

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

Εργαστήριο εφαρμοσμένης  
Μεταλλουργίας

**ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ**

*« Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Κραμάτων  
Υψηλής Εντροπίας  
στο σύστημα  $CoCrFeNiTi$  »*

**ΚΟΤΣΕΛΙΔΗΣ ΝΙΚΟΛΑΟΣ**

Επιβλέπων : Καθηγητής, Α.Ε.Καράντζαλης



ΙΩΑΝΝΙΝΑ 2024

## Περιεχόμενα

A.Θεωρητικό μέρος.....	14
Κεφάλαιο 1 .....	14
Εισαγωγή στα Κράματα Υψηλής Εντροπίας.....	14
1.1 Εισαγωγή .....	14
1.2 Ορισμός Των Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας.....	16
1.3 Τέσσερα σημεία κλειδιά στα κράματα υψηλής εντροπίας .....	18
1.3.1 Φαινόμενο Υψηλής Εντροπίας.....	18
1.3.2 Φαινόμενο Έντονης Παραμόρφωσης Πλέγματος.....	19
1.3.3 Φαινόμενο Βραδείας Διάχυσης .....	20
1.3.4 Φαινόμενο Cocktail .....	21
1.4 ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ .....	22
1.4.1 Κριτήριο Zhang -Yun.....	23
1.4.2 ΚΡΙΤΗΡΙΟ YANG-ZHANG.....	24
1.4.3 Κριτήριο VEC.....	26
1.4.4 Κριτήριο Zhijun .....	27
1.4.5 ΚΡΙΤΗΡΙΟ TROPAREVSKY.....	29
1.4.6 ΚΡΙΤΗΡΙΟ SENKOV MIRACLE .....	31
1.5 Μέθοδοι Σύνθεσης HEAs.....	33
1.5.1 Διεργασίες Υγρής φάσης .....	33
1.5.2 Διεργασίες στερεής φάσης .....	35
1.5.3 Αέριες διαδικασίες .....	36
Κεφάλαιο 2 .....	38
2.1 Μηχανικές Ιδιότητες-Εφαρμογές.....	38
2.2 Μηχανισμοί Ισχυροποίησης.....	38
2.3 Σκληρότητα.....	39
2.4 Επίδραση Κραματικών στοιχείων .....	41
2.5 Μηχανικές Ιδιότητες σε χαμηλές T .....	45
2.6 Συμπεριφορά σε διάβρωση .....	47
2.7 ΦΘΟΡΑ .....	52
2.8 Νανοδιείσδυση.....	56

2.9 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση .....	61
2.9.1 Κράματα με δομή BCC.....	62
2.9.2 Πυρίμαχα συστήματα κραμάτων Υψηλής εντροπίας .....	64
2.9.3 Κράματα με FCC δομή .....	64
2.9.4 Κράματα με συνδυασμό FCC και BCC φάσεων.....	65
2.9.5 Κράματα με HCP φάσεις .....	65
2.10 Εφαρμογές των Κραμάτων Υψηλής εντροπίας .....	66
2.11 Χρήση σε υψηλές θερμοκρασίες .....	67
2.11.1 Χρήση σε χαμηλές θερμοκρασίες .....	67
2.11.2 Χρήση επικαλύψεων .....	67
2.11.3 Χρήση ως συνδετικό και συγκολλητικό μέσο .....	68
2.11.4 Αντοχή στην φθορά από ιονίζουσα ακτινοβολία.....	68
2.11.5 Εφαρμογές στην αποθήκευση υδρογόνου-αντίσταση στην ψαθυροποίηση υδρογόνου.....	69
2.11.6 Ηλεκτρονικές εφαρμογές .....	69
2.11.7 Μαγνητικά Υλικά .....	70
Κεφάλαιο 3 .....	71
3.1 Πειραματική διαδικασία .....	71
4.2 Οργανολογία .....	73
4.2.1 Ζυγός ακριβείας .....	73
4.2.2 Καλούπι συμπίεσης.....	74
4.2.3 Υδραυλική πρέσα .....	74
4.2.4 Φούρνος Τήξης Τόξου Εν Κενό (Vacuum arc melting) .....	75
4.2.5 Συσκευή εγκιβωτισμού .....	76
4.2.6 Συσκευή λείανσης .....	77
4.2.7 Διάταξη ηλεκτροχημικής προσβολής -Electroetching .....	78
4.2.8 Μικρο-Σκληρόμετρο .....	79
4.2.9 Τριβόμετρο (ball on disk).....	80
4.2.10 Μηχανή εφελκισμού-θλίψης .....	81
4.2.11 Γαλβανοστάτης-Ποτενσιοστάτης .....	82
4.2.12 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (SEM) .....	84
4.2.13 Περιθλασίμετρο ακτίνων X .....	85
4.2.14 Νανοδιεισδυτής (Nanoindentation).....	86

Κεφάλαιο 5 .....	88
5.1 Υπολογισμός των Τιμών των κριτηρίων σχηματισμού στερεών διαλυμάτων για το κράμα CoCrFeNiTi <sub>0.35</sub> .....	88
5.2 Μελέτη της Μικροδομής του Κράματος CoCrFeNiTi <sub>0.35</sub> .....	90
5.3 Μελέτη της Κρυσταλικής Δομής του Κράματος CoCrFeNiTi <sub>0.35</sub> .....	96
5.4 Αποτελέσματα Δοκιμών Φθοράς .....	98
5.5 Αποτελέσματα μέτρησης μικροσκληρότητας του κράματος CoCrFeNiTi <sub>0.35</sub> .....	105
5.6 Αποτελέσματα Δοκιμών Θλίψης Κράματος CoCrFeNiTi <sub>0.35</sub> .....	105
5.7 Ανάλυση αποτελεσμάτων νανοδιείσδυσης CoCrFeNiTi <sub>0.35</sub> .....	107
5.8 Ανάλυση αποτελεσμάτων υδατικής διάβρωσης Κράματος CoCrFeNiTi <sub>0.35</sub> .....	115
5.9 Συμπεράσματα .....	119
5.10 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα .....	120
Κεφάλαιο 6 .....	124
Αναφορές .....	124

### Ευχαριστίες

Με την ολοκλήρωση της μεταπτυχιακής διατριβής, θα ήθελα να ευχαριστήσω αρχικά την καθηγήτρια κ Αγγελική Λεκάτου για την συγκατάθεση της στο να χρησιμοποιήσω τις εγκαταστάσεις του εργαστηρίου εφαρμοσμένης μεταλλουργίας για την εκπόνηση των πειραμάτων.

Ιδιαίτερα, θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον καθηγητή κ Αλέξανδρο Καραντζαλη που δέχθηκε να επιβλέψει την παρούσα διατριβή. Κατά το διάστημα της εκπόνησης της εργασίας μου, η υποστήριξη και η υπομονή του, καθώς και η μετάδοση των γνώσεων του μου μετέδωσαν την αγάπη για τον όμορφο κόσμο της μεταλλουργίας. Η εκπόνηση της διατριβής αυτής ήταν η ευκαιρία να γνωρίσω έναν σπάνιο κράμα ανθρώπου και επιστήμονα, ο οποίος με ενέπνευσε και με καθοδήγησε σε όλη τη διάρκεια της.

Θα ήθελα επίσης να εκφράσω τις ευχαριστίες μου στους Καθηγητές κ Θεόδωρο Ματίκα και κ. Λεωνίδα Γεργίδη που δέχθηκαν να είναι μέλη της τριμελούς επιτροπής για την αξιολόγηση της διπλωματικής εργασίας μου.

Ένα μεγάλο ευχαριστώ οφείλω στους μεταλλειολόγους κ Εμμανουήλ Γεωργάτη και κ Σπύρο Κλεφτάκη για την καθοδήγησή τους στην εκπόνηση των πειραμάτων, καθώς και για την μετάδοση της πλούσιας γνώσης τους πάνω στον τομέα της έρευνας της μεταλλουργίας καθώς και της γενικότερης εμπειρίας τους στην μεταλλουργία .

Στη συνέχεια θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους τους συμφοιτητές που εκπόνησαν σε αυτό το διάστημα τις εργασίες τους στο εργαστήριο μεταλλουργίας, τόσο για την υποστήριξη, όσο και για το άριστο κλίμα συνεργασίας και συναδελφικότητας.

Τέλος οφείλω ένα τεράστιο ευχαριστώ στην οικογένεια μου και ιδιαίτερα στον πατέρα μου για τη υποστήριξη, ώστε να μπορέσω να συνδυάσω τον εργασιακό μου βίο ως ελεύθερος επαγγελματίας παράλληλα με την πραγματοποίηση της διπλωματικής μου εργασίας.

Ιούλιος, 2024

Κοτσελίδης Νικόλαος

-

## Περίληψη

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή εκπονήθηκε στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Τμήματος Επιστήμης Υλικών του πανεπιστημίου Ιωαννίνων, με σκοπό τη σύνθεση και τη μελέτη των χαρακτηριστικών του πολυστοιχειακού κράματος  $\text{CoCrFeNiTi}_{0.35}$ . Το κράμα αυτό ανήκει στην οικογένεια των κραμάτων που αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία ως κράματα υψηλής εντροπίας (High Entropy Alloys, HEAs).

Αρχικά πραγματοποιήθηκε η σύνθεση του κράματος στο εργαστήριο σε φούρνο τόξου εν κενό, όπου το κράμα επανατήχθηκε πέντε φορές για να εξασφαλιστεί η καλύτερη δυνατή ομογενοποίηση του. Στη συνέχεια, αφού έγινε η κατάλληλη μεταλλογραφική επεξεργασία μέσω λείανσης, στίλβωσης και ηλεκτροχημικής προσβολής, μελετήθηκε ως προς τη μικροδομή του και τη σύσταση των φάσεων με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM καθώς και περίθλασης ακτινών X (XRD). Η παρατηρούμενη δομή φαίνεται να ικανοποιεί τα κριτήρια πρόβλεψης φάσεων, καθώς αποτελείται από ένα στερεό διάλυμα FCC, ενώ σε μικρή έκταση εντοπίζονται ενδομεταλλικές ενώσεις ή και στερεού διαλύματος με BCC δομή. Αξιοσημείωτο είναι το γεγονός ότι παρατηρήθηκε εμφανής διαχωρισμός του Ti στην ενδοδενδριτική περιοχή σε όλη την έκταση του κράματος.

Στη συνέχεια μελετήθηκε η συμπεριφορά του κράματος σε τριβή ολίσθησης με αντιμαχόμενο υλικό την σφαίρα από χάλυβα, ενώ μελετήθηκε επίσης η συμπεριφορά του σε ερπυσμό μέσω μετρήσεων νανοδιείσδυσης σε δύο διαφορετικά βάθη. Μετρήθηκαν επίσης η σκληρότητα και η μικροσκληρότητά του, καθώς και οι μηχανικές του ιδιότητες μέσω δοκιμών θλίψης.

Το κράμα μελετήθηκε τέλος ως προς τη συμπεριφορά του στη διάβρωση σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl που προσομοιάζει τη σύνθεση του θαλασσινού νερού, ενός ιδιαίτερα επιβαρυντικού περιβάλλοντος για τα μέταλλα. Τα αποτελέσματα της μελέτης δείχνουν ότι το κράμα παρουσίασε ιδιαίτερα χαμηλούς ρυθμούς διάβρωσης συνολικά, ωστόσο φαίνεται να είναι επιρρεπές σε τοπικές μορφές διάβρωσης οπών.

Τα ευρήματα αυτής της μελέτης συμβάλλουν στην κατανόηση των ιδιοτήτων και των πιθανών εφαρμογών του κράματος  $\text{CoCrFeNiTi}_{0.35}$  σε διάφορες προηγμένες βιομηχανικές εφαρμογές.

## **ABSTRACT**

This master thesis was conducted at the Applied Metallurgy Laboratory of the Department of Materials Science at the university of Ioannina, with the aim of synthesizing and studying the characteristics of the multi-element alloy CoCrFeNiTi<sub>0.35</sub>. This alloy belongs to the family of alloys referred to in the international literature as high entropy alloys (HEAs).

For the synthesis of the alloy, a vacuum arc furnace was used, and the alloy was remelted five times to ensure proper mixing and better homogenization. The alloy was then metallographically prepared through grinding, polishing, and electroetching processes to highlight its microstructure. The microstructure and phase composition were studied using scanning electron microscopy (SEM) and X-ray diffraction (XRD). The observed structure appeared to meet phase prediction criteria, consisting primarily of a solid FCC solution, with a small extent of intermetallic compounds or solid solutions with a BCC structure. Notably, a significant segregation of the Ti element was observed throughout the interdendritic region of the alloy.

The behavior of the alloy during sliding wear was investigated using a steel ball as the counter body. Additionally, its creep behavior was studied using nano-indentation measurements at two different depths. The hardness and micro-hardness were measured, and the mechanical properties were evaluated through compression tests.

Finally, the corrosion behavior of the alloy was assessed in an aqueous 3.5% NaCl solution, simulating the composition of seawater, a particularly harsh environment for metals. The results showed that the alloy exhibited very low overall corrosion rates; however, it appeared to be prone to localized pitting corrosion.

The findings of this study contribute to the understanding of the properties and potential applications of the CoCrFeNiTi<sub>0.35</sub> alloy in various advanced industrial applications.

## Πρόλογος

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή με τίτλο «**Ανάπτυξη και Χαρακτηρισμός Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας στο Σύστημα CoCrFeNiTi**» εκπονήθηκε στο εργαστήριο εφαρμοσμένης μεταλλουργίας του τμήματος επιστήμης υλικών υπό την επίβλεψη του Καθηγητή κ.Αλέξανδρου Καράντζαλη .

Στόχος της διατριβής ήταν η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός της μικροδομής και των ιδιοτήτων του πολυστοιχειακού κράματος CoCrFeNiTi<sub>0.35</sub>, το οποίο ανήκει στην ευρύτερη οικογένεια των κραμάτων που αναφέρονται στη διεθνή βιβλιογραφία ως κράματα υψηλής εντροπίας(High Entropy Alloys –Heas) .

Η εργασία χωρίζεται σε 2 βασικά μέρη, το Α' μέρος όπου αποτελεί το θεωρητικό σκέλος της εργασίας και το Β' μέρος όπου γίνεται η παρουσίαση της πειραματικής διαδικασίας και παρουσιάζονται τα αποτελέσματα.

Στο θεωρητικό μέρος που αποτελείται από τα κεφάλαια 1 και 2, πραγματοποιείται μία εισαγωγή στους ορισμούς των κραμάτων υψηλής εντοπίας, τις θερμοδυναμικές τους παραμέτρους και τα εμπειρικά κριτήρια πρόβλεψης φάσεων που απορρέουν από αυτές. Στο κεφάλαιο 1 γίνεται επίσης αναφορά στις μεθόδους σύνθεσης των κραμάτων.

Στη συνέχεια στο κεφάλαιο 2 γίνεται μια εκτενής αναφορά στις ιδιότητες των κραμάτων υψηλής εντοπίας καθώς και η επίδραση των κραματικών στοιχείων στις ιδιότητες τους, τόσο στις μηχανικές όσο και στη συμπεριφορά σε διάβρωση. Επίσης γίνεται αναφορά σε πιθανές χρήσεις των κραμάτων, σε πλήθος εφαρμογών, ενώ στο τέλος του κεφαλαίου πραγματοποιείται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση των χαρακτηριστικότερων κραμάτων υψηλής εντοπίας που εμφανίζονται στη διεθνή βιβλιογραφία με βάση την μικροδομή τους.

Στο Β' μέρος, αρχικά στο κεφάλαιο 3 γίνεται μια σύντομη περιγραφή του συνόλου των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν τόσο για την σύνθεση όσο και για τον χαρακτηρισμό του κράματος. Στη συνέχεια στο κεφάλαιο 4 περιγράφεται αναλυτικά η πειραματική διαδικασία καθώς και τα αποτελέσματα που προέκυψαν έπειτα από ανάλυση όπου αυτό απαιτείται. Επιπλέον επιχειρείται μία αξιολόγηση των αποτελεσμάτων καθώς και σύγκριση με αποτελέσματα από τη διεθνή βιβλιογραφία, όπου αυτό είναι εφικτό.

Τέλος υπάρχει παράρτημα όπου εξηγείται αναλυτικά η διαδικασία της ανάλυσης των δεδομένων της νανοδιείσδυσης για την εξαγωγή αποτελεσμάτων .



### Κατάλογος εικόνων

<u>Εικόνα 1</u>	Η πορεία του αριθμού των δημοσιεύσεων πάνω στα κράματα υψηλής εντροπίας από το 2004 έως το 2020, όπου παρατηρείται η εκθετική αύξηση του ερευνητικού ενδιαφέροντος στον τομέα. [1]
<u>Εικόνα 2</u>	Σχηματική αναπαράσταση του χάρτη των κραμάτων βάσει διαμορφωτικής εντροπίας [2].
<u>Εικόνα 3</u>	Απεικόνιση του έντονα παραμορφωμένου πλέγματος στα κράματα υψηλής εντροπίας και η αλληλεπίδραση του με τις διαταραχές, τα ηλεκτρόνια, τα φωνόνια και τις ακτίνες Χ [3].
<u>Εικόνα 4</u>	Απεικόνιση της σχέσης μεταξύ του παράγοντα $\delta$ και της ενθαλπίας ανάμιξης $\Delta H_{mix}$ για τα πολυστοιχειακά κράματα υψηλής εντροπίας. Ως στερεό διάλυμα αναφέρονται τα κράματα που αποτελούνται αποκλειστικά από στερεό διάλυμα. Ως τακτοποιημένα στερεά διαλύματα θεωρούνται αυτά που περιέχουν μικρές ποσότητες κατακρμνησμάτων στερεού διαλύματος ενώ ως ενδιάμεση φάση αναφέρονται τα κράματα που περιέχουν κατακρμνήσματα ενδομεταλλικών φάσεων. Με κόκκινο χρώμα σημειώνονται τα κράματα που σχεδιάστηκαν με το κριτήριο σχηματισμού φάσεων για τα κράματα υψηλής εντροπίας [4].
<u>Εικόνα 5</u>	Διάγραμμα όπου απεικονίζεται η σχέση μεταξύ των παραμέτρων $\delta$ και $\Omega$ για πολυστοιχειακά κράματα. Ως στερεά διαλύματα αναφέρονται τα κράματα που έχουν μία μόνο φάση στερεού διαλύματος, ενδομεταλλικά αυτά που περιέχουν ενδομεταλλικές και άλλες ordered φάσεις, ενώ με S+I αναφέρονται αυτά που εκτός από στερεό διάλυμα μπορεί να περιέχουν κατακρμνήσματα ordered φάσης. Ως BMGs αναφέρονται τα κράματα που εμφανίζουν άμορφη φάση [5].
<u>Εικόνα 6</u>	Διάγραμμα απεικόνισης της σχέσης μεταξύ της τιμής του παράγοντα VEC και του σχηματισμού φάσεων BCC και FCC για τρία συστήματα κραμάτων υψηλής εντροπίας. Τα κενά σχήματα συμβολίζουν την καθαρή FCC φάση, τα ημι-χρωματισμένα το μίγμα FCC και BCC φάσεων, ενώ τα γεμάτα σχήματα την καθαρή BCC [6].
<u>Εικόνα 7</u>	Σχηματική απεικόνιση της ατομικής πλήρωσης γύρω από ένα άτομο μέσω της στερεάς γωνίας. α) Γύρω από το μεγαλύτερο άτομο β) γύρω από το μικρότερο άτομο, $r$ η μέση ατομική ακτίνα των ατόμων στο κράμα [7].
<u>Εικόνα 8</u>	Γράφημα όπου καταγράφονται οι τιμές του παράγοντα $\gamma$ και του παράγοντα $\delta$ , από πλήθος αντιπροσωπευτικών πειραματικών αποτελεσμάτων, σχετικών με την επιλογή φάσεων στα HEAs. Η τιμή $\gamma=1,17$ φαίνεται να διαχωρίζει ξεκάθαρα τα στερεά διαλύματα από τις ενδομεταλλικές φάσεις [7].
<u>Εικόνα 9</u>	Πίνακας ενθαλπιών, όπου εμφανίζονται οι ενθαλπίες σχηματισμού των ενώσεων δύο στοιχείων με την χαμηλότερη ενέργεια σε σχέση με το διαχωρισμό φάσεων σε δύο καθαρά στοιχεία [8].

<u>Εικόνα 10</u>	Γράφημα κ <sub>1</sub> <sup>Cr</sup> (T <sub>A</sub> )-ΔΗΙΜ/ΔΗmix για κράματα υψηλής εντροπίας που έχουν υποστεί ανόπτηση, με διαφορετικά ποσοστά φάσεων μετά την ανόπτηση [9].
<u>Εικόνα 11</u>	Σύνοψη των μεθόδων παραγωγής κραμάτων υψηλής εντροπίας και των αντιπροσωπευτικότερων τεχνικών κάθε κατασκευαστικής οδού.
<u>Εικόνα 12</u>	Σχηματική απεικόνιση της τήξης με χρήση τόξου [10].
<u>Εικόνα 13</u>	α)Σφαιρόμυλος Szegvari attritor b)σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας του με τα κύρια μέρη του θαλάμου ανάδευσης c,d) σχηματική απεικόνιση της συνεχούς θραύσης-επανασυγκόλλησης των σωματιδίων του κράματος σε φθίνουσες κοκκομετρίες [11] .
<u>Εικόνα 14</u>	Σχηματική αναπαράσταση ενός πλήρους συστήματος SPS(Spark Plasma Sintering) της Sinter Lab Instrument ,για την συμπίεση και πυροσυσσωμάτωση των κόνεων που παράγονται με μηχανική κραμάτωση [12].
<u>Εικόνα 15</u>	Οι τιμές σκληρότητας 20 κραμάτων υψηλής εντροπίας που έχουν μελετηθεί εκτενώς και η σύγκριση με συμβατικά κράματα που βασίζονται στα στοιχεία Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni-Ti και V.Η γραμμοσκιασμένη περιοχή απεικονίζει το εύρος σκληρότητας για κάθε κραματικό σύστημα. [3].
<u>Εικόνα 16</u>	Η εξέλιξη της κρυσταλλικής δομής με διαφορετικά ποσοστά Al σε πέντε κράματα υψηλής εντροπίας.Στο γράφημα φαίνεται η επίδραση του Al καθώς με την αύξηση του ποσοστού οδηγεί στη μετατροπή της δομής από FCC σε μείγμα FCC+BCC και τελικά σε δομές BCC [13].
<u>Εικόνα 17</u>	Απεικόνιση της σκληρότητας και της σταθεράς πλέγματος στο σύστημα CuCoNiCrAlXFe.A)Καταγραφή της σκληρότητας του κράματος Β)Η αύξηση της σταθεράς πλέγματος στην FCC φάση C) Η αύξηση της σταθεράς πλέγματος στην FCC φάση [14].
<u>Εικόνα 18</u>	Η κρυσταλλική δομή των καθαρών μετάλλων Al,Co,Cr,Cu,Fe,Mn,Ni,Ti, οι σταθερές πλέγματος καθώς και οι ατομικές τους ακτίνες [13]
<u>Εικόνα 19</u>	Γράφημα καμπυλών τάσης-παραμόρφωσης σε δοκιμή θλίψης για το κράμα AlCoCrFeNiTix (x=0,0.5,1.0,1,5) [15].
<u>Εικόνα 20</u>	Διάγραμμα όπου συνοψίζεται το δυναμικό διάδρωσης Ecorr (σε mVsce)και το δυναμικό οπών (E <sub>pit</sub> σε mVsce) για δοκιμή σε υδατικό διάλυμα 0.6 M NaCl στους 25°C.Στο διάγραμμα παρουσιάζεται το κράμα CoCrFeNi ,καθώς και τιμές για διάφορα συμβατικά κράματα από μελέτες [16].
<u>Εικόνα 21</u>	Η επίδραση του ποσοστού Cu στο ρυθμό διάβρωσης διαφορετικών κραμάτων CuCrFeNiMn [17].
<u>Εικόνα 22</u>	Καμπύλες πόλωσης για το κράμα CoCrFeNiAl0.9 ,CoCrFeNi και Ti0,3(CoCrFeNi)0.7 σε διάλυμα 0.6M NaCl .b)c)Η μικροδομή του CoCrFeNiAl0.9 σε δύο μεγεθυσσεις, d)e) Η μικροδομή του CoCrFeNi σε δύο μεγεθυσσεις f)g)η μικροδομή του Ti0,3(CoCrFeNi)0.7 αντίστοιχα.
<u>Εικόνα 23</u>	Σχηματική απεικόνιση του μοντέλου παραγωγής προστατευτικού ως προς τη φθορά στρώματος οξειδίων από τα ψήγματα φθοράς σε 5 στάδια α) δημιουργία ψηγμάτων μέσω προσκόλλησης b)εκλέπτυνση ,οξείδωση και συσσωμάτωση c)συμπύεση των συσσωμάτων d)δημιουργία λείου στρώματος

	πάνω από τα συμπιεσμένα σωματίδια e)κατάρρευση του στρώματος και δημιουργία νέων προστατευτικών στρωμάτων σε άλλες περιοχές [18].
<u>Εικόνα 24</u>	Καμπύλες φορτίου παραμόρφωσης για ένα έλαστο-πλαστικό στερεό και b)για ένα βίσκο-ελαστικό στερεό όπου εμφανίζεται ερπυσμός [19].
<u>Εικόνα 25</u>	Ανασκόπηση των γραφικών παραστάσεων φορτίου-βάθους διείσδυσης που προκύπτουν κατά τις δοκιμές ερπυσμού με 4 διαφορετικές μεθόδους a)Μέθοδος σταθερής μετατόπισης b)Μέθοδος σταθερού ρυθμού φόρτισης c)Μέθοδος σταθερού ρυθμού παραμόρφωσης d)Μέθοδος σταθερού φορτίου [20].
<u>Εικόνα 26</u>	Εικόνα ηλεκτρονιακής μικροσκοπίας SEM από την αιχμή του διεισδυτή Berkovich που χρησιμοποιείται στη νανοδιείσδυση [19].
<u>Εικόνα 27</u>	Σχηματική απεικόνιση της γεωμετρίας του διεισδυτή Berkovich [21].
<u>Εικόνα 28</u>	Γεωμετρική απεικόνιση του διεισδυτή Berkovich και των παραμέτρων διείσδυσης [19].
<u>Εικόνα 29</u>	Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού αυτό-ίασης και της αντίστασης στην ιονίζουσα ακτινοβολία των κραμάτων υψηλής εντροπίας [22].
<u>Εικόνα 30</u>	Συνοπτικό διάγραμμα της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία.
<u>Εικόνα 31</u>	Η υδραυλική πρέσα του εργαστηρίου εφαρμοσμένης μεταλλουργίας στην οποία γίνεται η συμπίεση των μεταλλικών κόνεων προς σχηματισμό του pellet.
<u>Εικόνα 32</u>	Ο φούρνος τόξου εν κενώ(VAM) του εργαστηρίου εφαρμοσμένης μεταλλουργίας. Στο κάτω μέρος διακρίνεται η μηχανική αντλία κενού.
<u>Εικόνα 33</u>	Η συσκευή θερμού εγκιβωτισμού των δοκιμών Labopress 1 της εταιρείας Struers.
<u>Εικόνα 34</u>	Η μηχανή λείανσης και στίλβωσης του εργαστηρίου Rotorol-25 ,της εταιρείας Struers .
<u>Εικόνα 35</u>	Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την ηλεκτροχημική προσβολή (electroetching) των δοκιμών.
<u>Εικόνα 36</u>	Το μικροσκληρόμετρο Schimadzu HV του εργαστηρίου στο οποίο μετρήθηκε η μικροσκληρότητα του κράματος.
<u>Εικόνα 37</u>	Το τριβόμετρο ball on disc της εταιρείας CMS-INSTRUMENTS που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της συμπεριφοράς του κράματος στη φθορά.
<u>Εικόνα 38</u>	Μηχανή εφελκυσμού -θλίψης Galdabini Sun 10 με προσαρμοσμένες τις βάσεις για τη δοκιμή της θλίψης.
<u>Εικόνα 39</u>	Ο γαλβανοστάτης ποτενσιοστάτης,Reference 600 της εταιρείας Gamry που χρησιμοποιήθηκε για την κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση.
<u>Εικόνα 40</u>	Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης(SEM) JEOL 6510 LV του τμήματος επιστήμης υλικών που χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό του κράματος.
<u>Εικόνα 41</u>	Περιθλασίμετρο ακτίνων-χ (XRD) D8-Advance της Bruker.
<u>Εικόνα 42</u>	Νανοδιεισδυτής Schimadzu DUH-211S του εργαστηρίου μεταλλουργίας της εταιρείας (Dynamic ultra micro hardness tester).

<u>Εικόνα 43</u>	Εικόνα SEM του κράματος CoCrFeNiTi0.35 μετά από ηλεκτροχημική προσβολή σε κανινική και λειτουργία οπισθοσκέδασης,σε τρεις μεγεθύνσεις A)B) x 100, C),D) x 300 E)F) x 1000.
<u>Εικόνα 44</u>	Στοιχειακή χαρτογράφηση του as-cast κράματος CoCrFeNiTi0.35 μετά από ηλεκτροχημική προσβολή.
<u>Εικόνα 45</u>	Στοιχειακή χαρτογράφηση του as-cast κράματος CoCrFeNiTi0.35
<u>Εικόνα 46</u>	Εικόνα SEM του κράματος CoCrFeNiTi0.35 και οι περιοχές στις οποίες έγινε στοιχειακή ανάλυση.
<u>Εικόνα 47</u>	Στοιχειακή ανάλυση EDS των σημείων της επιφάνειας του κράματος CoCrFeNiTi0.35 που επιλέχθηκαν στην Εικόνα 46
<u>Εικόνα 48</u>	Line Scan σημειακή ανάλυση σε περιοχή του κράματος CoCrFeNiTi0.35 όπου υπάρχει διαχωρισμός φάσεων.
<u>Εικόνα 49</u>	Περιθλασιογράφημα ακτίνων-X του κράματος CoCrFeNiTi0.35
<u>Εικόνα 50</u>	Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας της φθοράς ολίσθησης με τη χρήση τριβομέτρου ball on disk [23].
<u>Εικόνα 51</u>	Σχηματική απεικόνιση της διεύρυνσης του ίχνους επαφής με την απόσταση κατά τη διάρκεια της φθοράς ολίσθησης με τη διαδικασία ball on disk .
<u>Εικόνα 52</u>	Γράφημα αθροιστικής απώλειας μάζας συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για 4 δοκίμια CoCrFeNiTi0.35.
<u>Εικόνα 53</u>	Γραφική παράσταση της απώλειας μάζας-απόστασης ολίσθησης ,για την περιοχή σταθερού ρυθμού φθοράς (έχοντας αφαιρέσει την περιοχή “run-in”) για 4 δοκίμια CoCrFeNiTi0.35.Από το γραμμικό fitting υπολογίζεται η κλίση της ευθείας.
<u>Εικόνα 54</u>	Η μορφολογία λόφων και κοιλάδων καθώς και η δια πλάτυση -στένωση του ίχνους με περιοδικότητα, όπως φαίνονται στο οπτικό μικροσκόπιο
<u>Εικόνα 55</u>	Εικόνες SEM του ίχνους φθοράς του κράματος CoCrFeNiTi0.35 μετά από 2000m ,σε δυο μεγεθύνσεις. Οι εικόνες B,D προέρχονται από τη λειτουργία BEC και φανερώνουν την έντονη παρουσία οξειδίων (μαύρο χρώμα).
<u>Εικόνα 56</u>	Εικόνα SEM της επιφάνειας φθοράς καθώς και τα σημεία τα οποία επιλέχθηκαν για την στοιχειακή ανάλυση EDS.Στις εικόνες B-D) φαίνεται η παρουσία των στοιχείων του κράματος ενώ διακρίνεται η παρουσία οξυγόνου.
<u>Εικόνα 57</u>	A)Εικόνα SEM των ψηγμάτων που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια της φθοράς από το κράμα CoCrFeNiTi0.35 .B)Οι περιοχές των ψηγμάτων που επιλέχθηκαν για την στοιχειακή ανάλυση.
<u>Εικόνα 58</u>	Αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης EDS από τις περιοχές των ψηγμάτων που επιλέχθηκαν.
<u>Εικόνα 59</u>	Γράφημα τάσης-παραμόρφωσης για τη δοκιμή θλίψης των τριών δοκιμίων του κράματος CoCrFeNiTi0.35
<u>Εικόνα 60</u>	Γραφική παράσταση βάθους διείδυσης -χρόνου για έναν κύκλο φόρτισης αποφόρτισης χωρίς διατήρηση φορτίου, με βάθος 1000nm,στο κράμα CoCrFeNiTi0.35.
<u>Εικόνα 61</u>	Γραφική παράσταση φόρτισης του κράματος CoCrFeNiTi0.35 ως τα 2000 nm όπου διακρίνεται η ομαλή μορφή της καμπύλης και η απουσία serrations.

<u>Εικόνα 62</u>	Χαρακτηριστικό παράδειγμα της καμπύλης ερπυσμού βάθους-χρόνου μαζί με το fitting των δεδομένων και τις παραμέτρους που προκύπτουν από αυτό.
<u>Εικόνα 63</u>	Παράδειγμα της μορφής της καμπύλης $\ln(1/h \cdot dh/dt) - \ln \left( \frac{h}{h_0} \right) (H)$ , και το γραμμικό fitting από το οποίο εξάγεται η τιμή του εκθέτη τάσης n.
<u>Εικόνα 64</u>	Καμπύλη κυκλικής πόλωσης για υδατική διάβρωση του κράματος CoCrFeNiTi0.35 σε διάλυμα 3,5% NaCl.
<u>Εικόνα 65</u>	Παράδειγμα της μορφής των πεοραματικών δεδομένων που λαμβάνονται από τη δοκιμή της νανοδιείσδυσης.
<u>Εικόνα 66</u>	Πίνακας των υπολογισθέντων τιμών από τα πειραματικά δεδομένα για κάθε δοκιμή νανοδιείσδυσης.

### Κατάλογος Πινάκων

<u>Πίνακας 1</u>	Η διαμορφωτική εντροπία συναρτήσει του αριθμού των στοιχείων σε ισοατομικά κράματα [3]
<u>Πίνακας 2</u>	Σύγκριση των ποσοτήτων $\Delta H_{mix}$ , $\Delta S_{mix}$ και $\Delta G_{mix}$ μεταξύ των στοιχειακών φάσεων, ενώσεων και στερεών διαλυμάτων [24].
<u>Πίνακας 3</u>	Χαρακτηριστικά παραδείγματα των συχνότερα εμφανιζόμενων μικροδομών και ενδομεταλλικών φάσεων στα κράματα υψηλής εντοπίας, καθώς και τα αντίστοιχα εύρη σκληρότητας τους [25].
<u>Πίνακας 4</u>	Οι κυριότεροι μηχανισμοί φθοράς, οι ορισμοί τους και τα κύρια χαρακτηριστικά τους [26]
<u>Πίνακας 5</u>	Βιβλιογραφικές πηγές για κράματα υψηλής εντροπίας που εμφανίζουν BCC δομή.
<u>Πίνακας 6</u>	Βιβλιογραφικές πηγές για τα αντιπροσωπευτικότερα πυρίμαχα κράματα υψηλής εντροπίας που εμφανίζουν BCC δομή.
<u>Πίνακας 7</u>	Βιβλιογραφικές πηγές για τα αντιπροσωπευτικότερα κράματα με FCC δομή.

<u>Πίνακας 8</u>	Βιβλιογραφικές πηγές για το κράμα AlCoCtCuFeNi που εμφανίζει συνδυασμό FCC & BCC δομής.
<u>Πίνακας 9</u>	Βιβλιογραφικές πηγές για κράματα υψηλής εντροπίας που εμφανίζουν HCP δομές .
<u>Πίνακας 10</u>	Η σύσταση του κράματος σε ατομικό ποσοστό και ποσοστό κατά βάρος ανά στοιχείο.
<u>Πίνακας 11</u>	Θεωρητική σύσταση του κράματος και η πραγματική όπως προέκυψε από την στοιχειακή ανάλυση σε διάφορα σημεία του κράματος.
<u>Πίνακας 12</u>	Συγκεντρωτικός πίνακας των τιμών των διαφόρων κριτηρίων σχηματισμού στερεού διαλύματος για το κράμα CoCrFeNiTi0.35.
<u>Πίνακας 13</u>	Πίνακας ενθαλπιών σχηματισμού δομών με τη χαμηλότερη δυνατή ενέργεια για ενώσεις δύο στοιχείων ,σε σχέση με το διαχωρισμό τους σε καθαρά στοιχεία.
<u>Πίνακας 14</u>	Τα ατομικά ποσοστά ανά στοιχείο που προέκυψαν κατά την ανάλυση EDS στις επιλεγμένες περιοχές της επιφάνειας του κράματος (Εικόνα 45).
<u>Πίνακας 15</u>	Πίνακας των ενθαλπιών ανάμιξης μεταξύ των στοιχείων που συμμετέχουν στο κράμα (KJ/mole) [27] καθώς και της ηλεκτροαρνητικότητας τους.
<u>Πίνακας 16</u>	Η σκληρότητα του κράματος ανά μέτρηση κατά την μικροσκληρομέτρηση και η προκύπτουσα μέση τιμή.
<u>Πίνακας 17</u>	Συγκεντρωτικός πίνακας των τιμών του μέτρου ελαστικότητας Eit, του εκθέτη τάσης nit και της σκληρότητας HV για το κράμα CoCrFeNiTi0.35 για τα 1000nm και 2000 nm.
<u>Πίνακας 18</u>	Συγκεντρωτικός πίνακας των τιμών του μέτρου ελαστικότητας Eit, του εκθέτη τάσης nit και της σκληρότητας HV για το κράμα CoCrFeNiTi0.35 για τα 1000nm και 2000 nm.
<u>Πίνακας 19</u>	Συγκεντρωτικός πίνακας του εκθέτη τάσης, του εκθέτη ευαισθησίας τάσης m, του κρίσιμου όγκου Vcrit ,του βάθους διείδυσης hcreep και της μέγιστης διατμητικής τάσης $\tau_{max}$
<u>Πίνακας 20</u>	Αποτελέσματα τιμών ρεύματος και δυναμικού διάβρωσης για τα 3 δοκίμια.

### **Σκοπός**

Σκοπός της παρούσας μεταπτυχιακής διατριβής είναι ο σχεδιασμός, η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός του κράματος υψηλής εντροπίας CoCrFeNiTiO.35. Η σύνθεση αφορά την παρασκευή του κράματος σε φούρνο τήξης με τόξο σε προστατευτική ατμόσφαιρα. Ο χαρακτηρισμός του κράματος περιλαμβάνει αρχικά τη μελέτη της μικροδομής μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και περίθλασης ακτίνων Χ.

Στη συνέχεια, σκοπός είναι η εξαγωγή των μηχανικών ιδιοτήτων του κράματος μέσω μικρο και νανο-σκληρομέτρησης, καθώς και δοκιμής θλίψης. Το κράμα εξετάστηκε επίσης ως προς τη συμπεριφορά του σε τριβή ολίσθησης, υδατική διάβρωση καθώς και ως προς τη συμπεριφορά του σε ερπυσμό, μέσω της τεχνικής της νάνο-διείσδυσης.

Συμπερασματικά, η μελέτη και ο χαρακτηρισμός του κράματος αναμένεται να παρέχουν πολύτιμες πληροφορίες για την αξιολόγηση του. Η θεωρητική κατανόηση της μικροδομής και της παρουσίας φάσεων, σε συνδυασμό με την αξιολόγηση των μηχανικών ιδιοτήτων, θα συμβάλλουν σημαντικά στην εκτίμηση της καταλληλότητάς του για προηγμένες βιομηχανικές εφαρμογές.

## Α.Θεωρητικό μέρος

### Κεφάλαιο 1

#### Εισαγωγή στα Κράματα Υψηλής Εντροπίας

##### 1.1 Εισαγωγή

Η εξέλιξη του ανθρώπινου πολιτισμού είναι άρρηκτα συνδεδεμένη με την ικανότητα ανάπτυξης τεχνολογίας και αυτή με τη σειρά της άμεσα εξαρτώμενη από τα διαθέσιμα υλικά. Αυτό μπορεί να το διαπιστώσει κανείς κοιτάζοντας την πορεία της ανθρώπινης εξέλιξης και βλέποντας, ότι ολόκληρες χρονικές περίοδοι χαρακτηρίζονται από το υψηλότερης τεχνολογίας διαθέσιμο υλικό της εποχής. Έτσι γίνεται λόγος για την εποχή της πέτρας και στη συνέχεια την εποχή των μετάλλων, αρχικά του χαλκού και στη συνέχεια του σιδήρου .

Η εξέλιξη της μεταλλουργίας, ήδη από την αρχαιότητα δείχνει ότι η χρήση καθαρών μετάλλων δεν δίνει τις κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες, και η χρήση καθαρών μετάλλων περιορίζεται περισσότερο σε τομείς όπως τα κοσμήματα . Από νωρίς λοιπόν αναγνωρίστηκε η αξία της κραμάτωσης, δημιουργήθηκαν έτσι κράματα του χαλκού με κασσίτερο για την κατασκευή εργαλείων και όπλων, ενώ στη συνέχεια ο σίδηρος βελτιώθηκε με την προσθήκη του άνθρακα και άλλων κραματικών στοιχείων. Ο ακριβέστερος έλεγχος του άνθρακα και η ανακάλυψη νέων στοιχείων την εποχή της βιομηχανικής επανάστασης και έπειτα, έδωσε ποιοτικότερους χάλυβες [1].

Ο 20ς αιώνας με τη συστηματικότερη έρευνα πάνω στη μεταλλουργία, έδωσε τους ανοξείδωτους χάλυβες, τα κράματα του αλουμίνιου και τιτανίου, ενώ από το δεύτερο μισό του αιώνα κατασκευάστηκαν τα πρώτα υπερκράματα νικελίου, ενδομεταλλικές ενώσεις και κράματα, καθώς και μεταλλικοί ύαλοι για εξειδικευμένες εφαρμογές [3].

Βλέπει κανείς ότι η σύνθεση των κραμάτων ακολουθούσε την πορεία της επιλογής ενός κύριου στοιχείου και στη συνέχεια την προσθήκη σε αυτό μικρών ποσοτήτων άλλων κραματικών στοιχείων με σκοπό την βελτίωση των ιδιοτήτων του. Στη βιβλιογραφία ο Γερμανός επιστήμονας και μεταλλουργός Franz Karl Archard είναι ο μόνος που μελέτησε κράματα στα οποία συμμετέχουν πολλά στοιχεία σε ίσες ποσότητες κατά μάζα, όπου συνθέτοντας κράματα πέντε έως επτά στοιχείων κάθε φορά, κατέληξε στο συμπέρασμα ότι οι ιδιότητες των πολυστοιχειακών αυτών κραμάτων ήταν διαφορετικές αλλά χωρίς πρακτικό ενδιαφέρον [3].

Ακόμα και στην πιο σύγχρονη εποχή, βασιζόμενοι στη γνώση της κλασικής μεταλλουργίας και στα διαγράμματα φάσης, δύο και τριών στοιχείων, η σύνθεση κραμάτων με περισσότερα στοιχεία σε μεγάλα ποσοστά δεν προτεινόταν. Αυτό συμβαίνει διότι στα διαγράμματα φάσεων, εμφανίζονται πολλές δομές με



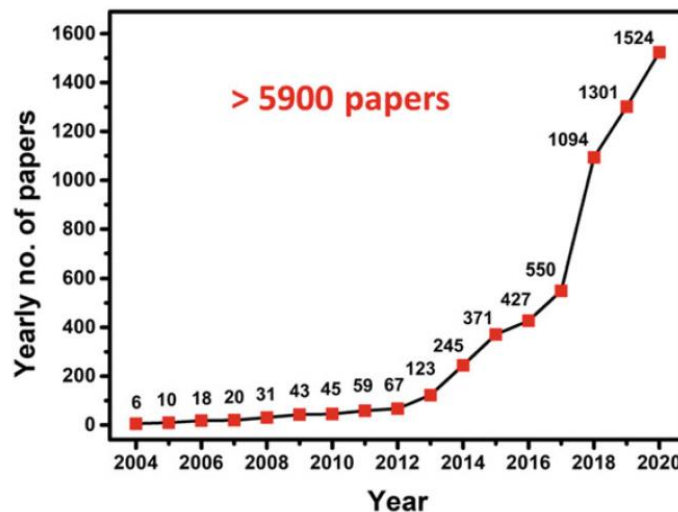
στοιχειομετρική η σχεδόν στοιχειομετρική σύνθεση, όπως οι ενδομεταλλικές ενώσεις και οι ενδιάμεσες φάσεις. Επομένως η δημιουργία κραμάτων με μεγάλα ποσοστά πολλών στοιχείων, θα κατέληγε σε περίπλοκα και ψαθυρά κράματα .

Στα τέλη της δεκαετίας του '80 και τις αρχές του '90 ξεκίνησε από δύο ανεξάρτητες ομάδες ερευνητών, του καθηγητή Brian Cantor στην Αγγλία και του καθηγητή Jin-Wei Yeh στην Ταϊβάν, η σύνθεση και η μελέτη κραμάτων στα οποία περιέχονται περισσότερα στοιχεία σε ισοατομικά η σχεδόν ισοατομικά ποσοστά [1, p. 49]. Το 2004 έγιναν και από τις δύο ομάδες, αρχικά από τον J.W Yeh [14] και στη συνέχεια από τον B.Cantor [28] οι πρώτες δημοσιεύσεις στις οποίες αναφέρεται ο όρος κράματα υψηλής εντροπίας. Παρά τις προβλέψεις ότι τέτοιου είδους ισοατομικά κράματα θα κατέληγαν σε κράματα με μεγάλο πλήθος φάσεων και ενδομεταλλικών ενώσεων, καθιστώντας τα ψαθυρά και χωρίς πρακτικό ενδιαφέρον, παρατηρήθηκε ότι σχηματίστηκαν κράματα αποτελούμενα από μία κυρίως φάση στερεού διαλύματος FCC. Σε κάθε περίπτωση ο συνολικός αριθμός των φάσεων που προκύπτουν είναι μικρότερος από τον μέγιστο αριθμό φάσεων σε ισορροπία που επιτρέπεται από το νόμο του Gibbs για τις φάσεις .

$$P + F = C + 1 \quad (1)$$

Όπου F οι βαθμοί ελευθερίας του συστήματος που διατηρείται σε ισορροπία μεταξύ αριθμού φάσεων P , περιέχοντας C στοιχεία σε σταθερή πίεση .

Έκτοτε έχει υπάρξει πλήθος δημοσιεύσεων πάνω σε αυτό τον νέο τομέα της μεταλλουργίας.



**Εικόνα 1:** Η πορεία του αριθμού των δημοσιεύσεων πάνω στα κράματα υψηλής εντροπίας από το 2004 έως το 2020, όπου παρατηρείται η εκθετική αύξηση του ερευνητικού ενδιαφέροντος στον τομέα [1, p. 58].

## 1.2 Ορισμός Των Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Ο ορισμός των κραμάτων υψηλής εντροπίας ακολουθεί δύο διαφορετικές προσεγγίσεις, η μία βασισμένη στη σύνθεση του κράματος και η άλλη στην εντροπία του. Ο πρώτος ορισμός προτάθηκε το 2001 και αφορά τη σύνθεση. Σύμφωνα με αυτόν ως κράμα υψηλής εντροπίας ορίζεται ένα κράμα που περιέχει τουλάχιστον πέντε κύρια στοιχεία το καθένα σε ποσοστό 5-35% ,ενώ στον ορισμό περιλαμβάνονται και στοιχεία που μπορούν να υπάρξουν σε μικρότερο ποσοστό του 5% [4].

Ο δεύτερος ορισμός βασίζεται στην εντροπία του κράματος και ορίζει ως κράμα υψηλής εντροπίας, ένα κράμα που έχει εντροπία μεγαλύτερη από  $1.61 R$  στην τυχαία κατάσταση στερεού διαλύματος.

$$\Delta S_{mix} \geq 1.61 R \quad (2)$$

Οι δύο ορισμοί μπορούν να περιγράψουν μεγάλο εύρος συνθέσεων κραμάτων και σε μεγάλο βαθμό αλληλεπικαλύπτονται. Οι ορισμοί αυτοί δεν είναι φυσικά αυθαίρετοι αλλά προέρχονται από θερμοδυναμικές ιδιότητες του συστήματος. Αρχικά η συνολική εντροπία ανάμιξης ενός κράματος έχει 4 συνεισφορές, τη διαμορφωτική εντροπία, τη δονητική, την μαγνητικού διπόλου και την εντροπία λόγω ηλεκτρονιακής τυχειότητας. Η διαμορφωτική εντροπία είναι η κυρίαρχη εντροπία του συστήματος και μπορούμε να τη θεωρήσουμε τη μόνη συνεισφορά ώστε να αποφευχθούν περίπλοκοι υπολογισμοί [3].

Η διαμορφωτική εντροπία σε ένα σύστημα δίνεται από την εξίσωση Boltzman

$$\Delta S_{conf} = k_B \ln w \quad (3)$$

όπου  $k_B$  η σταθερά Boltzmann και  $w$  ο αριθμός των τρόπων με τους οποίους μοιράζεται η διαθέσιμη ενέργεια μεταξύ των σωματιδίων του συστήματος.

Για ένα τυχαίο στερεό διάλυμα  $n$ -στοιχείων όπου κάθε  $i$ -στοιχείο αποτελεί ένα κλάσμα mole  $X_i$  , η διαμορφωτική εντροπία ανά mole δίνεται από τη σχέση

$$\Delta S_{conf} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i \quad (4)$$

Όπου  $R$  η σταθερά των αερίων  $8,314 \text{ J/K/mol}$ .

Επομένως για ένα κράμα ισοατομικής σύστασης στην υγρή φάση ή σε μορφή στερεού διαλύματος, η διαμορφωτική εντροπία του ανά mole υπολογίζεται από τη σχέση

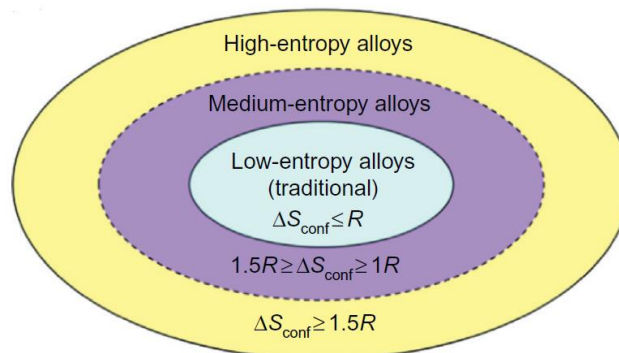
$$\Delta S_{conf} = -k \ln w = -R \left( \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} + \dots + \frac{1}{n} \ln \frac{1}{n} \right) = -R \ln \frac{1}{n} \quad (5)$$

$$= R \ln n$$

Από την παραπάνω σχέση βλέπουμε ότι η διαμορφωτική εντροπία μεγιστοποιείται για στερεό διάλυμα ισοατομικής σύνθεσης, με την αύξηση των  $n$  στοιχείων που συμμετέχουν Πίνακας 1.

**Πίνακας 1** : Η διαμορφωτική εντροπία συναρτήσει του αριθμού των στοιχείων σε ισοατομικά κράματα [3, p. 9]

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
$\Delta S_{conf}$	0	0.69	1.1	1.39	1.61	1.79	1.95	2.08	2.2	2.3	2.4	2.49	2.57



**Εικόνα 2** : Σχηματική αναπαράσταση του χάρτη των κραμάτων βάσει διαμορφωτικής εντροπίας [2].

Από τον κανόνα του Richard ορίζεται ότι η μεταβολή της εντροπίας ανά mole  $\Delta S_f$  κατά την τήξη του κράματος ισούται περίπου με μία σταθερά των αερίων  $R$ . Επιπλέον η μεταβολή της ενθαλπίας  $\Delta H_f$  ή λανθάνουσας θερμότητας ανά mole κατά την τήξη συνδέεται με την  $\Delta S_f$  με την σχέση  $T_m \Delta S_f = \Delta H_f$ , διότι η μεταβολή της ελεύθερης ενέργειας Gibbs κατά την τήξη είναι μηδέν.

Από τη διαφορά στον αριθμό των δεσμών μεταξύ των στερεών και υγρών η  $\Delta H_f$  θεωρείται ως η ενέργεια που απαιτείται για την καταστροφή του 1/12 των δεσμών σε ένα κρυσταλλικό στερεό ενός mole. Επομένως το γινόμενο  $T_m R$  ισούται με το 1/12 περίπου της ενέργειας δεσμών σε ένα κρυσταλλικό στερεό 1 mol.

Αυτό δείχνει ότι η εντροπία ανάμιξης 1 R/mol κράματος είναι σημαντική και το  $RT$  είναι συγκρίσιμο με την ενθαλπία ανάμιξης/mol που προκύπτει από την διαφορά στην ενέργεια των δεσμών μεταξύ της κραματωμένης και μη κραματωμένης κατάστασης. Ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες λοιπόν, η εντροπία ανάμιξης μειώνει σημαντικά την ελεύθερη ενέργεια. Εάν η ενέργεια παραμόρφωσης λόγω της διαφοράς

ατομικού μεγέθους δεν ληφθεί υπ' όψη, τότε η ενθαλπία ανάμιξης από τους χημικούς δεσμούς και η εντροπία ανάμιξης είναι οι δύο κύριοι παράγοντες που καθορίζουν την κατάσταση ισορροπίας. Σε αντίθεση με την αρνητική ενθαλπία ανάμιξης που είναι η κινητήρια δύναμη για το σχηματισμό ενώσεων και τη θετική ενθαλπία που είναι η κινητήρια δύναμη για το διαχωρισμό των φάσεων, η εντροπία ανάμιξης αποτελεί την κινητήρια δύναμη για το σχηματισμό στερεών διαλυμάτων. Έτσι η πραγματική κατάσταση ισορροπίας εξαρτάται από τον ανταγωνισμό μεταξύ των μεγεθών αυτών. Για παράδειγμα διαιρώντας τις ενθαλπίες μετασχηματισμού δύο τυπικών ισχυρών ενδομεταλλικών ενώσεων NiAl TiAl με τα αντίστοιχα σημεία τήξης τους παίρνουμε τις τιμές 1,38R και 2,06 R αντίστοιχα. Η κινητήρια δύναμη για τον σχηματισμό αυτών των ισχυρών ενώσεων είναι αυτής της τάξης μεγέθους. Από την άλλη η ενθαλπία μετασχηματισμού των Cr-Cu και Fe-Cu διαιρώντας τη με το σημείο τήξης του Cu δίνει τις τιμές 1,06R και 1,15 R αντίστοιχα. Είναι επομένως λογικό να θεωρήσουμε ότι η εντροπία ανάμιξης 1,5 R είναι σχετικά μεγάλη για να ανταγωνιστεί την ενθαλπία ανάμιξης και να υπάρξει μεγάλη πιθανότητα να σχηματιστούν στερεά διαλύματα, χωρίς βέβαια να αρκεί πάντοτε για τη δημιουργία απόλυτα τυχαίων στερεών διαλυμάτων.

Από τον Πίνακα 1 φαίνεται ότι η διαμορφωτική εντροπία για ένα ισοατομικό κράμα με 5 στοιχεία είναι 1,61 R A και επομένως ένα σύστημα με τουλάχιστον 5 στοιχεία σε ίσα ποσοστά θα έχει μεγαλύτερη πιθανότητα να σχηματίσει στερεό διάλυμα. Η υψηλή εντροπία ανάμιξης ενισχύει την αμοιβαία διαλυτότητα μεταξύ των στοιχείων που αποτελούν το κράμα και μειώνει τον αριθμό των φάσεων ειδικά σε υψηλές θερμοκρασίες σε σχέση με τον επιτρεπόμενο αριθμό από τον κανόνα του Gibbs.

### **1.3 Τέσσερα σημεία κλειδιά στα κράματα υψηλής εντροπίας**

Τα κράματα υψηλής εντροπίας παρουσιάζουν ιδιαίτερα χαρακτηριστικά τα οποία οφείλονται σε παράγοντες που προκύπτουν από την πολυστοιχειακή σύνθεσή τους .

Στη βιβλιογραφία συχνά αναφέρονται 4 σημεία κλειδιά στα οποία αποδίδονται οι περισσότερες από τις ιδιαιτερότητές τους

#### **1.3.1 Φαινόμενο Υψηλής Εντροπίας**

Το πρώτο και βασικότερο από αυτά είναι το φαινόμενο της υψηλής εντροπίας το οποίο είναι υπεύθυνο σε μεγάλο βαθμό για τον σχηματισμό δομής στερεού διαλύματος, μίας μικροδομής απλούστερης από τις αναμενόμενες σύμφωνα με την εμπειρία μας από την κλασική μεταλλουργία.

Οι πιθανές κατηγορίες φάσεων σε ένα κράμα στη στερεή φάση είναι :1)Οι στοιχειακές φάσεις, στις οποίες κυριαρχεί ένα μόνο στοιχείο 2)Οι ενδομεταλλικές φάσεις, στις οποίες συμμετέχουν στοιχεία με συγκεκριμένη στοιχειομετρία και οργανώνονται με συγκεκριμένη κρυσταλλική δομή 3)Οι φάσεις στερεού διαλύματος οι οποίες μπορεί να είναι τυχαίες ή και διατεταγμένες (Ως τυχαία στερεά διαλύματα αναφέρονται αυτά τα οποία διαθέτουν κρυσταλλική δομή FCC,BCC ή HCP την οποία καταλαμβάνουν τα στοιχεία με τυχαίο τρόπο ) , ενώ ως διατεταγμένα, αυτά τα στερεά

διαλύματα που η κρυσταλλική τους δομή είναι βασισμένη σε ενδομεταλλικές φάσεις [24].

Η τελική διαμόρφωση ισορροπίας του κράματος καθορίζεται σε μεγάλο βαθμό όπως είδαμε από θερμοδυναμικές παραμέτρους και συγκεκριμένα από την ελαχιστοποίηση της ελεύθερης ενέργειας Gibbs ( $\Delta G_{mix}$ ) σε δεδομένες συνθήκες πίεσης και θερμοκρασίας. Οι παράμετροι της ενθαλπίας και εντροπίας ανάμιξης που καθορίζουν την ελεύθερη ενέργεια των φάσεων που προαναφέρθηκαν, φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 2). Η ενέργεια λόγω παραμόρφωσης που συνεισφέρει η ατομική διαφορά μεγέθους στην ενθαλπία ανάμιξης, δεν συμπεριλαμβάνεται.

**Πίνακας 2** : Σύγκριση των ποσοτήτων  $\Delta H_{mix}$ ,  $\Delta S_{mix}$  και  $\Delta G_{mix}$  μεταξύ των στοιχειακών φάσεων, ενώσεων και στερεών διαλυμάτων [24].

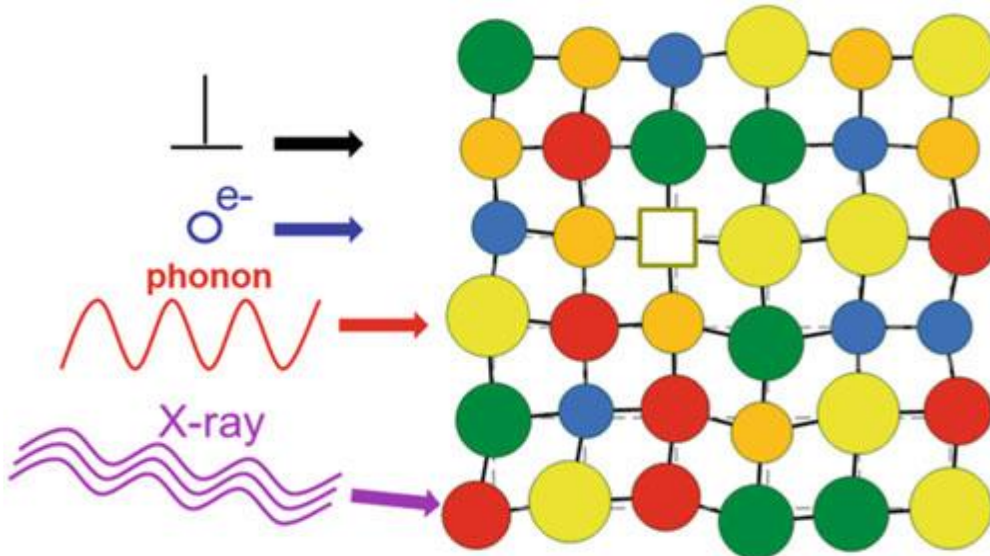
Πιθανές Καταστάσεις	Στοιχειακές φάσεις	Ενώσεις	Στερεά διαλύματα
$\Delta H_{mix}$	$\sim 0$	Έντονα αρνητική	Μέτρια αρνητική
$-T\Delta S_{mix}$	$\sim 0$	$\sim 0$	$-RT\ln(n)$
$\Delta G_{mix}$	$\sim 0$	Έντονα αρνητική	Έντονα αρνητική

Οι παραπάνω τιμές δείχνουν ότι η φάση του στερεού διαλύματος γίνεται η πιο ανταγωνιστική στην φάση ισορροπίας, σε κράματα που περιέχουν πολλά στοιχεία, λόγω της μεγάλης εντροπίας ανάμιξης και της μείωσης της απόλυτης τιμής τη ενθαλπίας. Όσον αφορά την ενθαλπία ανάμιξης, συστήματα με μεγάλο αριθμό στοιχείων, τείνουν να έχουν τιμές ενθαλπίας πιο κοντά σε συστήματα απόλυτης τάξης. Πρέπει να αναφερθεί ότι κάποια στοιχεία έχουν ισχυρή τάση να σχηματίζουν ενώσεις και η εντροπία ανάμιξης δεν επαρκεί να υπερνικήσει αυτή την τάση. Το Al για παράδειγμα έχει την τάση να σχηματίζει ισχυρούς δεσμούς με τα μεταβατικά μέταλλα σε αντίθεση με τον Cu. Έτσι στο κράμα AlFeCoCrCuNi στους 600<sup>0</sup> C συμβαίνει διαχωρισμός των φάσεων σε πλούσιες σε χαλκό FCC+ πολυστοιχειακές FCC+πολυστοιχειακές BCC. Επίσης ενώσεις όπως οξείδια, καρβίδια, βορίδια και νιτρίδια τείνουν να σχηματίζονται με την ύπαρξη των στοιχείων O,C,B,N στο κράμα [24].

### 1.3.2 Φαινόμενο Έντονης Παραμόρφωσης Πλέγματος

Το φαινόμενο υψηλής εντροπίας όπως αναφέρθηκε ευνοεί την ανάπτυξη στερεών διαλυμάτων με δομές FCC, BCC ή πιο σύνθετων δομών, στις οποίες αν αγνοηθεί η χημική ordering τα άτομα έχουν την ίδια πιθανότητα να καταλάβουν μία πλεγματική θέση. [29] Η τυχαία αυτή κατανομή σε συνδυασμό με τα διαφορετικά ατομικά μεγέθη των στοιχείων προκαλούν παραμορφώσεις και τάσεις στο πλέγμα, ενώ τα άτομα περιβάλλονται από διαφορετικά γειτονικά άτομα κάθε φορά. Οι διαφορές αυτές σε συνδυασμό με τις διαφορετικές ενέργειες δεσμών μεταξύ των ατόμων, προκαλούν μη συμμετρικές ηλεκτρονιακές δομές και τείνουν να επηρεάσουν τη θέση του ατόμου στο

πλέγμα [3, p. 57] .Σε αντίθεση με τα κοινά κράματα όπου τα άτομα συνορεύουν ως επί το πλείστον με όμοια άτομα και η παραμόρφωση του πλέγματος είναι μικρή, στα κράματα υψηλής εντροπίας αυτή η παραμόρφωση επηρεάζει διάφορες ιδιότητες του υλικού. Έτσι στην παραμόρφωση πλέγματος αποδίδεται η αυξημένη αντοχή που εμφανίζουν κράματα υψηλής εντροπίας, ειδικά BCC δομής [15] [30] [31].Επιπλέον έχει παρατηρηθεί μείωση στην ένταση της σκεδαζόμενης ακτινοβολίας x σε αναλύσεις XRD καθώς και μείωση της ηλεκτρικής και θερμικής αγωγιμότητας λόγω σκέδασης των ηλεκτρονίων και των φωνονίων [32]



**Εικόνα 3:** Απεικόνιση του έντονα παραμορφωμένου πλέγματος στα κράματα υψηλής εντροπίας και η αλληλεπίδραση του με τις διαταραχές ,τα ηλεκτρόνια, τα φωνόνια και τις ακτίνες X [3].

### 1.3.3 Φαινόμενο Βραδείας Διάχυσης

Η βραδεία διάχυση ως χαρακτηριστικό των κραμάτων υψηλής εντροπίας προτάθηκε από τον Yeh [14]. Η αρχική υπόθεση προτείνει ότι η διάχυση είναι ασυνήθιστα αργή στα HEAS πράγμα που οφείλεται στις διακυμάνσεις της δυναμικής ενέργειας στα κρυσταλλικά σημεία. Έτσι σε αντίθεση με τα κοινά κράματα όπου κάθε πλεγματική θέση είναι σχεδόν πανομοιότυπη με τις υπόλοιπες, στα κράματα υψηλής εντροπίας υπάρχουν θέσεις που λόγω διαμόρφωσης της ενέργειας έχουν διαφορετική προτίμηση για διαφορετικά στοιχεία διάχυσης. Όταν λοιπόν ένα άτομο μεταπηδά σε μία κενή θέση του πλέγματος, η γειτονία μεταβάλλεται πριν και μετά την κίνησή του λόγω της τυχαίας κατανομής των διαφόρων στοιχείων στο πλέγμα .Για παράδειγμα όταν το άτομο μεταβαίνει σε μία θέση χαμηλότερης ενέργειας, παγιδεύεται εκεί και είναι λιγότερο πιθανό να μεταβεί πάλι στην αρχική του κατάσταση .Οι πλεγματικές θέσεις μπορούν να λειτουργήσουν προσωρινά σαν “παγίδες” μειώνοντας το ρυθμό διάχυσης

στο εσωτερικό.

Ένας ακόμα παράγοντας που επηρεάζει τη διάχυση των ατόμων είναι ο διαφορετικός ρυθμός διάχυσης του κάθε στοιχείου που συμμετέχει στο κράμα. Στοιχεία που διαθέτουν υψηλότερο σημείο τήξης παρουσιάζουν μειωμένη πιθανότητα κατάληψης μιας οπής σε σχέση με άλλα.

Ενδείξεις της ύπαρξης βραδείας διάχυσης είναι η ύπαρξη νανοκατακρυσμωμάτων και υπερκορεσμένων καταστάσεων ακόμα και στη χυτή κατάσταση κραμάτων [14] [33] [34] [35], πράγμα που σε κοινούς χάλυβες απαιτεί συνήθως περίπλοκες διαδικασίες θερμικής κατεργασίας. Επίσης η αυξημένη αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και η μεγάλη αντίσταση στον ερπυσμό οφείλονται στην αργή διάχυση\*\*. Καθώς ο μετασχηματισμός φάσεων προϋποθέτει την προσανατολισμένη διάχυση πολλών στοιχείων ταυτόχρονα, η αδυναμία γρήγορης κίνησης εμποδίζει την δημιουργία και ανάπτυξη του κόκκου και την κίνηση των ορίων του.

Η πρώτη έρευνα σχετικά με τη διάχυση ατόμων σε ένα μοντέλο με επτά διαφορετικούς δεσμούς έγινε από τον Tsai [36] στο σύστημα Co-Cr-Fe-Mn-Ni και παρατηρήθηκε ο χαμηλότερος ρυθμός διάχυσης που αναμενόταν από την πρόβλεψη. Η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης στο κράμα υψηλής εντροπίας ήταν χαμηλότερη σε σχέση με άλλα συστήματα τριών στοιχείων καθώς και των καθαρών μετάλλων.

#### **1.3.4 Φαινόμενο Cocktail**

Το φαινόμενο cocktail προτάθηκε από τον S.Ranganathan [37] για την περιγραφή των μεταλλικών υάλων, των gum metals και των κραμάτων υψηλής εντροπίας. Δεν αποτελεί ένα φαινόμενο που απαιτεί απόδειξη όπως τα προηγούμενα, αλλά περιγράφει περισσότερο μία συνεργατική δράση των πολλαπλών στοιχείων στο κράμα. Έτσι οι τελικές ιδιότητες που εμφανίζει το κράμα μπορεί να είναι διαφορετικές και ανώτερες των επιμέρους στοιχείων που το αποτελούν, σε σχέση με τις προβλεπόμενες από τον κανόνα των μιγμάτων, λόγω της αλληλεπίδρασης των στοιχείων.

Η επίδραση του φαινομένου cocktail μπορεί να εκτείνεται από την ατομική κλίμακα, όπου το κράμα μπορεί να περιγραφεί ως ένα σύνθετο υλικό σε ατομική κλίμακα αλλά και σε μεγαλύτερη κλίμακα σε επίπεδο διαφορετικών φάσεων [2]. Η μεταβολή της δομής του κράματος  $Al_xCoCrCuFeNi$  από FCC σταδιακά σε BCC όταν το περιεχόμενο του Al αυξηθεί πάνω από κάποιο ποσοστό είναι ένα παράδειγμα της αλληλεπίδρασης των στοιχείων που περιγράφεται από το φαινόμενο cocktail [14].

Επιπλέον ο σχεδιασμός κραμάτων όπου η προσθήκη στοιχείων γίνεται με γνώμονα κάποιες συγκεκριμένες ιδιότητες που διαθέτουν και οι οποίες είναι επιθυμητές στο τελικό κράμα είναι ένα ακόμα παράδειγμα των δυνατοτήτων που μπορούμε να έχουμε.

Οι Zhang et al. [38] παρασκευάσαν και μελέτησαν το κράμα υψηλής εντροπίας  $FeCoNi (AlSi)_x$  ( $0 \leq x \leq 0.8$ ), στο οποίο συνδυάζονται ιδιότητες υψηλής μαγνήτισης κορεσμού (1.15 T), υψηλής επιδεκτικότητας (1400 A/m) και αυξημένης ηλεκτρικής αντίστασης ταυτόχρονα με υψηλές μηχανικές ιδιότητες (όριο διαρροής 342 MPa) -υψηλή

δυσθραυστότητα 50%. Η σύνθεση έγινε επιλέγοντας κατάλληλα τις προσθήκες στο κράμα ώστε να επιτευχθούν οι επιθυμητές ιδιότητες. Έτσι τα στοιχεία  $\text{FeCoNi}$  συμβάλουν στο σχηματισμό FCC δομής και προσδίδουν την υψηλή μαγνήτιση και επιδεκτικότητα, ενώ η προσθήκη των  $\text{Al-Si}$  προκαλεί παραμόρφωση στο πλέγμα μειώνοντας την αντίσταση και βελτιώνοντας τις μηχανικές ιδιότητες.

#### **1.4 ΚΡΙΤΗΡΙΑ ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΥ ΦΑΣΕΩΝ**

Από την αρχική εμφάνιση των κραμάτων υψηλής εντροπίας έχουν μελετηθεί διάφοροι τύποι κραμάτων ως προς τη μικροδομή τους. Έτσι άλλοτε συναντώνται περίπλοκες μικροδομές που περιλαμβάνουν πολλές ενδομεταλλικές ενώσεις ως κύριες φάσεις, καθιστώντας τα ψαθυρά και δύσκολα στον χειρισμό, ενώ σε άλλες περιπτώσεις η προκύπτουσα δομή είναι αυτή του στερεού διαλύματος με μία μόνο μικροδομή FCC ή BCC. Ο αριθμός των φάσεων που προκύπτουν σε κάθε περίπτωση είναι μικρότερος από τον μέγιστο αριθμό των επιτρεπόμενων φάσεων από τον κανόνα των φάσεων του Gibbs.

Ο σχεδιασμός κραμάτων τα οποία στερεοποιούνται σε μορφή στερεού διαλύματος είναι υψηλής [30]σημασίας καθώς οι περισσότερες επιθυμητές μηχανικές ιδιότητες συναντώνται σε αυτή.

Οι κανόνες που προϋπήρχαν των κραμάτων υψηλής εντροπίας για την περιγραφή των απαραίτητων συνθηκών ώστε να υπάρξει καλή ανάμιξη μεταξύ στοιχείων του κράματος, ήταν οι κανόνες Hume -Rothery. Οι κανόνες αυτοί αναφέρουν ότι για ικανοποιητική διαλυτότητα μεταξύ δύο στοιχείων :[39]

- 1) Η ακτίνα του διαλύτη και των διαλυόμενων ατόμων δεν πρέπει να διαφέρει πάνω από 15%, ενώ για πλήρη διαλυτότητα η διαφορά θα πρέπει να είναι μικρότερη του 8%.
- 2) Τα δύο στοιχεία θα πρέπει να κρυσταλλώνονται στην ίδια κρυσταλλική δομή για να υπάρξει καλή διαλυτότητα.
- 3) Εκτεταμένη διαλυτότητα συμβαίνει όταν ο διαλύτης και το διαλυόμενο στοιχείο έχουν το ίδιο σθένος.
- 4) Τα δύο στοιχεία θα πρέπει να έχουν παρόμοια ηλεκτροαρνητικότητα ώστε να αποφευχθεί ο σχηματισμός ενδομεταλλικών ενώσεων.

Τα κράματα υψηλής εντροπίας διαφέρουν ωστόσο από τα κοινά κράματα, διότι αποτελούνται από περισσότερα στοιχεία τα άτομα των οποίων έχουν την ίδια πιθανότητα να καταλάβουν πλεγματικές θέσεις για το σχηματισμό στερεών διαλυμάτων [14]. Έτσι η έννοια του διαλύτη και του διαλυόμενου στοιχείου είναι δυσδιάκριτη. Οι κανόνες Hume-Rothery δεν μπορούν από μόνοι τους να προβλέψουν λοιπόν τις συνθήκες για την ύπαρξη στερεού διαλύματος. Χρειάστηκαν επομένως νέοι κανόνες που θα μπορούσαν να περιγράψουν τις προϋποθέσεις για το σχηματισμό στερεού



διαλύματος και που θα μπορούσαν να αποτελέσουν εργαλείο έρευνας για εύρεση και πιθανών νέων κραμάτων στο μέλλον.

#### 1.4.1 Κριτήριο Zhang -Yun

Το 2008 οι Zhang-Yun [4] πρότειναν ένα νέο εμπειρικό κριτήριο σχηματισμού στερεού διαλύματος βασιζόμενο στην διαφορά του ατομικού μεγέθους μεταξύ των στοιχείων του κράματος και την ενθαλπία ανάμιξης. Για την περιγραφή της έντονης παραμόρφωσης του πλέγματος όρισαν τον παράγοντα  $\delta$  ως

$$\delta = \sqrt{\sum_{i=1}^N c_i (1 - r_i/\bar{r})^2} \quad (6)$$

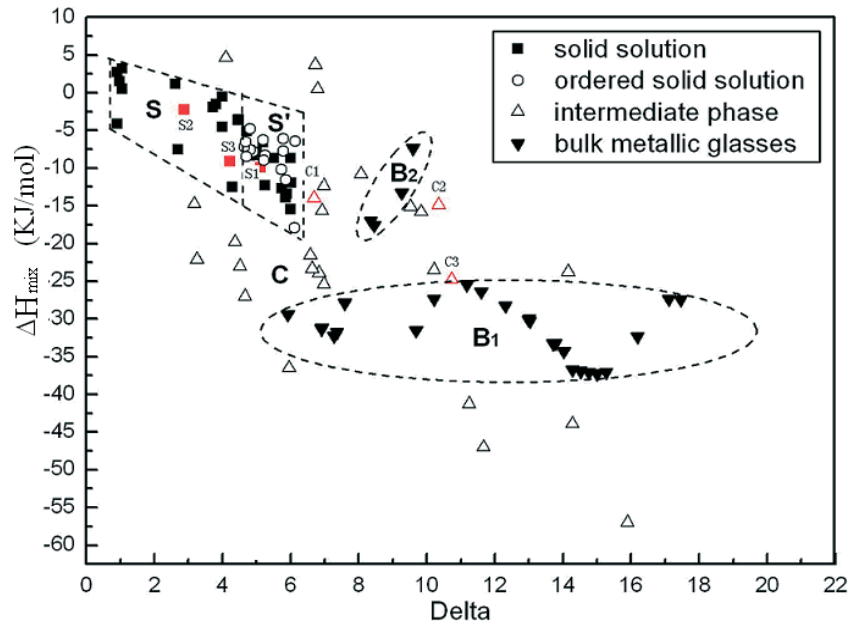
Όπου  $N$  είναι ο αριθμός των στοιχείων στο κράμα,  $c_i$  το ατομικό ποσοστό του στοιχείου  $i$ ,  $\bar{r} = (\sum_{i=1}^N c_i r_i)$  είναι η μέση ατομική ακτίνα των στοιχείων και  $r_i$  η ατομική ακτίνα κάθε στοιχείου.

Η άλλη παράμετρος που χρησιμοποίησαν για τους υπολογισμούς είναι η ενθαλπία ανάμιξης η οποία χαρακτηρίζει την χημική συμβατότητα, την ικανότητα δηλαδή για σχηματισμό ενδομεταλλικών ενώσεων

$$\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j \quad (Kj/mol) \quad (7)$$

Όπου  $\Omega = 4\Delta H_{AB}^{mix}$  είναι η παράμετρος αλληλεπίδρασης τήξης μεταξύ των  $i$  και  $j$  στοιχείων και  $\Delta H_{AB}^{mix}$  είναι η ενθαλπία ανάμιξης του διμεταλλικού κράματος αποτελούμενο από τα στοιχεία A,B.

Στο παρακάτω σχήμα απεικονίζεται η σχέση μεταξύ των παραμέτρων  $\delta$  και  $\Delta H_{mix}$  για διάφορα πειραματικά πολυστοιχειακά κράματα, όπως άμορφοι μεταλλικοί ύαλοι, στερεά διαλύματα και ενδομεταλλικές φάσεις. [6] Όπως φαίνεται, κράματα με δομή στερεού διαλύματος τείνουν να εμφανίζονται στις περιοχές με τιμές ενθαλπίας  $-15 \text{ KJ/mol} \leq \Delta H_{mix} \leq 5 \text{ KJ/mol}$  και  $1 \leq \delta \leq 6$ .



**Εικόνα 4:** Απεικόνιση της σχέσης μεταξύ του παράγοντα  $\delta$  και της ενθαλπίας ανάμιξης  $\Delta H_{mix}$  για τα πολυστοιχειακά κράματα υψηλής εντροπίας. Ως στερεό διάλυμα αναφέρονται τα κράματα που αποτελούνται αποκλειστικά από στερεό διάλυμα. Ως τακτοποιημένα στερεά διαλύματα θεωρούνται αυτά που περιέχουν μικρές ποσότητες κατακρυσμημάτων στερεού διαλύματος ενώ ως ενδιάμεση φάση αναφέρονται τα κράματα που περιέχουν κατακρυσμημάτα ενδομεταλλικών φάσεων. Με κόκκινο χρώμα σημειώνονται τα κράματα σχεδιάστηκαν με το κριτήριο σχηματισμού φάσεων για τα κράματα υψηλής εντροπίας [4, p. 535].

#### 1.4.2 ΚΡΙΤΗΡΙΟ YANG-ZHANG

Οι YANG-ZHANG et al [5] το 2011 πρότειναν ένα ακόμα κριτήριο το οποίο περιγράφει με μεγαλύτερη ακρίβεια το σχηματισμό φάσεων στα κράματα υψηλής εντροπίας. Ξεκίνησαν από την εξίσωση ελεύθερης ενέργειας  $\Delta G_{mix} = \Delta H_{mic} - T\Delta S_{mix}$  θεωρώντας ένα συμβατικό μοντέλο διαλύματος. Οι όροι της ενθαλπίας υπολογίζονται από τη σχέση  $\Delta H_{mix} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j$ . Όπου  $\Omega = 4\Delta H_{AB}^{mix}$  είναι η παράμετρος αλληλεπίδρασης τήξης μεταξύ των  $i$  και  $j$  στοιχείων και  $\Delta H_{AB}^{mix}$  είναι η ενθαλπία ανάμιξης του διμεταλλικού κράματος αποτελούμενο από τα στοιχεία A,B. Ο παράγοντας της εντροπίας ανάμιξης υπολογίζεται από τη την υπόθεση του Boltzmann

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^n (c_i \ln c_i) \quad (8)$$

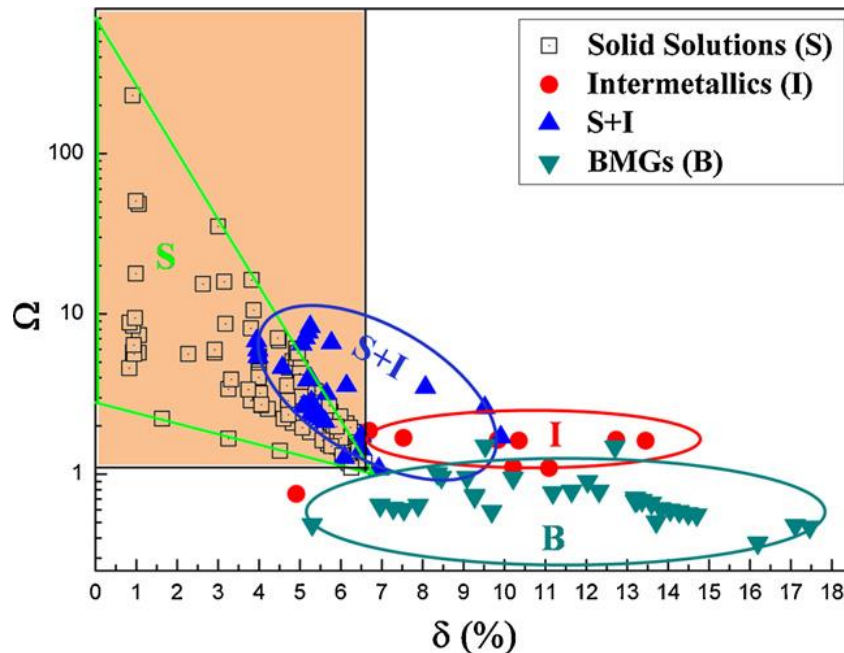
Όπου  $c_i$  είναι το γραμμομοριακό ποσοστό του στοιχείου και  $R=(8,314 \text{ JK}^{-1} \text{ mol}^{-1})$  η παγκόσμια σταθερά των αερίων.

Η ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης για ένα πολυστοιχειακό κράμα είναι συνάρτηση της σύνθεσης και της θερμοκρασίας. Η δομή του στερεού διαλύματος μπορεί να προκύψει εφόσον είναι αυτή η φάση με τη χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια. Από την πειραματική εμπειρία στα κράματα δύο στοιχείων, η οποία μπορεί να εφαρμοστεί και στα πολυστοιχειακά κράματα, είναι γνωστή η επίδραση της ενθαλπίας ανάμιξης  $\Delta H_{mix}$  στο σχηματισμό φάσεων. Αρνητικές τιμές  $\Delta H_{mix} < 0$  ευνοούν το σχηματισμό ενδομεταλλικών ενώσεων ενώ θετικές τιμές  $\Delta H_{mix} > 0$  ευνοούν το διαχωρισμό των στοιχείων και την κατακρήμνιση τους στο κράμα. Μόνο τιμές  $\Delta H_{mix}$  κοντά στο 0 ευνοούν τον σχηματισμό στερεού διαλύματος. Υιοθετήθηκε έτσι η απόλυτη τιμή της  $|\Delta H_{mix}|$ , για την περιγραφή της αντίστασης στην δημιουργία φάσης στερεού διαλύματος. Επίσης έλαβαν υπ' όψη την εντροπία ανάμιξης  $\Delta S_{mix}$  η οποία παίζει εξίσου σημαντικό ρόλο στο σχηματισμό στερεού διαλύματος. Αυτό συμβαίνει αυξάνοντας την τυχαιότητα στο διασκορπισμό των στοιχείων στο κράμα και τη μείωση της  $\Delta G_{mix}$ , επίσης μειώνεται η τάση για διαχωρισμό των στοιχείων και η κατακρίμνιση τους στο κράμα. Αν και σε απόλυτη τιμή η εντροπία ανάμιξης  $\Delta H_{mix}$  είναι μεγαλύτερη, το γινόμενο  $T\Delta S_{mix}$  σε υψηλές θερμοκρασίες μπορεί να είναι ο παράγοντας που υπερισχύει ώστε να σχηματίζεται τελικά στερεό διάλυμα

Όρισαν λοιπόν τον παράγοντα

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|} \quad (9)$$

Ως θερμοκρασία επιλέχθηκε η θερμοκρασία τήξης  $T_m$  διότι ο μετασχηματισμός φάσεων συμβαίνει κοντά σε αυτή. Η θερμοκρασία τήξης υπολογίζεται από τον κανόνα των μιγμάτων :  $T_m = \sum_{i=1}^n c_i (T_m)_i$ . Όπου  $c_i$  η συγκέντρωση του  $i$  στοιχείου στο κράμα και  $(T_m)_i$  η θερμοκρασία τήξης του κάθε στοιχείου. Σύμφωνα με την παραπάνω ανάλυση η τιμή  $\Omega=1$  αποτελεί δείκτη σχηματισμού ή μη στερεού διαλύματος. Για τιμές  $\Omega>1$  η συνεισφορά της εντροπίας υπερισχύει προς σχηματισμό στερεού διαλύματος ενώ για  $\Omega \leq 1$  η συνεισφορά της ενθαλπίας στην ελεύθερη ενέργεια ευνοεί τον σχηματισμό ενδομεταλλικών ενώσεων και τον διαχωρισμό των στοιχείων. [5]



**Εικόνα 5 :** Διάγραμμα όπου απεικονίζεται η σχέση μεταξύ των παραμετρών  $\delta$  και  $\Omega$  για πολυστοιχειακά κράματα. Ως στερεά διαλύματα αναφέρονται τα κράματα που έχουν μία μόνο φάση στερεού διαλύματος, ενδομεταλλικά αυτά που περιέχουν ενδομεταλλικές και άλλες ordered φάσεις, ενώ με S+I αναφέρονται αυτά που εκτός από στερεό διάλυμα μπορεί να περιέχουν κατακριμήσματα ordered φάσης. Ως BMGs αναφέρονται τα κράματα που εμφανίζουν άμορφη φάση [5].

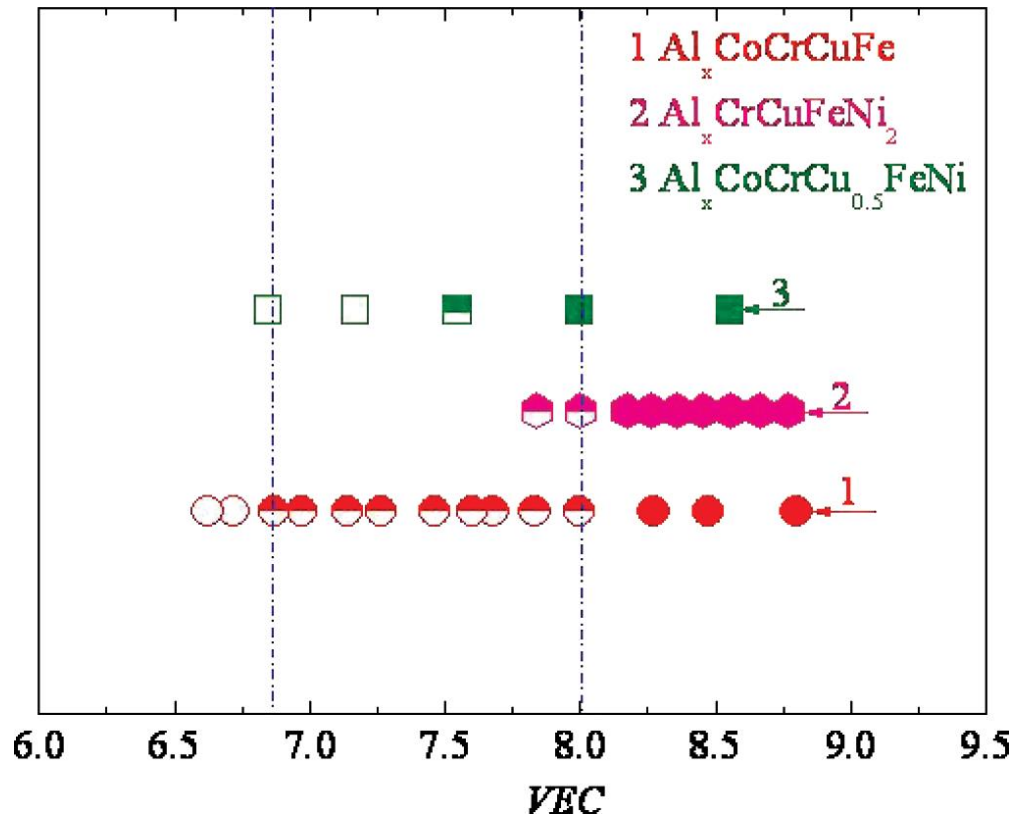
### 1.4.3 Κριτήριο VEC

Οι Guo et al [6] χρησιμοποίησαν την συγκέντρωση των ηλεκτρονίων σθένους (Valence electron concentration, VEC) ως ένα δείκτη για την πρόβλεψη της δομής που θα κρυσταλλωθεί το κράμα στην κατάσταση όπως χυτεύθηκε. Η συγκέντρωση υπολογίζεται από τη σχέση

$$VEC = \sum_{I=1}^n c_i (VEC)_I \quad (10)$$

Όπου  $(VEC)_i$  η ηλεκτρονιακή συγκέντρωση σθένους του κάθε στοιχείου και  $c_i$  το ατομικό ποσοστό του στο κράμα. Εξετάζοντας το κράμα  $Al_xCoCrFeNi_2$  ως προς τη σταθερότητα της δομής του για  $(0.2 \leq x \leq 1.2)$  κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι ο παράγοντας VEC μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την ποσοτική πρόβλεψη της σταθερότητας των φάσεων FCC και BCC στα κράματα υψηλής εντροπίας. Ορίστηκαν λοιπόν κάποια όρια σύμφωνα με τα οποία για τιμές  $VEC \geq 8.0$  αναμένεται η ύπαρξη μόνο FCC δομής, για ενδιάμεσες τιμές  $6.87 \leq VEC \leq 8.0$  οι δομές FCC και BCC συνυπάρχουν, ενώ

αναμένεται καθαρά BCC δομή για  $VEC < 6.87$ . Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 6) για τιμές  $VEC = 8$  μερικές φορές μπορεί να σχηματισθούν μικρά κλάσματα δομών BCC. Η ισχύς του μοντέλου πρόβλεψης φάσεων φαίνεται ικανοποιητική σύμφωνα με μεταγενέστερες έρευνες, με τα κράματα περιέχουν Mn να μην προβλέπονται ωστόσο ικανοποιητικά [6].



**Εικόνα 6 :** Διάγραμμα απεικόνισης της σχέσης μεταξύ της τιμής του παράγοντα VEC και του σχηματισμού φάσεων BCC και FCC για τρία συστήματα κραμάτων υψηλής εντροπίας. Τα κενά σχήματα συμβολίζουν την καθαρή FCC φάση, τα ημι-χρωματισμένα το μίγμα FCC και BCC φάσεων, ενώ τα γεμάτα σχήματα την καθαρή BCC [6].

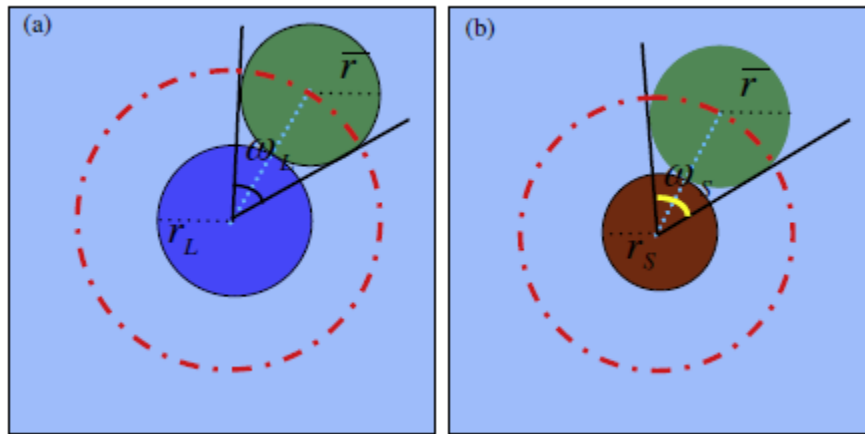
#### 1.4.4 Κριτήριο Zhijun

Ένας ακόμα παράγοντας για την πρόβλεψη σχηματισμού στερεών διαλυμάτων αλλά και της περιοχής όπου αναμένονται ενδομεταλλικές ενώσεις, προτάθηκε από τους Zhijun και Yunhao [7]. Ο νέος παράγοντας χρησιμοποιεί ως παράμετρο την διαφορά των ατομικών ακτίνων των μικρότερων και μεγαλύτερων ατόμων στο κράμα. Η διαφορά των ατομικών ακτίνων επηρεάζει την αποδοτική ατομική πλήρωση στο πλέγμα και την τοπολογική αστάθεια. Έτσι η κατάσταση της πλήρωσης γύρω από τα άτομα με τη μεγαλύτερη και μικρότερη ακτίνα δείχνει πόσο μακριά από την ιδανική ατομική

πλήρωση βρίσκεται το κράμα .Στο παρελθόν όπως είδαμε παράγοντες όπως το  $\delta$  δεν ήταν πάντοτε ακριβείς στην εύρεση των περιοχών όπου θα σχηματίζεται στερεό διάλυμα καθώς σε πολλές περιπτώσεις έχουν παρατηρηθεί ενδομεταλλικές φάσεις σε τιμές  $\delta=0,006$ . Η αδυναμία αυτή προκύπτει από το γεγονός ότι ο παράγοντας  $\delta$  εξετάζε το μέσο αντίκτυπο της διαφοράς στην ατομική ακτίνα .Αντίθετα οι Zhijun και Yunhao εστίασαν στον αντίκτυπο του ατομικού μεγέθους εξετάζοντας την ατομική πλήρωση.

Η ποσοτικοποίηση του φαινομένου της ατομικής πλήρωσης γίνεται μέσω των στερεών γωνιών για τα στοιχεία με τα μεγαλύτερα και μικρότερα ατομικά μεγέθη στο κράμα. Αυτές οι γωνίες περιγράφονται γεωμετρικά από τις σχέσεις:

$$\omega_l = 1 - \sqrt{\frac{(r_s + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}{(r_s + \bar{r})^2}}, \omega_s = 1 - \sqrt{\frac{(r_L + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}{(r_L + \bar{r})^2}} \quad (11)$$

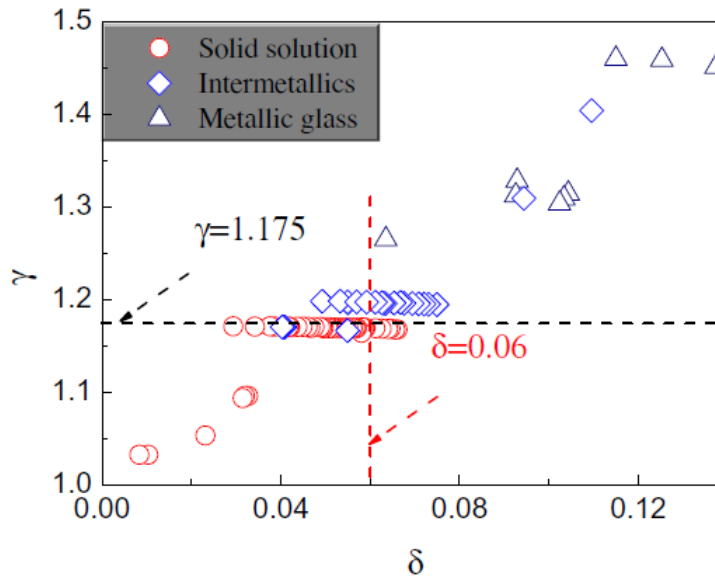


**Εικόνα 7** :Σχηματική απεικόνιση της ατομικής πλήρωσης γύρω από ένα άτομο μέσω της στερεάς γωνίας.α)Γύρω από το μεγαλύτερο άτομο b) γύρω από το μικρότερο άτομο,  $\bar{r}$  η μέση ατομική ακτίνα των ατόμων στο κράμα [7].

Όπου  $r_L$  και  $r_s$  είναι οι ακτίνες των μεγαλύτερων και μικρότερων ατόμων του κράματος. Η παράμετρος λοιπόν που περιγράφει την αστάθεια της ατομικής πλήρωσης είναι η

$$\gamma = \frac{\omega_s}{\omega_L} = 1 - \left( \sqrt{\frac{(r_s + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}{(r_s + \bar{r})^2}} \right) / \left( 1 - \sqrt{\frac{(r_L + \bar{r})^2 - \bar{r}^2}{(r_L + \bar{r})^2}} \right) \quad (12)$$

Όπως φαίνεται στο παρακάτω σχήμα (Εικόνα 8) απεικονίζεται ένα γράφημα στο οποίο παρουσιάζεται ταυτόχρονα ο παράγοντας  $\delta$  που παρουσιάστηκε προηγουμένως με τον νέο παράγοντα  $\gamma$ . Η τιμή  $\delta=0.06$  που είχε οριστεί ως όριο για το σχηματισμό στερεού διαλύματος δεν είναι ικανοποιητική στην πρόβλεψη, σε αντίθεση με τον παράγοντα  $\gamma$  όπου για τιμή  $\gamma=1.175$  φαίνεται να διαχωρίζει ξεκάθαρα τα στερεά διαλύματα από τις ενδομεταλλικές ενώσεις. Τονίζεται ότι η τιμή  $\gamma=1.167$  είναι η τιμή που συμβαδίζει με τους κανόνες των Hume-Rothery για διαφορά ατομικού μεγέθους 15%.



**Εικόνα 8:** Γράφημα όπου καταγράφονται οι τιμές του παράγοντα  $\gamma$  και του παράγοντα  $\delta$ , από πλήθος αντιπροσωπευτικών πειραματικών αποτελεσμάτων, σχετικών με την επιλογή φάσεων στα HEAs. Η τιμή  $\gamma=1,17$  φαίνεται να διαχωρίζει ξεκάθαρα τα στερεά διαλύματα από τις ενδομεταλλικές φάσεις [7, p. 2].

#### 1.4.5 ΚΡΙΤΗΡΙΟ TROPAREVSKY

Η Troparevsky et al. [8] πρότειναν ένα κριτήριο πρόβλεψης σχηματισμού φάσης στερεών διαλυμάτων βασιζόμενοι στον υπολογισμό της ενθαλπίας σχηματισμού για ενδομεταλλικές ενώσεις δύο στοιχείων. Ο υπολογισμός έγινε με βάση υπάρχουσες βιβλιοθήκες θερμοδυναμικών μεγεθών. Κατά τον υπολογισμό απορρίφθηκαν ήδη γνωστοί συνδυασμοί μετάλλων γνωστοί για το σχηματισμό πολλαπλών φάσεων σε κράματα υψηλής εντροπίας ενώ έλαβαν υπόψιν συνδυασμούς όπου πειραματικά σχηματίζουν κράματα με μία φάση στερεού διαλύματος.

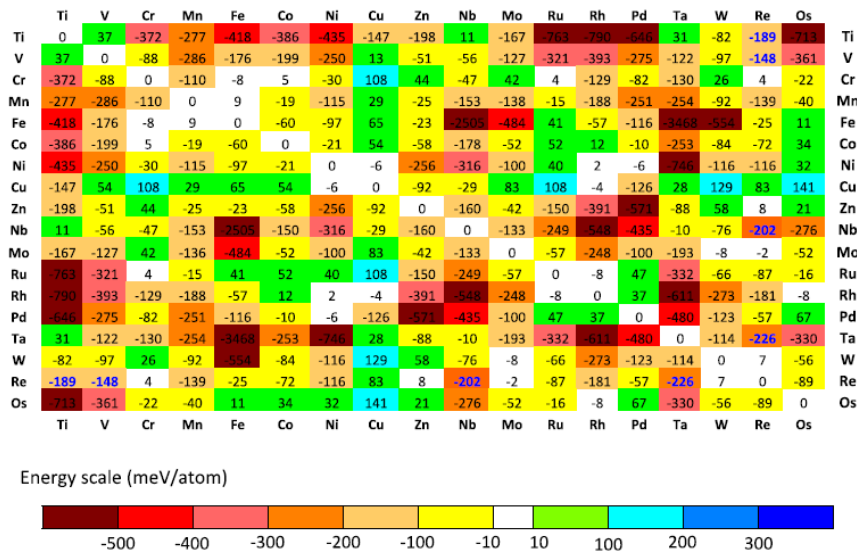
Για την ομαδοποίηση της πληροφορίας σχετικά με το σχηματισμό κραμάτων μίας φάσης σχεδιάστηκε ένας 30 x 30 πίνακας, όπου περιέχονται οι χαμηλότερες ενθαλπίες σχηματισμού όλων των συνδυασμών σε ζεύγη των στοιχείων Mg, Al και όλων των 3d, 4d και 5d μεταβατικών μετάλλων εκτός των Tc και Lu, ενώ από τις λανθανίδες προστέθηκε το La.

Επιπλέον για το μοντέλο που πρότειναν έγινε η σύμβαση να χρησιμοποιηθεί

μόνο η συνεισφορά της εντοπίας ανάμιξης  $-T\Delta S_{\text{mix}}$  για τα κράματα με τη μορφή στερεού διαλύματος, ενώ για τις ενδομεταλλικές φάσεις λήφθηκε μόνο η συνεισφορά της ενθαλπίας σχηματισμού  $\Delta H_f$ . Στη συνέχεια για την απλοποίηση και τη μείωση του αριθμού των υπολογισμών λόγω του τεράστιου αριθμού συνδυασμών που μπορεί να προκύψουν, υπολόγισαν μόνο συνδυασμούς σε ζεύγη, καθώς η βραδεία διάχυση στα κράματα, σε θερμοκρασίες ανόπτησης, κάνει τον σχηματισμό πιο περίπλοκων ενώσεων με περισσότερα στοιχεία δυσκολότερη. Οι υπολογισμοί για τα ζεύγη στοιχείων υπάρχουν ήδη και βρέθηκαν από high throughput υπολογισμούς DFT. Επίσης έλαβαν υπόψη ενθαλπίες για διάφορες φάσεις σ (MnCr, MnMo) Laves (TiCr<sub>2</sub>, ZrCr<sub>2</sub> και HfCr<sub>2</sub>) και μ (MnCr, MnMo, FeNb, FeMo, FeTa, FeW).

Η εύρεση του ιδανικού εύρους για το σχηματισμό κράματος με μία φάση στερεού διαλύματος, σύμφωνα με το μοντέλο βρίσκεται παίρνοντας ως κάτω όριο το γινόμενο  $T_{\text{ann}} \Delta S_{\text{mix}}$  όπου  $T_{\text{ann}}$  η θερμοκρασία ανόπτησης που ομογενοποιεί το κράμα. Ως άνω όριο λαμβάνεται η μεγαλύτερη τιμή της  $\Delta H_f$  για την οποία δεν υπάρχει διαχωρισμός στο κράμα λόγω της μη αναμιξιμότητας οποιουδήποτε ζεύγους στοιχείων στο κράμα.

Πλεονέκτημα του μοντέλου αποτελεί και η δυνατότητα για προσθήκη επιθυμητών παραμέτρων όπως κόστους του κράματος, εύρος ενθαλπιών και άλλων, αποτελώντας ένα εργαλείο για την εύρεση νέων κραμάτων.



**Εικόνα 9** : Πίνακας ενθαλπιών, όπου εμφανίζονται οι ενθαλπίες σχηματισμού των ενώσεων σύο στοιχείων με την χαμηλότερη ενέργεια σε σχέση με το διαχωρισμό φάσεων σε δύο καθαρά στοιχεία [8].



### 1.4.6 ΚΡΙΤΗΡΙΟ SENKOV MIRACLE

Το πιο πρόσφατο από τα κριτήρια για την πρόβλεψη σχηματισμού στερεού διαλύματος αλλά και ενδομεταλλικών φάσεων προτάθηκε από τους Senkov και Miracle [9]. Οι δύο ερευνητές έλαβαν υπ' όψη τόσο τη συνεισφορά της εντροπίας όσο και της ενθαλπίας. Θεωρούν πως οι δύο όροι δρουν ταυτόχρονα για τη μείωση της ελεύθερης ενέργειας και όχι ανταγωνιστικά όπως αναφέρεται σε προηγούμενα κριτήρια. Επίσης θεωρείται μία αλληλεξάρτηση των όρων της ενθαλπίας ανάμιξης  $\Delta H_{mix}$  με την ενθαλπία σχηματισμού των ενδομεταλλικών φάσεων  $\Delta H_{IM}$ . Όσον αφορά τους όρους της εντροπίας, η συνεισφορά στις ενδομεταλλικές φάσεις είναι σχεδόν 0 ( $\Delta S_{IM} \approx 0$ ). Υπάρχουν ωστόσο περιπτώσεις όπου μπορεί να πάρει μεγαλύτερες τιμές σε ενώσεις πολλών στοιχείων με περισσότερα στοιχεία από ότι υπο-πλέγματα. Σε κάθε περίπτωση η τιμές της εντοπίας των ενδομεταλλικών φάσεων είναι μικρότερες των τιμών της εντοπίας ανάμιξης  $\Delta S_{mix}$ . Θεωρούν λοιπόν μία γραμμική σχέση μεταξύ των  $\Delta H_{IM}$  και  $\Delta S_{mix}$  και μεταξύ των  $\Delta S_{IM}$  και  $\Delta S_{mix}$  για κράματα με αρνητική  $\Delta H_{mix}$ .

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

Με τις τιμές  $\kappa_1 > 1$  και  $0 \leq \kappa_2 \leq 1$

Το κριτήριο που πρότειναν λοιπόν για το σχηματισμό φάσης στερεού διαλύματος σε θερμοκρασία  $T$  είναι :

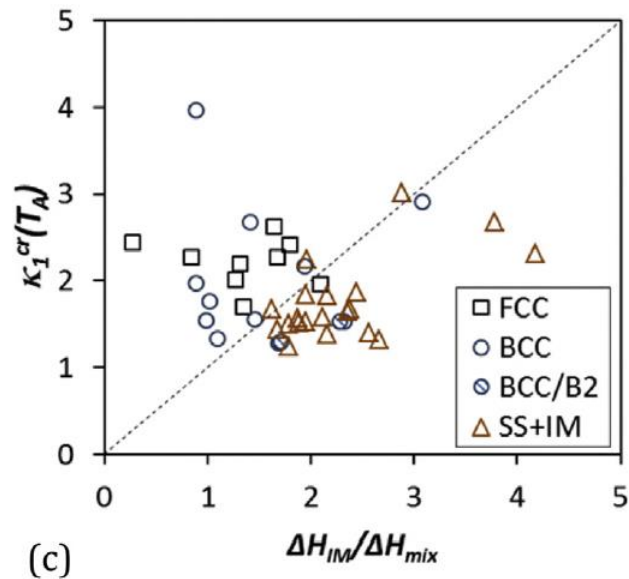
$$\Delta H_{mix} - T \Delta S_{mix} < \Delta H_{IM} - T \Delta S_{IM} \quad (13)$$

Συνδυάζοντας τις παραπάνω εξισώσεις καταλήγουμε στην εξίσωση

$$\kappa_1 = \frac{\Delta H_{IM}}{\Delta H_{mix}} < -\frac{T \Delta S_{mix}}{\Delta H_{mix}} (1 - \kappa_2) + 1 \equiv \kappa_1^{cr}(T) \quad (14)$$

Που υποδηλώνει ότι η φάση στερεού διαλύματος με δεδομένες τιμές  $\Delta S_{mix}$  και  $\Delta H_{mix}$  είναι η θερμοδυναμικά προτιμητέα σε θερμοκρασία  $T$  όταν η τιμή του  $\kappa_1$  είναι μικρότερη από μία κρίσιμη τιμή  $\kappa_1^{cr}$ . Όσον αφορά τις ενδομεταλλικές φάσεις, ο σχηματισμός τους σε θερμοκρασία  $T$  εμποδίζεται για τιμές όπου

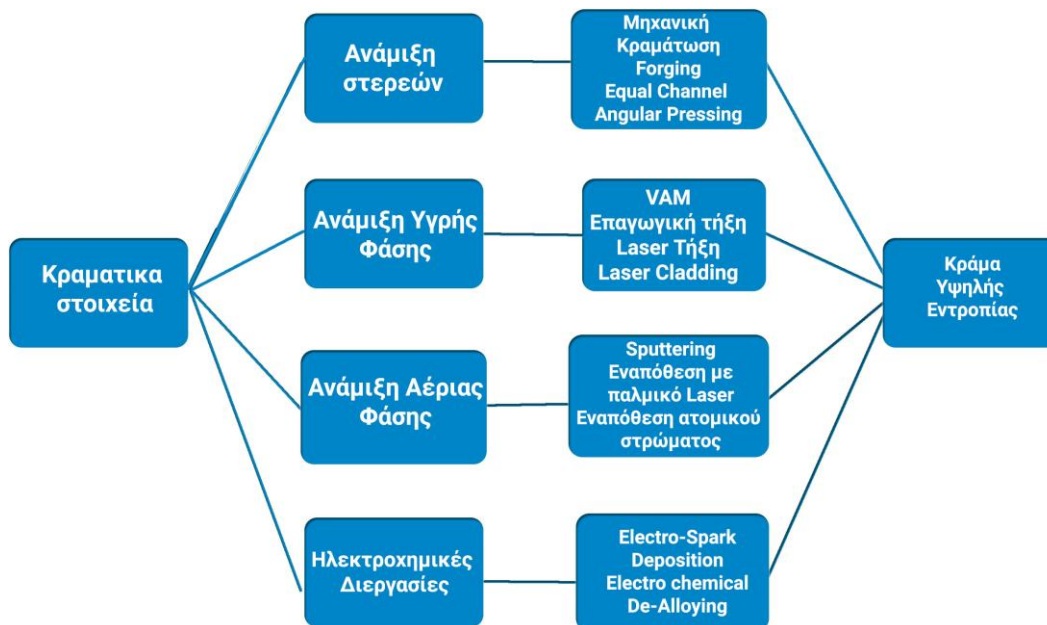
$$\kappa_1^{cr}(T) > \Delta H_{IM} / \Delta H_{mix} \quad (15)$$



**Εικόνα 10**: Γράφημα  $\kappa_1^{cr}(T_A)$ - $\Delta H_{IM}/\Delta H_{mix}$  για κράματα υψηλής εντροπίας που έχουν υποστεί ανόπτηση, με διαφορετικά ποσοστά φάσεων μετά την ανόπτηση [9].

## 1.5 Μέθοδοι Σύνθεσης HEAs

Για τη σύνθεση των HEAs έχουν χρησιμοποιηθεί διάφορες από τις ήδη υπάρχουσες τεχνικές, από παραδοσιακές βιομηχανικές έως σύγχρονες εργαστηριακές. Οι μέθοδοι μπορούν να χωριστούν σε 4 βασικές κατηγορίες ανάλογα με την αρχική μορφή των στοιχείων για τη σύνθεση του κράματος. Έτσι διακρίνουμε διαδικασίες 1) υγρής φάσης 2) στερεής φάσης 3) αέριας φάσης 4) ηλεκτροχημικές διαδικασίες, με τις τρεις πρώτες να είναι οι κυριότερες. [29]



**Εικόνα 11** :Σύνοψη των μεθόδων παραγωγής κραμάτων υψηλής εντροπίας και των αντιπροσωπευτικότερων τεχνικών κάθε κατασκευαστικής οδού.

### 1.5.1 Διεργασίες Υγρής φάσης

Στις διεργασίες υγρής φάσης περιλαμβάνονται όλες οι τεχνικές που περιλαμβάνουν την τήξη των επιμέρους στοιχείων και την ανάμιξη τους. Οι κυριότερες είναι: η τήξη με τόξο σε κενό (Vacuum arc melting), η επαγωγική τήξη, η τήξη μέσω αντίστασης, τήξη με τη χρήση δέσμης LASER, το laser cladding. Στην πλειοψηφία των δημοσιεύσεων συναντάται η μέθοδος της τήξης με τόξο σε κενό [29], η οποία είναι και η μέθοδος παρασκευής για τα δείγματα αυτής της εργασίας. Η τήξη με αυτή τη μέθοδο παρουσιάζει αρκετά πλεονεκτήματα για τη σύνθεση κραμάτων υψηλής εντροπίας.

1) Η θερμοκρασία που αναπτύσσεται στο τόξο φτάνει τους 3000° C, είναι επομένως ικανή να λιώσει όλα τα μέταλλα που συνθέτουν το κράμα [29].

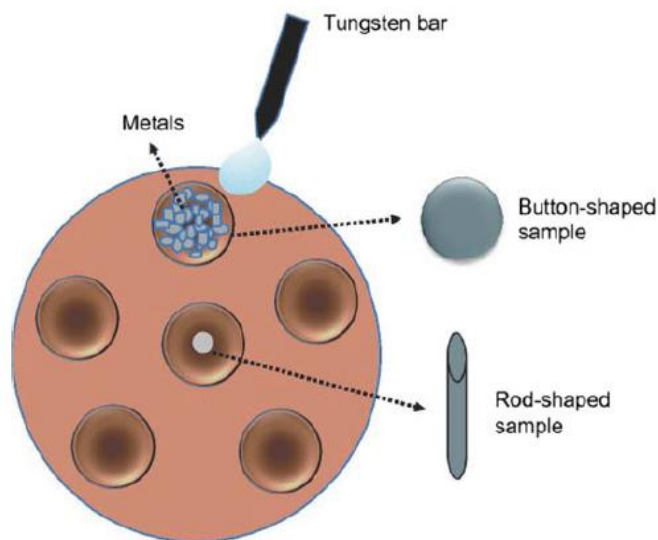
2) Η παρουσία της αδρανούς ατμόσφαιρας εμποδίζει την ανάπτυξη οξειδίων στο κράμα και βοηθάει στην καθαρότητα του τελικού κράματος

3)Επιτυγχάνεται η αφαίρεση διαλυμένων αερίων όπως το υδρογόνο, το άζωτο και το CO.

4)Επιτυγχάνεται η μείωση ανεπιθύμητων στοιχείων που υπάρχουν σε ίχνη, τα οποία έχουν υψηλή πίεση ατμών .

5)Το τελικό κράμα διαθέτει ομοιόμορφη δομή και χημική σύνθεση που επιτυγχάνεται μέσω της ανάδευσης που συμβαίνει από τη δράση ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων .[10]

Κάποια από τα μειονεκτήματα στη χρήση της μεθόδου είναι η απώλεια λόγω εξάτμισης εύτηκτων στοιχείων όπως το Mn,Zn,Mg [29] .Έτσι μπορεί να απαιτείται προσθήκη μεγαλύτερων ποσοτήτων κάποιων στοιχείων ώστε να εξισορροπηθεί η ποσότητα που χάνεται, πράγμα που δεν είναι πάντοτε εύκολο στον υπολογισμό, οπότε και άλλες μέθοδοι είναι πιο κατάλληλες. Επίσης απαιτείται σχετικά μεγάλη ποσότητα ενέργειας, αυξάνοντας το κόστος της παραγωγής του κράματος.



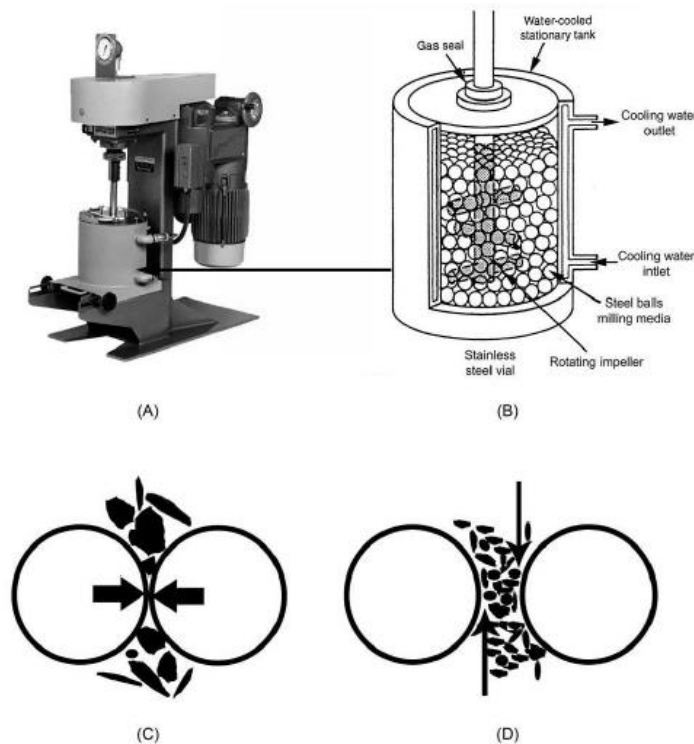
**Εικόνα 12** : Σχηματική απεικόνιση της τήξης με χρήση τόξου [10].

Σημαντικό ρόλο στην μορφή της προκύπτουσας μικροδομής έχει και ο ρυθμός ψύξης .Οι Singh et al [34] μελέτησαν τη διαδικασία αποσύνθεσης του κράματος AlCoCrCuFeNi και παρατήρησαν την τάση να σχηματίζεται μία μόνο φάση όταν εφαρμόζεται μεγάλος ρυθμός ψύξης .Επιπλέον ο μεγάλος ρυθμός ψύξης τείνει να παράγει nano-πολυκρυσταλλικές δομές με δομή που δεν είναι εύκολα αναγνωρίσιμη , ωστόσο η σύνθεσή της είναι όμοια με της κύριας φάσης. Παρασκευές όπου ο ρυθμός ψύξης είναι πιο αργός τείνουν να δίνουν χαρακτηριστικές δενδριτικές και ενδοδενδριτικές δομές λόγω διαχωρισμού των συστατικών. Επομένως υπάρχει σημαντική εξάρτηση της δομής από το ρυθμό ψύξης.. Είναι επομένως σημαντικό να

γίνονται και έρευνες όπου το υλικό υπόκειται σε ανόπτηση για τον προσδιορισμό ύπαρξης πολλαπλών φάσεων σε συνθήκες ισορροπίας, καθώς η μονή φάση μπορεί να προκύψει ως μετασταθής κατάσταση αποτέλεσμα της ταχείας ψύξης

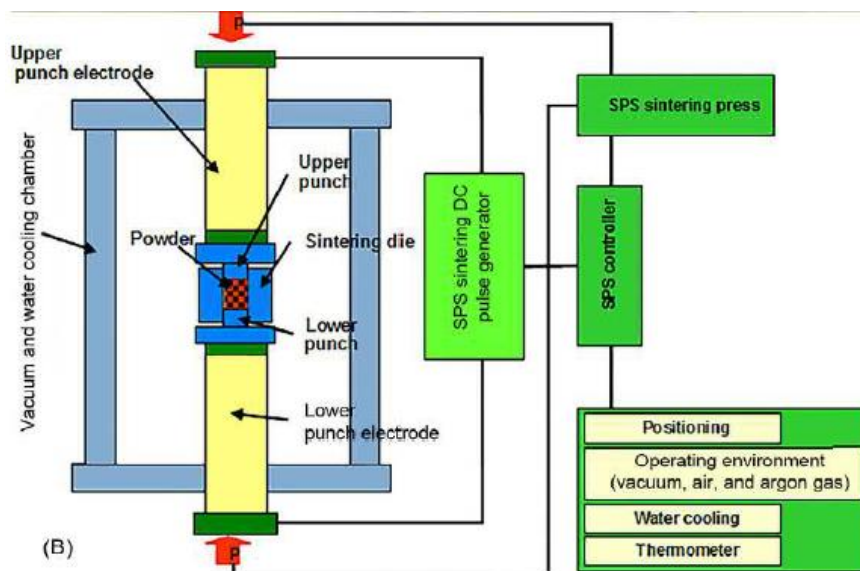
### 1.5.2 Διεργασίες στερεής φάσης

Οι διεργασίες στερεής φάσης αφορούν αποκλειστικά σχεδόν την μηχανική κραμάτωση, ωστόσο υπάρχουν και διαδικασίες όπως η equal channel angular pressing, η στρέψη υψηλής πίεσης [40] [41] η οποία μπορεί να δώσει γρήγορα ιδιαίτερα μικρά μεγέθη κόκκου καθώς και παραδοσιακές τεχνικές όπως η εξώθηση και η σφυρηλάτηση. Κατά τη μηχανική κραμάτωση τα επιθυμητά στοιχεία (προ-κραματωμένες σκόνες ή σε στοιχειακή μορφή) εισάγονται σε ειδικό περιστρεφόμενο μύλο (Εικόνα 13) με σφαίρες κατασκευασμένες από ανοξείδωτο χάλυβα ή καρβίδιο του πυριτίου υπό προστατευτική ατμόσφαιρα αδρανών αερίων. Εκεί μέσω συνεχών συγκρούσεων των υλικών μεταξύ των σφαιρών και των τοιχωμάτων επιτυγχάνεται συνεχής ψυχή συγκόλληση -θραύση και επανασυγκόλληση. Η διαδικασία μπορεί να διαρκέσει αρκετές ώρες έως ότου υπάρξει πλήρης κραμάτωση. Με αυτόν τον τρόπο μπορούν να συντεθούν πλήθος κραμάτων σε κατάσταση ισορροπίας και μη ισορροπίας.



**Εικόνα 13** : α) Σφαιρόμυλος Szegvari attritor β) σχηματική απεικόνιση της αρχής λειτουργίας του με τα κύρια μέρη του θαλάμου ανάδευσης γ, δ) σχηματική απεικόνιση της συνεχούς θραύσης-επανασυγκόλλησης των σωματιδίων του κράματος σε φθίνουσες κοκκομετρίες [11] .

Τη μηχανική κραμάτωση ακολουθεί ισοστατική συμπίεση σε υψηλή θερμοκρασία για να επιτευχθεί πυροσυσσωμάτωση του υλικού καθώς και θερμική κατεργασία για την απελευθέρωση παραμενουσών τάσεων λόγω της συμπίεσης που έχει προηγηθεί. Τα πλεονεκτήματα αυτής της μεθόδου είναι ότι μπορεί να παραχθεί οποιαδήποτε σύνθεση κράματος ανεξάρτητα από τις θερμοκρασίες τήξης των επιμέρους μετάλλων χωρίς απώλειες των πιο εύηκτων στοιχείων. Επίσης μπορούν να παραχθούν κοκκομετρίες νανοκλίμακας. Μειονεκτήματα αποτελούν ο χρόνος που απαιτείται καθώς και η επιμόλυνση του κράματος από το υλικό των σφαιρών και των τοιχωμάτων του σφαιρόμυλου.



**Εικόνα 14** : Σχηματική αναπαράσταση ενός πλήρους συστήματος SPS(Spark Plasma Sintering) της Sinter Lab Instrument ,για την συμπίεση και πυροσυσσωμάτωση των κόνεων που παράγονται με μηχανική κραμάτωση [12].

### 1.5.3 Αέριες διαδικασίες

Σε αυτή την κατηγορία περιλαμβάνονται τεχνικές φυσικής εναπόθεσης ατμών οι οποίες έχουν σαν βασική αρχή την εναπόθεση λεπτών στρωμάτων (film) μέσω της συμπύκνωσης των ατμών του υλικού σε κάποιο υπόστρωμα. Παραδείγματα αυτών των διεργασιών αποτελούν το magnetron sputtering, το DC magnetron sputtering, η εναπόθεση με παλμικό Laser (PLD), η εναπόθεση ατομικού στρώματος (ALD) και η molecular beam epitaxy. Οι μέθοδοι διαφέρουν μεταξύ άλλων ως προς τον τρόπο που γίνεται η εξάτμιση του υλικού καθώς και προς τη σύνθεση της ατμόσφαιρας που λαμβάνει χώρα η διαδικασία.

Παραδείγματα της εφαρμογής των μεθόδων αποτελούν οι δημιουργίες

επιστρωμάτων κράματος AlMoNbSiTaTiVZr από τους Tsai et al [42] για τη χρήση ως φράγμα διάχυσης μεταξύ χαλκού και πυριτίου. Σε άλλη περίπτωση οι Chang et al [43] παρασκεύασαν επιστρώματα του κράματος (AlCrTaTiZr) $N_x$  με τη χρήση sputtering για τη χρήση σε εφαρμογές όπου απαιτείται αντίσταση στη φθορά. Μεταβάλλοντας τη σύσταση της ροής του αερίου κατά τη διαδικασία από καθαρό  $N_2$  σε μίγμα  $N_2$  & Ar παρατήρησαν μεταβολή της μικροδομής από άμορφη αρχικά φάση σε νάνο-σύνθετη δομή και τελικά σε κρυσταλλική δομή νιτριδίων συνοδευόμενη από μεγάλη αύξηση της σκληρότητας.

## Κεφάλαιο 2

### **2.1 Μηχανικές Ιδιότητες-Εφαρμογές**

Η γνώση μας πάνω στις μηχανικές ιδιότητες και στους μηχανισμούς που τις επηρεάζουν είναι υψηλής σημασίας για την χρήση των υλικών σε πραγματικές εφαρμογές. Ταυτόχρονα η ανάγκη για κράματα με υψηλές επιδόσεις παραμένει υψηλή σε πολλούς απαιτητικούς τομείς, όπως της βιομηχανίας, των αεροσκαφών και των κινητήρων τους, της πυρηνικής ενέργειας, των εξορύξεων κ.α.

Η μελέτη των υλικών περιλαμβάνει 1)στη σύνθεση και τις δομές που αναπτύσσονται 2)την επεξεργασία 3)τις ιδιότητες και 4)την απόδοση του υλικού κατά την λειτουργία του. Σε αυτό το σημείο θα μας απασχολήσουν κυρίως οι μηχανικές ιδιότητες των *heas*.

Οι μηχανικές ιδιότητες περιγράφονται από μεγέθη τα κυριότερα των οποίων αποτελεί το μέτρο του Young, το όριο διαρροής, η πλαστική επιμήκυνση, η σκληρότητα, η δυσθραυστότητα καθώς και η αντοχή στην κόπωση και στον ερπυσμό. Σε αντίθεση με τα συμβατικά κράματα όπου κυριαρχεί ένα στοιχείο το οποίο καθορίζει σε μεγάλο βαθμό κάποιες από τις ιδιότητες, στα κράματα υψηλής εντροπίας οι ιδιότητες όπως το μέτρο του Young μπορεί να μεταβληθούν σε μεγάλο βαθμό με τη μεταβολή στα συγκέντρωση των διαφόρων στοιχείων στο κράμα. Επιπλέον οι τελικές ιδιότητες του κράματος μπορεί να διαφέρουν σημαντικά από τις ιδιότητες των επιμέρους συστατικών του.

### **2.2 Μηχανισμοί Ισχυροποίησης**

Όπως και στα συμβατικά κράματα, έτσι και στα κράματα υψηλής εντροπίας δρουν διάφοροι μηχανισμοί ισχυροποίησης που εξαρτώνται από τη δομή τους, οι οποίοι προσδίδουν στα κράματα βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Οι περισσότεροι μηχανισμοί βασίζονται σε διάφορα είδη ατελειών που διαταράσσουν την τέλεια τρισδιάστατη δομή ενός ιδανικού κρυσταλλικού στερεού. Οι ατέλειες αυτές ανάλογα με το χώρο που καταλαμβάνουν μέσα στον κρύσταλλο μπορεί να είναι σημειακές (0D), γραμμικές (1D), ατέλειες διεπιφανειών (2D) ή όγκου(3D) [44].

Ως σημειακές ατέλειες μπορούν να χαρακτηριστούν οι οπές οι οποίες διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη διάχυση των στερεών, τα άτομα παρεμβολής (*interstecial*) και τα άτομα αντικατάστασης. Στην περίπτωση των κραμάτων υψηλής εντροπίας θα πρέπει να τονίσουμε ότι η διάκριση μεταξύ ατόμων αντικατάστασης είναι δύσκολη λόγω της ύπαρξης πολλών στοιχείων στο πλέγμα με ίση πιθανότητα (στην περίπτωση των ισοστοιχειακών )εμφάνισης σε κάθε θέση του πλέγματος.

Γραμμικές ατέλειες αποτελούν οι διαταραχές οι οποίες οι οποίες αποτελούν τους κύριους φορείς της πλαστικής παραμόρφωσης στα μέταλλα. Διακρίνονται περαιτέρω στις διαταραχές ακμής και κοχλία ανάλογα με την κατεύθυνση της παραμόρφωσης ως προς τη διαταραχή.

Στις ατέλειες διεπιφανειών περιλαμβάνονται τα όρια κόκκου, τα οποία χωρίζουν



τις περιοχές με διαφορετικό προσανατολισμό πλέγματος σε πολυκρυσταλλικά υλικά καθώς και τα δίδυμα όρια τα οποία διαχωρίζουν περιοχές με κατοπτρική συμμετρία που δημιουργούνται από διάτμηση παράλληλη στο επίπεδο της διδυμίας. Στις ατέλειες διεπιφανειών ανήκουν επίσης τα σφάλματα επιστοίβαξης όπου διακόπτεται η κανονική αλληλουχία επιστοίβαξης σε ορισμένα κρυσταλλικά επίπεδα καθώς και τα όρια φάσεων που εμφανίζονται στις διαφορετικές φάσεις εντός του υλικού.

Όσον αφορά τις ατέλειες όγκου, οι κυριότερες είναι τα κατακρημνίσματα, διάφορα εγκλείσματα καθώς και κενά-πόροι που μπορεί να προκύψουν ως αποτέλεσμα της μεθόδου παρασκευής.

Καθώς η πλαστική παραμόρφωση προϋποθέτει την κίνηση των ατελειών διαμέσω του εσωτερικού του κράματος, η παρεμπόδιση της κίνησης τους από οποιοδήποτε εμπόδιο ενισχύει τελικά το υλικό. Οι παραπάνω ατέλειες καθώς επίσης και τα διάφορα κραματικά στοιχεία αποτελούν τα μέσα ενίσχυσης των κραμάτων υψηλής εντροπίας [44].

Οι κυριότεροι μηχανισμοί ενίσχυσης που προκύπτουν από τα παραπάνω είναι η ενίσχυση στερεού διαλύματος, η ενίσχυση λόγω παραμόρφωσης πλέγματος, η ενίσχυση λόγω μεγέθους κόκκου (Φαινόμενο Hall Petch), η ενίσχυση με διασπορά, με κατακρημνίσματα καθώς και η ενίσχυση μέσω μετασχηματισμών όπως οι διδιμίες. Οι μηχανισμοί αυτοί μπορούν να δράσουν είτε μεμονωμένα ή σε πολλές περιπτώσεις συνδυαστικά.

Βλέπει κανείς λοιπόν ότι οι μηχανικές ιδιότητες εξαρτώνται σε μεγάλο βαθμό από τη σύνθεση, τη μικροδομή καθώς και τις ατέλειες του κράματος. Η σύνθεση θα καθορίσει σε μεγάλο βαθμό τις ελαστικές ιδιότητες και τις ατομικές αλληλεπιδράσεις που καθορίζουν τη συμπεριφορά των ατελειών. Η σύνθεση του κράματος καθορίζει επίσης σε μεγάλο βαθμό την ύπαρξη και το είδος των φάσεων. Οι φάσεις μέσω των ιδιοτήτων τους όπως η σκληρότητα και η αντοχή μεταβάλλουν σημαντικά τις ιδιότητες του υλικού. Ακόμα και για συγκεκριμένη σύνθεση και ποσοστό μιας φάσης στο κράμα, οι ιδιότητες μπορούν να μεταβληθούν σημαντικά μεταβάλλοντας το μέγεθος, το σχήμα και την διασπορά των φάσεων [45].

Ως σήμερα έχουν μελετηθεί πολλά κράματα ως προς τις μηχανικές τους ιδιότητες, στην πλειονότητα τους ανήκουν στο σύστημα Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni με παραλλαγές του που αφορούν στην μεταβολή των ποσοστών των στοιχείων στο κράμα και την προσθήκη ή αντικατάσταση έως 2 στοιχείων. Το σύστημα των πυρίμαχων κραμάτων υψηλής εντροπίας που δημιουργήθηκε από τους Senkov et al [46] είναι το άλλο σύστημα που έχει προσελκύσει αρκετό ερευνητικό ενδιαφέρον. Εδώ θα ασχοληθούμε κυρίως με τα κράματα του συστήματος Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni στο οποίο ανήκει και το κράμα της παρούσας εργασίας.

### **2.3 Σκληρότητα**

Η σκληρότητα αποτελεί μία μηχανική ιδιότητα του υλικού η οποία σχετίζεται με την αντίσταση του υλικού σε πλαστική παραμόρφωση. Μπορεί να μετρηθεί εύκολα

μέσω δοκιμών σκληρομέτρησης όπως η Vickers καθώς και μικροσκληρομέτρησης , ενώ μπορεί να συσχετιστεί με το όριο διαρροής μέσω της εξίσωσης του Tabor [47]

$$H_v = C_v \sigma_y \quad (16)$$

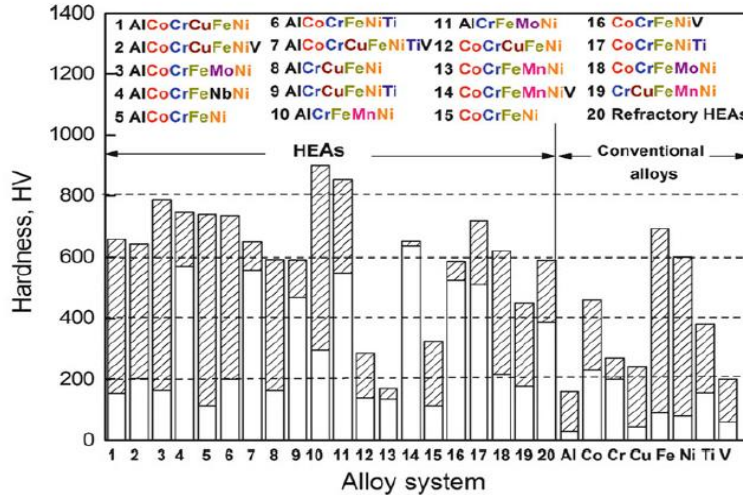
Τα κράματα υψηλής εντροπίας διαθέτουν ένα μεγάλο εύρος σκληροτήτων που κυμαίνεται από ~150 [46] έως ~1200 HV [47] ανάλογα με τη σύνθεση ,τον τρόπο παρασκευής τους καθώς και τις θερμικές κατεργασίες που έχουν υποστεί [48] [49] [50] [51].

Η σκληρότητα των κραμάτων όπως έχουν δείξει αρκετές μελέτες έχει άμεση εξάρτηση από την κρυσταλλική δομή του κράματος καθώς και από τις φάσεις που περιέχονται [25].Οι φάσεις BCC και οι παράγωγες τους τείνουν να διαθέτουν μεγαλύτερη σκληρότητα στο εύρος 500-600 HV και χαμηλή ολκιμότητα, συνήθως <5%, σε σχέση με τις FCC.Αυτό οφείλεται στην απουσία επιπέδων κλειστής πλήρωσης στη δομή BCC. Επιπλέον οι ισχυρότερες αλληλεπιδράσεις των δεσμών οδηγούν σε υψηλότερα μέτρα ελαστικότητας και μεγαλύτερη αντοχή. Οι φάσεις με δομή FCC διαθέτουν επίπεδα ολίσθησης κλειστής πλήρωσης και έτσι διαθέτουν σημαντικά μεγαλύτερη ολκιμότητα 20-60%, με χαμηλότερη όμως σκληρότητα 100-200 HV .Οι ενώσεις όπως τα καρβίδια, τα βορίδια λόγω των δεσμών σθένους διαθέτουν πολύ υψηλή σκληρότητα ανάλογη των κεραμικών, ενώ οι σύνθετες ενδομεταλλικές ενώσεις λόγω έλλειψης επιπέδων ολίσθησης και κίνησης ατελειών διαθέτουν επίσης αυξημένη σκληρότητα. Οι ενδομεταλλικές φάσεις με περίπλοκη δομή όπως οι Laves, σ διαθέτουν μεγάλη σκληρότητα λόγω απουσίας εύκολα διαθέσιμων επιπέδων ολίσθησης , εμποδίζοντας τις ατέλειες να κινηθούν στο εσωτερικό τους. Γενικά όσο μεγαλύτερη είναι η σκληρότητα μιας φάσης και όσο μεγαλύτερο το ποσοστό της σε ένα κράμα τόσο μεγαλύτερη θα είναι η τελική σκληρότητα του κράματος, με επακόλουθο μειωμένη ολκιμότητα [25].

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται τα εύρη της σκληρότητας των φάσεων που συναντώνται συχνότερα.

**Πίνακας 3 :** Χαρακτηριστικά παραδείγματα των συχνότερα εμφανιζόμενων μικροδομών και ενδομεταλλικών φάσεων στα κράματα υψηλής εντοπίας, καθώς και τα αντίστοιχα εύρη σκληρότητας τους [25].

Type	Examples	Typical hardness (HV)
Valence compounds	Carbides, borides, silicides	1000–4000
Intermetallic phases with non-simple structures	$\sigma$ , Laves, $\eta$	650–1300
BCC and derivatives	BCC, B2, Heusler	300–700
FCC and derivatives	FCC, L1 <sub>2</sub> , L1 <sub>0</sub>	100–300



**Εικόνα 15:** Οι τιμές σκληρότητας 20 κράματων υψηλής εντροπίας που έχουν μελετηθεί εκτενώς και η σύγκριση με συμβατικά κράματα που βασίζονται στα στοιχεία Al-Co-Cr-Cu-Fe-Ni-Ti και V. Η γραμμοσκιασμένη περιοχή απεικονίζει το εύρος σκληρότητας για κάθε κραματικό σύστημα [3].

## 2.4 Επίδραση Κραματικών στοιχείων

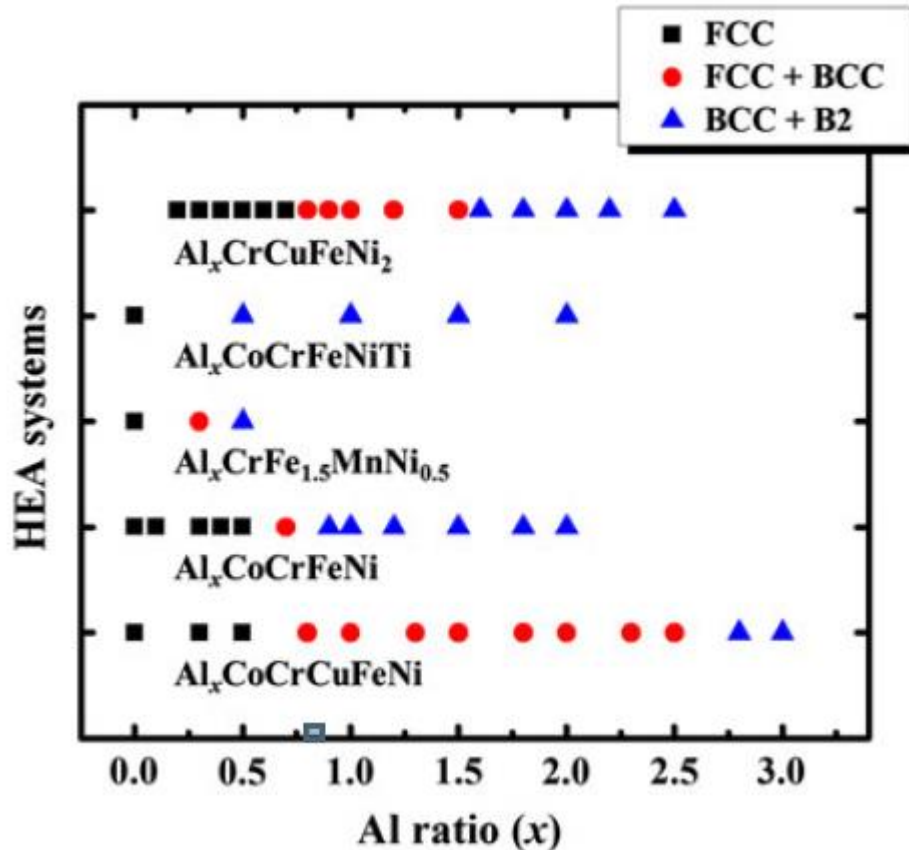
### Al

Η επίδραση του Al στη δομή και τις μηχανικές ιδιότητες του συστήματος  $Al_xCoCrCuFeNi$  ( $0 \leq x \leq 5$ ) έχει μελετηθεί εκτενώς, σε διάφορα ποσοστά [13] [52] [53] [54]. Το Al αποτελεί ένα στοιχείο το οποίο έχει έντονη επίδραση στην κρυσταλλική δομή και τις φάσεις του κράματος, οι οποίες φυσικά επηρεάζουν άμεσα τις μηχανικές ιδιότητες του [14].

Λόγω της ηλεκτρονιακής του δομής το κράμα σχηματίζει ομοιοπολικούς δεσμούς με τα μεταβατικά μέταλλα Ni, Co, Fe, Cr, Mn, έτσι σε χαμηλότερα ποσοστά τείνει να σχηματίζει συσσωματώματα οδηγώντας σε ενίσχυση διαλύματος ενώ σε μεγαλύτερα ποσοστά σχηματίζονται ενδομεταλλικές ενώσεις. Επιπλέον διαθέτει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα σε σχέση με τα παραπάνω μεταβατικά μέταλλα (Εικόνα 18), επομένως η εισαγωγή του στο κρυσταλλικό πλέγμα προκαλεί αύξηση της σταθεράς πλέγματος καθώς και παραμόρφωση του [14].

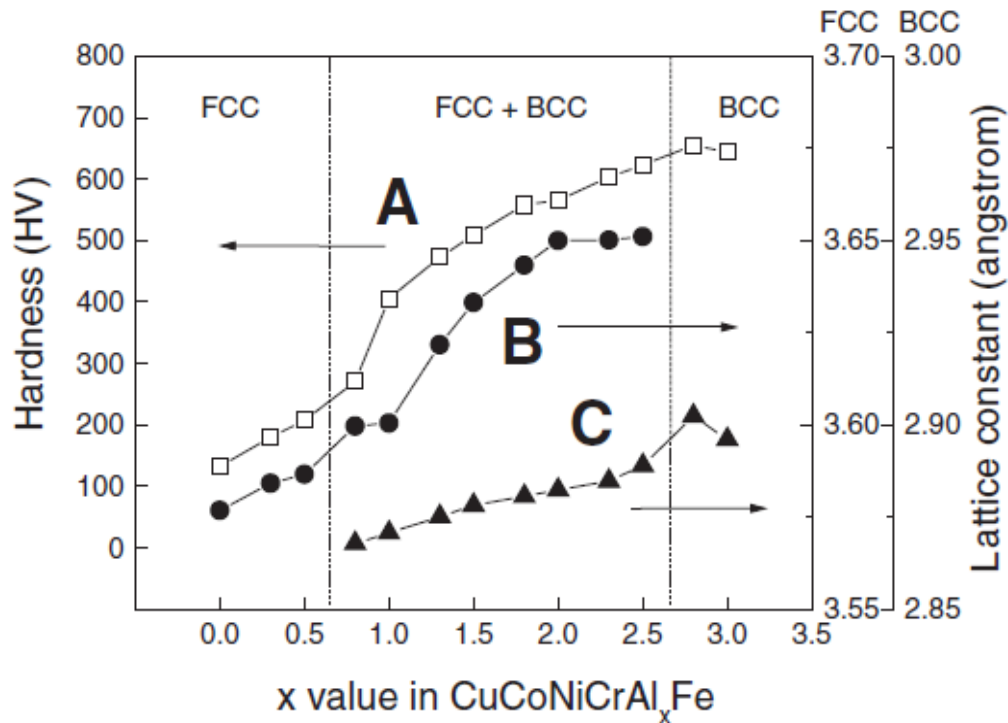
Το Al αποτελεί λοιπόν ένα κραματικό στοιχείο που έχει έντονη επίδραση στην κρυσταλλική δομή και τις φάσεις του κράματος, πράγμα που επηρεάζει σημαντικά τις μηχανικές του ιδιότητες. Σε χαμηλά ποσοστά όπου ( $0 \leq x \leq 0.5$ ) το κράμα σχηματίζει απλή FCC δομή [14]. Με τη αύξηση του ποσοστού  $x \sim 0.8$  ξεκινά ο σχηματισμός BCC δομής, ο οποίος συνυπάρχει με την FCC δομή επιτυγχάνοντας έναν εξαιρετικό συνδυασμό αντοχής και ολκιμότητας. Περαιτέρω αύξηση του ποσοστού του Al προκαλεί spinodal αποσύνθεση της BCC φάσης σε B2 διατεταγμένη (ordered) NiAl και άτακτη (disordered)

A2 BCC φάσης στερεού διαλύματος. Για  $x > 2,8$  η δομή που εμφανίζεται είναι αυτή του στερεού διαλύματος με διατεταγμένη NiAl δομή. Το Al είναι ένας ισχυρός σταθεροποιητής της BCC δομής.



**Εικόνα 16** : Η εξέλιξη της κρυσταλλικής δομής με διαφορετικά ποσοστά Al σε πέντε κράματα υψηλής εντροπίας. Στο γράφημα φαίνεται η επίδραση του Al καθώς με την αύξηση του ποσοστού οδηγεί στη μετατροπή της δομής από FCC σε μίγμα FCC+BCC και τελικά σε δομές BCC [13].

Η μεταβολή της κρυσταλλικής δομής από την FCC χαμηλής μέγιστης αντοχής και μεγάλης ολκιμότητας, σε μίγμα FCC + BCC και τελικά σε BCC όπως είναι αναμενόμενο οδηγεί σε σημαντικές μεταβολές στις μηχανικές ιδιότητες. Η σκληρότητα του κράματος  $Al_xCoCrCuFeNi$  αυξάνεται από τα HV 100 σε HV 740 για ποσοστό  $x=3$  [55]. Αντίστοιχα αυξάνεται και η μέγιστη αντοχή, από τα 400 MPa στα 1600 MPa [14].



**Εικόνα 17** :Απεικόνιση της σκληρότητας και της σταθεράς πλέγματος στο σύστημα CuCoNiCrAl<sub>x</sub>Fe. Α) Καταγραφή της σκληρότητας του κράματος Β) Η αύξηση της σταθεράς πλέγματος στην FCC φάση Γ) Η αύξηση της σταθεράς πλέγματος στην FCC φάση [14].

Αντίστοιχες έρευνες έχουν γίνει και με την προσθήκη άλλων στοιχείων όπως το Ti και το Nb

### **Nb**

Οι Ma και Zhang [56] εξέτασαν τα αποτελέσματα της προσθήκης Nb στο κράμα AlCoCrFeNb<sub>x</sub>Ni και παρατήρησαν την εμφάνιση δύο φάσεων, μίας BCC φάσης στερεού διαλύματος και μίας φάσης Laves τύπου (CoCr)Nb. Τόσο το όριο διαρροής σε συμπίεση όσο και η Hv σκληρότητα παρουσίασαν μία γραμμική αύξηση με την αύξηση του Nb.

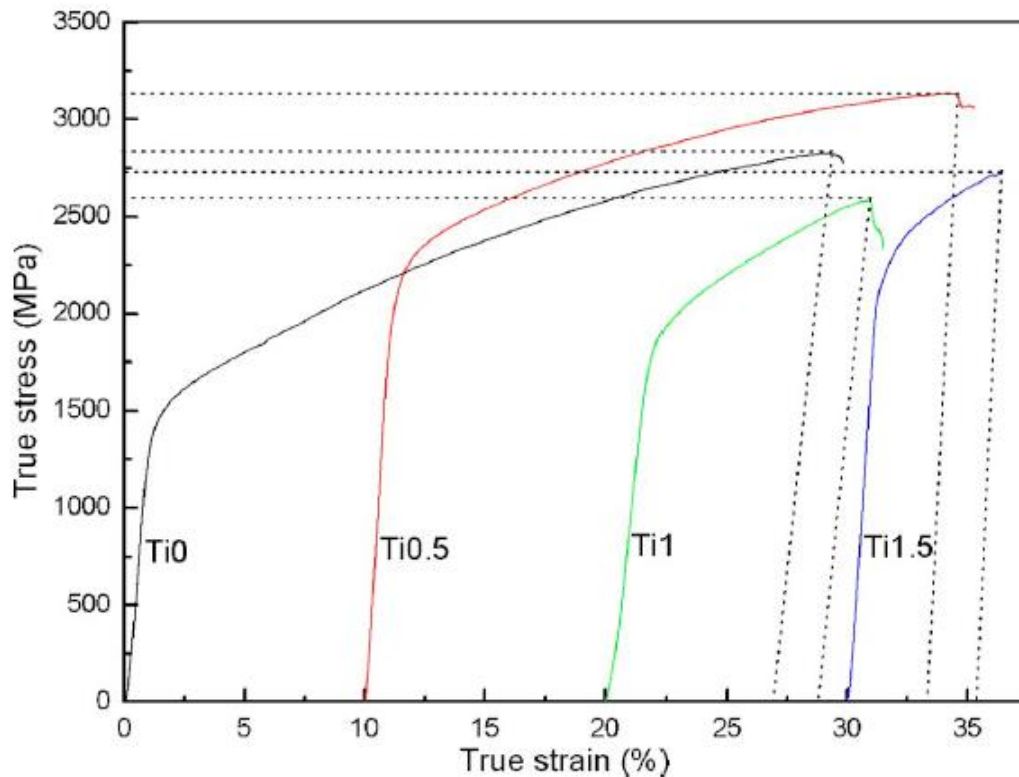
### **Ti**

Το Ti είναι ένα στοιχείο με έντονα αρνητική ενθαλπία ανάμιξης με τα υπόλοιπα στοιχεία του συστήματος Al-Co-Cr-Fe-Ni ενώ όπως και το Al διαθέτει μεγαλύτερη ατομική ακτίνα από τα υπόλοιπα μεταβατικά μέταλλα που συμμετέχουν στο σύστημα (**Εικόνα 18**). Η προσθήκη επομένως του Ti στο σύστημα Al-Co-Cr-Fe-Ni οδηγεί στο σχηματισμό ενδομεταλλικών ενώσεων, όπως οι Laves [57] [15] [27] σ [58] και R [27]

Name	Structure type	Lattice parameter (nm)	Metallic radius (nm)
Al	FCC_A1	0.405	0.143
Co	HCP_A3	$a = 0.251; c = 0.407$	0.125
Cr	BCC_A2	0.289	0.129
Cu	FCC_A1	0.361	0.128
Fe	BCC_A2	0.287	0.126
Mn	–	0.891	0.127
Ni	FCC_A1	0.352	0.125
Ti	HCP_A3	$a = 0.295; c = 0.469$	0.147

**Εικόνα 18** :Η κρυσταλλική δομή των καθαρών μετάλλων Al,Co,Cr,Cu,Fe,Mn,Ni,Ti ,οι σταθερές πλέγματος καθώς και οι ατομικές τους ακτίνες [13].

Οι Y.J Zhou et al [15] μελέτησαν την προσθήκη Ti σε διάφορα ποσοστά ( $x=0,0.5,1,1.5$ ) στο σύστημα AlCoCrFeNiTi<sub>x</sub> .Το κράμα αποτελείται αρχικά από BCC δομή κυρίως η οποία παρουσιάζει αλλαγή στην σταθερά πλέγματος με την σταδιακή προσθήκη του Ti, λόγω της μεγαλύτερης ατομικής του ακτίνας. Σε μεγαλύτερα ποσοστά παρατηρείται ο σχηματισμός φάσεων Laves τύπου Fe<sub>2</sub>Ti.Το κράμα παρουσιάζει μεγάλη αύξηση της αντοχής η οποία μεγιστοποιείται για  $x=0.5$  με 2,26 GPa και ολκιμότητα 23% ,πράγμα που αποδίδεται στην ενίσχυση στερεού διαλύματος και την έντονη παραμόρφωση του πλέγματος λόγω του Ti .Η αύξηση στο ποσοστό Ti επιφέρει ωστόσο κάποια μείωση της ολκιμότητας η οποία οφείλεται στο σχηματισμό δευτερευουσών φάσεων στο FCC πλέγμα [27].



**Εικόνα 19** : Γράφημα καμπυλών τάσης-παραμόρφωσης σε δοκιμή θλίψης για το κράμα  $\text{AlCoCrFeNiTi}_x$  ( $x=0,0.5,1.0,1.5$ ) [15].

## 2.5 Μηχανικές Ιδιότητες σε χαμηλές T

Οι Tong et al [59] μελέτησαν τις εφελκυστικές ιδιότητες του κράματος  $\text{CoCrFeNiTi}_{0.2}$  σε σχέση με τη μείωση της θερμοκρασίας από τους 293 K στους 77K. Το κράμα δημιουργήθηκε προσθέτοντας Ti στο σύστημα  $\text{CoCrFeNi}$ , και έτσι έπειτα από γήρανση στους 1073 K για μία ώρα παρατηρήθηκε ο σχηματισμός κατακρημνισμάτων  $\gamma$  δομής  $L1_2$  με σφαιρική και φυλλώδη μορφή στα όρια των κόκκων. Η μείωση της θερμοκρασίας στους 77 K επέφερε αύξηση του ορίου διαρροής και της μέγιστης αντοχής από τα 700 MPa στα 860 MPa και από τα 1,24 GPa στα 1,58 GPa αντίστοιχα. Επίσης υπήρχε αύξηση της ολκιμότητας από 36% στη θερμοκρασία περιβάλλοντος σε 46% στους 77K.

Σε αντίθεση με το κράμα  $\text{CoCrFeMnNi}$  όπου η ενίσχυση στις χαμηλές θερμοκρασίες αποδίδεται στο μηχανισμό ενίσχυσης με διδυμίες, λόγω των χαμηλών σφαλμάτων επιστοιβάξης, στο  $\text{CoCrFeNiTi}_{0.2}$  η προσθήκη του Ti αύξησε τα σφάλματα επιστοιβάξης. Αυτό επιφέρει αλλαγή στο μηχανισμό ενίσχυσης από κυριαρχούμενο από dislocations σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, σε ελεγχόμενο από τα σφάλματα

επιστοιβάξης σε χαμηλές T.H ενίσχυση με διδυμίες δεν παρατηρήθηκε σε αυτή την περίπτωση λόγω της αύξησης του ενεργειακού χάσματος για την πυρηνοποίηση των διδυμιών από τα  $\gamma$  νανο-κατακρημνήσματα.

Οι J Y He et al [60] μελέτησαν τη δυνατότητα ενίσχυσης του κράματος CoCrFeNi με την προσθήκη μικρών ποσοτήτων Al και Ti, μέσω του σχηματισμού νανο-κατακρημνισμάτων  $\gamma$ -φάσης δομής  $L1_2$ -Ni<sub>3</sub>(Ti,Al). Αφότου εφάρμοσαν ψυχρή διέλαση και θερμική κατεργασία ανόπτησης και στη συνέχεια γήρανση του κράματος (FeCoNiCr)<sub>94</sub>Ti<sub>2</sub>Al<sub>4</sub>, στη συνέχεια παρατήρησαν μέσω περίθλασης νετρονίων και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας TEM την διασπορά φάσεων Ni<sub>3</sub>(Ti,Al). Η προσθήκη του Al και Ti και η θερμική κατεργασία επέφερε στο κράμα πολύ μεγάλη αύξηση της μέγιστης αντοχής από τα 503 MPa στα 1273MPa, διατηρώντας ταυτόχρονα ένα ικανοποιητικό ποσοστό ολκιμότητας 17%. Στο συγκεκριμένο paper υπολογίζεται θεωρητικά η συμβολή της ενίσχυσης στερεού διαλύματος, της ενίσχυσης ορίων κόκκου καθώς και της ενίσχυσης μέσω DISLOCATIONS. Όπως φαίνεται λοιπόν ο μηχανισμός που επικρατεί δεν είναι κάποιος από τους προηγούμενους και η μεγαλύτερη αύξηση της αντοχής οφείλεται στην ενίσχυση μέσω κατακρημνισμάτων.

## Cu

Η ύπαρξη του Cu στη σύνθεση του συστήματος σε ποσοστά >10% [25], λόγω της θετικής ενθαλπίας ανάμιξης με τα υπόλοιπα μεταβατικά μέταλλα, οδηγεί στο διαχωρισμό του από το κράμα και τη συγκέντρωσή του στην ενδοδενδριτική περιοχή δημιουργώντας FCC φάση πλούσια σε Cu. Η δενδριτική περιοχή μένει έτσι φτωχή σε Cu, ενώ η εναπομένουσα ποσότητα σχηματίζουν διάφορα κατακρημνίσματα [34] [61].

## Mn

Το Mn είναι ένα από τα στοιχεία που συναντάται συχνά ως προσθήκη στα κράματα αυτού του συστήματος. Το ισοατομικό κράμα CoCrFeMnNi που προκύπτει με την προσθήκη Mn που μελετήθηκε από τους Cantor et al. [28] είναι ένα από τα πρώτα που μελετήθηκαν εκτενώς και αποτελεί μάλιστα μοντέλο πάνω στη μελέτη και τον χαρακτηρισμό ιδιοτήτων. Το κράμα Cantor αποτελεί ένα μονοφασικό κράμα με δομή FCC η οποία μάλιστα δεν εμφανίζει ενδομεταλλικές φάσεις και διαχωρισμούς ακόμα και μετά από ανόπτηση. Ως κράμα FCC δομής διαθέτει χαμηλή σκληρότητα και η Yield strength του είναι στα 170 MPa, ενώ διαθέτει υψηλή ολκιμότητα ~60%. Το κράμα Al<sub>x</sub>CrFe<sub>1,5</sub>MnNi<sub>0,5</sub> που μελέτησαν οι Chen κ Tsao αντίστοιχα [62] [63] αποτελεί ένα κράμα που μπορεί να υποστεί ενίσχυση με γήρανση, καθώς κατά τη θέρμανση στους 600 με 900 η σκληρότητα του αυξάνεται από 300 HV στα 900 HV λόγω του σχηματισμού κατακρημνισμάτων.



Χαρακτηριστική είναι η συμπεριφορά του κράματος CoCrFeMnNi ως προς την αλλαγή της μέγιστης αντοχής του, με τη μεταβολή του μεγέθους του κόκκου και της θερμοκρασίας. Οι Otto et al [64] μελέτησαν το ισοατομικό CoCrFeMnNi παρασκευάζοντας 3 διαφορετικά μεγέθη κόκκου μέσω ανόπτησης και ψυχρής διέλασης και στη συνέχεια μελέτησαν τη συμπεριφορά του σε εφελκυσμό ως τη θερμοκρασία των 77 K. Κατά τη μελέτη αυτή, το όριο διαρροής αυξήθηκε σημαντικά ως τη θερμοκρασία των 873 K με τη μείωση του μεγέθους του κόκκου, γεγονός που αποδίδεται στην ενίσχυση λόγω εκλέπτυνσης κόκκου (φαινόμενο Hall-Petch). Επίσης παρατηρήθηκε αύξηση του ορίου διαρροής και της μέγιστης αντοχής με τη μείωση της θερμοκρασίας, σε αντίθεση με αυτό που παρατηρείται στα καθαρά FCC μέταλλα. Μάλιστα η μέγιστη αντοχή με παράλληλη αύξηση της ολκιμότητας παρατηρήθηκε στη χαμηλότερη θερμοκρασία των 77 K, ειδικά για τα κράματα με το μεγαλύτερο μέγεθος κόκκου.

Όμοια αποτελέσματα είχε και η μελέτη της αντοχής του CoCrFeMnNi σε κρουγενικές θερμοκρασίες 77 K από τους Gludonatz et al. [65]. Παρατηρήθηκε αύξηση στην μέγιστη αντοχή του κράματος από τα 759 MPa στους 293 K στα 1280 MPa στους 77K καθώς και αύξηση της ολκιμότητας κατά 25% ( $> 0,7$ ). Η αύξηση αυτή αποδίδεται στην μετάβαση του μηχανισμού παραμόρφωσης από την ολίσθηση ατελειών σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, στην ενίσχυση μέσω διδυμιών στις χαμηλές T. Οι διδυμίες παρέχουν επιπλέον επίπεδα στο εσωτερικό των κόκκων, κατά τη διάρκεια της παραμόρφωσης, αποδίδοντας μία εργοσκήρυνση που αναφέρεται ως δυναμικό φαινόμενο Hall -Petch

## **2.6 Συμπεριφορά σε διάβρωση**

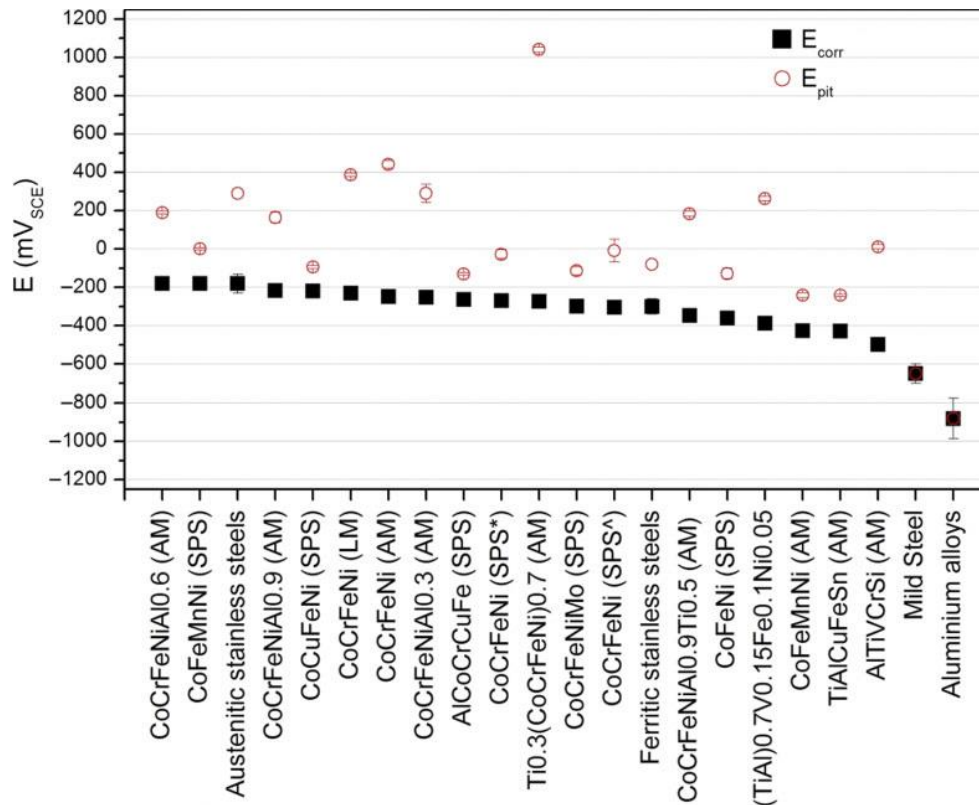
Η διάβρωση των μετάλλων αποτελεί ένα φαινόμενο ηλεκτροχημικής φύσεως μεταξύ του μετάλλου και του περιβάλλοντος του, που έχει ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση των μηχανικών ιδιοτήτων (ολκιμότητα, αντοχή) και άλλων φυσικών ιδιοτήτων ακόμα και την εμφάνιση [66]. Σύμφωνα με εκτιμήσεις η διάβρωση στοιχίζει παγκοσμίως πάνω από το 3% του παγκόσμιου ΑΕΠ, κόστη που περιλαμβάνουν υποβάθμιση μεταλλικών κατασκευών, διακοπές στην λειτουργία εργοστασίων λόγω βλαβών, ατυχήματα λόγω αστοχίας υλικών κλπ [67].

Η εύρεση λοιπόν υλικών, που μπορούν να αντεπεξέρχονται σε περιβάλλοντα, όπου η διάβρωση μπορεί να παίξει υποβαθμιστικό ρόλο, καθώς και η σωστή επιλογή των υλικών είναι ιδιαίτερης σημασίας. Τα ευγενή μέταλλα αποτελούν υλικά με ικανοποιητική αντοχή στη φθορά, ωστόσο δεν θεωρούνται σημαντικά από κατασκευαστική άποψη λόγω του πολύ υψηλού τους κόστους και των φτωχών μηχανικών τους ιδιοτήτων [17]. Η δημιουργία λοιπόν κραμάτων με ικανοποιητικές μηχανικές ιδιότητες και καλή αντοχή στη φθορά βασίστηκε κυρίως στην προσθήκη μικρών ποσοτήτων στοιχείων ικανών να προσδώσουν στο κράμα μια παθητικοποίηση.

Η παθητικοποίηση αφορά τη δημιουργία ενός επιστρώματος οξειδίου πάχους μερικών νανομέτρων στην επιφάνεια του μετάλλου, το οποίο αποτρέπει την περαιτέρω διάβρωση του υλικού στο εσωτερικό του [68]. Από την εμπειρία στους ανοξειδωτους χάλυβες, είναι γνωστή η προσθήκη στοιχείων όπως το Cr, Mo, Ni, V, για τη βελτίωση της αντοχής τους στη διάβρωση. Ωστόσο η δημιουργία κατακρημνισμάτων, ενδομεταλλικών φάσεων ( $\sigma$ ,  $\alpha$ ), νιτριδίων, καρβιδίων που προκύπτουν έπειτα από θερμικές κατεργασίες μπορεί να μειώσει την αντοχή του κράματος σε διάβρωση. Για παράδειγμα στους ανοξειδωτους χάλυβες, όταν δημιουργούνται δευτερεύουσες φάσεις και καρβίδια του χρωμίου στα όρια των κόκκων, οι περιοχές γύρω από τα όρια αυτά έχουν μειωμένα ποσοστά Cr και Mo. Έτσι η περιοχή με τα μειωμένα ποσοστά Cr, Mo είναι πιο επιρρεπής στη διάβρωση απ ότι οι γύρω περιοχές και λειτουργεί ως άνοδος, οδηγώντας σε τοπική διάβρωση [69].

Τα γνωστότερα συστήματα Heas όπως το AlCoCrFeNi περιέχουν μεγάλα ποσοστά στοιχείων παθητικοποίησης και παρουσιάζουν υψηλές αντοχές στην διάβρωση [16]. Επίσης η δυνατότητα να παραχθούν επικαλύψεις με τη μέθοδο laser cladding, electro spark deposition πάχους χιλιοστών τα καθιστούν ένα ιδανικό υλικό από άποψη κόστους και ιδιοτήτων [70]. Η συμπεριφορά στη διάβρωση διαφόρων HEAS έχει μελετηθεί και παρακάτω θα αναφερθούν κάποια από αυτά. Θα παρουσιαστεί επίσης η συνεισφορά διαφόρων κραματικών στοιχείων στη συμπεριφορά του κράματος στη διάβρωση και θα γίνει μία σύγκριση με γνωστούς ανοξειδωτους χάλυβες όπως ο 314 L.

Μία από τις πρώτες μελέτες της συμπεριφοράς σε διάβρωση κραμάτων υψηλής εντροπίας έγινε από τους Chen et al [71]. Μελέτησαν την διάβρωση του κράματος  $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeSi}$  σε διαλύματα  $\text{H}_2\text{SO}_4$  και  $\text{NaCl}$  και το σύγκριναν με τα χαρακτηριστικά του ωστενιτικού χάλυβα AISI 304 SS. Μεταβάλλοντας τη συγκέντρωση του διαλύματος από 0,1 έως 1 M παρατήρησαν αυξημένη αντοχή του κράματος  $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoCrFeSi}$  στη διάβρωση σε σχέση με τον χάλυβα 304 SS, κάτι που ορίζεται από το χαμηλότερο  $i_{\text{corr}}$  σε όλες τις δοκιμές. Παρατηρήθηκε ωστόσο χαμηλότερο δυναμικό  $E_{\text{pitt}}$  το οποίο δείχνει ότι ο κράμα είναι περισσότερο επιρρεπές σε διάβρωση οπών σε περιβάλλον όπου υπάρχουν χλωριόντα. Πιο πρόσφατα οι Qiu et al. [72] μελέτησαν ένα πλήθος κραμάτων υψηλής εντροπίας σε υδατικό διάλυμα 0,6 M NaCl. Τα κράματα που μελέτησαν είχαν παραχθεί με διάφορες μεθόδους και στα περισσότερα παρατηρήθηκαν δυναμικά διάβρωσης που τα χαρακτηρίζουν ως ευγενέστερα των φεριτικών και των ωστενιτικών ανοξειδωτων χαλύβων **Εικόνα 20**. Μάλιστα παρατήρησαν ότι το δυναμικό διάβρωσης των κραμάτων υψηλής εντροπίας δεν βρίσκεται απαραίτητα στο όριο που θα ανέμενε κανείς βασιζόμενος στα επιμέρους στοιχεία τους. Αυτό συμβαίνει λόγω της ετερογενούς δομής που προκύπτει πολλές φορές και η οποία προκαλεί ηλεκτροχημικά φαινόμενα ανεξάρτητα του κάθε μετάλλου ξεχωριστά.



**Εικόνα 20:** Διάγραμμα όπου συνοψίζεται το δυναμικό διάδρωσης  $E_{corr}$  (σε mV<sub>SCE</sub>) και το δυναμικό οπών ( $E_{pit}$  σε mV<sub>SCE</sub>) για δοκιμή σε υδατικό διάλυμα 0.6 M NaCl στους 25°C. Στο διάγραμμα παρουσιάζεται το κράμα CoCrFeNi, καθώς και τιμές για διάφορα συμβατικά κράματα από μελέτες [16].

Ο ρόλος του Cr στη συμπεριφορά σε διάβρωση του κράματος FeCoNiCr<sub>x</sub> ( $x = 0, 0.5, 1.0$ ) τόσο σε διάλυμα H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> καθώς και σε υδατικό μελετήθηκε από τους Chai et al [73]. Καταλήξανε στο συμπέρασμα ότι η συμπεριφορά του κράματος στη διάβρωση εξαρτάται από την περιεκτικότητα σε Cr. Συγκεκριμένα υπάρχει βελτίωση της αντοχής στη διάβρωση με την αύξηση του ποσοστού του Cr, έως κάποιο όριο, που οφείλεται στην ικανότητα του Cr να παθητικοποιεί το κράμα μέσω της αύξησης του Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> στην επιφάνεια. Η αύξηση του Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> οφείλεται στην πιο αργή διάλυση του φιλμ σε σχέση με τα οξειδία άλλων μετάλλων [74]. Η αύξηση της αντίστασης σε διάβρωση συνεχίζεται μέχρι κάποιο όριο συγκέντρωσης πέρα από το οποίο το Cr διαχωρίζεται και κατακρημνίζεται στην ενδοδενδριτική περιοχή. Αυτός ο διαχωρισμός έχει ως επακόλουθο την έντονη τοπική διάβρωση λόγω δημιουργίας κελιών διάβρωσης μικροσύντασης μεταξύ των πλούσιων και των λιγότερο πλούσιων περιοχών σε Cr [75].

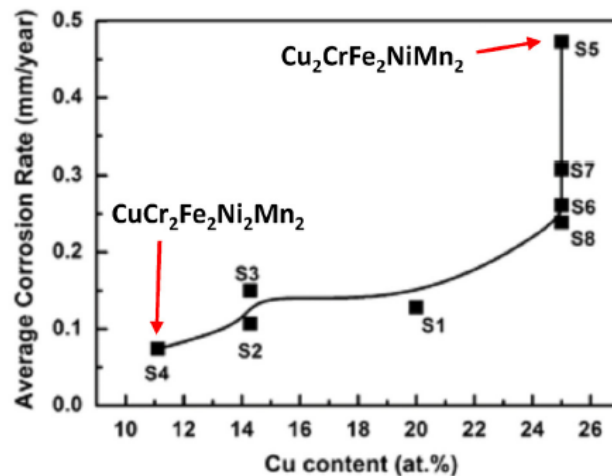
## Al

Το Al είναι ένα ακόμα στοιχείο που συναντάται συχνά στα κράματα υψηλής εντροπίας λόγω της βελτίωσης των μηχανικών ιδιοτήτων που προσφέρει. Τον αντίκτυπο του στη διάβρωση των κραμάτων Al<sub>x</sub>CrFe<sub>1.5</sub>MnNi<sub>0.5</sub> και Al<sub>x</sub>CoCrFeNi μελέτησαν οι Kao et

al [76] και Lee et al [77]. Στην πρώτη περίπτωση η αύξηση του ποσοστού του Al οδήγησε στη δημιουργία νέας BCC φάσης πλούσιας σε Al και Ni, το υπόλοιπο κράμα αποτελείται από FCC φάση φτωχή σε Al. Η φάση BCC δεν έχει αντοχή στη διάβρωση στο όξινο περιβάλλον του διαλύματος  $H_2SO_4$  παρά τη δημιουργία παθητικού, πορώδους φιλμ, μεγάλου πάχους [76].

## Cu

Ο χαλκός είναι ένα ακόμα στοιχείο που συναντάται συχνά σε κράματα υψηλής εντοπίας και ο ρόλος του στη διάβρωση τους έχει μελετηθεί σε αρκετές περιπτώσεις [78] [79]. Η θετική ενθαλπία ανάμιξης του Cu με άλλα στοιχεία που χρησιμοποιούνται, όπως τα μεταβατικά μέταλλα Fe, Co, Ni και Cr προκαλεί το διαχωρισμό του Cu και την τάση να συσσωρεύεται στις ενδοδενδριτικές περιοχές του κράματος δημιουργώντας πλούσιες και φτωχές σε Cu περιοχές [78] [80]. Στην περίπτωση των κραμάτων  $CuCrFeNiMn$  που μελετήθηκαν ως προς τη διάβρωση σε διάλυμα 1M  $H_2SO_4$  [79], βρέθηκε ότι η σύνθεση  $CuCr_2Fe_2Ni_2Mn_2$  με τα μικρότερα ποσοστά χαλκού είχε το λιγότερο διαχωρισμό χαλκού και μεγαλύτερη αντίσταση στη διάβρωση. Αντίθετα το κράμα  $Cu_2CrFe_2Ni_2Mn_2$  παρουσίασε έντονο διαχωρισμό του χαλκού και είχε μικρότερη αντίσταση σε διάβρωση. Τα κράματα παρουσίασαν τόσο γενική όσο και τοπική διάβρωση με τη μορφή περικρυσταλλικής διάβρωσης, η οποία προσβάλλει περισσότερο τις πλούσιες σε Cu περιοχές.

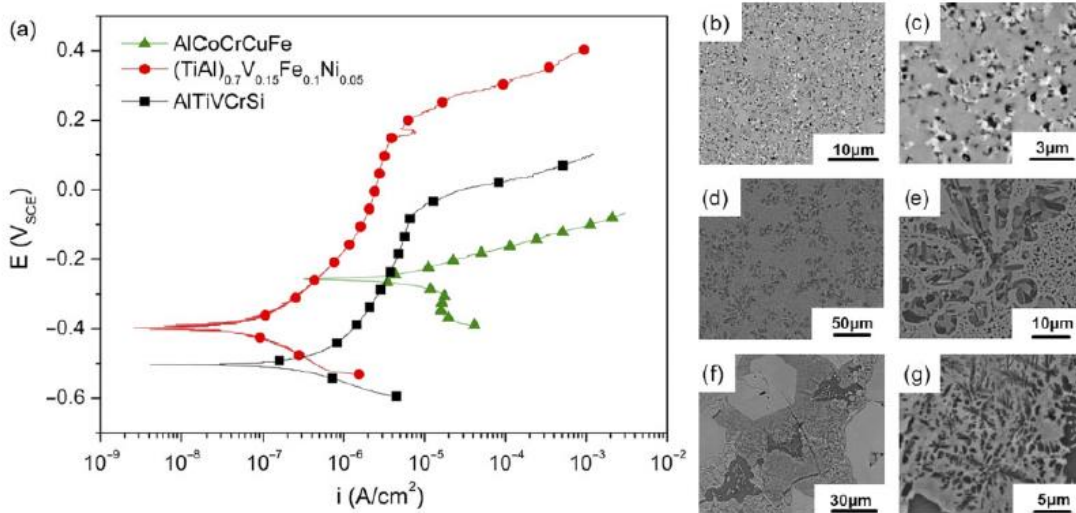


**Εικόνα 21** : Η επίδραση του ποσοστού Cu στο ρυθμό διάβρωσης διαφορετικών κραμάτων  $CuCrFeNiMn$  [17].

## Ti

Το Ti αποτελεί ένα ακόμα στοιχείο το οποίο στην καθαρή του μορφή παρουσιάζει ταχύτατα παθητικοποίηση στα περισσότερα υδατικά περιβάλλοντα, μέσω του σχηματισμού προστατευτικού υμενίου  $\text{TiO}_2$  [81]. Έτσι η προσθήκη του στα κράματα υψηλής εντοπίας αναμένεται να έχει θετικό αντίκτυπο στην προστασία τους από διάβρωση. Παρόλα αυτά αποτελεί και ένα ιδιαίτερα ενεργό μέταλλο μεταλλουργικά το οποίο τείνει να σχηματίζει ενδομεταλλικές φάσεις με άλλα στοιχεία [15] [82]. Ακόμα μπορεί να οδηγήσει στο σχηματισμό φάσεων Laves όπως τύπου  $\text{Fe}_2\text{Ti}$  στο  $\text{AlCoCrFeNiTi}_{0.5}$  [15], αλλά και φάσεων R και  $\sigma$  αυξάνοντας την ετερογένεια του κράματος.

Οι Qiu et al [72] μελέτησαν τον αντίκτυπο της προσθήκης Ti στο κράμα  $\text{CoCrFeNi}$  στη διάβρωση σε διάλυμα 0.6 M NaCl. Τα κράματα  $\text{CoCrFeNi}$ ,  $(\text{CoCrFeNi})_{0.7}\text{Ti}_{0.3}$  και  $\text{CoCrFeNiAl}_{0.9}$  αν και διαθέτουν παρόμοια σύνθεση παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές στην ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά. Όπως φαίνεται στο σχήμα (Εικόνα 22) με τις καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης για τα τρία κράματα, η προσθήκη του Ti προσδίδει ένα μεγαλύτερο εύρος παθητικοποίησης ( $E_{\text{pit}}-E_{\text{corr}}$ ) παρά την ετερογενή του δομή.



**Εικόνα 22** : Καμπύλες πόλωσης για το κράμα  $\text{CoCrFeNiAl}_{0.9}$ ,  $\text{CoCrFeNi}$  και  $\text{Ti}_{0.3}(\text{CoCrFeNi})_{0.7}$  σε διάλυμα 0.6M NaCl. b)c) Η μικροδομή του  $\text{CoCrFeNiAl}_{0.9}$  σε δύο μεγεθύνσεις, d)e) Η μικροδομή του  $\text{CoCrFeNi}$  σε δύο μεγεθύνσεις f)g) η μικροδομή του  $\text{Ti}_{0.3}(\text{CoCrFeNi})_{0.7}$  αντίστοιχα [72].

Στην περίπτωση του κράματος  $\text{Al}_{0.3}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}\text{Ti}_x$  ( $x=0.2$ ) παρατηρήθηκε μείωση της γενικής αντίστασης σε διάβρωση σε διάλυμα 0,6M NaCl [83]. Η μείωση αυτή

αποδίδεται στην ύπαρξη ενδομεταλλικών ενώσεων στο υλικό, πράγμα που ευνοεί την τοπική διάβρωση.

## **2.7 ΦΘΟΡΑ**

Ως φθορά ορίζεται η προοδευτική απώλεια υλικού από την επιφάνεια ενός σώματος ως αποτέλεσμα μηχανικής δράσης [26]. Οι περισσότερες μηχανολογικές κατασκευές περιλαμβάνουν επιφάνειες οι οποίες βρίσκονται σε ολίσθηση ή κύλιση μεταξύ τους και όταν υπάρχει σχετική κίνηση μεταξύ τους, υπάρχει φθορά στη μία ή και στις δύο επιφάνειες. Κατά τη διαδικασία της φθοράς, υλικό από την επιφάνεια μετατοπίζεται αλλάζοντας τις ιδιότητες κοντά σε αυτή. Επίσης μπορεί να υπάρξει αφαίρεση υλικού με τη μορφή ψηγμάτων ή μεταφορά υλικού από το ένα σώμα στο άλλο. Ο ρυθμός της φθοράς μπορεί να κυμαίνεται από ανεπαίσθητα μικρός έως πολύ έντονος, περίπτωση στην οποία η φθορά μπορεί να είναι καθοριστικής σημασίας ακόμα και για την αστοχία της κατασκευής. Στην πλειονότητα των περιπτώσεων η φθορά προκαλεί απώλεια υλικού, αύξηση των ανοχών των κατασκευών, ανεπιθύμητους κραδασμούς, αυξημένες τριβές αυξημένα μηχανικά φορτία που με τη σειρά τους προκαλούν επιπλέον φθορά [26]. Ο ρόλος της φθοράς είναι λοιπόν επιζήμιος και για αυτό υπάρχει η ανάγκη για τη μείωση της με τη χρήση λίπανσης όπου είναι εφικτό αλλά και μέσω του σχεδιασμού υλικών που να παρουσιάζουν αντίσταση σε αυτή .

Η φθορά δεν αποτελεί ιδιότητα του υλικού αλλά αφορά ένα σύστημα όπως ισχύει και για την τριβή όπου οι τιμές της αφορούν το τριβοσύστημα συνολικά . Η ποσοτικοποίηση της ορίζεται μέσω της απώλειας μάζας ή όγκου του υλικού ανά μονάδα χρόνου ή διανυθείσας απόστασης ολίσθησης.

Οι μηχανισμοί της φθοράς μπορούν γενικά να ταξινομηθούν ως μηχανικοί, χημικοί και θερμικοί οι οποίοι με τη σειρά τους χωρίζονται σε 7 υποκατηγορίες [84].

**Πίνακας 4** : Οι κυριότεροι μηχανισμοί φθοράς ,οι ορισμοί τους και τα κύρια χαρακτηριστικά τους [26]

<b>Μηχανισμοί</b>	<b>Ορισμοί</b>	<b>Χαρακτηριστικά</b>
Συγκόλληση	Φθορά λόγω μεταφοράς υλικού από μία επιφάνεια σε άλλη μέσω διάτμησης των solid welded junctions of asperities	Δεσμοί λόγω συγκόλλησης, διάτμηση και μεταφορά υλικού
Εκτριβή (abrasion)	Φθορά λόγω σκληρών σωματιδίων η προεξοχών που ολισθαίνουν κατά μίας	Plowing, wedging και κοπή

	μαλακής στερεής επιφάνειας	
Αποφλοιώση	Φθορά λόγω αποκόλλησης λεπτών φύλλων υλικού κάτω από την διεπιφάνεια του υλικού	Πλαστική παραμόρφωση, πυρηνοποίηση ρωγμών και διάδοση
Αποσάθρωση (Erosion)	Φθορά λόγω αλληλεπίδρασης μεταξύ στερεής επιφάνειας και υγρού ή υγρού στερεών σωματιδίων που προσπίπτουν με ταχύτητα	Γωνία πρόσπτωσης, παραμόρφωση επιφάνειας μεγάλης κλίμακας, εκκίνηση ρωγμών και διάδοση τους.
Fretting	Φθορά λόγω μικρής έντασης ταλαντούμενων επαπτόμενων κινήσεων μεταξύ δύο επιφανειών	Σχετική ένταση μετατόπισης και παγίδευση των σωματιδίων φθοράς.
Κόπωση	Φθορά προκαλούμενη από θραύση λόγω κόπωσης	Κυκλική φόρτιση και διάδοση ρωγμών κόπωσης
Διάβρωση /Οξειδωτική Φθορά	Η φθορά συμβαίνει όταν λαμβάνει χώρα ολίσθηση σε οξειδωτικό/διαβρωτικό περιβάλλον	Σχηματισμός αδύναμου, μηχανικά ασύμβατου στρώματος οξειδίου/διάβρωσης.

Οι παραπάνω μηχανισμοί όπως φαίνεται εξαρτώνται από πολλούς παράγοντες και σε ένα τριβοσύστημα που υπόκειται σε φθορά μπορούν να υπάρξουν περισσότεροι του ενός μηχανισμοί ανάλογα με τη μεταβολή των συνθηκών [26]. Οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τον τύπο της φθοράς είναι:

- **Το κάθετο φορτίο:** Υπάρχει μια αναλογία του ρυθμού φθοράς με το φορτίο που ασκείται στην επιφάνεια, καθώς η αύξηση του φορτίου έχει ως επακόλουθο στην αύξηση της περιοχής επαφής και επομένως των επαφών συγκόλλησης. Σύμφωνα

με τη θεωρία του Archard υπάρχει μετάβαση από το χαμηλό ρυθμό φθοράς στον έντονο ρυθμό, όταν η πίεση της επαφής είναι περίπου στο 1/3 της σκληρότητας των μετάλλων

- **Η Ταχύτητα Ολίσθησης:** Κατά τη φθορά χωρίς λίπανση η αύξηση της ταχύτητας έχει ως επακόλουθο την αύξηση της θερμοκρασίας της επαφής. Η θερμοκρασία της επαφής μπορεί να λάβει γρήγορα μεγάλες τιμές, προκαλώντας οξειδωση του υλικού. Τα επιστρώματα οξειδίου τείνουν να μειώσουν το συντελεστή τριβής καθώς δρουν ως λιπαντικά αποτρέποντας την άμεση επαφή μετάλλου με μέταλλο. Πολύ υψηλές ταχύτητες ωστόσο έχουν σαν αποτέλεσμα την μεγάλη αύξηση της θερμοκρασίας, η οποία προκαλεί μείωση της σκληρότητας και αύξηση του ρυθμού φθοράς.
- **Η Θερμοκρασία:** Η θερμοκρασία που λαμβάνει χώρα η φθορά μπορεί να παίξει σημαντικό ρόλο καθώς επηρεάζει τόσο τη χημική δραστικότητα της επιφάνειας αλλά ακόμα και τη μικροδομή του υλικού.
- **Το Περιβάλλον:** Η ύπαρξη ατμόσφαιρας παρουσία οξυγόνου βοηθάει στο σχηματισμό στρώματος οξειδίου. Στην περίπτωση ύπαρξης αδρανούς ατμόσφαιρας ή κενού, όπως στο διάστημα, η επαφή μετάλλου με μέταλλο μπορεί να προκαλέσει πολύ μεγάλους ρυθμούς φθοράς, λόγω ψυχρής συγκόλλησης των επιφανειών.
- **Η Σκληρότητα:** Σύμφωνα με το μοντέλο του Archard ο ρυθμός της φθοράς είναι αντιστρόφως ανάλογος με τη σκληρότητα του υλικού. Τα σκληρότερα υλικά παρουσιάζουν μεγαλύτερη αντίσταση στη διείδυση και επομένως έχουν μεγαλύτερη αντίσταση στη φθορά μέσω εκτριβής αφού προϋποθέτει την διείδυση υλικού
- **Το Μέτρο ελαστικότητας:** Σύμφωνα με τη θεωρία της φθοράς μέσω προσκόλλησης (adhesive theory of wear) υπάρχει μία άμεση εξάρτηση της αντίστασης της φθοράς με το μέτρο ελαστικότητας. Καθώς το μέτρο ελαστικότητας αυξάνεται η παραμόρφωση του υλικού και η επιφάνεια επαφής μειώνονται. Έτσι υπάρχει μείωση της φθοράς λόγω προσκόλλησης. Κατά την abrasive φθορά η αντίσταση στη φθορά μπορεί να μεταβληθεί με την μεταβολή του λόγου σκληρότητας /μέτρο ελαστικότητας
- **Η Δυσθραυστότητα:** Η αύξηση της δυσθραυστότητας αυξάνει την αντοχή σε φθορά των ψαθυρών κυρίως υλικών. Κατά την αλληλεπίδραση των προεξοχών της επιφάνειας, σε κάποια τιμή παραμόρφωσης συμβαίνει ανάπτυξη ρωγμών. Εάν η εφαρμοζόμενη παραμόρφωση δεν πλησιάζει την κρίσιμη αυτή τιμή, η φορά του μετάλλου είναι ανεξάρτητη της δυσθραυστότητας του. Εφόσον ξεπεραστεί η κρίσιμη αυτή τιμή παραμόρφωσης αυξάνεται η πιθανότητα ανάπτυξης ρωγμών και η φθορά των μετάλλων εξαρτάται από την δυσθραυστότητά τους.
- **Η κρυσταλλική δομή:** Η ολίσθηση μεταξύ των μετάλλων δημιουργεί έντονη πλαστική παραμόρφωση η οποία δημιουργεί δομές από τείχη κελίων



- παραμόρφωσης στην επιφάνεια του υλικού. Αυτές οι δομές λειτουργούν ως μονοπάτι για τη δημιουργία ρωγμών κάτω από την επιφάνεια, έτσι μέταλλα με περιορισμένα συστήματα ολίσθησης όπως τα HCP και BCC εμφανίζουν μικρότερους ρυθμούς φθοράς σε σχέση με τα FCC μέταλλα που διαθέτουν περισσότερα συστήματα ολίσθησης.
- **Η θερμική αγωγιμότητα:** Η θερμική αγωγιμότητα ενός μετάλλου έχει μεγάλο αντίκτυπο στο ρυθμό φθοράς. Καθώς μέταλλα με μικρή θερμική αγωγιμότητα δεν μπορούν να απάγουν τη θερμότητα μακριά από το σημείο επαφής κατά τη φθορά, συμβαίνει αύξηση της θερμοκρασίας τοπικά και μείωση της μηχανικής αντοχής. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα αυξημένο ρυθμό φθοράς. Σύμφωνα με τον Abdel-Aal [85] η δυνατότητα απαγωγής της θερμότητας από τα μέταλλα σχετίζεται με την μετάβαση στο ρυθμό φθοράς, έτσι ο ρυθμός φθοράς γίνεται έντονος όταν η θερμότητα που παράγεται είναι μεγαλύτερη της απαγόμενης. Αυτό συμβαίνει διότι όταν η συσσώρευση της θερμότητας ξεπεράσει κάποιο όριο το μέταλλο υπόκειται σε μεγάλο ρυθμό φθοράς μέσω αποφλοίσωσης των στρωμάτων των οξειδίων που δημιουργούνται.

### **Μηχανισμός Φθοράς στο Κράμα CoCrFeNiTi0.35**

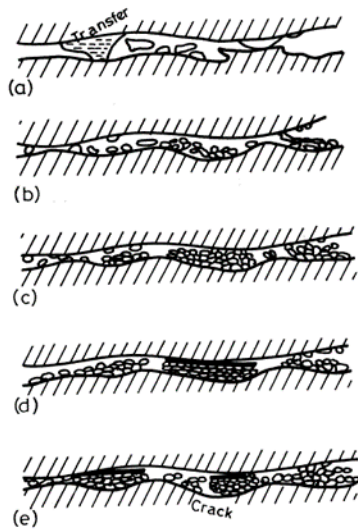
Δεδομένου ότι η δοκιμή φθοράς γίνεται στον ατμοσφαιρικό αέρα, αναμένεται λόγω της αύξησης της θερμοκρασίας της επαφής λόγω τριβής, να υπάρξει οξείδωση της επιφάνειας, αφού στο κράμα περιέχονται στοιχεία όπως το Ti, Ni, Cr που παρουσιάζουν δραστηριότητα με το οξυγόνο. Τα οξείδια που σχηματίζονται μπορούν να δράσουν ως ένα φράγμα για την επαφή των μετάλλων μεταξύ τους, αλλά και με την επαφή με τον αέρα, εμποδίζοντας την περαιτέρω οξείδωση του υλικού [18].

Η παραγωγή οξειδίων εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την θερμοκρασία της επαφής και την ταχύτητα της δοκιμής. Τα οξείδια που σχηματίζονται μπορούν είτε να αφαιρεθούν από την επαφή ως αποτέλεσμα μηχανικής δράσης ή μηχανισμού προσκόλλησης, είτε να παραμείνουν στην επαφή μεταξύ των δύο αντιμαχόμενων πλευρών όπου μετασχηματίζονται περαιτέρω. Στην περίπτωση όπου τα οξείδια απομακρυνθούν αφότου αποκτήσουν ένα κρίσιμο πάχος, μένει εκτεθειμένο στην ατμόσφαιρα νέο μέταλλο όπου ο κύκλος οξείδωσης- απομάκρυνσης οξειδίων επαναλαμβάνεται. Αυτός ο μηχανισμός δίνει έναν μηχανισμό ήπιας οξειδωτικής φθοράς όπου η παραγωγή ψηγμάτων οξειδίου συμμετέχει στο μηχανισμό φθοράς [86]. Τα οξείδια μπορούν ωστόσο να παγιδευτούν μεταξύ των επιφανειών κατά τη διάρκεια της ολίσθησης, όπου βρίσκονται σε συνεχή πλαστική παραμόρφωση με μείωση του μεγέθους τους σε όλο και μικρότερα σωματίδια. Όταν το μέγεθος τους γίνει αρκετά μικρό μπορεί να εγκλωβιστούν σε κοιλότητες της επιφάνειας και να συσσωματωθούν οδηγώντας στο σχηματισμό συμπαγών στρωμάτων που έχουν την ικανότητα να φέρουν φορτίο, οδηγώντας σε προστασία από την φθορά.

Τα ελεύθερα ψήγματα του οξειδίου που δεν ενσωματώνονται στη επιφάνεια

μπορεί να δράσουν ως σωματίδια που θα προκαλέσουν φθορά μέσω εκτριβής, (abrasion).

Μία ακόμα περίπτωση παραγωγής οξειδίων κατά τη φθορά είναι μέσω της οξείδωσης αρχικά μεταλλικών ψηγμάτων. Τα μεταλλικά ψήγματα που είναι πιθανό να εμφανιστούν στην αρχική φάση της φθοράς παγιδούνται μεταξύ των δύο επιφανειών και λόγω μηχανικής δράσης μειώνουν τις διαστάσεις τους καθώς σπάνε σε όλο και μικρότερα κομμάτια. Εφόσον η θερμοκρασία που αναπτύσσεται είναι αρκετή μπορεί να υπάρχει ταχύτατη οξείδωση τους, παράγοντας ψήγματα ακόμα και στην περίπτωση της δοκιμής σε αυτές τις σχετικά χαμηλές ταχύτητες ολίσθησης.



**Εικόνα 23** :Σχηματική απεικόνιση του μοντέλου παραγωγής προστατευτικού ως προς τη φθορά στρώματος οξειδίων από τα ψήγματα φθοράς σε 5 στάδια α) δημιουργία ψηγμάτων μέσω προσκόλλησης β)εκλέπτυνση, οξείδωση και συσσωμάτωση γ)συμπίεση των συσσωμάτων δ)δημιουργία λείου στρώματος πάνω από τα συμπιεσμένα σωματίδια ε)κατάρρευση του στρώματος και δημιουργία νέων προστατευτικών στρωμάτων σε άλλες περιοχές [18].

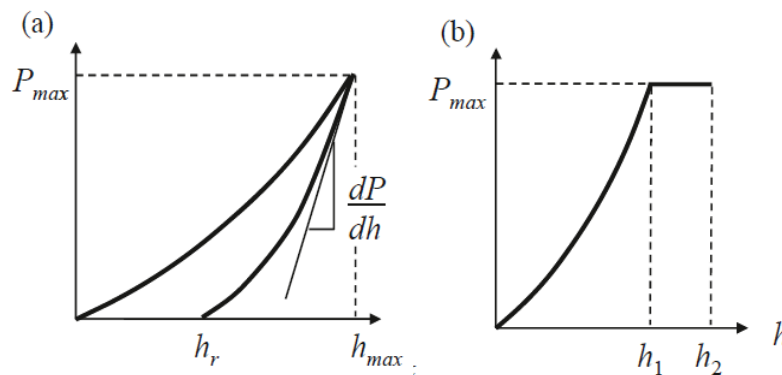
## 2.8 Νανοδιείσδυση

Οι δοκιμές διείσδυσης αποτελούν μεθόδους μέτρησης ιδιοτήτων των υλικών όπως το μέτρο ελαστικότητας και η σκληρότητα και έχουν τις ρίζες τους στις δοκιμές στην κλίμακα Mohs του 1822. Η εξέλιξη των μεθόδων εδραίωσε διάφορες μεθόδους διείσδυσης όπως η Brinell, Knoop, Vickers, Rockwell στις οποίες η εξαγωγή συμπερασμάτων για τη σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας γίνεται μέσω της άμεσης μέτρησης των διαστάσεων του αποτυπώματος του διεισδυτή στην επιφάνεια.

Η μέθοδος της νανοδιείσδυσης διαφέρει από τις παραπάνω μεθόδους, διότι ο διεισδυτής και κάτ. επέκταση το αποτύπωμα είναι της τάξης των μικρομέτρων (μm) πράγμα που κάνει την άμεση μέτρηση του αποτυπώματος δύσκολη με οπτικά μέσα. Η μέτρηση λοιπόν της επιφάνειας επαφής γίνεται έμμεσα με τη μέτρηση του βάρους διείσδυσης στην επιφάνεια. Επιπλέον οι μέθοδοι νανοδιείσδυσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μέτρηση της δυσθαιστότητας σε ψαθυρά υλικά, βισκοελαστικών ιδιοτήτων σε πολυμερή αλλά και του εκθέτη ευαισθησίας τάσης. Πιο

εξελιγμένες μέθοδοι νανοδιείσδυσης έχουν χρησιμοποιηθεί για την μελέτη των παραμένουσων τάσεων σε λεπτά υμένια, για τη μελέτη ιδιοτήτων σε υψηλές θερμοκρασίες καθώς και ελέγχους συγκόλλησης υμενίων [19].

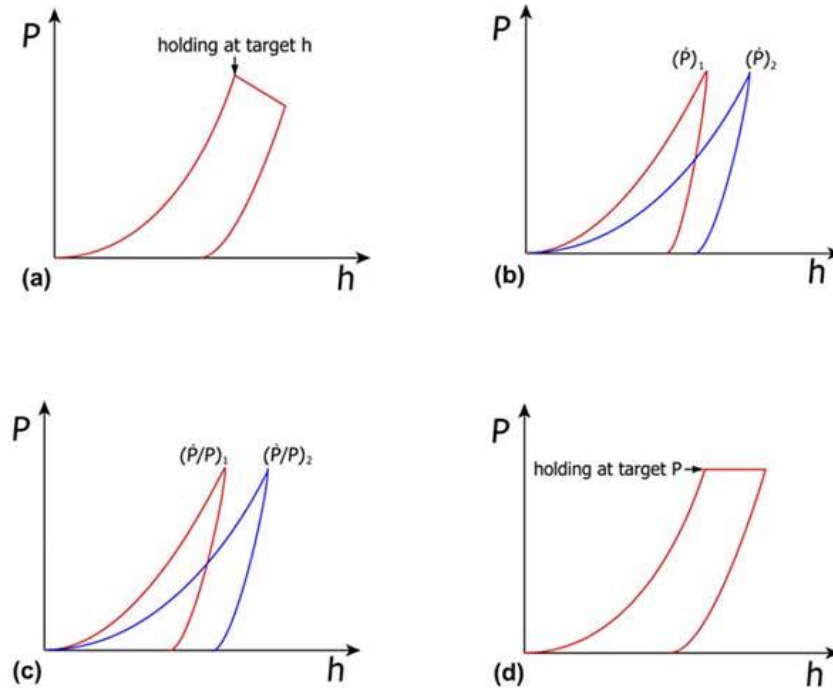
Κατά τις μετρήσεις νανοδιείσδυσης καταγράφεται τόσο το φορτίο όσο και το βάθος διείσδυσης του διεισδυτή. Κατά τη φάση της φόρτισης υπάρχει μία αρχική ελαστική επαφή, ακολουθούμενη από πλαστική ροή ή διαρροή σε μεγαλύτερα φορτία. Μετά την επίτευξη του επιθυμητού βάθους εισχώρησης του διεισδυτή ακολουθεί η φάση της αποφόρτισης όπου καταγράφεται μία διαφορετική καμπύλη φορτίου-μετατόπισης λόγω της διαρροής, έως το φορτίο μηδενιστεί. Από την εφαπτομένη στην αρχή της καμπύλης αποφόρτισης δίνεται η κλίση, όπου εξάγεται πληροφορία για τη σκληρότητα του υλικού. Αποτελέσματα για τη σκληρότητα μπορούν ωστόσο να εξαχθούν και από την καμπύλη φόρτισης καθώς η σχέση μεταξύ φορτίου και βάθους διείσδυσης δεν σχετίζεται γραμμικά. Για τα υλικά που εμφανίζουν ερπυσμό, η σχέση μεταξύ φορτίου και βάθους διείσδυσης δεν είναι γραμμικά εξαρτώμενη. Έτσι το βάθος διείσδυσης για ένα δεδομένο φορτίο μπορεί να εξαρτάται από το ρυθμό εφαρμογής του φορτίου. [19].



**Εικόνα 24:** Καμπύλες φορτίου παραμόρφωσης για ένα έλαστο-πλαστικό στερεό και b) για ένα βίσκο-ελαστικό στερεό όπου εμφανίζεται ερπυσμός [19].

Η εξέλιξη κατάλληλων οργάνων τη δεκαετία του 1980 επέτρεψε την μελέτη φαινομένων ερπυσμού μέσω ελέγχων νανοδιείσδυσης, αφού έγινε εφικτή η συστηματική καταγραφή της χρονοεξαρτώμενης μηχανικής απόκρισης μελετώντας τις καμπύλες φορτίου μετατόπισης (P-h) [20].

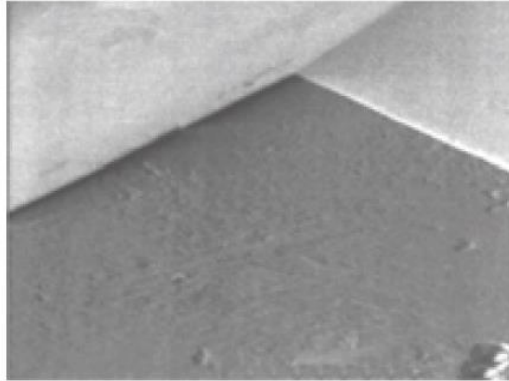
Από την αρχή της χρήσης τη μεθόδου έχουν δημιουργηθεί τέσσερις κύριες πειραματικές προσεγγίσεις του ερπυσμού. 1) Η μέθοδος σταθερής μετατόπισης, 2) Ο έλεγχος με σταθερό ρυθμό φόρτισης 3) Η μέθοδος σταθερού ρυθμού παραμόρφωσης και 4) η μέθοδος σταθερού φορτίου που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία.



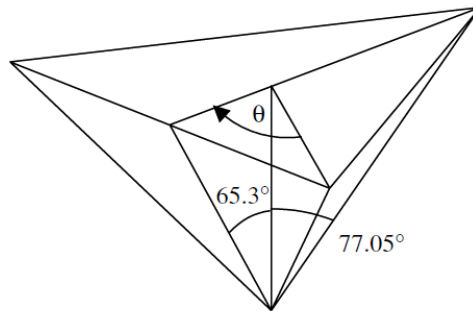
**Εικόνα 25** :Ανασκόπηση των γραφικών παραστάσεων φορτίου-βάθους διείσδυσης που προκύπτουν κατά τις δοκιμές ερπυσμού με 4 διαφορετικές μεθόδους α)Μέθοδος σταθερής μετατόπισης β)Μέθοδος σταθερού ρυθμού φόρτισης γ)Μέθοδος σταθερού ρυθμού παραμόρφωσης δ)Μέθοδος σταθερού φορτίου [20].

### Διεισδυτής Berkovitch

Ο διεισδυτής που χρησιμοποιείται ως επί το πλείστον στις μετρήσεις νανοδιείσδυσης είναι ο πυραμίδας τριών πλευρών Berkovich, ο οποίος σχηματίζει γωνία  $65.3^\circ$  με μεταξύ της κεντρικής γραμμής του και της επιφάνειας. Το πλεονέκτημα του σε σχέση με τους διεισδυτές πυραμίδας Vickers είναι ότι μπορούν να κατασκευαστούν πιο εύκολα σε αυτό το μέγεθος ώστε οι τρεις επιφάνειες να καταλήγουν σε μία ακμή, αποδίδοντας μεγαλύτερη ακρίβεια στη μέθοδο.



**Εικόνα 26** Εικόνα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM από την αιχμή του διεισδυτή Berkovich που χρησιμοποιείται στη νανοδιείσδυση [19].



**Εικόνα 27** :Σχηματική απεικόνιση της γεωμετρίας του διεισδυτή Berkovich [21].

Η εύρεση της μέσης πίεσης επαφής στο διεισδυτή υπολογίζεται από το βάθος της διείσδυσης  $h_c$  και τη γεωμετρία του διεισδυτή. Η προβαλλόμενη επιφάνεια του διεισδυτή στην επαφή δίνεται από τη σχέση

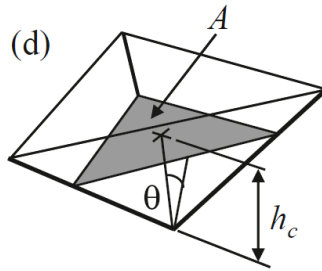
$$A = 3\sqrt{3}h_c^2 \tan^2 \theta \quad (17)$$

Για γωνία  $\theta=65.27^\circ$

$$A=24,494h_c^2 \approx 24.5h_c^2 \quad (18)$$

Η μέση πίεση επαφής (σκληρότητα) δίνεται από τη σχέση

$$H = \frac{P}{24.5h_c^2} \quad (19)$$



**Εικόνα 28** :Γεωμετρική απεικόνιση του διευσδυτή Berkoich και των παραμέτρων διείδυσης [19].

Η νανοδιείσδυση αποτελεί όπως είδαμε μία χρήσιμη μέθοδο για τη μελέτη φυσικών ιδιοτήτων των υλικών καθώς και τη συμπεριφορά τους στον ερπυσμό, αφού αποφεύγονται οι χρονοβόρες μακροσκοπικές μέθοδοι υπολογισμού του ερπυσμού που βασίζονται σε δοκιμές με βάση τη μηχανή εφελκυσμού. Έτσι η εξαγωγή πολύτιμων συμπερασμάτων για το υλικό μπορούν να εξαχθούν από ιδιαίτερα μικρά δοκίμια με σύντομα σε διάρκεια πειράματα.

Η διαδικασία της νανοδιείσδυσης αποτελεί ωστόσο μία μέθοδο στην οποία αναπτύσσονται περίπλοκα πεδία τάσεων γύρω από το διευσδυτή και είναι απαραίτητη η γνώση των μηχανισμών παραμόρφωσης και ερπυσμού σε θεωρητικό επίπεδο. Με αυτό τον τρόπο μπορεί να γίνει μία όσο το δυνατόν καλύτερη προσαρμογή των δεδομένων των πειραματικών μετρήσεων για τον προσδιορισμό του κυρίαρχου μηχανισμού ερπυσμού καθώς και των ζητούμενων παραμέτρων.

Μία συστηματική περιγραφή των μηχανισμών του ερπυσμού σε στερεά υλικά έγινε από τους Li et al. [87] οι οποίοι πρότειναν εξισώσεις για τον κάθε μηχανισμό ώστε ο κατάλληλος συνδυασμός τους να μπορεί να περιγράψει τις περισσότερες περιπτώσεις που συναντώνται πειραματικά.

Σύμφωνα με τους Li et al [87] κατά τη νανοδιείσδυση αναπτύσσεται γύρω από το διευσδυτή μία ημισφαιρική περιοχή στην ακτίνα της οποίας δεν επικρατούν διατμητικές τάσεις και χημικά δυναμικά αλλά μπορεί να περιγραφεί ως περιοχή υδροστατικής πίεσης. Την περιοχή υδροστατικής πίεσης περιβάλλει μία άλλη περιοχή μεγαλύτερης ακτίνας στην οποία επικρατούν ελαστικά-πλαστικά φαινόμενα και τα πεδία τάσεων της οποίας εξασκούν δυνάμεις στις διαταραχές του υλικού. Περιέγραψαν λοιπόν διάφορους μηχανισμούς οι οποίοι λαμβάνουν χώρα στην πλαστική περιοχή και συνεισφέρουν στο φαινόμενο του ερπυσμού.

A) Ολίσθηση διαταραχών, η οποία συμβαίνει στην πλαστική περιοχή κάτω από το διευσδυτή όπου υπάρχει συσσώρευση υψηλών τάσεων. Η ολίσθηση διαταραχών βρίσκεται εμπόδια σε ατέλειες, όρια κόκκων και κατακρημνίσματα, ενώ αφορά κυρίως χαμηλές θερμοκρασίες.

B) Ερπυσμός εκθετικού νόμου (power law creep) όπου οι διαταραχές κινούνται

μέσω μικτού μηχανισμού αναρρίχησης και ολίσθησης. Σε υψηλότερες θερμοκρασίες οι διαταραχές μπορούν να απελευθερωθούν από εμπόδια όπου συγκρατούνταν και να ολισθήσουν έως ότου συναντήσουν το επόμενο εμπόδιο όπου η διαδικασία επαναλαμβάνεται.

C) Κατάρρευση ερπυσμού εκθετικού νόμου, όπου σε πολύ υψηλές τάσεις στην ελαστική-πλαστική περιοχή η κίνηση των διαταραχών μπορεί να γίνει κυρίως μέσω ολίσθησης

D) Ερπυσμός μέσω διάχυσης όπου μεγάλες διαφορές στο πεδίο των τάσεων μεταξύ της υδροστατικής περιοχής και της ελαστικής-πλαστικής μπορούν να δημιουργήσουν ένα χημικό δυναμικό και ροή μέσω διάχυσης προς την πλαστική περιοχή. Η ροή αυτή οδηγεί σε ερπυσμό με διάχυση, όπου στην περίπτωση πολυκρυσταλλικού υλικού η διάχυση οφείλεται σε ολίσθηση ορίων κόκκου.

Ο συνολικός ρυθμός ερπυσμού εξαρτάται από τον συνδυασμό των παραπάνω μηχανισμών καθώς υπάρχει συνεισφορά από όλους σε κάποιο βαθμό. Ωστόσο ο μηχανισμός ερπυσμού μέσω ολίσθησης διαταραχών είναι ο κυρίαρχος μηχανισμός στην πλειοψηφία των περιπτώσεων σε εύρος θερμοκρασιών από 300 K έως την θερμοκρασία τήξης  $T_m$ . Σημαντικός φαίνεται να είναι ωστόσο και ο παράγοντας μεγέθους του κόκκου, καθώς σε μεγέθη κόκκου  $< 0,4 \mu\text{m}$  ο κυρίαρχος μηχανισμός γίνεται ο ερπυσμός με διάχυση.

Η τεχνική της νανοδυσέδουσης έχει χρησιμοποιηθεί έκτοτε σε πολλές έρευνες και φυσικά στο χαρακτηρισμό των κραμάτων υψηλής εντροπίας. Στις έρευνες που διεξήγαγαν οι [88] [89] [90] [91] [92] [93] αποδεικνύεται ότι ο ερπυσμός των κραμάτων εξαρτάται από διάφορους παράγοντες όπως ο ρυθμός φόρτισης, το φορτίο και το βάθος διεύσεως, το μέγεθος του κόκκου του υλικού, ο χρόνος διατήρησης φορτίου κατά τον ερπυσμό και η θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η εξάρτηση από τις παραπάνω παραμέτρους περιγράφεται σε παράγοντες που αναφέρονται ως Indentation size effect (ISE) Loading Rate Sensitivity (LRS)

## **2.9 Βιβλιογραφική Ανασκόπηση**

Από την εμφάνιση των κραμάτων υψηλής εντροπίας στη βιβλιογραφία το 2004 έως σήμερα, έχουν μελετηθεί εκατοντάδες διαφορετικές συνθέσεις. Έχουν δημιουργηθεί κράματα τόσο με ισοστοιχειακή όσο και μη σύνθεση και με διαφορετικές μεθόδους σύνθεσης. Επίσης εμφανίζονται κράματα που σχηματίζουν μία μόνο φάση στερεού διαλύματος FCC ή BCC καθώς και κράματα που περιέχουν περισσότερες φάσεις, όπως ενδομεταλλικές ενώσεις νανοκατακρυστάματα συνδυασμό FCC και BCC και σπανιότερα κάποιες HCP δομές.

Από την αρχική υπόθεση της υψηλής εντροπίας, θεωρείται πως αυτή ευνοεί τον σχηματισμό φάσεως στερεού διαλύματος αντί ενδομεταλλικών φάσεων. Ωστόσο στην πράξη φαίνεται πως η υψηλή εντροπία δεν είναι πάντοτε ικανή ώστε να αποτρέψει το σχηματισμό ενδομεταλλικών φάσεων, οι οποίες ωστόσο μπορούν να προσδώσουν στο κράμα ενίσχυση μέσω πολλαπλών φάσεων. Η ενίσχυση αυτή είναι επιθυμητή σε

εφαρμογές όπου απαιτείται υψηλή αντοχή, σκληρότητα καθώς και αντίσταση στον ερπυσμό σε υψηλές θερμοκρασίες.

Η ύπαρξη μίας φάσης στερεού διαλύματος ευνοείται όταν τα ζεύγη των επιμέρους στοιχείων του κράματος έχουν μικρή ενθαλπία ανάμιξης και μεγάλη αμοιβαία διαλυτότητα. Μία επιπλέον παράμετρος που φαίνεται να παίζει ρόλο στη δομή του κράματος είναι ο ρυθμός ψύξης κατά τη στερεοποίηση. Έτσι μέθοδοι όπως το splat quenching και το magnetron sputtering ευνοούν την ύπαρξη απλούστερων δομών σε αντίθεση με την πιο συμβατική τήξη με τόξο εν κενό όπου υπάρχει αρκετός χρόνος ώστε να δημιουργηθεί διαχωρισμός και ενδομεταλλικές ενώσεις. Επιπλέον η μέθοδος της μηχανικής κραμάτωσης που εμφανίζεται σε πλήθος μελετών [94] ευνοεί την παραγωγή κραμάτων με ιδιαίτερα λεπτή νανοκρυσταλλική δομή.

Στην παρακάτω ενότητα θα γίνει μία ανασκόπηση της υπάρχουσας βιβλιογραφίας για ορισμένα αντιπροσωπευτικά κράματα καθώς και κραμάτων με σύνθεση παρόμοια με της παρούσας εργασίας.

Οι περισσότερες δημοσιεύσεις έως σήμερα αφορούν κράματα που προέρχονται από τα 3d μεταβατικά μέταλλα, όπου ο συχνότερα εμφανιζόμενος πυρήνας είναι αυτός των Fe, Ni, Cr και Co. Σε αυτόν τον πυρήνα εμφανίζεται συχνά η προσθήκη των μεταβατικών στοιχείων Ti, Cu, Mn καθώς και του Al (μη μεταβατικό στοιχείο).

Η άλλη οικογένεια κραμάτων υψηλής εντροπίας που συναντάται σε πλήθος δημοσιεύσεων είναι τα πυρίμαχα κράματα, τα οποία δημιουργήθηκαν από τους Senkov et al, [95] [96] και προορίζονται για χρήση ως υλικά προστασίας από τη θερμότητα καθώς ενώ διαθέτουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες σε συνθήκες υψηλών θερμοκρασιών, με ιδιαίτερα μεγάλη αντίσταση στον ερπυσμό.

Μία ακόμα κατηγορία που εμφανίζεται σε δημοσιεύσεις είναι αυτή των ελαφρών κραμάτων, όπου εμφανίζεται ο συνδυασμός στοιχείων όπως τα Al, Ti, Mn, Zn, Li, Sn με σκοπό τη δημιουργία κραμάτων χαμηλής πυκνότητας για τον τομέα των μεταφορών και ιδιαίτερα της αεροναυπηγικής [97] [98] [99].

Η τέταρτη οικογένεια κραμάτων υψηλής εντροπίας είναι αυτή που περιέχει στοιχεία της οικογένειας των λανθανίδων (4f) και περιέχει στοιχεία όπως το Dy, Gd, Lu, Tb, Tm, Er, Ho και Y. Η έρευνα πάνω σε αυτή την ομάδα κραμάτων αφορούσε το ερευνητικό ενδιαφέρον για την εύρεση κραμάτων με μία φάση στερεού διαλύματος που θα κατείχε HCP δομή [100].

### **2.9.1 Κράματα με δομή BCC**

Τα κράματα που έχουν τη δομή BCC είναι ιδιαίτερα σημαντικά για εφαρμογές όπου απαιτείται υψηλή αντοχή και όριο διαρροής καθώς γενικά διαθέτουν μεγαλύτερες εφελκυστικές αντοχές από τα κράματα με FCC δομή.

Η δημιουργία μιας δομής στερεού διαλύματος φαίνεται να εξαρτάται περισσότερο από τη δομή που λαμβάνουν τα ζεύγη των μετάλλων που μπορούν να σχηματιστούν στο κάθε κράμα και ιδιαίτερα αυτών που στερεοποιούνται πρώτα, ενώ



μικρότερο ρόλο έχει το κάθε στοιχείο ξεχωριστά [2, p. 122].

Ένα κράμα που έχει μελετηθεί εκτενώς όσον αφορά τη δομή του είναι το AlCoCrFeNi. Το συγκεκριμένο κράμα εμφανίζεται σε έναν αριθμό δημοσιεύσεων συγκεκριμένα τη σύνθεση του με τη μέθοδο της τήξης εν κενό χρησιμοποίησαν οι Manzonì [101] και Wang et al. [102]. Το ίδιο κράμα παρασκεύασαν οι Qiao et al. [103] με suction casting καθώς και οι Li et al. [70] με electrosark εναπόθεση. Ο Zhang et al. [104] επίσης παρασκεύασαν το AlCoCrFeNi με τη χρήση της στερεοποίησης Bridgman. Σε όλες τις περιπτώσεις ανεξάρτητα από τη μέθοδο σύνθεσης το κράμα εμφάνισε δομή BCC/B2, ενώ κατά τη στερεοποίηση Bridgman η κύρια δομή ήταν η BCC με την ύπαρξη ωστόσο νανοσωματιδίων B2 δομής.

Η αρχική δομή που καθορίζει και την τελική μορφή του πλέγματος είναι πιθανόν η AlNi με σταθερά πλέγματος 0,28810 nm, πολύ κοντά σε αυτή του τελικού κράματος. Δεδομένου ότι το ζεύγος AlNi έχει την μεγαλύτερη αρνητική ενθαλπία σχηματισμού από όλα τα ζεύγη που μπορούν να εμφανιστούν στο κράμα ενώ και μελέτη στο XRD δείχνει το σχηματισμό της AlNi φάσης να είναι η μητρική φάση στο κράμα.

Ένα ακόμα κράμα BCC δομής που εμφανίζεται σε πλήθος δημοσιεύσεων είναι το AlCoCrCuFeNi. Το συγκεκριμένο κράμα έχει παρασκευαστεί με μεθόδους μη-ισορροπίας όπως η μηχανική κραμάτωση [105] [106], το magnetron-sputtering [107] και το splat quenching [108], όπου λαμβάνεται απλή BCC δομή. Η σύνθεση του με μεθόδους όπου υπάρχει περισσότερος χρόνος πριν τη στερεοποίηση, όπως η τήξη σε φούρνο εν κενό [109] και η επαγωγική τήξη [110] οδηγούν στο διαχωρισμό του Cu από το κράμα και τη συγκέντρωση του στην ενδοδενδριτική περιοχή. Ο διαχωρισμός του Cu οφείλεται κυρίως στην θετική ενθαλπία ανάμιξης του με τα υπόλοιπα στοιχεία στο κράμα καθώς και λόγω του χαμηλού σημείου τήξεως του Cu σε σχέση με την κύρια BCC φάση.

Χαρακτηριστική είναι η περίπτωση του κράματος AlCoCuNiTiZn το οποίο μελέτησαν οι Varalakshmi et al [111] χρησιμοποιώντας ως μέθοδο σύνθεσης τη μηχανική κραμάτωση. Το κράμα εμφανίζει δομή BCC παρά το γεγονός ότι κανένα από τα στοιχεία που το αποτελούν δεν κρυσταλώνεται σε BCC δομή σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Αυτή η συμπεριφορά οφείλεται στην έντονα αρνητική ενθαλπία μεταξύ των στοιχείων Al, Ni, Ti και Co τα οποία σχηματίζουν φάση στερεού διαλύματος B2 στην οποία εν συνεχεία διαλύονται και τα υπόλοιπα στοιχεία.

**Πίνακας 5** : Βιβλιογραφικές πηγές για κράματα υψηλής εντροπίας που εμφανίζουν BCC δομή.

Κράματα με δομή BCC	Βιβλιογραφική Πηγή
AlCoCrFeNi	[104], [101], [102], [103], [70]
AlCoCrCuFeNi	[105], [106], [107], [108], [109], [110]
AlCoCuNiTiZn	[111]

### 2.9.2 Πυρίμαχα συστήματα κραμάτων Υψηλής εντροπίας

Ιδιαίτερη αναφορά πρέπει να γίνει και στα πυρίμαχα κράματα υψηλής εντροπίας ως κράματα που διαθέτουν σχεδόν πάντα BCC δομή. Τόσο το κράμα MoNbTaW όσο και το MoNbTaVW που παρασκεύασαν με τη χρήση φούρνου με τόξο εν κενό οι Senkon et al. [95] [96] εμφάνισαν BCC δομή χωρίς την ύπαρξη άλλων φάσεων και ενδομεταλλικών ενώσεων. Η απλή δομή των κραμάτων οφείλεται στην συμβατότητα των στοιχείων Mo, Nb, Ta, V του κράματος σύμφωνα με τους κανόνες Hume-Rothery. Άλλα παραδείγματα πυρίμαχων κραμάτων υψηλής εντροπίας αποτελούν τα TaNbHfZrTi [112] και CoCrMoNbTi<sub>x</sub> [113] τα οποία εμφανίζουν BCC δομή ενώ στην περίπτωση του δεύτερου, παρατηρήθηκε ο σχηματισμός φάσεων Laves που προσέδωσαν στο κράμα μία ενίσχυση με κατακρημνίσματα.

**Πίνακας 6 :** Βιβλιογραφικές πηγές για τα αντιπροσωπευτικότερα πυρίμαχα κράματα υψηλής εντροπίας που εμφανίζουν BCC δομή.

Πυρίμαχα κράματα BCC δομής	Βιβλιογραφική Πηγή
MoNbTaW	[95]
MoNbTaVW	[96]
TaNbHfZrTi	[112]
CoCrMoNbTi <sub>x</sub>	[113]

### 2.9.3 Κράματα με FCC δομή

Τα κράματα με FCC δομή λόγω της κλειστής πλήρωσης που διαθέτουν έχουν βραδύτερη κινητική διάχυσης και γενικά παρουσιάζουν καλύτερη μηχανική συμπεριφορά στις υψηλές θερμοκρασίες.

Στη διεθνή βιβλιογραφία υπάρχει πλήθος δημοσιεύσεων για κράματα με FCC δομή, η οποία ευνοείται όπως και στα BCC κράματα, όταν τα περισσότερα ζεύγη στοιχείων που μπορούν να σχηματιστούν στο κράμα, κρυσταλλώνονται σε αυτή τη μορφή. Σύμφωνα με τους Senkon και Miracle [100] τα FCC κράματα είναι αυτά που εμφανίζονται στο μεγαλύτερο πλήθος δημοσιεύσεων, γεγονός που μπορεί να μην είναι αντικειμενικό ως προς τη συχνότητα εμφάνισης FCC δομών με φάση στερεού διαλύματος. Αυτό όπως σχολιάζουν, οφείλεται στο ότι πολύ μεγάλο πλήθος δημοσιεύσεων βασίζεται σε ορισμένες οικογένειες κραμάτων όπως αυτή του CoCrFeNi, στο οποίο προστίθενται στη συνέχεια στοιχεία, για μεταβολή ορισμένων ιδιοτήτων. Επιπλέον η κυρίαρχη μέθοδος σύνθεσης είναι η τήξη σε φούρνο εν κενό οπότε η συνηθισμένη μορφή που μελετάται είναι η μορφή όπως χυτεύθηκε (as cast).

Η εκτεταμένη ανόπτηση στα δείγματα σε κάθε περίπτωση θα μπορούσε να δώσει περισσότερες πληροφορίες για πιθανό διαχωρισμό φάσεων, σχηματισμό ενδομεταλλικών ενώσεων και αλλαγές στη μικροδομή.

Το κράμα CoCrFeMnNi που αναφέρθηκε προηγουμένως έχει εμφανιστεί σε πλήθος δημοσιεύσεων από το 2004 όταν εμφανίστηκε στην δημοσίευση του Cantor

[28]. Η δομή που εμφανίζει, είναι αυτή του στερεού διαλύματος FCC χωρίς την ύπαρξη άλλων φάσεων ακόμα και έπειτα από ανόπτηση. Η ύπαρξη της απλής αυτής δομής ευνοείται τόσο από την ομοιότητα των στοιχείων του, καθώς λόγω μεγέθους σθένους και ηλεκτροαρνητικότητας πληρούν τα κριτήρια των Hume-Rothery αλλά και λόγω του φαινομένου υψηλής εντροπίας. Το συγκεκριμένο κράμα έχει παρασκευαστεί με πλήθος διαφορετικών μεθόδων (επαγωγική τήξη [114], τήξη με δέσμη laser [115], μηχανική κραμάτωση [116]) ενώ έχει μελετηθεί εκτενώς ως προς τη δομή και τις μηχανικές του ιδιότητες.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει η περίπτωση του κράματος AlCoCuNiZn [117] το οποίο κρυσταλλώνεται σε FCC δομή παρά την υψηλή περιεκτικότητά του σε Al (20%), το οποίο είναι ένα στοιχείο το οποίο σε μεγάλες ποσότητες ευνοεί τον σχηματισμό BCC δομής. Η επικράτηση της δομής FCC οφείλεται στο σχηματισμό του ζεύγους CuNi πριν από το σχηματισμό του AlNi καθώς η κρυστάλλωση του πρώτου ζεύγους δίνει το αρχικό πλέγμα στο οποίο στη συνέχεια διαλύονται τα υπόλοιπα στοιχεία.

**Πίνακας 7:** Βιβλιογραφικές πηγές για τα αντιπροσωπευτικότερα κράματα με FCC δομή.

Κράματα με δομή FCC	Βιβλιογραφική Πηγή
CoCrFeNi	[118] [119] [120]
CoCrFeMnNi	[28], [115], [116], [114]
AlCoCuNiZn	[117]

#### 2.9.4 Κράματα με συνδυασμό FCC και BCC φάσεων

Η παρουσία δύο ή και περισσότερων φάσεων είναι συνηθισμένη ιδιαίτερα όταν τα κράματα παρασκευάζονται με μεθόδους όπου λόγω βραδείας ψύξης κατά τη στερεοποίηση υπάρχει αρκετός χρόνος για την επίτευξη ισορροπίας και το μετασχηματισμό των φάσεων. Μία τέτοια περίπτωση είναι αυτή του κράματος AlCoCrCuFeNi [108], όπου εμφανίζει συνδυασμό BCC και FCC δομής όταν παρασκευάζεται με τη χρήση φούρνου με τόξο εν κενό. Αντίθετα κατά την προετοιμασία μέσω μηχανικής κραμάτωσης και sputtering εμφανίζει δομή BCC μίας μόνο φάσης [121] [122].

**Πίνακας 8:** Βιβλιογραφικές πηγές για το κράμα AlCoCrCuFeNi που εμφανίζει συνδυασμό FCC & BCC δομής.

Κράματα με συνδυασμό FCC & BCC δομής	Βιβλιογραφική Πηγή
AlCoCrCuFeNi	[108], [107], [123]

#### 2.9.5 Κράματα με HCP φάσεις

Οι HCP δομές εμφανίζονται σε περιορισμένο αριθμό κραμάτων υψηλής εντροπίας και κυρίως ως δευτερεύουσες φάσεις. Στη δημοσίευσή τους οι Tsau et al. [124] παρατήρησαν την ύπαρξη HCP δομής στην δενδριτική περιοχή του κράματος CoFeNiTi,

ενώ στην ενδοδενδριτική παρατηρήθηκε φάση FCC μικρότερης σκληρότητας στην οποία υπήρχαν επίσης σωματίδια με HCP δομή. Οι φάσεις HCP δομής στο συγκεκριμένο κράμα είναι σταθερές κατά την ανόπτηση έως τους 1000 °C

Φάση με δομή HCP πλούσια σε NiTi αναφέρουν και οι Tao et al. [27] στο κράμα CoCrFeNiTi<sub>0.3</sub>. Οι φάσεις αυτές είναι δευτερεύουσες και βρίσκονται στην ενδοδενδριτική περιοχή του κράματος. Στην ίδια δημοσίευση αναφέρεται η ύπαρξη φάσης με HCP δομή στην ενδοδενδριτική περιοχή του κράματος Al<sub>0.3</sub>CoCrFeNiTi<sub>0.1</sub>

Οι Tsai et al. [11] παρατήρησαν την ύπαρξη φάσης με δομή HCP στο κράμα CrTiVZrY που παρασκεύασαν ως επικάλυψη με τη μέθοδο του magnetron sputtering, ενώ η HCP δομή αποδίδεται στα στοιχεία Ti, Zr και Y που κρυσταλλώνονται σε αυτή.

Κράματα υψηλής εντροπίας με μόνο HCP φάση αναφέρουν οι Feurbach et al. [125] στο κράμα DyGdHoTbY, ενώ σε θεωρητικό επίπεδο οι Gao και Alman [126] χρησιμοποιώντας υπολογισμούς CALPHAD προέβλεψαν την ύπαρξη κράματος με απλή HCP δομή μίας φάσης συνδυάζοντας τα στοιχεία Co, Os, Re, Ru σε ισοατομικό ποσοστό.

**Πίνακας 9:** Βιβλιογραφικές πηγές για κράματα υψηλής εντροπίας που εμφανίζουν HCP δομές.

Κράματα με δομή HCP	Βιβλιογραφική Πηγή
CrTiVZrY	[11]
DyGdHoTbY	[125]
CoCrFeNiTi <sub>0.3</sub>	[27]
CoFeNiTi	[124]
CoOsReRu	[126]

## 2.10 Εφαρμογές των Κραμάτων Υψηλής εντροπίας

Η μελέτη των κραμάτων υψηλής εντροπίας, από την εμφάνισή τους ως τώρα έχει δείξει ότι αποτελούν μία κατηγορία υλικών που μπορούν να παρουσιάσουν ιδιότητες που ξεπερνούν αυτές των συμβατικών κραμάτων σε πολλές περιπτώσεις και φυσικά παρουσιάζουν ενδιαφέρον από πρακτική άποψη. Επιπλέον οι πιθανές δυνατότητες στην επιλογή στοιχείων και αναλογιών στη σύνθεση των κραμάτων είναι σχεδόν απεριόριστες, πράγμα που δείχνει ότι το εύρος των δυνατοτήτων είναι τεράστιο. Σύμφωνα με τους Pickering et al. [127] η ευρεία αντικατάσταση των ήδη τελειοποιημένων και οικονομικών συμβατικών κραμάτων από τα κράματα υψηλής εντροπίας δεν είναι πιθανή λόγω κόστους. Παρόλα αυτά υπάρχει πλήθος εξειδικευμένων εφαρμογών στις οποίες υπάρχει πάντοτε η ανάγκη για νέα υλικά με ανώτερες ιδιότητες των υπάρχοντων όπου τα κράματα υψηλής εντροπίας μπορούν να είναι τα πλέον κατάλληλα.

Παρακάτω θα γίνει μία σύντομη ανασκόπηση των πιθανών εφαρμογών που έχουν προταθεί για τα κράματα καθώς και ορισμένα συγκεκριμένα παραδείγματα. Οι μηχανικές ιδιότητες είναι από τις πρώτες που μελετήθηκαν και έδειξαν την πιθανή χρήση

των κραμάτων ως δομικά υλικά σε απαιτητικές εφαρμογές.

## **2.11 Χρήση σε υψηλές θερμοκρασίες**

Το φαινόμενο της βραδείας διάχυσης καθώς και η ενίσχυση δεύτερης φάσης σε ορισμένα κράματα υψηλής εντροπίας προσδίδουν υψηλές αντοχές και αντίσταση στον ερπυσμό σε αυξημένες θερμοκρασίες. Για παράδειγμα το κράμα  $\text{AlCo}_x\text{CrFeMo}_{0,5}\text{Ni}$  ( $x=1$ ) διαθέτει υψηλή σκληρότητα η οποία διατηρείται ακόμα και σε θερμοκρασίες 1273 K, ενώ παρουσιάζει λιγότερο αρνητικό συντελεστή μείωσης σκληρότητας με τη θερμοκρασία σε σχέση με υπερκράματα νικελίου. Κράματα όπως το  $\text{AlCoCuNiTiZn}$  παρουσιάζουν σταθερότητα της νανοδομής τους σε υψηλές θερμοκρασίες 1073 K, ενώ τα πυρίμαχα κράματα υψηλής εντροπίας όπως το  $\text{MoNbTaVW}$  διατηρούν υψηλές τιμές ορίου διαρροής (477 MPa) ακόμα και στους 1873 K, σε θερμοκρασία δηλαδή πάνω από το σημείο τήξης συμβατικών υπερκράματων. Επομένως αποτελούν πιθανά υλικά για χρήση σε τουρμπίνες αεροσκαφών, βιομηχανικών εξαρτημάτων σε σταθμούς παραγωγής ενέργειας κλπ.

### **2.11.1 Χρήση σε χαμηλές θερμοκρασίες**

Το γνωστό κράμα Cantor  $\text{CoCrFeMnNi}$  σε αντίθεση με τα περισσότερα συμβατικά κράματα διαθέτει την ικανότητα να διατηρεί τη δυσθραυστότητα και την αντοχή του σε κρυογενικές θερμοκρασίες ως 77 K [65]. Μάλιστα η μείωση της θερμοκρασίας αυξάνει την αντοχή του πράγμα που αποδίδεται στην ενίσχυση μέσω μηχανισμού διδυμίων που ενεργοποιείται στις χαμηλές θερμοκρασίες. Η ιδιότητα αυτή το καθιστά ως κατάλληλο δομικό υλικό σε πολύ χαμηλές θερμοκρασίες.

### **2.11.2 Χρήση επικαλύψεων**

Η δημιουργία επιστρώσεων κραμάτων υψηλής εντροπίας μελετήθηκε από τις πρώτες κιόλας έρευνες. Η εναπόθεση με Laser, sputtering, plasma και άλλες θερμικές μεθόδους δίνει τη δυνατότητα να παραχθούν επιστρώσεις μερικών χιλιοστών πάνω σε άλλα μεταλλικά κυρίως υλικά. Έτσι μπορούν να εκμεταλλευτούν οι ιδιότητες των κραμάτων υψηλής εντροπίας όπως η υψηλή σκληρότητα, η αντοχή στη φθορά και η αντοχή στη διάβρωση για την προστασία επιφανειών μηχανημάτων, καλουπιών, εργαλείων, μηχανισμών ολίσθησης, ακροφύσιων κ.λ.π [128]. Οι επικαλύψεις κραμάτων όπως το  $\text{AlCoCrCuFeNiTi}$  δημιουργούν εύκολα άμορφη δομή με πολύ χαμηλή τραχύτητα σε σχέση με συμβατικούς χάλυβες καλουπιών, δημιουργώντας αντικολλητικές επιστρώσεις σε καλούπια παραγωγής. Οι

επικαλύψεις κραμάτων όπως το  $(\text{TiZrNbHfTa})\text{N}$  και  $(\text{TiZrNbHfTa})\text{C}$  μελετήθηκαν ως προς την πιθανή χρήση τους σε βιοιατρικές εφαρμογές καθώς σύμφωνα με τους Braic et al οι επικαλύψεις του συγκεκριμένου κράματος συνδύασαν άριστες μηχανικές ιδιότητες σε περιβάλλον σωματικών υγρών καθώς και καλή προσκόλληση και επιβίωση κυττάρων στην επιφάνεια του [129]. Οι Dolique et al [121] ανέφεραν πως η επικάλυψη από το

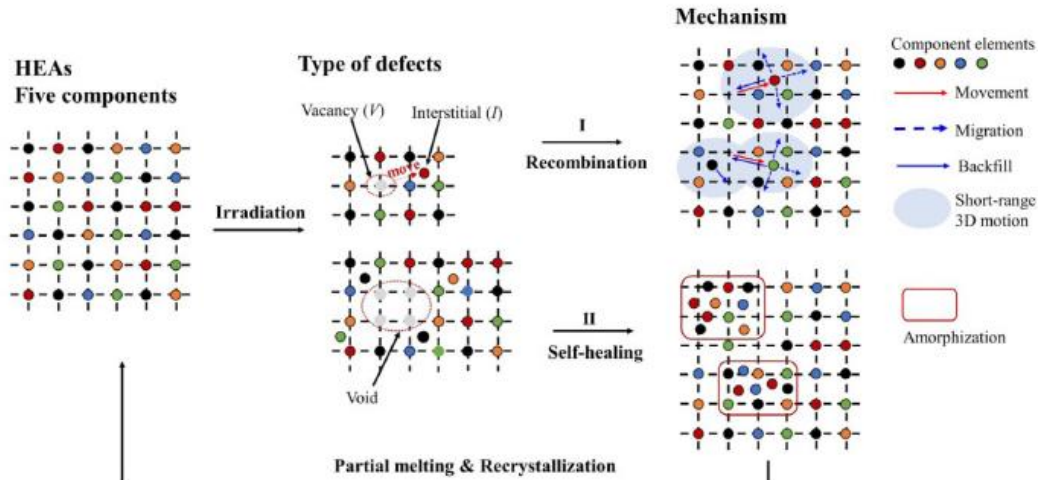
κράμα AlCoCrCuFeNi που παρασκευάστηκε με sputtering είναι ιδιαίτερα υδρόφοβη, δίνοντας την δυνατότητα να παραχθούν επιστρώσεις με παρόμοιες ιδιότητες με αυτές του Teflon. Η χρήση στη βιομηχανία χημικών, εργοστασίων αφαλάτωσης και άλλων δυσμενών περιβαλλόντων είναι λοιπόν μία πιθανή χρήση τους .

### **2.11.3 Χρήση ως συνδετικό και συγκολλητικό μέσο**

Τα κράματα υψηλής εντροπίας μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως συνδετικό στρώμα μεταξύ δύο άλλων υλικών .Για παράδειγμα σε διαδικασίες συγκόλλησης (brazing) για τη σύνδεση σύνθετων υλικών καρβιδίων και χάλυβα μπορούν να προσφέρουν μεγαλύτερη αντοχή, αντίσταση στη διάβρωση καθώς και καλύτερη διασπορά από τα συμβατικά κράματα [29].Επίσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν ως μήτρα για την παραγωγή σύνθετων υλικών με ενίσχυση από σωματίδια WC κ TiC αντικαθιστώντας συμβατικά συνδετικά κράματα. Η αντικατάσταση των συνδετικών υλικών σε κράματα που παράγονται με πυροσυσσωμάτωση δίνει το πλεονέκτημα της αποφυγής ακριβών στοιχείων όπως το Co. [128]

### **2.11.4 Αντοχή στην φθορά από ιονίζουσα ακτινοβολία**

Η μεγάλη σταθερότητα των φάσεων σε συνδυασμό με τις καλές μηχανικές ιδιότητες και την αντοχή σε δυσμενή περιβάλλοντα καθιστούν τα κράματα υψηλής εντροπίας κατάλληλα για τη χρήση σε συνθήκες υψηλής ιονίζουσας ακτινοβολίας [130].Σύμφωνα με τις έρευνες που έχουν γίνει τα κράματα υψηλής εντροπίας παρουσιάζουν μειωμένη διόγκωση και πυκνότητα ατελειών παρουσία ακτινοβολίας. Η αντοχή τους αυτή αποδίδεται στην ιδιότητα αυτό-επισκευής που διαθέτουν υπό την επίδραση ακτινοβολίας, λόγω της μειωμένης κινητικότητας ατελειών. Αυτή η δυνατότητα αυτό-επισκευής αποδίδεται σε δύο μηχανισμούς .Ο πρώτος αφορά την δυσκολία κίνησης των ατελειών που παράγονται από την ακτινοβολία και την επαναπλήρωση των οπών που δημιουργούνται .Ο δεύτερος αφορά την δημιουργία τοπικών σημείων με υψηλή θερμοκρασία λόγω ακτινοβόλησης στα οποία συμβαίνει τήξη και επαναστερεοποίηση οδηγώντας σε αυξημένη τάξη και μείωση των ατελειών [22].



**Εικόνα 29** Σχηματική απεικόνιση του μηχανισμού αυτό-ίασης και της αντίστασης στην ιονίζουσα ακτινοβολία των κραμάτων υψηλής εντροπίας [22]

### 2.11.5 Εφαρμογές στην αποθήκευση υδρογόνου-αντίσταση στην ψαθυροποίηση υδρογόνου

Το υδρογόνο έχει τη δυναμική να αποτελέσει ένα από τα βασικά καύσιμα του μέλλοντος. Τα υδρίδια των μετάλλων  $MH_x$  αποτελούν μία πολλά υποσχόμενη λύση για την ασφαλή αποθήκευση υδρογόνου σε μεγάλες ποσότητες. Τα κράματα υψηλής εντοπίας όπως το  $TiVZrNbHf$  φαίνεται ότι μπορούν να αποτελέσουν μία σημαντική επιλογή για την αποθήκευση υδρογόνου καθώς διαθέτουν υψηλό λόγο αποθήκευσης υδρογόνου  $H/M$  που μπορεί να φτάσει έως και το 2.5.H δυνατότητα αυτή οφείλεται στην έντονη παραμόρφωση του πλέγματος και την δημιουργία υδριδίων σε τετραεδρικά και οκταεδρικά σημεία στο πλέγμα [131].

Ένα ακόμα ενδιαφέρον χαρακτηριστικό των κραμάτων υψηλής εντροπίας είναι η αντίσταση στην ψαθυροποίηση από υδρογόνο [132]. Σε αντίθεση μάλιστα με τα περισσότερα συμβατικά κράματα το ισοστοιχιακό  $CoCrFeMnNi$  παρουσία υδρογόνου αυξάνει την αντοχή και την ολκιμότητα του. Όπως αναφέρουν οι Luo et al. [133] αυτό οφείλεται στην αποσταθεροποίηση των φάσεων από το υδρογόνο και μέσω των σφαλμάτων επιστοιβαξης είναι δυνατή η εμφάνιση μηχανισμού ενίσχυσης με νανοδιδιμίες.Ο μηχανισμός αυτός βελτιώνει την δυνατότητα εργοσκήρυσης και ανοίγει το δρόμο για σχεδιασμό ισχυρών ολκιμων κραμάτων με αντοχή παρουσία υδρογόνου.

### 2.11.6 Ηλεκτρονικές εφαρμογές

Ο τομέας των ηλεκτρονικών είναι ένας ακόμα τομέας που είναι αναμενόμενο να βρουν εφαρμογή αρκετά κράματα υψηλής εντροπίας .Μερικές μόνο από τις εφαρμογές είναι η χρήση ως υλικό αντίστασης σε αντιστάτες λεπτού φιλμ ευκολία εναπόθεσης

συνεχούς φιλμ, το οποίο έχει μεγάλη αντίσταση και χαμηλή εξάρτηση από τη θερμοκρασία (Χαμηλό TCR), καθιστούν κράματα όπως το NiCrSiAlTa και το  $Al_{2.08}CoCrFeNi$  κατάλληλα για αυτή την εφαρμογή [134, 135].

Η βραδεία διάχυση που εμφανίζουν τα κράματα υψηλής εντροπίας μπορεί να εκμεταλλευτεί στην χρήση τους ως φράγμα διάχυσης μεταξύ δύο υλικών. Στα ολοκληρωμένα κυκλώματα, κράματα όπως το AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZr-N μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εμποδιστεί η διάχυση του Cu στα υπόστρωμα Si [136].

Ακόμα έχουν δημιουργηθεί συνθέσεις κραμάτων όπως το Ta<sub>34</sub>Nb<sub>33</sub>Hf<sub>8</sub>Zr<sub>14</sub>Ti<sub>11</sub> που εμφανίζουν το φαινόμενο της υπεραγωγιμότητας σε θερμοκρασίες κάτω των 7,2 K. [137] [138]

### **2.11.7 Μαγνητικά Υλικά**

Ως προς τις μαγνητικές τους ιδιότητες έχουν μελετηθεί διάφορα κράματα τα οποία σε αντίθεση με τα συμβατικά μηχανικά υλικά, συνδυάζουν τις μαγνητικές ιδιότητες διαθέτοντας παράλληλα ευελιξία στη διαμόρφωση, εξαιρετικές μηχανικές αντοχές και αντίσταση στη διάβρωση [22].

Κράματα όπως το AlCoCrFeNb<sub>x</sub>Ni (x=0,0.1,0.25,0.5,0.75) [139] διαθέτουν σιδηρομαγνητικές ιδιότητες με υψηλή μαγνητική επιδεκτικότητα, ενώ κράματα όπως τα TiCoCrCuFeNi και Ti<sub>0,8</sub>CoCrCuFeNi [140] διαθέτουν υπερπαραμαγνητικές ιδιότητες λόγω σχηματισμού νανοσωματιδίων στο κράμα. Βάσει των τιμών της μαγνήτισης κορεσμού  $M_s$  και της επιδεκτικότητας  $H_c$  τα περισσότερα κράματα υψηλής εντροπίας κατατάσσονται ως μαλακά έως ημί-μαλακά μαγνητικά υλικά. [22]

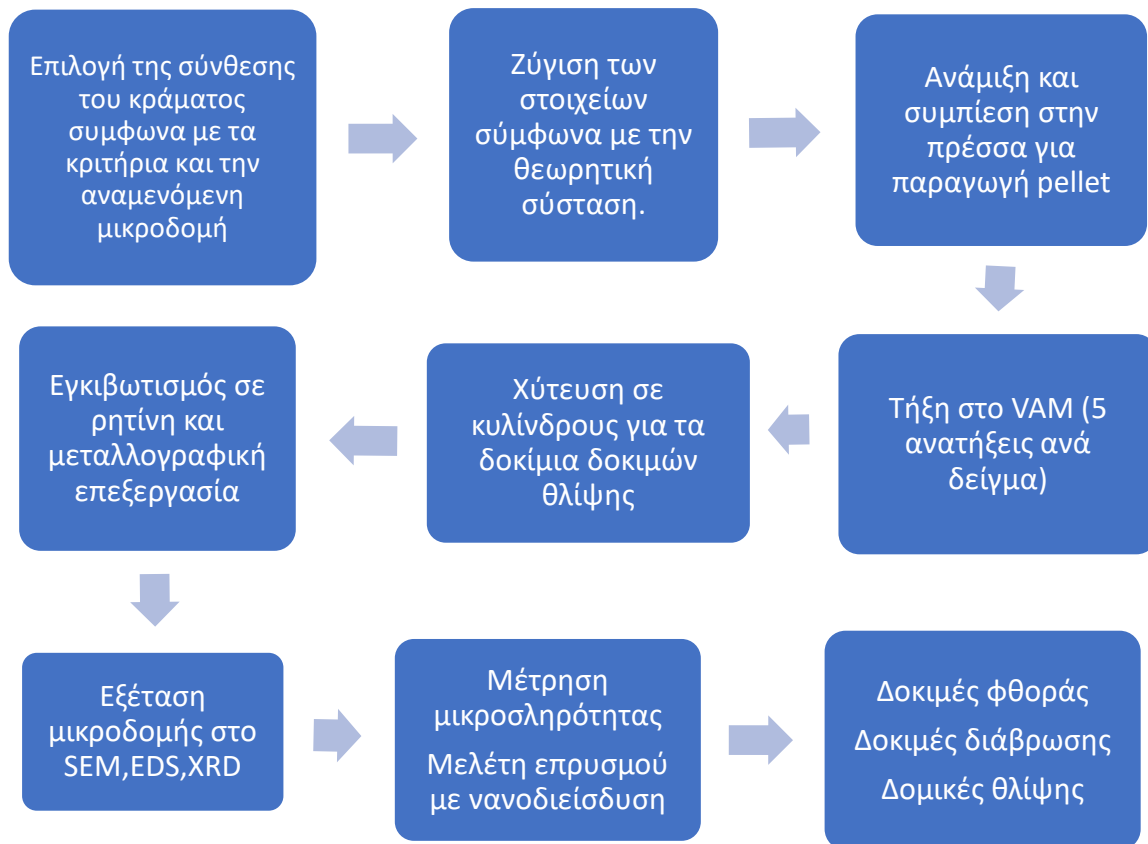


## Β.ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

### Κεφάλαιο 3

#### 3.1 Πειραματική διαδικασία

Κεφάλαιο 4 Στην παρούσα διπλωματική εργασία μελετήθηκε το κράμα  $\text{CoCrFeNiTi}_{0.35}$ . Το κράμα που επρόκειτο να μελετηθεί αρχικά ήταν μία ισοατομική σύνθεση,  $\text{CoCrFeNiTi}$ , παρ' όλ' αυτά από τις πρώτες δοκιμές θλίψης για την εύρεση των μηχανικών του ιδιοτήτων παρατηρήθηκε η πολύ ψαθυρή φύση του, η οποία πιθανότατα οφείλεται στην ύπαρξη ενδομεταλλικών φάσεων όπως οι  $\sigma$  και Laves. Για το λόγο αυτό αποφασίστηκε η μείωση του ποσοστού του Ti με σκοπό τον περιορισμό εμφάνισης τέτοιων φάσεων και την παραγωγή ενός πιο όλκιμου και χρήσιμου από μηχανικής άποψης κράματος.



**Εικόνα 30 :** Συνοπτικό διάγραμμα της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε στην παρούσα εργασία

Για την μελέτη και το χαρακτηρισμό του κράματος παρήχθησαν στο εργαστήριο δοκίμια με τη μέθοδο της τήξης σε φούρνο με τόξο εν κενό (VAM). Για τη σύνθεση των

δοκιμίων ακολουθήθηκε η παρακάτω διαδικασία.

Αρχικά ζυγίστηκαν οι σκόνες των μετάλλων σύμφωνα με τους θεωρητικούς υπολογισμούς της σύστασης για τη σύνθεση του ζητούμενου κράματος. Τα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σε μορφή σκόνης, εκτός του τιτανίου που ήταν σε μορφή φλοιδών (flakes) υψηλής εμπορικής καθαρότητας άνω του 99%. Η ζύγιση έγινε σε ζυγό ακριβείας 5 δεκαδικών ψηφίων.

**Πίνακας 10**: Η σύσταση του κράματος σε ατομικό ποσοστό και ποσοστό κατά βάρος ανά στοιχείο

Σύσταση	Co	Cr	Fe	Ni	Ti
Ατομικό ποσοστό at%	23	23	23	23	8
Ποσοστό κατά βάρος wt%	24,34	21,48	23,07	24,24	6,88

Κατόπιν αναδευτήκαν μηχανικά με τη σπάτουλα για την ομογενή διασπορά των στοιχείων στο σύνολο του όγκου. Ακολούθησε συμπίεση σε ομοαξονική υδραυλική πρέσα με τη χρήση κατάλληλου καλουπιού για την παρασκευή pellet. Η μορφή αυτή διευκολύνει αφενός το χειρισμό του δείγματος πριν την τήξη, αφετέρου εμποδίζει μία πιθανή απώλεια υλικού πριν την τήξη ή κατά τη διάρκειά της λόγω της εφαρμογής του κενού αλλά και των δυνάμεων που ασκούνται από το τόξο. Στη συνέχεια το pellet μεταφέρθηκε στον φούρνο τόξου υπό αδρανή ατμόσφαιρα αργού, όπου για κάθε δείγμα έγιναν πέντε συνολικά ανατήξεις για την ικανοποιητική ανάμιξη των στοιχείων, παράγοντας δείγματα ελλειψοειδούς μορφής μάζας 5 gr.

Ο φούρνος χρησιμοποιεί τόξο για τη θέρμανση και την τήξη του pellet. Αρχικά ο θάλαμος τήξης σφραγίζει αεροστεγώς και στη συνέχεια ενεργοποιείται η μηχανική αντλία κενού. Μόλις δημιουργηθεί κενό, η αντλία απενεργοποιείται και τότε διοχετεύεται στο θάλαμο τήξης αδρανές αέριο, που στην περίπτωση μας είναι το αργό (Ar). Ο θάλαμος περιέχει επίσης ένα κομμάτι τιτανίου, το οποίο είναι ένα στοιχείο με μεγάλη δραστηριότητα με το οξυγόνο σε υψηλές θερμοκρασίες. Έτσι πριν την τήξη του δοκιμίου, το τόξο λιώνει το κομμάτι του τιτανίου, έτσι ώστε να αντιδράσει το εναπομείναν οξυγόνο με το τιτάνιο, σχηματίζοντας οξείδιο του τιτανίου και έτσι δημιουργώντας μία ατμόσφαιρα απαλλαγμένη από οξυγόνο, ώστε να μειωθεί η πιθανότητα δημιουργίας οξειδίων με στο δοκίμιό μας. Ακολουθεί η τήξη του δοκιμίου. Κάθε φορά ο φούρνος ανοίγεται και το δοκίμιο αναστρέφεται, και ακολουθούν πέντε συνολικά ανατήξεις με τον ίδιο τρόπο. Έτσι εξασφαλίζεται η καλύτερη ομοιογένεια των στοιχείων στο κράμα.

Τα παραχθέντα δοκίμια στη συνέχεια εγκιβωτίστηκαν σε ρητίνη με τη μέθοδο θερμού εγκιβωτισμού και ακολούθησε η μεταλλογραφική τους προετοιμασία. Η προετοιμασία τους αφορά τη λείανση σε κατάλληλο μηχάνημα με τη χρήση προοδευτικά φθίνουσας κοκκομετρίας γυαλόχαρτου SiC, υπό τη ροή νερού, και την στίλβωση στη

συνέχεια με χρήση ειδικού πανιού και spray σκόνης διαμαντιού κοκκομετρίας 1μ.

Τα δοκίμια που προέκυψαν μελετήθηκαν ως προς τη δομή τους με τη χρήση περίθλασης ακτίνων Χ (XRD). Στη συνέχεια έπειτα από προσβολή της επιφάνειας με τη μέθοδο του electroetching μελετήθηκε στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) η μικροδομή και η σύσταση του δοκιμίου και των ορατών φάσεων. Επίσης εξετάστηκε η σύνθεση της παρατηρούμενης δενδριτικής και ενδοδενδριτικής δομής μέσω της λειτουργίας EDS του μικροσκοπίου.

Η συμπεριφορά στη φθορά με ολίσθηση μελετήθηκε μέσω τριβολογικής μελέτης ball on disc στο τριβόμετρο, σε απόσταση φθοράς 2000m και φορτίο 2 N με χρήση ατσάλινης σφαίρας ως αντιμαχόμενης πλευράς. Μετρήθηκε η απώλεια μάζας του δοκιμίου ανά 200 m φθοράς ενώ συλλέχθηκαν ψήγματα φθοράς τα οποία μελετήθηκαν μαζί με την επιφάνεια φθοράς με τη χρήση ηλεκτρονικής μικροσκοπίας SEM και αναλύθηκε η σύσταση της με τη λειτουργία EDS.

Στα δοκίμια έγιναν επίσης μετρήσεις μικροσκληρότητας με μέθοδο σκληρομέτρησης Vickers HV<sub>1</sub> με τη χρήση του σκληρομέτρου Shimadzu HV.

Ακολούθησε η μελέτη της συμπεριφοράς του κράματος σε ερπυσμό μέσω της τεχνικής της νανοδιεύσδυσης στο νανοδιεισδυτή Shimadzu DUH-211S.

Για την εξέταση της μηχανικής συμπεριφοράς του κράματος CoCrFeNiTi<sub>0.35</sub> παρήχθησαν τρία κυλινδρικά δοκίμια μέσω χύτευσης σε ειδική κυλινδρική μήτρα-καλούπι με διάμετρο 5 mm. Τα παραχθέντα δοκίμια στη συνέχεια κόπηκαν ώστε να παραχθούν δοκίμια με κάθετες πλευρές και συγκεκριμένο μήκος. Οι μηχανικές τους ιδιότητες αξιολογήθηκαν μέσω δοκιμής θλίψης στη μηχανή εφελκυσμού-θλίψης του εργαστηρίου.

Τέλος το κράμα υποβλήθηκε σε δοκιμές υδατικής διάβρωσης σε διάλυμα 3,5% NaCl που προσομοιώνουν τις συνθήκες του θαλασσινού νερού, με τη χρήση επιταχυνόμενης κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης με τη χρήση ποτενσιοστάτη.

## **4.2 Οργανολογία**

Στην παρακάτω ενότητα θα παρουσιαστεί αναλυτικά η διαδικασία καθώς και τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν για την σύνθεση και το χαρακτηρισμό του κράματος CoCrFeNiTi<sub>0.35</sub>.

### **4.2.1 Ζυγός ακριβείας**

Αφού υπολογιστούν θεωρητικά οι αναλογίες του κάθε στοιχείου στο κράμα, στη συνέχεια ζυγίζονται σε ζυγό ακριβείας 5 δεκαδικών ψηφίων METTLER TOLEDO Classic Plus. Οι σκόνες των μετάλλων τοποθετούνται σε χωνευτήρι αλούμινας με λεία τοιχώματα για αποφυγή απώλειας λόγω προσκόλλησης και ανακατεύονται μηχανικά για την όσο το δυνατόν ομοιογενή ανάμιξή τους.

#### **4.2.2 Καλούπι συμπίεσης**

Οι σκόνες των μετάλλων σε αυτή τη φάση παρουσιάζουν μια δυσκολία στο χειρισμό τους καθώς μπορεί να προκληθεί απώλεια υλικού τόσο κατά τη μεταφορά τους προς το φούρνο τήξης όσο και κατά την τήξη του κράματος από την έναυση του τόξου. Για αυτό το λόγο οι σκόνες, μετά τη ζύγιση και την ανάμιξη τοποθετούνται σε μεταλλικό κύλινδρο και συμπιέζονται ώστε να παραχθεί ένα συμπαγές pellet. Ο κύλινδρος είναι διαμέτρου 13mm, διαθέτει δύο μεταλλικά ένθετα μεταξύ των οποίων τοποθετείται η προς συμπίεση σκόνη και στη συνέχεια τοποθετείται το έμβολο συμπίεσης. Ακολουθεί η συμπίεση σε υδραυλική ομοαξονική πρέσα.

#### **4.2.3 Υδραυλική πρέσα**

Η υδραυλική ομοαξονική πρέσα του εργαστηρίου εφαρμοσμένης μεταλλουργίας χρησιμοποιείται εφαρμογή πίεσης ικανής να συμπιέσει τις σκόνες των μετάλλων ώστε να παραχθεί pellet με ικανή αντοχή στο χειρισμό ως την τήξη. Το pellet που προκύπτει αφαιρέθηκε στη συνέχεια από τον κύλινδρο συμπίεσης και μεταφέρθηκε στον φούρνο τήξης εν κενό.



**Εικόνα 31** Η υδραυλική πρέσα του εργαστηρίου εφαρμοσμένης μεταλλουργίας στην οποία γίνεται η συμπίεση των μεταλλικών κόνεων προς σχηματισμό του pellet.

#### **4.2.4 Φούρνος Τήξης Τόξου Εν Κενό (Vacuum arc melting)**

Για την τήξη των δειγμάτων στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ο φούρνος τήξης με τόξο σε κενό, παρουσία αδρανούς ατμόσφαιρας Ar .

Ο φούρνος τήξης σε κενό του εργαστηρίου αποτελείται από τα παρακάτω κύρια μέρη:

1)Τον κύριο θάλαμο, ο οποίος είναι κατασκευασμένος από ανοξείδωτο χάλυβα .

Στο άνω μέρος του διαθέτει αεροστεγή σύνδεση μέσα από την οποία διέρχεται το ηλεκτρόδιο, το οποίο μπορεί να κινηθεί χειροκίνητα .Στην μπροστινή πλευρά του διαθέτει άνοιγμα όπου είναι τοποθετημένο γυαλί σκίασης για την παρακολούθηση του τόξου και τον έλεγχο της διαδικασίας τήξης

2)Το χωνευτήριο πάνω στο οποίο γίνεται η τήξη του δείγματος .

Το χωνευτήριο βρίσκεται στο κάτω μέρος του κύριου θαλάμου και αφαιρείται για την εισαγωγή του δείγματος, ενώ στη συνέχεια τοποθετείται και επιτυγχάνεται αεροστεγής σφράγιση μέσω κατάλληλων συνδέσεων και σφικτήρων .Λόγω της άμεσης επαφής του με το τηκόμενο δείγμα, στην επιφάνεια του αναπτύσσονται πολύ υψηλές θερμοκρασίες, έτσι υπάρχει ανάγκη ψύξης με νερό .Είναι κατασκευασμένο λοιπόν από χαλκό που είναι ένας καλός αγωγός της θερμότητας και στο εσωτερικό του υπάρχουν κοιλότητες στις οποίες κυκλοφορεί νερό για την απαγωγή θερμότητας.

3)Την μηχανική αντλία κενού και το μετρητή της πίεσης του θαλάμου

4)Τους αγωγούς σύνδεσης του θαλάμου με την αντλία κενού και την φιάλη αδρανούς αερίου μίγματος Ar και 5% N<sub>2</sub>.

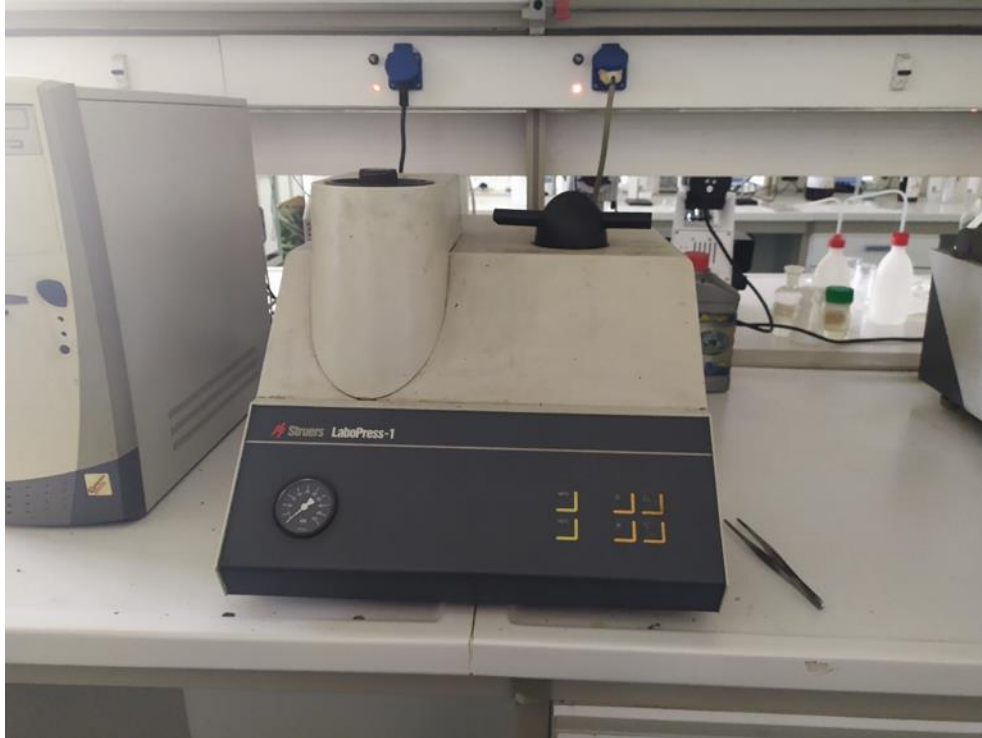
5)Την πηγή συνεχούς τάσης (DC), η οποία παρέχει κατάλληλης τάσης και έντασης ρεύμα στο ηλεκτρόδιο βολφραμίου έτσι ώστε να σχηματιστεί το τόξο.



**Εικόνα 32** :Ο φούρνος τόξου εν κενώ(VAM) του εργαστηρίου εφαρμοσμένης μεταλλουργίας.Στο κάτω μέρος διακρίνεται η μηχανική αντλία κενού.

#### **4.2.5 Συσκευή εγκιβωτισμού**

Η ελλειψοειδής μορφή του δοκιμίου, όπως προκύπτει μετά την εξαγωγή από το φούρνο, παρουσιάζει δυσκολία στο χειρισμό και στην προετοιμασία για τις μετέπειτα δοκιμές. Έτσι το δοκίμιο εγκιβωτίζεται σε θερμοπλαστική ρητίνη (βακελίτης) ώστε να προκύψει ένα δοκίμιο διαμέτρου 3 cm που διευκολύνει το χειρισμό. Ο εγκιβωτισμός του δοκιμίου έγινε στην θερμαινόμενη πρέσα του εργαστηρίου Laborpress1 της εταιρείας Struers. Για τον εγκιβωτισμό εισάγεται στο κέντρο του θερμαινόμενου εμβόλου το δείγμα και στη συνέχεια η κατάλληλη ποσότητα pellet βακελίτη για την παραγωγή του επιθυμητού πάχους. Στη συνέχεια εφαρμόζεται θερμοκρασία 180°C και διατηρείται δύναμη στο εύρος 25 -30 kN για 5 λεπτά. Τέλος η ρητίνη ψύχεται με την κυκλοφορία νερού και το δοκίμιο εξάγεται πλήρως εγκιβωτισμένο.



**Εικόνα 33** : Η συσκευή θερμού εγκιβωτισμού των δοκιμών Labopress 1 της εταιρείας Struers

#### 4.2.6 Συσσκευή λείανσης

Η μεταλλογραφική προετοιμασία του δοκιμίου συνίσταται στην λείανση της επιφάνειας του έως ότου επιτευχθεί μία κατάλληλα λειασμένη επιφάνεια με όψη καθρέπτη. Αυτό επετεύχθη με την χρήση της μηχανής λείανσης του εργαστηρίου *Rotopol-25* της εταιρείας *Struers*. Η μηχανή διαθέτει περιστρεφόμενη βάση στην οποία προσαρμόζονται κατάλληλα φύλλα λείανσης, με λειαντικό μέσο το SiC. Τα λειαντικά φύλλα που χρησιμοποιήθηκαν σε κάθε δοκίμιο είχαν φθίνουσες κοκκομετρίες (grid) #80, #120, #220, #320, #400, #600, #1000, #2000, #4000, ενώ κατά τη διάρκεια της λείανσης υπάρχει ροή νερού για την ψύξη του δοκιμίου και την απομάκρυνση των υποπροϊόντων της λείανσης.

Μετά το στάδιο της λείανσης ακολουθεί η στίλβωση μία πιο λεπτομερής διαδικασία στην οποία αφαιρούνται οποιαδήποτε ίχνη των προηγούμενων σταδίων λείανσης. Η στίλβωση έγινε με τη χρήση κατάλληλου ένθετου αφρώδους υλικού και spray με λειαντικό μέσο τους κόκκους διαμαντιού, κοκκομετρίας 1μ καθώς και τη χρήση τασιενεργών για τον καλύτερο διασκορπισμό του κόκκου.

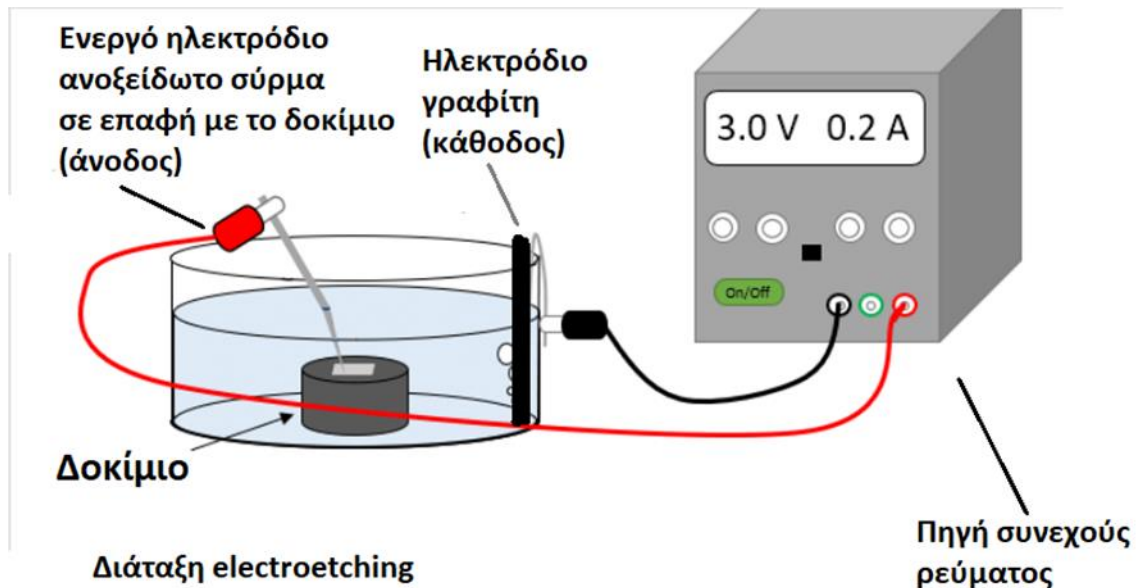


**Εικόνα 34 :** Η μηχανή λείανσης και στίλβωσης του εργαστηρίου *Rotorol-25*, της εταιρείας *Struers* .

#### **4.2.7 Διάταξη ηλεκτροχημικής προσβολής -Electroetching**

Η εμφάνιση της μικροδομής του κράματος με ευκρίνεια ώστε να μπορεί να αποτυπωθεί στην μελέτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία απαιτεί την προσβολή της επιφάνειας του δοκιμίου με οξειδωτικά μέσα. Κάποιες δοκιμές με υγρό προσβολής το aqua regia δεν έδωσαν τα επιθυμητά αποτελέσματα και έτσι επιλέχθηκε ως μέθοδος προσβολής η μέθοδος του electroetching. Αυτή η ηλεκτροχημική διαδικασία περιλαμβάνει την βύθιση του δοκιμίου σε ηλεκτρολύτη που αποτελεί και οξειδωτικό μέσο και την σύνδεση στη συνέχεια με την άνοδο ενός τροφοδοτικού συνεχούς ρεύματος. Η κάθοδος συνδέεται με ηλεκτρόδιο γραφίτη όπως στο παρακάτω σχήμα. Το διάλυμα που επιλέχθηκε για την ηλεκτροχημική προσβολή είναι το υδατικό διάλυμα διένυδρου οξαλικού οξέος ( $C_2H_2O_4 \cdot 2 H_2O$ ) συγκέντρωσης 0.2M .Αφού το δοκίμιο συνδεθεί με την τροφοδοσία κατάλληλα, εφαρμόζεται τάση 3 V για 300 sec. Μετά το πέρας αυτού του χρόνου η επιφάνεια είχε προσβληθεί ικανοποιητικά ώστε να είναι ορατή η δομή της.





**Εικόνα 35**: Σχηματική αναπαράσταση της διάταξης που χρησιμοποιήθηκε για την ηλεκτροχημική προσβολή (electroetching) των δοκιμίων.

#### 4.2.8 Μικρο-Σκληρόμετρο

Η σκληρότητα του υλικού είναι ένα μέτρο της αντίστασης του μετάλλου σε πλαστική- μόνιμη παραμόρφωση. Η μέτρηση της γίνεται με ειδικά όργανα, της τα σκληρόμετρα, όπου η σκληρότητα προκύπτει πιέζοντας κάθετα έναν διεισδυτή στην επιφάνεια του μετάλλου εφαρμόζοντας ένα γνωστό φορτίο, αφήνοντας ένα χαρακτηριστικό ίχνος.

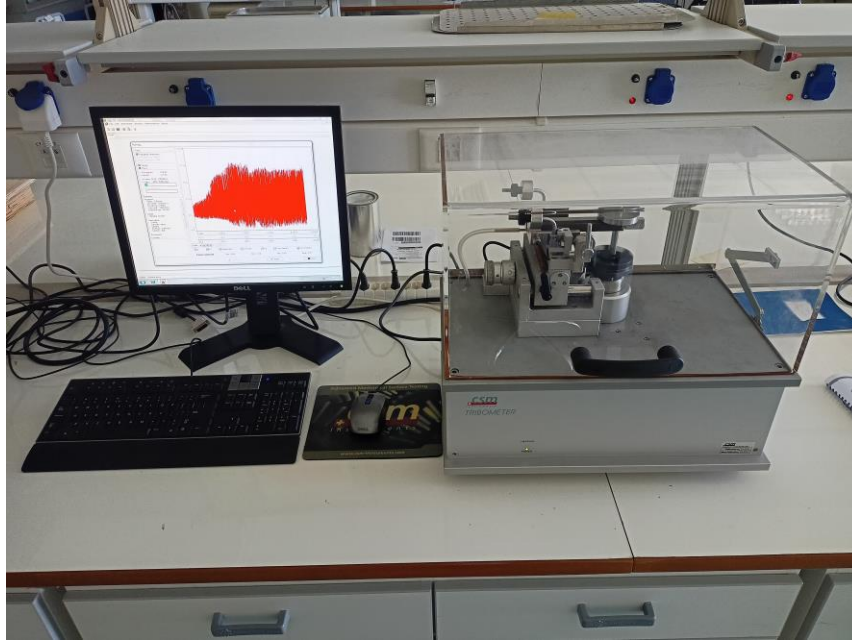
Ο διεισδυτής είναι κατασκευασμένος από υλικό πολύ σκληρότερο του υλικού της εξέταση και σχήματος κωνικού πυραμίδας ή σφαιρικού, ανάλογα με τη μέθοδο που χρησιμοποιείται. Αφότου απομακρυνθεί ο διεισδυτής από την επιφάνεια, με τη χρήση του κατάλληλου μικροσκοπίου του σκληρομέτρου, μετρούνται οι διαστάσεις του αποτυπώματος. Από αυτές της διαστάσεις βάσει εμπειρικών σχέσεων υπολογίζεται η σκληρότητα του υλικού. Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το μικρο-σκληρόμετρο *Schimidzu HV* το οποίο μετράει τη σκληρότητα σύμφωνα με τη μέθοδο Vickers και διαθέτει διεισδυτή τετραεδρικής πυραμίδας με γωνία εδρών  $136^\circ$ . Ο υπολογισμός της σκληρότητας γίνεται αυτόματα από το λογισμικό μετά τον καθορισμό των διαστάσεων του αποτυπώματος από εμάς, μέσω σταυρονημάτων στο οπτικό μικροσκόπιο του οργάνου.



**Εικόνα 36** :Το μικροσκληρόμετρο Schimadzu HV του εργαστηρίου στο οποίο μετρήθηκε η μικροσκληρότητα του κράματος.

#### **4.2.9 Τριβόμετρο (ball on disk)**

Για τον έλεγχο της συμπεριφοράς του κράματος σε φθορά χρησιμοποιήθηκε το τριβόμετρο (ball on disk) της εταιρίας CMS-INSTRUMENTS, με το αντίστοιχο λογισμικό. Οι παράμετροι που χρησιμοποιήθηκαν για τις μετρήσεις ήταν: φορτίο 2 N, ταχύτητα 10 cm/s, απόσταση 2000m, ακτίνα 3 mm. Το αντιμαχόμενο υλικό που επιλέχθηκε ήταν σφαίρα από χάλυβα 100Cr6 διαμέτρου 6mm. Το εγκιβωτισμένο δοκίμιο στερεώθηκε στις σιαγόνες συγκράτησης της συσκευής και έγινε η ευθυγράμμιση σύμφωνα με το εγχειρίδιο. Στη συνέχεια ξεκινάει η δοκιμή, όπου ανά διαστήματα με απόσταση 200m (200m , 400 m κ.ο.κ) η δοκιμή διακόπτεται και συλλέγονται τα ψήγματα της φθοράς για την μετέπειτα εξέταση τους στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM). Το δοκίμιο επίσης ανά 200m φθοράς ζυγίζεται σε ζυγό ακριβείας 5 δεκαδικών ψηφίων για τον υπολογισμό της απώλειας μάζας του υλικού



**Εικόνα 37** :Το τριβόμετρο ball on disc της εταιρείας CMS-INSTRUMENTS που χρησιμοποιήθηκε για την μελέτη της συμπεριφοράς του κράματος στη φθορά.

#### 4.2.10 Μηχανή εφελκισμού-θλίψης

Οι δοκιμές θλίψης πραγματοποιήθηκαν στη μηχανή εφελκισμού και θλίψης του εργαστηρίου Galdabini Sun 10 (Εικόνα 38). Η μηχανή διαθέτει διακριτική ικανότητα 1 $\mu$ m στον έλεγχο της μετατόπισης κατά τη συμπίεση, ενώ διαθέτει επιφάνειες έδρασης του δοκιμίου από σκληρυνμένο χάλυβα που είναι παράλληλες με ακρίβεια 0,0002 m/m. Η καταγραφή της παραμόρφωσης του δοκιμίου γίνεται μέσω της καταγραφής της μετατόπισης των βραχιόνων, από της αισθητήρες μετατόπισης του μηχανήματος.

Για τη δοκιμή θλίψης το δοκίμιο χυτεύεται σε ψυχόμενη με νερό κυλινδρική μήτρα από χαλκό διαμέτρου 5mm, εντός του VAM, ενώ στη συνέχεια κόβεται σε μήκος 10 mm και με μηχανουργική κατεργασία εξασφαλίζεται η παραλληλότητα και επιπεδότητα των δύο πλευρών του με ακρίβεια 0,0005 mm/mm. Το δοκίμιο στη συνέχεια τοποθετείται προσεκτικά στην επιφάνεια της μηχανής θλίψης προσέχοντας να τοποθετηθεί έτσι ώστε το φορτίο να ασκείται στο κέντρο συμμετρικά.

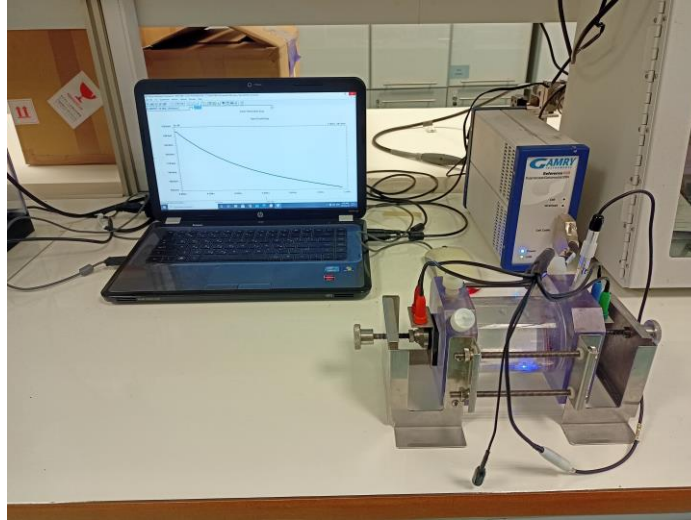
Το κράμα που μελετήθηκε δεν είναι ψαθυρό και δεν αστοχεί με θραύση κατά την δοκιμή θλίψης, ωστόσο μετά το σημείο όπου επιτυγχάνεται η μέγιστή τιμή της τάσης, υπάρχει μία απότομη πτώση της τάσης με την αύξηση της μετατόπισης. Μετά το σημείο αυτό υπάρχει ουσιαστικά αστοχία του υλικού και τερματίζεται η διαδικασία.



**Εικόνα 38:** Μηχανή εφελκυσμού -Θλίψης Galdabini Sun 10 με προσαρμοσμένες τις βάσεις για τη δοκιμή της θλίψης

#### **4.2.11 Γαλβανοστάτης-Ποτενσιοστάτης**

Για της δοκιμές της διάβρωσης χρησιμοποιήθηκε ο γαλβανοστάτης-ποτενσιοστάτης του εργαστηρίου, Reference 600 της εταιρείας Gamry με το αντίστοιχο λογισμικό για την καταγραφή των αποτελεσμάτων. Ο γαλβανοστάτης ρυθμίζει αυτόματα το πολωμένο ρεύμα για τον έλεγχο του δυναμικού μεταξύ του ενεργού ηλεκτροδίου (working electrode), που είναι το δείγμα της μελέτη, και του ηλεκτροδίου αναφοράς (reference electrode). Κατά τη διαδικασία της διάβρωσης καταγράφεται η πυκνότητα του ρεύματος που περνάει από το κελί, μεταβάλλοντας με σταθερό ρυθμό το δυναμικό. Το ηλεκτρόδιο αναφοράς που χρησιμοποιήθηκε για τη μέτρηση ήταν αυτό του καλομένου (Hg<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>) ενώ ως βοηθητικό ηλεκτρόδιο χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο γραφίτη. Τα ηλεκτρόδια βρίσκονται σε διάλυμα KCl συγκέντρωσης 3,5 M



**Εικόνα 39** :Ο γαλβανοστάτης ποτενσιοστάτης **Reference 600** της εταιρείας **Gamry** που χρησιμοποιήθηκε για την κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση.

### **Προετοιμασία Δειγμάτων για διάβρωση**

Τα εγκλιβωτισμένα δείγματα που προορίζονται για διάβρωση, λειάνθηκαν και στιλβώθηκαν με τη χρήση λειαντικού διαμαντιού κοκκομετρίας 1  $\mu\text{m}$ . Στη συνέχεια λειάνθηκαν με χονδρόκοκκο λειαντικό και από την πίσω πλευρά τους ώστε να εκτεθεί η επιφάνεια του μετάλλου. Έπειτα συνδέθηκε στο πίσω μέρος τους με τη χρήση αλουμινοταινίας, κομμάτι καλωδίου χαμηλής αντίστασης για να εξασφαλιστεί η ροή του ρεύματος από το καλώδιο στο δείγμα κατά τη διάρκεια του πειράματος.

### **Διάλυμα Διάβρωσης**

Το διάλυμα που επιλέχθηκε ήταν το υδατικό διάλυμα NaCl 3,5% κ.β που προσομοιάζει το θαλασσινό νερό. Το συγκεκριμένο διάλυμα θεωρείται ως ένα από τα πιο διαβρωτικά περιβάλλοντα για τα μέταλλα λόγω της ύπαρξης ιόντων  $\text{Cl}^-$  που αποτελούν επιθετικά ιόντα ικανά να προκαλέσουν διάβρωση οπών [141]. Η προετοιμασία έγινε προσθέτοντας σε δοχείο ζέσεως που περιείχε 500 ml απιονοσμένου νερού 17,5g NaCl.

### **Διάταξη πειράματος διάβρωσης**

Για τη διεξαγωγή του πειράματος της επιταχυνόμενης κυκλικής πόλωσης αρχικά τοποθετείται στο διάλυμα το ηλεκτρόδιο αναφοράς του καλομέλανα και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο γραφίτη. Δίνεται προσοχή ώστε να υπάρχει κάποια απόσταση από τα τοιχώματα και τον πυθμένα του δοχείου ζέσεως που περιέχει το διάλυμα, ενώ αφήνεται και με απόσταση μερικών εκατοστών μεταξύ τους. Έπειτα βυθίζεται το δοκίμιο στο

διάλυμα σε ίση απόσταση από κάθε ηλεκτρόδιο. Ακολουθεί η σύνδεση με την κατάλληλη συνδεσμολογία στον γαλβανοστάτη. Στη συνέχεια ενεργοποιείται ο γαλβανοστάτης και στο λογισμικό του εισάγονται οι παράμετροι διάβρωσης. Αρχικά το δοκίμιο αφήνεται σε ηρεμία για μία ώρα ενώ καταγράφεται το δυναμικό διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου, έως ότου σταθεροποιηθεί. Ταυτόχρονα καταγράφεται και η πυκνότητα ρεύματος συναρτήσει του χρόνου. Οι παράμετροι που επιλέχθηκαν για την κυκλική πόλωση είναι :

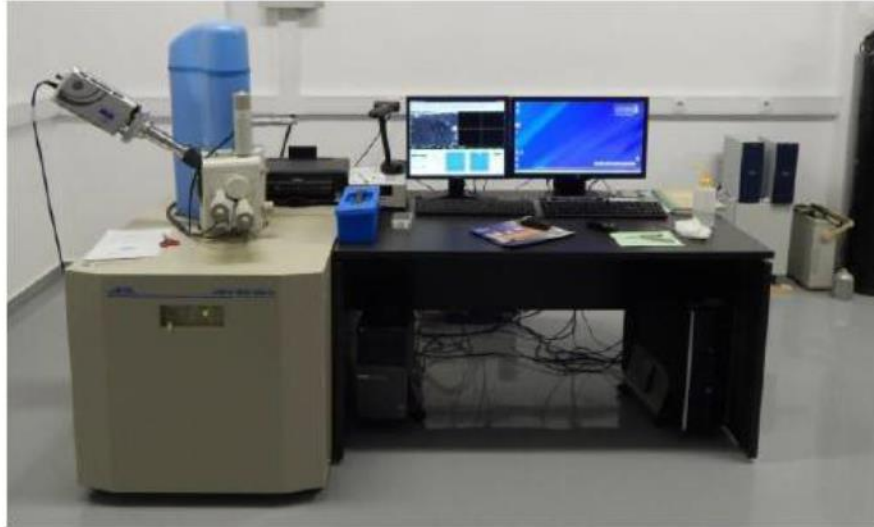
- Εύρος δυναμικού  $E_{rest}$  :-500 mV +1000 mV
- Ρυθμός σάρωσης 10 mV/min

Η διαδικασία επαναλήφθηκε για τρία δοκίμια

#### **4.2.12 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (SEM)**

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης αποτελεί έναν τύπο ηλεκτρονικού μικροσκοπίου το οποίο παράγει εικόνα σαρώνοντας την επιφάνεια προς εξέταση με μία εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων. Η αλληλεπίδραση των ηλεκτρονίων με την επιφάνεια, μέσω των ελαστικά σκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (Back scatted electrons) αλλά και των δευτερευόντων ηλεκτρονίων (secondary electrons) παράγει σήματα που ανιχνεύονται από τους κατάλληλους αισθητήρες. Με τη χρήση λογισμικού στη συνέχεια λαμβάνοντας υπ' όψη τη θέση και την ένταση της δέσμης, δημιουργείται η εικόνα της επιφάνειας. Με αυτό τον τρόπο λαμβάνεται η εικόνα της επιφάνειας και τοπολογικές λεπτομέρειες. Επιπλέον όταν η δέσμη ηλεκτρονίων προσκρούει στα στοιχεία της επιφάνειας, αφαιρούνται ηλεκτρόνια από τις εσωτερικές στοιβάδες, προκαλώντας τα εξωτερικά ηλεκτρόνια να γεμίσουν αυτό το κενό, εκπέμποντας ακτινοβολία -X χαρακτηριστικού μήκους κύματος. Έτσι λαμβάνονται πληροφορίες για το είδος του στοιχείου, την ποσότητα του και την κατανομή του στο υλικό. Η παραπάνω διαδικασία είναι η αρχή της λειτουργίας της φασματοσκοπίας EDS (Energy-dispersive X-ray spectroscopy).

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL 6510 LV που διαθέτει ανιχνευτές οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων και δυνατότητα στοιχειακής ανάλυσης EDS.



**Εικόνα 40** : Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης(SEM) JEOL 6510 LV του τμήματος επιστήμης υλικών που χρησιμοποιήθηκε για το χαρακτηρισμό του κράματος.

#### **4.2.13 Περιθλασίμετρο ακτίνων Χ**

Η περίθλαση ακτίνων Χ είναι μία αναλυτική μέθοδος που χρησιμοποιείται κυρίως για την γρήγορη αναγνώριση των φάσεων σε ένα κρυσταλλικό υλικό καθώς και για να μας δώσει πληροφορίες για το μέγεθος της μοναδιαίας κυψελίδας. Η μέθοδος βασίζεται στην ενισχυτική συμβολή των μονοχρωματικών ακτίνων Χ όταν προσπίπτουν σε κρυσταλλικό στόχο.

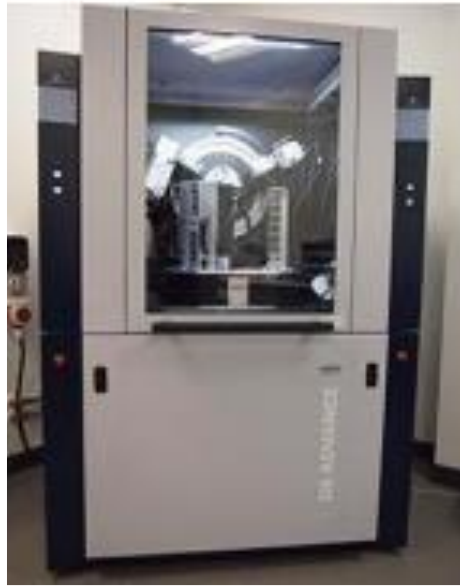
Οι ακτίνες Χ παράγονται από καθοδική λυχνία και στη συνέχεια φιλτράρονται κατάλληλα ώστε να προκύψει δέσμη ενός μήκους κύματος που κυμαίνεται στο εύρος 0,5 -1,5. Στην περίπτωση του περιθλασίμετρου που χρησιμοποιήθηκε στην παρούσα εργασία ο στόχος στην καθοδική λυχνία είναι ο χαλκός και η ακτινοβολία  $\text{CuK}\alpha_1$  έχει μήκος κύματος 1,5418 Å.

Κατά την αλληλεπίδραση των ακτίνων Χ με το στόχο, εφόσον ικανοποιούνται οι συνθήκες για περίθλαση σύμφωνα με το νόμο του Bragg  $n\lambda = 2d \sin\theta$  δημιουργείται ενισχυτική συμβολή και παράγεται περιθλώμενη δέσμη. Ο νόμος του Bragg συσχετίζει το μήκος κύματος της ακτινοβολίας Χ με τη γωνία περίθλασης  $2\theta$  και την απόσταση  $d$  μεταξύ των κρυσταλλικών επιπέδων. Σαρώνοντας σε ένα εύρος γωνιών  $2\theta$  λαμβάνονται όλες οι πιθανές κατευθύνσεις περίθλασης, δεδομένου ότι το δείγμα στόχος έχει τυχαίο προσανατολισμό επιπέδων αφού βρίσκεται σε μορφή σκόνης.

Η μετατροπή των παρατηρούμενων κορυφών περίθλασης που λαμβάνονται στον ανιχνευτή σε αποστάσεις μεταξύ των επιπέδων- $d$  επιτρέπει την ταυτοποίηση του υλικού καθώς κάθε κρυσταλλικό υλικό έχει ένα μοναδικό συνδυασμό  $d$ -αποστάσεων. Η ταυτοποίηση γίνεται με τη βοήθεια της βιβλιοθήκης δεδομένων περίθλασης από το

International Center of Diffraction η οποία περιέχει εκατοντάδες χιλιάδες δεδομένα κρυστάλλων στο αρχείο Powder diffraction file (PDF) το οποίο περιλαμβάνεται στο λογισμικό του οργάνου.

Η περίθλαση ακτίνων Χ έχει ωστόσο κάποιους περιορισμούς μεταξύ των οποίων, η αδυναμία ανίχνευσης στοιχείων σε πολύ μικρές ποσότητες καθώς επίσης και μεμονωμένων υλικών σε δομές πολλών στοιχείων όπου υπάρχει ένα κατώτατο όριο ανίχνευσης 2% του δείγματος.



**Εικόνα 41** :Περιθλασίμετρο ακτίνων-χ (XRD) D8-Advance της Bruker

#### **4.2.14 Νανοδιεισδυτής (Nanoindentation)**

Οι μετρήσεις νανοδιείσδυσης έγιναν με στο νανο-διεισδυτή του εργαστηρίου εφαρμοσμένης μεταλλουργίας Shimadzu DUH-211S (dynamic ultra hardness tester) με τη χρήση διεισδυτή Berkovitch σε θερμοκρασία δωματίου. Ο νανο-διεισδυτής έχει την ικανότητα να εκτελέσει μετρήσεις όπου μεταβάλλεται το βάθος διείσδυσης με ακρίβεια νανομέτρων, καθώς επίσης και να μεταβάλλει ή να διατηρεί το επιλεγμένο φορτίο με μεγάλη ακρίβεια. Έτσι από τις μετρήσεις μπορούν να εξαχθούν οι τιμές του μέτρου ελαστικότητας, της σκληρότητας, όπως επίσης πληροφορίες για την πλαστική και ελαστική παραμόρφωση του υλικού. Η δυνατότητα της μέτρησης της μεταβολής του βάθους διείσδυσης με το χρόνο διατηρώντας σταθερό φορτίο όπως στην παρούσα εργασία, δίνει τη δυνατότητα υπολογισμού της αντοχής του κράματος σε ερπυσμό.





**Εικόνα 42** : Νανοδιεσδυτής Schimadzu DUH-211S του εργαστηρίου μεταλλουργίας της εταιρείας (Dynamic ultra micro hardness tester)

## Κεφάλαιο 5

### Πειραματικά Αποτελέσματα

#### 5.1 Υπολογισμός των Τιμών των κριτηρίων σχηματισμού στερεών

##### διαλυμάτων για το κράμα CoCrFeNiTi<sub>0.35</sub>

Στην παρούσα εργασία έγινε η σύνθεση του κράματος υψηλής εντροπίας CoCrFeNiTi<sub>0.35</sub> με τη μέθοδο της τήξης σε φούρνο εν κενό. Κατά την παρασκευή υπολογίστηκαν οι απαιτούμενες μάζες των στοιχείων σύμφωνα με την επιθυμητή θεωρητική σύνθεση. Στον παρακάτω πίνακα (**Πίνακας 11**) φαίνεται η θεωρητική σύσταση καθώς και η τελική πειραματική σύσταση όπως προσδιορίστηκε από την στοιχειακή ανάλυση του EDS. Φαίνεται ότι η τελική σύσταση ήταν ικανοποιητικά κοντά στην θεωρητικά αναμενόμενη τιμή.

**Πίνακας 11** : Θεωρητική σύσταση του κράματος και η πραγματική όπως προέκυψε από την στοιχειακή ανάλυση σε διάφορα σημεία του κράματος(πανοραμική).

Ατομικό ποσοστό %	Co	Cr	Fe	Ni	Ti	Σύνολο
Θεωρητικό	23	23	23	23	8	100
Πειραματικό	23,52	23,23	22,61	22,63	8,02	100

Στη συνέχεια υπολογίστηκαν οι τιμές της ενθαλπίας και εντροπίας του κράματος καθώς και των κριτηρίων που περιεγράφηκαν στο κεφάλαιο 1.3.

Στον παρακάτω πίνακα καταγράφονται οι τιμές των διαφόρων θερμοδυναμικών και γεωμετρικών κριτηρίων συγκεντρωτικά.

**Πίνακας 12** : Συγκεντρωτικός πίνακας των τιμών των διαφόρων κριτηρίων σχηματισμού στερεού διαλύματος για το κράμα CoCrFeNiTi<sub>0.35</sub>

Κριτήριο	Τιμή για το κράμα CoCrFeNiTi <sub>0.35</sub>
Zhang -Yun ( $\delta$ )	4,63
VEC	7,91
$\Delta S_{mix}$	12,921(J/mol)
$\Delta H_{mix}$	-9577,20 (J/mol)
$\Delta G_{mix}$	-37189,992 (J/mol)
Wang ( $\gamma$ )	1,199 για $\omega_1=0,137$ και $\omega_2=0,114$
Yan- Zhang- $\Omega$	2,5149
Senkov ( $\Delta H_{im}/\Delta H_{mix}$ )	1,64501
K1cr	2,00594
$T_m$ (Από κανόνα των μιγμάτων)	1864 K

Σύμφωνα με τις τιμές των κριτηρίων για το σύστημα  $\text{CoCrFeNiTi}_{0.35}$  προκύπτει

- Η τιμή της παραμέτρου  $\delta$  σύμφωνα με το κριτήριο, δείχνει την ύπαρξη μονοφασικότητας στερεού διαλύματος καθώς η τιμή είναι  $< 8,5$ .
- Ο συνδυασμός της τιμής της παραμέτρου  $\delta$  με την παράμετρο  $\gamma$  του κριτηρίου Wang, η οποία είναι οριακά πάνω από την τιμή  $\gamma=1.175$  που ορίζουν ως όριο της μονοφασικής περιοχής, πιθανόν να δικαιολογεί την ύπαρξη και κάποιων ενδομεταλλικών φάσεων.
- Οι παράμετροι  $\Delta S_{\text{mix}}$  και  $\Delta H_{\text{mix}}$  επίσης δείχνουν ότι η αναμενόμενη δομή είναι αυτή του στερεού διαλύματος  $\Delta H_{\text{mix}}$  (-22 έως 7kJ/mol)
- Το κριτήριο  $\Omega$  επίσης προβλέπει μονοφασικότητα καθώς η τιμή για το κράμα  $\text{CoCrFeNiTi}_{0.35}$  είναι αρκετά πάνω από το όριο του 1,1 που διακρίνει τη μονοφασική από την περιοχή ενδομεταλλικών ενώσεων.
- Σύμφωνα με την τιμή VEC και τον λόγο  $e/a$  (ηλεκτροαρνητικότητα) το κράμα αναμένεται να εμφανίζει στερεό διάλυμα με FCC δομή με πιθανότητα ύπαρξης φάσεων BCC σε μικρή κλίμακα.

Για να εξετάσουμε το κράμα σύμφωνα με το κριτήριο Troparevsky [8] θα συγκεντρώσουμε στον **Πίνακας 13** τις ενθαλπίες σχηματισμού των ζευγών για κάθε στοιχείο του κράματος σε meV/atom.

**Πίνακας 13** Πίνακας ενθαλπιών σχηματισμού δομών με τη χαμηλότερη δυνατή ενέργεια για ενώσεις δύο στοιχείων, σε σχέση με το διαχωρισμό τους σε καθαρά στοιχεία.

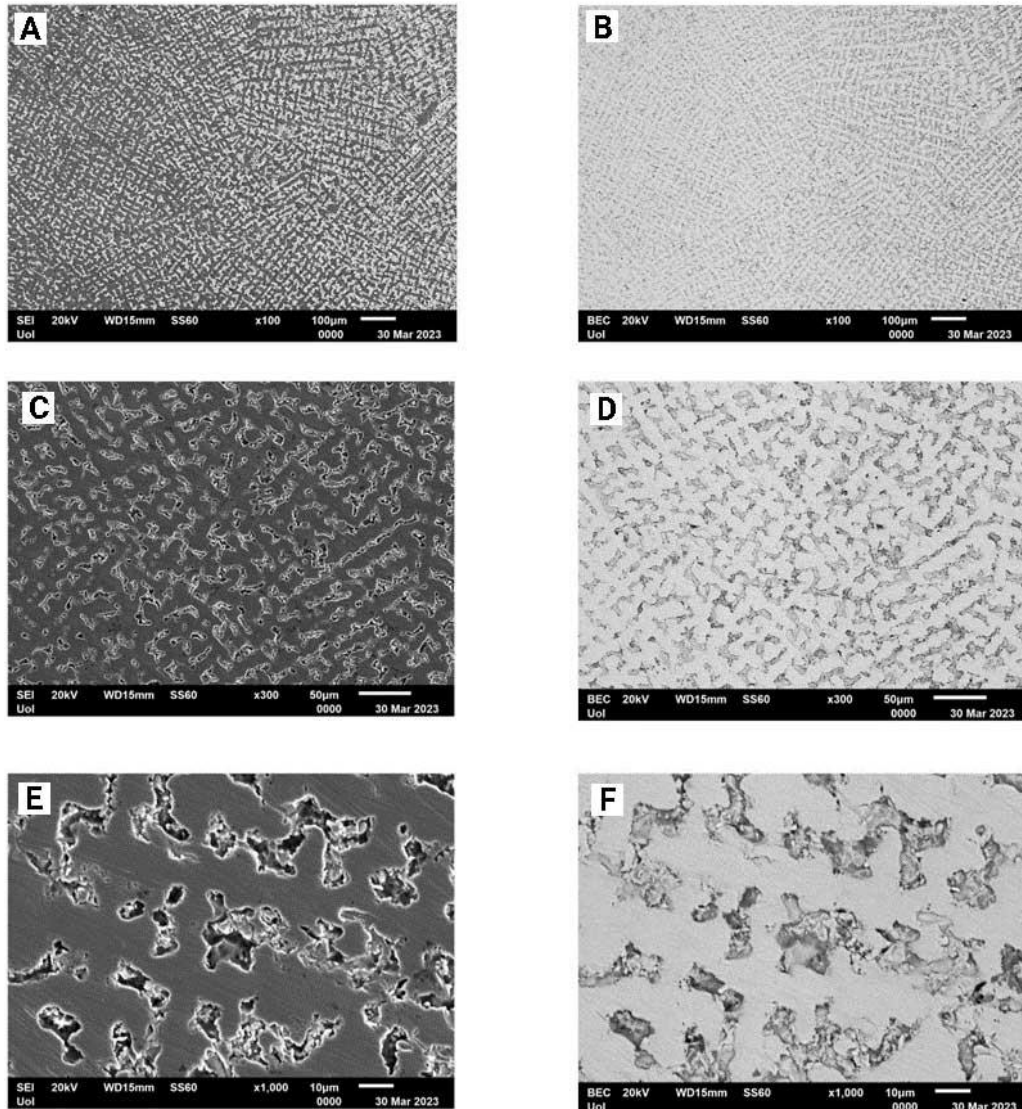
	Co	Cr	Fe	Ni	Ti
Co	0	5	-60	-21	-386
Cr	5	0	-8	-30	-372
Fe	-60	-8	0	-97	-418
Ni	-21	-30	-97	0	-435
Ti	-386	-372	-418	-435	0

Σύμφωνα με το κριτήριο Troparevsky το ιδανικό εύρος ενθαλπιών σχηματισμού  $H_f$  για το σχηματισμό ενός κράματος χωρίς παρουσία ενδομεταλλικών ενώσεων βρίσκεται μεταξύ (-138 meV/atom και 37 meV/atom). Από τον παραπάνω πίνακα φαίνεται ότι η ενθαλπία σχηματισμού για το Ti με όλα τα άλλα στοιχεία του κράματος είναι εκτός αυτού του εύρους και έντονα αρνητική.

Αυτό δείχνει ότι στο κράμα σύμφωνα με το κριτήριο είναι πιθανό να σχηματιστούν ενδομεταλλικές ενώσεις καθώς και να υπάρξουν πιθανοί διαχωρισμοί και άλλων φάσεων, ενώ λόγω του Ti δεν ευνοείται η μονοφασικότητα.

## 5.2 Μελέτη της Μικροδομής του Κράματος CoCrFeNiTi<sub>0.35</sub>

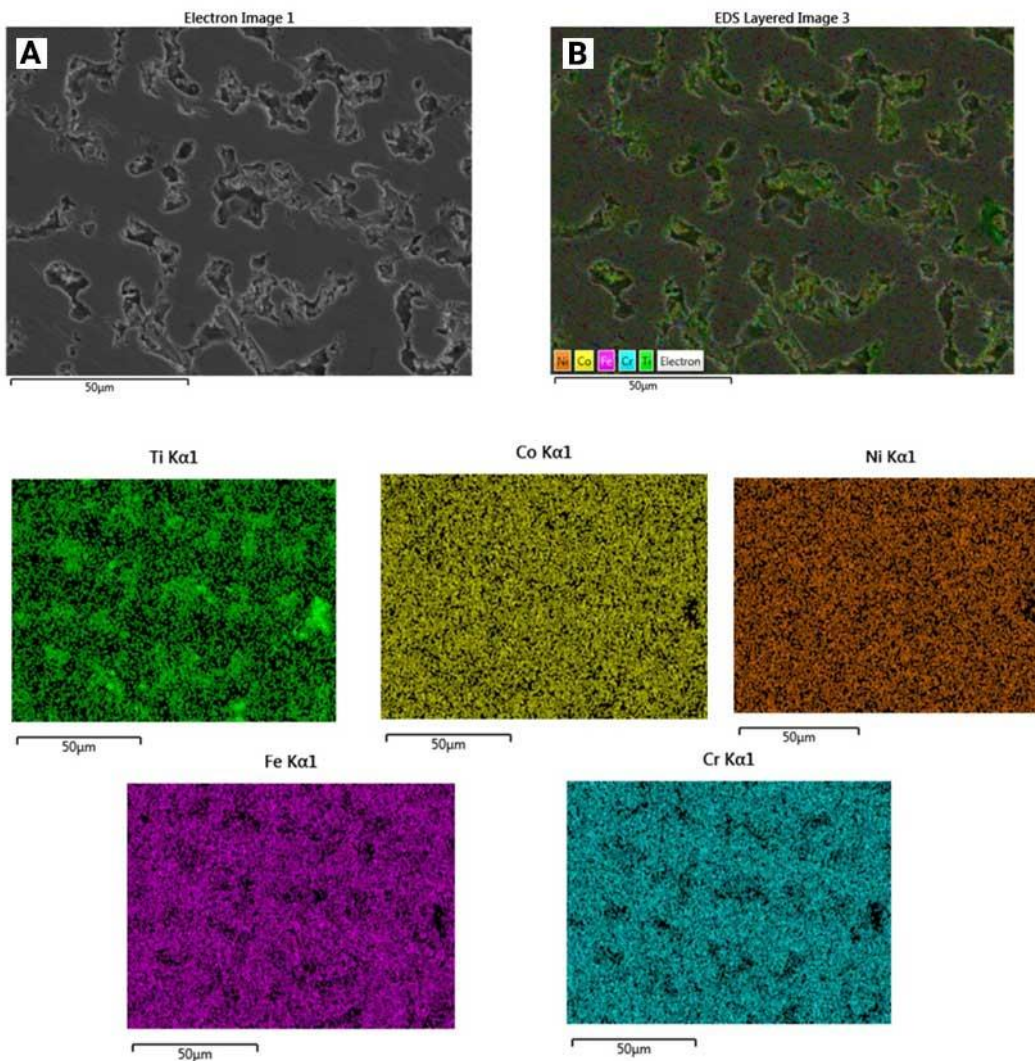
Στην **Εικόνα 43** απεικονίζεται αρχικά μία πανοραμική όψη της μικροδομής του κράματος σε μία χαμηλή σχετικά μεγέθυνση καθώς και η αντίστοιχη εικόνα από τη λειτουργία του back scattering, ενώ η ίδια μικροδομή απεικονίζεται στις εικόνες C,D και E,F σε διαδοχικά μεγαλύτερες μεγεθύνσεις. Η δομή που εμφανίζεται είναι η τυπική δενδριτική .



**Εικόνα 43** : Εικόνα SEM του κράματος CoCrFeNiTi<sub>0.35</sub> μετά από ηλεκτροχημική προσβολή σε κανινική και λειτουργία οπισθοσκέδασης,σε τρεις μεγεθύνσεις A)B) x 100, C),D) x 300 E)F) x 1000

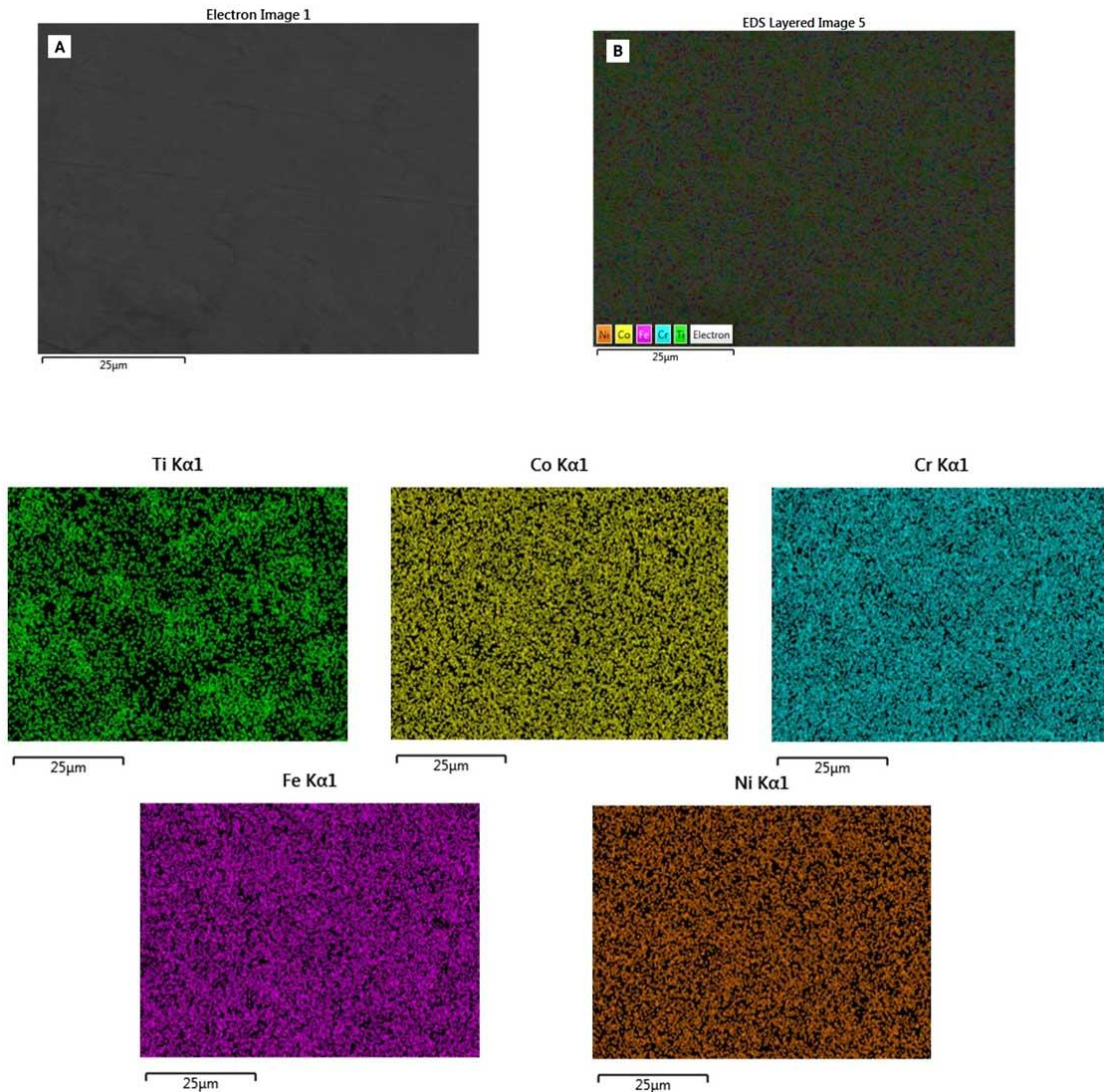
Στη συνέχεια στην

**Εικόνα 44** φαίνεται η στοιχειακή χαρτογράφηση της επιφάνειας του κράματος από τη λειτουργία EDS του μικροσκοπίου. Η επιφάνεια που έχει προηγουμένως υποστεί ηλεκτροχημική προσβολή παρουσιάζει, όπως φαίνεται στην εικόνα Α, μία σαφή ύπαρξη κάποιας δεύτερης φάσης. Στις παρακάτω εικόνες όπου φαίνεται η χαρτογράφηση του κάθε στοιχείου ξεχωριστά φαίνεται μία σχετικά ομοιόμορφη κατανομή για τα στοιχεία Co, Ni, Fe, Cr ενώ διακρίνεται μια τοπική συγκέντρωση του Ti σε ορισμένες περιοχές όπου απουσιάζουν τα υπόλοιπα στοιχεία. Οι περιοχές που φαίνεται να διαχωρίζονται στην εικόνα Α είναι επομένως πλούσιες σε Ti και φαίνεται να έχουν μία ομοιόμορφη κατανομή στο κράμα.



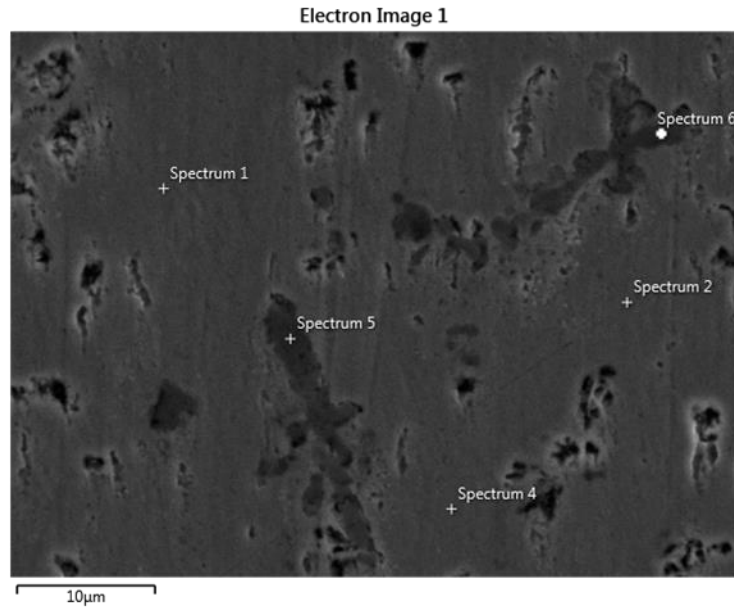
**Εικόνα 44** :Στοιχειακή χαρτογράφηση του as-cast κράματος  $\text{CoCrFeNiTi}_{0.35}$  μετά από ηλεκτροχημική προσβολή

Ακολούθησε μία ακόμα στοιχειακή χαρτογράφηση του κράματος, σε περιοχή που δεν είχε υποστεί ηλεκτροχημική προσβολή, για να εξασφαλιστεί μία σαφέστερη εικόνα για την εικόνα της επιφάνειας, χωρίς την πιθανή επίδραση της επιλεκτικής αφαίρεσης στοιχείων λόγω της προσβολής. Στην **Εικόνα 45** όπου γίνεται η χαρτογράφηση του κάθε στοιχείου ξεχωριστά διακρίνεται και πάλι μία ομοιόμορφη κατανομή των στοιχείων Co, Ni, Fe, Cr, ενώ και σε αυτή την περίπτωση επιβεβαιώνεται ο διαχωρισμός του Ti από τα υπόλοιπα στοιχεία.



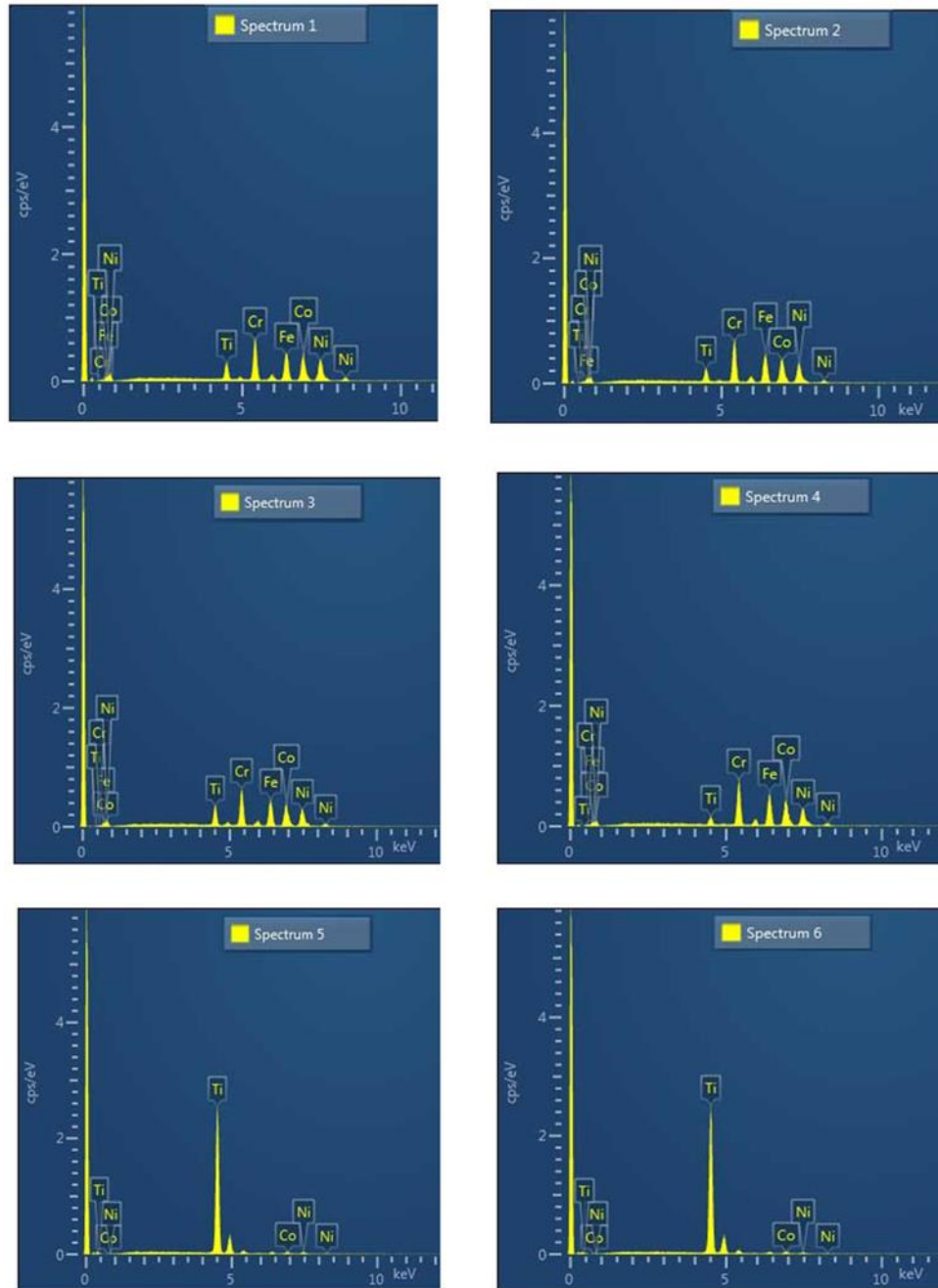
**Εικόνα 45** : Στοιχειακή χαρτογράφηση του as-cast κράματος CoCrFeNiTi<sub>0.35</sub>

Για την περαιτέρω διερεύνηση της σύστασης της φάσης που διαχωρίζεται, έγινε μία σημειακή στοιχειακή χαρτογράφηση σε επιλεγμένα σημεία του κράματος, όπως φαίνεται στην **Εικόνα 46**. Επιλέχθηκαν σημεία πάνω στα μέρη που διακρίνεται ο διαχωρισμός, όσο και στην υπόλοιπη, πιο ομοιόμορφη περιοχή του κράματος.



**Εικόνα 46:** Εικόνα SEM του κράματος  $CoCrFeNiTi_{0.35}$  και οι περιοχές στις οποίες έγινε στοιχειακή ανάλυση

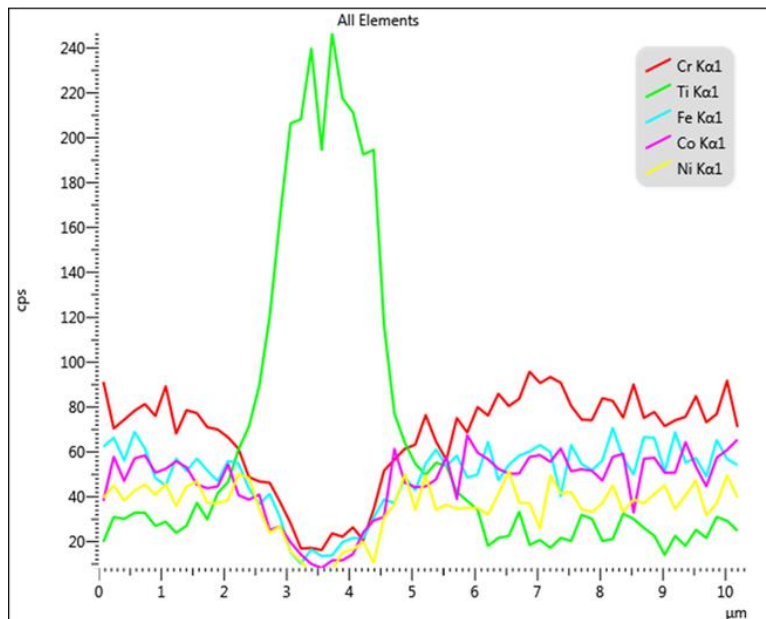
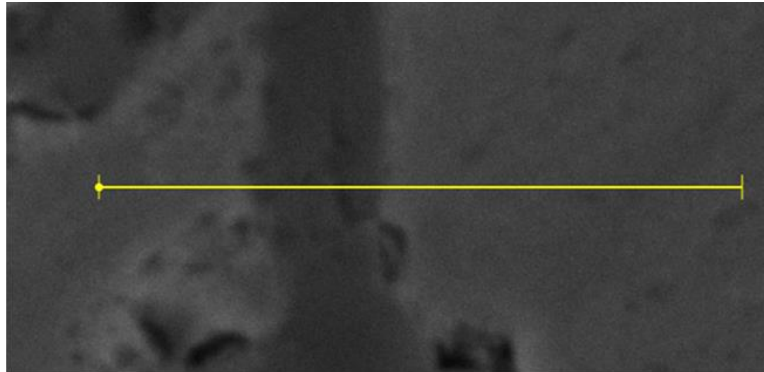




**Εικόνα 47** : Στοιχειακή ανάλυση EDS των σημείων της επιφάνειας του κράματος  $\text{CoCrFeNiTi}_{0.35}$  που επιλέχθηκαν στην **Εικόνα 46**

Στην **Εικόνα 48** φαίνεται η περιοχή στην οποία έγινε σάρωση EDX με τη λειτουργία line scan του μικροσκοπίου. Κατά τη σάρωση αυτή φαίνεται η μεταβολή στη συγκέντρωση των στοιχείων στην περιοχή που επιλέχθηκε. Στην πρώτη εικόνα διακρίνεται η πιο σκούρα περιοχή μεταξύ των δύο άλλων ανοιχτότερων στην οποία επιλέχθηκε να γίνει

το line scan. Από την στοιχειακή ανάλυση φαίνεται ότι η ανοιχτόχρωμη περιοχή περιέχει όλα τα στοιχεία του κράματος. Καθώς πλησιάζουμε στην σκούρα περιοχή διακρίνεται σχεδόν μηδενισμός της συγκέντρωσης των στοιχείων Co, Cr, Fe, Ni και η ύπαρξη αποκλειστικά του Ti. Αυτό υποδηλώνει ότι υπάρχει διαχωρισμός του Ti από την υπόλοιπη φάση και συσσώρευσή του στη συγκεκριμένη περιοχή. Πάρα το γεγονός ότι παρατηρείται ξεκάθαρα ο διαχωρισμός του Ti, η διασπορά των φάσεων αυτών είναι ομοιογενής σε όλο ο κράμα.



**Εικόνα 48** : Line Scan σημειακή ανάλυση σε περιοχή του κράματος  $\text{CoCrFeNiTi}_{0.35}$  όπου υπάρχει διαχωρισμός φάσεων

Ο διαφορισμός που παρατηρείται στο Ti πιθανότατα οφείλεται στη μεγάλη διαφορά της ατομικής του ακτίνας με τα υπόλοιπα στοιχεία του κράματος, καθώς και διαφορών στην ηλεκτροαρνητικότητα και τα σημεία τήξης. Επιπλέον παίζει ρόλο η ενθαλπία ανάμιξης για τα διάφορα ζεύγη στοιχείων που μπορούν να σχηματιστούν στο κράμα [142]. Έτσι το Ti παρουσιάζει μία χημική προτίμηση για το Ni και το Co καθώς η ενθαλπία ανάμιξης τους είναι  $\Delta H_{\text{MIX}} = -35 \text{ kJ/mol}$  και  $\Delta H_{\text{MIX}} = -28 \text{ kJ/mol}$  αντίστοιχα.

Πίνακας 14). Αυτό φαίνεται στην ύπαρξη κάποιων ποσοστών Ni και Co στις περιοχές όπου έχει υπάρξει διαφορισμός του Ti.

Επιπλέον μέθοδοι παρασκευής κατά τις οποίες υπάρχει αρκετά χαμηλός ρυθμός ψύξης, δίνουν αρκετό χρόνο ώστε να υπάρξει διάχυση και διαχωρισμός φάσεων στο κράμα. Η μέθοδος του VAM που χρησιμοποιήθηκε ανήκει στις μεθόδους όπου η υπάρχει αρκετός χρόνος κατά την στερεοποίηση, ενώ σύμφωνα με τους Munitz et al [143] η τήξη ενός δοκιμίου δεν είναι σχεδόν ποτέ πλήρης ενώ είναι εφικτός ο διαχωρισμός των στοιχείων λόγω διαφοράς βάρους.

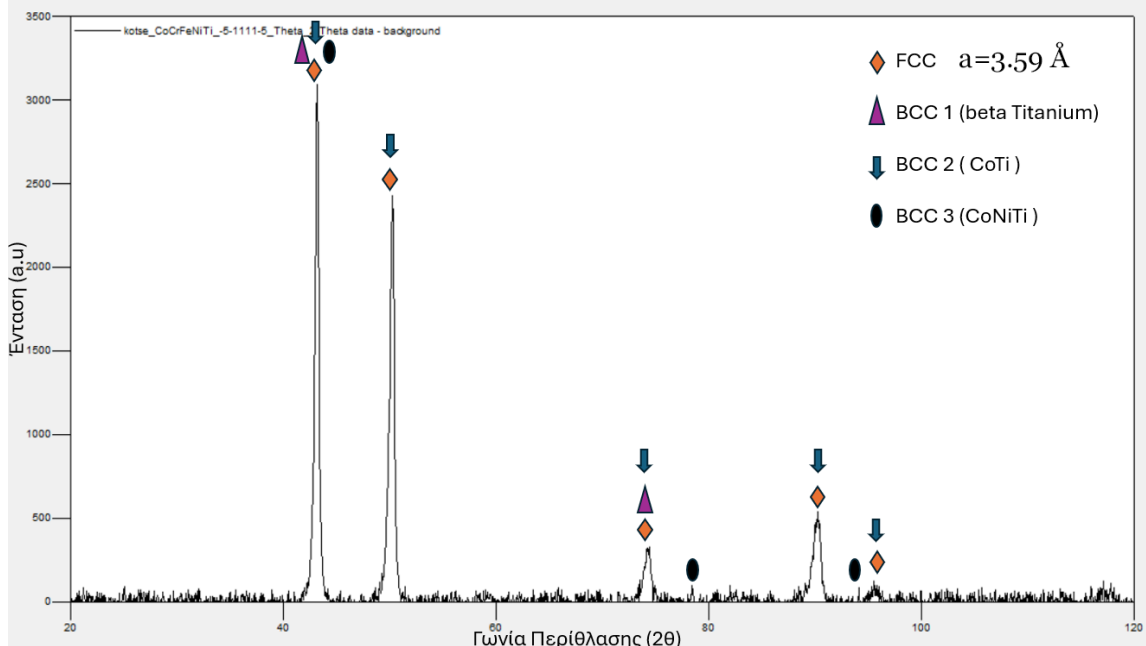
**Πίνακας 14** :Πίνακας των ενθαλπιών ανάμιξης μεταξύ των στοιχείων που συμμετέχουν στο κράμα (KJ/mole) [27] καθώς και της ηλεκτροαρνητικότητάς τους.

	Co	Cr	Fe	Ni	Ti
Co	0	-4	-1	0	-28
Cr	-4	0	-1	-7	-7
Fe	-1	-1	0	-2	-17
Ni	0	-7	-2	0	-35
Ti	-28	-7	-17	-35	0
Electronegativity	1,88	1,66	1,83	1,91	1,54

### **5.3 Μελέτη της Κρυσταλλικής Δομής του Κράματος CoCrFeNiTi<sub>0.35</sub>**

Το περιθλασιόγραμμα (XRD) του συστήματος παρουσιάζεται στην **Εικόνα 49**. Οι κορυφές δείχνουν την ύπαρξη μιας κυρίαρχης φάσης FCC στερεού διαλύματος κάτι το οποίο συμφωνεί εν μέρη με τις προβλέψεις των κριτηρίων όπως περιεγράφηκαν στο κεφάλαιο 5.1.

Όστόσο είναι πιθανή η ύπαρξη φάσεων BCC δομής, τόσο καθαρού Ti(β-Τιτάνιο) όσο και δομών αποτελούμενων από Co,Ni,Ti , είτε σε μορφή στερεού διαλύματος ή και πιθανών ενδομεταλλικών ενώσεων, η ταυτοποίηση των οποίων είναι δύσκολη από την μελέτη με XRD, λόγω της πιθανής μικρής έκτασής τους .Η ύπαρξη διαχωρισμού του Ti από την κυρίαρχη φάση του στερεού διαλύματος, όπως παρατηρήθηκε κατά την ανάλυση της επιφάνειας με τη λειτουργία EDS, φαίνεται να επιβεβαιώνεται και από τη μελέτη στο XRD.



**Εικόνα 49 :** Περιθλασιογράφημα ακτίνων-Χ του κράματος  $\text{CoCrFeNiTi}_{0.35}$

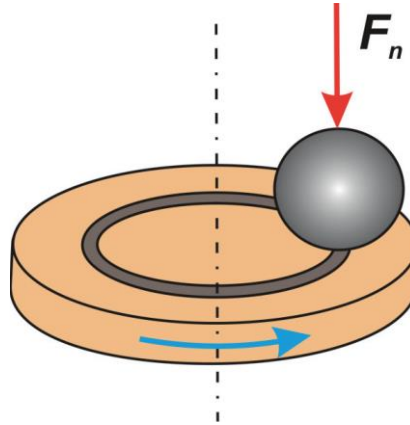
Συγκρίνοντας τα αποτελέσματα της παρούσας εργασίας με αποτελέσματα δημοσιεύσεων στη βιβλιογραφία όπου μελετήθηκαν παρόμοιες συστάσεις, παρατηρείται μία συμφωνία σε μεγάλο βαθμό ως προς τα ευρήματα όσον αφορά τη μικροδομή.

Οι Wei-Jhe Hung et al [144] αναφέρουν για το  $\text{CoCrFeNiTi}_{0.3}$  απλή FCC δομή, σταθερά πλέγματος  $3,590 \text{ \AA}$ , με απουσία ύπαρξης ενδομεταλλικών ενώσεων με όγκο επαρκή να ανιχνευθεί με τη χρήση του XRD. Συγκεκριμένα, αναφέρεται τυπική δενδριτική μορφολογία με δενδριτική περιοχή φτωχή σε Ti και ενδοδενδριτική περιοχή πλούσια σε Ti. Κατά την ανάλυση με μικροσκοπία TEM, εντοπίζονται συσσωματώματα νανοσωματιδίων πλούσιων σε Ti στην ενδοδενδριτική περιοχή με τάση συγκέντρωσης των στοιχείων Ni. Επίσης φαίνεται να υπάρχουν και σωματίδια πλούσια σε Cr-Fe.

Αντίστοιχα αποτελέσματα εμφανίζονται και στη δημοσίευση των Tao-Tsun Shun et al [27] όπου παρατηρείται τυπική δενδριτική μορφολογία με FCC δομή. Η ενδοδενδριτική δομή είναι πλούσια σε Ti ενώ δενδριτική φτωχότερη αντίστοιχα. Και πάλι οι όποιες ενδομεταλλικές ενώσεις δεν ανιχνεύονται με το XRD. Με τη χρήση μικροσκοπίας TEM φαίνεται να υπάρχουν διάσπαρτα νανοσωματίδια πλούσια σε Ti και Ni στην ενδοδενδριτική δομή, ενώ λόγω της αύξησης του Cr και Fe στην περιοχή γύρω από αυτά τα σωματίδια, σχηματίζονται ενώσεις Cr-Fe.

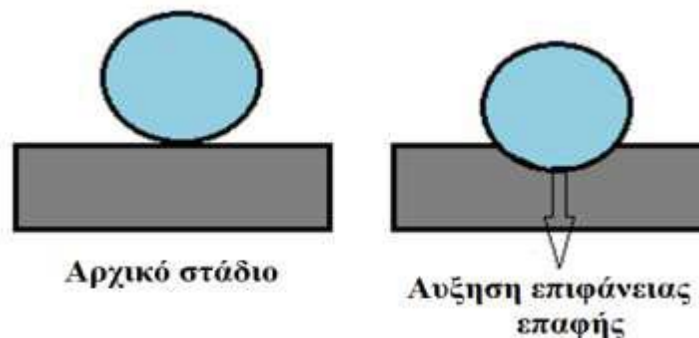
#### 5.4 Αποτελέσματα Δοκιμών Φθοράς

Κατά τη δοκιμή φθοράς του κράματος  $\text{CoCrFeNiTi}_{0.35}$ , όπως προαναφέρθηκε επιλέχθηκε το φορτίο των 2 N και η απόσταση 2000 m, με αντιμαχόμενο υλικό τη σφαίρα από χάλυβα 100Cr6 διαμέτρου 6mm, σκληρότητας 64 HRC.



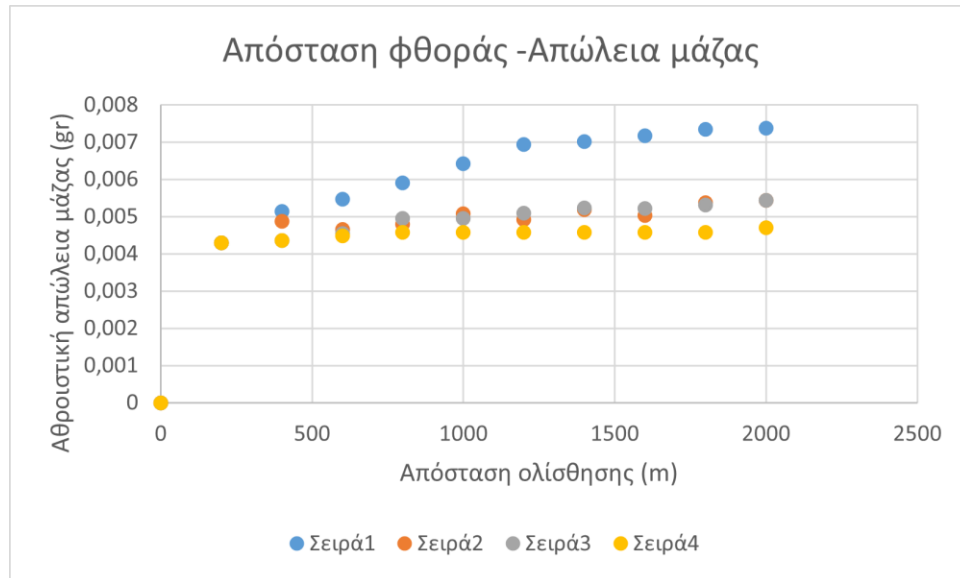
**Εικόνα 50**: Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας της φθοράς ολίσθησης με τη χρήση τριβομέτρου ball on disk [23]

Αρχικά το δοκίμιο με τη σφαίρα έρχονται σε επαφή σε ένα σημείο με μικρή επιφάνεια. Η περιορισμένη επιφάνεια έχει ως αποτέλεσμα την άσκηση μεγάλης πίεσης τοπικά στο δείγμα. Στη συνέχεια σύμφωνα με τη θεωρία του Archard [145] υπάρχει διεύρυνση της επαφής ακτινικά, καθώς τα εξογκώματα της επιφάνειας παραμορφώνονται πλαστικά λόγω των τάσεων που αναπτύσσονται. Έτσι η περιοχή επαφής αποκτά μεγαλύτερη επιφάνεια η οποία είναι ικανή να υποστηρίξει το κάθετο φορτίο. Αυτή η μεταβατική αρχική φάση (“run-in”) συναντάται συχνά σε τριβοσυστήματα μετάλλων [146] [145] [26] και συνοδεύεται από μεγαλύτερο συντελεστή φθοράς και τριβής, πράγμα που παρατηρείται και στο δείγμα έως την απόσταση των 400 m. Στη συνέχεια το σύστημα εισέρχεται σε μία περιοχή σταθερής κατάστασης φθοράς στην οποία ο ρυθμός φθοράς μειώνεται σημαντικά.

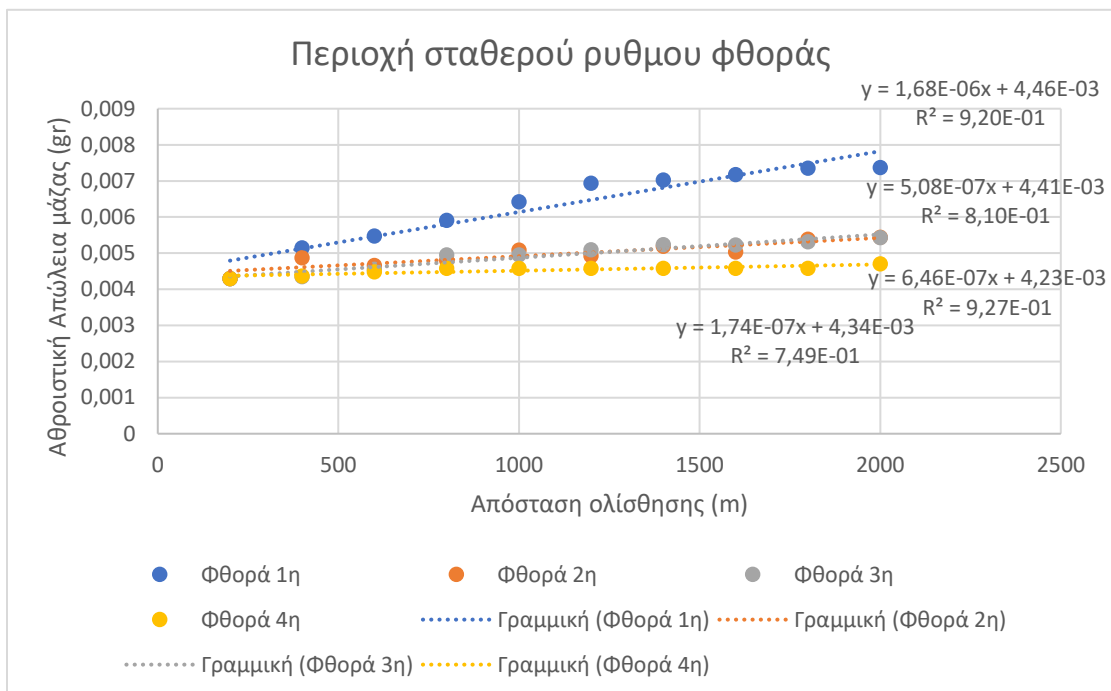


**Εικόνα 51**: Σχηματική απεικόνιση της διεύρυνσης του ίχνους επαφής με την απόσταση κατά τη διάρκεια της φθοράς ολίσθησης με τη διαδικασία ball on disk .

Στο παρακάτω γράφημα (**Εικόνα 52**) (απεικονίζεται η αθροιστική απώλεια μάζας του δοκιμίου συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης. Διακρίνεται η χαρακτηριστική περιοχή στο αρχικό στάδιο της φθοράς (“run in”) όπου ο ρυθμός της φθοράς είναι έντονος, έως ότου επέλθει μία ισορροπία στα 400 m περίπου. Στη συνέχεια το σύστημα μεταβαίνει στην περιοχή σταθερής φθοράς με σημαντικά μειωμένο ρυθμό απώλειας μάζας έως το τέλος της δοκιμής στα 2000m.



**Εικόνα 52** :Γράφημα αθροιστικής απώλειας μάζας συναρτήσει της απόστασης ολίσθησης για 4 δοκίμια  $CoCrFeNiTi_{0,35}$



**Εικόνα 53** :Γραφική παράσταση της απώλειας μάζας-απόστασης ολίσθησης, για την περιοχή σταθερού ρυθμού φθοράς (έχοντας αφαιρέσει την περιοχή “run-in”) για 4 δοκίμια  $CoCrFeNiTi_{0,35}$ . Από το γραμμικό fitting υπολογίζεται η κλίση της ευθείας

Το γράφημα απώλειας μάζας- απόστασης μπορεί να χωριστεί λοιπόν σε αυτές τις δύο περιοχές, με την περιοχή σταθερού ρυθμού να είναι η πιο χρήσιμη από άποψη συμπεριφοράς του υλικού στη φθορά .Στην **Εικόνα 53** απεικονίζεται η περιοχή σταθερού ρυθμού φθοράς, έχοντας αφαιρέσει τα πρώτα 200 m της φθοράς όπου το

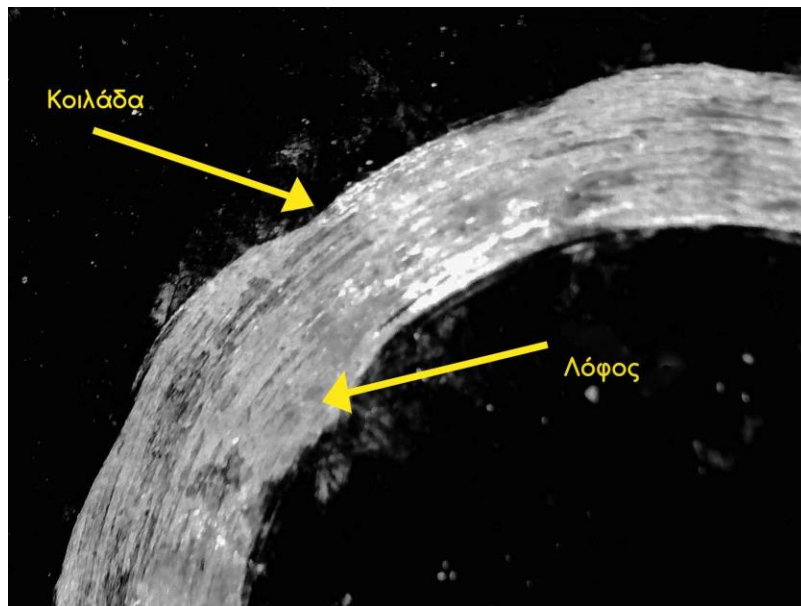
δοκίμιο παρουσιάζει αυξημένη φθορά έως ότου εξισορροπήσει. Στη συνέχεια υπολογίζουμε την κλίση της ευθείας που προκύπτει για κάθε δοκιμή φθοράς. Από την κλίση μπορεί να υπολογιστεί ο συντελεστής φθοράς διαιρώντας την κλίση της ευθείας με το φορτίο που εφαρμόστηκε κατά τη φθορά (2N).

Από την κλίση της καμπύλης μεταξύ 400-2000m προκύπτει κλίση  $s = 7,527 \times 10^{-7} \text{ g/m}$  η οποία διαιρούμενη με το φορτίο που χρησιμοποιήθηκε στη φθορά (2N) δίνει το συντελεστή φθοράς του υλικού στις δεδομένες συνθήκες.

Επομένως

$$k = 7,527 \times 10^{-7} / 2 = 3,763 \times 10^{-7} \text{ g/(N * m)}$$

Σε μικρότερη μεγέθυνση (Εικόνα 54) του ίχνους φθοράς παρατηρείται η μορφολογία των "λόφων και κοιλάδων". Η μορφολογία αυτή παρουσιάζει το χαρακτηριστικό όπου υπάρχει δια πλάτυνση του ίχνους της φθοράς στους λόφους και μείωση του πλάτους στις κοιλάδες.



**Εικόνα 54:** Η μορφολογία λόφων και κοιλάδων καθώς και η δια πλάτυνση -στένωση του ίχνους με περιοδικότητα, όπως φαίνονται στο οπτικό μικροσκόπιο

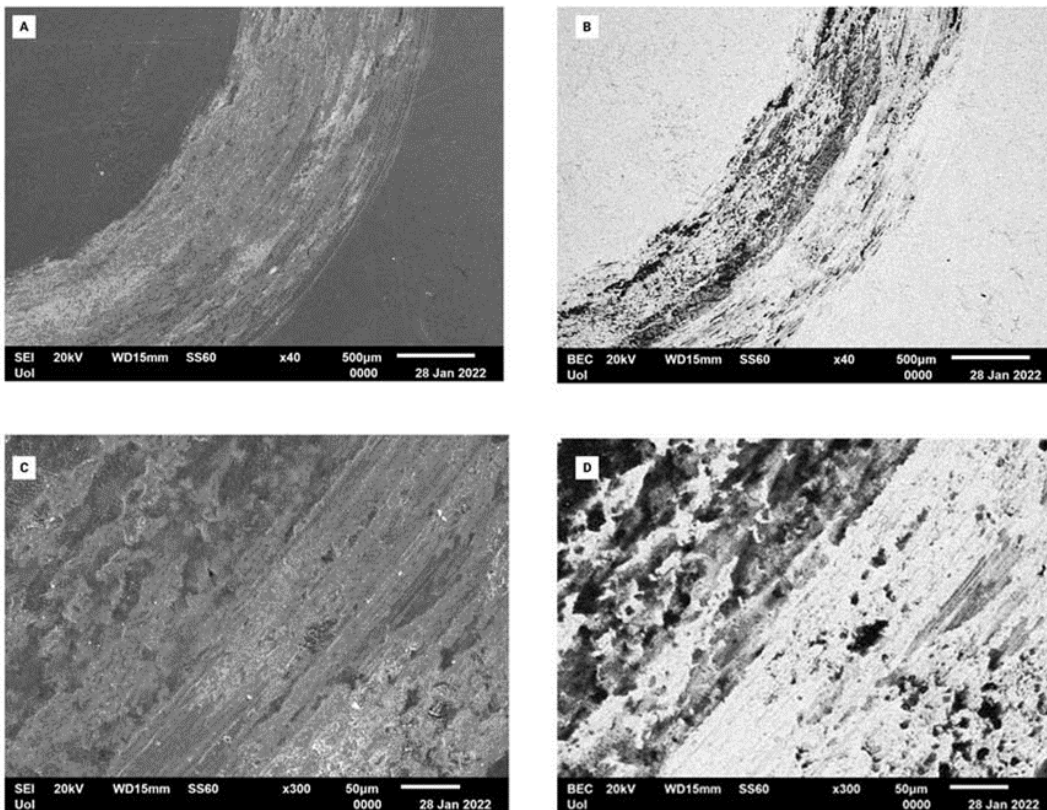
Η μορφολογία αυτή αποδίδεται στην πλαστική παραμόρφωση του υλικού λόγω της αυξημένης ολκιμότητας του [147]. Συγκεκριμένα το υλικό παραμορφώνεται πλαστικά μπροστά από την αντιμαχόμενη σφαίρα, οδηγώντας σε ροή υλικού παράλληλα και κάθετα με την διεύθυνση ολίσθησης. Αυτή η ροή οδηγεί στη δημιουργία λόφων μπροστά από τη σφαίρα και κοιλάδων πίσω της, όπου έχει αφαιρεθεί αντίστοιχα το



υλικό. Καθώς η χαλύβδινη σφαίρα δεν μπορεί να υποστηρίξει τη συσσώρευση υλικού πέραν κάποιου ορίου, η σφαίρα ξεπερνάει τον σχηματισμένο λόφο και η διαδικασία επαναλαμβάνεται στη γειτονική περιοχή. Ο σχηματισμός αυτός διαθέτει επομένως μία περιοδικότητα.

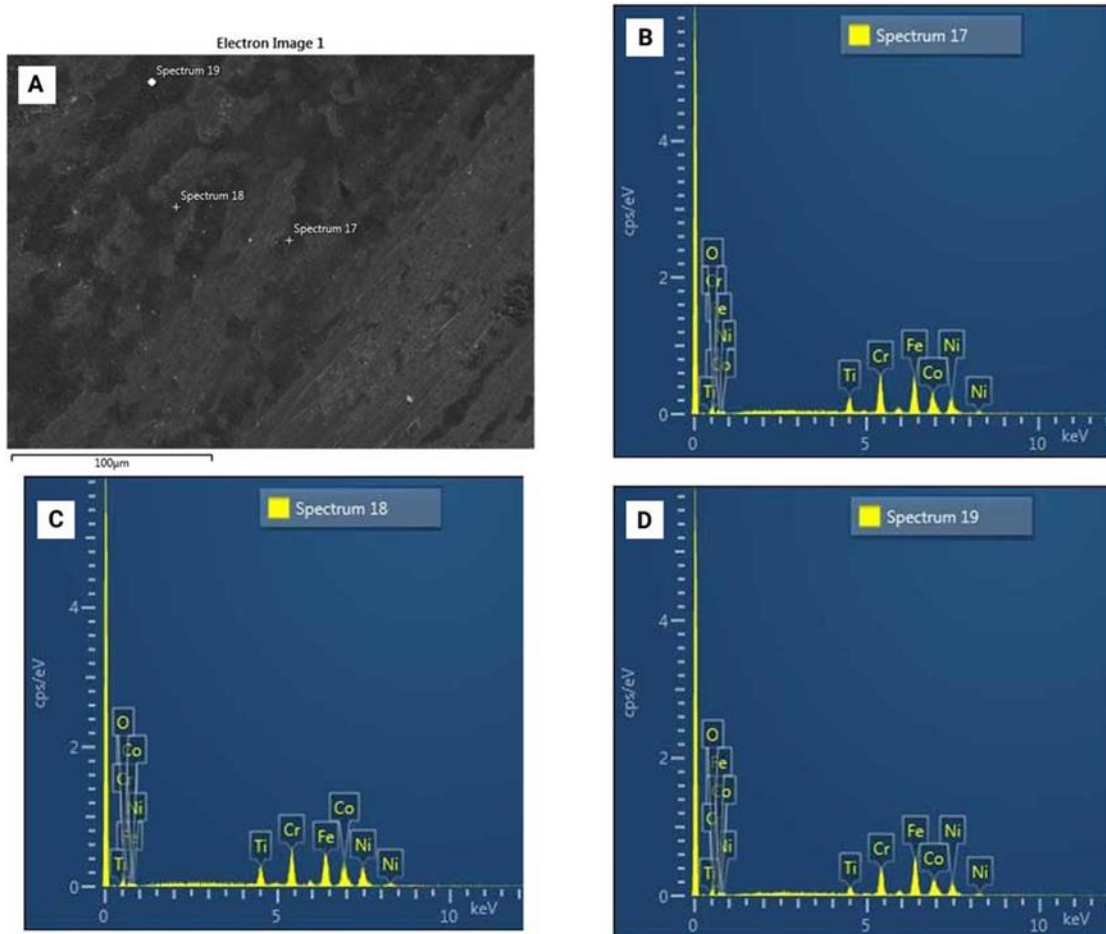
Στην **Εικόνα 55** απεικονίζεται η μορφολογία του ίχνους φθοράς από τη δοκιμή φθοράς ολίσθησης σε δύο μεγεθύνσεις, τόσο στη λειτουργία SEI όσο και στη λειτουργία οπισθοσκέδασης BSC. Τα χαρακτηριστικά του ίχνους που παρατηρούνται φανερώνουν έναν συνδυασμό δύο μηχανισμών φθοράς, της αποφλοιώσης και της φθοράς μέσω λείανσης. Στο κέντρο του ίχνους φθοράς υπάρχουν χαρακτηριστικές ευθείες χαραγές οι οποίες υποδηλώνουν τον μηχανισμό της φθοράς μέσω εκτριβής. Η λείανση προέρχεται από τα παγιδευμένα σωματίδια οξειδίων μεταξύ της επιφάνειας και της σφαίρας δημιουργώντας λείανση 3 σωμάτων.

Στις εξωτερικές πλευρές του ίχνους παρατηρείται η μορφολογία αποφλοιώσης η οποία ιδιαίτερα στην εικόνα (b) από τη λειτουργία BSC η επιφάνεια φαίνεται να παρουσιάζει έντονη οξείδωση.



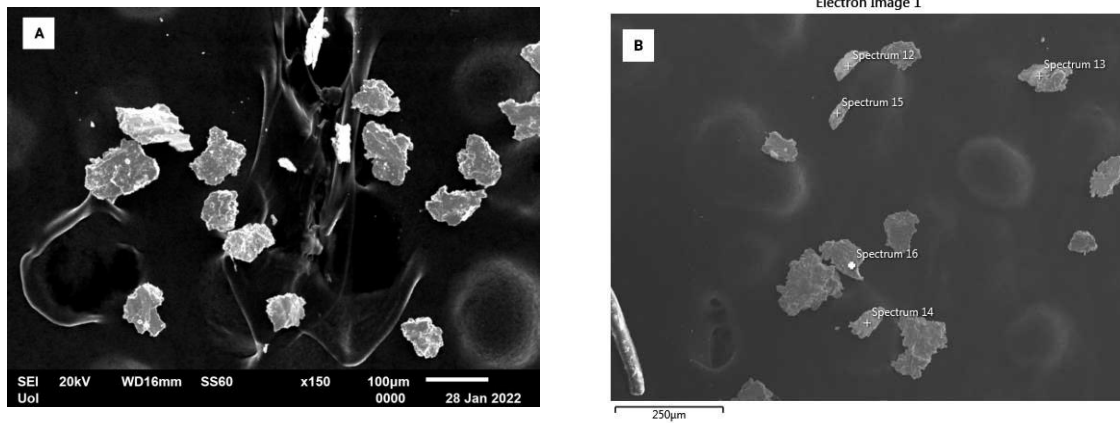
**Εικόνα 55** : Εικόνες SEM του ίχνους φθοράς του κράματος  $\text{CoCrFeNiTi}_{0.35}$  μετά από 2000m, σε δυο μεγεθύνσεις. Οι εικόνες B,D προέρχονται από τη λειτουργία BEC και φανερώνουν την έντονη παρουσία οξειδίων (μαύρο χρώμα).

Στην **Εικόνα 56** απεικονίζονται τα αποτελέσματα της σημειακής ανάλυσης EDS σε επιλεγμένες περιοχές της επιφάνειας του ίχνους φθοράς. Η ανάλυση επιβεβαιώνει την ύπαρξη περιοχών όπου υπάρχει εκτεταμένη οξείδωση

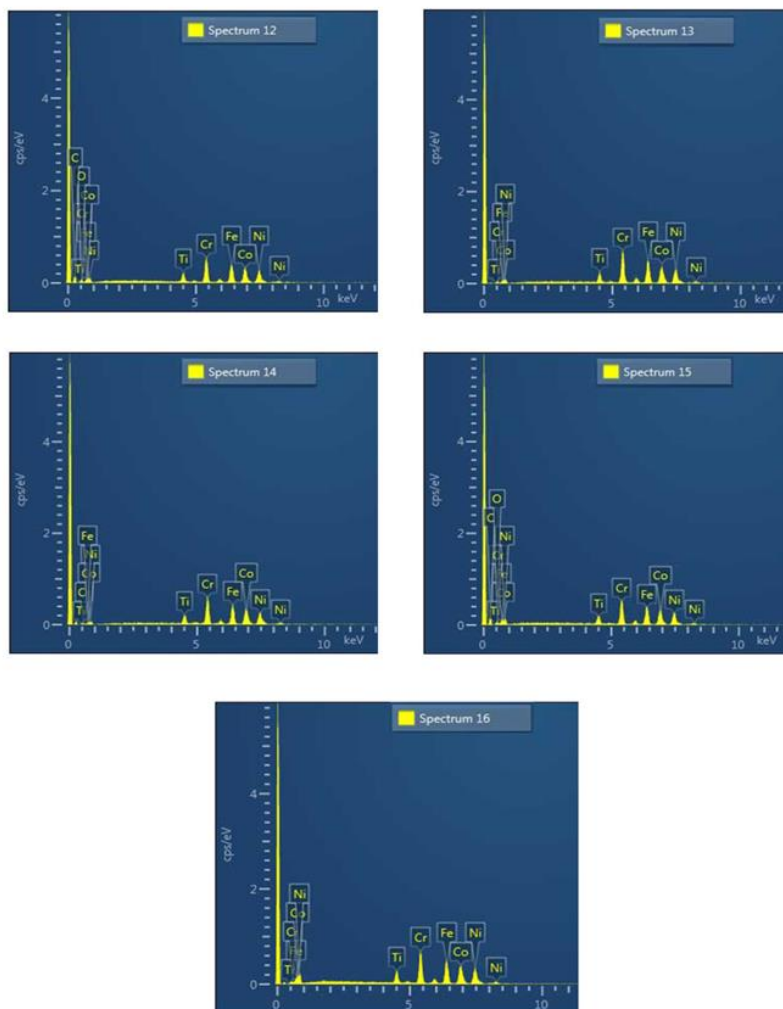


**Εικόνα 56** : Εικόνα SEM της επιφάνειας φθοράς καθώς και τα σημεία τα οποία επιλέχθηκαν για την στοιχειακή ανάλυση EDS. Στις εικόνες B-D) φαίνεται η παρουσία των στοιχείων του κράματος ενώ διακρίνεται η παρουσία οξυγόνου.

Στην **Εικόνα\_57** απεικονίζεται η μορφολογία των ψηγμάτων της φθοράς που συλλέχθηκαν κατά τη δοκιμή. Επίσης στην **Εικόνα\_58** απεικονίζονται τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDS σε επιλεγμένες περιοχές των ψηγμάτων όπου επιβεβαιώνεται η ύπαρξη οξειδίων σε αυτά.



**Εικόνα 57 :** Α) Εικόνα SEM των ψηγμάτων που συλλέχθηκαν κατά τη διάρκεια της φθοράς από το κράμα  $\text{CoCrFeNiTi}_{0.35}$ . Β) Οι περιοχές των ψηγμάτων που επιλέχθηκαν για την στοιχειακή ανάλυση.



**Εικόνα 58** : Αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης EDS από τις περιοχές των ψηγημάτων που επιλέχθηκαν

### **5.5 Αποτελέσματα μέτρησης μικροσκληρότητας του κράματος CoCrFeNiTi<sub>0.35</sub>**

Όπως αναφέρθηκε το κράμα υποβλήθηκε σε μέτρηση μικροσκληρότητας με τη χρήση της μεθόδου Vickers HV1. Οι μετρήσεις επαναλήφθηκαν 10 φορές για εξαγωγή ασφαλών αποτελεσμάτων, ενώ δόθηκε προσοχή ώστε το σημείο κάθε μέτρησης να απέχει απόσταση τουλάχιστον 2,5 d, όπου d η διάμετρος του αποτυπώματος του διεισδυτή. Το φορτίο που ασκήθηκε στο δοκίμιο είναι 9,807 N με χρόνο διατήρησης 30 s.

**Πίνακας 15:** Η σκληρότητα του κράματος ανά μέτρηση κατά την μικροσκληρομέτρηση και η προκύπτουσα μέση τιμή.

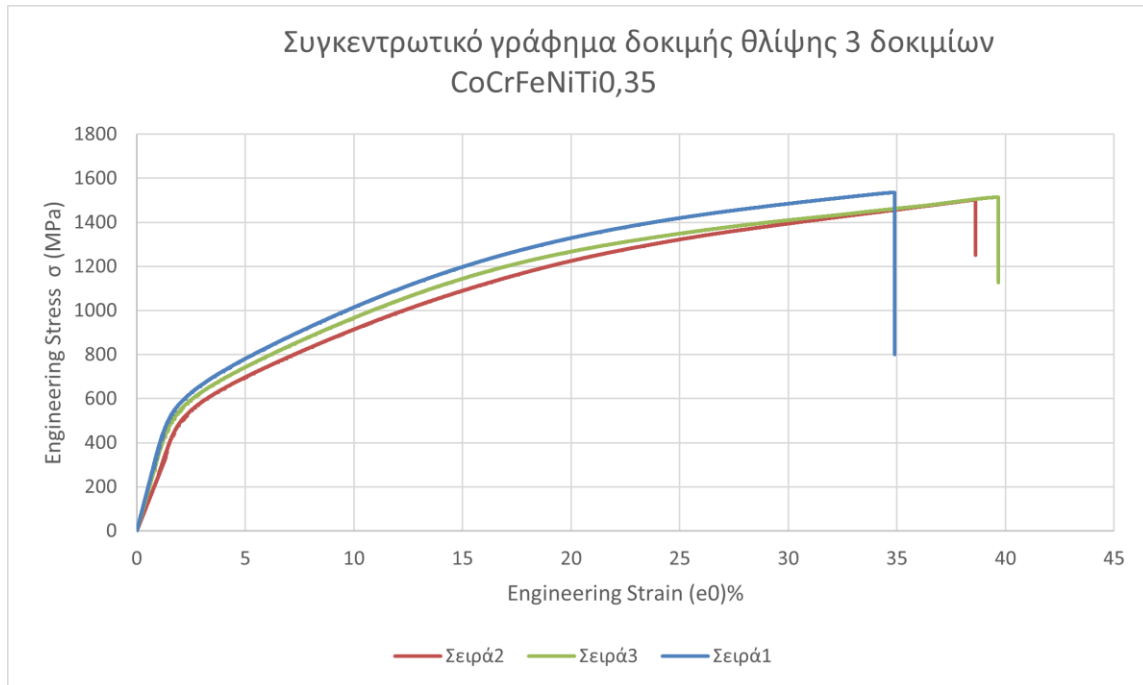
Αριθμός Μέτρησης	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	Μέση Τιμή Σκληρότητας
Σκληρότητα HV1	384	366	333	334	340	328	302	310	321	314	<b>333±20</b>

Το κράμα παρουσιάζει αυξημένη σκληρότητα σε σχέση με το κράμα CoCrFeNi (HV 135) [27] λόγω της έντονης παραμόρφωσης που προκαλεί η προσθήκη του Ti στο πλέγμα λόγω του μεγέθους του. Η τιμή της σκληρότητας φαίνεται να είναι σε συμφωνία με την τιμή που βρέθηκε στη δημοσίευση των Tao-Tsung et al [27] για παρόμοια σύνθεση κράματος.

### **5.6 Αποτελέσματα Δοκιμών Θλίψης Κράματος CoCrFeNiTi<sub>0.35</sub>**

Κατά τη δοκιμή θλίψης εξετάστηκαν 3 δοκίμια έως ότου αστόχησαν. Η αστοχία εντοπίζεται στο σημείο όπου η καμπύλη φόρτισης καταρρέει μετά την εφαρμογή φορτίου πέραν κάποιου ορίου, με το κράμα να μην μπορεί να υποστηρίξει περαιτέρω αύξηση του φορτίου.

Από την καμπύλη τάσης-παραμόρφωσης φαίνεται ότι κατά την αρχική φάση της παραμόρφωσης υπάρχει μία ελαστική περιοχή σταθερής κλίσης η οποία αφορά την παραμόρφωση μέχρι περίπου το 2% του αρχικού μήκους του δοκιμίου. Στη συνέχεια το δοκίμιο ξεκινά να παραμορφώνεται πλαστικά με ομαλό τρόπο για ένα μεγάλο εύρος παραμόρφωσης ως την αστοχία του σε παραμόρφωση ≈38% κατά μέσο όρο.



**Εικόνα 59** : Γράφημα τάσης-παραμόρφωσης για τη δοκιμή θλίψης των τριών δοκιμών του κράματος CoCrFeNiTi<sub>0,35</sub>

Στον παρακάτω πίνακα καταγράφονται οι τιμές που προκύπτουν μετά την ανάλυση της γραφικής παράστασης της τάσης -παραμόρφωσης. Από την κλίση του ελαστικού μέρους της καμπύλης κατά την αρχική παραμόρφωση υπολογίζεται το μέτρο του Young, ενώ στο τέλος της ελαστικής περιοχής υπολογίζεται η μέγιστη αντοχή στη συμπίεση (ultimate compressive strength) καθώς και η μέγιστη παραμόρφωση % πριν την αστοχία.

**Πίνακας 16** : Συγκεντρωτικός πίνακας των μηχανικών μεγεθών, του μέτρου ελαστικότητας E, της μέγιστης παραμόρφωσης %, της μέγιστης αντοχής κατά την αστοχία και του ορίου διαρροής σ<sub>y</sub>.

	Μέτρο Young E(GPa)	Μέγιστη παραμόρφωση %	Μέγιστη Αντοχή Θλίψης σ <sub>f</sub> (MPa)	Όριο διαρροής σ <sub>y</sub> (MPa)
<b>Δοκίμιο 1</b>	258,28	38,61	1501,40	457
<b>Δοκίμιο 2</b>	340,54	39,65	1515,11	391
<b>Δοκίμιο 3</b>	372,25	34,89	1534,83	370
<b>Μέσος όρος</b>	323,69±48	37,72±2	1517,11±14	406±45

Από τις τιμές των μηχανικών ιδιοτήτων φαίνεται πως το κράμα διαθέτει ένα ικανοποιητικό όριο διαρροής και μεγάλη αντοχή στη θλίψη, ενώ η ολκιμότητα του είναι ικανοποιητική για τη χρήση σε μηχανολογικές εφαρμογές. Συγκεκριμένα διαθέτει

μεγαλύτερο μέτρο Young σε σχέση με το κράμα Cantor (CoCrFeMnNi) καθώς και μεγαλύτερο όριο διαρροής, με μικρότερη επιμήκυνση κατά τη θραύση [148].

Συγκριτικά με συμβατικούς χάλυβες όπως ο AISI 304 και AISI 316, διαθέτει μεγαλύτερο όριο διαρροής (210 και 220 MPa αντίστοιχα) καθώς και μεγαλύτερη μέγιστη αντοχή (520-720 MPa & 530-680 MPa αντίστοιχα). Η μέγιστη αντοχή του κράματος φαίνεται να είναι ανώτερη και των υπερκραμάτων Inconel 706, Inconel 625 και Inconel 718 που διαθέτουν UTS 1310 MPa, 965 MPa και 1435 MPa αντίστοιχα, σε θερμοκρασία 21°C. (Οι τιμές προέρχονται από το Handbook of Materials Data, Springer [149]).

Οι τιμές των μηχανικών μεγεθών που προκύπτουν στην παρούσα εργασία είναι σχετικά κοντά με τις τιμές που προκύπτουν στην βιβλιογραφία από μελέτες με παρόμοια σύσταση. Συγκεκριμένα στη δημοσίευση τους οι Wei-Jhe Hung et al [144] αναφέρουν για τη σύσταση CoCrFeNiTi<sub>0.3</sub>, όριο διαρροής 552 MPa, Μέγιστη αντοχή στη θλίψη 1290 MPa και παραμόρφωση 0,56 κατά την αστοχία.

Οι Tao-Tsung Shun et al [27] μελέτησαν επίσης τις μηχανικές ιδιότητες του CoCrFeNiTi<sub>0.3</sub> και αναφέρουν όριο διαρροής 648 MPa, μέγιστη αντοχή στη θλίψη 1529 MPa και παραμόρφωση 0,60 κατά την αστοχία.

Δεδομένου ότι η σύσταση που μελετήθηκε στην παρούσα εργασία έχει μεγαλύτερο ποσοστό Ti σε σχέση με τις προηγούμενες, αναμένεται να υπάρχει μείωση στην ολκιμότητα καθώς και αύξηση της μέγιστης αντοχής και του ορίου διαρροής. Φαίνεται λοιπόν πως οι τιμές συμφωνούν με τις υπάρχουσες δημοσιεύσεις, με εξαίρεση το όριο διαρροής το οποίο βρίσκεται χαμηλότερα.

## **5.7 Ανάλυση αποτελεσμάτων νανοδιείσδυσης CoCrFeNiTi<sub>0.35</sub>**

Κατά την αρχή των μετρήσεων της νανο-διείσδυσης λαμβάνονται οι τιμές των βασικών μεγεθών, δηλαδή του μέτρου ελαστικότητας νανο-διείσδυσης Eit, του μεγέθους (nit) που είναι ο λόγος της ενέργειας που απορροφήθηκε στην ελαστική περιοχή /συνολική απορροφούμενη ενέργεια, καθώς και της σκληρότητας HV.

Τα βασικά μεγέθη λαμβάνονται σε έναν κύκλο φόρτισης αποφόρτισης με διείσδυση ως το προκαθορισμένο βάθος των 1000 nm και 2000 nm αντίστοιχα, με προκαθορισμένη ταχύτητα φόρτισης 2,26 mN/s, 13,324 mN/s και 14,013 mN/s, χωρίς να υπάρχει η φάση της διατήρησης σταθερού φορτίου στο μέγιστο βάθος. Οι μετρήσεις επαναλήφθηκαν τουλάχιστον 6 φορές για κάθε συνδυασμό μεταβλητών.

Για τον υπολογισμό των παραπάνω βασικών μεγεθών χρησιμοποιήθηκε η προσέγγιση των Oliver-Pharr [150] η οποία χρησιμοποιείται από το λογισμικό του μηχανήματος της νανο-διείσδυσης αποδίδοντας μας αυτόματα τις τιμές μετά τη μέτρηση.

**Πίνακας 17:** Συγκεντρωτικός πίνακας των τιμών του μέτρου ελαστικότητας  $E_{it}$ , του εκθέτη τάσης  $n_{it}$  και της σκληρότητας HV για το κράμα CoCrFeNiTi0.35 για τα 1000nm και 2000 nm.

Βάθος ερπυσμού 1000 nm	$E_{it}$ (GPa)	$n_{it}$ ( %)	HV
Loading Speed 1 (2,26 mN/s)	219±9	17,6±2	435±57
Loading Speed 6(13,324 mN/s)	206±7	18,4±3	390±140
Βάθος ερπυσμού 2000 nm			
Loading Speed 5 (14,013 mN/s)	173±1	16,4±1	401±26
Loading Speed 31(2,26 mN/s)	171±1	18,3±1	419±47

Από τον παραπάνω πίνακα διακρίνεται μία μικρή μείωση της σκληρότητας κατά τους χαμηλότερους ρυθμούς φόρτισης, στο βάθος διείσδυσης των 1000nm, ενώ δεν φαίνεται κάποια σαφής επίδραση του ρυθμού φόρτισης στη σκληρότητα στα μεγαλύτερα βάθη διείσδυσης.

Η μείωση στη σκληρότητα κατά τις χαμηλότερες ταχύτητες φόρτισης οφείλεται πιθανώς στον μεγαλύτερο χρόνο που είναι διαθέσιμος, για την ομαλότερη κίνηση των διαταραχών, συμβάλλοντας έτσι σε μειωμένη έκταση ενδοτράχυνσης που θα αύξανε τη σκληρότητα.

Για την ανάλυση των δεδομένων της νανοδιείσδυσης θα χρησιμοποιηθεί η προσέγγιση των Karantzalis et al [92], Wang et al [151], Zhang et al [93] και Ma et al [152] με ορισμένες τροποποιήσεις για την απλοποίηση των υπολογισμών.

Σε μία δοκιμή νανοδιείσδυσης με τη χρήση διεισδυτή Berkovitch ο ρυθμός παραμόρφωσης και η σκληρότητα συναρτήσκει του βάθους διείσδυσης  $h$  δίνονται από τις σχέσεις

$$\dot{\epsilon} = \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} = \frac{\dot{h}}{h} \quad (20)$$

Και

$$H = \frac{P}{A_{area}} = \frac{P}{24,5h^2} \quad (21)$$

Όπου  $\dot{\epsilon}$  είναι ο ρυθμός παραμόρφωσης,  $H$  η σκληρότητα,  $h$  το βάθος διείσδυσης συναρτήσκει του χρόνου,  $P$  το ασκούμενο φορτίο συναρτήσκει του χρόνου, και  $A_{area}$  η περιοχή προβολής για τον διεισδυτή Berkovitch.

Στη συνέχεια υπολογίζεται το καθαρό βάθος ερπυσμού βάσει της ανάλυσης που περιγράφεται στη δημοσίευση των Wang et al [151]

Έχουμε λοιπόν το συνολικό βάθος ερπυσμού που δίνεται από τη σχέση:

$$h(\text{total})_{\text{creep}} = h_o + at^p + kt \quad (22)$$

Όπου  $h_o$  είναι το βάθος διείδυσης στην αρχή του ερπυσμού, δηλαδή το βάθος διείδυσης που επιλέγουμε (1000nm),  $t$  ο χρόνος που το φορτίο διατηρείται σταθερό, ενώ οι όροι  $a, p$  και  $k$  είναι οι παράμετροι προσαρμογής (fitting). Σύμφωνα με τους Li [87] και Yu [153] ο ερπυσμός κατά τη νανοδιείδυση ακολουθεί έναν εκθετικό νόμο της μορφής

$$\dot{\epsilon} = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (23)$$

Όπου

- $A$  είναι μία σταθερά
- $n$  είναι ο εκθέτης ευαισθησίας της τάσης (creep stress exponent)
- $Q$ : Η ενέργεια ενεργοποίησης

Ο Zhang [93] πρότεινε μια σχέση της μορφής  $\sigma = cH$  με  $c$  μία σταθερά του υλικού

$$\frac{1}{h} \frac{dh}{dt} = A\sigma^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (24)$$

$$\frac{1}{h} \frac{dh}{dt} = Ac^n H^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \quad (25)$$

$$\begin{aligned} \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} &= Ac^n \left(\frac{P}{24,5h^2}\right)^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \Rightarrow \frac{1}{h} \frac{dh}{dt} \\ &= A \left(\frac{c}{24,5}\right)^n \left(\frac{P}{h^2}\right)^n \exp\left(-\frac{Q}{RT}\right) \end{aligned} \quad (26)$$

Όπου  $A$  και  $c$  είναι σταθερές οπότε μπορούμε να αντικαταστήσουμε τους όρους  $A \left(\frac{c}{24,5}\right)^n$  με μία νέα σταθερά  $B$ .



Καθώς κατά τη διάρκεια των μετρήσεων της νανοδιείσδυσης η θερμοκρασία παραμένει σταθερή, ο εκθετικός όρος της εξίσωσης  $\exp\left(-\frac{Q}{RT}\right)$  είναι μία σταθερά, που μπορεί να συγχωνευτεί σε έναν όρο D.

Η εξίσωση (27) μπορεί επομένως να γραφτεί ως

$$\frac{1}{h} \frac{dh}{dt} = B \left( \frac{P}{25,5h^2} \right)^n D \quad (27)$$

$$\ln\left(\frac{1}{h} \frac{dh}{dt}\right) = \ln B + n \ln\left(\frac{P}{24,5 h^2}\right) + \ln D \quad (28)$$

$$\ln B \ln D \quad \ln B + \ln D = E$$

$$\ln\left(\frac{1}{h} \frac{dh}{dt}\right) = E + n \ln\left(\frac{P}{24,5h^2}\right) \quad (29)$$

Στη συνέχεια σχεδιάζεται η γραφική παράσταση του λογαρίθμου του ρυθμού παραμόρφωσης  $\left(\ln\left(\frac{1}{h} \frac{dh}{dt}\right)\right)$  με το λογάριθμο της σκληρότητας  $\left(\ln\left(\frac{P}{24,5h^2}\right)\right)$ . Από τη γραφική παράσταση μπορεί να υπολογιστεί ο εκθέτης ευαισθησίας τάσης n που ισούται με την κλίση της γραφικής παράστασης. Από τον εκθέτη ευαισθησίας τάσης n, υπολογίζεται ο εκθέτης ευαισθησίας τάσης m, αφού συνδέονται μεταξύ τους με μία αντίστροφη σχέση,  $m=1/n$ .

Έχοντας υπολογίσει τον εκθέτη τάσης (stress exponent) n και την ευαισθησία ρυθμού παραμόρφωσης (strain rate sensitivity) m, μπορούν να υπολογιστούν οι τιμές του όγκου για την πυρηνοποίηση των ατελειών

$$V_{cr} = \frac{kT}{\tau_{max} m} \quad (30)$$

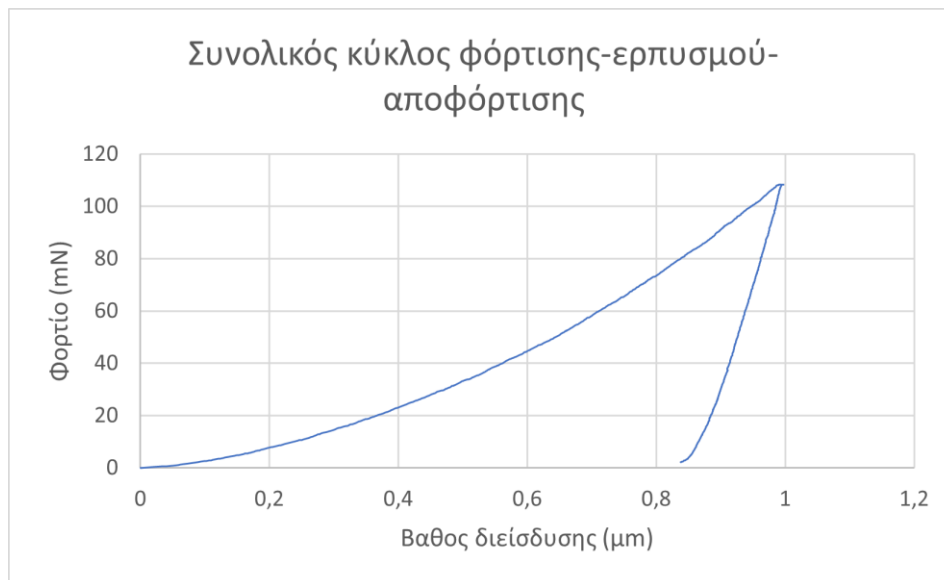
Όπου k η σταθερά Boltzman  $=1,380649 \cdot 10^{-23}$  J/K, T η θερμοκρασία σε Kelvin, m ευαισθησία ρυθμού παραμόρφωσης και  $\tau_{max}$  η μέγιστη διατμητική τάση που εμφανίζεται στο στάδιο του ερπυσμού

$$\tau_{max} = \frac{H_{max}}{3\sqrt{3}} \quad (31)$$

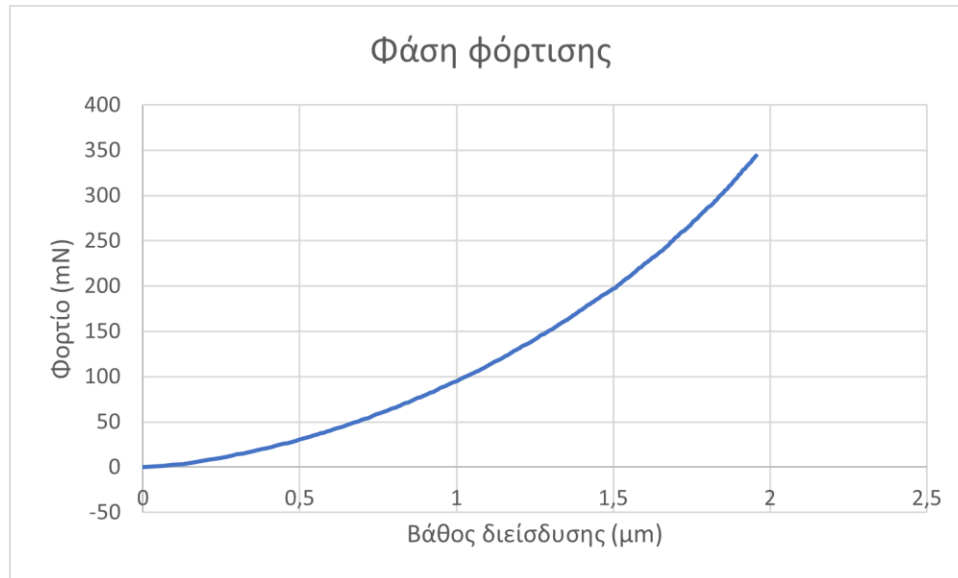
Η μέγιστη σκληρότητα  $H_{max}$  προκύπτει από την παρακάτω σχέση, καθώς το μέγιστο φορτίο επιτυγχάνεται όταν ο διεισδυτής φτάσει στο μέγιστο βάθος που έχουμε επιλέξει (1000 & 2000 nm) αντίστοιχα, ενώ και η τιμή του  $h_0$  λαμβάνει την τιμή του μέγιστου βάθους διείσδυσης .

$$H_{max} = \frac{P_{max}}{24,5h_0^2} \quad (32)$$

Πριν από την ανάλυση του σταδίου του ερπυσμού είναι απαραίτητη η εξέταση του σταδίου της φόρτισης .Αυτή η εξέταση είναι σημαντική ώστε να φανεί εάν εμφανίζονται φαινόμενα ερπυσμού κατά το στάδιο της φόρτισης .Η ύπαρξη ερπυσμού κατά την φόρτιση αφαιρεί την ικανότητα του υλικού να παρουσιάσει την πλήρη συμπεριφορά του μηχανισμού του ερπυσμού κατά τη διάρκεια της διατήρησης φορτίου, πράγμα που είναι το ζητούμενο κατά τη μελέτη .



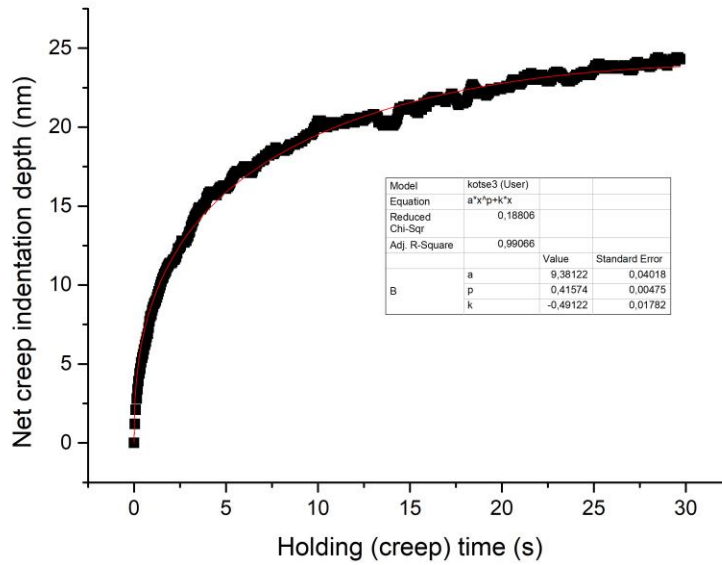
**Εικόνα 60** : Γραφική παράσταση βάθους διείσδυσης -χρόνου για έναν κύκλο φόρτισης αποφόρτισης χωρίς διατήρηση φορτίου, με βάθος 1000nm, στο κράμα CoCrFeNiTi<sub>0.35</sub>



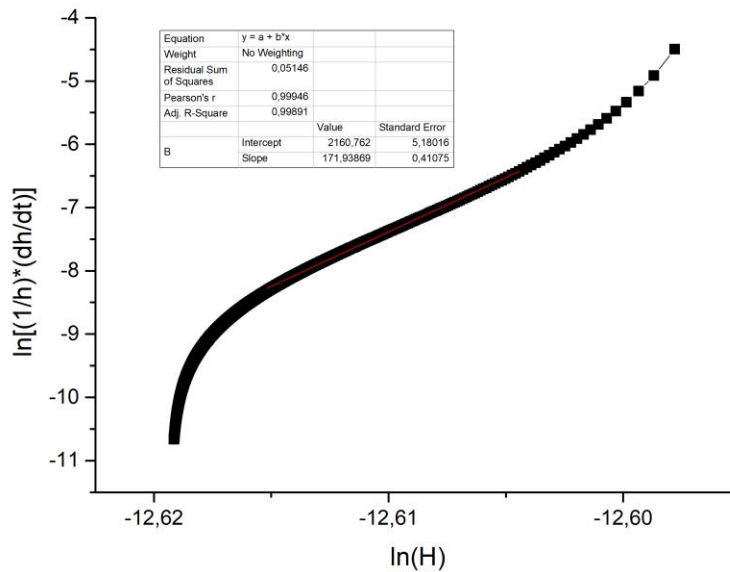
**Εικόνα 61** :Γραφική παράσταση φόρτισης του κράματος CoCrFeNiTi<sub>0.35</sub> ως τα 2000 nm όπου διακρίνεται η ομαλή μορφή της καμπύλης και η απουσία serrations.

Από τη μορφολογία της καμπύλης στην Εικόνα 61 φαίνεται πως δεν παρουσιάζονται εμφανή σημάδια οδόντωσης (serrations), γεγονός που δείχνει ότι δεν υπήρξε ερπυσμός κατά τη φάση της φόρτισης [93]. Αυτό υποδηλώνει ότι οι ατέλειες που προϋπάρχουν στο κράμα καθώς και αυτές που δημιουργούνται κατά τη φόρτιση, δεν παρουσίασαν καμία κινητικότητα με αυτό το ρυθμό φόρτισης. Δεδομένου ότι φαινόμενα ερπυσμού μπορούν να εμφανιστούν σε σχετικά χαμηλές ταχύτητες φόρτισης, φαίνεται ότι η επιλεγμένη ταχύτητα φόρτισης είναι αρκετά μεγάλη ώστε να μην επιτρέψει την εμφάνιση μετατόπισης ατελειών και εμφάνιση ερπυσμού.

Στα παρακάτω σχήματα απεικονίζεται ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα της μορφής της καμπύλης του καθαρού βάθους ερπυσμού συναρτήσει του χρόνου διατήρησης του φορτίου και οι παράμετροι που προκύπτουν από την προσαρμογή των δεδομένων. Στην Εικόνα 62 απεικονίζεται ένα χαρακτηριστικό παράδειγμα της μορφής της καμπύλης  $\ln\left(\frac{1}{h} \frac{dh}{dt}\right) - \ln(H)$  καθώς και η γραμμική προσαρμογή δεδομένων που έγινε για τον υπολογισμό του εκθέτη ευαισθησίας τάσης n.



**Εικόνα 62** :Χαρακτηριστικό παράδειγμα της καμπύλης ερπυσμού βάθους-χρόνου μαζί με το fitting των δεδομένων και τις παραμέτρους που προκύπτουν από αυτό.



**Εικόνα 63** : Παράδειγμα της μορφής της καμπύλης  $\ln\left(\frac{1}{h} \frac{dh}{dt}\right) - \ln(H)$ , και το γραμμικό fitting από το οποίο εξάγεται η τιμή του εκθέτη τάσης n.

Στον **Πίνακα 18** βρίσκονται οι τιμές των μεγεθών που προκύπτουν από την παραπάνω ανάλυση και οι παράμετροι που προκύπτουν από την προσαρμογή των δεδομένων στις καμπύλες.

**Πίνακας 18** : Συγκεντρωτικός πίνακας του εκθέτη τάσης, του εκθέτη ευαισθησίας τάσης  $n$ , του κρίσιμου όγκου  $V_{crit}$ , του βάθους διείσδυσης  $h_{creep}$  και της μέγιστης διατμητικής τάσης  $\tau_{max}$ , συναρτήσει του βάθους διείσδυσης (depth) της ταχύτητας φόρτισης και του χρόνου διατήρησης φορτίου (holding time).

Holdin g time (s)	Dept h (nm)	Speed (mN/s)	Εκθέτ ης τάσης n	Εκθέτης ευαισθησίας τάσης m	Κρίσιμ ος Όγκος $V_{crit}$ ( $n$ $m^3$ )	$h_{creep}$ (nm)	Μεγ.Διατμητι ή Τάση $\tau_{max}$ (GPa)
30	1000	1 (13,324)	107	0,0093	0,46	5,05	0,973
30	1000	6 (2,2207)	179	0,0056	0,92	4,08	0,786
30	2000	5 (14,013)	158	0,0081	0.27	12.3	2,365
30	2000	31 (2,26)	155	0,0068	0.27	13,8	2,656

Από τις τιμές των δεδομένων και με βάση τις τιμές του εκθέτη τάσης  $n$  (stress exponent) φαίνεται ότι η διαδικασία της παραμόρφωσης λόγω ερπυσμού οφείλεται στην δράση διαταραχών ενώ ο κύριος μηχανισμός που παρατηρείται στο σύστημα είναι ο μηχανισμός εκθετικού νόμου.

Βάσει του βάθους διείσδυσης που επιλέχθηκε, ο μηχανισμός του εκθετικού νόμου, είναι ο αναμενόμενος καθώς σύμφωνα με τους Li et al [87] είναι αυτός που υπερικχύει σε μεγαλύτερα βάθη διείσδυσης και σε υλικά με μεγάλο μέγεθος κόκκου.

Ο τρόπος ερπυσμού του εκθετικού νόμου ορίζει ως αιτία του μηχανισμού κίνησης των διαταραχών την ολίσθηση διαταραχών. Οι τιμές του εκθέτη ευαισθησίας τάσης είναι ιδιαίτερα υψηλές, σε σχέση με συνηθισμένες αναμενόμενες τιμές σε μεταλλικά υλικά ( $n \sim 10$ ) [93]. Δεδομένης της πολυστοιχειακής φύσης του κράματος, και της ύπαρξης στοιχείων με μεγάλες διαφορές ατομικού μεγέθους καθώς και μεγάλες διαφορές στις ενέργειες των ατομικών δεσμών, αναμένεται να υπάρχει έντονη παραμόρφωση πλέγματος και βραδεία διάχυση. Επιπλέον οι γραμμές παραμόρφωσης αναμένεται να

είναι άτακτου σχήματος, ενώ στο κράμα πιθανότατα να υπάρχουν νανοκατακρμνήσματα τα οποία δεν ήταν εύκολα ορατά στο XRD [27]. Τα παραπάνω δημιουργούν αντίσταση στη διάδοση διαταραχών στο κράμα, γεγονός που του προσδίδει μεγάλη αντίσταση στον ερπυσμό και επακόλουθα υψηλές τιμές του εκθέτη ευαισθησίας τάσης  $n$ . Οι Q. Wei et al [154] αναφέρουν τιμές για τον εκθέτη ευαισθησίας τάσης  $m$  σε αυτό το εύρος τιμών για καθαρά μέταλλα (Fe, Ta) με FCC δομή που παρασκευάστηκαν με equal channel pressing και ψυξηλασία, ώστε να αποκτήσουν ιδιαίτερα λεπτό κόκκο της τάξης των 300-250 nm.

Σημαντική παράμετρος για το χαρακτηρισμό της απόκρισης του υλικού στον ερπυσμό αποτελεί και ο αριθμός των διαταραχών που είναι διαθέσιμος ώστε να εμφανιστεί παραμόρφωση. Αυτός ο αριθμός περιγράφεται από τον κρίσιμο όγκο για την πυρινοποίηση των διαταραχών  $V_{crit}$ , αποτελεί δηλαδή τον ελάχιστο όγκο που πρέπει να ενεργοποιηθεί για να μπορέσουν οι διαταραχές να δώσουν παραμόρφωση λόγω ερπυσμού. Οι μεγαλύτερες τιμές του  $V_{crit}$  υποδηλώνουν μεγαλύτερο όγκο για την δημιουργία μετατόπισης λόγω ερπυσμού και άρα μεγαλύτερη αντοχή στον ερπυσμό [155].

## **5.8 Ανάλυση αποτελεσμάτων υδατικής διάβρωσης Κράματος CoCrFeNiTi<sub>0.35</sub>**

Στην ενότητα αυτή παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραματικών μετρήσεων της επιταχυνόμενης κυκλικής πόλωσης και η ερμηνεία των αποτελεσμάτων.

Θα παρουσιαστούν οι καμπύλες της ανοδικής και καθοδικής πόλωσης του κράματος, η ερμηνεία των οποίων θα μας δώσει το ρυθμό διάβρωσης, τα δυναμικά διάβρωσης, την επιδεκτικότητα σε τοπική διάβρωση και την παρουσία διάβρωσης οπών. Επίσης θα φανεί η ικανότητα του κράματος να εμφανίζει παθητικοποίηση καθώς και αν είναι σε θέση να επαναπαθητικοποιηθεί υπό αυτές τις συνθήκες διάβρωσης μετά την κατάρρευση της παθητικής περιοχής.

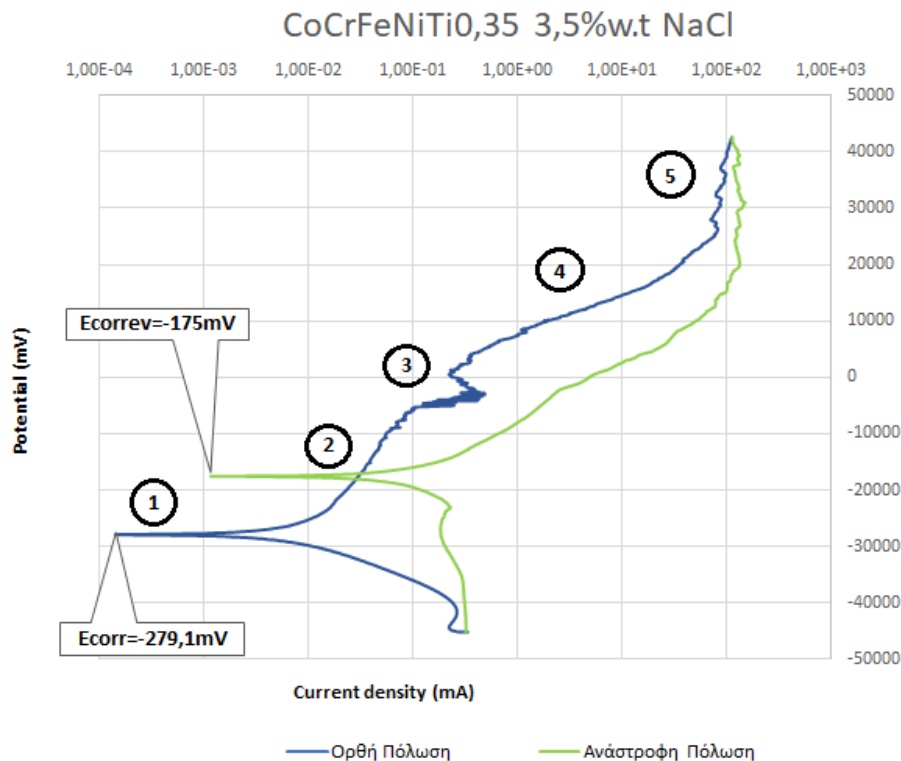
Όπως αναφέρθηκε η μελέτη της διάβρωσης έγινε σε υδατικό διάλυμα 3,5 %NaCl.

- Αρχικά το δείγμα αφέθηκε στο διάλυμα για 3600 sec ενώ ταυτόχρονα καταγράφονταν το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συναρτήσει του χρόνου έως ότου επέλθει ισορροπία.
- Το δυναμικό ισορροπίας  $E_{corr}$  λαμβάνει τιμές μεταξύ -279 και -305 mV επομένως επιλέγεται δυναμικό σάρωσης 200 mV κάτω και 800 mV πάνω από το δυναμικό ηρεμίας.
- Ο ρυθμός σάρωσης επιλέχθηκε στα 10 mV /min.
- Το ρεύμα διάβρωσης  $i_{corr}$  που καταγράφεται κατά τις τρεις δοκιμές έλαβε τις τιμές που φαίνονται στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας 19).

**Πίνακας 19** :Αποτελέσματα τιμών ρεύματος και δυναμικού διάβρωσης για τα 3 δοκίμια

	$i_{corr}$ (mA/cm <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ (mV)
Δείγμα 1	$2,10 \times 10^{-4}$	-299
Δείγμα 2	$1,18 \times 10^{-4}$	-305
Δείγμα 3	$1,14 \times 10^{-4}$	-279

Οι τιμές του ρεύματος διάβρωσης είναι εξαιρετικά χαμηλές και φανερώνουν εξαιρετικά χαμηλό ρυθμό διάβρωσης και μεγάλη αντίσταση σε γενική διάβρωση .



**Εικόνα 64** :Καμπύλη κυκλικής πόλωσης για υδατική διάβρωση του κράματος CoCrFeNiTi<sub>0,35</sub> σε διάλυμα 3,5% NaCl.

Μία αρχική αξιολόγηση του γραφήματος της κυκλικής πόλωσης μας δείχνει ότι το κράμα παρουσιάζει καλή αντίσταση στη γενική διάβρωση, ωστόσο είναι επιρρεπές σε τοπική διάβρωση λόγω οπών .

Αρχικά η καμπύλη της ανάστροφης πόλωσης επιστρέφει με βρόχο που βρίσκεται δεξιά της καμπύλης της ορθής πόλωσης, δηλαδή με μεγαλύτερες τιμές πυκνότητας ρεύματος για όμοια δυναμικά με την ορθή πόλωση. Κάτι τέτοιο υποδηλώνει το σχηματισμό οπών κατά τη διαδικασία τη ορθής πόλωσης. Παρόλα αυτά το δυναμικό ανάστροφης πόλωσης καταλήγει σε τιμή που είναι λιγότερο αρνητική (-175 mV) από το

ρεύμα ορθής πόλωσης (πιο ευγενές), επομένως φαίνεται πως το κράμα εμφανίζει κάποια παθητικοποίηση.

Εξετάζοντας αναλυτικότερα την καμπύλη της ορθής πόλωσης, διακρίνονται κάποιες περιοχές που έχουν αριθμηθεί στην **Εικόνα 64**.

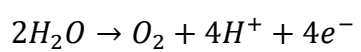
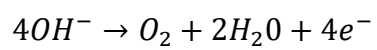
Κατά το αρχικό στάδιο (**περιοχή 1**) η αύξηση του δυναμικού πάνω από το δυναμικό ισορροπίας επιφέρει μία γραμμική αύξηση του ρεύματος διάβρωσης, οπότε το κράμα βρίσκεται στην ενεργή περιοχή και διαβρώνεται. Στη συνέχεια η καμπύλη παρουσιάζει μία μείωση του ρυθμού ανόδου του ρεύματος διάβρωσης με την περαιτέρω αύξηση του δυναμικού, πράγμα που αποδίδεται στην έναρξη σχηματισμού οξειδίων στην επιφάνεια του μετάλλου (**περιοχή 2**). Στη συνέχεια (**περιοχή 3**) φαίνεται μία αντιστροφή του βρόχου προς τα αριστερά όπου υπάρχει μία μείωση της πυκνότητας ρεύματος με την αύξηση του δυναμικού. Αυτή η περιοχή χαρακτηρίζεται ως μεταβατική και το οξείδιο που είχε αρχίσει να σχηματίζεται επεκτείνεται σταδιακά έως ότου καλύψει πλήρως την επιφάνεια του μετάλλου.

Καθώς αυξάνεται η κάλυψη από το οξείδιο, η διέλευση των ιόντων γίνεται με δυσκολία πράγμα που αντικατοπτρίζεται στο μειωμένο ρεύμα διάβρωσης. Ωστόσο, παρά το γεγονός ότι ο βρόχος στρέφει αριστερά, στη συνέχεια δεν παρατηρείται παθητικοποίηση αλλά ακολουθεί μία επανεκκίνηση της διαδικασίας της διάβρωσης για ένα μεγάλο εύρος δυναμικού. Λόγω των τιμών του ρεύματος παθητικοποίησης η **περιοχή 3** μπορεί να χαρακτηριστεί ως ψευδοπαθητική και μπορεί να οφείλεται στο σχηματισμό ένυδρων ημιαγώγιμων επιφανειακών οξειδίων που προστατεύουν την επιφάνεια λόγω πάχους.

Το φαινόμενο της επανεκκίνησης της διάβρωσης στην **περιοχή 4** πιθανότατα οφείλεται στην τοπική κατάρρευση του παθητικού φιλμ που είχε μόλις σχηματιστεί λόγω διείσδυσης επιθετικών και ευκίνητων ιόντων Cl<sup>-</sup>. Τα ιόντα αυτά προκαλούν διάλυση του παθητικού φιλμ σε τοπικό επίπεδο, σε σημεία της μεταλλικής επιφάνειας όπου υπάρχουν ατέλειες, όπως πόροι λόγω της διαδικασίας τήξης και εγκλείσματα ή όρια κόκκων λόγω διαχωρισμού φάσεων. Αυτή η απομάκρυνση του φιλμ οδηγεί σε αποκάλυψη νέας επιφάνειας του μετάλλου, στο διαβρωτικό περιβάλλον του ηλεκτρολύτη, με αποτέλεσμα την αύξηση του ανοδικού ρεύματος. Εφόσον η διαδικασία επαναλαμβάνεται σε τοπικό επίπεδο, οδηγεί στο σχηματισμό οπών. Η αύξηση του δυναμικού περαιτέρω οδηγεί σε μία μείωση του ρεύματος λόγω δευτερογενούς παθητικοποίησης που λαμβάνει χώρα στην **περιοχή 5** του σχήματος, σε μικρότερο εύρος δυναμικών από την πρωτογενή παθητικοποίηση. Η δευτερογενής παθητικοποίηση οφείλεται πιθανόν στο σχηματισμό ημιαγώγιμων στρωμάτων ενυδατωμένων οξειδίων μεγάλου πάχους που προστατεύουν την επιφάνεια του μετάλλου λόγω πάχους και αμορφίας.

Η οδοντωτή μορφή της καμπύλης της ορθής πόλωσης στην περιοχή 5 οφείλεται πιθανόν στην μετέπειτα αύξηση του δυναμικού λόγω έκλυσης οξυγόνου μέσω των αντιδράσεων [68].





## **5.9 Συμπεράσματα**

Στην παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή έλαβε χώρα η σύνθεση και ο χαρακτηρισμός του κράματος υψηλής εντροπίας CoCrFeNiTi<sub>0.35</sub>. Το εν λόγω κράμα μελετήθηκε αρχικά ως προς τη μικροδομή και τη σύνθεση των φάσεων, επίσης μελετήθηκαν οι μηχανικές ιδιότητες του μέσω μετρήσεων της μικροσκληρότητας, δοκιμών θλίψης καθώς και μελέτης ερπυσμού με την τεχνική της νανοδιείσδυσης. Επιπλέον εξετάστηκε η συμπεριφορά του σε φθορά ολίσθησης με τη χρήση τριβομέτρου ενώ η επιφάνεια και τα ψήγματα της φθοράς μελετήθηκαν με τη χρήση του SEM για την καλύτερη κατανόηση του μηχανισμού φθοράς. Τέλος αξιολογήθηκε η συμπεριφορά του κράματος σε υδατική διάβρωση σε διάλυμα 3,5 % κ.β NaCl, μέσω πειραμάτων κυκλικής πόλωσης.

Τα συμπεράσματα που προκύπτουν από την μελέτη του κράματος CoCrFeNiTi<sub>0.35</sub> μετά την ολοκλήρωση της παρούσας διατριβής είναι τα εξής:

1. Το κράμα CoCrFeNiTi<sub>0.35</sub> που παρασκευάστηκε επιτυχώς στο VAM αποτελεί μία σύνθεση με FCC δομή και μικρή παρουσία BCC φάσεων ενώ υπάρχει σε ένα βαθμό διαχωρισμός του Ti από το κράμα.
2. Το CoCrFeNiTi<sub>0.35</sub> αποτελεί ένα κράμα με άριστες μηχανικές ιδιότητες που θα μπορούσε να χρησιμοποιηθεί σε πλήθος εφαρμογών.
3. Η σκληρότητα του κράματος είναι ικανοποιητική και συνδυάζεται με μεγάλη μέγιστη αντοχή και ικανοποιητική παραμόρφωση πριν την αστοχία, καθιστώντας το κατάλληλο για μηχανολογικές εφαρμογές.
4. Όσον αφορά τις τριβολογικές ιδιότητες, το κράμα παρουσιάζει εξαιρετική αντίσταση στη φθορά, λόγω της δημιουργίας οξειδίων στην επιφάνεια του. Επομένως θα μπορούσε να αποτελέσει ένα υλικό κατάλληλο για περιβάλλοντα όπου η αντοχή στην τριβή ολίσθησης είναι σημαντική.
5. Από τη μελέτη της απόκρισης του κράματος σε ερπυσμό, συμπεραίνουμε ότι το CoCrFeNiTi<sub>0.35</sub> διαθέτει πολύ μεγάλη αντίσταση στον ερπυσμό λόγω της έντονης παραμόρφωσης του πλέγματος. Οι τιμές του εκθέτη τάσης ξεπερνούν κατά πολύ τις τιμές αντίστοιχων συμβατικών κραμάτων σε θερμοκρασία δωματίου.
6. Το κράμα έχει πολύ καλή αντοχή στη γενική διάβρωση σε υδατικό διάλυμα 3,5%NaCl, παρόλο που δεν φάνηκε να παρουσιάζει ευρεία παθητικοποίηση. Παρατηρήθηκε ωστόσο ότι το κράμα έχει την τάση να παρουσιάζει διάβρωση με οπές.

### **5.10 Προτάσεις για μελλοντική έρευνα**

- Παρασκευή του κράματος με μεθόδους μη ισορροπίας, όπως η μηχανική κραμάτωση ακολουθούμενη από SPS ή με τη μέθοδο του sputtering και σύγκριση της προκύπτουσας μικροδομής με την προκύπτουσα από τη μέθοδο της τήξης σε VAM.Θα μπορούσε να εξεταστεί εάν αυτές οι μέθοδοι σύνθεσης μπορούν να περιορίσουν το διαφορισμό του Ti σε σχέση με την παρούσα διατριβή.
- Εξέταση της συμπεριφοράς του κράματος που έχει παραχθεί με την παραπάνω διαδικασία σε διάβρωση .
- Χρήση μικροσκοπίας TEM για τον ακριβέστερο έλεγχο της ύπαρξης νανοκατακρμνησμάτων στη δομή .
- Δοκιμή των μηχανικών ιδιοτήτων όπως ο εφελκυσμός και η θλίψη σε υψηλές και χαμηλές θερμοκρασίες, για την εύρεση πιθανών μηχανισμών ενίσχυσης με διδυμίες.
- Μελέτη της συμπεριφοράς σε ερπυσμό υψηλών θερμοκρασιών για εξαγωγή πληρέστερων συμπερασμάτων για την δυνατότητα χρήσης του σε τέτοιες θερμοκρασίες.
- Προσθήκη στο κράμα σωματιδίων καρβιδίων για ενίσχυση της σκληρότητας και μελέτη της επίδρασης στο μηχανισμό φθοράς και στις υπόλοιπες μηχανικές ιδιότητες.
- Προσθήκη στη σύνθεση σωματιδίων λιπαντικών στερεάς κατάστασης όπως MoS<sub>2</sub>, WS<sub>2</sub>, BN για πιθανή περεταίρω βελτίωση των ιδιοτήτων στη φθορά και μείωσης του συντελεστή τριβής.
- Μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση σε άλλα διαβρωτικά περιβάλλοντα (όξινα).

## Παράρτημα

Το αρχείο με τα δεδομένα που λαμβάνουμε από το λογισμικό του νανοδιεισδυτή μετά από κάθε μέτρηση, είναι της μορφής που απεικονίζεται στην **Εικόνα 65**

The image displays two screenshots of an Excel spreadsheet. The top screenshot shows a summary of test results for 'kotse\_54(1)'. The bottom screenshot shows the raw data for 'kotse\_54\_0001\_dd7'.

Test result kotse_54(1)	Fmax	hmax	hp	hr	HMT115	HMs	Hit	EIt	Cit	nit	HV*	Rer	Length	HT115
	mN	um	um	um	N/mm2	N/mm2	N/mm2	N/mm2	%	%	%	%	um	
	417.72	1.9789	1.6626	1.7652	3768.09	3284.2	4892.162	1.99E+05	1.468	15.528	452.036	15.85	----	----

Raw data	2 Data no	Depth	Force	HMT115	Time
		um	mN		sec
		-0.0002	0		-0.05
	1	0	0	0.184	0
	2	-0.0001	-0.1927	0	0.05
	3	0	0	0.161	0.1
	4	0.0001	0	0.128	0.15
	5	0.0001	0	0.128	0.2
	6	0.0124	1.1557	6570.9	0.5

**Εικόνα 65** :Παράδειγμα της μορφής των πεοραματικών δεδομένων που λαμβάνονται από τη δοκιμή της νανοδιείσδυσης.

Για τον υπολογισμό της κλίσης και της αποτέμνουσας στα διαγράμματα  $\ln(P/h^2)$  -  $\ln(1/h \cdot dh/dt)$ , καθώς και για το fitting στην καμπύλη του γραφήματος μετατόπισης λόγω ερπυσμού-holding time ακολουθήθηκαν τα παρακάτω βήματα.

1. Στη στήλη του φορτίου, εντοπίζουμε τη μέγιστη τιμή ( $F_{max}$ ) η οποία αποτελεί την αρχή της διαδικασίας του ερπυσμού. Στη συνέχεια με βάση τα δεδομένα του πειράματος, δημιουργούμε ξεχωριστό πίνακα στο excel για το χρόνο διατήρησης φορτίου (1-30 s). Σε ξεχωριστές στήλες του πίνακα που δημιουργήσαμε, βρίσκουμε με βάση τα δεδομένα τις τιμές του  $h$  που αντιστοιχούν στο διάστημα του ερπυσμού.
2. Από τα δεδομένα του νέου πίνακα, σχεδιάζουμε στο λογισμικό Origin το γράφημα μετατόπισης ερπυσμού (creep displacement) -Χρόνου ερπυσμού (holding time). Για να βρεθεί η εξίσωση που προσαρμόζεται στα πειραματικά δεδομένα, πρέπει να γίνει fitting στο διάγραμμα. Ακολουθούμε τα παρακάτω βήματα στο Origin: Tools → Fitting function builder → create a new function → new → function name (δίνουμε όνομα στην συνάρτηση, πχ «k1») → next → ορίζουμε το  $x$  ως independent variable → ορίζουμε το  $y$  ως dependent variable, parameters =  $a, p, k$  → next → parameter  $h$ : fixed στην πρώτη τιμή του  $h$  στο πείραμα → στο function body γράφουμε:  $h_{fitted} = h + a \cdot t^p + k \cdot t$  → next → next → finish. Οι παράμετροι του fitting βρίσκονται στο Origin ως εξής: Analysis → Fitting → Nonlinear curve fit → open dialog → category → user defined → function → η συνάρτηση που ορίσαμε στο προηγούμενο βήμα («k1») → fit → γίνεται το fitting στην καμπύλη και εμφανίζονται οι παράμετροι  $a, p, k$  σε πίνακα.
3. Έπειτα σε μια καινούρια στήλη στο excel που ονομάζουμε  $dh/dt$  εισάγουμε την εξίσωση  $dh/dt = a \cdot p \cdot (t - t_0)^{p-1} + k$ . Οι τιμές των όρων  $a, p, k$  είναι αυτές που υπολογίστηκαν στο προηγούμενο βήμα, ενώ  $t$  είναι η αντίστοιχη τιμή της στήλης  $P$  και το  $t_0$  είναι σταθερό και ίσο με το μηδέν.
4. Σε νέες στήλες εισάγουμε τα μεγέθη  $\alpha) 1/h$ ,  $\beta) \text{strain rate}(s^{-1}) = 1/h \cdot dh/dt$ ,  $\gamma) \ln(1/h \cdot dh/dt)$ ,  $\delta) 1/h^2$ .
5. Σε νέα στήλη εισάγουμε το φορτίο  $P$  και βάζουμε στη στήλη τιμές του φορτίου, μόνο από το στάδιο του ερπυσμού. Έπειτα δημιουργούμε νέες στήλες για τα μεγέθη  $\alpha) P/h^2, \beta) \ln(P/h^2)$ .
6. Στο Origin κάνουμε τη γραφική παράσταση του holding time (άξονας  $x$ ) vs creep displacement (άξονας  $y$ ). Επίσης κάνουμε τη γραφική παράσταση του  $\ln(P/h^2)$  (άξονας  $x$ ) vs  $\ln(1/h \cdot dh/dt)$  (άξονας  $y$ ), με τα δεδομένα από τις αντίστοιχες στήλες στο excel.
7. Στη συνέχεια για να υπολογίσουμε την κλίση στο γραμμικό τμήμα, επιλέγουμε με το εργαλείο regional data selector το κομμάτι που είναι γραμμικό μεταξύ των δύο κόκκινων κάθετων ευθείων γραμμών. Έπειτα υπολογίζουμε την κλίση ακολουθώντας τα βήματα: Analysis → fitting → Linear fit → Open dialog → Ok. Το

λογισμικό υπολογίζει και εμφανίζει σε πίνακα την κλίση (slope) και την αποτέμνουσα (Intercept).

8.

holding time	depth(um)	h(nm)	Load P	t	t-t0	h-h0	h/fitted	dh/dt	1/h/fitted	1/hdh/dt	ln(1/hdh/c 1/h2)	P/h2	ln(P/h2)	ln(1/hdh/dt)	
0	1,9552	1955,2	417,725	30,9	0	0	1955,2	#ΔΙΑΠ/0!	0,000511	#ΔΙΑΠ/0!	#ΔΙΑΠ/0!	2,6159E-07	0,000109	-9,12167	#ΔΙΑΠ/0!
0,05	1,9562	1956,2	417,725	30,95	0,05	1	1958,371	24,30216	0,000511	0,012409371	-4,3893	2,6074E-07	0,000109	-9,12491	-4,3893
0,1	1,9573	1957,3	417,7249	31	0,1	2,1	1959,333	15,72532	0,00051	0,008025855	-4,82509	2,6049E-07	0,000109	-9,1259	-4,82509
0,15	1,9581	1958,1	417,7249	31,05	0,15	2,9	1960,02	12,15807	0,00051	0,006203035	-5,08272	2,603E-07	0,000109	-9,1266	-5,08272
0,2	1,9589	1958,9	417,7248	31,1	0,2	3,7	1960,573	10,11335	0,00051	0,005158367	-5,26714	2,6016E-07	0,000109	-9,12716	-5,26714
0,25	1,9595	1959,5	417,7248	31,15	0,25	4,3	1961,043	8,757532	0,00051	0,004465753	-5,41132	2,6003E-07	0,000109	-9,12764	-5,41132
0,3	1,9601	1960,1	417,7247	31,2	0,3	4,9	1961,455	7,779247	0,00051	0,00396606	-5,52998	2,5992E-07	0,000109	-9,12806	-5,52998
0,35	1,9607	1960,7	417,7247	31,25	0,35	5,5	1961,824	7,033145	0,00051	0,003585003	-5,631	2,5982E-07	0,000109	-9,12844	-5,631
0,4	1,9611	1961,1	417,7247	31,3	0,4	5,9	1962,161	6,441355	0,00051	0,003282787	-5,71906	2,5974E-07	0,000108	-9,12878	-5,71906
0,45	1,9615	1961,5	417,7247	31,35	0,45	6,3	1962,47	5,958022	0,00051	0,003035981	-5,79722	2,5965E-07	0,000108	-9,1291	-5,79722
0,5	1,9618	1961,8	417,7246	31,4	0,5	6,6	1962,758	5,554218	0,000509	0,002829803	-5,86755	2,5958E-07	0,000108	-9,12939	-5,86755
0,55	1,962	1962	417,7246	31,45	0,55	6,8	1963,027	5,210698	0,000509	0,00265442	-5,93153	2,5951E-07	0,000108	-9,12966	-5,93153
0,6	1,9624	1962,4	417,7246	31,5	0,6	7,2	1963,28	4,91411	0,000509	0,002503011	-5,99026	2,5944E-07	0,000108	-9,12992	-5,99026
0,65	1,9627	1962,7	417,7246	31,55	0,65	7,5	1963,519	4,654876	0,000509	0,002370681	-6,04458	2,5938E-07	0,000108	-9,13016	-6,04458
0,7	1,963	1963	417,7246	31,6	0,7	7,8	1963,746	4,425924	0,000509	0,002253817	-6,09513	2,5932E-07	0,000108	-9,1304	-6,09513
0,75	1,9632	1963,2	417,7245	31,65	0,75	8	1963,962	4,221908	0,000509	0,00214969	-6,14243	2,5926E-07	0,000108	-9,13062	-6,14243
0,8	1,9634	1963,4	417,7245	31,7	0,8	8,2	1964,168	4,038706	0,000509	0,002056191	-6,1869	2,592E-07	0,000108	-9,13083	-6,1869
0,85	1,9636	1963,6	417,7245	31,75	0,85	8,4	1964,366	3,873081	0,000509	0,00197167	-6,22887	2,5915E-07	0,000108	-9,13103	-6,22887

**Εικόνα 66:** Πίνακας των υπολογισθέντων τιμών από τα πειραματικά δεδομένα για κάθε δοκιμή νανοδιείσδυσης.

## Κεφάλαιο 6

### Αναφορές

- [1] J. Brechtel, High-Entropy Materials: Theory, Experiments and Applications, Springer, 2022, p. 1.
- [2] B. S. Murty, J. W. Yeh, S. Ranganathan και P. Bhattacharjee, High-entropy alloys., Elsevier, 2019, p. 20.
- [3] M. C. Gao, J. W. Yeh, P. K. Liaw και Y. Zhang, High-entropy alloys: fundamentals and applications, Springer, 2016, p. 2.
- [4] Y. Zhang, Y. J. Zhou, J. P. Lin, G. L. Chen και P. K. Liaw, «Solid-solution phase formation rules for multi-component alloys.,» *Advanced engineering materials*, τόμ. 10, αρ. 6, p. 534, 2008.
- [5] X. & Z. Y. Yang, «Prediction of high-entropy stabilized solid-solution in multi-component alloys.,» *Materials Chemistry and Physics*, τόμ. 132, αρ. 2-3, pp. 233-238, 2011.
- [6] S. Guo, C. Ng, J. Lu και C. T. Liu, «Effect of valence electron concentration on stability of fcc or bcc phase in high entropy alloys.,» *Journal of applied physics*, τόμ. 109, αρ. 10, 2011.
- [7] Z. Wang, Y. Huang, Y. Yang, J. Wang και C. T. Liu, «Atomic-size effect and solid solubility of multicomponent alloys.,» *Scripta Materialia*, τόμ. 94, pp. 28-31, 2014.
- [8] M. C. Tropicovsky, J. R. Morris, P. R. Kent, . A. R. Lupini και G. M. Stocks, «Criteria for Predicting the Formation of Single-Phase High-Entropy Alloys.,» *Physical Review X*, τόμ. 5, αρ. 1, 2015.
- [9] O. N. Senkov και 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*, τόμ. 658, pp. 603-607, 2015.
- [10] Y. Zhang, High-Entropy Materials, Springer, 2019.
- [11] D. C. Tsai, Y. L. Huang, S. R. Lin, S. C. Liang και F. S. Shieu, «Effect of nitrogen flow ratios on the structure and mechanical properties of (TiVCrZrY)N coatings prepared by reactive magnetron sputtering.,» *Applied Surface Science*, τόμ. 257, αρ. 4, pp. 1361-1367, 2010.
- [12] M. El-Eskandarany, Mechanical Alloying, Energy Storage, Protective Coatings and Medical Applications, Third Edition, Elsevier, 2020.

- [13] Z. Tang, M. C. Gao, H. Diao, T. Yang, J. Liu, T. Zuo και T. Egami, «Aluminum Alloying Effects on Lattice Types, Microstructures, and Mechanical Behavior of High-Entropy Alloys Systems,» *Jom*, τόμ. 65, pp. 1848-1858, 2013.
- [14] J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun και S. Y. Chang, «Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: Novel alloy design concepts and outcomes,» *Advanced engineering materials*, τόμ. 6, αρ. 5, 2004.
- [15] Y. J. Zhou, . Y. Zhang, Y. L. Wang και G. L. Chen, «Solid solution alloys of AlCoCrFeNiTiX with excellent room-temperature mechanical properties,» *Applied physics letters*, τόμ. 90, αρ. 18, 2007.
- [16] Y. Qiu, M. A. Gibson, H. L. Fraser και N. Birbilis, «Corrosion characteristics of high entropy alloys,» 2015.
- [17] Y. Qiu, S. Thomas, M. A. Gibson, H. L. Fraser και N. Birbilis, «Corrosion of high entropy alloys,» *npj Materials degradation*, τόμ. 1, αρ. 1, p. 15, 2017.
- [18] F.H.Stott, «The role of oxidation in the wear of alloys,» *Tribology International*, τόμ. 31, αρ. 1-3, pp. 61-71, 1998.
- [19] A. C. Fischer-Cripps, *Nanoindentation*, Springer, Mechanical Engineering Series, 2011, pp. 125-145.
- [20] I. C. Choi, B. G. Yoo, Y. J. Kim και J. I. Jang, «Indentation creep revisited,» *Journal of Materials Research*, τόμ. 27, αρ. 1, pp. 3-11, 2012.
- [21] F. M. Borodich, L. M. Keer και C. S. Korach, «Analytical Study of Fundamental Nanoindentation Test Relations for Indenters of Non-Ideal Shapes,» *Nanotechnology*, τόμ. 14, αρ. 7, p. 803, 2003.
- [22] Y. Z. Xuehui Yan, «Functional properties and promising applications of high entropy alloys,» 2020.
- [23] I. Sulima και P. Hyjek, «Effect of test conditions on wear properties of steel-matrix composites,» *Metallurgy and Foundry Engineering*, τόμ. 43, αρ. 4, pp. 269-269, 2017.
- [24] J. W. Yeh, «Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys,» *The minerals, metals & materials society*, τόμ. 65, pp. 1759-1771, 2013.
- [25] M.-H. Yeh και . J.-W. Tsai, «High-Entropy Alloys: A Critical Review,» 2014.
- [26] S. P. Ingole, P. L. Menezes, M. Nosonovsky, M. Lovell και S. V. Kailas, *Tribology for scientists and engineers: from basics to advanced concepts*, Springer, 2013.
- [27] T.-T. Shun, L.-Y. Chang και M.-H. Shiu, «Microstructures and mechanical properties of multiprincipal component CoCrFeNiTiX alloys,» 2012.



- [28] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight και A. J. B. Vincent, «Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys,» *Material Science & Engineering : A*, τόμ. 375, pp. 213-218, 2004.
- [29] Y. Zhang, T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao, K. A. Dahmen, P. K. Liaw και Z. P. Lu, «Microstructures and properties of high-entropy alloys,» *Progress in Materials Science*, τόμ. 61, pp. 1-93, 2014.
- [30] Y. Zhang, X. Yang και P. K. Liaw, «Alloy Design and Properties Optimization of High-Entropy Alloys,» *Jom*, pp. 830-838, 2012.
- [31] Y. Zhang, Y. Zhou, X. Hui, M. Wang και G. Chen, «Minor alloying behavior in bulk metallic glasses and high-entropy alloys,» *Science in China Series G: Physics, Mechanics and Astronomy*, τόμ. 51, pp. 427-437, 2008.
- [32] Y. F. Kao, S. K. Chen, T. J. Chen, P. C. Chu, J. W. Yeh και S. J. Lin, «Electrical, magnetic, and Hall properties of Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high-entropy alloys,» *Journal of Alloys and Compounds*, τόμ. 509, αρ. 5, pp. 1607-1614, 2011.
- [33] Y. Zhang, Z. Chen, D. Cao, J. Zhang, P. Zhang, Q. Tao και X. Yang, «Concurrence of spinodal decomposition and nano-phase precipitation in a multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy,» *Journal of Materials Research and Technology*, τόμ. 1, pp. 726-736, 2019.
- [34] S. Singh, N. Wanderka, B. S. Murty, U. Glatzel και J. Banhart, «Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy,» *Acta Materialia* 59 (2011) 182–190, 2010.
- [35] Y. Y. Chen, T. Duval, U. T. Hong, J. W. Yeh, H. C. Shih, L. H. Wang και J. C. Oung, «Corrosion properties of a novel bulk Cu<sub>0.5</sub>NiAlCoCrFeSi glassy alloy in 288 °C high-purity water,» 2006.
- [36] K. Y. Tsai, M. H. Tsai και J. W. Yeh, «Sluggish diffusion in Co–Cr–Fe–Mn–Ni high-entropy alloys,» *Acta Materialia*, τόμ. 61, αρ. 13, pp. 4887-4897, 2013.
- [37] S. J. C. S. Ranganathan, «Alloyed pleasures:Multimetallic cocktails,» *Current science*,, τόμ. 85, αρ. 5, pp. 1404-1406, 2003.
- [38] Y. Zhang, T. Zuo, Y. Cheng και P. Liaw, «High-entropy Alloys with High Saturation Magnetization, Electrical Resistivity, and Malleability,» *Scientific Reports*, τόμ. 3, αρ. 1, p. 1455, 2013.
- [39] J. H. William Smirth, *Foundations of materials science and engineering*, McGrawHill Education, 2019.
- [40] A. Kilmametov, R. Kulagin, A. Mazilkin, S. Seils, T. Boll, M. Heilmaier και H. Hahn, «High-pressure torsion driven mechanical alloying of CoCrFeMnNi high entropy alloy,» *Scripta Materialia*, pp. 29-33, 2018.

- [41] H. Shimizu, M. Yuasa, H. Miyamoto και K. Edalati, «Corrosion Behavior of Ultrafine-Grained CoCrFeMnNi High-Entropy Alloys Fabricated by High-Pressure Torsion,» *Materials* 2022, τόμ. 15, p. 1007, 2022.
- [42] M. H. Tsai, J. W. Yeh και J. Y. Gan, «Diffusion barrier properties of AlMoNbSiTaTiVZr high-entropy alloy layer between copper and silicon,» *Thin Solid Films*, τόμ. 516, αρ. 16, pp. 5527-5530, 2007.
- [43] . S. Y. Chang, . S. Y. Lin, Y. C. Huang και C. L. Wu, «Mechanical properties, deformation behaviors and interface adhesion of (AlCrTaTiZr)<sub>Nx</sub> multi-component coatings,» *Surface and Coatings Technology*, τόμ. 205, αρ. 20, pp. 3307-3314, 2010.
- [44] E. P. George, D. Raabe και R. O. Ritchie, «High-entropy alloys,» *Nature Reviews*, 2019.
- [45] D. B. Miracle και O. N. Senkov, «A critical review of high entropy alloys and related concepts,» *Acta materialia*, τόμ. 122, pp. 448-511, 2016.
- [46] O. N. Senkov, G. B. Wilks, D. B. Miracle, C. P. Chuang και P. Liaw, «Refractory high-entropy alloys,» *Intermetallics*, τόμ. 18, αρ. 9, pp. 1758-1765, 2010.
- [47] I. M. Hutchings, «The contributions of David Tabor to the science of indentation hardness,» *Journal of Materials Research*, τόμ. 24, αρ. 3, pp. 581-589, 2008.
- [48] B. Schuh, . F. Mendez-Martin, B. Völker, . E. P. George, H. Clemens, R. Pippan και A. Hohenwarter, «Mechanical properties, microstructure and thermal stability of a nanocrystalline CoCrFeMnNi high-entropy alloy after severe plastic deformation,» *Acta Materialia*, τόμ. 96, pp. 258-268, 2015.
- [49] Y. H. a. Y. P. Hui Zhang, «Enhanced hardness and fracture toughness of the laser-solidified FeCoNiCrCuTiMoAlSiB0.5 high-entropy alloy by martensite strengthening,» 2013.
- [50] . Z. Fu, W. Chen, H. Xiao, . L. Zhou, D. Zhu και S. Yang, «Fabrication and properties of nanocrystalline Co0.5FeNiCrTi0.5 high entropy alloy by MA–SPS technique,» *Materials & Design*, τόμ. 44, pp. 535-539, 2012.
- [51] X. W. Qiu, «Microstructure and properties of AlCrFeNiCoCu high entropy alloy prepared by powder metallurgy,» *Journal of Alloys and Compounds*, τόμ. 555, pp. 246-249, 2012.
- [52] C. Y. Hsu, C. C. Juan, T. S. Sheu, S. K. Chen και J. W. Yeh, «Effect of Aluminum Content on Microstructure and Mechanical Properties of Al<sub>x</sub>CoCrFeMo0.5Ni High-Entropy Alloys,» *Jom*, τόμ. 65, pp. 1840-1847, 2013.
- [53] M. R. Chen, S. J. Lin, J. W. Yeh, M. H. Chuang, S. K. Chen και Y. S. Huang, «Effect of Vanadium Addition on the Microstructure, Hardness, and Wear Resistance of Al0.5CoCrCuFeNi High-Entropy Alloy,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, τόμ. 37, pp. 1363-1369, 2006.

- [54] C. J. Tong, M. R. Chen, J. W. Yeh, S. J. Lin, S. K. Chen, T. T. Shun και S. Y. Chang, «Mechanical Performance of the Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, τόμ. 36, pp. 1263-1271, 2005.
- [55] C. C. Tung, J. W. Yeh, T. T. Shun, S. K. Chen, Y. S. Huang και H. C. Chen, «On the elemental effect of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy system,» *Materials letters*, τόμ. 61, αρ. 1, pp. 1-5, 2007.
- [56] C. J. Tong, Y. L. Chen, J. W. Yeh, S. J. Lin, S. K. Chen, T. T. Shun και S. Y. Chang, «Microstructure Characterization of Al<sub>x</sub>CoCrCuFeNi High-Entropy Alloy System with Multiprincipal Elements,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, τόμ. 36, pp. 881-893, 2005.
- [57] C. Li, J. C. Li, M. Zhao και Q. Jiang, «Effect of aluminum contents on microstructure and properties of Al<sub>x</sub>CoCrFeNi alloys,» *Journal of Alloys and Compounds*, τόμ. 504, pp. S515-S518, 2010.
- [58] S. G. Ma και Y. Zhang, «Effect of Nb addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy,» *Materials Science and Engineering: A*, τόμ. 532, pp. 480-486, 2011.
- [59] K. Zhang και Z. Fu, «Effects of annealing treatment on phase composition and microstructure of CoCrFeNiTiAl<sub>x</sub> high-entropy alloys,» *Intermetallics*, τόμ. 22, pp. 24-32., 2011.
- [60] M. R. Chen, S. J. Lin, J. W. Yeh, S. K. Chen, Y. S. Huang και C. P. Tu, «Microstructure and Properties of Al<sub>0.5</sub>CoCrCuFeNiTi<sub>x</sub> (x = 0-2.0) High-Entropy Alloys,» *Materials transactions*, τόμ. 47, αρ. 5, pp. 1395-1401, 2006.
- [61] Y. Tong, D. Chen, B. Han, J. Wang, R. Feng, T. Yang και J. J. Kai, «Outstanding tensile properties of a precipitation-strengthened FeCoNiCrTi<sub>0.2</sub> high entropy alloy at room and cryogenic temperatures,» *Acta Materialia*, τόμ. 165, pp. 228-240, 2018.
- [62] J. Y. He, H. Wang, H. L. Huang, X. D. Xu, M. W. Chen, Y. Wu και Z. P. Lu, «A precipitation-hardened high-entropy alloy with outstanding tensile properties,» *Acta Materialia*, τόμ. 102, pp. 187-196, 2015.
- [63] M. H. Tsai, H. Yuan, G. Cheng, W. Xu, K. Y. Tsai, C. W. Tsai και Y. T. Zhu, «Morphology, structure and composition of precipitates in Al<sub>0.3</sub>CoCrCu<sub>0.5</sub>FeNi high-entropy alloy,» *Intermetallics*, τόμ. 32, pp. 329-336, 2012.
- [64] S. T. Chen, W. Y. Tang, Y. F. Kuo, S. Y. Chen, C. H. Tsau, T. T. Shun και J. W. Yeh, «Microstructure and properties of age-hardenable Al<sub>x</sub>CrFe<sub>1.5</sub>MnNi<sub>0.5</sub> alloys,» *Materials Science and Engineering: A*, τόμ. 527, αρ. 21-22, pp. 5818-5825, 2010.

- [65] L. C. Tsao, C. S. Chen και C. P. Chu, «Age hardening reaction of the Al<sub>0.3</sub>CrFe<sub>1.5</sub>MnNi<sub>0.5</sub> high entropy alloy,» *Materials & Design (1980-2015)*, τόμ. 36, pp. 854-858, 2011.
- [66] F. Otto, A. Dlouhý, C. Somsen, H. Bei, G. Eggeler και E. P. George, «The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy,» *Acta Materialia*, τόμ. 61, αρ. 15, pp. 5743-5755, 2013.
- [67] B. Gludovatz, A. Hohenwarter, D. Catoor, E. H. Chang, E. P. George και R. O. Ritchie, «A fracture-resistant high-entropy alloy for cryogenic applications,» *Science*, τόμ. 345, αρ. 6201, pp. 1153-1158, 2014.
- [68] J. William D. Callister, *Επιστήμη και τεχνολογία των υλικών*, Εκδόσεις Τζιόλα, 2008.
- [69] J. R. (. Davis, *Corrosion: Understanding the basics*, Asm International, 2000.
- [70] A. Λεκάτου, *Η διάβρωση και προστασία των μετάλλων με απλά λόγια*, Νημερτής, 2013, pp. 228-235.
- [71] K. W. Chan και S. C. Tjong, «Effect of Secondary Phase Precipitation on the Corrosion Behavior of Duplex Stainless Steels,» *Materials*, τόμ. 7, αρ. 7, pp. 5268-5304, 2014.
- [72] . Q. H. Li, T. M. Yue, Z. N. Guo και X. Lin, «Microstructure and Corrosion Properties of AlCoCrFeNi High Entropy Alloy Coatings Deposited on AISI 1045 Steel by the Electrospark Process,» *Metallurgical and materials transactions A*, τόμ. 44, pp. 1767-1778, 2012.
- [73] Y. Chen, T. Duval, U. D. Hung, J. W. Yeh και H. C. Shih, «Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys—a comparison with type-304 stainless steel,» *Corrosion science*, τόμ. 47, αρ. 9, pp. 2257-2279, 2005.
- [74] Y. Qiu, M. A. Gibson, H. L. Fraser και N. Birbilis, «Corrosion characteristics of high entropy alloys,» *Materials Science and Technology*, τόμ. 31, αρ. 10, pp. 1235-1243, 2015.
- [75] W. Chai, T. Lu και Y. Pan, «Corrosion behaviors of FeCoNiCr<sub>x</sub> (x= 0, 0.5, 1.0) multi-principal element alloys: Role of Cr-induced segregation,» *Intermetallics*, τόμ. 116, p. 106654, 2019.
- [76] L. Wang, D. Mercier, S. Zanna, A. Seyeux, M. Laurent-Brocq, L. Perriere και P. Marcus, «Study of the surface oxides and corrosion behaviour of an equiatomic CoCrFeMnNi high entropy alloy by XPS and ToF-SIMS,» *Corrosion Science*, τόμ. 167, p. 108507, 2020.
- [77] X. Chen, J. Hu, Y. Liu and F. Xiang, "Corrosion Behavior in Nitric Acid Solution and Tensile Properties of (CuFeNiMn)<sub>1-x</sub>Cr<sub>x</sub> HEAs," *Metals and Materials International*, vol. 27, pp. 2230-2238, 2020.
- [78] Y. F. Kao, T. D. Lee, S. K. Chen και Y. S. Chang, «Electrochemical passive properties of Al<sub>x</sub>CoCrFeNi (x = 0, 0.25, 0.50, 1.00) alloys in sulfuric acids,» *Corrosion Science*, τόμ. 52, αρ. 3, pp. 1026-1034, 2009.

- [79] C. P. Lee, C. C. Chang, Y. Y. Chen, J. W. Yeh και H. C. Shih, «Effect of the aluminium content of  $\text{Al}_x\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}$  high-entropy alloys on the corrosion behaviour in aqueous environments,» *Corrosion Science*, τόμ. 50, αρ. 7, pp. 2053-2060, 2008.
- [80] Y. J. Hsu, W. C. Chiang και J. K. Wu, «Corrosion behavior of  $\text{FeCoNiCrCu}_x$  high-entropy alloys in 3.5% sodium chloride solution,» *Materials Chemistry and Physics*, τόμ. 92, αρ. 1, pp. 112-117, 2005.
- [81] B. Ren, Z. X. Liu, D. M. Li, L. Shi, B. Cai και M. X. Wang, «Corrosion behavior of  $\text{CuCrFeNiMn}$  high entropy alloy system in 1M sulfuric acid solution,» *Materials and corrosion*, τόμ. 63, αρ. 9, pp. 828-834, 2011.
- [82] M. A. Hemphill, T. Yuan, G. Y. Wang, J. Yeh, C. W. Tsai, A. Chuang και P. K. Liaw, «Fatigue behavior of  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrCuFeNi}$  high entropy alloys,» *Acta Materialia*, τόμ. 60, αρ. 16, pp. 5723-5734, 2012.
- [83] A. Mazzarolo, M. Curioni, A. Vincenzo, P. Skeldon και G. E. Thompson, «Anodic growth of titanium oxide: Electrochemical behaviour and morphological evolution,» *Electrochimica Acta*, τόμ. 75, pp. 288-295, 2012.
- [84] X. F. Wang, Y. Zhang, Y. Qiao και G. L. Chen, «Novel microstructure and properties of multicomponent  $\text{CoCrCuFeNiTi}_x$  alloys,» *Intermetallics*, τόμ. 15, αρ. 3, pp. 357-362, 2006.
- [85] B. Ren, R. F. Zhao, Z. X. Liu, S. K. Guan και H. S. Zhang, «Microstructure and properties of  $\text{Al}_{0.3}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}\text{Ti}_x$  and  $\text{Al}_{0.3}\text{CrFe}_{1.5}\text{MnNi}_{0.5}\text{Si}_x$  high-entropy alloys,» *Rare Metals*, τόμ. 33, pp. 149-154, 2014.
- [86] G. W. Stachowiak, *Wear, Materials, Mechanisms and Practice*, Wiley, 2005.
- [87] H. A. Abdel-Aal, «On the Influence of Thermal Properties on Wear Resistance of Rubbing Metals at Elevated Temperatures,» *Journal of Tribology*, τόμ. 122, αρ. 3, pp. 657-660, 2000.
- [88] T. F. J. Quinn, «Review of oxidational wear Part I: The origins of oxidational wear,» *Tribology International*, τόμ. 16, αρ. 5, pp. 257-271, 1983.
- [89] W. B. Li, J. L. Henshall, R. M. Hooper και K. E. Easterling, «The Mechanisms of Indentation Creep,» *Acta metallurgica et materialia*, τόμ. 39, αρ. 12, pp. 3099-3110, 1991.
- [90] Z. M. Jiao, M. Y. Chu, H. J. Yang, Z. H. Wang και J. W. Qiao, «Nanoindentation characterised plastic deformation of a  $\text{Al}_{0.5}\text{CoCrFeNi}$  high entropy alloy,» *Materials science and technology*, τόμ. 31, αρ. 10, pp. 1244-1249, 2015.
- [91] Y. Ma, Y. H. Feng, T. T. Debela, G. J. Peng και T. H. Zhang, «Nanoindentation study on the creep characteristics of high-entropy alloy films  $\text{Q}_{\text{fcc}}$  versus  $\text{bcc}$  structures,» *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, τόμ. 54, pp. 395-400, 2015.

- [92] Z. S. Ma, . S. G. Long, Y. C. Zhou και Y. Pan, «Indentation scale dependence of tip-in creep behavior in Ni thin films,» *Scripta Materialia*, τόμ. 59, αρ. 2, pp. 195-198, 2008.
- [93] P. H. Lin, H. S. Chou, J. C. Huang, W. S. Chuang, J. S. C. Jang και T. G. Nieh, «Elevated-temperature creep of high entropy alloys via nanoindentation,» *MRS Bulletin*, τόμ. 44, αρ. 11, pp. 860-866, 2019.
- [94] A. E. Karantzalis, D. Sioulas, A. Poulia, C. Mathiou και E. Georgatis, «A first approach on the assessment of the creep behavior of MoTaNbVxTi high entropy alloys by indentation testing,» *SN Applied Sciences*, pp. 1-10, 2020.
- [95] L. Zhang, P. Yu, H. Cheng, H. Zhang, H. Diao και Y. Shi, «Nanoindentation Creep Behavior of an Al<sub>0.3</sub>CoCrFeNi High-Entropy Alloy,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, τόμ. 47, pp. 5871-5875, 2016.
- [96] . J. M. Torralba Castelló, P. Alvaredo Olmos και A. Garcia Junceda Ameigenda, «High-entropy alloy fabricated via powder metallurgy.A critical review,» *Powder Metallurgy*, 2019.
- [97] O. N. Senkov, G. B. Wilks, J. M. Scott και D. B. Miracle, «Mechanical properties of Nb<sub>25</sub>Mo<sub>25</sub>Ta<sub>25</sub>W<sub>25</sub> and V<sub>20</sub>Nb<sub>20</sub>Mo<sub>20</sub>Ta<sub>20</sub>W<sub>20</sub> refractory high entropy alloys,» *Intermetallics*, τόμ. 19, αρ. 5, pp. 698-706, 2011.
- [98] O. Maulik, D. Kumar, S. Kumar, S. K. Dewangan και V. Kumar, «Structure and Properties of Light Weight High Entropy Alloys: A Brief Review,» *Materials Research Express*, τόμ. 5, αρ. 5, p. 052001, 2017.
- [99] K. M. Youssef, A. J. Zaddach, . C. Niu, D. L. Irving και C. C. Koch, «A Novel Low-Density, High-Hardness, High-entropy Alloy with Close-packed Single-phase Nanocrystalline Structures,» *Materials Research Letters*, τόμ. 3, αρ. 2, pp. 95-99, 2014.
- [100] V. H. Hammond, M. A. Atwater, K. A. Darling, H. Q. Nguyen και L. J. Kecskes, «Equal-Channel Angular Extrusion of a Low-Density High-Entropy Alloy Produced by High-Energy Cryogenic Mechanical Alloying,» *JOM*, τόμ. 66, pp. 2021-2029, 2014.
- [101] A. Manzoni, H. Daoud, R. Völkl, U. Glatzel και N. Wanderka, «Phase separation in equiatomic AlCoCrFeNi high-entropy alloy,» *Ultramicroscopy*, τόμ. 132, pp. 212-215, 2012.
- [102] Y. P. Wang, B. S. Li, M. X. Ren, C. Yang και H. Z. Fu, «Microstructure and compressive properties of AlCrFeCoNi high entropy alloy,» *Materials Science and Engineering: A*, τόμ. 491, αρ. 1-2, pp. 154-158, 2008.
- [103] J. W. Qiao, . S. G. Ma, E. W. Huang, C. P. Chuang, P. K. Liaw και Y. Zhang, «Microstructural characteristics and mechanical behaviors of AlCoCrFeNi high-entropy alloys at ambient

- and cryogenic temperatures,» *In Materials Science Forum*, τόμ. 688, pp. 419-425, Jul 2011.
- [104] Y. Zhang, S. G. Ma και J. W. Qiao, «Morphology Transition from Dendrites to Equiaxed Grains for AlCoCrFeNi High-Entropy Alloys by Copper Mold Casting and Bridgman Solidification,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, τόμ. 43, pp. 2625-2630, 2011.
- [105] K. B. Zhang, Z. Y. Fu, J. Y. Zhang, W. W. M., H. Wang, Y. C. Wang και Q. J. Zhang, «Characterization of Nanocrystalline CoCrFeNiCuAl High-entropy Alloy Powder Processed by Mechanical Alloying,» *Materials Science Forum*, τόμ. 620, pp. 383-386, 2009.
- [106] N. H. Tariq, M. Naeem, B. A. Hasan, J. I. Akhter και M. Siddique, «Effect of W and Zr on structural, thermal and magnetic properties of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy,» *Journal of Alloys and Compounds*, τόμ. 556, pp. 79-85, 2012.
- [107] V. Dolique, A. L. Thomann, P. Brault, Y. Tessier και P. Gillon, «Complex structure/composition relationship in thin films of AlCoCrCuFeNi high entropy alloy,» *Materials Chemistry and Physics*, τόμ. 117, αρ. 1, pp. 142-147, 2009.
- [108] S. Singh, N. Wanderka, B. Murty, U. Glatzel και J. Banhart, «Decomposition in multi-component AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy,» *Acta Materialia*, τόμ. 59, αρ. 1, pp. 182-190, 2010.
- [109] A. Munitz, M. J. Kaufman και R. Abbaschian, «Liquid phase separation in transition element high entropy alloys,» *Intermetallics*, τόμ. 86, pp. 59-72, 2017.
- [110] A. V. Kuznetsov, D. G. Shaysultanov, N. D. Stepanov, G. A. Salishchev και O. N. Senkov, «Tensile properties of an AlCrCuNiFeCo high-entropy alloy in as-cast and wrought conditions,» *Materials Science and Engineering: A*, τόμ. 533, pp. 107-118, 2012.
- [111] S. Varalakshmi, M. Kamaraj και B. S. Murty, «Formation and Stability of Equiatomic and Nonequiatomic Nanocrystalline CuNiCoZnAlTi High-Entropy Alloys by Mechanical Alloying,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, τόμ. 41, pp. 2703-2709., 2010.
- [112] O. N. Senkov, J. M. Scott, S. V. Senkova, F. Meisenkothen, D. B. Miracle και C. F. Woodward, «Microstructure and elevated temperature properties of a refractory TaNbHfZrTi alloy,» *Journal of Materials Science*, τόμ. 47, pp. 4062-4074, 2012.
- [113] M. Zhang, X. Zhou και J. Li, «Microstructure and Mechanical Properties of a Refractory CoCrMoNbTi High-Entropy Alloy,» *Journal of Materials Engineering and Performance*, τόμ. 26, pp. 3657-3665, 2017.
- [114] G. Laplanche, P. Gadaud, O. Horst, F. Otto, G. Eggeler και E. P. George, «Temperature dependencies of the elastic moduli and thermal expansion coefficient of an equiatomic, single-phase CoCrFeMnNi high-entropy alloy,» *Journal of Alloys and Compounds*, τόμ. 623, pp. 348-353, 2014.

- [115] H. Peng, Z. Lin, R. Li, P. Niu και Z. Zhang, «Corrosion Behavior of an Equiatomic CoCrFeMnNi High-Entropy Alloy- a Comparison Between Selective Laser Melting and Cast,» 2020.
- [116] B. Liu, L. Xu, Y. Liu, J. Wang και Q. Fang, «Effect of cold working and annealing on microstructure and properties of powder metallurgy high entropy alloy,» *Science China Technological Sciences*, τόμ. 61, pp. 197-203, 2017.
- [117] S. Varalakshmi, M. Kamaraj και B. S. Murty, «Formation and Stability of Equiatomic and Nonequiatomic Nanocrystalline CuNiCoZnAlTi High-Entropy Alloys by Mechanical Alloying,» *Metallurgical and Materials Transactions A*, τόμ. 41, pp. 2703-2709, 2010.
- [118] Q. Lin, J. Liu, X. An, H. Wang, Y. Zhang και X. Liao, «Cryogenic-deformation-induced phase transformation in an FeCoCrNi high-entropy alloy,» *Materials Research Letters*, τόμ. 6, αρ. 4, pp. 236-243, 2018.
- [119] T. Huang, L. Jiang, C. Zhang, H. Jiang, Y. Lu και T. Li, «Effect of carbon addition on the microstructure and mechanical properties of CoCrFeNi high entropy alloy,» *Science China Technological Sciences*, pp. 117-123, 2017.
- [120] M. Vaidya, K. G. Pradeep, B. Murty, G. Wilde και S. V. Divinski, «Bulk tracer diffusion in CoCrFeNi and CoCrFeMnNi high entropy alloys,» *Acta Materialia*, τόμ. 146, pp. 211-224, 2018.
- [121] V. Dolique, A. L. Thomann, P. Brault, Y. Tessier και P. Gillon, «Complex structure/composition relationship in thin films of AlCoCrCuFeNi high-entropy alloy,» 2009.
- [122] K. B. Zhang, Z. Y. Fu, J. Y. Zhang, W. M. Wang, H. Wang, Y. C. Wang και Q. J. Zhang, «Characterization of Nanocrystalline CoCrFeNiCuAl High-entropy Alloy Powder Processed by Mechanical Alloying,» σε *In Materials Science Forum*, 2009.
- [123] K. B. Zhang, Z. Y. Fu, J. Y. Zhang, W. M. Wang, H. Wang, Y. C. Wang και Q. J. Zhang, «Characterization of Nanocrystalline CoCrFeNiCuAl High-entropy Alloy Powder Processed by Mechanical Alloying,» σε *In Materials Science Forum*, 2009.
- [124] C. H. Tsau, «Phase transformation and mechanical behavior of TiFeCoNi alloy during annealing,» *Materials Science and Engineering: A*, τόμ. 501, αρ. 1-2, pp. 81-86, 2008.
- [125] M. Feuerbacher, M. Heidelmann και C. Thomas, «Hexagonal High-entropy Alloys,» *Materials Research Letters*, τόμ. 3, αρ. 1, pp. 1-6, 2014.
- [126] M. C. Gao και D. E. Alman, «Searching for Next Single-Phase High-Entropy Alloy Compositions,» *Entropy*, τόμ. 15, αρ. 10, pp. 4504-4519, 2013.



- [127] E. J. Pickering, A. W. Carruthers, P. J. Barron, . S. C. Middleburgh, . D. E. Armstrong και A. S. Gandy, «High-Entropy Alloys for Advanced Nuclear Applications,» *Entropy*, τόμ. 23, αρ. 3, p. 98, 2021.
- [128] S. Chikumba και V. V. Rao, «High Entropy Alloys :Development and applications,» σε *In 7th International Conference on Latest Trends in Engineering & Technology*, 2015.
- [129] V. Braic, M. Balaceanu, M. Braic, A. Vladescu, S. Panseri και A. Russo, «Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications,» *Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials*, τόμ. 10, pp. 197-205, 2012.
- [130] F. Granberg, K. Nordlund, M. Ullah, K. Jin, C. Lu, H. Bei και Y. Zhang, «Mechanism of Radiation Damage Reduction in Equiatomic Multicomponent Single Phase Alloys,» *Physical review letters*, τόμ. 116, αρ. 13, p. 135504, 2016.
- [131] M. Sahlberg, D. Karlsson, C. Zlotea και U. Jansson, «Superior hydrogen storage in high entropy alloys,» *Scientific reports*, τόμ. 6, p. 36770, 2016.
- [132] Y. Zhao, D. H. Lee, M. Y. Seok, J. A. Lee, M. P. Phaniraj, J. Y. Suh και J. I. Jang, «Resistance of CoCrFeMnNi high-entropy alloy to gaseous hydrogen embrittlement,» *Scripta Materialia*, τόμ. 135, pp. 54-58, 2017.
- [133] H. Luo, Z. Li και D. Raabe, «Hydrogen enhances strength and ductility of an equiatomic high entropy alloy,» *Scientific reports*, τόμ. 7, αρ. 1, p. 9892, 2017.
- [134] R. C. Lin, T. K. Lee, D. H. Wu και Y. C. Lee, «A Study of Thin Film Resistors Prepared Using Ni-Cr-Si-Al-Ta High Entropy Alloy,» *Advances in Materials Science and Engineering*, p. 847191, Jan 2015.
- [135] S. K. Chen και Y. F. Kao, «Near-constant resistivity in 4.2-360 K in a B2 Al<sub>2</sub>0.08CoCrFeNi,» *AIP Advances*, τόμ. 2, αρ. 1, 2012.
- [136] C. Jiang, R. Li, X. Wang, H. Shang, Y. Zhang και P. K. Liaw, «Diffusion Barrier Performance of AlCrTaTiZr/AlCrTaTiZr-N High-Entropy Alloy Films for Cu/Si Connect System,» *Entropy*, τόμ. 22, αρ. 2, p. 234, 2020.
- [137] P. Koželj, S. Vrtnik, A. Jelen, S. Jazbec, Z. Jagličić, S. Maiti και J. Dolinšek, «Discovery of a Superconducting High-Entropy Alloy,» *Physical review letters*, τόμ. 113, αρ. 10, p. 107001, 2014.
- [138] K. Jasiewicz, B. Wiendlocha, P. Korbeń, S. Kaprzyk και J. Tobola, «Superconductivity of Ta<sub>34</sub>Nb<sub>33</sub>Hf<sub>8</sub>Zr<sub>14</sub>Ti<sub>11</sub> high entropy alloy from first principles calculations,» *Rapid Research Letters*, τόμ. 10, αρ. 5, pp. 415-419, 2016.

- [139] S. G. Ma και Y. Zhang, «Effect of Nb addition on the microstructure and properties of AlCoCrFeNi high-entropy alloy,» *Science and Engineering: A*, τόμ. 532, pp. 480-486, 2011.
- [140] X. F. Wang, Y. Zhang, Y. Qiao και G. L. Chen, «Novel microstructure and properties of multicomponent CoCrCuFeNiTi alloys,» *Intermetallics*, τόμ. 15, αρ. 3, pp. 357-362, 2007.
- [141] M. Dornbusch, *Corrosion Analysis*, CRC Press, 2019.
- [142] N. Derimow και R. Abbaschian, «Liquid Phase Separation in High-Entropy Alloys—A Review,» *Entropy*, τόμ. 20, αρ. 11, p. 890, 2018.
- [143] A. Munitz, M. J. Kaufman, J. P. Chandler, H. Kalaantari και R. Abbaschian, «Melt separation phenomena in CoNiCuAlCr high entropy alloy containing silver,» *Materials Science and Engineering: A*, pp. 633-642, 2012.
- [144] W. J. Hung, T. T. Shun και C. J. Chiang, «Effects of reducing Co content on microstructure and mechanical properties of CoCrFeNiTi<sub>0.3</sub> high-entropy alloys,» *Materials Chemistry and Physics*, τόμ. 210, pp. 170-175, 2018.
- [145] A.D.SARKAR, *Wear of metals*, PERGAMON PRESS, 1976.
- [146] G. Straffelini, *Friction and wear*, Springer, 2015.
- [147] A. G. Lekatou, A. Poulia, H. Mavros και A. E. Karantzalis, «Thermal Treatment, Sliding Wear and Saline Corrosion of Al In Situ Reinforced with Mg<sub>2</sub>Si and Ex Situ Reinforced with TiC Particles,» *Journal of Materials Engineering and Performance*, τόμ. 27, pp. 5030-5039, 2018.
- [148] J. Y. He, W. H. Liu, H. Wang, Y. Wu, X. J. Liu, T. G. Nieh και Z. P. Lu, «Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system,» *Acta Materialia*, τόμ. 62, pp. 105-113, 2013.
- [149] W. Martiensen, *Handbook of Materials Data*, Springer, 2018.
- [150] W. C. Oliver και G. M. Pharr, «Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology,» *Journal of materials research*, τόμ. 19, αρ. 1, pp. 3-20, 2003.
- [151] D. Wang, J. Tan, C. J. Li, X. M. Qin και S. F. Guo, «Enhanced creep resistance of Ti<sub>30</sub>Al<sub>25</sub>Zr<sub>25</sub>Nb<sub>20</sub> high-entropy alloy at room temperature,» *Journal of Alloys and Compounds*, τόμ. 885, p. 161038, 2021.
- [152] Y. Ma, Y. H. Feng, T. T. Debela, G. J. Peng και T. H. Zhang, «Nanoindentation study on the creep characteristics of high-entropy alloy films: fcc versus bcc structures,» *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials*, τόμ. 54, pp. 395-400, 2016.

- [153] P. F. Yu, S. D. Feng, G. S. Xu, X. L. Guo, Y. Y. Wang, W. Zhao και R. P. Liu, «Room-temperature creep resistance of Co-based metallic glasses,» *Scripta Materialia*, τόμ. 90, pp. 45-48, 2014.
- [154] Q. Wei, S. Cheng, K. T. Ramesh και E. Ma, «Effect of nanocrystalline and ultrafine grain sizes on the strain rate sensitivity and activation volume: fcc versus bcc metals,» *Materials Science and Engineering: A*, τόμ. 381, αρ. 1-2, pp. 71-79, 2004.
- [155] A. E. Karantzalis, A. Poulia, S. Kamnis, A. Sfikas, A. Fotsis και E. Georgatis, «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*, τόμ. 1, αρ. 1, pp. 70-92, 2022.
- [156] P. S. Ian Hutchings, *Tribology, Friction and wear of engineering materials*, Second edition, Butterworth-Heinemann, 2016.
- [157] A. E. Karantzalis, D. Sioulas, A. Poulia, C. Mathiou και E. Georgatis, «A first approach on the assessment of the creep behavior of MoTaNbVxTi high entropy alloys by indentation testing,» *SN Applied Sciences*, pp. 1-10, 2020.
- [158] S. Öztürk, F. Alptekin, S. Önal, S. E. Sünbül, Ö. Şahin και K. İçin, «Effect of titanium addition on the corrosion behavior of CoCuFeNiMn high entropy alloy,» *Journal of Alloys and Compounds*, τόμ. 903, p. 163867, 2022.
- [159] X. W. Qiu, Y. P. Zhang και C. G. Liu, «Effect of Ti content on structure and properties of Al<sub>2</sub>CrFeNiCoCuTi<sub>x</sub> high-entropy alloy coatings,» *Journal of alloys and compounds*, τόμ. 585, pp. 282-286, 2013.
- [160] W. R. Wang, W. L. Wang, S. C. Wang, Y. C. Tsai, C. H. Lai και J. W. Yeh, «Effects of Al addition on the microstructure and mechanical property of Al<sub>x</sub>CoCrFeNi high-entropy alloys,» *Intermetallics*, τόμ. 26, pp. 44-51, 2012.
- [161] B. Liu, J. Wang, Y. Liu, Q. Fang, Y. Wu, S. Chen και C. T. Liu, «Microstructure and mechanical properties of equimolar FeCoCrNi high entropy alloy prepared via powder extrusion,» *Intermetallics*, τόμ. 75, pp. 25-30, 2016.
- [162] Z. Wang, S. Guo, Q. Wang, Z. Liu, J. Wang, Y. Yang και C. T. Liu, «Nanoindentation characterized initial creep behavior of a high-entropy-based alloy CoFeNi,» *Intermetallics*, τόμ. 53, pp. 183-186, 2014.
- [163] S. K. Chen, «Electrochemical Passive Properties of Al<sub>x</sub>CoCrFeNi (x = 0, 0.25, 0.50, 1.00) High-Entropy Alloys in Sulfuric Acids,» *Corrosion Resistance*, pp. 133-156.
- [164] C. Li, J. Li, M. Zhao και Q. Jiang, «Effect of aluminum contents on microstructure and properties of Al<sub>x</sub>CoCrFeNi alloys,» *Journal of Alloys and Compounds*, 2010.