ειπώθηκαν παραπάνω.



Εικόνα 51 Σημειακή ανάλυση EDX της φθαρμένης επιφάνειας μετά από τριβή ball-on disc.



Εικόνα 52 Αποτελέσματα σημειακής ανάλυσης από EDX.

Ως γενικό συμπέρασμα, η ύπαρξη της φάσης των καρβιδίων, εμποδίζει την εκτεταμένη αποφλοίωση της μαλακής μεταλλικής μήτρας, οδηγώντας σε αυτήν την υψηλή αντίσταση σε φθορά.

Ακόμα, η σύγκριση μεταξύ των δυο καρβιδίων δείχνει ότι η αντίσταση σε φθορά είναι σαφώς μεγαλύτερη στην περίπτωση του NbC σε σχέση με αυτή του VC. Ένας πιθανός λόγος γι' αυτή τη διαφορά, είναι τα μικροδομικά χαρακτηριστικά των δυο συστημάτων. Ανακαλώντας τις

μικροδομές των δυο συνθέτων (Εικόνα 34 και Εικόνα 39), παρατηρείται ότι στην περίπτωση του NbC, ο σχηματισμός των πρωτογενών καρβιδίων NbC με τη μορφή «σπαθιών» είναι και πιο εκτεταμένος και πιο ευδιάκριτος. Αντίθετα στην περίπτωση του VC φαίνεται ότι τα πρωτογενή καρβίδια είναι πιο περιορισμένα, ενώ παράλληλα το V φαίνεται να είναι πιο ομοιόμορφα διασκορπισμένο και στη μεταλλική μήτρα και στη φάση των καρβιδίων. Κατά συνέπεια, η σχετικά μικρότερη σε έκταση φάσεων καρβιδίων στην περίπτωση των συνθέτων με VC, εξηγεί την σημαντικά μειωμένη αντίστασή του σε φθορά ολίσθησης.

4.6 Αποτελέσματα θλίψης

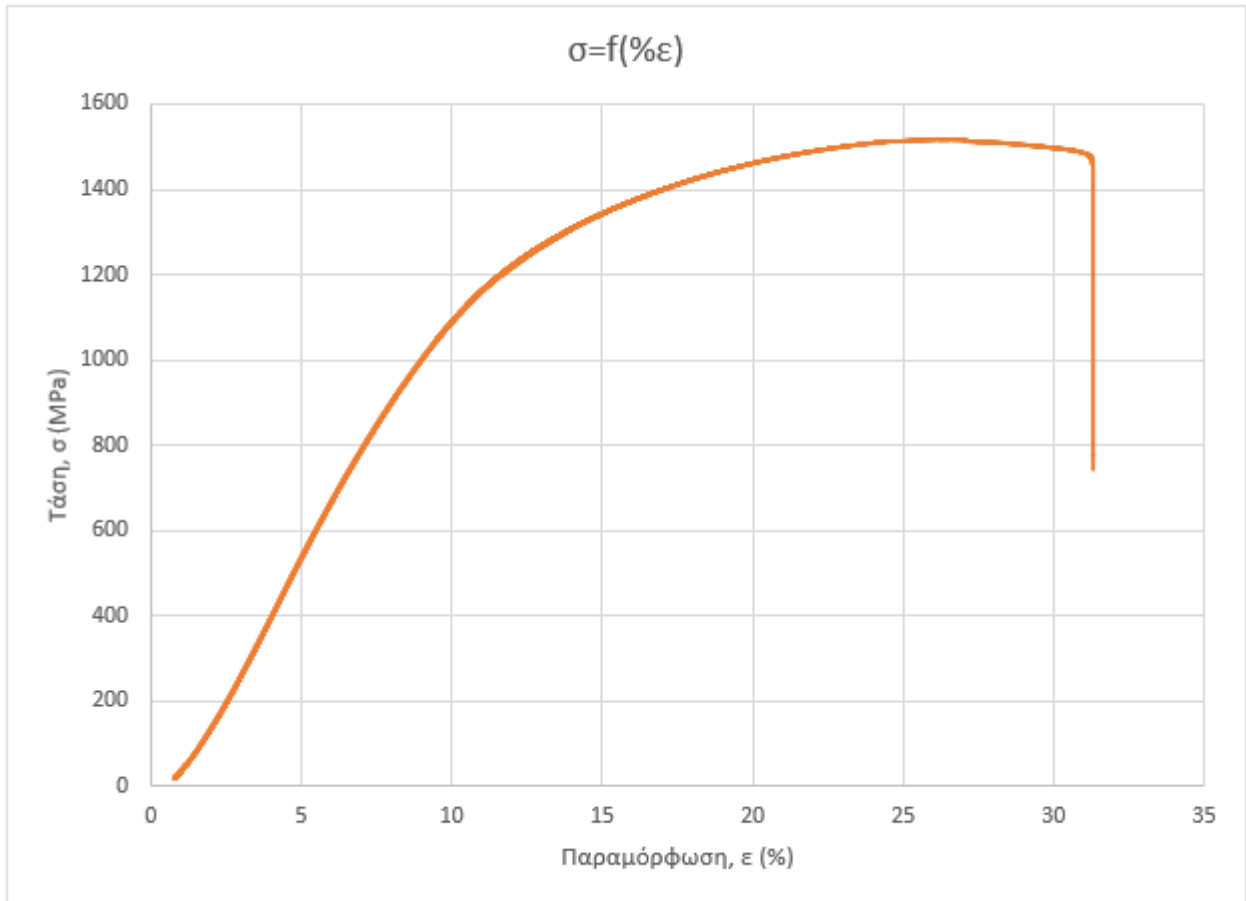
Στη συγκεκριμένη ενότητα θα παρουσιαστούν τα αποτελέσματα από τη διεξαγωγή των δοκιμών θλίψης για τα κράματα υψηλής εντροπίας που πραγματεύεται η παρούσα διπλωματική εργασία. Η συμπεριφορά σε θλίψη των συστημάτων CoCrFeMnNi + NbC και CoCrFeMnNi + VC περιγράφεται, ερμηνεύεται και αξιολογείται μέσω των δεδομένων όπως αυτά προέκυψαν από τα αντίστοιχα διαγράμματα τάσης παραμόρφωσης [$\sigma = f(\epsilon)$], μετά τη δοκιμή θλίψης τους σε θερμοκρασία περιβάλλοντος με ρυθμό παραμόρφωσης 0.2 mm/min σε δείγματα διαμέτρου 5mm και μήκους 10mm.

4.6.1 Αποτελέσματα θλίψης για το CoCrFeMnNi + NbC

Στην Εικόνα 53 παρουσιάζεται ενδεικτική καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης του συστήματος, όπως αυτή προέκυψε μετά τη δοκιμή θλίψης. Το εξεταζόμενο κράμα επέδειξε όριο διαρροής $\sigma_y = 1146$ MPa και μέγιστη αντοχή σε θλίψη $\sigma_m = 1484$ MPa, ενώ αστόχησε σε παραμόρφωση $\epsilon_p = 31.3\%$. Οι τιμές φαίνονται και στον Πίνακα 4.5.1.1.

Πίνακας 4.6.1.1: Χαρακτηριστικές τιμές δοκιμής θλίψης

Υπολογιζόμενο μέγεθος	Όριο διαρροής σ_y (MPa)	Μέγιστη αντοχή σε θλίψη σ_m (MPa)	Μέγιστη παραμόρφωση ϵ_p (%)
Τιμές	1146	1484	31.3



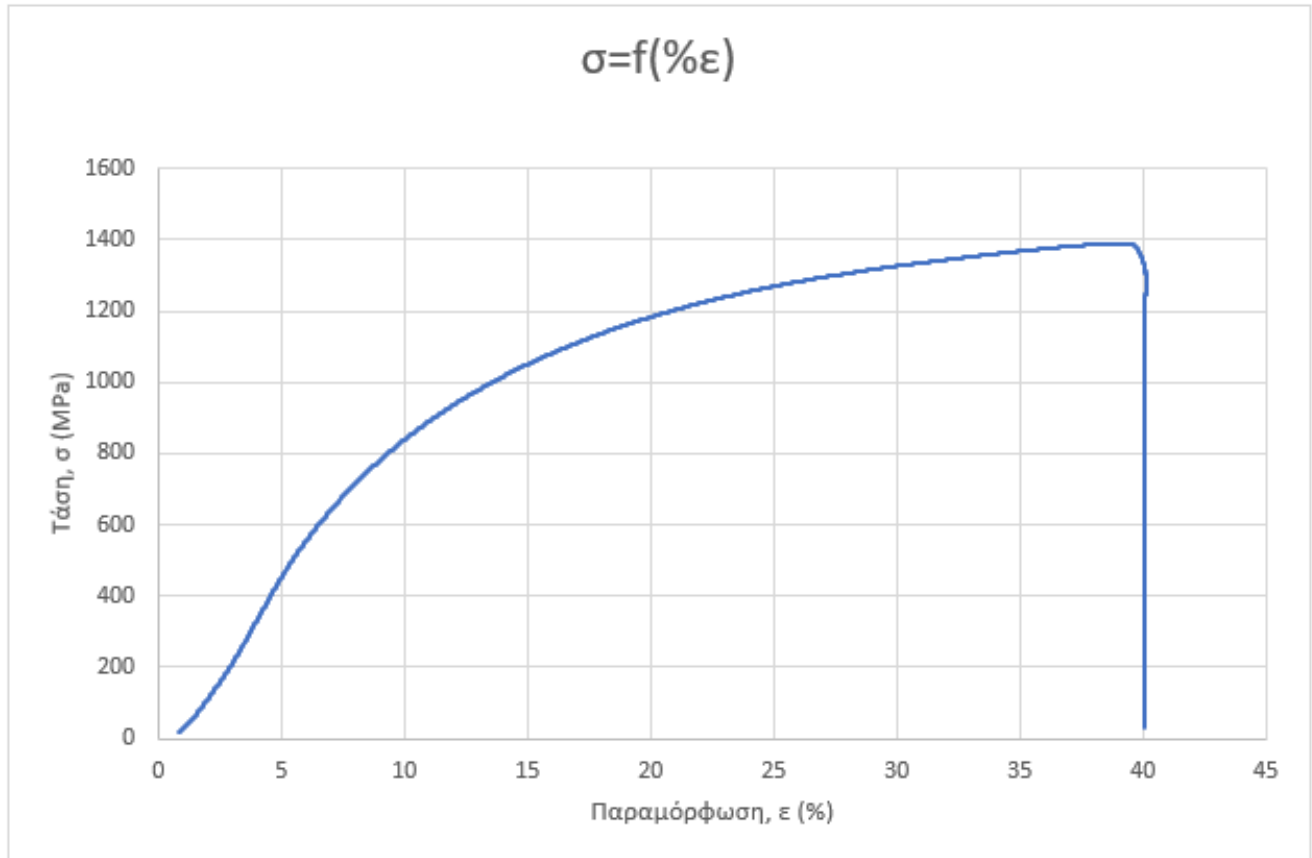
Εικόνα 53 Ενδεικτικό διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης του κράματος.

4.6.2 Αποτελέσματα θλίψης για το CoCrFeMnNi + VC

Στην Εικόνα 54 παρουσιάζεται ενδεικτική καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης του συστήματος, όπως αυτή προέκυψε μετά τη δοκιμή θλίψης. Το εξεταζόμενο κράμα επέδειξε όριο διαρροής $\sigma_y = 600$ MPa και μέγιστη αντοχή σε θλίψη $\sigma_m = 1373$ MPa, ενώ αστόχησε σε παραμόρφωση $\epsilon_p = 40$ %.

Πίνακας 4.6.2.1: Χαρακτηριστικές τιμές δοκιμής θλίψης

Υπολογιζόμενο μέγεθος	Όριο διαρροής σ_y (MPa)	Μέγιστη αντοχή σε θλίψη σ_m (MPa)	Μέγιστη παραμόρφωση ϵ_p (%)
Τιμές	600	1375	40



Εικόνα 54 Ενδεικτικό διάγραμμα τάσης - παραμόρφωσης του κράματος.

4.7 Αποτελέσματα Νανοδιείσδυσης

Στο σημείο αυτό, αρχικά, θα παρατεθούν τα αποτελέσματα υπολογισμού των βασικών μεγεθών που μπορεί κάποιος να αντλήσει από τις δοκιμές νανοδιείσδυσης. Αποτελέσματα όπως οι τιμές της μικροσκληρότητας, του μέτρου ελαστικότητας διείσδυσης καθώς και διαγράμματα Load – Unload. Ύστερα από αυτά τα αποτελέσματα θα γίνει μια ανάλυση των καμπυλών ερπυσμού πρωτίστως στο στάδιο της φόρτισης αλλά και στο στάδιο του ερπυσμού.

4.7.1 Αποτελέσματα νανοδιείσδυσης για το CoCrFeMnNi + NbC

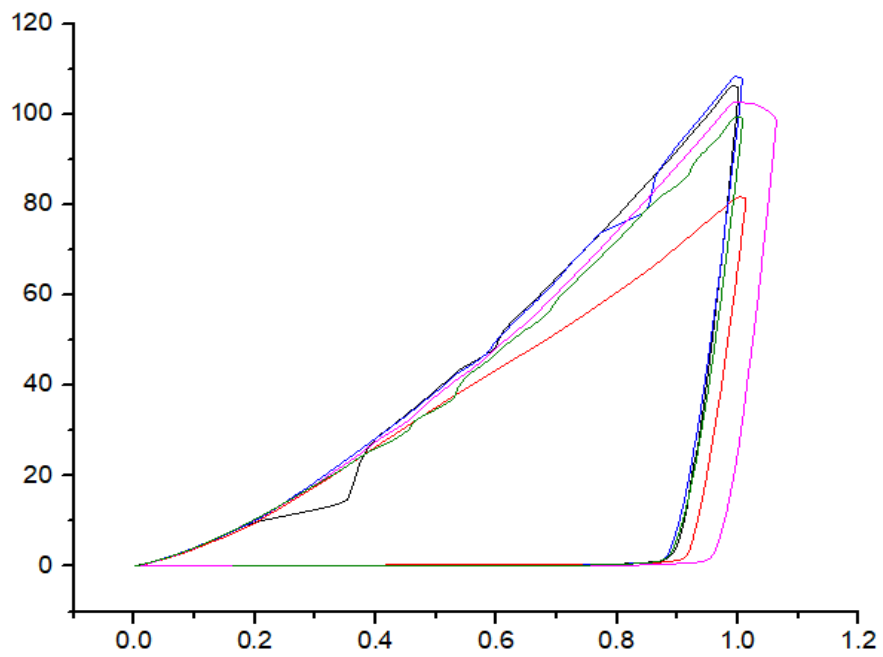
Τα αποτελέσματα υπολογισμού των βασικών μεγεθών για το κράμα παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα 4.7.1.1. Συγκεκριμένα, αναφέρονται οι μέσοι όροι των τιμών της σκληρότητας (HV), του μέτρου ελαστικότητας σε νανοδιείσδυση (E_{it}) και του ποσοστού της απορροφούμενης ελαστικής ενέργειας σε σχέση με την συνολική ενέργεια που απορροφάται κατά τη διάρκεια της δοκιμής (n_{it}). Οι τιμές αυτές αφορούν ένα βάθος διείσδυσης, τα 1000nm καθώς και δυο διαφορετικές ταχύτητες φόρτισης **1** (13.324 mN/ sec) και **6** (2.2207 mN/s).

Πίνακας 4.7.1.1: Πίνακας βασικών μεγεθών από τη νανοδιείσδυση.

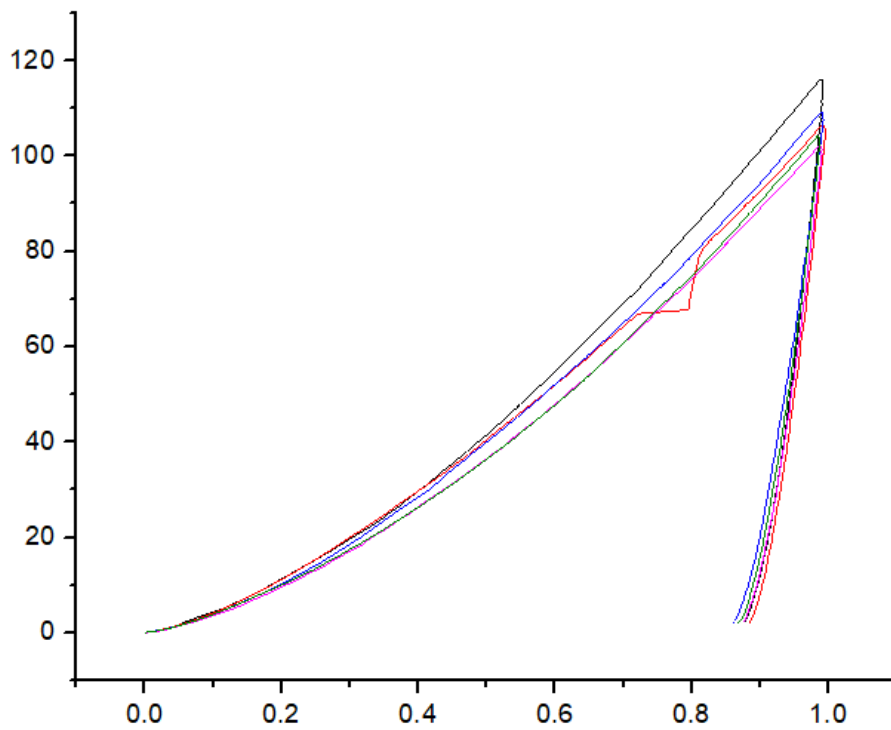
Βάθος διείσδυσης	Ταχύτητα φόρτισης (mN/s)	HV	E_{it} (GPa)	n_{it} (%)
1000 nm	1 (13.324 mN/s)	387±69	198±98	10.1±5.1
	6 (2.2207 mN/s)	418±24	254±44	12.1±1.4

Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 4.7.1.1, παρατηρούνται μεγάλα σφάλματα/απόκλιση για όλα τα εμπλεκόμενα μεγέθη. Κατά συνέπεια δε μπορούν να εξαχθούν ασφαλή συμπεράσματα για την επίδραση της ταχύτητας φόρτισης στα μεγέθη αυτά.

Παρακάτω απεικονίζονται τα διαγράμματα Load – Unload, τα οποία είναι δύναμη(mN) συναρτήσει βάθους(μm), Εικόνα 55 και Εικόνα 56 για τις δοκιμές νανοδιείσδυσης.



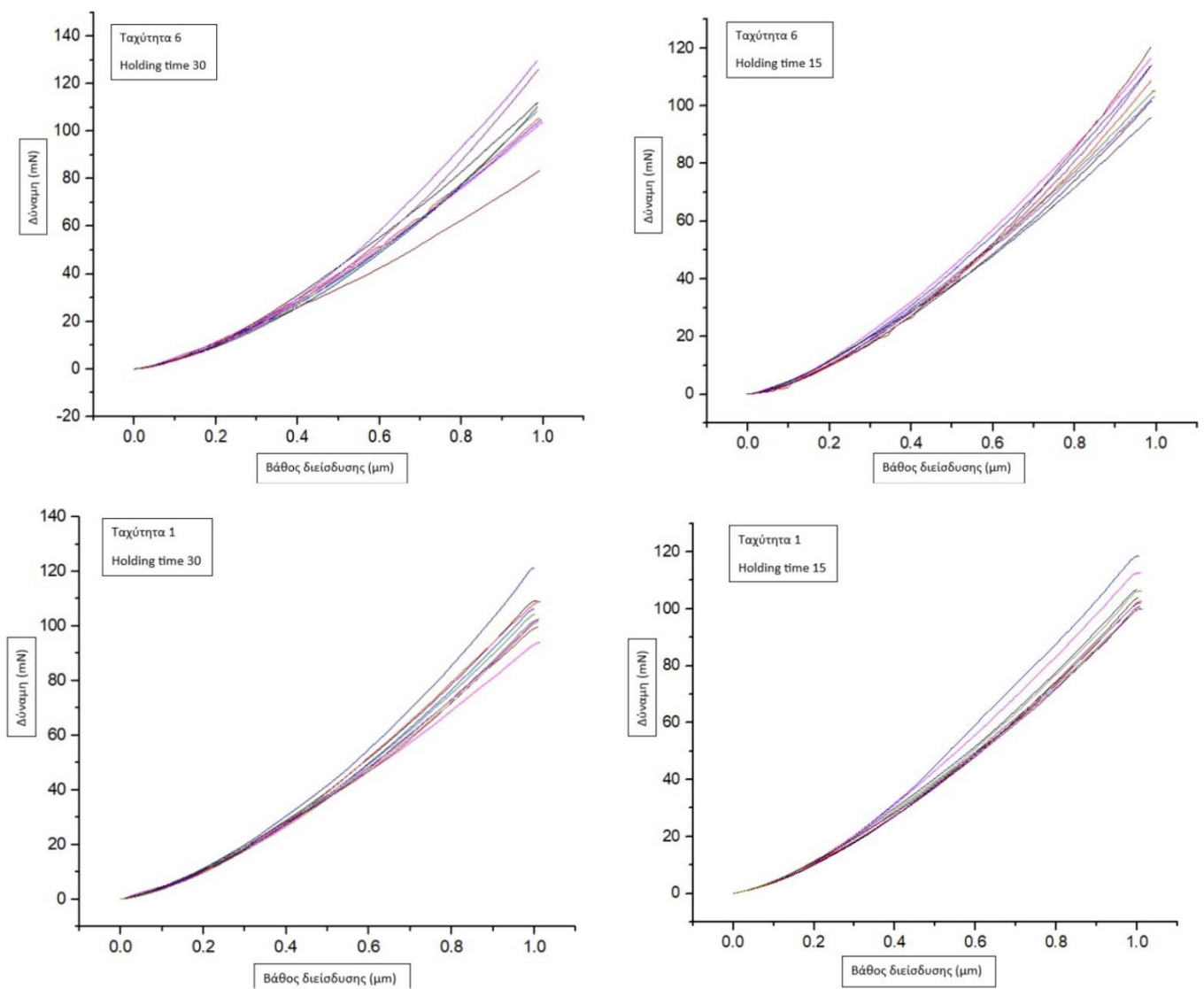
Εικόνα 55 Διάγραμμα Load - Unload για ταχύτητα 1.



Εικόνα 56 Διάγραμμα Load - Unload για ταχύτητα 6.

Ανάλυση των καμπυλών ερπυσμού

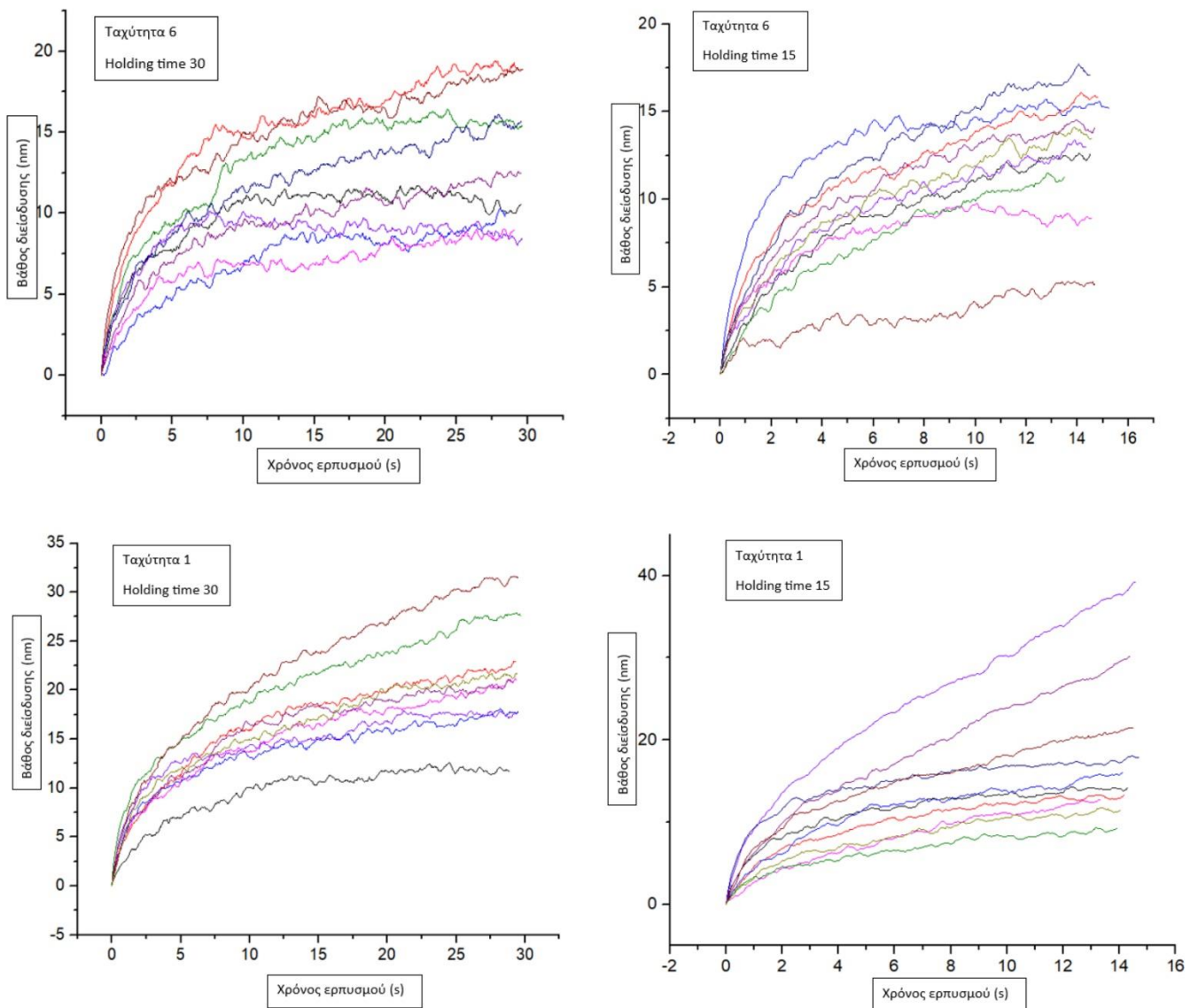
Προκειμένου να επιτευχθεί διεξοδική ανάλυση των αποτελεσμάτων σχετικά με τη συμπεριφορά ερπυσμού των κραμάτων, απαιτείται λεπτομερής εξέταση της απόκρισης του υλικού κατά τη διάρκεια του σταδίου φόρτισης πριν από το στάδιο ερπυσμού. Στην Εικόνα 57 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι καμπύλες φόρτισης για το βάθος των 1000nm, τις δύο διαφορετικές ταχύτητες καθώς και τους δυο διαφορετικούς χρόνους (holding time) παραμονής του φορτίου.



Εικόνα 57 Καμπύλες φόρτισης του κράματος σε διαφορετικές ταχύτητες και διαφορετικούς χρόνους παραμονής.

Αυτό που παρατηρείται από τα συγκεκριμένα διαγράμματα είναι ότι οι καμπύλες εμφανίζουν ομαλή εξέλιξη χωρίς εντοπισμένες διαβαθμίσεις και τοπικά μικρά πλατό. Αυτό υποδεικνύει ότι γίνεται γρήγορος πολλαπλασιασμός των διαταραχών και κίνηση των διαταραχών σε αυτό το στάδιο και έτσι παρατηρούνται ομοίμορφα φαινόμενα ενδοτράχυνσης. Επομένως τα φαινόμενα ερπυσμού θα γίνουν κυρίως στο στάδιο του ερπυσμού [101].

Όσον αφορά το στάδιο του ερπυσμού, στην Εικόνα 58 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι καμπύλες ερπυσμού για το βάθος των 1000nm, τις δύο διαφορετικές ταχύτητες καθώς και τους δυο διαφορετικούς χρόνους (holding time) παραμονής του φορτίου.



Εικόνα 58 Συγκεντρωτικό διάγραμμα ερπυσμού.

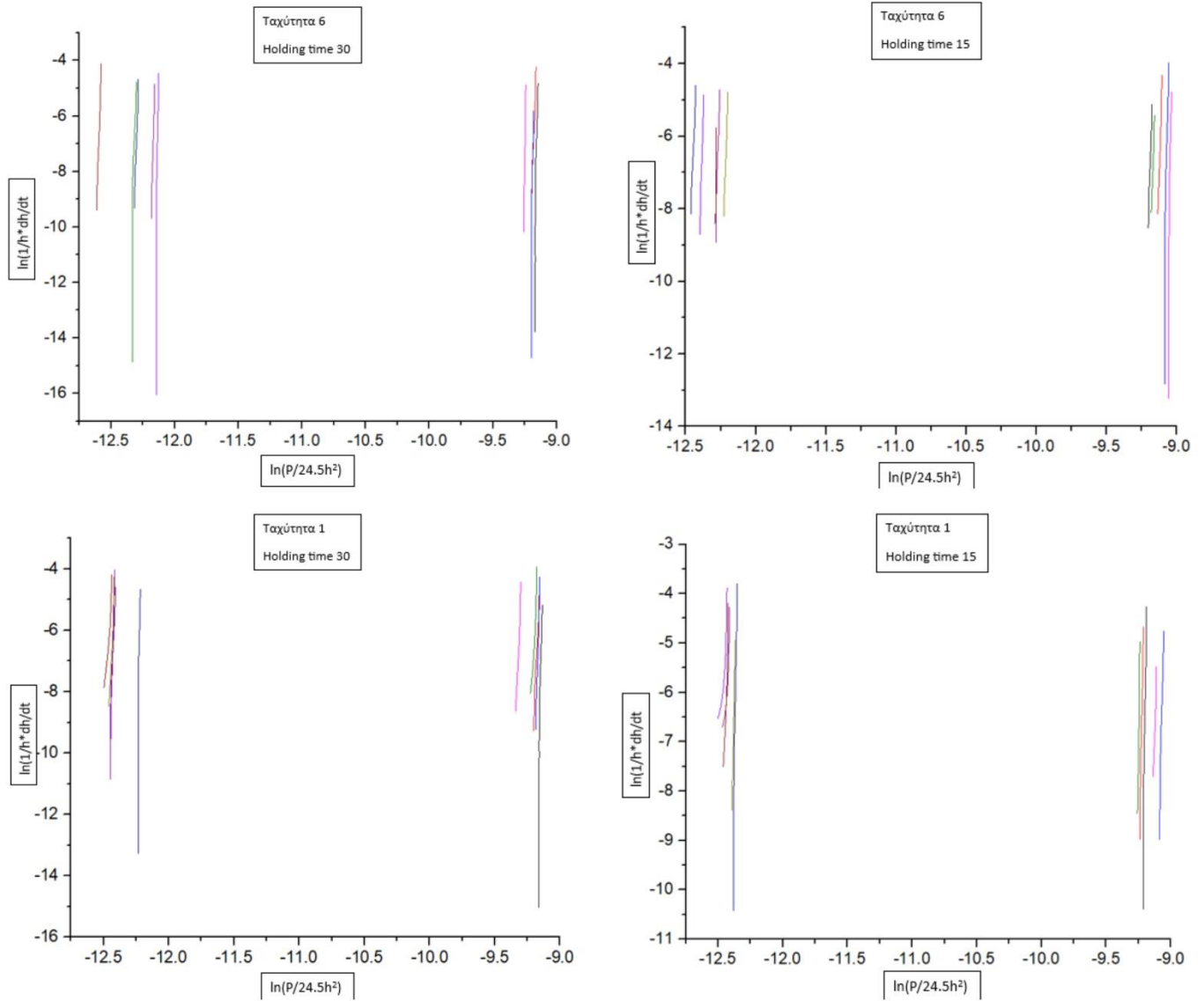
Σύμφωνα με τις παραπάνω εικόνες και τα δεδομένα του Πίνακα 4.7.1.2, προκύπτει ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα φόρτισης τόσο μεγαλύτερο είναι και το βάθος ερπυσμού. Η συμπεριφορά αυτή πιθανώς οφείλεται στο γεγονός ότι οι μεγάλες ταχύτητες δημιουργούν μια μεγάλη πυκνότητα διαταραχών στο στάδιο της φόρτισης οι οποίες είναι ελεύθερες στο στάδιο του ερπυσμού να κινηθούν και να δώσουν μεγαλύτερη παραμόρφωση λόγω ερπυσμού, δηλαδή μεγαλύτερα βάθη. Ακόμα, φαίνεται πως οι καμπύλες που εμφανίζονται, είναι τυπικής μορφολογίας και ακολουθούν τον εκθετικό νόμο του ερπυσμού. Για τη δεδομένη αυτή μορφολογία, η κρίσιμη παράμετρος που υπολογίζεται είναι ο εκθέτης τάσης n , ο οποίος εκφράζει την ευαισθησία του ρυθμού παραμόρφωσης ερπυσμού από την εφαρμοζόμενη τάση. Παρόμοια συμπεριφορά παρατηρείται και σε άλλη πειραματική μελέτη [101,102].

Με τη χρήση του προγράμματος Origin και κάνοντας non-linear fitting στις ομαλές καμπύλες υπολογίζονται οι παράμετροι a, p, k που χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για τη δημιουργία καμπυλών λογαρίθμου της σκληρότητας συναρτήσει του λογαρίθμου του ρυθμού παραμόρφωσης που παρουσιάζονται στη συνέχεια, Εικόνα 59. Από τις καμπύλες του ερπυσμού και χρησιμοποιώντας linear fitting στο Origin, προσδιορίζεται η κλίση της εκάστοτε καμπύλης. Η κλίση της ευθείας ή αλλιώς εκθέτης τάσης ερπυσμού n καθώς και η ευαισθησία του ρυθμού παραμόρφωσης ερπυσμού m , παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω Πίνακα 4.7.1.2 όπου και αναγράφονται οι μέσες τιμές τους. Είναι πραγματικά ενδιαφέρουσα η συμπεριφορά του εκθέτη ευαισθησίας τάσης n , καθώς σύμφωνα με τη γενική θεώρηση όσο μεγαλύτερος είναι ο εκθέτης n τόσο πιο δύσκολη είναι η παραμόρφωση λόγω ερπυσμού. Η θεώρηση αυτή ωστόσο ισχύει στις περιπτώσεις όπου οι δοκιμές νανοδιείσδυσης πραγματοποιούνται σε μονοκρυστάλλους όπου και τα φαινόμενα ερπυσμού ερμηνεύονται με γνωστούς μηχανισμούς όπως Harper-Dorn, Power Law και Power Law breakdown που στηρίζονται πάνω σε ένα εύρος συμπεριφοράς κίνησης διαταραχών αλλά και ατομικής κινητικότητας. Η σχέση μεταξύ του εκθέτη τάσης ερπυσμού n και η ευαισθησία του ρυθμού παραμόρφωσης ερπυσμού m , ακολουθεί τη σχέση $n = 1/m$, επομένως η ευαισθησία του ρυθμού ερπυσμού m μπορεί να υπολογιστεί επίσης εύκολα [94]. Το συνολικό πλαίσιο των υπολογισμών που αφορούν το στάδιο του ερπυσμού φαίνεται στο Παράρτημα Α.

Πίνακας 4.7.1.2: Μέσες τιμές εκθέτη ερπυσμού n , ευαισθησίας ρυθμού παραμόρφωσης ερπυσμού m , κρίσιμος όγκος V_{crit} , βάθος ερπυσμού h_{creep} και μέγιστη διατμητική τάση τ_{max} για τις διάφορες συνθήκες ερπυσμού.

Βάθος διείσδυσης (nm)	Ταχύτητα φόρτισης (mN/s)	Holding time (s)	Εκθέτης τάσης ερπυσμού n	Ευαισθησία ρυθμού παραμόρφωσης ερπυσμού m	Κρίσιμος όγκος V_{crit} (nm ³)	h_{creep} (nm)	Μέγιστη διατμητική τάση τ_{max} (GPa)
1000	1	15	84	0.025	0.428	13	0.81
		30	94	0.013	0.454	15	0.81
	6	15	97	0.011	0.441	10	0.87
		30	142	0.008	0.657	11	0.85

Προηγούμενες μελέτες έχουν δείξει ότι εάν $m = 1$, είναι ένα χαμηλού ιξώδους ρευστό Νευτώνειας ροής, το οποίο παραμορφώνεται εύκολα υπό δύναμη, και του οποίου η τάση είναι ανάλογη με τον ρυθμό παραμόρφωσης. Όταν το $m < 1$ υποδηλώνει ότι είναι ένα ανομοιογενές μη νευτώνειο ρευστό στο οποίο η σχέση μεταξύ διατμητικής τάσης και ταχύτητας διατμητικής παραμόρφωσης δεν είναι γραμμική [95]. Έχει διαπιστωθεί ότι το m αυξάνεται με τη μείωση του μεγέθους των κόκκων σε μέταλλα FCC, ενώ αντίθετη συμπεριφορά μπορεί να παρατηρηθεί στα BCC μέταλλα [96,97]. Τα παρόντα αποτελέσματα για τα δύο HEAs βρίσκονται σε τυπικά επίπεδα νανοκρυσταλλικών μετάλλων FCC και BCC σύμφωνα με προηγούμενες πειραματικές έρευνες.



Εικόνα 59 Συγκεντρωτικό διάγραμμα των καμπυλών λογαρίθμου της σκληρότητας συναρτήσει του λογάριθμου του ρυθμού παραμόρφωσης.

Τέλος, από τις παραπάνω καμπύλες, μπορεί να εκτιμηθεί ο όγκος ενεργοποίησης ή κρίσιμος όγκος V_{crit} , για τη δημιουργία διαταραχών στο κράμα μας με βάση την ευαισθησία του ρυθμού παραμόρφωσης και της τάσης διάτμησης [99] μέσω της σχέσης:

$$\nu = \frac{k * T}{\tau * m}$$

όπου k είναι η σταθερά Boltzmann, T είναι η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια δοκιμή, και τ είναι η τάση ροής και m είναι η ευαισθησία του ρυθμού παραμόρφωσης του ερπυσμού. Σε νανοδιείσδυση Berkovich διαδικασία, το τ μπορεί να εκτιμηθεί χονδρικά με την εμπειρική μετατροπή:

$$\tau = \frac{H}{3\sqrt{3}}$$

Οι μέσες τιμές για τον κρίσιμο όγκο καθώς και για τη μέγιστη διατμητική τάση παρουσιάζονται κι αυτές στον παραπάνω πίνακα.

Από τον παραπάνω Πίνακα 4.7.1.2, παρατηρείται ότι οι μεγαλύτερες τιμές κρίσιμου όγκου βρίσκονται στην αργή ταχύτητα και συγκεκριμένα στον μεγαλύτερο χρόνο επιβολής φορτίου. Ωστόσο, όσο μικρότερος είναι ο κρίσιμος όγκος τόσο πιο εύκολα δημιουργούνται οι διαταραχές. Συγκριτικά με τις τιμές m που παρατέθηκαν στον ίδιο πίνακα, παρατηρείται ότι οι μικρές τιμές m δίνουν και μεγαλύτερο κρίσιμο όγκο, όπως και αναμενόταν καθώς τα δυο ποσά αυτά είναι αντιστρόφως ανάλογα.

Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 4.7.1.2, μπορούν να εξαχθούν τα ακόλουθα:

- 1) Όσο αυξάνει ο χρόνος του σταδίου ερπυσμού, φαίνεται ότι ο εκθέτης τάσης n αυξάνει και για τις δυο διαφορετικές ταχύτητες. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι για μεγαλύτερους χρόνους, το φαινόμενο τείνει προς την ολοκλήρωσή του, δηλαδή η παραμόρφωση λόγω ερπυσμού τείνει να προσεγγίσει τη μέγιστη δυνατή τιμή. Αυτό έχει σαν αντίκτυπο μεγαλύτερες τιμές n , δηλαδή μεγαλύτερη αντίσταση σε ερπυσμό.
- 2) Για χαμηλές ταχύτητες ο εκθέτης n φαίνεται να παρουσιάζει ελαφρώς μεγαλύτερες τιμές. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι η κινητικότητα των εμπλεκόμενων στον ερπυσμό διαταραχών είναι σχετικά μικρότερη ή/και ο αριθμός των διαθέσιμων από το στάδιο της φόρτισης διαταραχών που θα δώσουν την παραμόρφωση ερπυσμού στο στάδιο ερπυσμού είναι ελαφρώς λιγότερες για τις χαμηλές ταχύτητες. Η δυσκολία αυτή στην κίνηση γίνεται και στις σχετικά πιο αυξημένες τιμές του τ_{max} και κατά συνέπεια και στις τιμές του κρίσιμου όγκου για τη δημιουργία διαταραχών V_{crit} . Παρόμοιες παρατηρήσεις έχουν γίνει και σε άλλες ερευνητικές προσπάθειες [101,102].
- 3) Γενικά ο όγκος ενεργοποίησης διαταραχών για το συγκεκριμένο σύστημα, παρουσιάζει υψηλές τιμές, πράγμα το οποίο υποδεικνύει υψηλή αντίσταση στον ερπυσμό.

4.7.2 Αποτελέσματα νανοδιείσδυσης για το CoCrFeMnNi + VC

Τα αποτελέσματα υπολογισμού των βασικών μεγεθών για το κράμα παρουσιάζονται στον παρακάτω Πίνακα. Συγκεκριμένα, αναφέρονται οι μέσοι όροι των τιμών της σκληρότητας (HV), του μέτρου ελαστικότητας σε νανοδιείσδυση (E_{it}) και του ποσοστού της απορροφούμενης ελαστικής ενέργειας σε σχέση με την συνολική ενέργεια που απορροφάται κατά τη διάρκεια της

δοκιμής (n_{it}). Οι τιμές αυτές αφορούν ένα βάθος διείσδυσης, τα 1000nm καθώς και δυο διαφορετικές ταχύτητες φορτίου **1** (13.324 mN/ sec) και **6** (2.2207 mN/s).

Πίνακας 4.7.2.1: Πίνακας βασικών μεγεθών από τη νανοδιείσδυση.

Βάθος διείσδυσης	Ταχύτητα φόρτισης (mN/s)	HV	Eit (GPa)	n_{it} (%)
1000 nm	1 (13.324 mN/s)	463±19	236±115	15.4±1.1
	6 (2.2207 mN/s)	452±36	245±72	13.6±2.2

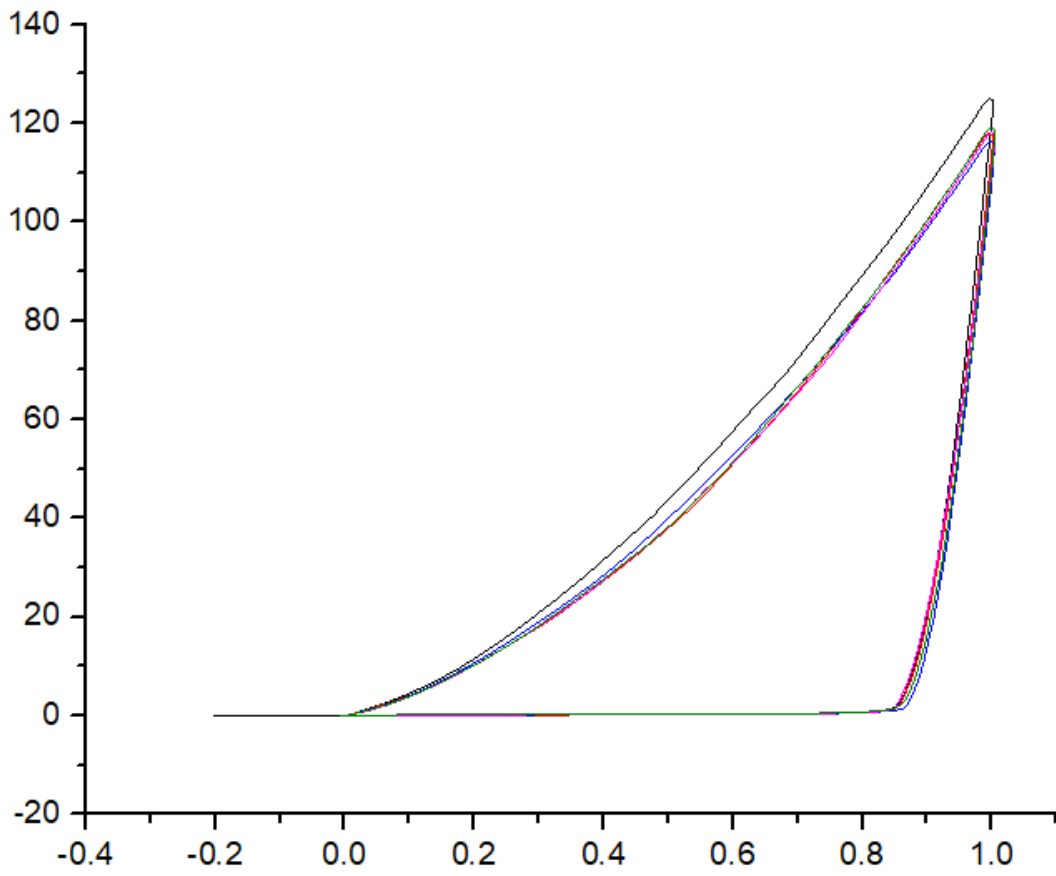
Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 4.7.2.1, όσον αφορά τα βασικά μεγέθη, μπορούν να ειπωθούν τα εξής:

Σκληρότητα (HV): Για τη μικροσκληρότητα μέσω δοκιμής νανοδιείσδυσης βρέθηκε μια μέση τιμή 463 HV για την ταχύτητα 1 και 452 HV για την ταχύτητα 6, υποδεικνύοντας ότι είναι ένα μέτριο προς ισχυρό κράμα. Η ταχύτητα φόρτισης φαίνεται να επηρεάζει την σκληρότητα, με την μικρότερη ταχύτητα να οδηγεί σε σχετικά χαμηλότερες τιμές. Η μείωση αυτή, πιθανώς να οφείλεται στο γεγονός ότι κατά τη μικρότερη ταχύτητα φόρτισης υπάρχει περισσότερος χρόνος για πιο ομαλή κίνηση των διαταραχών σε συνδυασμό με έναν σχετικό περιορισμό στα φαινόμενα αγκύρωσης και παρεμπόδισης της σχετικής τους κίνησης, περιορίζοντας με αυτόν τον τρόπο την έκταση της πιθανής ενδοτράχυνσης που θα μπορούσε να συνεισφέρει σε αύξηση της σκληρότητας.

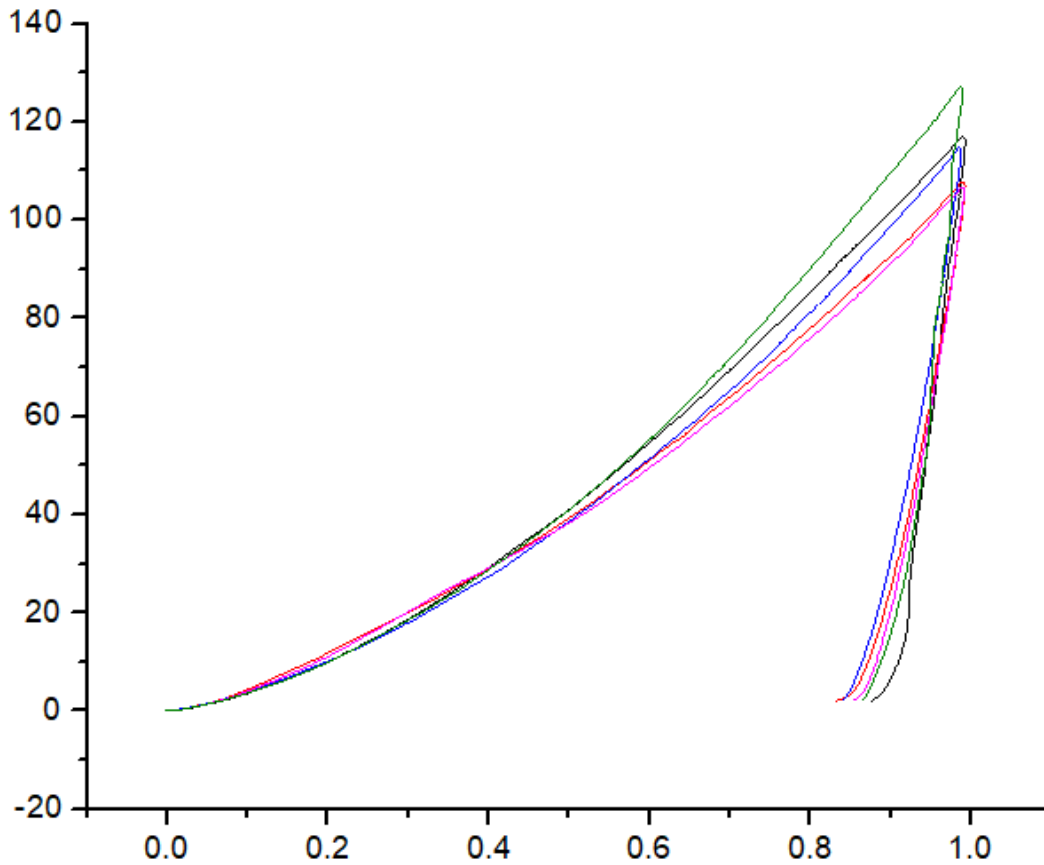
Μέτρο ελαστικότητας (Eit): Για το μέτρο ελαστικότητας βρέθηκαν μια μέση τιμή 236 GPa για την ταχύτητα 1 και 245 GPa για την ταχύτητα 6. Φαίνεται λοιπόν, ότι η αργή ταχύτητα δίνει μεγαλύτερη τιμή του μέτρου ελαστικότητας.

Λόγος n_{it} : Από τη δοκιμή βρέθηκαν οι μέσες τιμές 15.4 % για την ταχύτητα 1 και 13.6 % για την ταχύτητα 6. Γενικά το n_{it} ορίζεται ως ο λόγος της ελαστικής ενέργειας προς τη συνολική ενέργεια που απορροφάται από το δείγμα μετά την ολοκλήρωση του συνολικού κύκλου φόρτισης – αποφόρτισης. Παρατηρείται ότι στην μεγαλύτερη ταχύτητα ο λόγος αυτός έχει μεγαλύτερη τιμή.

Παρακάτω απεικονίζονται τα διαγράμματα Load – Unload, τα οποία είναι δύναμη(mN) συναρτήσει βάθους(μm), Εικόνα 60 και Εικόνα 61 για τις δοκιμές νανοδιείσδυσης.



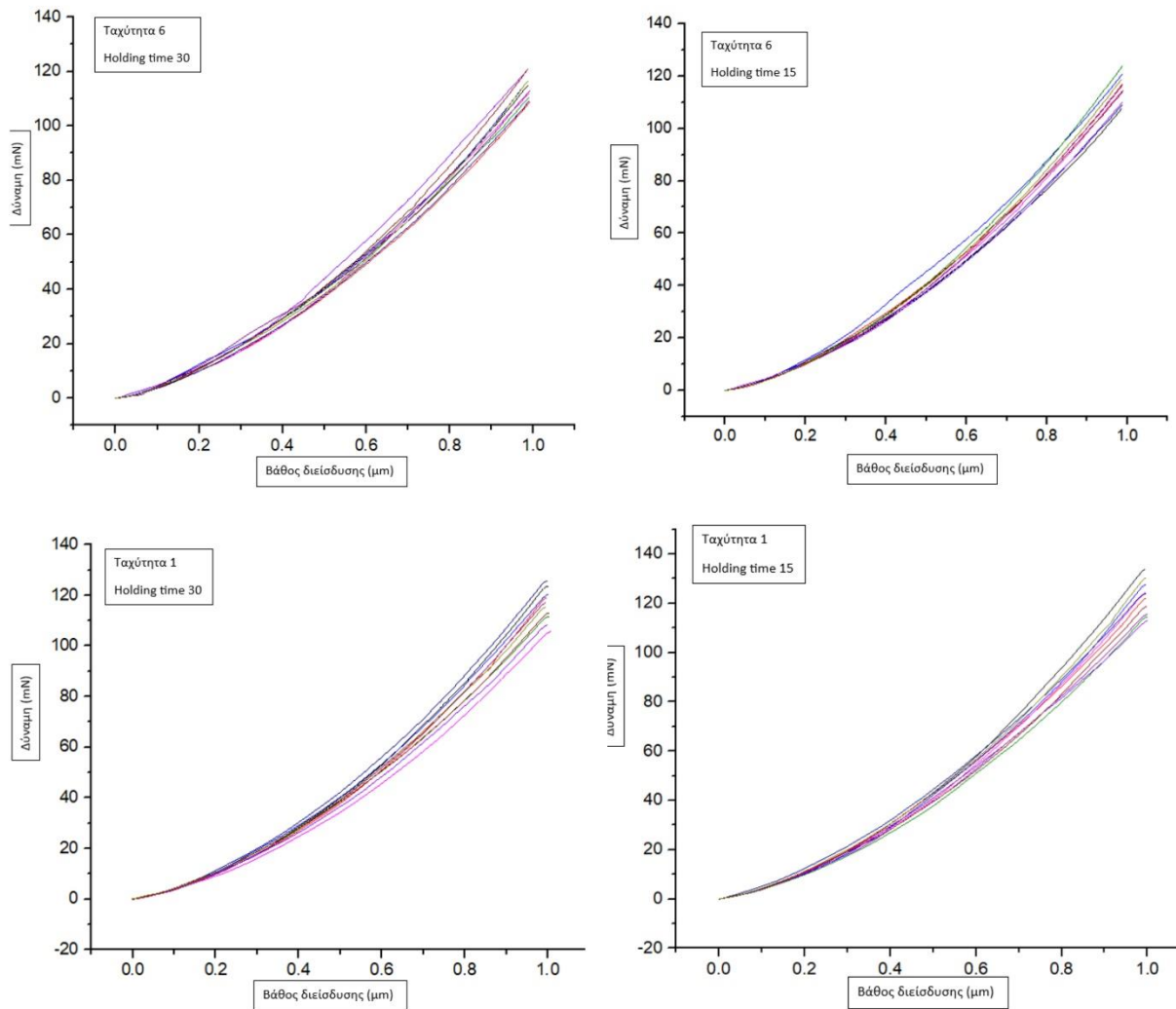
Εικόνα 60 Διάγραμμα Load - Unload για ταχύτητα 1.



Εικόνα 61 Διάγραμμα Load - Unload για ταχύτητα 6.

Ανάλυση των καμπυλών ερπυσμού

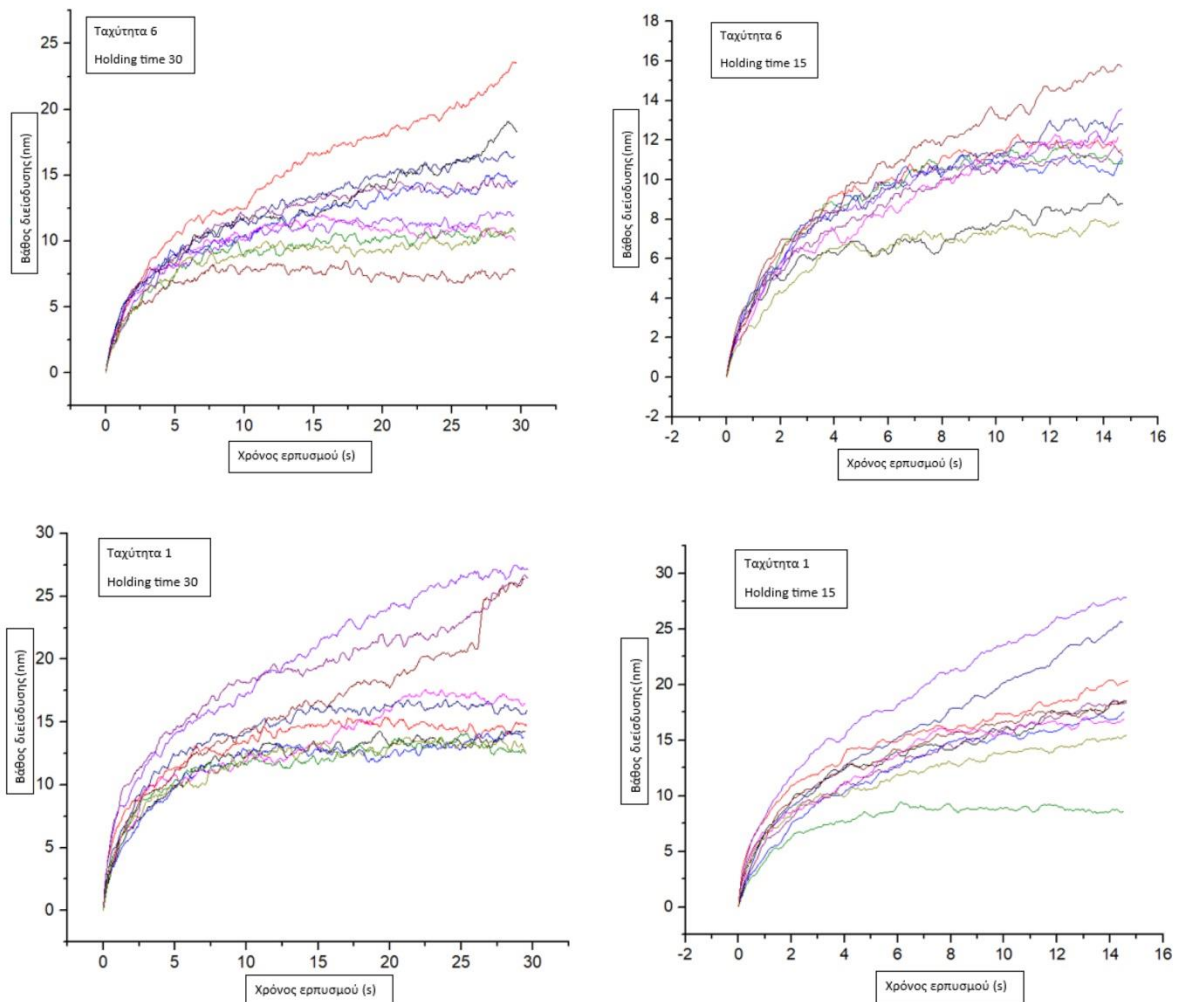
Προκειμένου να επιτευχθεί διεξοδική ανάλυση των αποτελεσμάτων σχετικά με τη συμπεριφορά ερπυσμού των κραμάτων, απαιτείται λεπτομερής εξέταση της απόκρισης του υλικού κατά τη διάρκεια του σταδίου φόρτισης πριν από το στάδιο ερπυσμού. Στην Εικόνα 62 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι καμπύλες φόρτισης για το βάθος των 1000nm, τις δύο διαφορετικές ταχύτητες καθώς και τους δυο διαφορετικούς χρόνους (holding time) παραμονής του φορτίου.



Εικόνα 62 Καμπύλες φόρτισης του κράματος σε διαφορετικές ταχύτητες και διαφορετικούς χρόνους παραμονής.

Αυτό που παρατηρείται από τα συγκεκριμένα διαγράμματα είναι ότι οι καμπύλες εμφανίζουν ομαλή εξέλιξη χωρίς εντοπισμένες διαβαθμίσεις και τοπικά μικρά πλάτο. Αυτό υποδεικνύει ότι γίνεται γρήγορος πολλαπλασιασμός των διαταραχών και κίνηση των διαταραχών σε αυτό το στάδιο και έτσι παρατηρούνται ομοιόμορφα φαινόμενα ενδοτράχυνσης. Επομένως τα φαινόμενα ερπυσμού θα γίνουν κυρίως στο στάδιο του ερπυσμού [101].

Όσον αφορά το στάδιο του ερπυσμού, στην Εικόνα 63 που ακολουθεί παρουσιάζονται οι καμπύλες ερπυσμού για το βάθος των 1000nm, τις δύο διαφορετικές ταχύτητες καθώς και τους δυο διαφορετικούς χρόνους (holding time) παραμονής του φορτίου.



Εικόνα 63 Συγκεντρωτικό διάγραμμα ερπυσμού.

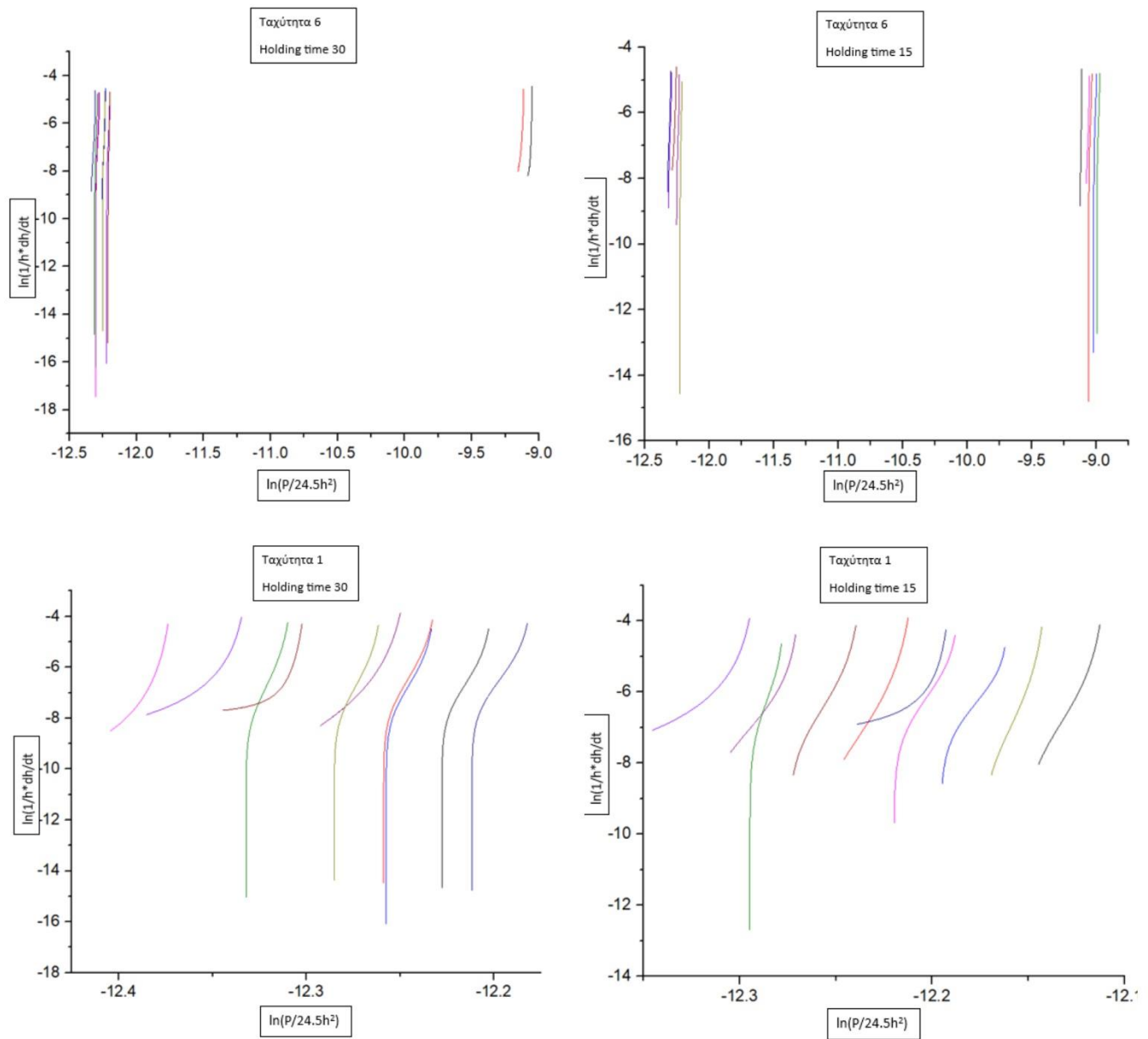
Σύμφωνα με τις παραπάνω εικόνες, προκύπτει ότι όσο μεγαλύτερη είναι η ταχύτητα φόρτισης τόσο μεγαλύτερο είναι και το βάθος ερπυσμού. Η συμπεριφορά αυτή πιθανώς οφείλεται στο γεγονός ότι οι μεγάλες ταχύτητες δημιουργούν μια μεγάλη πυκνότητα διαταραχών στο στάδιο της φόρτισης οι οποίες είναι ελεύθερες στο στάδιο του ερπυσμού να κινηθούν και να δώσουν μεγαλύτερη παραμόρφωση λόγω ερπυσμού, δηλαδή μεγαλύτερα βάθη. Ακόμα, φαίνεται πως οι καμπύλες που εμφανίζονται, είναι τυπικής μορφολογίας και ακολουθούν τον εκθετικό νόμο του ερπυσμού. Για τη δεδομένη αυτή μορφολογία, η κρίσιμη παράμετρος που υπολογίζεται είναι ο εκθέτης τάσης n , ο οποίος εκφράζει την ευαισθησία του ρυθμού παραμόρφωσης ερπυσμού από την εφαρμοζόμενη τάση.

Με τη χρήση του προγράμματος Origin και κάνοντας non-linear fitting στις ομαλές καμπύλες υπολογίζονται οι παράμετροι a, p, k που χρησιμοποιούνται στη συνέχεια για τη δημιουργία

καμπυλών λογαρίθμου της σκληρότητας συναρτήσει του λογάριθμου του ρυθμού παραμόρφωσης που παρουσιάζονται στη συνέχεια, Εικόνα 64. Από τις καμπύλες του ερπυσμού και χρησιμοποιώντας linear fitting στο Origin, προσδιορίζεται η κλίση της εκάστοτε καμπύλης. Η κλίση της ευθείας ή αλλιώς εκθέτης τάσης ερπυσμού n καθώς και η ευαισθησία του ρυθμού παραμόρφωσης ερπυσμού m , παρουσιάζονται συγκεντρωτικά στον παρακάτω Πίνακα 4.7.2.2 όπου και αναγράφονται οι μέσες τιμές τους. Είναι πραγματικά ενδιαφέρουσα η συμπεριφορά του εκθέτη ευαισθησίας τάσης n , καθώς σύμφωνα με τη γενική θεώρηση όσο μεγαλύτερος είναι ο εκθέτης n τόσο πιο δύσκολη είναι η παραμόρφωση λόγω ερπυσμού. Η θεώρηση αυτή ωστόσο ισχύει στις περιπτώσεις όπου οι δοκιμές νανοδιείσδυσης πραγματοποιούνται σε μονοκρυστάλλους όπου και τα φαινόμενα ερπυσμού ερμηνεύονται με γνωστούς μηχανισμούς όπως Harper-Dorn, Power Law και Power Law breakdown που στηρίζονται πάνω σε ένα εύρος συμπεριφοράς κίνησης διαταραχών αλλά και ατομικής κινητικότητας. Η σχέση μεταξύ του εκθέτη τάσης ερπυσμού n και η ευαισθησία του ρυθμού παραμόρφωσης ερπυσμού m , ακολουθεί τη σχέση $n = 1/m$, επομένως η ευαισθησία του ρυθμού ερπυσμού m μπορεί να υπολογιστεί επίσης εύκολα[94]. Όπως και στην περίπτωση του προηγούμενου συστήματος, το συνολικό πλαίσιο του υπολογισμού για το στάδιο του ερπυσμού, φαίνεται στο Παράρτημα Α.

Πίνακας 4.7.2.2: Μέσες τιμές εκθέτη ερπυσμού n , ευαισθησίας ρυθμού παραμόρφωσης ερπυσμού m , κρίσιμος όγκου V_{crit} , βάθος ερπυσμού h_{creep} και μέγιστη διατμητική τάση τ_{max} για τις διάφορες συνθήκες ερπυσμού.

Βάθος διείσδυσης (nm)	Ταχύτητα φόρτισης (mN/s)	Holding time (s)	Εκθέτης τάσης ερπυσμού n	Ευαισθησία ρυθμού παραμόρφωσης ερπυσμού m	Κρίσιμος όγκος V_{crit} (nm ³)	h_{creep} (nm)	Μέγιστη διατμητική τάση τ_{max} (GPa)
1000	1	15	82	0.019	0.35	13	0.96
		30	101	0.018	0.31	14	0.91
	6	15	126	0.009	0.46	9	0.92
		30	129	0.011	0.33	10	0.92



Εικόνα 64 Συγκεντρωτικό διάγραμμα των καμπυλών λογαρίθμου της σκληρότητας συναρτήσει του λογάριθμου του ρυθμού παραμόρφωσης.

Τέλος, από τις παραπάνω καμπύλες, μπορεί να εκτιμηθεί ο όγκος ενεργοποίησης ή κρίσιμος όγκος V_{crit} , για τη δημιουργία διαταραχών στο κράμα μας με βάση την ευαισθησία του ρυθμού παραμόρφωσης και της τάσης διάτμησης [99] μέσω της σχέσης:

$$\nu = \frac{k * T}{\tau * m}$$

όπου k είναι η σταθερά Boltzmann, T είναι η θερμοκρασία κατά τη διάρκεια δοκιμή, και τ είναι η τάση ροής και m είναι η ευαισθησία του ρυθμού παραμόρφωσης του ερπυσμού. Σε νανοδιείσδυση Berkovich διαδικασία, το τ μπορεί να εκτιμηθεί χονδρικά με την εμπειρική μετατροπή:

$$\tau = \frac{H}{3\sqrt{3}}$$

Οι μέσες τιμές για τον κρίσιμο όγκο καθώς και για τη μέγιστη διατμητική τάση παρουσιάζονται κι αυτές στον παραπάνω πίνακα. Από τον παραπάνω Πίνακα 4.7.2.2, παρατηρείται ότι οι μεγαλύτερες τιμές κρίσιμου όγκου βρίσκονται στην αργή ταχύτητα και συγκεκριμένα στον μικρότερο χρόνο επιβολής φορτίου. Ωστόσο, όσο μικρότερος είναι ο κρίσιμος όγκος τόσο πιο εύκολα δημιουργούνται οι διαταραχές.

Συγκριτικά με τις τιμές m που παρατέθηκαν στον Πίνακα 4.7.2.2, παρατηρείται ότι οι μικρές τιμές m δίνουν και μεγαλύτερο κρίσιμο όγκο, όπως και αναμενόταν καθώς τα δυο ποσά αυτά είναι αντιστρόφως ανάλογα.

Με βάση τα δεδομένα του Πίνακα 4.7.2.2 μπορεί να ειπωθεί ότι η συμπεριφορά είναι παρόμοια όπως και στην περίπτωση του συνθέτου με NbC, όσον αφορά την επίδραση του χρόνου ερπυσμού και της ταχύτητας φόρτισης.

Συγκριτικά όσον αφορά τα δυο υλικά μπορούν να αναφερθούν τα εξής:

- 1) Τα βάρη του ερπυσμού είναι μικρότερα στην περίπτωση του συνθέτου με VC γεγονός που καταδεικνύει μεγαλύτερη αντίσταση σε ερπυσμό για το σύστημα αυτό.
- 2) Η αντίσταση αυτή αντικατοπτρίζεται άμεσα στις τιμές του εκθέτη n , ο οποίος στις περισσότερες περιπτώσεις είναι μεγαλύτερος από εκείνον στην περίπτωση του συστήματος NbC.
- 3) Για το σύστημα με VC φαίνεται ότι ο κρίσιμος όγκος V_{crit} είναι ελαφρώς μικρότερος, γεγονός που θα μπορούσε να οδηγήσει σε εσφαλμένο συμπέρασμα περί μεγαλύτερης ευκολίας ερπυσμού. Ωστόσο κάτι τέτοιο δεν ισχύει αφού ο μικρότερος αυτός όγκος επιτυγχάνεται γιατί η κρίσιμη διατμητική τάση τ_{max} είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την περίπτωση του συστήματος με ενίσχυση NbC.

Γ. ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή, αφού επετεύχθη η σύνθεση των δυο συνθέτων συστημάτων και με το πέρας των χαρακτηρισμών τους μπορούν να εξαχθούν συνοπτικά τα εξής συμπεράσματα:

- Η κρυσταλλική δομή των συνθέτων αποτελούνταν από μια FCC φάση και μια εξαγωνική. Η FCC φάση προβλέπεται και από το υπολογιστικό μοντέλο που έχει αναπτυχθεί στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας, ενώ η εξαγωνική προκύπτει από τις προσθήκες καρβιδίων.
- Η παρατήρηση των κραμάτων με Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM) και η περεταίρω ανάλυση με στοιχειακή ανάλυση (EDX), αποκάλυψαν τη δημιουργία μιας μικροδομής όπου υπάρχει η μήτρα (κράμα του Cantor) και περιοχές «σπαθιών» που οφείλονται στα καρβίδια.
- Από τις δοκιμές μικροσκληρότητας γίνεται εμφανές ότι η προσθήκη των καρβιδίων αυξάνει την σκληρότητα του μητρικού υλικού και έτσι τα σύνθετα υλικά έχουν τιμές σκληρότητας μεγαλύτερες από αυτή του κράματος του Cantor. Είναι σημαντικό να τονισθεί πως η σκληρότητα του συστήματος με VC είναι σημαντικά μεγαλύτερη από του NbC.
- Από τη διεξαγωγή δοκιμών θλίψης, φάνηκε πως η προσθήκη των καρβιδίων αύξησαν τις χαρακτηριστικές τιμές της. Ωστόσο η ειδοποιός διαφορά μεταξύ των δυο κραμάτων ήταν στις τιμές του ορίου διαρροής και της μέγιστης παραμόρφωσης, όπου το NbC υπερέχει του VC στην περίπτωση του ορίου διαρροής ενώ το VC υπερέχει του NbC στην περίπτωση της μέγιστης παραμόρφωσης.
- Από τα αποτελέσματα των ρυθμών φθοράς των συστημάτων σε φθορά ολίσθησης γίνεται εμφανές ότι πρόκειται για δυο συστήματα με πολύ καλή απόκριση σε φθορά ολίσθησης. Ως γενικό συμπέρασμα, η ύπαρξη της φάσης των καρβιδίων, εμποδίζει την εκτεταμένη αποφλοίωση της μαλακής μεταλλικής μήτρας, οδηγώντας σε αυτήν την υψηλή αντίσταση σε φθορά. Ακόμα, η σύγκριση μεταξύ των δυο καρβιδίων δείχνει ότι η αντίσταση σε φθορά είναι σαφώς μεγαλύτερη στην περίπτωση του NbC σε σχέση με αυτή του VC.
- Από τα αποτελέσματα της δοκιμής των δυο συνθέτων σε ερπυσμό και συγκρίνοντας τα, συμπεραίνεται πως: α) Τα βάθη του ερπυσμού είναι μικρότερα στην περίπτωση του συνθέτου με VC γεγονός που καταδεικνύει μεγαλύτερη αντίσταση σε ερπυσμό για το σύστημα αυτό, β) Η αντίσταση αυτή αντικατοπτρίζεται άμεσα στις τιμές του εκθέτη n, ο οποίος στις περισσότερες περιπτώσεις είναι μεγαλύτερος από εκείνον στην περίπτωση του συστήματος NbC, γ) Για το σύστημα με VC φαίνεται ότι ο κρίσιμος όγκος V_{crit} είναι ελαφρώς μικρότερος, γεγονός που θα μπορούσε να οδηγήσει σε εσφαλμένο συμπέρασμα

περί μεγαλύτερης ευκολίας ερπυσμού. Ωστόσο κάτι τέτοιο δεν ισχύει αφού ο μικρότερος αυτός όγκος επιτυγχάνεται γιατί η κρίσιμη διατμητική τάση τ_{\max} είναι μεγαλύτερη σε σχέση με την περίπτωση του συστήματος με ενίσχυση NbC.

Προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

- Παρασκευή και χαρακτηρισμός με βάση τα ίδια συστήματα αλλά σε διαφορετικές συγκεντρώσεις καρβιδίων NbC και VC.
- Ανάπτυξη και χαρακτηρισμός νέων συστημάτων σύνθετων υλικών με βάση την ίδια μεταλλική μήτρα κράματος υψηλής εντροπίας αλλά με διαφορετικά καρβίδια ενίσχυσης (ZrC, TiC).
- Μελέτη συμπεριφοράς σε ηλεκτροχημική διάβρωση των παρασκευασθέντων συστημάτων.
- Βελτιστοποίηση μικροδομής και ιδιοτήτων μέσω κατάλληλων θερμικών κατεργασιών.

Δ. ΠΑΡΑΡΤΗΜΑ

Α. Υπολογισμοί μετρήσεων νανοδιείσδυσης.

Για να γίνουν οι απαραίτητοι υπολογισμοί, υιοθετήθηκε η προσέγγιση των Zhang et al [103], με ορισμένες τροποποιήσεις που πραγματοποιήθηκαν όταν κρίθηκε απαραίτητο. Για μια τυπική δοκιμή νανοδιείσδυσης, που χρησιμοποιεί τον διεισδυτή Berkovitch, ο ρυθμός παραμόρφωσης και η σκληρότητα ως συνάρτηση του βάθους διείσδυσης, δίνονται από τις ακόλουθες εξισώσεις:

$$\dot{\varepsilon} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} = \frac{\dot{h}}{h} \quad (1)$$

και

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

όπου: ε είναι ο ρυθμός παραμόρφωσης, h το βάθος διείσδυσης ως συνάρτηση του χρόνου, το H είναι η σκληρότητα και το P το εφαρμοζόμενο φορτίο ως συνάρτηση του χρόνου.

Στην παρούσα εργασία, το στάδιο του ερπυσμού ξεκίνησε όταν το προκαθορισμένο βάθος των 1000nm επιτεύχθηκε. Μόλις επιτεύχθηκε αυτό το προκαθορισμένο βάθος, πραγματοποιήθηκε το στάδιο κράτησης για 15 s ή 30 s στο μέγιστο φορτίο (P_{max}). Το καθαρό βάθος διείσδυσης λόγω ερπυσμού μπορεί να υπολογιστεί χρησιμοποιώντας τις μεθόδους υπολογισμού των ήδη αναφερόμενων εργασιών [103,104] και είναι

$$h(t)_{creep} = \alpha t^p + kt \quad (3)$$

όπου t είναι η διάρκεια παραμονής και α, p και k οι παράμετροι προσαρμογής.

Το συνολικό βάθος διείσδυσης, επομένως, θα είναι:

$$h(\text{total}) = h_0 + \alpha t^p + kt \quad (4)$$

όπου h_0 είναι το βάθος διείσδυσης στην αρχή του σταδίου ερπυσμού και είναι κοντά στα 1000 nm-2000nm, το οποίο είναι το επιλεγμένο βάθος διείσδυσης.

Επιπλέον, όπως πρότειναν οι Lin [144] και Yu [106] et al, ο ερπυσμός διείδυσης, υπακούει σε έναν εμπειρικό εκθετικό νόμο με τη μορφή:

$$\dot{\varepsilon} = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (5)$$

όπου: A είναι μια σταθερά, n είναι ο εκθέτης τάσης του ερπυσμού, σ η εφαρμοζόμενη τάση και Q η ενέργεια ενεργοποίησης. Δεδομένου ότι όλες οι δοκιμές στην παρούσα προσπάθεια πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου, ο εκθετικός παράγοντας της Εξίσωσης (5) θεωρήθηκε σταθερός και ως εκ τούτου, η Εξίσωση (5) μπορεί να ξαναγραφτεί ως:

$$\dot{\varepsilon} = \lambda\sigma^n \quad (6)$$

Η τελευταία απλή εξίσωση, χρήσιμη για τη συνολική προσέγγιση που πρότειναν οι Zhang et al [103], είναι:

$$\sigma = kH \quad (7)$$

όπου: k είναι μια παράμετρος που σχετίζεται με το εξεταζόμενο υλικό.

Συνδυάζοντας τις εξισώσεις (1) και (5), προκύπτει ότι:

$$\frac{1}{h} \frac{dt}{dh} = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (8)$$

Η εισαγωγή της εξίσωσης (7) στην εξίσωση (8) δίνει:

$$\frac{1}{h} \frac{dt}{dh} = Ak^n H^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (9)$$

Επιπλέον, εισάγοντας την εξίσωση (2) στην εξίσωση (9), προκύπτει :

$$\frac{1}{h} \frac{dt}{dh} = Ak^n \left(\frac{P}{24,5h^2}\right)^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \Rightarrow \frac{1}{h} \frac{dt}{dh} = A \left(\frac{k}{24,5}\right)^n \left(\frac{P}{h^2}\right)^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (10)$$

όπου τα A και c είναι σταθερές και ως εκ τούτου μας αφήνουν απλά να ορίσουμε το $A \left(\frac{k}{24,5}\right)^n = B$

Ομοίως, δεδομένου ότι οι δοκιμές διεξήχθησαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, το

$$\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$$

είναι επίσης σταθερό και ορίζουμε $\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) = D$ έτσι ώστε η εξίσωση αν γίνει:

$$\frac{1}{h} \frac{dt}{dh} = B \left(\frac{P}{24,5h^2}\right)^n D \quad (11)$$

Εφαρμόζοντας λογάριθμο και στις δύο πλευρές της εξίσωσης, προκύπτει ότι:

$$\ln\left(\frac{1}{h} \frac{dt}{dh}\right) = \ln B + n \ln\left(\frac{P}{h^2}\right) + \ln D \quad (12)$$

όπου $\ln B$ και $\ln D$ είναι επίσης σταθερά και ως εκ τούτου μπορεί να υποθεθεί ότι $\ln B + \ln D = E$ και η εξίσωση (12) γίνεται:

$$\ln\left(\frac{1}{h} \frac{dt}{dh}\right) = E + n \ln\left(\frac{P}{h^2}\right) \quad (13)$$

Η γραφική παράσταση των $\ln\left(\frac{1}{h} \frac{dh}{dt}\right)$ και $\ln\left(\frac{P}{h^2}\right)$ είναι μια γραμμή με κλίση ίση με τον εκθέτη τάσης n .

Με αυτόν τον τρόπο μπορεί να υπολογιστεί ο εκθέτης τάσης n . Οι τιμές των παραμέτρων h , dh / dt μπορούν να υπολογιστούν με μεγαλύτερη ακρίβεια, από το αποτέλεσμα της καμπύλης προσαρμογής της εξίσωσης (4). Οι υπόλοιπες μηχανικές ιδιότητες που υπολογίστηκαν επίσης στην παρούσα εργασία, όπως η σκληρότητα και ο συντελεστής ελαστικότητας, υπολογίστηκαν με την υιοθέτηση της προσέγγισης των Oliver και Pharr [107].

B. Υπολογισμός κλίσης και αποτεμνουσας για τον ερπυσμό από την νανοδιείσδυση.

Τα πειραματικά δεδομένα που λαμβάνουμε μετά από κάθε δοκιμή νανοδιείσδυσης, είναι της μορφής που φαίνεται στην **Εικόνα I**.

	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
1	CSV File Version		1001											
2	Cf-Ap,As Correction	ON												
3	Indenter type	Triangular	115											
4	Hardness unit	Martens												
5	Read times	3												
6	Objective lens	50												
7	Indenter elastic	1.14E+06	N/mm2											
8	Indenter poisson's ratio	0.07												
9														
10	tion													
11	Test mode	Preset depth	Load-unload											
12	Sample name	KIKI13-1000-20												
13	Sample No.	Sample No.												
14	Minimum force	1.96	mN											
15	Loading speed	1	(13,3240mN/sec)											
16	Hold time at load	20	sec											
17	Hold time at unload	0	sec											
18	Preset depth	1	um											
19	Force range	196.133	mN											
20	Parameter name	Temp												
21	Parameter	20												
22	Comment	Comment												
23	Poisson's ratio	0.31												
24														
25														
26														
27														
28														
29														
30	KIKI13-1000-20(1)													
31	Fmax	hmax	hp	hr	HMT115	HMs	Hit	Eit	Cit	nit	HV*	Rer	Length	HT115
32	mN	um	um	um	N/mm2	N/mm2	N/mm2	N/mm2	%	%		%	um	
33	59.91	1.0518	0.0993	0.9876	1804.212	1615.881	2172.92	1.65E+05	4.665	9.339	200.778	21.144	----	----
34														
35														
36														
37														
38														
39														
40														
41														

	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
30	KIK113-1000-20(1)													
31	Fmax	hmax	hp	hr	HMT115	HMs	Hit	Eit	Cit	nit	HV*	Rer	Length	HT115
32	mN	um	um	um	N/mm2	N/mm2	N/mm2	N/mm2	%	%		%	um	
33	59.91	1.0518	0.0993	0.9876	1804.212	1615.881	2172.92	1.65E+05	4.665	9.339	200.778	21.144	-----	-----
34														
35														
36														
37														
38														
39														
40														
41														
42														
43														
44		3.5805												
45	Data no	Depth	Force	HMT115	Time									
46		um	mN		sec									
47		-1.976	0.0031		-4.8									
48		-1.9536	0.0017		-4.75									
49		-1.9307	0.0004		-4.7									
50		-1.9079	-0.001		-4.65									
51		-1.8855	-0.0023		-4.6									
52		-1.8641	-0.0036		-4.55									
53		-1.8436	-0.0049		-4.5									
54		-1.8235	-0.0061		-4.45									
55		-1.8026	-0.0073		-4.4									
56		-1.7821	-0.0086		-4.35									
57		-1.7604	-0.0099		-4.3									
58		-1.7382	-0.0112		-4.25									
59		-1.7159	-0.0125		-4.2									
60		-1.6931	-0.0139		-4.15									
61		-1.671	-0.0152		-4.1									
62		-1.6498	-0.0165		-4.05									
63		-1.6294	-0.0177		-4									
64		-1.6092	-0.019		-3.95									
65		-1.5884	-0.0009		-3.9									
66		-1.5671	-0.0022		-3.85									
67		-1.5452	-0.0035		-3.8									
68		-1.5229	-0.0049		-3.75									
69		-1.5004	-0.0062		-3.7									
70		-1.4775	0.0117		-3.65									

Εικόνα Ι: Παράδειγμα πειραματικών δεδομένων, που λαμβάνονται μετά από κάθε δοκιμή νανοδιείσδυσης.

Τα βήματα που ακολουθούνται για τον υπολογισμό της κλίσης και της αποτέμνουσας, φαίνονται στις παρακάτω εικόνες και είναι τα εξής :

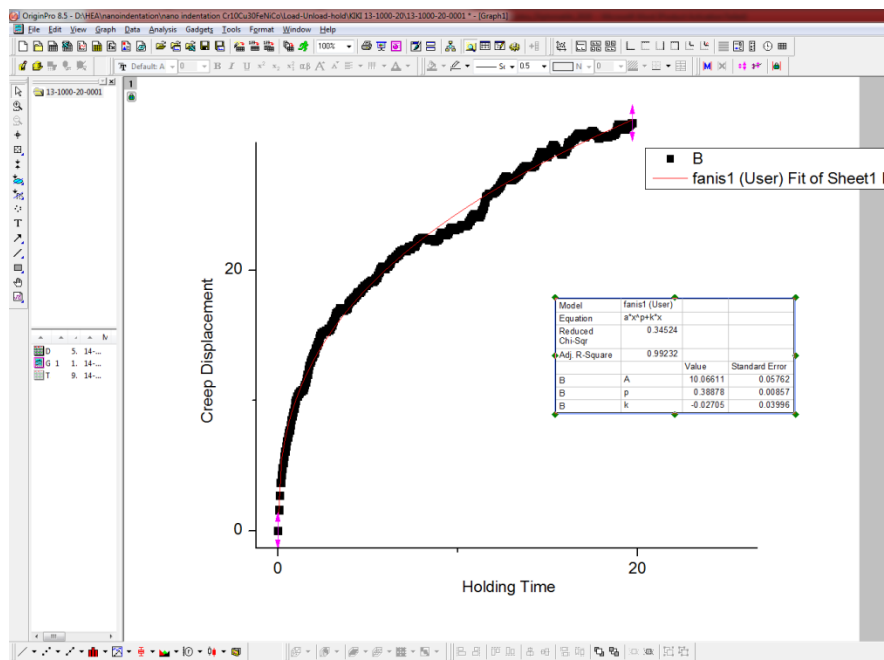
1. Με βάση την τιμή του μέγιστου φορτίου (Fmax), από τα δεδομένα του πειράματος, υπολογίζουμε τις τιμές του χρόνου t (s), για το χρονικό διάστημα που αντιστοιχεί στον ερπυσμό (πχ. t =0-150s), και τις τοποθετούμε σε ένα ξεχωριστό πίνακα στο excel. (Εικόνα ΙΙ). Σε μία ξεχωριστή στήλη του νέου πίνακα στο excel, βρίσκουμε από τα δεδομένα τις τιμές του h που αντιστοιχούν στο διάστημα του ερπυσμού (Εικόνα 101).

H	I	J	K	L	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V	W
holding t	depth(um)	h(nm)	Load p	t	t-t0	h-h0	hfitted	dh/dt	1/h	1/hdh/dt	ln(1/hdh/1/h2)	P/h2	ln(P/h2)	ln(1/hdh/dt)	
0	1.0205	1020.5	59.859	5.25	0	0	1020.5	#DIV/0!	0.00098	#DIV/0!	#DIV/0!	9.60227E-07	5.74782E-05	-9.7641	#DIV/0!
0.05	1.0221	1022.1	59.8782	5.3	0.05	1.6	1023.639	24.39495	0.000977	0.023832	-3.73674	9.54346E-07	5.71445E-05	-9.76993	-3.73674
0.1	1.0232	1023.2	59.8781	5.35	0.1	2.7	1024.61	15.96064	0.000976	0.015577	-4.16194	9.5254E-07	5.70363E-05	-9.77182	-4.16194
0.15	1.0242	1024.2	59.8973	5.4	0.15	3.7	1025.31	12.45124	0.000975	0.012144	-4.41093	9.51238E-07	5.69766E-05	-9.77287	-4.41093
0.2	1.0248	1024.8	59.8973	5.45	0.2	4.3	1025.879	10.43917	0.000975	0.010176	-4.58774	9.50185E-07	5.69135E-05	-9.77398	-4.58774
0.25	1.0253	1025.3	59.8972	5.5	0.25	4.8	1026.365	9.104756	0.000974	0.008871	-4.72498	9.49284E-07	5.68594E-05	-9.77493	-4.72498
0.3	1.0257	1025.7	59.8972	5.55	0.3	5.2	1026.795	8.141774	0.000974	0.007929	-4.83719	9.48489E-07	5.68118E-05	-9.77577	-4.83719
0.35	1.0262	1026.2	59.8972	5.6	0.35	5.7	1027.183	7.407254	0.000974	0.007211	-4.93212	9.47773E-07	5.67689E-05	-9.77652	-4.93212
0.4	1.0266	1026.6	59.8972	5.65	0.4	6.1	1027.539	6.824589	0.000973	0.006642	-5.01439	9.47117E-07	5.67297E-05	-9.77721	-5.01439
0.45	1.027	1027	59.8971	5.7	0.45	6.5	1027.868	6.348667	0.000973	0.006177	-5.087	9.46511E-07	5.66933E-05	-9.77786	-5.087
0.5	1.0274	1027.4	59.8971	5.75	0.5	6.9	1028.175	5.951022	0.000973	0.005788	-5.15198	9.45946E-07	5.66594E-05	-9.77845	-5.15198
0.55	1.0277	1027.7	59.8971	5.8	0.55	7.2	1028.464	5.612716	0.000972	0.005457	-5.21079	9.45414E-07	5.66276E-05	-9.77901	-5.21079
0.6	1.028	1028	59.8971	5.85	0.6	7.5	1028.737	5.320612	0.000972	0.005172	-5.2645	9.44912E-07	5.65975E-05	-9.77955	-5.2645
0.65	1.0282	1028.2	59.8971	5.9	0.65	7.7	1028.996	5.065282	0.000972	0.004923	-5.31393	9.44436E-07	5.6569E-05	-9.78005	-5.31393
0.7	1.0286	1028.6	59.897	5.95	0.7	8.1	1029.244	4.839764	0.000972	0.004702	-5.35971	9.43982E-07	5.65417E-05	-9.78053	-5.35971
0.75	1.029	1029	59.897	6	0.75	8.5	1029.481	4.638799	0.000971	0.004506	-5.40235	9.43547E-07	5.65156E-05	-9.78099	-5.40235
0.8	1.0293	1029.3	59.897	6.05	0.8	8.8	1029.708	4.458327	0.000971	0.00433	-5.44226	9.43131E-07	5.64907E-05	-9.78143	-5.44226
0.85	1.0296	1029.6	59.897	6.1	0.85	9.1	1029.927	4.295163	0.000971	0.00417	-5.47975	9.4273E-07	5.64667E-05	-9.78186	-5.47975
0.9	1.0299	1029.9	59.897	6.15	0.9	9.4	1030.138	4.146768	0.000971	0.004025	-5.51512	9.42344E-07	5.64436E-05	-9.78227	-5.51512
0.95	1.0303	1030.3	59.8969	6.2	0.95	9.8	1030.342	4.01109	0.000971	0.003893	-5.54858	9.41971E-07	5.64211E-05	-9.78267	-5.54858
1	1.0305	1030.5	59.8969	6.25	1	10	1030.539	3.886452	0.00097	0.003771	-5.58034	9.4161E-07	5.63995E-05	-9.78305	-5.58034
1.05	1.0308	1030.8	59.8969	6.3	1.05	10.3	1030.73	3.771469	0.00097	0.003659	-5.61056	9.4126E-07	5.63786E-05	-9.78342	-5.61056
1.1	1.0308	1030.8	59.8969	6.35	1.1	10.3	1030.916	3.664983	0.00097	0.003555	-5.63938	9.40921E-07	5.63582E-05	-9.78378	-5.63938
1.15	1.031	1031	59.8969	6.4	1.15	10.5	1031.097	3.566021	0.00097	0.003458	-5.66693	9.40591E-07	5.63385E-05	-9.78413	-5.66693
1.2	1.0311	1031.1	59.9162	6.45	1.2	10.6	1031.273	3.473759	0.00097	0.003368	-5.69331	9.4027E-07	5.63374E-05	-9.78451	-5.69331
1.25	1.0312	1031.2	59.8969	6.5	1.25	10.7	1031.445	3.38749	0.00097	0.003284	-5.71863	9.39957E-07	5.63005E-05	-9.78481	-5.71863
1.3	1.0312	1031.2	59.9162	6.55	1.3	10.7	1031.612	3.306609	0.000969	0.003205	-5.74295	9.39653E-07	5.63004E-05	-9.78481	-5.74295
1.35	1.0313	1031.3	59.9162	6.6	1.35	10.8	1031.775	3.230589	0.000969	0.003131	-5.76637	9.39355E-07	5.62826E-05	-9.78513	-5.76637
1.4	1.0313	1031.3	59.9162	6.65	1.4	10.8	1031.935	3.158975	0.000969	0.003061	-5.78894	9.39064E-07	5.62652E-05	-9.78544	-5.78894
1.45	1.0315	1031.5	59.9161	6.7	1.45	11	1032.091	3.091367	0.000969	0.002995	-5.81073	9.3878E-07	5.6248E-05	-9.78574	-5.81073
1.5	1.0317	1031.7	59.9161	6.75	1.5	11.2	1032.244	3.027415	0.000969	0.002933	-5.83178	9.38502E-07	5.62314E-05	-9.78604	-5.83178
1.55	1.0319	1031.9	59.8968	6.8	1.55	11.4	1032.394	2.966807	0.000969	0.002874	-5.85215	9.38229E-07	5.61969E-05	-9.78665	-5.85215
1.6	1.0322	1032.2	59.9161	6.85	1.6	11.7	1032.541	2.90927	0.000968	0.002818	-5.87188	9.37962E-07	5.6199E-05	-9.78661	-5.87188
1.65	1.0325	1032.5	59.8968	6.9	1.65	12	1032.685	2.854559	0.000968	0.002764	-5.891	9.37701E-07	5.61653E-05	-9.78721	-5.891
1.7	1.0329	1032.9	59.8968	6.95	1.7	12.4	1032.826	2.802456	0.000968	0.002713	-5.90956	9.37444E-07	5.61499E-05	-9.78749	-5.90956
1.75	1.0332	1033.2	59.916	7	1.75	12.7	1032.965	2.752765	0.000968	0.002665	-5.92758	9.37192E-07	5.61528E-05	-9.78743	-5.92758
1.8	1.0334	1033.4	59.916	7.05	1.8	12.9	1033.102	2.70531	0.000968	0.002619	-5.9451	9.36944E-07	5.6138E-05	-9.7877	-5.9451
1.85	1.0336	1033.6	59.916	7.1	1.85	13.1	1033.236	2.659933	0.000968	0.002574	-5.96215	9.36701E-07	5.61234E-05	-9.78796	-5.96215
1.9	1.0338	1033.8	59.8967	7.15	1.9	13.3	1033.368	2.61649	0.000968	0.002532	-5.97874	9.36462E-07	5.6091E-05	-9.78854	-5.97874
1.95	1.0339	1033.9	59.8967	7.2	1.95	13.4	1033.498	2.57485	0.000968	0.002491	-5.99491	9.36227E-07	5.60769E-05	-9.78879	-5.99491

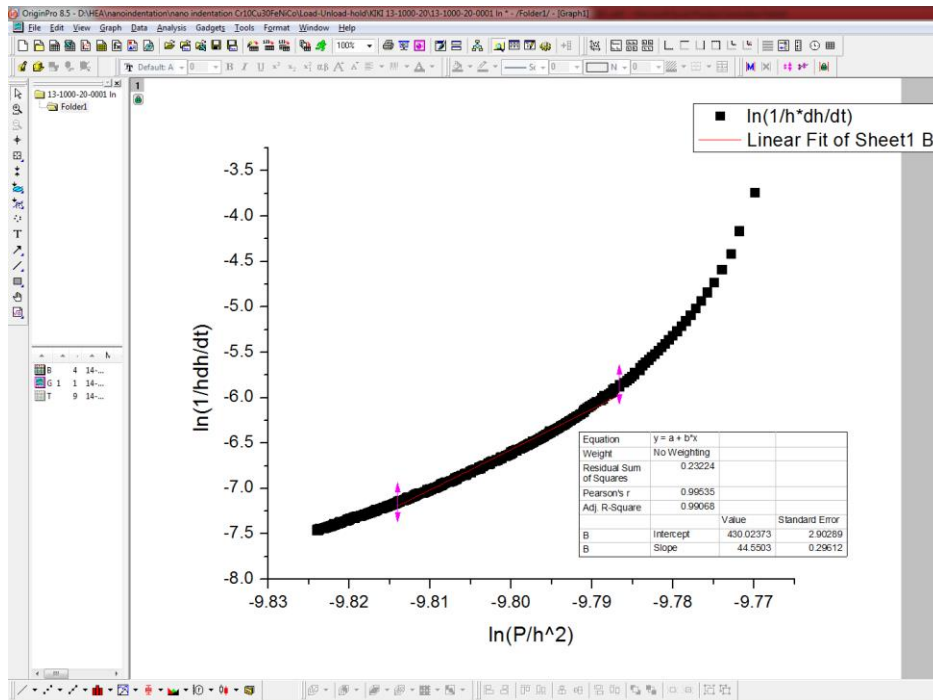
Εικόνα II: Πίνακας υπολογισθέντων τιμών, με βάση τα πειραματικά δεδομένα.

2. Στο Origin κάνουμε το διάγραμμα μετατόπισης λόγω ερπυσμού (creep displacement) vs χρόνος ερπυσμού (holding time) (Εικόνα III). Για να βρώ την εξίσωση που κάνει fitting σε αυτό το γράφημα κάνω τα εξής: Στο Origin: Tools → Fitting function builder → create a new function → next → στο function name δίνουμε ένα όνομα (π.χ. «f1») → next → θέτω independent variable=x, dependent variable=y, parameters= a, p, k → next → parameter h: fixed = την πρώτη τιμή του h (σε αυτό το παράδειγμα h=1020.5) → στο πεδίο function body γράφουμε hfitted=h+a*t^p+k*t → next → next → finish. Για να βρούμε τις παραμέτρους του fitting κάνουμε στο Origin το εξής: Analysis → Fitting → Nonlinear curve fit → open dialog → category = user defined → function = το όνομα που δώσαμε στη συνάρτηση (για το συγκεκριμένο παράδειγμα είναι το «f1») → fit → Βγάζει πίνακα με τις σταθερές a, p, k.

3. Στο excel (**Εικόνα II**) φτιάχνουμε μια νέα στήλη dh/dt και εισάγουμε τη συνάρτηση $dh/dt=a*p*(t-t_0)^{p-1}+k$. Οι τιμές a , p και k υπολογίστηκαν στο βήμα 3, ενώ το t είναι το νούμερο της στήλης P και το t_0 είναι σταθερό ίσο με το μηδέν.
4. Εισάγουμε νέες στήλες για τα μεγέθη : α) $1/h$, β) strain rate $[s^{-1}] = 1/h*dh/dt$, γ) $\ln(1/h*dh/dt)$, δ) $1/h^2$ (**Εικόνα II**).
5. Εισάγουμε νέα στήλη το μέγεθος P , όπου βάζουμε τις τιμές του load από τα δεδομένα για το διάστημα του ερπυσμού, καθώς και νέες στήλες για τα μεγέθη: α) P/h^2 , β) $\ln(P/h^2)$ (**Εικόνα II**).
6. Στο Origin κάνουμε το διάγραμμα holding time (x) vs creep displacement (y) (**Εικόνα III**). Στη συνέχεια φέρνουμε τις τιμές $\ln(P/h^2)$ (x) και $\ln(1/h*dh/dt)$ (y) και κάνουμε το διάγραμμα τους (**Εικόνα IV**). Για να υπολογίσουμε την κλίση στο γραμμικό τμήμα κάνουμε το εξής: Επιλέγουμε το εικονίδιο regional data selector και οριοθετούμε το γραμμικό τμήμα με τις 2 κόκκινες κάθετες γραμμές που θα βγούν. Έπειτα, επιλέγουμε Analysis → Fitting → Linear fit → Open dialog → Ok. Βγαίνει πίνακας με την τιμή της κλίσης (slope) και της αποτέμνουσας (intercept).



Εικόνα III: α) Διάγραμμα μετατόπισης λόγω ερπυσμού (creep displacement) vs χρόνος ερπυσμού (holding time) και πίνακας με τις σταθερές a, p, k.



Εικόνα IV: Διάγραμμα $\ln(P/h^2)$ (x) και $\ln(1/h \cdot dh/dt)$ (y) και πίνακας με την τιμή της κλίσης (slope) και της αποτέμνουσας (intercept).

E. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

- [1] B.Cantor, I.T.H. Chang, P. Knight, A.J.B. Vincent, Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys, *Mater. Sci. Eng. A*, **375**, (2004), 213-218
- [2] J.W. Yeh, S.K. Chen, S.J. Lin, J.Y. Gan, T.S. Chin, T.T. Shun, C.H. Tsau, S.Y. Chang, Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and outcomes, *Adv. Eng. Mater.*, **6**, (2004), 299–303.
- [3] Yeh, J.W. Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys. *JOM* **65**, 1759–1771 (2013).
- [4] Akshay Kumar, Alok Singh, Amit Suhane, Mechanically alloyed high entropy alloys: existing challenges and opportunities, *Journal of Materials Research and Technology*, Volume 17, 2022, Pages 2431-2456, ISSN 2238-7854, <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.01.141>.
- [5] D.B. Miracle, J.D. Miller, O.N. Senkov, C. Woodward, M.D. Uchic, J. Tiley, Exploration and development of high entropy alloys for structural applications, *Entropy*, **16** (1) (2014), pp. 494-525.
- [6] Yeh, J.W, Recent progress in high-entropy alloys. *Annales de Chimie Science des Materiaux (Paris)*, **31**(6), (2006), 633-648.
- [7] Kamnis, S., Sfikas, A.K., Gonzalez, S. *et al.* A New Cooling-Rate-Dependent Machine Learning Feature for the Design of Thermally Sprayed High-Entropy Alloys. *J Therm Spray Tech* **32**, 401–414 (2023). <https://doi.org/10.1007/s11666-022-01462-5>
- [8] E. J. Pickering & N. G. Jones (2016) High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects, *International Materials Reviews*, **61**:3, 183-202, DOI: 10.1080/09506608.2016.1180020
- [9] J.-W. Yeh et al. / *Materials Chemistry and Physics* **103** (2007) 41–46
- [10] Ming-Hung Tsai & Jien-Wei Yeh (2014) High-Entropy Alloys: A Critical Review, *Materials Research Letters*, **2**:3, 107-123, DOI: 10.1080/21663831.2014.912690
- [11] Sheng GUO, et al/*Progress in Natural Science: Materials International* **21**(2011) 433–446
- [12] *J. Appl. Phys.* **109**, 103505 (2011); <https://doi.org/10.1063/1.3587228>
- [13] Zhang et al./*Solid-Solution Phase Formation Rules for Multi-component Alloys* <https://doi.org/10.1002/adem.200700240>
- [14] Zhang, Y., Yang, X. & Liaw, P.K. Alloy Design and Properties Optimization of High-Entropy Alloys. *JOM* **64**, 830–838 (2012). <https://doi.org/10.1007/s11837-012-0366-5>

- [15] Fermi Level Engineering and Mechanical Properties of High Entropy Carbides MD Hossain, S Lowum, T Borman, J-P Maria Department of Materials Science and Engineering, The Pennsylvania State University, University Park, PA 16802, USA
- [16] X. Yang, Y. Zhang, Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 132, Issues 2–3, 2012, Pages 233-238, ISSN 0254-0584, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2011.11.021>.
- [17] D.J.M. King, S.C. Middleburgh, A.G. McGregor, M.B. Cortie, Predicting the formation and stability of single phase high-entropy alloys, *Acta Materialia*, Volume 104, 2016, Pages 172-179, ISSN 1359-6454, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2015.11.040>
- [18] Criteria for Predicting the Formation of Single-Phase High-Entropy Alloys M. Claudia Troparevsky, James R. Morris, Paul R. C. Kent, Andrew R. Lupini, and G. Malcolm Stocks *Phys. Rev. X* 5, 011041 – Published 31 March 2015
- [19] F. Otto, Y. Yang, H. Bei, E.P. George, Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic high-entropy alloys, *Acta Materialia*, Volume 61, Issue 7, 2013, Pages 2628-2638, ISSN 1359-6454, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2013.01.042>.
- [20] James R. Morris, M.C. Troparevsky, Louis J. Santodonato, E. Zarkadoula, Andreas Kulovits, Predicting phase behavior in high entropy and chemically complex alloys, *Materials Characterization*, Volume 170, 2020, 110719, ISSN 1044-5803, <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110719>.
- [21] Zhijun Wang, Yunhao Huang, Yong Yang, Jincheng Wang, C.T. Liu, Atomic-size effect and solid solubility of multicomponent alloys, *Scripta Materialia*, Volume 94, 2015, Pages 28-31, ISSN 1359-6462, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2014.09.010>.
- [22] O.N. Senkov, 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*, Volume 658, 2016, Pages 603-607, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2015.10.279>.
- [23] A.E. Karantzalis, A. Poulia, E. Georgatis, D. Petroglou, Phase formation criteria assessment on the microstructure of a new refractory high entropy alloy, *Scripta Materialia*, Volume 131, 2017, Pages 51-54, ISSN 1359-6462, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.01.004>.
- [24] Ming-Hung Tsai, Jian-Hong Li, An-Chen Fan, Pei-Hua Tsai, Incorrect predictions of simple solid solution high entropy alloys: Cause and possible solution, *Scripta Materialia*, Volume 127, 2017, Pages 6-9, ISSN 1359-6462, <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2016.08.024>.
- [25] C. Mathiou, A. Poulia, E. Georgatis, A.E. Karantzalis, Microstructural features and dry - Sliding wear response of MoTaNbZrTi high entropy alloy, *Materials Chemistry and Physics*, Volume 210, 2018, Pages 126-135, ISSN 0254-0584, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.08.036>.
- [26] A. Poulia, E. Georgatis, C. Mathiou, A.E. Karantzalis, Phase segregation discussion in a Hf₂₅Zr₃₀Ti₂₀Nb₁₅V₁₀ high entropy alloy: The effect of the high melting point element,

Materials Chemistry and Physics, Volume 210, 2018, Pages 251-258, ISSN 0254-0584, <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.09.059>.

[27] Alshataif, Y.A., Sivasankaran, S., Al-Mufadi, F.A. *et al.* Manufacturing Methods, Microstructural and Mechanical Properties Evolutions of High-Entropy Alloys: A Review. *Met. Mater. Int.* **26**, 1099–1133 (2020). <https://doi.org/10.1007/s12540-019-00565-z>

[28] High Entropy Alloys: Manufacturing Routes, Yong Zhang, and Qiuwei Xing, University of Science and Technology Beijing, Beijing, China 2020.

[29] Yong Zhang, Ting Ting Zuo, Zhi Tang, Michael C. Gao, Karin A. Dahmen, Peter K. Liaw, Zhao Ping Lu, Microstructures and properties of high-entropy alloys, *Progress in Materials Science*, Volume 61, 2014, Pages 1-93, ISSN 0079-6425, <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2013.10.001>.

[30] Karantzalis, A.E.; Poulia, A.; Kamnis, S.; Sfikas, A.; Fotsis, A.; Georgatis, E. Modification of Cantor High Entropy Alloy by the Addition of Mo and Nb: Microstructure Evaluation, Nanoindentation-Based Mechanical Properties, and Sliding Wear Response Assessment. *Alloys* **2022**, *1*, 70–92. <https://doi.org/10.3390/alloys1010006>

[31] Y.Y. Chen *et al.* / *Corrosion Science* **47** (2005) 2257–2279

[32] M.A. Hemphill, T. Yuan, G.Y. Wang, J.W. Yeh, C.W. Tsai, A. Chuang, P.K. Liaw, Fatigue behavior of Al_{0.5}CoCrCuFeNi high entropy alloys, *Acta Materialia*, Volume 60, Issue 16, 2012, Pages 5723-5734, ISSN 1359-6454, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.06.046>.

[33] Sebastian Alexander Kube, Sungwoo Sohn, David Uhl, Amit Datye, Apurva Mehta, Jan Schroers, Phase selection motifs in High Entropy Alloys revealed through combinatorial methods: Large atomic size difference favors BCC over FCC, *Acta Materialia*, Volume 166, 2019, Pages 677-686, ISSN 1359-6454, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.01.023>.

[34] A. Manzoni, H. Daoud, R. Völkl, U. Glatzel, N. Wanderka, Phase separation in equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy, *Ultramicroscopy*, Volume 132, 2013, Pages 212-215, ISSN 0304-3991, <https://doi.org/10.1016/j.ultramicro.2012.12.015>.

[35] Li, Q.H., Yue, T.M., Guo, Z.N. *et al.* Microstructure and Corrosion Properties of AlCoCrFeNi High Entropy Alloy Coatings Deposited on AISI 1045 Steel by the Electrospark Process. *Metall Mater Trans A* **44**, 1767–1778 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11661-012-1535-4>

[36] Qiao, J.W., Ma, S.G., Huang, E.W., Chuang, C.P., Liaw, P.K., Zhang, Y., 2011. Microstructural Characteristics and Mechanical Behaviors of AlCoCrFeNi High-Entropy Alloys at Ambient and Cryogenic Temperatures. *MSF* **688**, 419–425. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.688.419>

[37] K.B. Zhang, Z.Y. Fu, J.Y. Zhang, J. Shi, W.M. Wang, H. Wang, Y.C. Wang, Q.J. Zhang, Nanocrystalline CoCrFeNiCuAl high-entropy solid solution synthesized by mechanical alloying, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 485, Issues 1–2, 2009, Pages L31-L34, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2009.05.144>.

- [38] Yuan Yu, Jun Wang, Jinshan Li, Hongchao Kou, Haitao Duan, Jian Li, Weimin Liu, Tribological behavior of AlCoCrCuFeNi and AlCoCrFeNiTi0.5 high entropy alloys under hydrogen peroxide solution against different counterparts, *Tribology International*, Volume 92, 2015, Pages 203-210, ISSN 0301-679X, <https://doi.org/10.1016/j.triboint.2015.06.013>.
- [39] O.N. Senkov, G.B. Wilks, D.B. Miracle, C.P. Chuang, P.K. Liaw, Refractory high-entropy alloys, *Intermetallics*, Volume 18, Issue 9, 2010, Pages 1758-1765, ISSN 0966-9795, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2010.05.014>.
- [40] O.N. Senkov, G.B. Wilks, J.M. Scott, D.B. Miracle, Mechanical properties of Nb₂₅Mo₂₅Ta₂₅W₂₅ and V₂₀Nb₂₀Mo₂₀Ta₂₀W₂₀ refractory high entropy alloys, *Intermetallics*, Volume 19, Issue 5, 2011, Pages 698-706, ISSN 0966-9795, <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2011.01.004>.
- [41] Microstructure Evolution and Corrosion Behavior of Directionally Solidified FeCoNiCrCu High Entropy Alloy Hongbao Cui^{1,a}, Lifeng Zheng^{2,b} Jinyong WANG¹ School of Material Science and Engineering, Henan Polytechnic University, Jiaozuo, China, 454000² Air Defence Forces Command Academy, Zhengzhou, China, 450052
- [42] C. Li, J.C. Li, M. Zhao, Q. Jiang, Effect of alloying elements on microstructure and properties of multiprincipal elements high-entropy alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 475, Issues 1–2, 2009, Pages 752-757, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.124>.
- [43] <http://www.scientific.net/AMR.399-401.1746>
- [44] Yingjun Wang, Junjie Sun, Tao Jiang, Yu Sun, Shengwu Guo, Yongning Liu, A low-alloy high-carbon martensite steel with 2.6 GPa tensile strength and good ductility, *Acta Materialia*, Volume 158, 2018, Pages 247-256, ISSN 1359-6454, <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.07.060>.
- [45] Bowden, D., Krysiak, Y., Palatinus, L. *et al.* A high-strength silicide phase in a stainless steel alloy designed for wear-resistant applications. *Nat Commun* **9**, 1374 (2018). <https://doi.org/10.1038/s41467-018-03875-9>
- [46] Z. Wang, I. Baker, Z. Cai, S. Chen, J.D. Poplawsky, W. Guo, The effect of interstitial carbon on the mechanical properties and dislocation substructure evolution in Fe_{40.4}Ni_{11.3}Mn_{34.8}Al_{7.5}Cr₆ high entropy alloys, *Acta Mater.*, 120, (2016), 228-239.
- [47] Z. Wang, I. Baker, W. Guo, J.D. Poplawsky, The effect of carbon on the microstructures, mechanical properties, and deformation mechanisms of thermo-mechanically treated Fe_{40.4}Ni_{11.3}Mn_{34.8}Al_{7.5}Cr₆ high entropy alloys, *Acta Mater.*, 126, (2017), 346-360.
- [48] M.V. Klimova, A.O. Semenyuk, D.G. Shaysultanov, G.A. Salishchev, S.V. Zherebtsov, N.D. Stepanov, Effect of carbon on cryogenic tensile behavior of CoCrFeMnNi-type high entropy alloys, *J. Alloys Compd.*, 811, (2019), 152000.

- [49] F. Kies, Y. Ikeda, S. Ewald, J.H. Schleifenbaum, B. Hallstedt, F. Körmann, C. Haase, Combined Al and C alloying enables mechanism-oriented design of multi-principal element alloys: Ab initio calculations and experiments, *Scripta Mater.*, 178, (2020), 366-371.
- [50] J. Wang, B. Liu, C.T. Liu, Y. Liu, Strengthening mechanism in a high-strength carbon containing powder metallurgical high entropy alloy, *Intermetallics*, 102, (2018), 58-64.
- [51] N.D. Stepanov, N. Yu. Yurchenko, M.A. Tikhonovsky, G.A. Salishchev, Effect of carbon content and annealing on structure and hardness of the CoCrFeNiMn-based high entropy alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 687, 2016, Pages 59-71, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.06.103>.
- [52] L.B. Chen, R. Wei, K. Tang, J. Zhang, F. Jiang, L. He, J. Sun, Heavy carbon alloyed FCC-structured high entropy alloy with excellent combination of strength and ductility, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 716, 2018, Pages 150-156, ISSN 0921-5093, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.01.045>.
- [53] J.T. Fan, L.J. Zhang, P.F. Yu, M.D. Zhang, D.J. Liu, Z. Zhou, P. Cui, M.Z. Ma, Q. Jing, G. Li, R.P. Liu, Improved the microstructure and mechanical properties of AlFeCoNi high-entropy alloy by carbon addition, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 728, 2018, Pages 30-39, ISSN 0921-5093, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.05.013>.
- [54] Jun Yeong Ko, Sun Ig Hong, Microstructural evolution and mechanical performance of carbon-containing CoCrFeMnNi-C high entropy alloys, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 743, 2018, Pages 115-125, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.348>.
- [55] Rui Zhou, Gang Chen, Bin Liu, Jiawen Wang, Liuliu Han, Yong Liu, Microstructures and wear behaviour of (FeCoCrNi)_{1-x}(WC)_x high entropy alloy composites, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, Volume 75, 2018, Pages 56-62, ISSN 0263-4368, <https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2018.03.019>.
- [56] Diqiang Liu, Aijun Zhang, Jianguang Jia, Junyan Zhang, Junhu Meng, Reaction synthesis and characterization of a new class high entropy carbide (NbTaMoW)C, *Materials Science and Engineering: A*, Volume 804, 2021, 140520, ISSN 0921-5093, <https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.140520>.
- [57] DOI: 10.1007/978-1-4684-1572-8
- [58] Exploration and Development of High Entropy Alloys for Structural Applications Daniel B. Miracle *, Jonathan D. Miller, Oleg N. Senkov, Christopher Woodward, Michael D. Uchic and Jaimie Tiley doi:10.3390/e16010494
- [59] Michael C. Gao, Jien-Wei Yeh Peter K. Liaw , Yong Zhang Editors, *High-Entropy Alloys Fundamentals and Applications*, Springer International Publishing Switzerland, 2016, p. 182.
- [60] Zhang, Y., Lu, Z.P., Ma, S.G. *et al.* Guidelines in predicting phase formation of high-entropy alloys. *MRS Communications* 4, 57–62 (2014). <https://doi.org/10.1557/mrc.2014.11>

- [61] Effect of aging treatment on microstructure and properties of high-entropy Cu_{0.5}CoCrFeNi alloy Chun-Ming Lin, Hsien-Lung Tsai, Hui-Yun Bor, *Intermetallics* 18 (2010) 1244-1250.
- [62] H.W. Yao, J.W. Qiao, J.A. Hawk, H.F. Zhou, M.W. Chen, M.C. Gao, Mechanical properties of refractory high-entropy alloys: Experiments and modeling, *Journal of Alloys and Compounds*, Volume 696, 2017, Pages 1139-1150, ISSN 0925-8388, <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2016.11.188>.
- [63] N.P. Suh, The delamination theory of wear, *Wear*, **25**, (1975), 111-124.
- [64] Stachowiak, G. W., Batchelor, A. W., *Engineering Tribology*, Tribology Series 24, Elsevier, Amsterdam, (1993), 557-713.
- [65] Holm, R., *Electrical Contacts*, Springer, New York, 1979.
- [66] Archard, J.F., Contact and rubbing of flat surfaces (1953) *Journal of Applied Physics*, 24 (8), pp. 981-988
- [67] J.M. Wu, S.J. Lin, J.W. Yeh, S.K. Chen, Y.S. Huang, H.C. Chen, Adhesive wear behavior of Al_xCoCrCuFeNi high-entropy alloys as a function of aluminum content, *Wear*, 261, (2006) , 513–519.
- [68] Chen, MR., Lin, SJ., Yeh, JW. et al., Effect of vanadium addition on the microstructure, hardness, and wear resistance of Al_{0.5}CoCrCuFeNi high-entropy alloy, *Metall Mater Trans A*, 37, (2006), 1363–1369.
- [69] Huang, TianDang, Jiang, Li, Zhang, ChangLiang, Jiang, Hui, Lu, YiPing, Li, TingJu, Effect of carbon addition on the microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high entropy alloy, *Sci. Chi.Tech. Sci.*, (2017), 60.
- [70] Xiaofeng Li, Yinghao Feng, Bin Liu, Denghao Yi, Xiaohui Yang, Weidong Zhang, Gang Chen, Yong Liu, Peikang Bai, Influence of NbC particles on microstructure and mechanical properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy coatings prepared by laser cladding, *Journal of Alloys and Compounds*, 788, (2019), 485-494.
- [71] Rui Zhou, Gang Chen, Bin Liu, Jiawen Wang, Liuliu Han, Yong Liu, Microstructures and wear behaviour of (FeCoCrNi)_{1-x}(WC)_x high entropy alloy composites, *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, 75, (2018), 56-62.
- [72] S J Bull 2005 *J. Phys. D: Appl. Phys.* 38 R393
- [73] W.B. Li, J.L. Henshall, R.M. Hooper, K.E. Easterling, *Acta Metall. Mater.* 39 (1991) 3099–3110.
- [74] *J. Mater. Chem. A*, 2021,9, 663-701
- [75] S. Wu , Y. Pan , N. Wang , W. Dai , J. Lu and T. Lu , *RSC Adv.*, 2018, 8 , 41347 —41354
- [76] M. Sahlberg , D. Karlsson , C. Zlotea and U. Jansson , *Sci. Rep.*, 2016, 6 , 36770

- [77] B. Sharma and S. Harini , *Mater. Res. Express*, 2019, 6 , 1165d7
- [78] K. Kong , J. Hyun , Y. Kim , W. Kim and D. Kim , *J. Power Sources*, 2019, 437 , 226927
- [79] P. Yang , Y. Liu , X. Zhao , J. Cheng and H. Li , *Adv. Powder Technol.*, 2016, 27 , 1128 — 1133
- [80] P. Yang , Y. Liu , X. Zhao , J. Cheng and H. Li , *J. Mater. Res.*, 2016, 31 , 2398 —2406
- [81] S. Shafeie , S. Guo , Q. Hu , H. Fahlquist , P. Erhart and A. Palmqvist , *J. Appl. Phys.*, 2015, 118 , 184905
- [82] S. Q. Xia , X. Yang , T. F. Yang , S. Liu and Y. Zhang , *Jom*, 2015, 67 , 2340 —2344
- [83] F. von Rohr , M. J. Winiarski , J. Tao , T. Klimczuk and R. J. Cava , *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 2016, 113 , 7144 —7150
- [84] Y. Yao , Z. Huang , P. Xie , S. D. Lacey , R. J. Jacob , H. Xie , F. Chen , A. Nie , T. Pu , M. Rehwoldt , D. Yu , M. R. Zachariah , C. Wang , R. Shahbazian-Yassar , J. Li and L. Hu , *Science*, 2018, 359 , 1489 —149
- [85] C.-H. Chen and Y.-J. Chen , *Scr. Mater.*, 2019, 162 , 185 —189
- [86] H.-C. Lee , Y.-J. Chen and C.-H. Chen , *Entropy*, 2019, 21 , 1027
- [87] S.P. Wang, J. Xu, TiZrNbTaMo high – entropy alloy designed for orthopedic implants: As-cast microstructure and mechanical properties, *Mat. Sci. and Engin. C*, 73, (2017), 80-89.
- [88] Y. Zhang, T.T. Zuo, Z. Tang, M.C. Gao, K.A. Dahmen, P.K. Liaw, Microstructures and properties of high-entropy alloys, *Prog. Mater. Sci.*, 61, (2014a), 1-93.
- [89] J.Y. He, H. Wang, H.L. Huang, X.D. Xu, M.W. Chen, Y. Wu, X.J. Liu, T.G. Nieh, K. An, Z.P. Lu, A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties, *Acta Materialia*, 102, (2016).
- [90] Arun Raphel, S. Kumaran, K. Vinoadh Kumar, Lovin Varghese, Oxidation and Corrosion resistance of AlCoCrFeTiHigh Entropy Alloy, *Materials Today: Proceedings*, 4, Issue 2, Part A, 195-202, (2017).
- [91] I.V. Kragelsky, M.N. Dobychin, V.S. Kompalov, *Friction and Wear Calculation Methods*, Pergamon, Oxford, UK, (1982).
- [92] D.H. Buckley, *Surface Effects in Adhesion, Friction, Wear and Lubrication*, Elsevier Scientific Publishing Company, (1981).
- [93] Iwona, Sulima & Hyjek, Paweł. (2017). Effect of test conditions on wear properties of steel-matrix composites, *Metallurgy and Foundry Engineering*, 43, 269. 10.7494/mafe.2017.43.4.269.
- [94] Wang, D., Tan, J., Li, C. J., Qin, X. M., & Guo, S. F. (2021). Enhanced creep resistance of Ti₃₀Al₂₅Zr₂₅Nb₂₀ high-entropy alloy at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 885, 161038.

- [95] Y. Ma, G.J. Peng, D.H. Wen, T.H. Zhang, Nanoindentation creep behavior in a CoCrFeCuNi high-entropy alloy film with two different structure states, *Mater. Sci. Eng. A* 621 (2015) 111–117.
- [96] Q. Wei, S. Cheng, K.T. Ramesh, E. Ma, *Mat. Sci. Eng. A* 381 (2004) 71–79.
- [97] R.J. Asaro, S. Suresh, *Acta. Mater.* 53 (2005) 3369–3382.
- [98] A. Bhattacharyya, G. Singh, K.E. Prasad, et al., *Mater. Sci. Eng. A* 625 (2015) 245–251.
- [99] Wang, D., Tan, J., Li, C. J., Qin, X. M., & Guo, S. F. (2021). Enhanced creep resistance of Ti₃₀Al₂₅Zr₂₅Nb₂₀ high-entropy alloy at room temperature. *Journal of Alloys and Compounds*, 885, 161038.
- [100] Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation B. Schuh , F. Mendez-Martin, B. Völker, E.P. George, H. Clemens , R. Pippan , A. Hohenwarter
- [101] Karantzalis A.E., Poulia A., Kamnis, S., Sfikas, A., Fotsis A., Georgatis E. Modification of Cantor High Entropy Alloy by the Addition of Mo and Nb: Microstructure Evaluation, Nanoindentation Based Mechanical Properties and Sliding Wear Response Assessment. *Alloys* 2022, 1, 70–92. <https://doi.org/10.3390/alloys1010006>
- [102] Ananiadis E.A., Karantzalis A.E., Exarchos D.A., Matikas T.E. Al-RHEA Particulates MMCs by PM Route: Mechanical Properties and Sliding Wear Response. *Appl. Mech.* 2022, 3, 1145–1162. <https://doi.org/10.3390/applmech3030065>
- [103] Sadeghilaridjani M, Mukherjee S. High-Temperature Nano-Indentation Creep Behavior of Multi-Principal Element Alloys under Static and Dynamic Loads. *Metals.* 2020 Feb 13;10(2):250.
- [104] Karantzalis AE, Sioulas D, Poulia A, Mathiou C, Georgatis E. A first approach on the assessment of the creep behavior of MoTaNbVxTi high entropy alloys by indentation testing. *SN Appl Sci.* 2020 May;2(5):950.
- [105] Lin PH, Chou HS, Huang JC, Chuang WS, Jang JSC, Nieh TG. Elevated-temperature creep of high-entropy alloys via nanoindentation. *MRS Bull.* 2019 Nov;44(11):860–6.
- [106] Yu PF, Feng SD, Xu GS, Guo XL, Wang YY, Zhao W, et al. Room-temperature creep resistance of Co-based metallic glasses. *Scr Mater.* 2014 Nov;90–91:45–8.
- [107] Oliver WC, Pharr GM. Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology. *J Mater Res.* 2004 Jan;19(1):3–20.