



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**Αξιολόγηση της δυνατότητας παρασκευής κράματος μέσης
εντροπίας TiAlCrV με μεθόδους προσθετικής κατασκευής
(Additive Manufacturing)**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Δημήτριος Κιούσης

Επιβλέπων : Dr. – Ing. Σπύρος Παπαευθυμίου, Αναπληρωτής Καθηγητής

ΑΘΗΝΑ, Μάρτιος, 2021



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**Αξιολόγηση της δυνατότητας παρασκευής κράματος μέσης
εντροπίας TiAlCrV με μεθόδους προσθετικής κατασκευής
(Additive Manufacturing)**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

Δημήτριος Κιούσης

Επιβλέπων: **Επιβλέπων: Dr. – Ing. Σπύρος Παπαευθυμίου, Αναπληρωτής Καθηγητής**

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 17/03/2021

Σπ. Παπαευθυμίου, Αναπλ. Καθηγητής (Υπογραφή)

Γ. Φούρλαρης, Καθηγητής (Υπογραφή)

Π. Τσακιρίδης, Καθηγητής (Υπογραφή)

ΑΘΗΝΑ, Μάρτιος, 2021

Copyright © Δημήτριος Κιούσης, 2021

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία (Δ.Ε) αποτελεί προϊόν συνεργασίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών (Τομέας Επιστήμης και Τεχνολογίας Υλικών) του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ) με το Πανεπιστήμιο του Sheffield (The University of Sheffield) και την εταιρία ELKEME A.E. του ομίλου Viohalco S.A. .

Ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας (ΔΕ), αναπληρωτή καθηγητή ΕΜΠ κ. Σπύρο Α. Παπαευθυμίου για την συνεχή υποστήριξη και το αμείωτο ενδιαφέρον καθ' όλη τη διάρκεια εκπόνησης της ΔΕ, καθώς και για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου. Επίσης, τον ευχαριστώ για την ευκαιρία που μου έδωσε να πραγματοποιήσω τη ΔΕ μου σε συνεργασία με την βιομηχανία, μέσω της συνεργασίας του με τον κ. Κίμωνα Δανηλίδη, Γενικό Διευθυντή της ELKEME A.E., αλλά και σε συνεργασία με το Πανεπιστήμιο του Sheffield, μέσω της συνεργασίας του με τον καθηγητή κ. Russell Goodall. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστώ τους παραπάνω καθηγητές, αλλά και τον υποψήφιο διδάκτορα του Πανεπιστημίου του Sheffield κ. Σταυρουλάκη, που μου έδωσαν την δυνατότητα να διερευνήσω ένα ιδιαίτερο ερευνητικό μεταλλουργικό ζήτημα.

Ευχαριστώ πολύ για την εξαιρετική συνεργασία, καθώς και για τις παρατηρήσεις και σχετικές διορθώσεις ως προς τον σχεδιασμό, την συγγραφή και την παρουσίαση της ΔΕ μου τον υποψήφιο διδάκτορα του Πανεπιστημίου του Sheffield κ. Παναγιώτη-Παύλο Σταυρουλάκη και τους υποψήφιους διδάκτορες του Ε.Μ.Π. κ. Βασίλη Λουκαδάκη και κ. Σπύρο Χασκή.

Ευχαριστώ τους Δρ. Ευάγγελο Γαβαλά, κα. Κατσιβαρδά Μαριάννα και την υποψήφια διδάκτορα του Ε.Μ.Π. κα. Παπαδοπούλου Σοφία, για την υποστήριξη κατά την διεξαγωγή του πειραματικού μέρους της ΔΕ.

Τέλος, ένα μεγάλο ευχαριστώ στους γονείς μου Σπύρο και Όλγα και τα αδέρφια μου Κατερίνα και Νίκο, για την αμέριστη αγάπη και υποστήριξη τους.

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Μέρος της μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας αφορά το χαρακτηρισμό και την εύρεση της αιτίας αστοχίας των as-cast κραμάτων υψηλής εντροπίας: AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7.2}, η οποία παρατηρείται σε χαμηλή θερμοκρασία κατά την απόψυξη των δοκιμίων μετά την χύτευση και στερεοποίηση. Διαπιστώθηκε ότι πρόκειται για ψαθυρή περικρυσταλλική θραύση, η οποία οφείλεται στην μικρή ολκιμότητα των κραμάτων και στην ύπαρξη φάσεων με διαφορετικό μέτρο ελαστικότητας. Επιπρόσθετα αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας αποτέλεσε η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των παραπάνω κραμάτων, με την μέθοδο της γήρανσης, ώστε να καταστεί δυνατή η παρασκευή αντικειμένων με μεθόδους προσθετικής κατασκευής (Additive Manufacturing, AM). Η γήρανση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 700°C για 24 ώρες. Μέσω αυτής, ανακαλύφθηκε μηχανισμός γήρανσης στα δύο κράματα, ο οποίος είναι η ολοκλήρωση του μετασχηματισμού “order-disorder” της υπολειπόμενης μητρικής BCC_A2 δομής του κράματος, σε BCC_B2. Η γήρανση του ισοατομικού AlTiVCr δεν επιφέρει αισθητές αλλαγές στην δενδριτική μικροδομή του κράματος. Αντίθετα η γήρανση του AlTiVCr-Si_{7.2} οδηγεί σε εξάλειψη της δενδριτικής μορφολογίας σε ορισμένους κόκκους της μητρικής φάσης ενώ η ενδομεταλλική ένωση Ti₅Si₃ δεν επηρεάζεται από την διαδικασία. Με την γήρανση των δύο κραμάτων παρατηρείται μεγάλη αύξηση της μικροσκληρότητας των κραμάτων σε σύγκριση με αυτή των as-cast, αποτέλεσμα του μετασχηματισμού της μητρικής BCC_A2 δομής σε μητρική BCC_B2 δομή.

Abstract

A section of the research in this Diploma Thesis concerns the characterization and the examination of the reason behind the fracture of the as-cast AlTiVCr and AlTiVCr-Si_{7.2}, which is observed at low temperatures during the cooling of the specimens after the process of casting and solidification. It was found that both alloys fail due to a brittle intergranular fracture mechanism, which happens due to the low ductility of the alloys and the existence of phases with different values of elasticity. Furthermore, in this thesis, an aging process was conducted for both alloys, in the effort to achieve better mechanical properties and make the manufacturing of parts from AlTiVCr and AlTiVCr-Si_{7.2} using additive manufacturing methods (AM) possible. The aging process was conducted at a temperature of 700 °C for 24 hours. The result of this process was the discovery of the existence of an aging mechanism in the two alloys, which is the completion of the “order-disorder” transformation of the remaining BCC_A2 matrix, to a BCC_B2 matrix. The aging process of the isoatomic AlTiVCr does not cause any significant changes in the dendritic microstructure of the alloy. On the contrary, the aging process of the AlTiVCr-Si_{7.2} leads to the observation of grains in the matrix with non-dendritic morphology, while the intermetallic compound Ti₅Si₃ is not affected by the process. It is observed that there is a large increase in the microhardness between the aged alloys and the as-casts alloys. This is the result of the “order-disorder” transformation which takes part in the matrix.

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ	I
ΠΕΡΙΛΗΨΗ	II
Abstract	III
ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ	1
ΛΙΣΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ.....	4
1. Εισαγωγή.....	5
2. Θεωρητικό Μέρος	7
2.1. Κράματα υψηλής εντροπίας.....	7
2.1.1. Ιστορικά στοιχεία	7
2.1.2. Σχεδιασμός των HEAs	9
2.1.3. Τα τέσσερα κύρια φαινόμενα σε κράματα υψηλής εντροπίας	13
2.1.4. Κατηγορίες των HEAs	21
2.2. Κράμα υψηλής εντροπίας AlTiVCr	22
2.2.1. Ισοατομικό HEA AlTiVCr.....	22
2.2.2. Χαρακτηριστικά κραματικών στοιχείων	25
2.3. Additive Manufacturing	30
2.4. Σχηματισμός στερεών διαλυμάτων σε HEAs.....	31
2.4.1. Κανόνες Hume-Rothery	31
2.4.2. Κριτήρια για στερεά διαλύματα σε HEAs.....	32
2.4.3. Διμερή διαγράμματα φάσεων για το AlTiVCr.....	33
2.4.4. Κρυσταλλογραφία & Order-disorder transformation.....	35
3. Πειραματικό Μέρος	39
3.1. Πειραματική διαδικασία.....	39
3.1.1. Ληφθέντα δείγματα	39
3.1.2. Μέθοδος Vacuum Arc Melting	40
3.1.3. Μεταλλογραφική προετοιμασία.....	43
3.1.4. Χημική Προσβολή.....	45
3.1.5. Στερεοσκοπική παρατήρηση	47
3.1.6. Οπτική Μικροσκοπία	48
3.1.7. Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	48
3.1.8. Μικροσκληρομετρήσεις Vickers.....	49
3.1.9. Γήρανση δειγμάτων.....	50

3.2. Πειραματικά Αποτελέσματα	51
3.2.1. Αποτελέσματα στερεοσκοπικής παρατήρησης	51
3.2.2. Αποτελέσματα Οπτικής Μικροσκοπίας	56
3.2.3. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης της επιφάνειας θραύσης.....	67
3.2.4. Αποτελέσματα σκληρομετρήσεων	71
4. Συζήτηση για τα αποτελέσματα	74
4.1. Σχολιασμός αποτελεσμάτων θραυσίγονους επιφάνειας στα as-cast AlTiVCr & AlTiVCr-Si _{7,2}	74
4.2. Σχολιασμός και αξιολόγηση της γήρανσης των κραμάτων AlTiVCr & AlTiVCr-Si _{7,2}	75
4.3. Σχολιασμός αποτελεσμάτων και αξιολόγηση της δυνατότητας χρήσης των κραμάτων AlTiVCr & AlTiVCr-Si _{7,2} σε μεθόδους AM.....	77
4.4. Σχολιασμός και αξιολόγηση χημικής προσβολής των κραμάτων AlTiVCr & AlTiVCr-Si _{7,2}	79
5. Συμπεράσματα.....	80
6. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	82
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ.....	83
ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	86

ΛΙΣΤΑ ΣΧΗΜΑΤΩΝ

Σχήμα 1. Διάγραμμα με την εκθετική αύξηση των δυνατών ισοατομικών συνθέσεων με την αύξηση του αριθμού των κραματικών στοιχείων. Στο τριμερές διάγραμμα απεικονίζεται η περιοχή σχεδιασμού των συμβατικών κραμάτων και των κραμάτων υψηλής εντροπίας. [9]	9
Σχήμα 2. Σχηματική απεικόνιση της τυχαίας ανάμειξης στοιχείων, με το ίδιο ατομικό μέγεθος, σε ένα πολυσύνθετο κράμα. Στην περίπτωση αυτή η εντροπία διαμόρφωσης της ανάμειξης του κράματος είναι ισοδύναμη με εκείνη ενός ιδανικού αερίου. [9]	10
Σχήμα 3. Το ποσοστό των κραμάτων με N συστατικά που προβλέπεται να υπάρχουν ως στερεά διαλύματα (SS), ως ενδομεταλλικές φάσεις (IM), και ως μείγματα στερεών διαλυμάτων και ενδομεταλλικών φάσεων(SS + IM) [15].	16
Σχήμα 4. Σχηματική απεικόνιση του παραμορφωμένου πλέγματος σε HEAs [5].	17
Σχήμα 5. Σχηματική απεικόνιση της τυχαίας ανάμειξης στοιχείων, με διάφορα ατομικά μεγέθη, σε ένα πολυσύνθετο κράμα. Στην περίπτωση αυτή, η εντροπία διαμόρφωσης της ανάμειξης του κράματος εξαρτάται όχι μόνο από τη χημική σύνθεση αλλά και από το μέγεθος και τη στοίβαξη των ατόμων [9].	18
Σχήμα 6 α) Εικόνα από backscattered secondary electron του as-cast AlTiVCr, b) Μεγέθυνση της περιοχής που υποδεικνύεται από το βέλος στην εικόνα (6α), (c-f) Τα αποτελέσματα χαρτογράφησης EDS της περιοχής των ορίων του κόκκου για τα στοιχεία Al, V, Ti και Cr [51]. .	24
Σχήμα 7. Τοπογραφικοί χάρτες που δείχνουν τη στοιχειακή κατανομή των Al, Ti, V και Cr στο ισοατομικό HEA AlTiVCr [51].	24
Σχήμα 8. Δομή κρυστάλλου HCP της φάσης α και BCC της φάσης β του Ti [56].	29
Σχήμα 9. Απεικόνιση της δομής των ατόμων σε μια μοναδιαία κυψελίδα BCC και σε ένα σύνολο κυψελίδων στον τρισδιάστατο χώρο [66].	36
Σχήμα 10. Ληφθέντα δείγματα α) Δοκίμιο A1(δεξιά) και δοκίμιο A2 (αριστερά) b) Δοκίμιο B1 (μετά την γήρανση) και c) Δοκίμιο B2 (μετά την γήρανση).	40
Σχήμα 11. Η συσκευή “Arc 200” και πίνακας με τα κύρια στελέχη της συσκευής [71].	41
Σχήμα 12. Σχηματική απεικόνιση του θαλάμου τήξης της συσκευής “Arc 200”.	42
Σχήμα 13. Μικροτόμος Struers Minitom [78].	44
Σχήμα 14. Αυτόματο λειαντικό Struers Tegramin-30 [78].	45
Σχήμα 15. Συσκευή ηλεκτροχημικής προσβολής Stuers LectroPol-5 [78].	46
Σχήμα 16. Μικροσκόπιο στερεοσκοπικής παρατήρησης Nikon SMZ 1500 [81].	47
Σχήμα 17. Ανάστροφο Οπτικό Μικροσκόπιο Nikon Epiaphot 300.	48
Σχήμα 18. Σχηματική αναπαράσταση της δοκιμής Vickers [74].	49
Σχήμα 19. Μικροσκληρόμετρο Duramin-40 M1 [78].	50
Σχήμα 20. Αποτελέσματα στερεοσκοπικής μικροσκοπίας στην επιφάνεια θραύσης του δοκιμίου A1.	52
Σχήμα 21. Αποτελέσματα στερεοσκοπικής μικροσκοπίας στην επιφάνεια θραύσης του δοκιμίου A2(A).	54
Σχήμα 22. Αποτελέσματα στερεοσκοπικής μικροσκοπίας στην επιφάνεια θραύσης του δοκιμίου A2(B).	55

Σχήμα 23. Αποτελέσματα οπτικής μικροσκοπίας των δοκιμίων A1 και B1 σε διάφορες περιοχές των δοκιμίων.	57
Σχήμα 24. Αποτελέσματα οπτικής μικροσκοπίας των δοκιμίων A2 και B2 σε διάφορες περιοχές των δοκιμίων.	59
Σχήμα 25. Αποτελέσματα οπτικής μικροσκοπίας του δοκιμίου A1 για διάφορους χρόνους προσβολής με HF.	63
Σχήμα 26. Αποτελέσματα οπτικής μικροσκοπίας του δοκιμίου A2 για διάφορους χρόνους προσβολής με HF.	65
Σχήμα 27. Αποτελέσματα οπτικής μικροσκοπίας του δοκιμίου A1 έπειτα από ηλεκτροχημική προσβολή με αντιδραστήριο Barkers.	66
Σχήμα 28. Αποτελέσματα οπτικής μικροσκοπίας του δοκιμίου A2 έπειτα από ηλεκτροχημική προσβολή με αντιδραστήριο Barkers.	67
Σχήμα 29. Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης της επιφάνειας θραύσης του δοκιμίου A1 με την χρήση δευτερογενών ηλεκτρονίων.	68
Σχήμα 30. Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης της επιφάνειας θραύσης του δοκιμίου A1 με την χρήση δευτερογενών ηλεκτρονίων.	69
Σχήμα 31. Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης της επιφάνειας θραύσης του δοκιμίου A2 με την χρήση δευτερογενών ηλεκτρονίων.	70
Σχήμα 32. Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης της επιφάνειας θραύσης του δοκιμίου A2 με την χρήση δευτερογενών ηλεκτρονίων.	70

ΛΙΣΤΑ ΠΙΝΑΚΩΝ

Πίνακας 1. Σύγκριση των ΔG^{mix} , ΔH^{mix} και ΔS^{mix} για τις στοιχειακές φάσεις, τις ενδομεταλλικές φάσεις και τα τυχαία στερεά διαλύματα. Συμπεριλαμβάνεται και μια τέταρτη κατηγορία, αυτή των απλών ενώσεων. Ο παρακάτω πίνακας ισχύει αν θεωρηθεί κράμα υψηλής εντροπίας με n αριθμό στοιχείων, με ισχυρούς δεσμούς μεταξύ ανταγωνιστικών στοιχείων. Στην ΔH^{mix} δεν λαμβάνεται υπ' όψιν η ενέργεια παραμόρφωσης από την διαφορά μεγέθους των ατόμων του υλικού [2].	15
Πίνακας 2. Πειραματικές παράμετροι πυκνότητας και πρόβλεψης φάσεων για το κράμα AlTiVCr . [51].	23
Πίνακας 3. Εύρος αντοχών διαφόρων κατεργασμένων κραμάτων αλουμινίου [55].	27
Πίνακας 4. Ληφθέντα δείγματα.	39
Πίνακας 5. Χρόνοι έκθεσης στο αντιδραστήριο (HF) των δύο HEAs.	46
Πίνακας 6. Ηλεκτροχημική προσβολή Barkers των δύο HEAs.	46
Πίνακας 7. Συνθήκες γήρανσης των δοκιμίων B1 και B2.	50
Πίνακας 8. Αποτελέσματα διευρυμένης στοιχειακής ανάλυσης με EDS. Η περιεκτικότητα των στοιχείων είναι εκφρασμένη σε ποσοστό κατά άτομο ή “atomic %” μαζί με το υπολογιζόμενο σφάλμα ή “error (%)”.....	71
Πίνακας 9. Αποτελέσματα τοπικής στοιχειακής ανάλυσης (με EDS) στο παθητικό στρώμα της επιφάνειας των δοκιμίων. Η περιεκτικότητα των στοιχείων είναι εκφρασμένη σε ποσοστό κατά άτομο ή “atomic %” μαζί με το υπολογιζόμενο σφάλμα ή “error (%)”.....	71
Πίνακας 10. Συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων μικροσκοπιομέτρησης των δειγμάτων B1 (AlTiVCr με γήρανση) και B2 (AlTiVCr-Si _{7,2} με γήρανση) και σύγκριση με τα αποτελέσματα μικροσκοπιομέτρησης των as-cast AlTiVCr και as-cast AlTiVCr-Si _{7,2} της βιβλιογραφίας [76].	72

ΛΙΣΤΑ ΔΙΑΓΡΑΜΜΑΤΩΝ

Διάγραμμα 1. Ψευδό-διμερή διαγράμματα φάσεων των συστημάτων (α)AlTiVCr-B , (b) AlTiVCr-C και (c) AlTiVCr-Si [53].	25
Διάγραμμα 2. Το διμερές διάγραμμα φάσεων Ti-Al (T.B. Massalski, 1990). [56]	34
Διάγραμμα 3. Το διμερές διάγραμμα φάσεων Cr-V . [64]	35
Διάγραμμα 4. Μέση τιμή των μετρήσεων μικροσκληρότητας και η τυπική απόκλιση του εκάστοτε δοκιμίου και σύγκριση με τα αποτελέσματα μικροσκληρομέτρησης των as-cast AlTiVCr και as-cast AlTiVCr-Si _{7.2} της βιβλιογραφίας [76]	73
Διάγραμμα 5. Προτεινόμενα στάδια ψύξης των AlTiVCr και AlTiVCr-Si _{7.2} για την αποφυγή θραύσης κατά την ψύξη	78
Διάγραμμα 6. Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης με EDS σε περιοχή του δοκιμίου A1.	83
Διάγραμμα 7. Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης με EDS σε περιοχή του δοκιμίου A2.	83
Διάγραμμα 8. Αποτελέσματα τοπικής στοιχειακής ανάλυσης με EDS στο παθητικό στρώμα της επιφάνειας του δοκιμίου B1.	84
Διάγραμμα 9. Αποτελέσματα τοπικής στοιχειακής ανάλυσης με EDS στο παθητικό στρώμα της επιφάνειας του δοκιμίου B2.	84
Διάγραμμα 10. Αποτελέσματα των μετρήσεων μικροσκληρότητας του δοκιμίου B1.	85
Διάγραμμα 11. Αποτελέσματα των μετρήσεων μικροσκληρότητας του δοκιμίου B2.	85

1. Εισαγωγή

Η χρήση των μετάλλων και η κατασκευή μεταλλικών αντικειμένων/εργαλείων, από τον άνθρωπο, υπολογίζεται ότι ξεκίνησε περίπου πριν από 3000 χρόνια. Στην συνέχεια για την βελτίωση των ιδιοτήτων των μετάλλων ο άνθρωπος ανέπτυξε τα κράματα. Η κραμάτωση των μετάλλων είναι μια τεχνική που χρησιμοποιείται από καιρό για να προσδώσει επιθυμητές ιδιότητες στα μεταλλικά υλικά. Τυπικά, περιλαμβάνει την προσθήκη σχετικά μικρών ποσοτήτων δευτερευόντων στοιχείων σε ένα πρωτεύον στοιχείο/μέταλλο. Τους τελευταίους αιώνες έχουν μελετηθεί και χρησιμοποιηθεί υψηλότερες ποσότητες κραματικών στοιχείων σε διμερή κράματα όπως το κράμα χαλκού με υψηλή συγκέντρωση κασσιτέρου. Ταυτόχρονα έχουν μελετηθεί και σχεδιαστεί κράματα με πολύ μικρές διαφορετικές κραματικές προσθήκες (μικροκραματικές προσθήκες). Από αυτά τα διμερή κράματα μέχρι τα μικροκραματωμένα κράματα παρατηρήθηκε σημαντική εξέλιξη που οδήγησε στην ανάπτυξη των ισχυρά κραματωμένων χαλύβων και την ανακάλυψη των υπερκραμάτων, τον περασμένο αιώνα. Εν τούτης, σε όλες τις παραπάνω κατηγορίες κραμάτων υπάρχει πάντα ένα κύριο μεταλλικό στοιχείο που βρίσκεται σε αρκετά μεγαλύτερη συγκέντρωση από όλα τα άλλα κραματικά στοιχεία του εκάστοτε κράματος. Ένα επαναστατικό βήμα στην εξέλιξη των σχεδιαζόμενων κραμάτων συνέβη τα τέλη του 20^{ου} αιώνα, όταν οι Jien-Wei Yeh και Brian Cantor ανέφεραν, την ανάπτυξη κραμάτων, με ισοατομική ή σχεδόν ισοατομική αντιστοιχία των μεταλλικών στοιχείων που αποτελούν το κράμα. Πολλά από αυτά τα κράματα χαρακτηρίστηκαν ως μονοφασικά στερεά διαλύματα [1,2].

Η πρώτη επίσημη δημοσίευση για τα κράματα υψηλής εντροπίας έγινε το 2002, αν και πηγές αναφέρουν ότι η μελέτη αυτών των κραμάτων ξεκίνησε από τα μέσα του 20^{ου} αιώνα [1,3]. Τα κράματα υψηλής-εντροπίας (High-Entropy alloys-HEAs) έχουν αναδειχθεί πλέον ως σημαντική κατηγορία υλικών με τεράστιες προοπτικές τόσο στο επίπεδο της θεμελιώδους κατανόησης των κραμάτων όσο και στις πιθανές εφαρμογές τους [1]. Έως το 2019 τα συνολικά άρθρα που δημοσιεύτηκαν και αφορούσαν τα HEAs ανέρχονταν στα 2886 [75]. Μία από αυτές τις κατηγορίες των νέων αυτών κραμάτων είναι τα κράματα υψηλής εντροπίας με χαμηλή πυκνότητα ή “lightweight high-entropy alloys” (LWHEAs). Η αναζήτηση κραμάτων υψηλής εντροπίας με χαμηλή πυκνότητα αποσκοπεί στην δημιουργία υλικών, υψηλών ειδικών μηχανικών ιδιοτήτων. Ωστόσο, τα περισσότερα LWHEAs που έχουν σχεδιαστεί παρουσιάζουν μειωμένη ολκιμότητα. Εφόσον ξεπεραστούν τα προβλήματα της χαμηλής ολκιμότητας, οι εφαρμογές τους εντοπίζονται στους τομείς των μεταφορών, της βιοϊατρικής και της ενέργειας [1,3].

Τα AlTiVCr και AlTiVCr-Si₅ αποτελούν χαρακτηριστικά παραδείγματα κραμάτων που συνδυάζουν στοιχεία των κατηγοριών LWHEAs και Refractory HEAs (RHEAs). Το μονοφασικό AlTiVCr χαρακτηρίζεται από χαμηλή πυκνότητα (5.06 gr/cm³) και σχετικά υψηλή μακροσκληρότητα (498 HV). Τα στοιχεία του αλουμινίου, τιτανίου, βαναδίου και χρωμίου αποτελούν ιδανικά κύρια κραματικά στοιχεία, καθώς έχουν χαμηλότερη πυκνότητα και κόστος σε σχέση με πολλά κραματικά στοιχεία των κραμάτων υψηλής

εντροπίας, ενώ η επεξεργασία τους μπορεί να γίνει με συμβατικές μεθόδους [51]. Στο AlTiVCr-Si₅ μέσω της μικροπροσθήκης πυριτίου βελτιώνονται ακόμα περισσότερο οι φυσικές και μηχανικές ιδιότητες του ισοατομικού AlTiVCr. Το AlTiVCr-Si₅ παρουσιάζει διφασική μικροδομή, η οποία αποτελείται από την ίδια μητρική φάση με το AlTiVCr και την ενδομεταλλική ένωση του Ti₅Si₃. Η μικροσκληρότητα του υλικού είναι 679 HV και έχει θεωρητική πυκνότητα μεταξύ 4.7 και 4.9 g/cm³ [53]. Ο συνδυασμός της υψηλής σκληρότητας και πυκνότητας, μαζί με το σχετικά χαμηλό κόστος των στοιχείων, καθιστούν αναγκαία τη περαιτέρω μελέτη του συστήματος του AlTiVCr-Si₅. Ωστόσο, δεν έχει διερευνηθεί η ικανότητα παρασκευής του συγκεκριμένου κραματικού συστήματος με μεθόδους προσθετικής κατασκευής (Additive Manufacturing-AM). Η μέθοδος προσθετικής κατασκευής (Additive Manufacturing-AM) είναι μια μέθοδος που κατέστη δυνατή, με την τεχνολογική πρόοδο και την μετάβαση από αναλογικές σε ψηφιακές διαδικασίες. Ο όρος “additive manufacturing” αναφέρεται σε τεχνολογίες που αναπτύσσουν τρισδιάστατα αντικείμενα με την προσθήκη υλικού υπό μορφή στρώσεων, το ένα πάνω στο άλλο. Κάθε διαδοχική στρώση συνδέεται με την προηγούμενη στρώση του τηγμένου ή μερικώς τηγμένου υλικού [60, 61].

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκαν τα χαρακτηριστικά και τα αίτια της αστοχίας των as-cast AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7.2} που παρατηρούνται κατά την εκτεταμένη ψύξη των δοκιμίων μετά την χύτευση και στερεοποίηση. Στόχο της παρούσας μελέτης αποτέλεσε η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7.2} με την μέθοδο της γήρανσης, ώστε να καταστεί δυνατή η παρασκευή αντικειμένων από AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7.2} με μεθόδους προσθετικής κατασκευής (Additive Manufacturing). Η γήρανση και των δύο κραμάτων πραγματοποιήθηκε στους 700°C για 24 ώρες. Πραγματοποιήθηκε σύγκριση των κραμάτων μεταξύ των as-cast και των δειγμάτων μετά την γήρανση ως προς τα χαρακτηριστικά της μικροδομής και της μικροσκληρότητας τους. Τέλος έγινε για πρώτη φορά προσπάθεια εύρεσης πρότυπης μεθόδου για την προσβολή των, υπό μελέτη, κραμάτων κατά την μεταλλογραφική προετοιμασία.

2. Θεωρητικό Μέρος

2.1. Κράματα υψηλής εντροπίας

2.1.1. Ιστορικά στοιχεία

2.1.1.1. Οι πρώτες ερευνητικές προσπάθειες του Brian Cantor

Το πρώτο βήμα για την μελέτη των HEAs έγινε το 1981 από τον Cantor και τον μαθητή του Alain Vincent. οι οποίοι κατασκεύασαν αρκετά ισοατομικά κράματα αποτελούμενα από πολλά διαφορετικά κραματικά στοιχεία σε ίσες αναλογίες. Μεταξύ αυτών είναι και το πιο πολύπλοκο κράμα, παγκόσμιου πρωτοτυπίας, αποτελούμενο από 20 διαφορετικά στοιχεία, το καθένα σε σύσταση 5 a.t.%. Στην έρευνα αυτή παρατηρήθηκε ότι το κράμα με σύνθεση $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}$ σχημάτιζε μία μονοφασική εδροκεντρωμένη κυβική δομή (face-centered cubic-FCC) [2]. Μετά από αυτό το αρχικό πείραμα, σημειώθηκε παύση στο κομμάτι της έρευνας των HEAs. Παρόμοια μελέτη με την παραπάνω, αλλά για ένα ευρύτερο φάσμα κραμάτων πραγματοποιήθηκε με τον Peter Knight, το 1998. Σε αυτή την έρευνα επιβεβαιώθηκαν τα αποτελέσματα του Vincent ενώ προέκυψαν και κάποια νέα [2]. Το 2000 περίπου, ο Isaac Chang επανέλαβε την έρευνα ξανά και τελικά δημοσίευσε τα αποτελέσματα στο περιοδικό Science and Engineering A τον Ιούλιο του 2004 [4]. Σε αυτό το άρθρο με τίτλο “Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys”, αναπτύχθηκαν αρκετά σημαντικά συμπεράσματα. Κάποια από αυτά είναι:

- ❖ Σε ένα κράμα σύστασης $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}$, σχηματίζεται ένα ενιαίο στερεό διάλυμα FCC, το οποίο χαρακτηρίζεται από δενδριτική μικροδομή κατά την στερεοποίηση.
- ❖ Τα κράματα με βάση τη σύνθεση $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Co}_{20}$, και με την προσθήκη άλλων στοιχείων όπως τα Cu, Ti, Nb, V, W, Mo, Ta και Ge, σε ένα ευρύ φάσμα από 6 έως 9 κραματικά συστατικά, παρουσιάζουν την ίδια κρυσταλλογραφική ανάπτυξη, δενδριτική FCC φάση, εντός της οποίας μπορούν να διαλυτοποιηθούν ποσότητες άλλων μεταβατικών μετάλλων όπως τα Nb, Ti και V.
- ❖ Τα πιο ηλεκτραρνητικά στοιχεία όπως το Cu και το Ge είναι λιγότερο σταθερά στους δενδρίτες της FCC δομής και κατακρημνίζονται στις ενδοδενδριτικές περιοχές.
- ❖ Το ισοατομικό κράμα που περιέχει 20 στοιχεία, και το ισοατομικό κράμα που αποτελείται από 16 στοιχεία (δηλαδή 5% κατά βάρος σε Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, W, Mo, Nb, Al, Cd, Sn, Si, Sb και Mg, και από 6,25% σε Mn, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Ag, W, Mo, Nb, Pb, Zn και Mg αντίστοιχα), παρουσιάζουν μια πολυφασική κρυσταλλική δομή και χαμηλή δυσθραυστότητα στην κατάσταση as-cast. Όμως, τα κράματα αυτά αποτελούνται κυρίως από μία πρωτεύουσα φάση FCC, η οποία περιέχει πολλά από τα στοιχεία της σύστασης, αλλά είναι κυρίως πλούσια σε μεταβατικά μέταλλα και κυρίως σε Cr, Mn, Fe, Co και Ni.

- ❖ Τέλος παρατηρήθηκε ότι, ο συνολικός αριθμός των φάσεων είναι πάντοτε αρκετά χαμηλότερος από τον μέγιστο επιτρεπτό αριθμό βάσει του κανόνα φάσεων του Gibbs σε κατάσταση ισορροπίας και ακόμη χαμηλότερος από τον μέγιστο επιτρεπτό αριθμό φάσεων υπό συνθήκες στερεοποίησης εκτός ισορροπίας. [2,4]

2.1.1.2. Οι πρώτες θεωρήσεις και μελέτες του Jien-Wei Yeh

Ο J. W. Yeh ασχολείται ερευνητικά με τα πολυκραματικά μεταλλικά υλικά από το 1995, βασιζόμενος στην αντίληψη, ότι ο υψηλός συντελεστής εντροπίας ανάμειξης παίζει σημαντικό ρόλο στη μείωση του αριθμού των φάσεων στα κράματα υψηλής εντροπίας γεγονός που τους προσδίδει χρήσιμες ιδιότητες [6,7]. Το 1996, σε συνεργασία με τον K.H. Huang, ξεκίνησε έρευνα ώστε να ελέγξει, τη δυνατότητα επιτυχούς κατασκευής και ανάλυσης των HEAs. Για αυτή την έρευνα, κατασκευάστηκαν 40 ισοατομικά κράματα, με τη μέθοδο “arc melting”, αποτελούμενα από πέντε έως εννέα κραματικά στοιχεία, βασιζόμενα στα Ti, V, Cr, Fe, Co, Ni, Cu, Mo, Zr, Pd και Al. Διεξήχθησαν έρευνες σχετικά με τη μικροδομή, τη σκληρότητα και την αντοχή στη διάβρωση των κραμάτων αυτών τόσο σε κατάσταση as-cast όσο και σε κατάσταση πλήρους ανόπτησης [2].

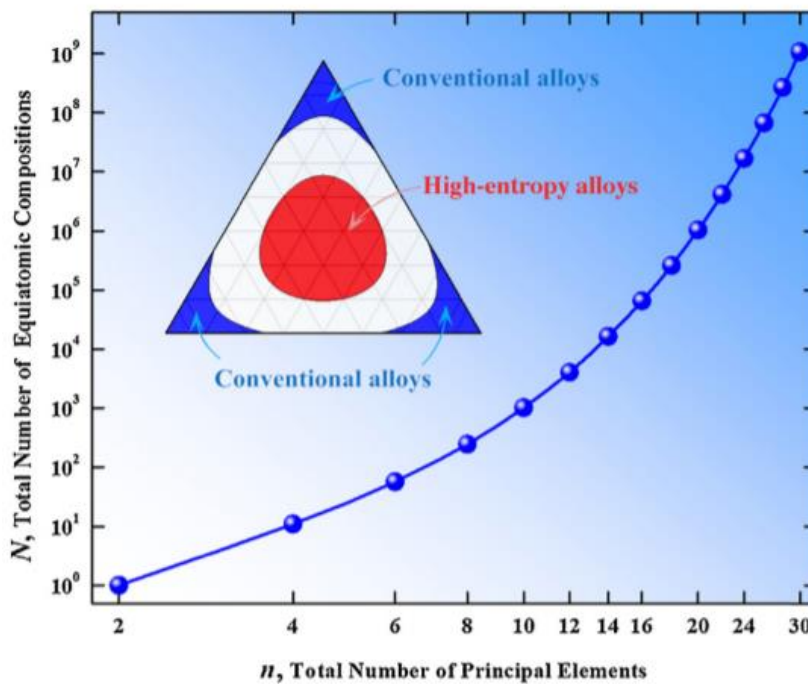
Σε αυτή τη μελέτη παρατηρήθηκε τυπική δενδριτική δομή στη μικροδομή των as-cast κραμάτων. Όλα τα εξεταζόμενα κράματα είχαν υψηλό επίπεδο σκληρότητας, μεταβαλλόμενο ανάλογα με την σύνθεση και τις συνθήκες κατεργασίας (as-cast ή πλήρους ανόπτησης). Η μικρή αύξηση της σκληρότητας με την προσθήκη B αποδόθηκε από τον Yeh κ.α. σε σκλήρωση που συμβαίνει λόγω της μεγάλης παραμόρφωσης του πλέγματος και το σχηματισμό ισχυρότερων δεσμών μεταξύ των στοιχείων. Ο Yeh κ.α. ανέφερε ότι όλα τα κράματα εμφάνισαν πολύ καλή αντοχή στη διάβρωση, μετά από εμβάπτιση σε τέσσερα όξινα διαλύματα HCl, H₂SO₄, HNO₃ και HF. Η καλή αντοχή στην διάβρωση αποδόθηκε στην προσθήκη παθητικών στοιχείων και την χαμηλή ελεύθερη ενέργεια, αποτέλεσμα της υψηλής εντροπίας. Με την μελέτη αυτή ο Yeh κ.α., οδηγήθηκε σε πολύτιμα συμπεράσματα σχετικά με την επίδραση της υψηλής εντροπίας (high-entropy effect), την επίδραση της παραμόρφωσης του πλέγματος (lattice distortion effect) και την επίδραση της αργής διάχυσης (slow diffusion effect) στα HEA [2].

Ο Yeh είχε υποβάλει το έγγραφο “HEA concept” στο περιοδικό Science το 2003, το οποίο τελικά δημοσιεύτηκε στο περιοδικό Advanced Engineering Materials. Τον Μάιο του 2004, δημοσιεύθηκε το έγγραφο με τίτλο “Nanostructured high-entropy alloys with multiprincipal elements—novel alloy design concepts and outcomes”, το οποίο σε πρώτη προσπάθεια αποσαφηνίζει την έννοια των HEA παρέχοντας πειραματικά αποτελέσματα και σχετική θεωρία [6]. Μέχρι το 2017, ο Yeh έχει εποπτεύσει 98 MSc. διατριβές και 12 διδακτορικές διατριβές που αφορούν τον τομέα των κραμάτων υψηλής εντροπίας [2].

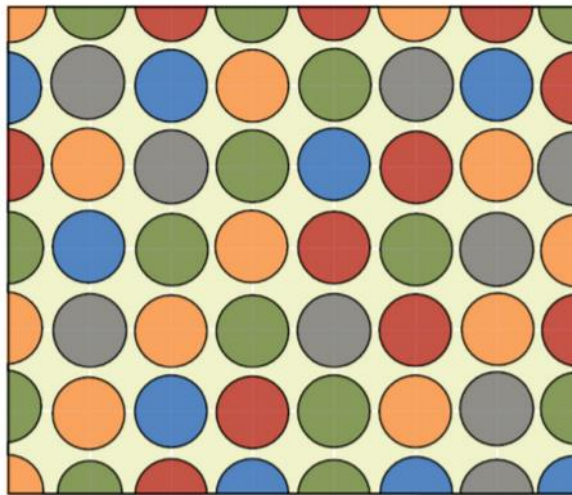
2.1.2. Σχεδιασμός των HEAs

Τα πολυσύνθετα κράματα στα οποία αναφέρεται το παρόν έγγραφο, πέρα από την ονομασία ως κράματα υψηλής εντροπίας (High Entropy Alloys, HEAs) στην βιβλιογραφία αναφέρονται και ως Complex Concentrated Alloys (CCAs), Complex Multicomponent Alloys (CMAs), Compositionally Complex Alloys (CCAs), Baseless Alloys (BAs) [19], Metal Buffets (MBs). Στο παρόν έγγραφο, για την αναφορά στα υπό μελέτη κράματα γίνεται χρήση της ονομασίας High Entropy Alloys, δηλαδή ως κράματα υψηλής εντροπίας [8].

Για το σχεδιασμό κραμάτων, μέχρι σήμερα, οι ερευνητές εστίαζαν σε περιορισμένο τμήμα του διαγράμματος φάσης για να αναπτύξουν ένα συμβατικό κράμα, το οποίο καταλαμβάνει μόνο ένα μικρό τμήμα του σχεδιαστικού χώρου. Ωστόσο, στην περίπτωση των HEAs, η εστίαση έχει μετατοπιστεί στην κεντρική περιοχή των διαγραμμάτων φάσεων όπως απεικονίζεται και στο Σχήμα 1. Στο Σχήμα 1. φαίνεται επιπρόσθετα και η εκθετική αύξηση των πιθανών συνδυασμών, των ισοατομικών HEAs, που προκύπτουν με την αύξηση του αριθμού κραματικών στοιχείων [9].



Σχήμα 1. Διάγραμμα με την εκθετική αύξηση των δυνατών ισοατομικών συνθέσεων με την αύξηση του αριθμού των κραματικών στοιχείων. Στο τριμερές διάγραμμα απεικονίζεται η περιοχή σχεδιασμού των συμβατικών κραμάτων και των κραμάτων υψηλής εντροπίας. [9]



Σχήμα 2. Σχηματική απεικόνιση της τυχαίας ανάμειξης στοιχείων, με το ίδιο ατομικό μέγεθος, σε ένα πολυσύνθετο κράμα. Στην περίπτωση αυτή η εντροπία διαμόρφωσης της ανάμειξης του κράματος είναι ισοδύναμη με εκείνη ενός ιδανικού αερίου. [9]

2.1.2.1 Ορισμός των HEAs

Αρχικά ο ορισμός των HEAs που προτάθηκε από το Yeh κ.α. [5] αναφέρεται σε κράματα που περιέχουν τουλάχιστον πέντε κραματικά στοιχεία με ατομικές συγκεντρώσεις στην περιοχή μεταξύ 5 έως 35 a.t. % και μικροκραματικές προσθήκες κάτω του 5 a.t. % [1,5,12].

Ο δεύτερος ορισμός των HEAs που επικρατεί βασίζεται στην εντροπία. Αφού για τον σχεδιασμό των HEAs γίνεται η παραδοχή ότι σε όλα τα κράματα υψηλής εντροπίας δημιουργείται πάντα ένα ιδανικό στερεό διάλυμα μεταξύ των στοιχείων που αποτελούν το κράμα. όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2. Τότε με βάση τη γνωστή υπόθεση Boltzmann αναφορικά με τη σχέση μεταξύ της εντροπίας και της πολυπλοκότητας ενός συστήματος, η εντροπία διαμόρφωσης (configurational entropy), ΔS_{conf} , για ένα οποιοδήποτε HEA δίνεται από την μαθηματική σχέση [5] :

$$\Delta S_{\text{conf}} = -R \sum_{i=1}^n c_i \ln(c_i) , (1)$$

Όπου: R η σταθερά των αερίων 8.314 J/K mol, και c_i η ατομική περιεκτικότητα του στοιχείου i. [5,8]

Άρα σε ένα ισοατομικό HEA σε υγρή κατάσταση ή σε κατάσταση στερεού διαλύματος, η εντροπία διαμόρφωσης ανά γραμμομόριο μπορεί να υπολογιστεί ως [5,8] :

$$\Delta S_{\text{conf}} = R \ln (n) , (2)$$

Όπου: R η σταθερά των αερίων 8.314 J/K mol, και n ο αριθμός των στοιχείων [5].

Ορίζεται λοιπόν ότι τα HEAs έχουν εντροπία διαμόρφωσης σε τυχαία κατάσταση μεγαλύτερη από 1.5 R, ανεξάρτητα από το αν είναι μονοφασικά ή πολυφασικά σε θερμοκρασία δωματίου. Ο ορισμός αυτός θα μπορούσε να εκφραστεί και ως [8] :

$$\Delta S_{\text{conf}} > 1.5 R, (3)$$

Εδώ πρέπει να διευκρινιστεί ότι σε πολλές περιπτώσεις οι ορισμοί αλληλεπικαλύπτονται. Ακόμα και στις περιπτώσεις των κραμάτων που ισχύει ο ένας εκ' των δύο, γίνεται η παραδοχή ότι πρόκειται για κράμα υψηλής εντροπίας. Επίσης πρέπει να διευκρινιστεί ότι και οι δύο παραπάνω ορισμοί μέχρι τώρα, επιστημονικά τουλάχιστον, αποτελούν μόνο μια κατευθυντήρια γραμμή και όχι κάποιον απαραίτητο κανόνα που πρέπει να πληρούν τα HEAs [8]. Κάτι εξίσου σημαντικό είναι ότι για την καλύτερη κατανόηση και επικοινωνία έχουμε χωρίσει τα κράματα σε τρεις κύριες κατηγορίες με βάση την εντροπία διαμόρφωσης τους. Αυτές αναλύονται ακολούθως [5,8] :

- 1) Κράματα χαμηλής-εντροπίας (Low entropy alloys, LEAs), όπου περιλαμβάνονται και τα συμβατικά διμερή κράματα.

$$\text{Όπου: } \Delta S_{\text{conf}} < 1R$$

- 2) Κράματα μέσης-εντροπίας (Medium entropy alloys, MEAs),

$$\text{Όπου: } 1R \leq \Delta S_{\text{conf}} \leq 1.5R$$

- 3) Κράματα υψηλής-εντροπίας (High entropy alloys, HEAs),

$$\text{Όπου: } \Delta S_{\text{conf}} > 1.5R$$

[5,8]

2.1.2.2. Εντροπία ανάμειξης

Για τον σχεδιασμό των HEA, αρχικά, ο Yeh κ.α. υπέθετε ότι σε όλα τα κράματα υψηλής εντροπίας δημιουργείται πάντα ένα στερεό διάλυμα μεταξύ των στοιχείων που αποτελούν το κράμα όπως φαίνεται και στο Σχήμα 2. Καθώς βασίστηκε και στην πεποίθηση ότι ο μόνος παράγοντας για τον σχεδιασμό αυτών των κραμάτων είναι η εντροπία ανάμειξης, η οποία υπολογίζεται σύμφωνα με την μαθηματική Σχέση (4) [5,9]. Επίσης υπέθεσε ότι η εντροπία διαμόρφωσης (configurational entropy) είναι ο κύριος παράγοντας που επηρεάζει την τελική τιμή της εντροπίας ανάμειξης, υπερέχοντας των τιμών των “vibrational entropy”, “magnetic dipole”, και “electronic randomness”. Επομένως, συχνά γίνεται η παραδοχή ότι η εντροπία διαμόρφωσης αντιπροσωπεύει την εντροπία ανάμειξης, προκειμένου να αποφευχθούν πολύπλοκοι υπολογισμοί για τον προσδιορισμό των άλλων τριών συνεισφορών [5].

$$\Delta S_{\text{mix}} = \Delta S_{\text{mix}}^{\text{conf}} + \Delta S_{\text{mix}}^{\text{vib}} + \Delta S_{\text{mix}}^{\text{elec}} + \Delta S_{\text{mix}}^{\text{mag}}, (4)$$

Συχνά:

$$\Delta S_{\text{mix}} = \Delta S_{\text{conf}} = R \ln(n), (5)$$

Βάσει όλων των παραπάνω, ο υπολογισμός της εντροπίας ανάμειξης ενός HEA θα έπρεπε να εξαρτάται άμεσα και κατά κύριο λόγο από την τιμή της εντροπίας διαμόρφωσης. Όταν όμως χρησιμοποιήθηκε η μαθηματική σχέση (5), στα χυτά HEAs σε θερμοκρασία δωματίου ανιχνεύθηκε η ύπαρξη όχι μόνο στερεών διαλυμάτων αλλά και μεγάλη ποσότητα άλλων φάσεων, όπως οι ενδομεταλλικές ενώσεις, στοιχειακές φάσεις, ακόμη και φάσεις μεταλλικών γυαλιών [4,10,11].

Αυτό οδήγησε στο συμπέρασμα ότι το ΔS_{mix} δεν μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως η μόνη παράμετρος για το σχεδιασμό των HEAs. Καθώς η εξίσωση του Boltzmann (Σχέση (1)), από την οποία προκύπτει και η μαθηματική σχέση (5) θεωρεί ότι τα άτομα του υλικού καταλαμβάνουν τυχαίες θέσεις στο κρυσταλλικό πλέγμα, ωστόσο αυτό σπάνια συμβαίνει σε μεταλλικές ενώσεις. Επομένως, η μαθηματική σχέση (5) είναι πιθανό να υπερεκτιμήσει την πραγματική εντροπία ανάμειξης ενός πολυσύνθετου κράματος, γεγονός που αποδίδεται στην παραδοχή ότι οι συνθήκες είναι ιδανικές, καθώς οι μεταλλικές ενώσεις θεωρούνται ιδανικές και ότι σχηματίζεται ένα ιδανικό στερεό διάλυμα. Πιο συγκεκριμένα, ένα κράμα θεωρείται ότι αποκτά στην υγρή και στην στερεή κατάσταση (σε υψηλές θερμοκρασίες) ποσά θερμικής ενέργειας ικανά να παροτρύνουν τα στοιχεία να καταλάβουν τυχαίες θέσεις στο πλέγμα του υλικού. Όπως σημειώνεται από διαφορετικές ερευνητικές ομάδες, η μαθηματική σχέση (5) μπορεί να εφαρμοστεί μόνο σε υψηλές θερμοκρασίες, χωρίς να έχει άμεση χρήση στον υπολογισμό της εντροπίας ανάμειξης σε χαμηλές θερμοκρασίες [12,13].

Ο Zhang κ.ά. , σε μια προσπάθεια να προσεγγίσουν καλύτερα τις πραγματικές συνθήκες, πρότειναν τη χρήση δύο επιπλέον παραμέτρων για το σχεδιασμό των HEAs. Αυτές δεν συμπεριλαμβάνονταν στην προηγούμενη θεώρηση. Πιο συγκεκριμένα πρότειναν την χρήση της διαφοράς του ατομικού μεγέθους δ και της ενθαλπίας ανάμειξης, όπως αυτά δίνονται στις δύο ακόλουθες σχέσεις [14] :

$$\delta\% = 100\% \sqrt{\sum_{i=1}^n c_i \left(1 - \frac{r_i}{\sum_{i=1}^n c_i r_i}\right)^2} , (6)$$

Όπου: c_i και r_i υποδηλώνουν το ατομικό κλάσμα και την ατομική ακτίνα του στοιχείου i , αντίστοιχα. [14]

$$\Delta H_{\text{mix}} = \sum_{i=1, i \neq j}^n \Omega_{ij} c_i c_j = \sum_{i=1, i \neq j}^n 4\Delta H_{ij}^{\text{mix}} c_i c_j , (7)$$

Όπου: το $\Delta H_{ij}^{\text{mix}}$ είναι η ενθαλπία ανάμειξης της διμερούς υγρής φάσης μεταξύ των στοιχείων i και j σε μια ισοατομική σύνθεση. [14]

Για τις παραπάνω παραμέτρους ισχύει γενικά, ότι ο σχηματισμός ενός μονοφασικού στερεού διαλύματος αντιστοιχεί στην περιοχή τιμών $15 \text{ kJ/mol} < \Delta H_{\text{mix}} < 5 \text{ kJ/mol}$ και $0 < \delta < 5$, η οποία αντιστοιχεί στα τελικά αποτελέσματα των Zhang κ.ά. [5] Με την αύξηση των ΔH_{mix} και δ εμφανίζονται διαφορετικές φάσεις. Με την περαιτέρω αύξηση του δ (> 8) και μείωση της αρνητικής τιμής ΔH_{mix} ($< 15 \text{ kJ/mol}$), μετά την χύτευση, τα HEA μπορούν

να σχηματίσουν ακόμη και μεταλλικό γυαλί ως μετασταθή δομή, σύμφωνα με τους εμπειρικούς κανόνες του Inoue [9].

Ως εκ τούτου, η εντροπία ανάμειξης στα HEAs εξαρτάται όχι μόνο από τη χημική τους σύνθεση, αλλά και από το μέγεθος των ατόμων τους και την πυκνότητα στοιβαξης τους [9]. Για αυτό το λόγο αναπτύχθηκε και η θεώρηση που αναλύεται παρακάτω.

2.1.2.3. Συνολική εντροπία διαμόρφωσης της ανάμειξης (Total configurational entropy of mixing)

Επομένως, βάσει και των δύο παραπάνω θεωρήσεων για την εντροπία διαμόρφωσης, προκύπτει ότι η συνολική εντροπία διαμόρφωσης της ανάμειξης S_T ανά σφαίρα για ένα αυστηρά σφαιρικό σύστημα με σωματίδια διαφορετικού μεγέθους μπορεί να εκφραστεί ως εξής [9] :

$$S_T(c_i, r_i, \xi) = S_C(c_i) + S_E(c_i, r_i, \xi) \quad , \quad (8)$$

Όπου: S_C είναι η εντροπία διαμόρφωσης της ανάμειξης για ένα ιδανικό διάλυμα, η οποία είναι ισοδύναμη με το ΔS_{mix} το οποίο είναι ισοδύναμο με το ΔS_{conf} στην σχέση (1). Ως S_E ορίζεται η πλεονάζουσα εντροπία ανάμειξης, η οποία είναι συνάρτηση της ατομικής σύνθεσης c_i , του ατομικού μεγέθους r_i και της συνολικής πυκνότητας στοιβαξης ξ [9].

Σημαντικό για τον υπολογισμό της συνολικής εντροπίας διαμόρφωσης της ανάμειξης S_T , για τα HEAs, αποτελεί ότι το S_E μειώνεται με τη μείωση της πυκνότητας ατομικής στοιβαξης ξ και απαλείφεται όταν το ξ γίνει πολύ μικρό. Γενικά ισχύει ότι καθώς αυξάνει η θερμοκρασία, η πυκνότητα στοιβαξης (ξ) των ατόμων ενός κράματος μειώνεται και έτσι η εντροπία ανάμειξης προσεγγίζει την τιμή της εντροπίας διαμόρφωσης όπως είχε θεωρηθεί και από τον Yeh κ.α. Παρ' όλα αυτά, σε χαμηλές θερμοκρασίες ή σε υψηλές πυκνότητες στοιβαξης, το S_T θα μπορούσε να είναι σημαντικά χαμηλότερο από το S_C για ένα δεδομένο κράμα [9].

2.1.3. Τα τέσσερα κύρια φαινόμενα σε κράματα υψηλής εντροπίας

Τα κράματα υψηλής εντροπίας, χαρακτηρίζονται από την ασυνήθιστη κραμάτωσή τους, δηλαδή στο ότι δεν βασίζονται σε ένα κύριο κραματικό στοιχείο, αλλά περιλαμβάνουν πολλαπλά κραματικά στοιχεία, σε μεγάλες ποσότητες. Σύμφωνα με τον E.J. Pickering κ.α. , για τον σχεδιασμό και την εξήγηση των ιδιοτήτων που παρουσιάζουν τα διάφορα κράματα υψηλής εντροπίας, έχουν προταθεί τέσσερα βασικά φαινόμενα που επιδρούν στα HEAs [15] :

- 1) Το φαινόμενο της σταθεροποίησης της εντροπίας των στερεών διαλυμάτων (Entropic stabilization of solid solutions).
- 2) Η υψηλή παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος. (Severely distorted lattices).
- 3) Η βραδεία κινητική της διάχυσης. (Sluggish diffusion kinetics).

4) Το αποκαλούμενο φαινόμενο κοκτέιλ (Cocktail effect).

2.1.3.1. Το φαινόμενο της σταθεροποίησης της εντροπίας των στερεών διαλυμάτων (Entropic stabilization of solid solutions)

Σε κράματα όπως τα HEAs, με βάση την φυσική μεταλλουργία των συμβατικών κραμάτων, αναμένεται τα κράματα αυτά να έχουν πολλές διαφορετικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στοιχείων τους με αποτέλεσμα να σχηματίζουν πολλά διαφορετικά είδη (διμερών, τριμερών κ.τ.λ.) ενώσεων ή και φάσεων. Αν ίσχυε κάτι τέτοιο, τα HEAs θα είχαν περίπλοκες δομές, πολύ δύσκολες να αναλυθούν, ενώ θα ήταν εύθραυστα εκ φύσεως. Κάτι τέτοιο στην πραγματικότητα δεν συμβαίνει καθώς στις κλασικές θεωρήσεις αμελείται η επίδραση της υψηλής εντροπίας ανάμειξης (Στην σχέση (9) παρουσιάζεται ο υπολογισμός της ελεύθερης ενέργειας ανάμειξης). Η επίδραση της υψηλής εντροπίας ανάμειξης βασίζεται στην θεώρηση που αναφέρει ότι όσο υψηλότερη είναι η εντροπία ανάμειξης, τόσο ενισχύεται ο σχηματισμός στερεών διαλυμάτων και ενισχύεται ο σχηματισμός απλούστερων μικροδομών από τις αναμενόμενες [2]. Θεωρούντο ότι στα περισσότερα HEAs, στις περιοχές συνθέσεως τους, οι εντροπίες διαμόρφωσης (configurational entropy) των κραμάτων είναι αρκετά υψηλές ώστε να ξεπεράσουν τις ενθαλπίες σχηματισμού ενδομεταλλικών φάσεων, με αποτέλεσμα να σχηματίζονται μόνο σταθερά στερεά διαλύματα [15]. Ωστόσο, πρόσφατα μέσω πειραματικών αποτελεσμάτων φαίνεται ότι υπάρχουν πολύ λίγα HEAs σταθερά ως ένα μονοφασικό στερεό διάλυμα σε όλες τις θερμοκρασίες, καθώς παρατηρήθηκε η ύπαρξη ενδομεταλλικών φάσεων ή καθαρά στοιχειακών φάσεων, κάτι που μπορεί να εξηγηθεί με την χρήση του δεύτερου θερμοδυναμικού νόμου [2].

Βάσει του δεύτερου νόμου της θερμοδυναμικής, σε ένα κράμα σε στερεή κατάσταση, η κατάσταση που επικρατεί είναι αυτή της ισορροπίας. Ως κατάσταση ισορροπίας ορίζεται αυτή η κατάσταση που έχει τη χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια στις συνθήκες κάθε περίπτωσης. Υπάρχουν τρεις πιθανές κατηγορίες ανταγωνιστικών φάσεων, οι φάσεις ενός στοιχείου, οι ενδομεταλλικές ενώσεις και οι φάσεις στερεού διαλύματος. Στον Πίνακα 1. παρουσιάζονται συγκριτικά τα ΔH^{mix} , ΔS^{mix} και ΔG^{mix} μεταξύ των τριών πιθανών φάσεων σε HEAs με n στοιχεία [2].

Με βάση την ελεύθερη ενέργεια ανάμειξης ΔG^{mix} Gibbs ισχύει ότι:

$$\Delta G^{\text{mix}} = \Delta H^{\text{mix}} - T\Delta S^{\text{mix}}, \quad (9)$$

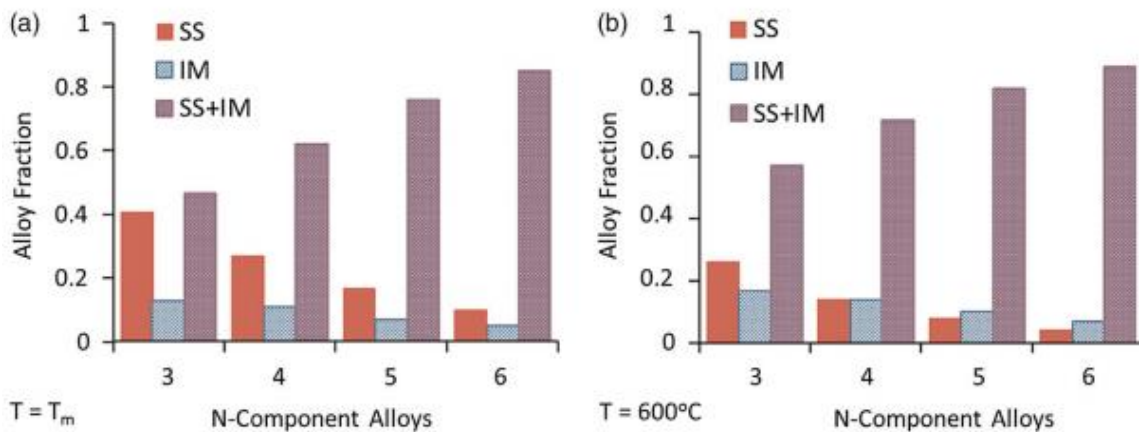
Όπου: ΔH^{mix} και ΔS^{mix} η ενθαλπία και εντροπία ανάμειξης αντίστοιχα [2].

Πίνακας 1. Σύγκριση των ΔG^{mix} , ΔH^{mix} και ΔS^{mix} για τις στοιχειακές φάσεις, τις ενδομεταλλικές φάσεις και τα τυχαία στερεά διαλύματα. Συμπεριλαμβάνεται και μια τέταρτη κατηγορία, αυτή των απλών ενώσεων. Ο παρακάτω πίνακας ισχύει αν θεωρηθεί κράμα υψηλής εντροπίας με n αριθμό στοιχείων, με ισχυρούς δεσμούς μεταξύ ανταγωνιστικών στοιχείων. Στην ΔH^{mix} δεν λαμβάνεται υπ' όψιν η ενέργεια παραμόρφωσης από την διαφορά μεγέθους των ατόμων του υλικού [2].

Comparative states	Elemental phases	Compounds	Intermediate phases	Random solid solutions
ΔH^{mix}	~ 0	Large negative	Less large negative	Medium negative
ΔS^{mix}	~ 0	~ 0	Medium	$\Delta S^{\text{mix}} = -R \sum_{i=1}^n X_i \ln X_i$
ΔG^{mix}	~ 0	Large negative	Larger negative	Larger negative

Επί του παρόντος, από τα HEAs που έχουν μελετηθεί, πιστεύεται ότι τα μόνα που είναι σταθερά ως μονοφασικά στερεά διαλύματα, σε όλο το εύρος των θερμοκρασιών, είναι τα ισοατομικά “πυρίμαχα” χωροκεντρομένα (BCC) όπως το VNbMoTaW, και κάποια μέλη των συστημάτων $\text{TiV}_x\text{ZrNbMo}_y$ και $\text{Al}_x\text{CrFeCoNi}$ με μικρές τιμές x και y [15]. Έρευνα έχει υποδείξει ότι η προσθήκη σημαντικών ποσοτήτων Al, Τί ή και Cu (> 5 at.%) σε HEA, σχεδόν πάντα καταλήγει στο σχηματισμό φάσεων περισσότερων από μία. Ενώ η ενσωμάτωση σημαντικών ποσοτήτων Cr, σε μη πυρίμαχα κράματα, αυξάνει την πιθανότητα σχηματισμού σίγμα-φάσεων [15].

Οι Otto κ.α. σε ερευνά τους στο κράμα CrMnFeCoNi, αντικατέστησαν στοιχεία της αρχικής σύνθεσης με άλλα στοιχεία, που είχαν την ίδια κρυσταλλική δομή, συγκρίσιμο ατομικό μέγεθος και όμοια ηλεκτραρνητικότητα με το άτομο που αντικαταστούν. Σε αυτή τη μελέτη διαπιστώθηκε ότι σε κάθε προσπάθεια υποκατάστασης των στοιχείων, το δημιουργηθέν κράμα δεν ήταν σταθερό ως ένα μονοφασικό στερεό διάλυμα [16]. Οι Senkon κ.α. και Tropearevsky κ.α., έχουν προβλέψει, αντίθετα με τη φιλοσοφία σχεδίασης των HEAs ότι ο σχηματισμός ενδομεταλλικών φάσεων γίνεται πιο πιθανός καθώς αυξάνεται ο αριθμός των κραματικών στοιχείων (όπως φαίνεται και στο Σχήμα 3) [17-19]. Το συμπέρασμα αυτό υποστηρίζεται και από τους Cantor κ.α., οι οποίοι βρήκαν ότι στα ισοατομικά κράματα με 16 και 20 κραματικά στοιχεία, η μικροδομή δεν ήταν μονοφασική [4].



Σχήμα 3. Το ποσοστό των κραμάτων με N συστατικά που προβλέπεται να υπάρχουν ως στερεά διαλύματα (SS), ως ενδομεταλλικές φάσεις (IM), και ως μείγματα στερεών διαλυμάτων και ενδομεταλλικών φάσεων (SS + IM) [15].

Όσον αφορά το φαινόμενο της σταθεροποίησης της εντροπίας των στερεών διαλυμάτων, πρέπει να ληφθούν υπόψη τα ακόλουθα τρία σημεία.

- 1) Πρώτον, πρέπει να αναγνωριστεί ότι ο κανόνας φάσεων του Gibbs δηλώνει τον μέγιστο αριθμό φάσεων, σε κατάσταση ισορροπίας, που μπορεί να υπάρχουν σε οποιοδήποτε σημείο ενός διαγράμματος φάσης και όχι τον αριθμό που μπορεί να αναμένεται γενικά.
- 2) Δεύτερον, είναι σαφές ότι οι συσχετιζόμενοι με την ενθαλπία παράγοντες υπερνικούν την επίδραση της εντροπίας σε πολυφασικά HEAs και δεν υπάρχει καμία εγγύηση ότι τα τυχόν στερεά διαλύματα που απομένουν μετά την αποσύνθεση περιέχουν σημαντικές ποσότητες από όλα τα στοιχεία.
- 3) Τρίτον, απαιτείται πολύ προσεκτική εκτίμηση της σταθερότητας των HEAs προτού υποβληθούν αξιώσεις σχετικά με τον συγκεκριμένο αριθμό των φάσεων που μπορεί να υπάρχουν κάτι που δεν έχει επιτευχθεί σε πολλές μελέτες που αφορούν τα HEAs [15].

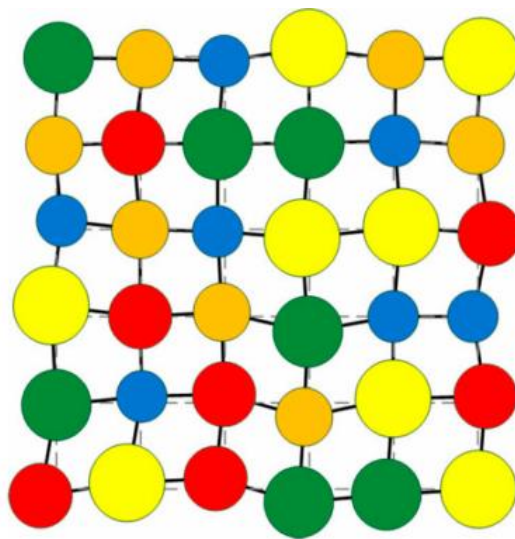
Επιπρόσθετα, δεν έχουν ακόμη παρουσιαστεί ικανοποιητικά στοιχεία που να αποδεικνύουν ότι η εντροπία διαμόρφωσης μπορεί να διαδραματίσει σημαντικό ρόλο στη σταθεροποίηση των στερεών διαλυμάτων σε πολυφασικά HEAs [15].

2.1.3.2. Υψηλή παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος. (Severely distorted lattices)

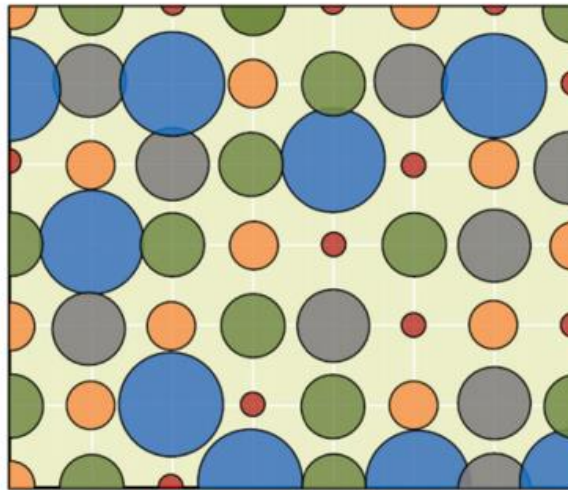
Είναι γνωστό ότι η εισαγωγή ατόμων αντικατάστασης σε μια μήτρα, προκαλεί την μετατόπιση των γειτονικών ατόμων από τις ιδανικές πλεγματικές θέσεις τους, δημιουργώντας ένα πεδίο παραμόρφωσης, το οποίο οδηγεί σε μεταβολή της παραμέτρου πλέγματος. Οι τοπικές παραμορφώσεις γύρω από το άτομο της διαλυόμενης ουσίας θα αλληλοεπιδράσουν ελαστικά με διαταραχές που κινούνται μέσα στο υλικό, με αποτέλεσμα

την σκλήρωση, λόγω στερεού διαλύματος [20]. Μοντέλα σκλήρωσης μέσω στερεού διαλύματος έχουν παραχθεί τόσο για ελαφρά όσο και για έντονα κραματωμένα κράματα [21,22]. Ορισμένες μελέτες έχουν δείξει ότι η σοβαρή παραμόρφωση του πλέγματος στα HEAs συμβάλλει σημαντικά στις ιδιότητες τους [9,23-26,28], και κυρίως όσον αφορά την αύξηση της αντοχής τους [26,27].

Στα Σχήματα 4. και 5. απεικονίζεται η επίδραση της τοπικής παραμόρφωσης του πλέγματος σε HEA. Έχει προταθεί ότι αυτές οι διαστρεβλώσεις του πλέγματος προκύπτουν όχι μόνο από την διαφορά του ατομικού μεγέθους, αλλά και από τις διαφορές στην προτιμητέα κρυσταλλική δομή και τους προτιμητέους δεσμούς μεταξύ των κραματικών στοιχείων που συνυπάρχουν. Επίσης, έχει τονισθεί ότι η μειούμενη ένταση των κορυφών XRD στα HEAs είναι ένδειξη της διαστρέβλωσης του πλέγματος [15].



Σχήμα 4. Σχηματική απεικόνιση του παραμορφωμένου πλέγματος σε HEAs [5].



Σχήμα 5. Σχηματική απεικόνιση της τυχαίας ανάμειξης στοιχείων, με διάφορα ατομικά μεγέθη, σε ένα πολυσύνθετο κράμα. Στην περίπτωση αυτή, η εντροπία διαμόρφωσης της ανάμειξης του κράματος εξαρτάται όχι μόνο από τη χημική σύνθεση αλλά και από το μέγεθος και τη στοιβασία των ατόμων [9].

Αν και έχει προταθεί ότι με τις εικόνες υψηλής ανάλυσης TEM (HRTEM) μπορεί να παρατηρηθεί η παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος, [29,15] οι ήπιες και ευρείες παραμορφώσεις, λόγω της παρουσίας ελαττωμάτων δομής, όπως οι διαταραχές, δεν αντιστοιχούν με την τοπική παραμόρφωση που προτείνεται από τον Yeh κ.α. Οι Toda-Caraballo και Rivera-Díaz-del-Castillo χρησιμοποιώντας τόσο την προσέγγιση της θεωρίας της συνάρτησης πυκνότητας (DFT) όσο και ένα μοντέλο ελατηρίου βασισμένο σε τετραγωνικά δυναμικά, προέβλεψαν την παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος στα HEAs. Στην μελέτη προβλέφθηκαν τοπικές παραμορφώσεις στο BCC HEA VNbMoTaW, όχι μεγαλύτερες από το + 5% της παραμέτρου πλέγματος [28,15].

Γίνεται, λοιπόν, σαφές ότι στα HEAs, οποιαδήποτε παραμόρφωση θα αυξήσει εγγενώς την ελεύθερη ενέργεια του πλέγματος, τουλάχιστον μερικώς, αντισταθμίζοντας έτσι οποιαδήποτε σταθεροποίηση των στερεών διαλυμάτων που προβλέπεται από την αύξηση της εντροπίας διαμόρφωσης. Βάσει του παραπάνω γίνεται εμφανές ότι δεν δύναται να επιτευχθεί ταυτόχρονα σταθερότητα του στερεού διαλύματος και μεγάλη παραμόρφωση του πλέγματος, όμως είναι δυνατόν να επιτευχθούν ενδιάμεσες συνθήκες που θα εξυπηρετούν τον σχεδιασμό και τις απαιτήσεις του κράματος σε κάθε περίπτωση [2,15].

2.1.3.3. Η βραδεία κινητική της διάχυσης. (Sluggish diffusion kinetics)

Όσον αφορά την κινητική της διάχυσης στα HEAs υπάρχουν δύο υποθέσεις με επικρατέστερη την δεύτερη. Η πρώτη εκτιμά ότι η κινητική της διάχυσης στα HEAs είναι υπερβολικά αργή ή υποτονική. Η δεύτερη εκτιμά ότι η κινητική της διάχυσης στα HEAs δεν είναι αργή ή υποτονική, αντίθετα εκτιμά ότι κατά περιπτώσεις είναι πιο ταχεία η διάχυση στα HEAs από κάποια διμερή κράματα [5,8,15].

Η υπόθεση ότι η κινητική της διάχυσης στα HEAs είναι υπερβολικά αργή ή υποτονική είναι στενά συνυφασμένη με το φαινόμενο της έντονης παραμόρφωσης του κρυσταλλικού πλέγματος [30-33,35]. Οι Yeh κ.α. έχουν προτείνει ότι η μη ομαλή αργή διάχυση στα HEAs προέρχεται από τις διακυμάνσεις στις δυνητικές ενέργειες των θέσεων του πλέγματος που πληρούνται από τα διαχέοντα άτομα. Σε ένα τυπικό κράμα, το δυναμικό ενέργειας που συνδέεται με κάθε θέση του πλέγματος είναι περίπου ίσο. Αντίθετα σε ένα HEA υπάρχουν θέσεις στο πλέγμα οι οποίες, είναι προτιμητέες για τα διαχέοντα άτομα και αυτές λειτουργούν ως προσωρινές παγίδες, επιβραδύνοντας, έτσι, το φαινόμενο της διάχυσης. Έχει προταθεί επίσης, ότι αντίστροφα οι παραμορφώσεις του πλέγματος επιβραδύνουν το φαινόμενο της βραδείας διάχυσης στα HEAs [34], κάτι που φαίνεται εύλογο καθώς αναμένουμε διακυμάνσεις στις ενέργειες των θέσεων ενός παραμορφωμένου κρυσταλλικού πλέγματος [15].

Επιπρόσθετα ως επιβεβαίωση της πρώτης υπόθεσης έχει προταθεί, η αντίσταση σε ανακρυστάλλωση που παρατηρείται σε μερικά HEAs [15]. Πράγματι, η βραδεία ατομική διάχυση παρεμποδίζει την ανακρυστάλλωση, αλλά οι ρυθμοί της ανακρυστάλλωσης εξαρτώνται επίσης από άλλες μεταβλητές όπως [45] :

- ❖ Την συγκέντρωση διαταραχών.
- ❖ Την υφιστάμενη παραμόρφωση του πλέγματος.
- ❖ Το μέγεθος των κόκκων.
- ❖ Την παρουσία δευτέρων φάσεων ή άλλων ανομοιογενειών.

Μια εκ των μελετών που στηρίζουν την υπόθεση ότι η κινητική της διάχυσης στα HEAs είναι κατά περιπτώσεις πιο ταχεία από κάποια διμερή κράματα είναι αυτή των Tsai κ.α., με τίτλο “Sluggish diffusion in coCrFeMnNi high-entropy alloys” που δημοσιεύτηκε το 2013. Οι Tsai κ.α. στην μελέτη αυτή με μετρούμενες τιμές για τους συντελεστές αυτοδιάχυσης σε HEAs, εξέτασαν τη διάχυση κάθε συστατικού στοιχείου στο ισοατομικό HEA CrMnFeCoNi . Διαπίστωσαν ότι οι τιμές του λόγου, Q/T_m (όπου Q είναι η ενέργεια ενεργοποίησης της διάχυσης για κάθε στοιχείο και T_m το σημείο τήξης του κράματος) ήταν υψηλότερες στο HEA από τους ωστενιτικούς χάλυβες και επιλεγμένα διμερή FCC κράματα [35].

Εκτός από τις άμεσες μετρήσεις για την διάχυση, υπάρχουν πολλές πειραματικές ενδείξεις που υποδηλώνουν ότι η ατομική κίνηση στα HEAs δεν είναι ασυνήθιστα υποτονική. Ιδιαίτερης σημασίας είναι οι παρατηρήσεις κατακρημνισμάτων σε πολλά δείγματα HEAs σε κατάσταση as-cast [6,37-42], συμπεριλαμβανομένων εκείνων που υποβλήθηκαν σε πολύ ταχεία ψύξη [43,44], αλλά και σε εκείνων που υπέστη βαφή μετά από θερμικές κατεργασίες σε υψηλή θερμοκρασία [36,38]. Ενδεικτικά, ανακαλύφθηκε ότι στο HEA $Al_{0.5}CrFeCoNiCu$, τα κατακρημνίσματα B2 που βασίζονται σε Ni-Al είναι ικανά να σχηματιστούν με ψύξη στον αέρα από υψηλές θερμοκρασίες [15,40].

Σημαντικό όσον αφορά τη σχέση του ρυθμού κατακρήμνισης με τον ρυθμό διάχυσης είναι ότι οι ατομικές ροές δεν επηρεάζονται μόνο από την διάχυση, αλλά επηρεάζονται εξίσου και από τις μεταβολές της συγκέντρωσης και του χημικού δυναμικού. Παρ' όλα αυτά, η ταχεία κατακρήμνιση υποδηλώνει ότι αυτές οι ροές είναι υψηλές. Εάν εξετάσουμε την πιθανότητα οι τιμές διάχυσης να είναι ασυνήθιστα χαμηλές σε HEAs, τότε σε περιπτώσεις ταχείας κατακρήμνισης πρέπει οι μεταβολές στο χημικό δυναμικό να είναι αξιοσημείωτα μεγάλες. Αυτές οι περιπτώσεις θα μπορούσαν τότε να θεωρηθούν ως επιβεβαίωση των διακυμάνσεων της δυναμικής ενέργειας του κρυσταλλικού πλέγματος που προτείνουν οι Yeh κ.α. [31-33,35] Σε αυτή την περίπτωση, οι μεταβολές της ενέργειας είναι απλά τόσο μεγάλες ώστε η διάταξη ή η ομαδοποίηση των στοιχείων να είναι αναπόφευκτη. [15] Συνοπτικά, τα στοιχεία που εξετάζονται εδώ υποδηλώνουν ότι η κινητική της διάχυσης σε ένα HEA μπορεί να είναι είτε αργή είτε ταχεία, αλλά αυτή η θεώρηση δεν είναι γενικευμένη σε όλα τα HEAs.

2.1.3.4. Φαινόμενο κοκτέιλ (Cocktail effect)

Το τέταρτο βασικό φαινόμενο που πρόβαλε ο Yeh ήταν το φαινόμενο κοκτέιλ (Cocktail effect) [50]. Ο όρος “Cocktail effect” προέρχεται από τον Ranganathan από μια έρευνα με τίτλο “Alloyed pleasures: Multimetalllic cocktails”, η οποία περιγράφει την ανάμειξη στοιχείων σε ένα “mutimetalllic cocktail” για την παραγωγή HEAs. [46] Αν και στην συνέχεια γίνεται μια περιγραφή του φαινομένου κοκτέιλ, πρέπει να σημειωθεί ότι το φαινόμενο κοκτέιλ είναι ίσως το πιο αφηρημένο από άποψη θεωρίας σε σχέση με τα υπόλοιπα βασικά φαινόμενα των HEAs και είναι δύσκολο να προσδιοριστεί με ακρίβεια τι εννοείται με τον όρο αυτό ή τι το καθιστά ιδιαίτερα ξεχωριστό σαν φαινόμενο [15, 50].

Το φαινόμενο κοκτέιλ αφορά την επιλογή των στοιχείων για την σύνθεση ενός HEA, που βασίζεται ειδικά στις ιδιότητες που θα προσφέρει το κάθε στοιχείο, ξεχωριστά, στο παραχθέν HEA. Αυτή η προσέγγιση είναι μια επέκταση της μεθόδου σχεδιασμού για τα σύνθετα υλικά όπου τα υλικά συνδυάζονται με βάση τις μεμονωμένες ιδιότητές τους για να παραγάγουν ένα υλικό που θα χαρακτηρίζεται από μια ισορροπία αυτών των ιδιοτήτων. Στην περίπτωση αυτή, τα HEAs παρουσιάζονται ως ένα σύνθετο υλικό πολλών στοιχείων, που επιλέγονται για να δημιουργήσουν ένα κράμα που θα διαθέτει τις επιθυμητές ιδιότητες. Ένα παράδειγμα αυτής της προσέγγισης σχεδιασμού είναι η προσθήκη Al και Cr σε ένα κράμα για τη βελτίωση της αντοχής στην οξειδωση σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτή η συνδυαστική προσέγγιση στο σχεδιασμό κραμάτων δεν μπορεί να θεωρηθεί μοναδική για τα HEAs, καθώς χρησιμοποιείται στο σχεδιασμό όλων των συμβατικών κραμάτων. Ανεξάρτητα της ομοιότητας της με τις συμβατικές προσεγγίσεις για το σχεδιασμό κραμάτων, η προσέγγιση αυτή είναι χρήσιμη για την διερεύνηση περισσότερων πιθανών συνθέσεων HEAs [15,50].

2.1.4. Κατηγορίες των HEAs

Τα HEA έχουν ανοίξει ένα τεράστιο πεδίο για σχεδιασμό και ανάπτυξη μεταλλικών κραμάτων. Είναι επομένως απαραίτητο να ταξινομούνται τα HEAs με βάση τα κραματικά στοιχεία. Οι κύριες κατηγορίες περιλαμβάνουν [2]:

- ❖ Τα HEAs μεταβατικών μετάλλων (transition metal HEAs).
- ❖ Τα πυρίμαχα HEAs (Refractory HEAs, RHEAs).
- ❖ Η τρίτη κατηγορία αφορά τις υπόλοιπες πιθανές συνθέσεις των HEAs [2].

2.1.4.1 Τα HEAs μεταβατικών μετάλλων

Τα HEAs μεταβατικών μετάλλων είναι η μεγαλύτερη κατηγορία ανάμεσα στις τρεις. Στα μεταβατικά μέταλλα ανήκουν τα Co, Cr, Cu, Fe, Mn, Ni, Ti και V. Ένα από τα πιο γνωστά κράματα που ανήκουν σε αυτή την ομάδα είναι το κράμα Cantor, το οποίο είναι το ισοατομικό CoCrFeMnNi [4]. Επιπλέον, τα HEA βασισμένα σε αυτά τα στοιχεία μπορεί να περιέχουν άλλα στοιχεία αντικατάστασης (π.χ. Al) ή στοιχεία παρεμβολής (π.χ. C). Τα HEAs μεταβατικών μετάλλων παρουσιάζουν ένα ευρύ φάσμα χημικών συστατικών, μικροδομών και ιδιοτήτων και μπορεί να κατηγοριοποιηθεί περαιτέρω σε διαφορετικές υποκατηγορίες [2]. Οι υποκατηγορίες των HEAs μεταβατικών μετάλλων είναι [2]:

- ❖ Τα ευτηκτικά HEAs (EHEAs), τα οποία έχουν σύσταση ίση με την ευτηκτική ανάλογα με το συνδυασμό των κραματικών στοιχείων κάθε φορά. Χρίζουν ιδιαίτερης σημασίας λόγω των πολλά υποσχόμενων μηχανικών ιδιοτήτων τους (υψηλή μηχανική αντοχή με υψηλή ολκιμότητα).
- ❖ Τα HEAs ευγενών μετάλλων που αποτελούνται από ευγενή μέταλλα.
- ❖ Τα υπερκράματα υψηλής εντροπίας. Τα υπερκράματα αυτά διαθέτουν εξαιρετική αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και ικανοποιητική αντοχή σε ερπυσμό κατάλληλη για ευρύ φάσμα εφαρμογών σε υψηλές θερμοκρασίες [2].

2.1.4.2. Τα refractory HEAs

Τα RHEAs αποτελούνται από στοιχεία με υψηλό σημείο τήξης και απευθύνονται κυρίως σε εφαρμογές συνθηκών υψηλής θερμοκρασίας [2]. Τα κράματα υψηλής εντροπίας με “πυρίμαχες” ιδιότητες (RHEAs) έχουν προσελκύσει σημαντική προσοχή λόγω του αντιλαμβανόμενου δυναμικού τους ως υλικά για υψηλές θερμοκρασίες. Αυτά τα HEAs αποτελούνται από στοιχεία με υψηλά σημεία τήξης και καλές μηχανικές ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες (κυρίως Cr, Hf, Mo, Nb, Ta, Ti, V και W) με περαιτέρω κραματικές προσθήκες (όπως Al) για τη βελτίωση άλλων ιδιοτήτων όπως η αντοχή στην οξειδωση. Οι Senkov κ.α. το 2010 πρωτοπόρησαν πραγματοποιώντας έρευνα στα ισοατομικά κράματα W-Nb-Mo-Ta και W-Nb-Mo-Ta-V. Τα δύο αυτά RHEAs σχηματίζουν μια μονοφασική δομή στερεού διαλύματος BCC, αλλά αστοχούν ψαθυρά σε θερμοκρασίες δωματίου [11].

Μια αξιοσημείωτη εξαίρεση στο φαινόμενο της ψαθυρότητας ήταν το ισοατομικό RHEA HfZrNbTiTa, το οποίο μπορεί να δεχτεί και διαμόρφωση με ψυχρή έλαση [47]. Με το τελευταίο κράμα αποδείχθηκε ότι δύναται να αναπτυχθούν όλκιμα RHEAs [2].

Η μηχανική συμπεριφορά υψηλών θερμοκρασιών των RHEAs έχει μεγάλο ενδιαφέρον για την ανάπτυξη εξαρτημάτων με υψηλότερη θερμοκρασία λειτουργίας από τα συμβατικά υπερκράματα. Αλλά η χαμηλή αντίσταση σε οξείδωση των RHEAs παραμένει μια πρόκληση που πρέπει να ξεπεραστεί για τις εφαρμογές τους σε υψηλές θερμοκρασίες. Η προσθήκη Cr, Al και Si παρατηρήθηκε ότι βελτιώνει την αντοχή στην οξείδωση, σχηματίζοντας προστατευτικά φιλμ οξειδίων στην επιφάνεια του κράματος (π.χ. φιλμ Al_2O_3). [48,49]

2.1.4.3. Ελαφρά HEAs ή HEAs χαμηλής πυκνότητας (Lightweight HEAs, LWHEAs)

Οι αναδύμενες κατηγορίες HEAs, όπως τα LWHEAs, παρουσιάζουν νέες προκλήσεις και ευκαιρίες για την ανάπτυξη καινοτόμων υλικών για κρίσιμες εφαρμογές που απαιτούν μείωση του βάρους της κατασκευής, όπως εφαρμογές στους τομείς της αεροδιαστημικής και των μεταφορών [1,2]. Αυτά τα HEAs περιέχουν κυρίως στοιχεία χαμηλής πυκνότητας (όπως Al, Be, Li, Mg, Sc, Si, Sn, Ti και Zn). Σε ναοκρυσταλλικά LWHEAs, όπως το $Al_{20}Li_{20}Mg_{10}Sc_{20}Ti_{30}$ που παρασκευάζεται με MA, παρουσιάζουν εξαιρετική αναλογία αντοχής/βάρους [2]. Επίσης μια νέα ιδέα που έχει ξεκινήσει να μελετάται την τελευταία πενταετία είναι η ανάπτυξη “ελαφρών πυρίμαχων HEAs” (Lightweight Refractory HEAs, LW-RHEAs). Πρόκειται για HEAs τα οποία κατασκευάζονται από στοιχεία (π.χ. Hf, Ti κ.α.) τα οποία έχουν και υψηλό σημείο τήξης, αλλά ταυτόχρονα έχουν μικρή πυκνότητα. Στόχος της ανάπτυξης αυτών των κραμάτων είναι να αναπτυχθούν κράματα με καλύτερες ιδιότητες, ώστε να αντικαταστήσουν συμβατικά κράματα τα οποία βρίσκουν εφαρμογή σε εξαρτήματα που εκτίθενται σε υψηλές θερμοκρασίες, ενώ απαιτείται και υψηλή σχέση αντοχής/βάρους [1,2,53].

2.2. Κράμα υψηλής εντροπίας AlTiVCr

2.2.1. Ισοατομικό HEA AlTiVCr

Το ισοατομικό HEA AlTiVCr είναι ένα κράμα με υψηλή σκληρότητα και σχετικά χαμηλή πυκνότητα [53]. Η πρώτη βιβλιογραφική αναφορά στο ισοατομικό κράμα υψηλής εντροπίας AlTiVCr έγινε από τους Y. Qiu κ.α. , το 2016 στην έρευνα τους με τίτλο “A lightweight single-phase AlTiVCr compositionally complex alloy”. Αν και το κράμα ουσιαστικά είναι μέσης εντροπίας, στην βιβλιογραφία γίνεται αναφορά σε αυτό ως κράμα υψηλής εντροπίας [51]. Για αυτό το λόγο, και σε αυτό το έγγραφο, η αναφορά σε αυτό το κράμα θα γίνεται ως HEA. Όσον αφορά την ονομασία του κράματος θα γίνεται με αναφορά στα στοιχεία που το αποτελούν με αλφαβητική σειρά, δηλαδή θα αναφέρεται ως AlTiVCr.

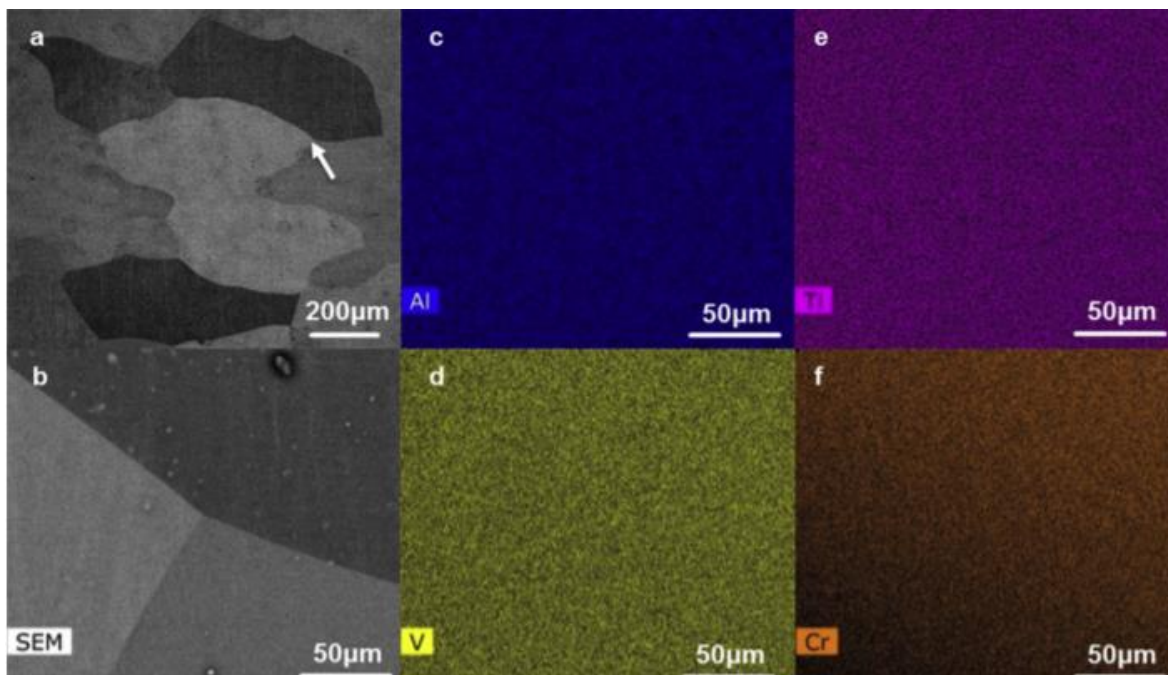
Το κράμα αυτό δημιουργήθηκε κατά την προσπάθεια παραγωγής ενός HEA που θα είναι μονοφασικό και θα αποτελείται από ένα στερεό διάλυμα, ενώ ταυτόχρονα θα πληροί και

δύο ακόμα περιορισμούς. Ο πρώτος περιορισμός αφορούσε το ειδικό βάρος όπου το κράμα θα έπρεπε να είναι ελαφρύ και να αποτελείται από στοιχεία ελαφρύτερα του Fe, αλλά και ανθεκτικά σε υψηλές θερμοκρασίες. Ο δεύτερος περιορισμός αφορούσε την ικανότητα του κράματος να υποστεί επεξεργασία με συμβατικές μεθόδους. Το κράμα μέχρι σήμερα έχει παραχθεί μόνο μέσω arc melting από πρώτες ύλες Al, Ti, V, Cr υψηλής καθαρότητας (99.8%+) οι οποίες επανατήκονται αρκετές φορές έως ότου επιτευχθεί ομοιογένεια στο κράμα. Η διαδικασία αυτή γίνεται σε ατμόσφαιρα αργού σε υδρόψυκτο καλούπι από χαλκό [51-53].

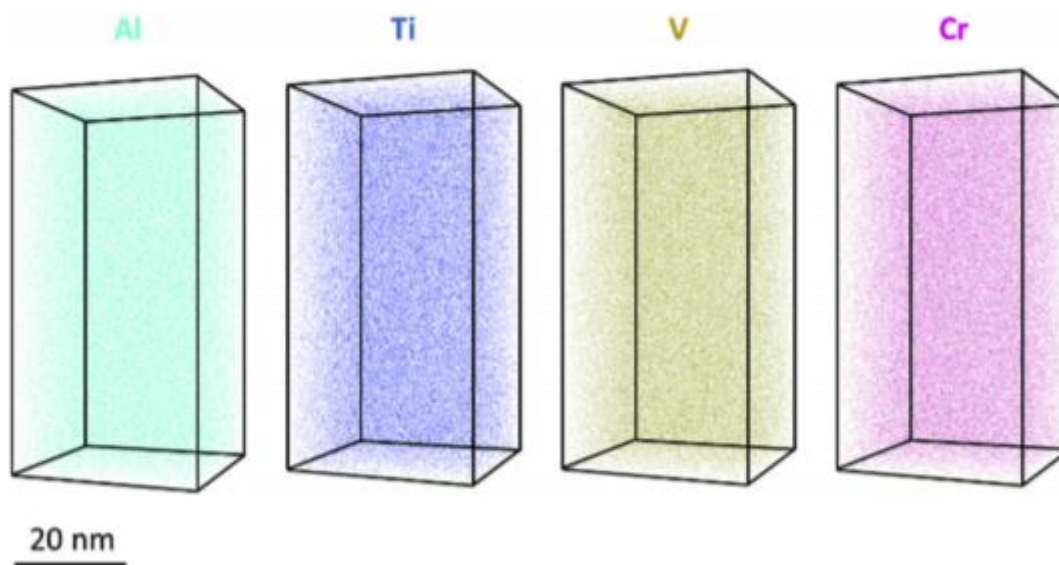
Πίνακας 2. Πειραματικές παράμετροι πυκνότητας και πρόβλεψης φάσεων για το κράμα AlTiVCr . [51].

Alloy	ρ (g/cm ³)	δ	ΔH_{mix} (kJ/mol)	ΔS_{mix} (J/mol*K)	Ω
AlTiVCr	5,06	6,4%	-16,75	11,5	1,25

Σύμφωνα με τον τους Y. Qiu κ.α. το ισοατομικό AlTiVCr έχει πυκνότητα 5,06 g/cm³ και σκληρότητα ίση με 498 HV. Έχει πολυκρυσταλλική μικροδομή όμως είναι μονοφασικό HEA καθώς μέσω παρατηρήσεων με μεθόδους S.E.M. και T.E.M. δεν έχει παρατηρηθεί η ύπαρξη δεύτερης φάσης τόσο στα όρια όσο και στο εσωτερικό των κόκκων. Η μοναδική φάση που παρατηρείται, αποτελείται από ένα στερεό διάλυμα το οποίο κρυσταλλώνεται σύμφωνα με την BCC δομή και έχει παράμετρο πλέγματος ίση με 3,075 Å [51,52]. Οι APT χάρτες και οι αναλύσεις με EDS της πηγής [51] (Σχήματα 6. και 7.) δείχνουν ότι με την σωστή παρασκευή του κράματος δύναται να επιτευχθεί μια πολύ ομοιόμορφη στοιχειακή κατανομή των Al, Ti, V και Cr εντός του στερεού διαλύματος. Το ισοατομικό HEA AlTiVCr έχει παρατηρηθεί ότι σε θερμοκρασία δωματίου έχει διατεταγμένη (ordered) BCC δομή, την δομή BCC_B2. Όμως βάσει θερμοδυναμικών μοντέλων και υπολογισμών έχει προβλεφθεί στο διάγραμμα φάσεων του κράματος ότι κατά την θέρμανση σε υψηλότερες θερμοκρασίες, περίπου πάνω από 700°C (973K), συμβαίνει ένας μετασχηματισμός κατά τον οποίο η φάση του στερεού διαλύματος από την BCC_B2 δομή μετασχηματίζεται σε μια μη-διατεταγμένη BCC δομή την BCC_A2. Η δομή BCC_A2 διατηρείται μέχρι και το σημείο τήξης του κράματος. Η δομή της φάσης B2 στο ισοατομικό HEA AlTiVCr που μελετήθηκε από τους Y. Qiu κ.α., αποδίδεται ως (Ti,V)_{0,5}(Cr,Al)_{0,5} [51].



Σχήμα 6 α) Εικόνα από backscattered secondary electron του as-cast AlTiVCr, β) Μεγέθυνση της περιοχής που υποδεικνύεται από το βέλος στην εικόνα (6α), (c-f) Τα αποτελέσματα χαρτογράφησης EDS της περιοχής των ορίων του κόκκου για τα στοιχεία Al, V, Ti και Cr [51].

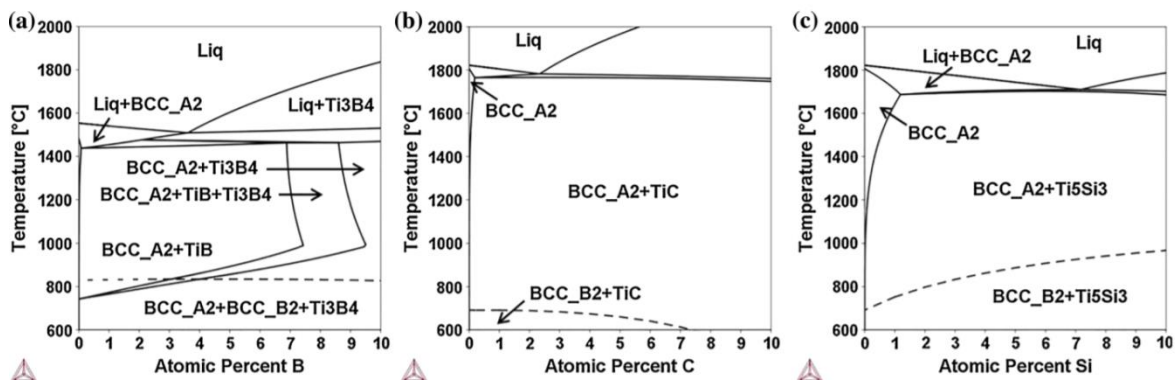


Σχήμα 7. Τοπογραφικοί χάρτες που δείχνουν τη στοιχειακή κατανομή των Al, Ti, V και Cr στο ισοατομικό HEA AlTiVCr [51].

Σε μεταγενέστερη έρευνα με τίτλο “Microstructure and corrosion properties of the low-density single-phase compositionally complex alloy AlTiVCr” ο Y. Qiu μελέτησε την συμπεριφορά του ισοατομικού κράματος AlTiVCr, ως προς την διάβρωση [52]. Σε αυτή την μελέτη παρατηρήθηκε ότι στην επιφάνεια του κράματος δημιουργείται ένα παθητικό στρώμα/φιλμ, το οποίο προστατεύει από την διάβρωση το υπόστρωμα. Αποδείχθηκε ότι, σε συνθήκες διάβρωση με 0,6 M NaCl, το κράμα παρουσιάζει καλύτερη αντιδιαβρωτική

συμπεριφορά από τους ανοξειδωτους χάλυβες και παρόμοια αντιδιαβρωτική συμπεριφορά με το καθαρό Al και το κράμα χάλυβα 304 SS. Επίσης διαπιστώθηκε ότι το ισοατομικό AlTiVCr έχει ένα πολύ ευρύ “παράθυρο παθητικότητας” (passive window) (περίπου ίσο με 1745 mV_{SCE}). Αυτό σε αναλογία με την σκληρότητα του κράματος ξεπερνάει τις αντίστοιχες τιμές των συμβατικών κραμάτων. Το προστατευτικό αυτό στρώμα αποτελείται κυρίως από οξειδία Al₂O₃, V₂O₅ και Cr₂O₃ με κυρίαρχο το πρώτο. Όμως μέσα στο στρώμα από τα οξειδία υπάρχουν και καθαρές μεταλλικές φάσεις Al⁰, Ti⁰, Cr⁰ και V⁰. Σύμφωνα με τον Y.Qiu και τους συνεργάτες του, το ευρύ “παθητικό παράθυρο” του κράματος οφείλεται στην ύπαρξη αυτών των μεταλλικών φάσεων εντός του στρώματος των οξειδίων [52].

Σε μια προσπάθεια επίτευξης ακόμα καλύτερων ιδιοτήτων στο κράμα AlTiVCr, έγινε μελέτη των επιπτώσεων που έχουν, αν γίνουν, μικροκραματικές προσθήκες στο κράμα. Οι μικροκραματικές προσθήκες που δοκιμάστηκαν ήταν αυτές του B, C, Si. Με αυτές τις προσθήκες επιτεύχθηκε μείωση του βάρους έως τα 4,5 g/cm³ και αύξηση της σκληρότητας, με τιμές έως 710 HV για 5 a.t.% B. Επίσης με τις μικροπροσθήκες παρατηρήθηκε ότι το κράμα παύει να είναι μονοφασικό και έχουμε την κατακρήμνιση μιας δεύτερης φάσης, η οποία σχηματίζεται από το Ti και το μικροκραματικό στοιχείο. Ενώ η μητρική φάση διατηρεί την BCC δομή της και τον μετασχηματισμό από BCC_A2 σε BCC_B2 κατά την στερεοποίηση. Όμως διαπιστώθηκε ότι με τις μικροκραματικές προσθήκες μεταβάλλεται και η θερμοκρασία του μετασχηματισμού αυτού. Στο διάγραμμα 1. (a,b,c) φαίνονται τα διαγράμματα φάσεων του κράματος σε συνθήκες ισορροπίας για κάθε μικροκραματική προσθήκη [53].



Διάγραμμα 1. Ψευδο-διμερή διαγράμματα φάσεων των συστημάτων (α) AlTiVCr-B, (β) AlTiVCr-C και (γ) AlTiVCr-Si [53].

2.2.2. Χαρακτηριστικά κραματικών στοιχείων

2.2.2.1. Το Al ως κραματικό στοιχείο

Το αλουμίνιο (Al) έχει ατομικό αριθμό 13 και είναι ένα ελαφρύ μέταλλο με πυκνότητα 2,7 g/cm³. Ανακαλύφθηκε από τον Hans Christian Oersted το 1825. Το καθαρό αλουμίνιο και τα κράματά του κρυσταλλώνονται σύμφωνα με την εδροκεντρωμένη κυβική δομή (FCC), η οποία είναι σταθερή μέχρι το σημείο τήξης (657-660°C). Επειδή η δομή FCC έχει

πολλαπλά επίπεδα ολίσθησης, αυτή η κρυσταλλική δομή συμβάλλει σημαντικά στην εξαιρετική ικανότητα σχηματισμού κραμάτων με το αλουμίνιο [54].

Το αλουμίνιο και τα κράματα αλουμινίου έχουν πολλά εξαιρετικά χαρακτηριστικά, όπως καλή αντοχή στην διάβρωση και στην οξείδωση, υψηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα, χαμηλή πυκνότητα, υψηλή ανακλαστικότητα, υψηλή ολκιμότητα με αρκετά υψηλή αντοχή και σχετικά χαμηλό κόστος. Τα εξαιρετικά χαρακτηριστικά αυτά οδηγούν σε χρήση του Al σε ένα ευρύ φάσμα εφαρμογών. Τα κράματα αλουμινίου είναι από τα επιδεικτικότερα όλων των μετάλλων στην διαμόρφωση και στην μηχανική κατεργασία. Επιπλέον, το αλουμίνιο και τα κράματά του είναι μη τοξικά και μεταξύ των δομικών υλικών είναι από τα ευκολότερα να ανακυκλωθούν [54].

Το Al χρησιμοποιείται ως κραματική προσθήκη για διάφορους λόγους. Ο ένας εξ' αυτών είναι η προστασία από την οξείδωση και την διάβρωση. Σε αυτήν την περίπτωση το Al ως στενά συγγενικό με το O₂, προτιμητέα αντιδρά με αυτό σχηματίζοντας Al₂O₃. Υψηλές προσθήκες Al μπορεί σε αρκετές περιπτώσεις οδηγήσουν στην δημιουργία ενός συνεκτικού παθητικού στρώματος στην επιφάνεια των κραμάτων (από Al₂O₃) προστατεύοντας τα από περαιτέρω οξείδωση. Πολύ σημαντικό χαρακτηριστικό του στρώματος είναι η ικανότητα αυτοϊασης σε περίπτωση που σχηματιστεί κάποια ασυνέχεια σε αυτό. Άλλα πλεονεκτήματα στην χρήση του Al ως κραματική προσθήκη είναι η μεγάλη μείωση του ολικού ειδικού βάρους στο κράμα, η αύξηση της ηλεκτρικής ή θερμικής αγωγιμότητας, η βελτίωση της επιδεκτικότητας σε διαμόρφωση. Όμως, σε κάποιες περιπτώσεις, η χρήση του Al έχει και αρνητικές επιπτώσεις, όπως την μείωση της θερμοκρασίας τήξης όταν χρησιμοποιείται σε πυρίμαχα κράματα [56].

Πίνακας 3. Εύρος αντοχών διαφόρων κατεργασμένων κραμάτων αλουμινίου [55].

Aluminium Association series	Σύνθεση κράματος	Μέθοδος Σκλήρωσης	Μέγιστη εφελκυστική αντοχή	
			MPa	ksi
1xxx	Al	Κατεργασία εν-ψυχρώ	70-175	10-20
2xxx	Al-Cu-Mg (1-2.5 % κ.β. Cu)	Θερμική κατεργασία	170-310	25-45
2xxx	Al-Cu-Mg-Si (3-6 % κ.β. Cu)	Θερμική κατεργασία	380-520	55-75
3xxx	Al-Mn-Mg	Κατεργασία εν-ψυχρώ	140-280	20-40
4xxx	Al-Si	Κατεργασία εν-ψυχρώ (συνδυαστικά με κάποια θερμική κατεργασία)	105-350	15-50
5xxx	Al-Mg (1-2,5 % κ.β. Mg)	Κατεργασία εν-ψυχρώ	140-280	20-40
5xxx	Al-Mg-Mn (3-6 % κ.β. Mg)	Κατεργασία εν-ψυχρώ	280-380	40-55
6xxx	Al-Mg-Si	Θερμική κατεργασία	150-380	22-55
7xxx	Al-Zn-Mg	Θερμική κατεργασία	380-520	55-75
7xxx	Al-Zn-Mg-Cu	Θερμική κατεργασία	520-620	75-90
8xxx	Al-Li-Cu-Mg	Θερμική κατεργασία	280-560	40-80

2.2.2.2. Το Cr ως κραματικό στοιχείο

Το χρώμιο (Cr) ανακαλύφθηκε από τον Vaughlin το 1797. Έχει ατομικό αριθμό 24 και πυκνότητα ίση με $7,19 \text{ g/cm}^3$. Το χρώμιο είναι ένα ψαθυρό, σκληρό μέταλλο (628–640 HV) με σημείο τήξης τους 1907°C . Το μεταλλικό Cr κρυσταλλώνεται σύμφωνα με την BCC δομή. Το χρώμιο είναι έντονα δραστικό με το οξυγόνο, παράγοντας ένα λεπτό στρώμα οξειδίου, στην επιφάνεια του μετάλλου, το οποίο είναι συνεκτικό και αδιαπέρατο από το οξυγόνο και προστατεύει το μεταλλικό υπόστρωμα. Το στρώμα αυτό είναι άχρωμο/διαφανές. Οι κύριες χρήσεις του χρωμίου σήμερα είναι ως κραματική προσθήκη, σε κράματα όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας και η επιχρωμίωση. Παλαιότερα η επικάλυψη χρωμίου χρησιμοποιήθηκε ευρέως για να δώσει στον χάλυβα μια γυαλισμένη ασημένια επιστρώση καθρέφτη. Το οξείδιο του χρωμίου CrO_2 χρησιμοποιείται για την κατασκευή μαγνητικής ταινίας [57,58]. Αν και το μεταλλικό Cr δεν είναι τοξικό, κάποιες χημικές ενώσεις του είναι πολύ τοξικές (π.χ. ενώσεις του εξασθενούς χρωμίου (Cr^{6+})) [57].

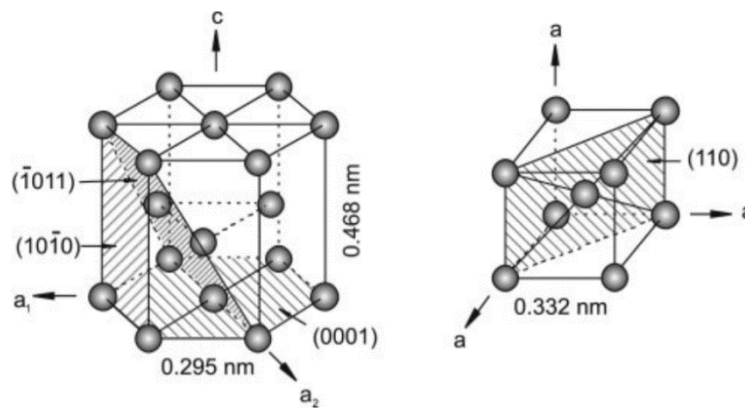
Το χρώμιο χρησιμοποιείται στη μεταλλουργία για να προσδώσει αντοχή στη διάβρωση και γυαλιστερό φινίρισμα. Η προσθήκη τουλάχιστον 12% κ.β. χρωμίου στο χάλυβα είναι αυτή

που τον καθιστά ανοξειδωτο, δηλαδή αντιστέκεται στη σκουριά. Το χρώμιο στο χάλυβα συνδυάζεται με το οξυγόνο της ατμόσφαιρας για να σχηματίσει ένα λεπτό, αόρατο στρώμα οξειδίου του χρωμίου (Cr_2O_3) που ονομάζεται παθητικό φιλμ. Τα μεγέθη των ατόμων χρωμίου και των οξειδίων τους είναι παρόμοια, έτσι ώστε να πακετάρονται μαζί με την επιφάνεια του μετάλλου, σχηματίζοντας ένα σταθερό στρώμα πάχους λίγων μόνο ατόμων. Εάν το μέταλλο κοπεί ή ταλαιπωρηθεί μηχανικά και η παθητική μεμβράνη κοπεί, τότε περισσότερο οξείδιο θα σχηματιστεί άμεσα και θα καλύψει την εκτεθειμένη επιφάνεια, προστατεύοντάς την από οξειδωτική διάβρωση [58]. Το Cr συχνά χρησιμοποιείται ως μικροκραματική προσθήκη, με σκοπό την περεταίρω σκλήρωση των κραμάτων είτε μέσω του μηχανισμού σκλήρωσης στερεού διαλύματος είτε με την κατακρήμνιση καρβιδίων του χρωμίου [59].

2.2.2.3. Το Ti ως κραματικό στοιχείο

Το τιτάνιο (Ti) ανακαλύφθηκε από τον William Gregor το 1791. Το Ti έχει ατομικό αριθμό 22 και σημείο τήξης τους 1668°C . Το 1948 η εταιρία DuPont Company ήταν η πρώτη που παρήγαγε εμπορικά τιτάνιο. Το σημείο διαχωρισμού μεταξύ ελαφρών και βαρέων μετάλλων είναι τα 5 g/cm^3 . Ως εκ τούτου, το τιτάνιο με πυκνότητα $4,51 \text{ g/cm}^3$ είναι το βαρύτερο ελαφρύ μέταλλο. Αν και είναι δύο φορές πιο βαρύ από το κλασικό ελαφρύ μέταλλο (το αλουμίνιο), το τιτάνιο και τα κράματα του ξεχωρίζουν κυρίως λόγω δύο ιδιοτήτων: (α) της εξαιρετικής αντοχής στη διάβρωση και (β) της υψηλής μηχανικής αντοχής, ιδίως σε υψηλές θερμοκρασίες. Ωστόσο, η μέγιστη θερμοκρασία εφαρμογής περιορίζεται από την οξειδωτική τους συμπεριφορά. Επειδή τα κράματα του TiAl (γ' φάση τιτανίου) ξεπερνούν εν μέρει αυτό το μειονέκτημα, έχουν γίνει αντικείμενο έντονων προσπαθειών έρευνας και ανάπτυξης. Ενώ τα συμβατικά κράματα τιτανίου υψηλών θερμοκρασιών χρησιμοποιούνται μόνο μέχρι θερμοκρασίες ελαφρώς πάνω από 500°C , τα κράματα με βάση TiAl ανταγωνίζονται άμεσα με τους καθιερωμένους χάλυβες υψηλών θερμοκρασιών και τα υπερκράματα με βάση το Ni [56,57].

Όπως και πολλά άλλα μέταλλα και συγκεκριμένα τα Ca, Fe, Co, Zr, Sn, Ce, Hf, το τιτάνιο μπορεί να κρυσταλλωθεί σε διαφορετικές κρυσταλλικές δομές. Ωστόσο, κάθε δομή είναι σταθερή μόνο σε συγκεκριμένες θερμοκρασιακές περιοχές. Ο πλήρης μετασχηματισμός από τη μία στην άλλη κρυσταλλική δομή ονομάζεται αλλοτροπικός μετασχηματισμός. Η αντίστοιχη θερμοκρασία μετασχηματισμού ονομάζεται θερμοκρασία μετάβασης. Η ύπαρξη των δύο διαφορετικών κρυσταλλικών δομών και της αντίστοιχης αλλοτροπικής θερμοκρασίας μετασχηματισμού έχει κεντρική σημασία αφού αποτελούν τη βάση για τη μεγάλη ποικιλία ιδιοτήτων που επιτυγχάνονται στα κράματα τιτανίου. Το καθαρό τιτάνιο, καθώς και η πλειοψηφία των κραμάτων τιτανίου, κρυσταλλώνεται σε χαμηλές θερμοκρασίες σε μια τροποποιημένη, ιδανικά, εξαγωνική δομή υψηλής στοιβάζης (HCP) που ονομάζεται α -τιτάνιο. Σε υψηλές θερμοκρασίες ωστόσο, η χωροκεντρομένη κυβική δομή (BCC) είναι η σταθερή δομή και αναφέρεται ως β -τιτάνιο. Η μεταβατική θερμοκρασία για το καθαρό τιτάνιο είναι στους $882 \pm 2^\circ\text{C}$. Οι βασικές κυψελίδες του α -τιτανίου με δομή HCP και του β -τιτανίου με δομή BCC παρουσιάζονται στο Σχήμα 8 [56].



Σχήμα 8. Δομή κρυστάλλου HCP της φάσης α και BCC της φάσης β του Ti [56].

Ως κραματική προσθήκη το Ti δρα με δύο τρόπους. Ο πρώτος αφορά την κατακρήμνιση φάσεων, όπου το Ti σχηματίζει νιρίδια, βορίδια, καρβίδια ή και άλλες φάσεις (π.χ. Ti_5Si_3). Ο δεύτερος σχετίζεται με την προστασία από την οξείδωση στο κράμα, το οποίο γίνεται η προσθήκη Ti. Σε αυτήν την περίπτωση το Ti ως στενά συγγενικό με το O_2 , προτιμητέα αντιδρά με αυτό σχηματίζοντας TiO_2 προστατεύοντας έτσι το κράμα από οξείδωση, επεκτείνει την λειτουργική ζωή του [53,56,57].

2.2.2.4. Το V ως κραματικό στοιχείο

Το βανάδιο (V) ανακαλύφθηκε από τον Andrés Manuel del Río το 1801 και παράχθηκε για πρώτη φορά ως καθαρά στοιχειακό βανάδιο το 1867 από τον Henry Enfield Roscoe. Το V έχει ατομικό αριθμό 23 και πυκνότητα $6,1 \text{ g/cm}^3$. Σε θερμοκρασία δωματίου, το V έχει BCC κρυσταλλική δομή. Το βανάδιο είναι ένα μετρίως σκληρό, όλκιμο μέταλλο, με πολύ υψηλό σημείο τήξης, ίσο με $1900\text{-}1910^\circ\text{C}$. Είναι ηλεκτρικά αγωγίμο και θερμομονωτικό. Ορισμένες πηγές περιγράφουν το βανάδιο ως “μαλακό”, ίσως επειδή είναι όλκιμο και διαμορφώσιμο. Το V είναι σκληρότερο από τα περισσότερα μέταλλα και κατηγορίες χαλύβων με σκληρότητα ίση με $628\text{--}640 \text{ HV}$ [57]. Το V έχει καλή αντοχή στη διάβρωση και είναι ανθεκτικό έναντι αλκαλίων, θεικών και υδροχλωρικών οξέων [15,65]. Σε θερμοκρασία δωματίου, το V σχηματίζει στην επιφάνεια του μετάλλου ένα στρώμα οξειδίου που προσφέρει παθητικοποίηση. Οι συνήθεις καταστάσεις οξείδωσης του V περιλαμβάνουν τις +2, +3, +4 και +5. Το V οξειδώνεται στον αέρα, περίπου στους 660°C [57].

Το μεγαλύτερο μέρος του παραγόμενου βαναδίου (περίπου το 80%) χρησιμοποιείται ως πρόσθετο σε χάλυβες και ως πρόσθετο με το αλουμίνιο σε κράματα τιτανίου. Το βανάδιο στα κράματα τιτανίου, σταθεροποιεί τη β -φάση του τιτανίου (την BCC) και αυξάνει την αντοχή και σταθερότητα του τιτανίου σε υψηλότερες θερμοκρασίες. Οι χάλυβες με V χρησιμοποιούνται σε άξονες τροχών, στροφαλοφόρους άξονες, γρανάζια και άλλα κρίσιμα εξαρτήματα. Ενώ τα κράματα τιτανίου με V χρησιμοποιούνται σε κινητήρες jet και πλαίσια υψηλής ταχύτητας. Τα κράματα του βαναδίου χρησιμοποιούνται και σε

πυρηνικούς αντιδραστήρες, επειδή το βανάδιο έχει χαμηλή προσρόφηση νετρονίων και δεν παραμορφώνεται λόγω ερπυσμού όταν εκτεθεί σε υψηλές θερμοκρασίες [57].

2.3. Additive Manufacturing

Τις τελευταίες δεκαετίες, ο τομέας των επικοινωνιών, της απεικόνισης, της αρχιτεκτονικής και της μηχανικής έχουν υποστεί όλες τις δικές τους ψηφιακές επαναστάσεις. Η μέθοδος προσθετικής κατασκευής (Additive Manufacturing-AM) είναι μια μέθοδος που κατέστη δυνατή, με την τεχνολογική πρόοδο και την μετάβαση από αναλογικές σε ψηφιακές διαδικασίες. Πλέον, το AM μπορεί να φέρει ψηφιακή ευελιξία και αποδοτικότητα στις διαδικασίες κατασκευής. Αν και οι όροι “3D printing” and “rapid prototyping” συχνά συγχέονται με το AM, στην πραγματικότητα κάθε μια από αυτές τις διαδικασίες είναι ένα υποσύνολο του additive manufacturing. Ο όρος “additive manufacturing” αναφέρεται σε τεχνολογίες που αναπτύσσουν τρισδιάστατα αντικείμενα με την προσθήκη υλικού υπό μορφή στρώσεων, το ένα επάνω στο άλλο. Κάθε διαδοχική στρώση συνδέεται με την προηγούμενη στρώση του τηγμένου ή μερικώς τηγμένου υλικού. Είναι δυνατή η χρήση διαφορετικών υλικών σε στρώσεις, π.χ. μεταλλική σκόνη, θερμοπλαστικά, κεραμικά, σύνθετα υλικά, γυαλί, ακόμη και βρώσιμα όπως σοκολάτα [60].

Τα αντικείμενα προς κατασκευή, ορίζονται ψηφιακά με το λογισμικό CAD (CAD) που χρησιμοποιείται για τη δημιουργία αρχείων “.stl” που ουσιαστικά “χωρίζουν (slice)” το αντικείμενο σε εξαιρετικά λεπτά επίπεδα. Αυτή η πληροφορία καθοδηγεί τη διαδρομή ενός ακροφυσίου ή μιας κεφαλής εκτύπωσης, καθώς αυτό τοποθετεί το υλικό με ακρίβεια στο προηγούμενο στρώμα. Εναλλακτικά καθοδηγείται μία δέσμη ηλεκτρονίων ή ένα Laser το οποίο επιλεκτικά τήκει πλήρως ή μερικώς το κονιοποιημένο υλικό πάνω σε μια κλίνη. Καθώς τα υλικά ψύχονται συνενώνονται/συσσωματώνονται για να σχηματίσουν ένα τρισδιάστατο αντικείμενο. Η μέθοδος AM μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την αποτύπωση και κατασκευή οποιουδήποτε γεωμετρικού σχήματος. Ο διαχωρισμός (slicing) του σχεδίου σε τμήματα και ο σχεδιασμός ενός τμήματος την φορά, συμβάλλει στην απλοποίηση των σύνθετων τρισδιάστατων (3D) γεωμετριών σε πιο απλά δισδιάστατα (2D) σχήματα, διευκολύνοντας με τον τρόπο αυτό, την παραγωγή σύνθετων εξαρτημάτων [60,61].

Υπάρχουν αρκετές διαφορετικές διαδικασίες additive manufacturing [61]:

- ❖ Material Extrusion.
- ❖ Directed Energy Deposition.
- ❖ Material Jetting.
- ❖ Binder Jetting.
- ❖ Sheet Lamination.
- ❖ Vat Polymerization.
- ❖ Powder Bed Fusion.

Μέχρι σήμερα υπάρχουν πέντε αναπτυγμένες τεχνολογίες για το additive manufacturing [61]:

- ❖ Sintering.
- ❖ Direct Metal Laser Sintering (DMLS).
- ❖ Direct Metal Laser Melting (DMLM).
- ❖ Electron Beam Melting (EBM).
- ❖ Stereolithography (SLA).

Στην συνέχεια αναλύονται κάποια από τα πλεονεκτήματα αυτής της σύγχρονης μεθόδου κατασκευής εξαρτημάτων έναντι των συμβατικών. Η μέθοδος AM επιτρέπει τη δημιουργία ελαφρύτερων, πιο πολύπλοκων εξαρτημάτων που είναι πολύ δύσκολο ή πολύ ακριβό να κατασκευαστούν χρησιμοποιώντας παραδοσιακά καλούπια, μήτρες, μεθόδους λειοτρίβησης και μηχανικής κατεργασίας. Η AM υπερέρχει επίσης στην ταχεία παραγωγή πρωτοτύπων (rapid prototyping). Επειδή η διαδικασία σχεδιάζεται και εκτελείται ψηφιακά, αυτό εξαλείφει τα παραδοσιακά ενδιάμεσα στάδια, καθιστώντας δυνατή την πραγματοποίηση αλλαγών κατά το τρέξιμο της διαδικασίας. Σε σύγκριση με την συμβατική μέθοδο παραδοσιακών πρωτοτύπων, το AM προσφέρει μια πιο δυναμική διαδικασία κατασκευής πρωτοτύπων καθοδηγούμενη από το σχεδιασμό. Άσχετα με το αν το AM χρησιμοποιείται για τη δημιουργία πρωτοτύπων ή για παραγωγή, οι χρόνοι παράδοσης συνέχεια μειώνονται. Οι χρόνοι παραγωγής για ορισμένα εξαρτήματα κινητήρων τύπου jet έχουν μειωθεί κατά ένα έτος ή περισσότερο. Επίσης, τα μέρη που κατασκευάζονται συμβατικά από πολλαπλά συναρμολογημένα κομμάτια, με το AM δύναται να κατασκευαστούν ως ένα ενιαίο αντικείμενο χωρίς συνδεσμολογίες ή συγκολλήσεις [60,61].

2.4. Σχηματισμός στερεών διαλυμάτων σε HEAs

2.4.1. Κανόνες Hume-Rothery

Ο Hume-Rothery (1899-1968) ήταν μεταλλουργός που μελέτησε την κραμάτωση μετάλλων στο Πανεπιστήμιο της Οξφόρδης. Η έρευνά του οδήγησε σε κάποιους απλούς και χρήσιμους κανόνες που αφορούν την περίπτωση στην οποία ένα στοιχείο μπορεί να διαλύεται σε ένα μέταλλο, σχηματίζοντας ένα στερεό διάλυμα [62]. Οι κανόνες Hume-Rothery εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται ευρέως. Οι κανόνες, αυτοί, περιγράφονται συνοπτικά παρακάτω.

1. Εάν η διαλυμένη ουσία διαφέρει ως προς το ατομικό μέγεθος κατά περισσότερο από περίπου 15% από την ουσία του διαλύτη, τότε είναι πιθανό αυτό το στοιχείο να έχει χαμηλή διαλυτότητα στο μέταλλο (διαλύτη). Τότε ο παράγοντας μεγέθους λέγεται ότι είναι δυσμενής [62].
2. Εάν η διαλυμένη ουσία έχει μεγάλη διαφορά ως προς την ηλεκτροαρνητικότητα (ή στην ηλεκτροθετικότητα) σε σύγκριση με τον διαλύτη, τότε είναι πιθανότερο να

σχηματίζει μια ένωση μεταξύ των δύο. Επομένως, η διαλυτότητα του στοιχείου στον διαλύτη είναι περιορισμένη [62].

3. Είναι πιο πιθανό το μέταλλο με το χαμηλότερο σθένος να διαλυθεί σε ένα με υψηλότερο σθένος, από το να συμβεί το αντίστροφο [62].

Ο Hume-Rothery απέδειξε ότι ο λόγος electrons/atoms (e/a) και η μέση ατομική ακτίνα μπορούν να δώσουν μια καλή προσέγγιση ώστε να εκτιμηθούν οι προκύπτουσες φάσεις σε ένα κραματικό σύστημα [62]. Οι M. Calvo-Dahlborg και S.G.R. Brown στην έρευνα τους με τίτλο “Hume-Rothery for HEA classification and self-organizing map for phases and properties prediction” απέδειξαν ότι με αυτή την προσέγγιση του Hume-Rothery, μπορεί να δοθεί μια καλή προσέγγιση ώστε προσδιοριστεί η σταθερότητα των HEA και να εκτιμηθούν οι φάσεις που μπορεί να εμφανιστούν στο κράμα, όπου [63] :

- ❖ Αν $e/a < 1.65$, τότε έχουμε φάσεις FCC.
- ❖ Αν $1.65 < e/a < 2.05$, τότε έχουμε μικτές φάσεις.
- ❖ Αν $e/a > 2.05$, τότε έχουμε φάσεις BCC.

Επιπλέον σύμφωνα με τον Hume-Rothery αλλά και τους M. Calvo-Dahlborg και S.G.R. Brown το e/a πρέπει να προτιμάται έναντι του VEC (το οποίο περιγράφεται παρακάτω στην παράγραφο 2.4.2.2.) για να ταξινομούνται οι φάσεις στα “quasicrystals”, τα “BMGs” και τα HEAs. Επιπροσθέτως, ο συνδυασμός των e/a και r δίνει μια ακριβή πρώτη εκτίμηση για την αναγνώριση συνθέσεων με απλές φάσεις που δίνουν απλές μορφές περιθλασης, όπως είναι τα HEAs, σε αντίθεση με κράματα που δημιουργούνται σύνθετες φάσεις [62,63].

2.4.2. Κριτήρια για στερεά διαλύματα σε HEAs

2.4.2.1. Παράμετρος Ω

Όσον αφορά την πρόβλεψη της κρυσταλλικής δομής του στερεού διαλύματος σε ένα HEA, πέρα των παραμέτρων δ και ΔH_{mix} που περιγράφονται στην παράγραφο 2.1.2.2. , οι Zhang και Yang πρότειναν μια νέα παράμετρο, Ω , που ορίζεται ως [69]:

$$\Omega = \frac{T_m \Delta S_{mix}}{|\Delta H_{mix}|}, \quad (10)$$

Όπου T_m : η θερμοκρασία τήξης του κράματος N-συστατικών.

Οι Zhang κ.α. πρότειναν έναν κανόνα για την πρόβλεψη των σχηματιζόμενων φάσεων χρησιμοποιώντας τις παραμέτρους δ και Ω όπου $\Omega \geq 1,1$ και $\delta \leq 6,6\%$. Ωστόσο, οι τιμές του δ για τον σχηματισμό φάσης με δομή FCC παρουσιάζει μια μεγάλη αλληλοεπικάλυψη με εκείνη της φάσης με δομή BCC, πράγμα που σημαίνει ότι πρέπει να ληφθούν υπόψη και άλλοι κανόνες ή παράμετροι για την πρόβλεψη της σχηματιζόμενης φάσης [8, 69].

2.4.2.2. Παράμετρος VEC

Οι Guo κ.ά. θεώρησαν ότι η σταθερότητα των φάσεων των στερεών διαλυμάτων FCC και BCC θα μπορούσε να οριοθετηθεί με επιτυχία από τη συγκέντρωση ηλεκτρονίων σθένους (valence electron concentration, VEC) που ορίζεται ως [70] :

$$VEC = \sum_{i=1}^N x_i VEC_i , (11)$$

Όπου: x_i το ατομικό ποσοστό του i συστατικού. και VEC_i το VEC του i συστατικού. [70]

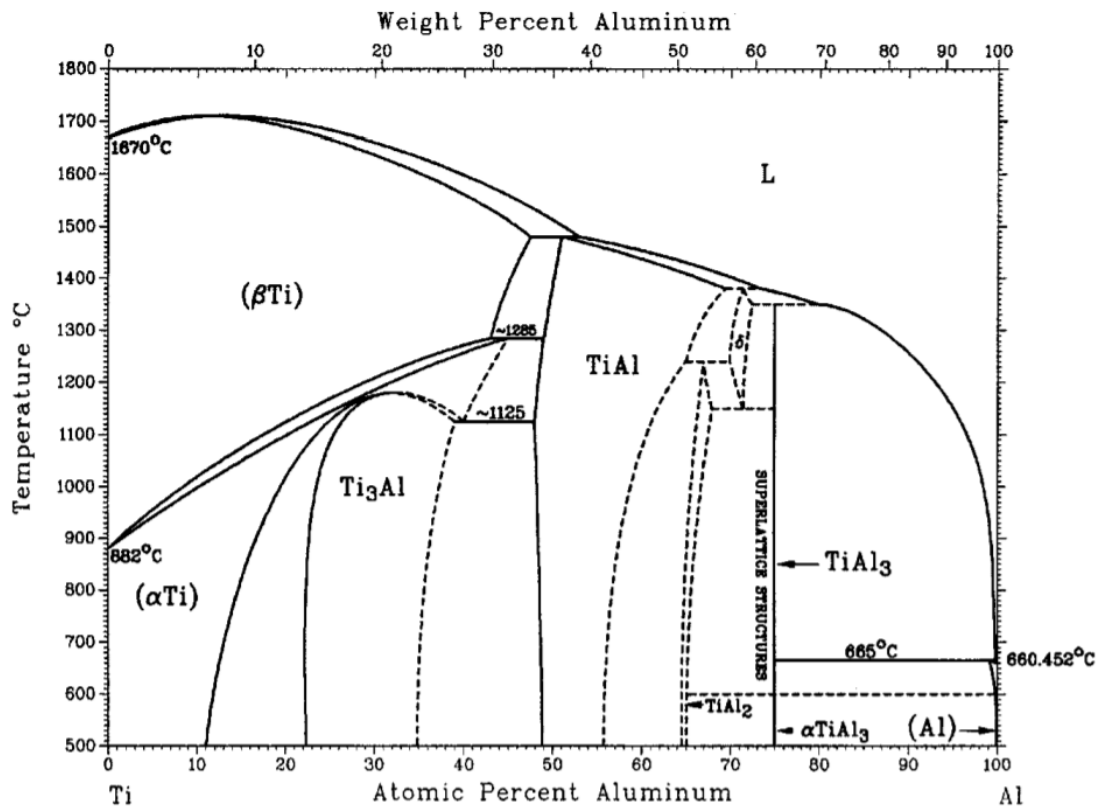
Ο απλοποιημένος κανόνας για τον προσδιορισμό των φάσεων των HEAs ορίζει ότι όταν το $VEC < 6.87$, τότε έχουμε φάση στερεού διαλύματος δομής BCC, ενώ ισχύει και το αντίστροφο. Ομοίως όταν το $VEC > 8$, τότε έχουμε φάση στερεού διαλύματος δομής FCC και το αντίστροφο [9,70]. Αν και η κατανόηση της πρόβλεψης της σταθερότητας των φάσεων από τις θεμελιώδεις ιδιότητες των συστατικών στοιχείων ωφελεί σημαντικά τον σχεδιασμό του κράματος και στη συνέχεια μπορεί να χρησιμοποιηθεί για την πρόβλεψη των μηχανικών ή φυσικών ιδιοτήτων των κραμάτων, η ακρίβεια των προηγούμενων παραμέτρων είναι περιορισμένη [70].

2.4.3. Διμερή διαγράμματα φάσεων για το AlTiVCr

Για την πρόβλεψη της δομής και των ιδιοτήτων σε ένα HEA, όπως έχει ήδη αναφερθεί, σημαντικές πληροφορίες αντλούνται από τα εκάστοτε διμερή διαγράμματα των στοιχείων που συνθέτουν το HEA. Σε αυτή την ενότητα παρατίθενται πληροφορίες για τα δύο πιο σημαντικά διμερή συστήματα του ισοατομικού HEA AlTiVCr. Αυτά είναι τα διμερή συστήματα Al-Ti και Cr-V.

2.4.3.1. Διμερές διάγραμμα Al-Ti

Το διμερές διάγραμμα φάσεων Ti-Al αποτελεί εδώ και χρόνια αντικείμενο ενδιαφέροντος, λόγω της μεταβλητότητας των αποτελεσμάτων που έχουν αναφερθεί από διάφορους ερευνητές. Στο Διάγραμμα 2. παρουσιάζεται το διάγραμμα φάσεων του διμερούς συστήματος Al-Ti [56].

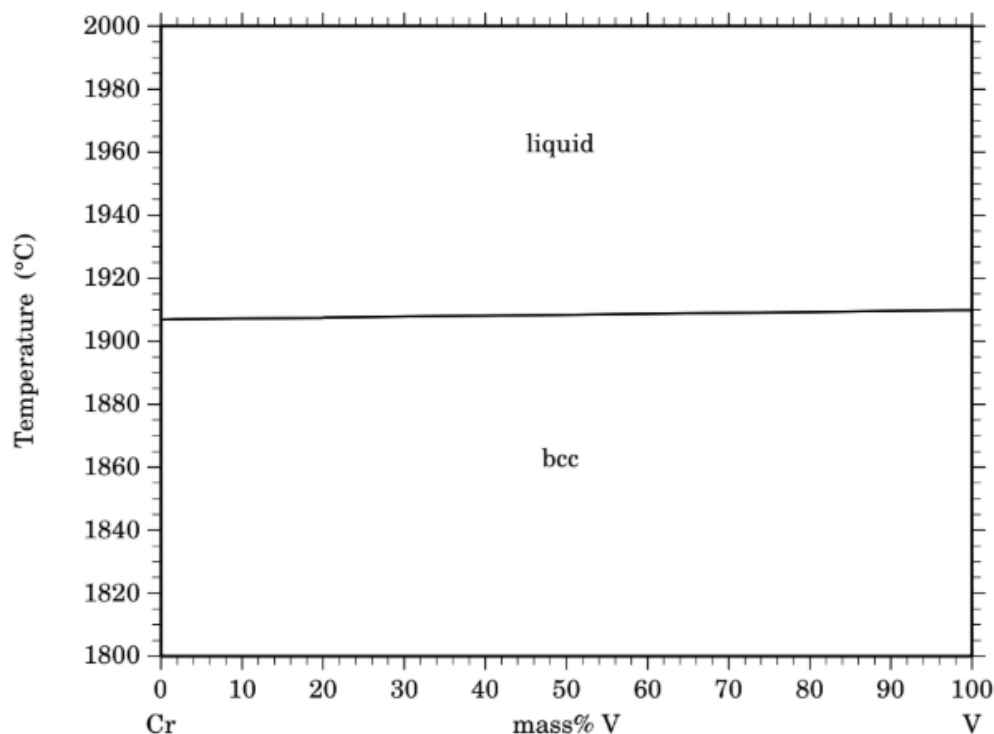


Διάγραμμα 2. Το διμερές διάγραμμα φάσεων Ti-Al (T.B. Massalski, 1990). [56]

Στο διμερές διάγραμμα Al-Ti γίνεται εμφανές ότι δεν υπάρχει πλήρης διαλυτότητα μεταξύ του Al και του Ti. Εκτός από τις α φάσεις και τις β φάσεις που έχουν κεντρική σημασία για τα συμβατικά κράματα τιτανίου, υπάρχουν πολλές ενδομεταλλικές φάσεις, όπως α_2 -Ti₃Al, γ -TiAl, TiAl₂ και TiAl₃. Από αυτές σήμερα μόνο τα α_2 -Ti₃Al και γ -TiAl έχουν τεχνική σημασία, δεδομένου ότι το TiAl₂ και η στοιχειομετρική ένωση TiAl₃ είναι εξαιρετικά ψαθυρές φάσεις. Τα κράματα TiAl τεχνικού ενδιαφέροντος βρίσκονται στην περιοχή του διφασικού πεδίου $\alpha+\alpha_2$ και του γ -TiAl. Τα τελευταία κράματα είναι συνήθως δύο φάσεων $\alpha_2+\gamma$ ή πολυφασικά κράματα ανάλογα με τα κραματικά στοιχεία. Αυτά τα κράματα τιτανίου με Al γνωρίζουν συνεχώς αυξανόμενη σπουδαιότητα, ιδιαίτερα για τις εφαρμογές σε υψηλές θερμοκρασίες. Αν αυτά τα κράματα Ti με προσθήκη Al έχουν κραματωθεί περαιτέρω με Nb εμφανίζεται μια άλλη ενδομεταλλική φάση, η Ti₂AlNb, η οποία είναι η βάση για την κατηγορία των ορθορομβικών δομών κραμάτων TiAl. Μια άλλη ενδομεταλλική φάση με κάποια τεχνική σημασία είναι η φάση, η οποία ανήκει στην κυβική οικογένεια L1₂. Αυτή η φάση υπάρχει όταν στοιχεία όπως V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu ή Zn υποκαθιστούν περίπου το 10% του αλουμινίου σε κράματα με υψηλή περιεκτικότητα σε Al με βάση τη φάση TiAl₃ [56].

2.4.3.2. Διμερές διάγραμμα Cr-V

Cr – V (Chromium – Vanadium)



Διάγραμμα 3. Το διμερές διάγραμμα φάσεων Cr-V . [64]

Το V είναι το μόνο στοιχείο του περιοδικού πίνακα που παρουσιάζει πλήρη διαλυτότητα με το Cr και έτσι είναι ιδιαίτερα σημαντικό στη στρατηγική κραμάτωσης του Cr με στόχο την πρόσδοση ολκιμότητας στο κράμα, καθώς το Cr από την φύση του είναι ιδιαίτερα ψαθυρό. Τα κράματα Cr-V παρουσιάζουν, επίσης, πολύ καλή αντοχή στην οξείδωση και στο φαινόμενο του ερπυσμού. Όπως φαίνεται και στο διάγραμμα κατά την στερεοποίηση έχουμε μόνο μια ενιαία μονοφασική περιοχή όπου επικρατεί μια κρυσταλλογραφική δομή η BCC. Όμως εκατέρωθεν αυτής της περιοχής, για $T = 0$ K υπάρχουν πολλές σταθερές ενώσεις. Αυτές είναι οι Cr_4V , Cr_3V , Cr_2V , Cr_3V_4 , Cr_2V_3 , and CrV_3 [64, 65].

Όσον αφορά τον λόγο Poisson, το μέτρο ελαστικότητας του Young, έχουν αναλυθεί σε σχέση με τη σύνθεση και παρατηρήθηκε ότι τόσο ο λόγος του Poisson όσο και ο συντελεστής Young μειώνονται μονότονα με την αύξηση του περιεχομένου V έως την τιμή 62,5% V, ενώ στη συνέχεια σταθεροποιούνται. Επιπλέον έχει παρατηρηθεί ότι η ηλεκτρονιακή δομή είναι παρόμοια για όλες τις συνθέσεις Cr-V BCC (διατεταγμένες και μη) και το DOS κυριαρχείται από τη συμβολή του d-τροχιακού των Cr και V [65].

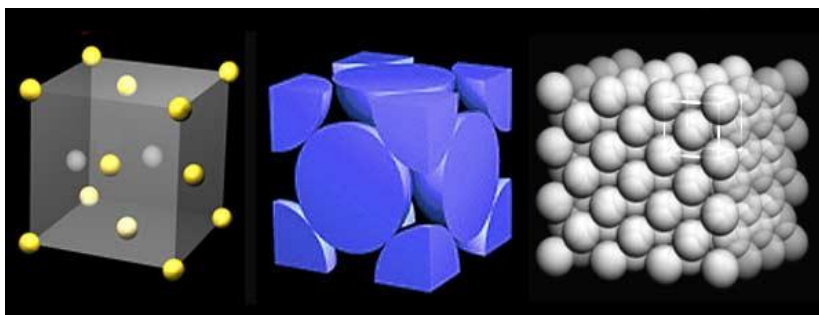
2.4.4. Κρυσταλλογραφία & Order-disorder transformation

Υπάρχουν στη φύση 14 διαφορετικοί τύποι μοναδιαίων κυψελίδων (κρυσταλλικές δομές) ή πλεγμάτων. Ωστόσο, τα περισσότερα μέταλλα αλλά και πολλά άλλα στερεά έχουν

μοναδιαίες κυψελίδες που περιγράφονται ως χωροκεντρωμένη κυβική κρυσταλλική δομή (BCC), εδροκεντρωμένη κυβική κρυσταλλική δομή (FCC) και εξαγωνική δομή υψηλής στοίβαξης (HCP) [66].

2.4.4.1. BCC δομή

Η κυψελίδα BCC έχει άτομα σε κάθε μια από τις οκτώ γωνίες ενός κύβου και ένα άτομο στο κέντρο του κύβου. Κάθε ένα από τα άτομα στις γωνίες του κύβου αποτελούν το άτομο της γωνίας ενός διπλανού κύβου, με αποτέλεσμα τα άτομα των γωνιών να μοιράζονται μεταξύ οκτώ μοναδιαίων κυψελίδων. Η διάταξη του BCC δεν επιτρέπει στα άτομα να στοιβαχθούν τόσο κοντά όσο οι δομές FCC ή HCP. Η μοναδιαία κυψελίδα BCC έχει συντελεστή ατομικής στοίβαξης ίσο με 0,68. Τα μέταλλα που έχουν δομή BCC είναι συνήθως σκληρότερα και πιο δύσθραυστα από τα FCC μέταλλα όπως ο χρυσός, αλλά στερούν σε ολκιμότητα. Αυτή η διαφορά οφείλεται κυρίως στις διαφορές των επιπέδων ολίσθησης των δομών αυτών, όπου η BCC δομή έχει λιγότερα επίπεδα ολίσθησης από την FCC [66].



Σχήμα 9. Απεικόνιση της δομής των ατόμων σε μια μοναδιαία κυψελίδα BCC και σε ένα σύνολο κυψελίδων στον τρισδιάστατο χώρο [66].

Τα BCC μέταλλα και τα στερεά διαλύματα αντικατάστασης παρουσιάζουν μια σύνθετη συμπεριφορά κατά την παραμόρφωση που εξαρτάται από πολλαπλές παραμέτρους όπως η θερμοκρασία, η ταχύτητα καταπόνησης και οι τύποι ενεργών συστημάτων ολίσθησης. Η εξάρτηση των μετάλλων BCC και των αραιών στερεών διαλυμάτων μπορεί να χωριστεί σε τρία θερμοκρασιακά πεδία. Το πρώτο αφορά το θερμοκρασιακό πεδίο κάτω από μια κρίσιμη θερμοκρασία η οποία συνήθως κυμαίνεται μεταξύ του $0,15 T_m$ με $0,2 T_m$ (όπου το T_m είναι η θερμοκρασία solidus). Σε αυτό το πεδίο η πλαστική συμπεριφορά επηρεάζεται έντονα από τη θερμοκρασία και τον ρυθμό καταπόνησης. Αυτή η εξάρτηση προκύπτει από τους μη-επίπεδους πυρήνες των $\frac{\alpha}{2}$ (111) κοχλιωτών διαταραχών (screw dislocations) (όπου α είναι η παράμετρος του πλέγματος). Υπολογισμοί δείχνουν ότι ο πυρήνας επεκτείνεται με τριπλή συμμετρία απουσία εφαρμοζόμενης διατμητικής τάσης. Σε αυτό το εύρος θερμοκρασίας, η κίνηση των κοχλιωτών διαταραχών ενεργοποιείται θερμικά με “πυρήνωση ζεύγους” (kink pair nucleation). Αυτά τα ζεύγη μπορούν στη συνέχεια να εξαπλωθούν κατά μήκος της γραμμής της διαταραχής όταν εφαρμόζεται εξωτερικά μια διατμητική τάση. Το δεύτερο πεδίο, αφορά το θερμοκρασιακό εύρος πάνω από την κρίσιμη θερμοκρασία και κάτω από το $0,4T_m$. Στο πεδίο αυτό η πλαστικότητα προκαλείται

από την κίνηση των κοχλιωτών διαταραχών και των διαταραχών ακμής (edge dislocations). Σε αυτό το θερμοκρασιακό εύρος, η μέγιστη αντοχή του κράματος σε εφαρμοζόμενες τάσεις είναι σχεδόν ανεξάρτητη από τη θερμοκρασία και ανεξάρτητη από τον ρυθμό εφαρμογής της τάσης. Το τρίτο πεδίο, αναφέρεται σε θερμοκρασίες άνω του $0,4T_m$, όπου η αυξανόμενη επίδραση των διαδικασιών διάχυσης οδηγεί σε εξάρτηση της μέγιστης αντοχής του κράματος από τον ρυθμό εφαρμογής των τάσεων, ενώ παρατηρείται και μια τυπική “μαλάκωση” του υλικού. Ωστόσο, στην περίπτωση συμπυκνωμένων διαλυμάτων, ορισμένα πρόσθετα φαινόμενα πρέπει να εξεταστούν, καθώς μπορεί να λαμβάνουν χώρα. Τέτοια είναι οι μηχανισμοί αγκύρωση των διαταραχών (pinning dislocation) λόγω διακυμάνσεων της τοπικής σύστασης ή σχηματισμού “superjogs”, καθώς και η μετάβαση των διαταραχών από κοχλία σε ακμής όπου κυριαρχεί η πλαστική διαρροή [68,72].

Όσον αφορά τα HEAs έχει παρατηρηθεί ότι μεμονωμένα στοιχεία που προάγουν το σχηματισμό φάσης BCC είναι τα Al, Cr, Fe, Ti, Mo, Nb, Ta, V και W. Το Al είναι ιδιαίτερη περίπτωση καθώς έχει δομή FCC. Έχει αποδειχθεί ότι το Al σταθεροποιεί τη δομή FCC όταν η συγκέντρωσή του είναι μικρότερη από 11 at.% και προάγει τον σχηματισμό φάσης BCC όταν υπάρχει σε μεγαλύτερη ποσότητα. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι αν και το Al έχει μια δομή FCC, πολλές από τις δυαδικές ενώσεις του (AlNi, AlFe, AlCo και AlTi) κρυσταλλώνονται στο πλέγμα BCC εξαιτίας του σχηματισμού υβριδικών τροχιακών d-p. Τα Cr, Fe, Mo, Nb, Ta, V και W έχουν δομή BCC και επομένως τείνουν να σταθεροποιούν τη δομή BCC στα HEAs. Το Ti έχει επίσης BCC δομή σε υψηλές θερμοκρασίες και έτσι έχει μεγάλη διαλυτότητα σε πολλά στοιχεία που σταθεροποιούν την δομή BCC όπως τα Nb, Ta και W που προάγουν τον σχηματισμό BCC HEAs [2,8].

2.4.4.2. Μετασχηματισμός order-disorder (Order-disorder transformation)

Στη Φυσική, οι όροι “order” και “disorder” ορίζουν την παρουσία ή την απουσία κάποιας συμμετρίας ή συσχέτισης εντός ενός συστήματος πολλών σωματιδίων/ατόμων. Στη φυσική των συμπυκνωμένων υλικών, τα συστήματα συνήθως είναι διατεταγμένα σε χαμηλές θερμοκρασίες. Όμως με την αύξηση της θερμοκρασίας τους, αυτά τα υλικά υποβάλλονται μέσω ενός ή περισσότερων μετασχηματισμών φάσεων σε λιγότερο διατεταγμένες δομές. Παράδειγμα ενός τέτοιου μετασχηματισμού order-disorder είναι ο απομαγνητισμός του σιδήρου με θέρμανση πάνω από τη θερμοκρασία Curie όπου έχουμε απώλεια της μαγνητικής διάταξης [68]. Οι βαθμοί ελευθερίας που αφορούν την διάταξη ή μη σε ένα υλικό είναι τρεις, και αυτοί είναι [68]:

- ❖ Η κρυσταλλική διάταξη (crystalline ordering).
- ❖ Η περιστροφική ή φερροηλεκτρική διάταξη (ferroelectric ordering).
- ❖ Η κατάσταση σπιν ή μαγνητική διάταξη (magnetic ordering).

Ένα κρυσταλλικό υλικό βρίσκεται σε διατεταγμένη κατάσταση όταν οι κρυσταλλικές του ομάδες είναι πλήρως συμμετρικές στο χώρο ή όταν υπάρχει ένας συσχετισμός μεταξύ

αυτών στο χώρο. Ανάλογα με την απόσταση, στην οποία χάνεται αυτή η συμμετρία ή η σχετικότητα, εντός του κρυστάλλου, μιλάμε για διάταξη μεγάλης εμβέλειας (long range order) ή διάταξη μικρής εμβέλειας (short range order). Εάν ένα υλικό βρίσκεται σε μια μη διατεταγμένη κατάσταση, η οποία δεν βρίσκεται σε θερμοδυναμική ισορροπία, τότε αυτή η κατάσταση αποκαλείται “μη διατεταγμένη λόγω βαφής” (quenched disorder) . Ένα τέτοιο παράδειγμα μη διατεταγμένης κατάστασης είναι αυτό του γυαλιού που λαμβάνεται με έντονη βαφή (με υπέρψυξη) ενός υγρού τήγματος. Εντός κάποιων πλαισίων, αντίθετη της “μη διατεταγμένης κατάστασης λόγω βαφής” είναι η περίπτωση της “μη διατεταγμένης κατάστασης από ανόπτηση” (annealed disorder) . Στη στατιστική φυσική, ένα σύστημα λέγεται ότι παρουσιάζει “μη διατεταγμένη δομή λόγω βαφής” όταν κάποιες παράμετροι που καθορίζουν τη συμπεριφορά του είναι τυχαίες μεταβλητές οι οποίες δεν σχετίζονται με το χρόνο. Ενώ σύμφωνα με την στατιστική φυσική, ένα σύστημα λέγεται ότι παρουσιάζει “μη διατεταγμένη δομή από ανόπτηση” όταν κάποιες παράμετροι που καθορίζουν τη συμπεριφορά του είναι τυχαίες μεταβλητές που μεταβάλλονται με το χρόνο, και η ανάπτυξη της τελικής δομής σχετίζεται με εκείνη των βαθμών ελευθερίας που ορίζουν το σύστημα. [68]

2.4.4.3. Μετασχηματισμός order-disorder σε BCC δομές

Οι δύο πιο συχνά παρατηρούμενες κρυσταλλικές δομές του BCC είναι η BCC_A2 και η BCC_B2. Η διαφορά μεταξύ των δύο είναι ότι όταν αναφερόμαστε στην A2 τότε μιλάμε για την αδιάτακτη κατάσταση της BCC δομής ενώ όταν μιλάμε για την B2 αναφερόμαστε στην διατεταγμένη ή μερικώς διατεταγμένη BCC δομή. Συχνά σε κράματα μετάλλων όπου σχηματίζονται στερεά διαλύματα με BCC δομή, απαντάται ο μετασχηματισμός order-disorder όπου κατά την πτώση της θερμοκρασίας, η φάση στερεού διαλύματος μετασχηματίζεται από την μη διατεταγμένη δομή BCC_A2 στην διατεταγμένη δομή BCC_B2 [51-53,67-69]. Ο μετασχηματισμός αυτός έχει διαπιστωθεί ότι συμβαίνει και στο ισοατομικό HEA AlTiVCr περίπου στους 700°C [51,53].

Ανάλογα με τον βαθμό διάταξης μεταβάλλονται πέρα της μικροδομής και τα μακροσκοπικά χαρακτηριστικά του κράματος. Πιο συγκεκριμένα όσον αφορά τον μετασχηματισμό από την κατάσταση A2 στην B2 παρατηρείται μείωση της ολκιμότητας και αύξηση του ορίου διαρροής. Αυτό υποδεικνύει ότι η κρίσιμη διατμητική τάση για την μετατόπιση των διαταραχών μεταβάλλεται και αυτή λόγω της αλλαγής στον βαθμό διάταξης [51, 67-69]. Σε έρευνα που αφορούσε το HEA MoCrTiAl διαπιστώθηκε ότι η περιεκτικότητα σε Al επηρεάζει άμεσα την τελική διάταξη του κράματος σε θερμοκρασία δωματίου. Παρατηρήθηκε ότι με την αύξηση της περιεκτικότητας του Al αυξάνεται η θερμοκρασία του μετασχηματισμού order-disorder με αποτέλεσμα σε περιεκτικότητες άνω του 15 at. % Al να λαμβάνεται μόνο μικροδομή B2. Η διαφορά μεταξύ του ορίου διαρροής των δομών A2 και B2 στο MoCrTiAl υπολογίστηκε να είναι περίπου 375 MPa. Επίσης στην ίδια έρευνα παρατηρήθηκε ότι στην περίπτωση της δομής B2 με την μείωση της εμβέλειας της διάταξης αυξάνεται η ολική ολκιμότητα του κράματος [69].

3. Πειραματικό Μέρος

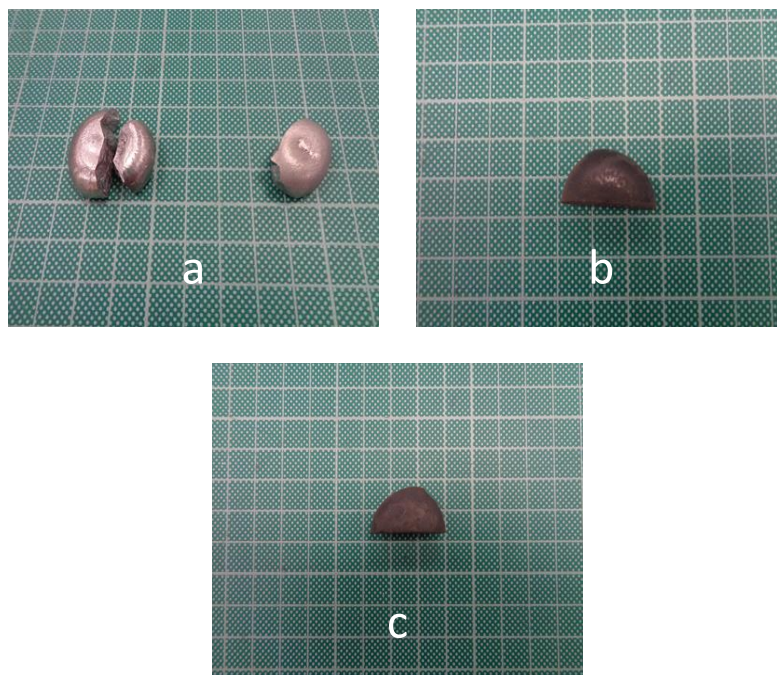
3.1. Πειραματική διαδικασία

3.1.1. Ληφθέντα δείγματα

Για την παρούσα μελέτη παρελήφθησαν δύο (2) δοκίμια ισοατομικού HEA AlTiVCr και δύο (2) δοκίμια HEA AlTiVCr με προσθήκη Si κατά 7.2% a.t. (Πίνακας 4., Εικόνα 10) Στα δοκίμια A1 και A2 μελετήθηκε η επιφάνεια θραύσης και η μικροδομή τους. Εν συνεχεία τα ίδια δοκίμια υποβλήθηκαν σε δοκιμές χημικής προσβολής για πρώτη φορά, καθώς βάσει βιβλιογραφίας δεν έχουν πραγματοποιηθεί δοκιμές προσβολής σε κράματα της συγκεκριμένης σύστασης. Τα δείγματα B1 και B2 οδηγήθηκαν σε φούρνους ώστε να παρατηρηθεί αν πραγματοποιείται θερμική κατεργασία γήρανσης των δειγμάτων καθώς βάσει της βιβλιογραφίας δεν έχει πραγματοποιηθεί παρόμοια προσπάθεια στο παρελθόν. Τα δείγματα που χρησιμοποιήθηκαν για την μελέτη είχαν παραχθεί στο πανεπιστήμιο του Sheffield, με την χρήση της μεθόδου “vacuum arc melting” από πρώτες ύλες Al, Cr, V, σύρμα Ti και σκόνη Si καθαρότητας μεγαλύτερης από 99,8 % το καθένα. Τα δείγματα παρασκευάστηκαν χρησιμοποιώντας το “Arcast 200 Vacuum Arc Melter (VAM)” υπό ατμόσφαιρα υψηλής καθαρότητας από αέριο Ar. Τα τελικά δοκίμια λήφθηκαν αφού πραγματοποιήθηκε επανάτηξη του υλικού 4-5 φορές, σε συνδυασμό με ηλεκτρομαγνητική ανάδευση για διασφάλιση της χημικής ομοιογένειας εντός του κράματος. Είναι σημαντικό να σημειωθεί ότι τα περισσότερα από τα πλινθώματα του AlTiVCr με ή χωρίς την προσθήκη Si αστοχούν ψαθυρά στην μέση κατά την απόψυξη (10 λεπτά) και θραύονται κατά την επαναθέρμανση μετά την τρίτη επανάτηξη. Τα δοκίμια A1 και A2 ανήκουν στην κατηγορία των δοκιμίων που αστοχούν στην μέση κατά την εκτεταμένη ψύξη.

Πίνακας 4. Ληφθέντα δείγματα.

Δοκίμια	Χαρακτηριστικά	Ονομασία
AlTiVCr	As-Cast (έχει υποστεί θραύση κατά την παραγωγή του)	A1
AlTiVCr	As-Cast (οδηγείται για γήρανση)	B1
AlTiVCr-Si _{7,2}	As-Cast (έχει υποστεί θραύση κατά την παραγωγή του)	A2
AlTiVCr-Si _{7,2}	As-Cast (οδηγείται για γήρανση)	B2



Σχήμα 10. Ληφθέντα δείγματα a) Δοκίμιο A1(δεξιά) και δοκίμιο A2 (αριστερά) b) Δοκίμιο B1 (μετά την γήρανση) και c) Δοκίμιο B2 (μετά την γήρανση).

Στο συγκεκριμένο στάδιο, οι στόχοι της μελέτης είναι οι εξής:

- ❖ Ο χαρακτηρισμός της μικροδομής και της επιφάνειας θραύσης των δειγμάτων, η διερεύνηση του λόγου αστοχίας κατά την ψύξη τους καθώς και της δυνατότητας να αποφευχθεί αυτή η αστοχία.
- ❖ Η μελέτη της ύπαρξης μηχανισμού γήρανσης στις δύο συστάσεις κράματος.
- ❖ Έλεγχος της δυνατότητας προσβολής της επιφάνειας του κράματος με χημικά μέσα.

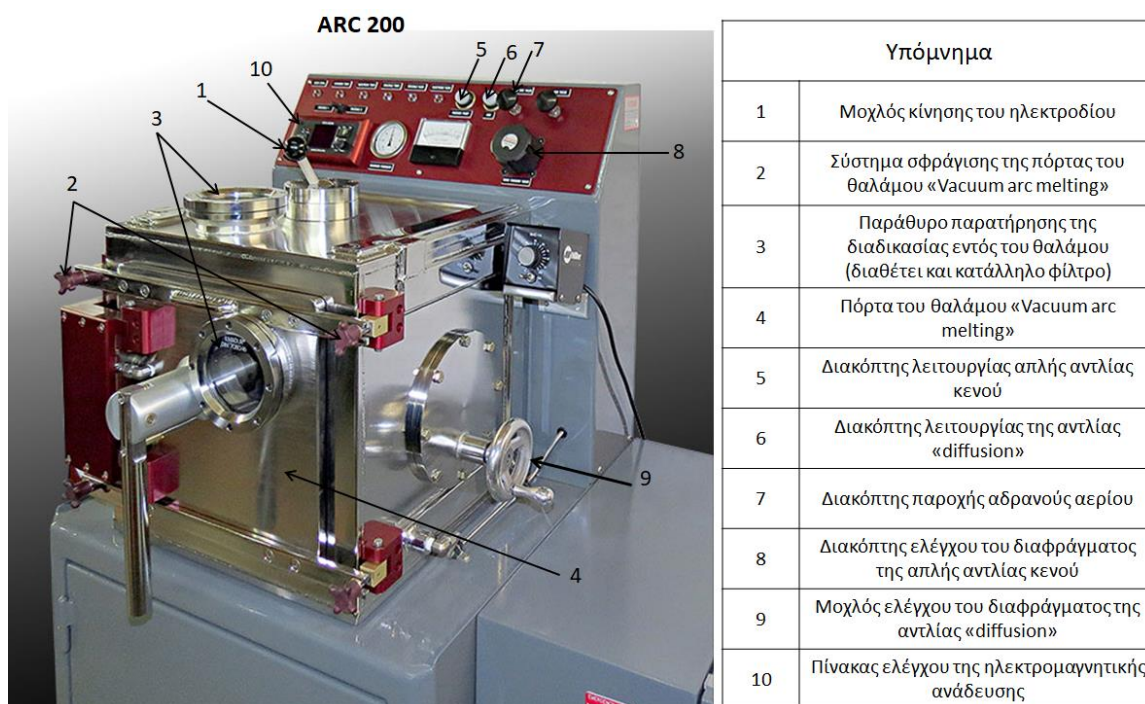
Ο χαρακτηρισμός της μικροδομής έγινε με την χρήση της οπτικής μικροσκοπίας. Μέσω στερεοσκοπικής παρατήρησης και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας έγινε αξιολόγηση και μελέτη του μηχανισμού θραύσης των δοκιμίων. Για την μελέτη των αποτελεσμάτων της γήρανσης των δοκιμίων έγινε χρήση οπτικής μικροσκοπίας και μετρήσεων μικροσκληρομέτρησης. Ενώ για την μελέτη των αποτελεσμάτων της χημικής προσβολής έγινε χρήση οπτικής μικροσκοπίας.

3.1.2. Μέθοδος Vacuum Arc Melting

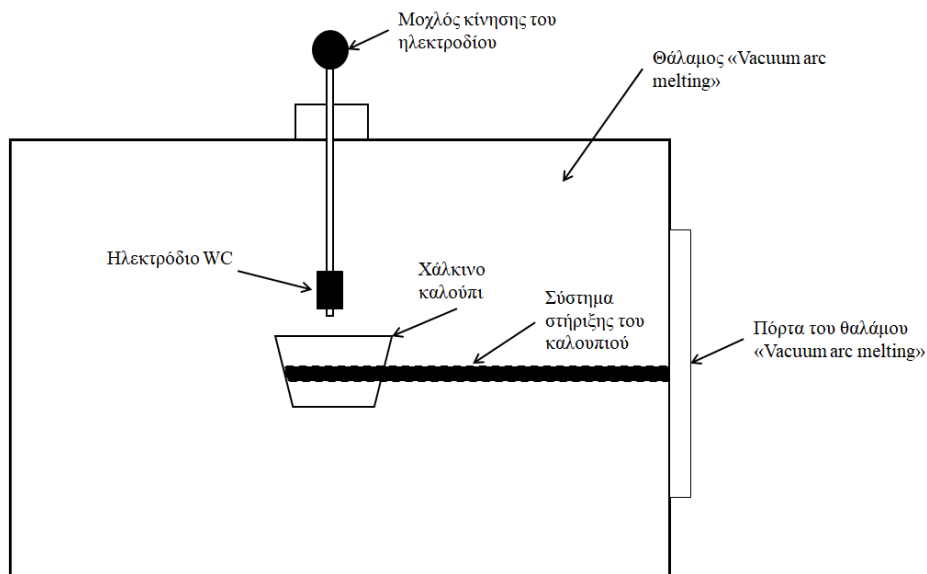
3.1.2.1. Εξοπλισμός

Για την παραγωγή των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκε η συσκευή “Arc 200” (Σχήμα 11 και 12). Στη συσκευή αυτή η τήξη του υλικού γίνεται εντός ενός θαλάμου τήξης με τόξο, δηλαδή μέσω διαφοράς δυναμικού, μια διαδικασία που δεν διαφέρει πολύ από την διαδικασία τήξης σε συγκολλήσεις της μεθόδου TIG. Το “Arc 200” χρησιμοποιεί ένα ηλεκτρόδιο από καρβίδιο του βολφραμίου, το οποίο κινείται μέσω ενός μοχλού. Η τήξη

γίνεται εντός χάλκινου υδρόψυκτου καλουπιού. Η διαφορά δυναμικού πραγματοποιείται μεταξύ του ηλεκτροδίου με το καλούπι ενώ η τροφοδοσία του ρεύματος γίνεται από ένα τροφοδοτικό, ίδιο με αυτά που χρησιμοποιούνται στην μέθοδο TIG. Ο θάλαμος τήξης της συσκευής έχει μία πόρτα με την οποία εισάγεται ή εξάγεται υλικό στο θάλαμο. Η πόρτα αυτή είναι κατάλληλα σχεδιασμένη ώστε να ασφαλίζει και να απομονώνει το θάλαμο αεροστεγώς, Όλη η διαδικασία τήξης γίνεται σε ατμόσφαιρα αδρανούς αερίου καθαρότητας 99,99%, η οποία στην έρευνα μας αποτελείται από Ar. Για την επίτευξη αυτής της συνθήκης η συσκευή είναι εξοπλισμένη με 3 κατάλληλες αντλίες. Η μία εξ' αυτών τροφοδοτεί τον θάλαμο τήξης με αργό, ενώ οι άλλες δύο είναι υπεύθυνες για την άντληση των αερίων από τον θάλαμο τήξης μειώνοντας την πίεση του θαλάμου. Όσον αφορά τις δύο τελευταίες, πρόκειται για μία απλή αντλία κενού που φτάνει πιέσεις έως 10^{-1} mbar και για μία αντλία που ονομάζεται “diffusion pump” και φτάνει πιέσεις έως 10^{-5} mbar. Επίσης η συσκευή είναι εξοπλισμένη και με μηχανισμό ηλεκτρομαγνητικής ανάδευσης, ο οποίος χρειάζεται για την ομογενοποίηση της σύστασης του τήγματος.



Σχήμα 11. Η συσκευή “Arc 200” και πίνακας με τα κύρια στελέχη της συσκευής [71].



Σχήμα 12. Σχηματική απεικόνιση του θαλάμου τήξης της συσκευής “Arc 200”.

3.1.2.2. Διαδικασία

Τόσο οι συνθήκες όσο και τα βήματα που πραγματοποιήθηκαν για την παραγωγή των δειγμάτων ισοατομικού HEA AlTiVCr περιγράφονται ακολούθως.

1. Καθαρισμός του θαλάμου τήξης: Πριν ξεκινήσει όλη η διαδικασία παραγωγής των δειγμάτων, πραγματοποιείται καθαρισμός του θαλάμου σε τρία στάδια. Πρώτα καθαρίζεται ο θάλαμος με την χρήση ηλεκτρικής σκούπας, έπειτα με χαρτί και τέλος με την χρήση κάποιου διαλύματος αλκοόλης. Η διαδικασία αυτή διαρκεί περίπου 1h.
2. Εισαγωγή της πρώτης ύλης: Εισάγουμε στο χάλκινο καλούπι τα σύρματα Al, Ti, Cr, V καθαρότητας >99,98%.
3. Κλείσιμο του θαλάμου: Κλείνουμε με προσοχή το θάλαμο, ούτως ώστε να μην προκληθεί κάποια ζημιά στο ηλεκτρόδιο. Έπειτα με τους κατάλληλους μηχανισμούς σφραγίζεται αεροστεγώς η πόρτα του θαλάμου.
4. Δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας: Για την δημιουργία αδρανούς ατμόσφαιρας, απομακρύνουμε τον αέρα από το σύστημα, ανοίγοντας αρχικά την απλή αντλία κενού έως ότου φτάσουμε τα 4×10^{-1} mbar. Στην συνέχεια ανοίγοντας την αντλία του αργού, εισάγουμε αργό στο σύστημα. Έπειτα ανοίγουμε πάλι την αντλία κενού. Αυτή η διαδικασία εισαγωγής αργού και ανοίγματος της αντλίας κενού επαναλαμβάνεται 3 φορές. Στόχος της επανάληψης αυτής είναι η απομάκρυνση τυχόν εναπομείναντος οξυγόνου εντός του θαλάμου. Την τέταρτη φορά ενώ βρισκόμαστε σε πίεση 4×10^{-1} mbar αντί να εισάγουμε αργό ανοίγουμε την “diffusion pump” για την επίτευξη κενού της τάξης $2-3 \times 10^{-5}$ mbar. Έπειτα

εισάγεται ξανά αργό στο σύστημα μέχρι να επιτευχθεί πίεση ίση με 0,7 bar, ώστε να υπάρχουν αρκετά ιόντα στον θάλαμο για την δημιουργία του τόξου.

5. Δημιουργία του τόξου: Ανοίγουμε το τροφοδοτικό με ρύθμιση της παροχής του ρεύματος στα 400 A. Τοποθετείται το ηλεκτρόδιο πάνω στο χάλκινο καλούπι και στην συνέχεια αρχίζουμε να δημιουργούμε διαφορά δυναμικού μεταξύ ηλεκτροδίου-καλουπιού. Με την εκκίνηση του τόξου απομακρύνουμε με κατάλληλη ταχύτητα το ηλεκτρόδιο από το καλούπι.
6. Πρώτη τήξη: Εστιάζουμε το τόξο στις πρώτες ύλες του καλουπιού, οι οποίες τήκονται. Αφού τηχθούν πλήρως σταματάμε το τόξο και αφήνουμε το πλίνθωμα για 2-3 λεπτά, ώστε να κρυώσει.
7. Προετοιμασία για επανάτηξη: Με κατάλληλη σπάτουλα της συσκευής γυρνάμε το πλίνθωμα εντός του καλουπιού ανάποδα.
8. Επανάτηξη του δείγματος: Όπως και στην πρώτη τήξη, με τόξο επανατήκεται το πλίνθωμα. Όμως αυτή την φορά όταν αρχίσει να τήκεται το υλικό ανοίγουμε την ηλεκτρομαγνητική ανάδευση, η οποία διατηρείται ανοιχτή όσο υπάρχει τήγμα εντός του καλουπιού. Εν συνεχεία σταματάμε το τόξο και αφήνουμε το πλίνθωμα για 2-3 λεπτά, ώστε να κρυώσει. Με την κατάλληλη σπάτουλα της συσκευής γυρνάμε το πλίνθωμα εντός του καλουπιού ανάποδα. Όλη η παραπάνω διαδικασία της επανάτηξης επαναλαμβάνεται 4 με 5 φορές ώστε να επιτευχθεί ομοιογένεια στο πλίνθωμα.
9. Τελικό στάδιο: Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας αφήνεται το υλικό για 15-20 λεπτά ώστε να κρυώσει. Ακολούθως δημιουργούνται κανονικές συνθήκες εντός του θαλάμου. Τέλος ανοίγουμε την πόρτα του θαλάμου και με προσοχή αφαιρείται το υλικό από το καλούπι.
10. Καθαρισμός: Μετά την ολοκλήρωση της διαδικασίας καθαρίζεται ξανά η συσκευή.

Πριν την χρήση των αντλιών κενού έχει πραγματοποιηθεί προθέρμανση τους για 20 λεπτά. Σε περίπτωση που πρόκειται να ξαναχρησιμοποιηθεί η συσκευή για την παραγωγή κράματος ίδιας σύστασης το πρώτο στάδιο της διαδικασίας μπορεί να παραληφθεί.

3.1.3. Μεταλλογραφική προετοιμασία

Η μεταλλογραφική προετοιμασία που ακολουθείται για τη μελέτη της μικροδομής των δειγμάτων συνίσταται από μια σειρά βημάτων τα οποία είναι η κοπή, ο εγκιβωτισμός, η λείανση και η στίλβωση των προς μελέτη δοκιμίων. Η επιτυχία της μεταλλογραφικής προετοιμασίας έγκειται στη σωστή πραγματοποίηση του κάθε επιμέρους σταδίου.

Τα δοκίμια κόπηκαν με τη χρήση μικροτόμου Struers Minitom (Σχήμα 13). Η κοπή των δοκιμίων A1 και A2 πραγματοποιήθηκε έπειτα της παρατήρησης στο στερεοσκόπιο και το SEM. Πιο συγκεκριμένα για την μελέτη των δειγμάτων A1 και A2 πραγματοποιήθηκε

κοπή με αργό ρυθμό και κάθετα στην επιφάνεια θραύσης ώστε να μελετηθεί και η μικροδομή κοντά στην επιφάνεια θραύσης μέσω οπτικής παρατήρησης. Ο εγκιβωτισμός των δοκιμίων έγινε υπό κενό και διήρκησε 24 ώρες. Για τον εγκιβωτισμό έγινε χρήση καλουπιών όπου προστέθηκε μίγμα ρητίνης Struers Eprofix Resin και σκληρυντής Struers Eprofix Hardener σε αναλογίες 75 ml - 9 ml αντίστοιχα. Όσον αφορά την λείανση των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκαν λειαντικά χαρτιά SiC των 220, 500 και 1200 grit (κόκκων/inch²). Το στάδιο της στίλβωσης έχει στόχο την πλήρη απαλοιφή των γραμμών λείανσης από την επιφάνεια των δοκιμίων ενώ μέσω της παρατεταμένης στίλβωσης των δοκιμίων αναδεικνύεται το ανάγλυφο των δειγμάτων λόγω των διαφορετικών τιμών σκληρότητας μεταξύ των περιεχομένων φάσεων και του διαφορετικού κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού των κόκκων του υλικού. Για το στάδιο της στίλβωσης στην παρούσα μελέτη χρησιμοποιήθηκαν κατά σειρά οι αδαμαντόπαστες Struers DiaPro Sat6 (6 μm) και Struers DiaPro Mol B3 (3 μm) με τα αντίστοιχα πανιά στίλβωσης MD-Sat και MD-Mol και χρόνους στίλβωσης 4 λεπτά και 10 λεπτά αντίστοιχα. Μετά από τη στίλβωση με αδαμαντόπαστες, πραγματοποιείται στίλβωση με χρήση κολλοειδούς πυριτίας Struers OP-U NonDry (0.01 μm) για 20 λεπτά. Σημειώνεται ότι τα χρονικά διαστήματα των 10 και 20 λεπτών, για τη στίλβωση με αδαμαντόπαστα 3μm και της κολλοειδούς πυριτίας, επιλέχθηκαν με βάση τη διαδικασία “relief polishing”. Η λείανση και η στίλβωση έγιναν σε αυτόματο λειαντικό Struers Tegramin-30 (Σχήμα 14). Μεταξύ κάθε σταδίου στίλβωσης, τα δείγματα καθαρίζονταν με νερό, σαπούνι και αιθανόλη. Στο τέλος της διαδικασίας στίλβωσης ακολουθούσε άμεση έκπλυση των δειγμάτων με νερό, αιθανόλη και στέγνωμα με ρεύμα θερμού αέρα.



Σχήμα 13. Μικροτόμος Struers Minitom [78].



Σχήμα 14. Αυτόματο λειαντικό Struers Tegramin-30 [78].

3.1.4. Χημική Προσβολή

3.1.4.1. Χημική προσβολή με HF

Η χημική προσβολή αποτελεί βασικό κομμάτι της μεταλλογραφικής προετοιμασίας ενός δοκιμίου. Η χημική προσβολή χρησιμοποιείται στην μεταλλογραφία, για την αποκάλυψη της μικροδομής ενός δοκιμίου και την παρατήρηση του στο οπτικό μικροσκόπιο. Η προσβολή είναι κατά κύριο λόγο μια ελεγχόμενη διαδικασία διάβρωσης η οποία είναι αποτέλεσμα της ηλεκτρολυτικής αντίδρασης ανάμεσα σε επιφάνειες του δοκιμίου με διαφορετικό δυναμικό. Βάσει της βιβλιογραφίας για τα HEAs AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7.2} δεν έχει πραγματοποιηθεί ξανά προσπάθεια χημικής προσβολής των κραμάτων. Επομένως η εύρεση επιτυχούς μεθόδου χημικής προσβολής στα υπό μελέτη κράματα αποτέλεσε αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής εργασίας. Όμως από την βιβλιογραφία είναι γνωστό ότι το οξείδιο που σχηματίζεται στην επιφάνεια των δύο κραμάτων είναι πλούσιο σε Al₂O₃. Είναι, επίσης, γνωστό ότι η μήτρα του AlTiVCr αποτελείται από ένα στερεό διάλυμα όλων των στοιχείων που το αποτελούν. Αντίθετα η μικροδομή του AlTiVCr-Si_{7.2} αποτελείται από μία φάση πλούσια σε Ti και Si και η μήτρα αποτελείται από ένα στερεό διάλυμα όλων των στοιχείων που αποτελούν το κράμα με μειωμένη συγκέντρωση σε Si και Ti σε σχέση με αυτή της περίπτωσης του AlTiVCr. Τα παραπάνω στοιχεία οδήγησαν στην επιλογή αντιδραστηρίων και μεθόδων προσβολής που βάση της βιβλιογραφίας ενδείκνυνται για την χημική προσβολή κραμάτων αλουμινίου (Al) [80]. Υπό αυτή τη λογική για την χημική προσβολή των συγκεκριμένων HEAs επιλέχθηκε να γίνει χημική προσβολή με HF σε συνθήκες περιβάλλοντος και ηλεκτροχημική προσβολή με αντιδραστήριο Barkers.

Στον Πίνακα 5. παρουσιάζονται οι διάφοροι χρόνοι έκθεσης στο αντιδραστήριο HF των δύο HEAs. Η επιλογή των βημάτων της διαδικασίας έγινε με βάση τους χρόνους προσβολής που επιλέγονται στα κράματα αλουμινίου αλλά και σε συνδυασμό με τα αποτελέσματα που λαμβάνονταν ανά βήμα της διαδικασίας προσβολής. Για την χημική προσβολή χρησιμοποιήθηκε διάλυμα HF 0.5 M.

Πίνακας 5. Χρόνοι έκθεσης στο αντιδραστήριο (HF) των δύο HEAs.

Κράμα	AlTiVCr	AlTiVCr-Si _{7.2}
Χρόνος προσβολής με HF 0.5M (sec)	15	15
	30	20
	60	30
	90	40
	150	55
	180	
	210	
	270	
	300	

3.1.4.2. Ηλεκτροχημική προσβολή με Barkers

Σύμφωνα με την βιβλιογραφία η ηλεκτροχημική προσβολή με το αντιδραστήριο Barkers δεν ενδείκνυται για την προσβολή κραμάτων τιτανίου ή άλλων μετάλλων με υψηλή περιεκτικότητα σε Ti [80]. Όμως επειδή αποτελεί μία από τις βασικές μεθόδους προσβολής κραμάτων αλουμινίου [80] επιλέχθηκε να δοκιμαστεί και αυτή η μέθοδος στα εξεταζόμενα κράματα. Για την ηλεκτροχημική προσβολή χρησιμοποιήθηκε η συσκευή Stuers LectroPol-5 (Σχήμα 15) και το αντιδραστήριο 4.5cc HBF₄ (48%).

Πίνακας 6. Ηλεκτροχημική προσβολή Barkers των δύο HEAs.

Κράμα	AlTiVCr	AlTiVCr-Si _{7.2}
Χρόνος ηλεκτροχημικής προσβολής με Barkers (sec)	1s	1s



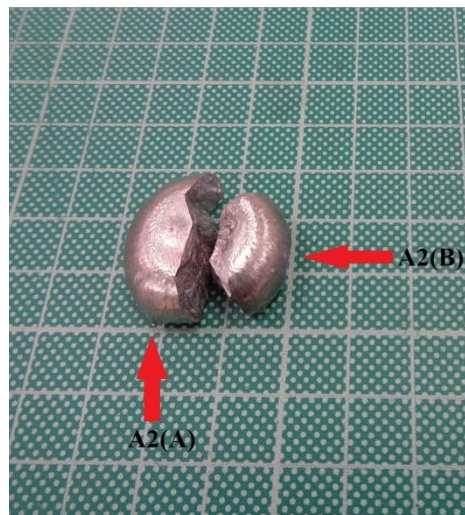
Σχήμα 15. Συσκευή ηλεκτροχημικής προσβολής Stuers LectroPol-5 [78].

3.1.5. Στερεοσκοπική παρατήρηση

Μέσω της παρατήρησης των δοκιμίων A1 και A2 στο μικροσκόπιο στερεοσκοπικής παρατήρησης Nikon SMZ 1500 (Σχήμα 16), το οποίο μας δίνει την δυνατότητα της τρισδιάστατης παρατήρησης των δοκιμίων, έγινε αξιολόγηση της επιφάνειας θραύσης, της μικροδομής στην επιφάνεια αυτή, καθώς και μία γενικότερη απεικόνιση των χαρακτηριστικών της (χαρακτηρισμός αστοχίας, αιτία αστοχίας, προσανατολισμός κόκκων κτλπ). Τα δοκίμια που οδηγήθηκαν στο στερεοσκόπιο δεν είχαν υποστεί κάποια διαδικασία μεταλλογραφικής προετοιμασίας. Επίσης για την λήψη αξιόπιστων αποτελεσμάτων εξετάστηκαν και τα δύο ληφθέντα τμήματα του δοκιμίου A2. Στα δύο τμήματα του A2 δοκιμίου δόθηκε η ονομασία A2(A) και A2(B) όπως απεικονίζεται και στο Σχήμα 17.



Σχήμα 16. Μικροσκόπιο στερεοσκοπικής παρατήρησης Nikon SMZ 1500 [81].



8. Απεικόνιση των A2(A) και A2(B).

3.1.6. Οπτική Μικροσκοπία

Μέσω της παρατήρησης των δειγμάτων στο οπτικό μικροσκόπιο γίνεται αξιολόγηση της μικροδομής ως προς την ύπαρξη δευτερογενών φάσεων, το μέσο μέγεθος κόκκων καθώς και μία γενικότερη απεικόνιση των χαρακτηριστικών της (προσανατολισμός κόκκων, διδυμίες, ύπαρξη μαρτενσιτικής δομής ή δενδριτών κλπ.). Για την παρατήρηση των δοκιμίων με μέσα οπτικής μικροσκοπίας έγινε χρήση ανάστροφου οπτικού μικροσκοπίου Nikon Epihot 300 (Σχήμα 18). Η οπτική μικροσκοπία χρησιμοποιείται και για την αξιολόγηση της επιτυχούς χημικής προσβολής μιας μεταλλικής επιφάνειας. Για την παρατήρηση των αποτελεσμάτων της χημικής προσβολής των δοκιμίων A1 και A2 έγινε χρήση ανάστροφου οπτικού μικροσκοπίου Nikon Epihot 300 το οποίο έχει και την δυνατότητα παρατήρησης με ταυτόχρονη χρήση πολωτή και αναλυτή.



Σχήμα 17. Ανάστροφο Οπτικό Μικροσκόπιο Nikon Epihot 300.

3.1.7. Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

3.1.7.1. Χρήση Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης για θραυστογραφία.

Μετά την στερεοσκοπική παρατήρηση, για την παρατήρηση της επιφάνειας θραύσης των δοκιμίων σε υψηλή μεγέθυνση και για τη συλλογή δεδομένων στοιχειακής ανάλυσης έγινε χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM FEI XL40 SFEG. Οι μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων ή “BackScatter Eelectrons” (BSE) και δευτερογενών ηλεκτρονίων ή “Secondary Electrons” (SE) λήφθηκαν με εφαρμοζόμενη τάση 20 kV σε απόσταση εργασίας (Working Distance) περίπου 10 mm [77].

3.1.7.2. Μελέτη για του οξειδίου της επιφάνειας

Βάσει της βιβλιογραφίας στην επιφάνεια του AlTiVCr δημιουργείται ένα παθητικό στρώμα/φίλμ το οποίο αποτελείται κυρίως από οξείδια Al_2O_3 , V_2O_3 και Cr_2O_3 με κυρίαρχο το πρώτο [52]. Για την επιβεβαίωση της παραπάνω πληροφορίας πραγματοποιήθηκαν στοιχειακές αναλύσεις στο παθητικό στρώμα της επιφάνειας των υπό μελέτη δοκιμίων. Οι στοιχειακές αναλύσεις πραγματοποιήθηκαν στα δοκίμια B1 και B2 (AlTiVCr και

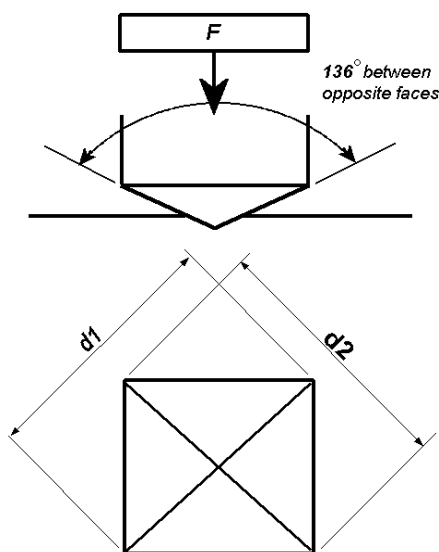
AlTiVCr-Si_{7,2}) με την βοήθεια του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM FEI XL40 SFEG.

3.1.8. Μικροσκληρομετρήσεις Vickers

Η δοκιμή μικροσκληρότητας Vickers χρησιμοποιεί τετραεδρική πυραμίδα ως στοιχείο διείδυσης, με γωνία ανοίγματος 136° (Σχήμα 19). Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε μικροσκληρόμετρο Duramin-40 M1 (Σχήμα 20). Το φορτίο που χρησιμοποιήθηκε ορίστηκε στα 300gf. Για τα δοκίμια B1 και B2 οι μετρήσεις έγιναν με τρόπο ώστε να είναι συγκρίσιμες με τα αποτελέσματα της as-cast κατάστασης στη βιβλιογραφία [76]. Πιο συγκεκριμένα για το δοκίμιο B1 λήφθηκαν 10 μετρήσεις σε τυχαίες θέσεις της επιφάνειας του. Για το B2 δοκίμιο οι μετρήσεις έγιναν σε ένα καννάβο 5x5 σε όλη την έκταση του δοκιμίου. Η επιλογή αυτού του καννάβου οφείλεται στην απαίτηση για αξιοπιστία των αποτελεσμάτων και στην ανάγκη μετρήσεων από διαφορετικές περιοχές της επιφάνειας του δοκιμίου, ώστε να γίνει αποτελεσματικά η μετέπειτα στατιστική επεξεργασία των δεδομένων. Σύμφωνα με τη βιβλιογραφία [74], η συνήθης μέθοδος υπολογισμού της τιμής σκληρότητας Vickers γίνεται μέσω της αξιοποίησης της εξίσωσης

$$HV = \frac{1.854 P}{L^2}, (12)$$

Όπου P = εφαρμοζόμενο φορτίο (kp), L = μέσο μήκος διαγώνιων (mm), σύμφωνα με το πρότυπο ENISO 6507.



Σχήμα 18. Σχηματική αναπαράσταση της δοκιμής Vickers [74].



Σχήμα 19. Μικροσκληρόμετρο Duramin-40 M1 [78].

3.1.9. Γήρανση δειγμάτων

3.1.9.1. Συνθήκες θερμικής κατεργασίας γήρανσης

Έπειτα από την μελέτη της επιφάνειας θραύσης των as-cast δειγμάτων A1 και A2, επιλέχθηκε να γίνει μελέτη του μετασχηματισμού “order-disorder” που λαμβάνει χώρα στα δύο κράματα (περίπου στους 700°C για το AlTiVCr και στους 800-850°C για το AlTiVCr-Si_{7.5}) όπου η ανομοιογένεια που δημιουργείται από τον μηχανισμό αυτό πιθανόν να είναι και το αίτιο της θραύσης κατά την ψύξη των προς μελέτη HEAs (συνύπαρξη των BCC_A2 και BCC_B2 δομών). Μια συχνή τεχνική που εφαρμόζεται στα μεταλλικά κράματα για την ώθηση πραγματοποίησης ή ολοκλήρωσης των μετασχηματισμών είναι η μέθοδος της γήρανσης. Για τον παραπάνω λόγο επιλέχθηκε να πραγματοποιηθεί γήρανση των δοκιμίων B1 και B2.

Επειδή στην βιβλιογραφία δεν υπάρχει προηγούμενη αναφορά για προσπάθεια γήρανσης των δύο προς μελέτη κραμάτων, με την γήρανση των δοκιμίων B1 και B2 γίνεται μια προσπάθεια ελέγχου της δυνατότητας γήρανσης των δύο κραμάτων και αν επιφέρει αυτή αποτέλεσμα. Η συνθήκες που επιλέχθηκαν να γίνει η γήρανση των B1 και B2 δίνονται στον Πίνακα 7. Η γήρανση πραγματοποιήθηκε σε κατάλληλο φούρνο υπό ατμοσφαιρικές συνθήκες και τα δοκίμια ψύχθηκαν στον αέρα.

Πίνακας 7. Συνθήκες γήρανσης των δοκιμίων B1 και B2.

Δοκίμιο	Θερμοκρασία Γήρανσης (K)	Χρόνος Γήρανσης (h)
B1	973	24
B2	973	24

3.1.9.2. Διαδικασία μελέτης των δειγμάτων γήρανσης

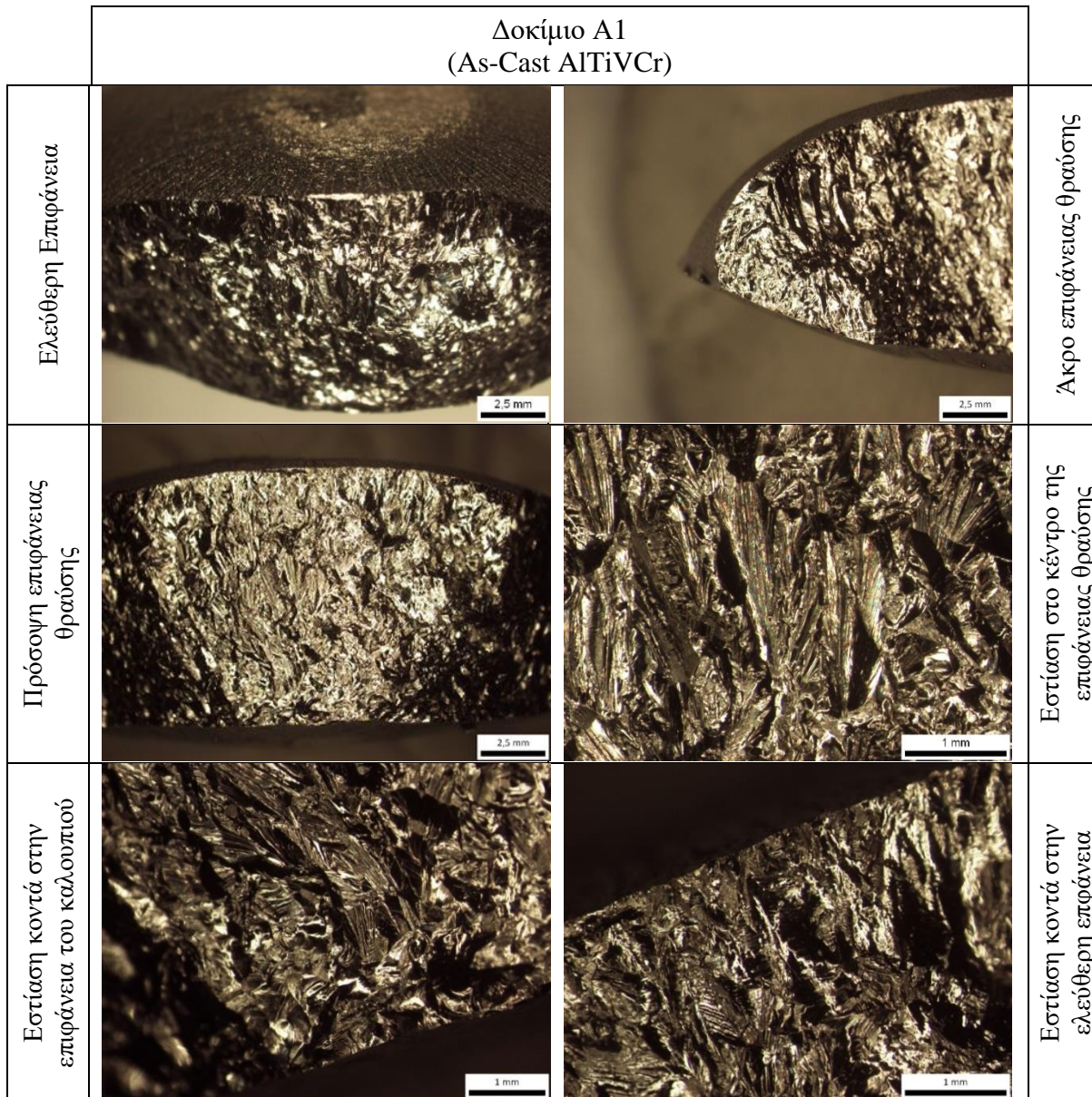
Για τη μελέτη των δειγμάτων γήρανσης πραγματοποιήθηκαν οι διαδικασίες μεταλλογραφικής προετοιμασίας, μικροσκληρομέτρησης και οπτικής παρατήρησης όπως περιγράφονται στις παραγράφους 3.1.3. , 3.1.6. και 3.1.8.

3.2. Πειραματικά Αποτελέσματα

3.2.1. Αποτελέσματα στερεοσκοπικής παρατήρησης

3.2.1.1. Σύγκριση των δοκιμίων A1 και A2

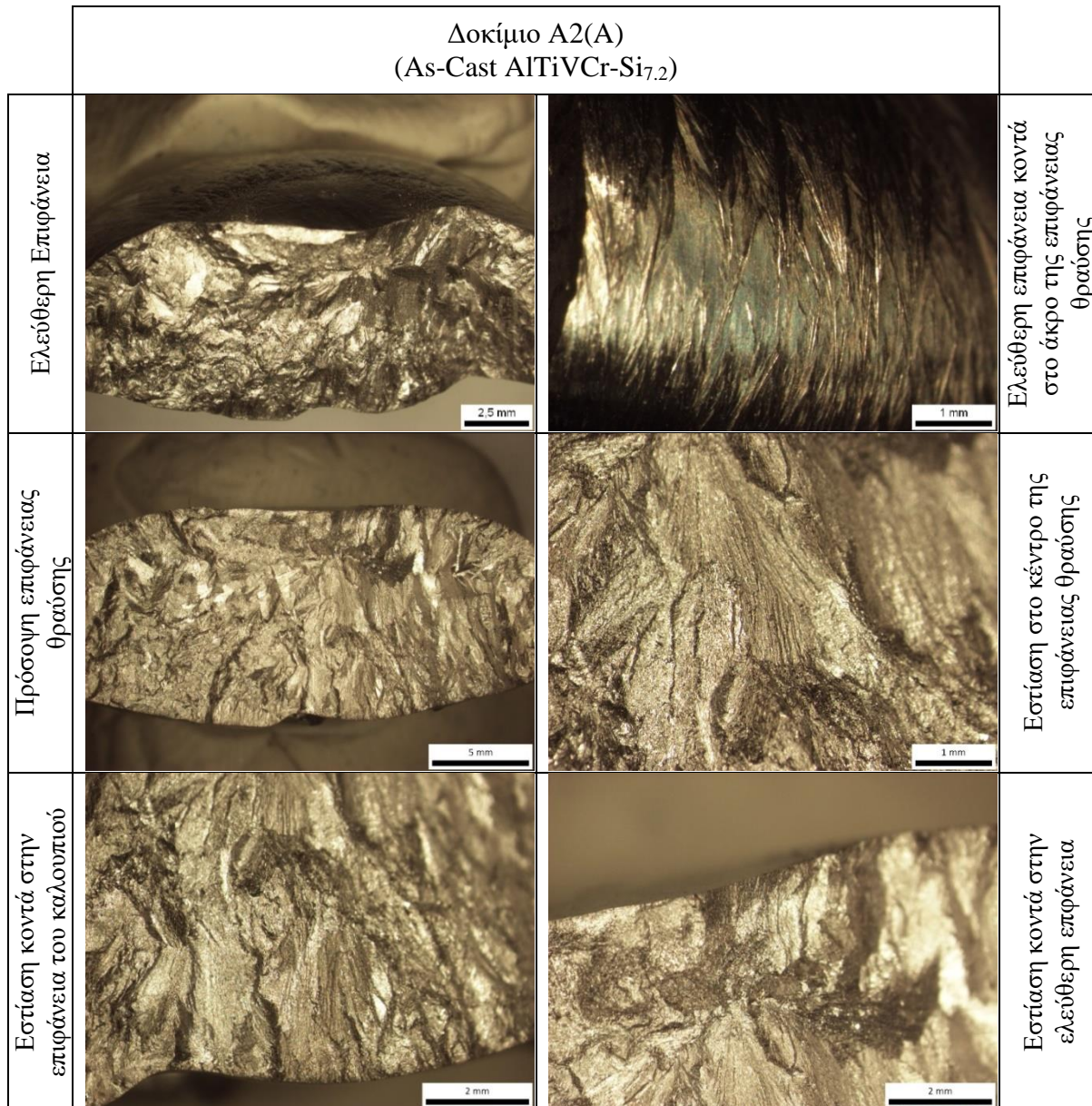
Αρχική παρατήρηση αποτελεί ότι η επιφάνεια θραύσης του δοκιμίου A1 παρουσιάζει έντονη ανακλαστικότητα του φωτός. Η ανακλαστικότητα του φωτός είναι χαρακτηριστικό που συναντάται σε περικρυσταλλικές αστοχίες, ενώ η ένταση της ανάκλασης εξαρτάται από το μέγεθος κόκκων. Όσο μεγαλύτερο το μέγεθος των κόκκων τόσο μεγαλύτερη η ένταση της ανάκλασης [79], κάτι που υποδεικνύει ότι το δοκίμιο A1 έχει χονδρόκοκκη μικροδομή. Στην ελεύθερη επιφάνεια του δοκιμίου καθώς και σε όλη την έκταση της επιφάνειας θραύσης δεν εντοπίζονται σημάδια που να υποδεικνύουν την ύπαρξη πλαστικής παραμόρφωσης (π.χ. σχηματισμός λαιμού) [79]. Επίσης δεν εντοπίζονται σημάδια, όπως ρηγματώσεις, εγκοπές ή πόροι που να υποδεικνύουν την θέση έναρξης της αστοχίας ή τον μηχανισμό διάδοσης της. Στην μικρογραφία με την πρόσοψη της επιφάνειας θραύσης του δοκιμίου A1 παρατηρείται, στο κέντρο της επιφάνειας, η ανάπτυξη ευμεγεθών δενδριτών (Σχήμα 21). Με την χρήση μεγαλύτερης εστίασης στην περιοχή αυτή παρατηρείται ότι οι δενδρίτες αυτοί ξεπερνούν σε μέγεθος το 1 mm. Παρατηρείται επίσης ότι αυτή η δενδριτική μορφολογία συνεχίζεται έως και την ελεύθερη επιφάνεια του δοκιμίου, με την διαφορά ότι πολύ κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια οι δενδρίτες είναι αρκετά μικρότεροι και περισσότεροι σε αριθμό. Αυτή η έντονη δενδριτική μορφολογία, αποδίδεται στην ταχύτατη στερεοποίηση του χυτού, η οποία είναι ταχύτερη στην ελεύθερη επιφάνεια και μειώνεται καθώς κινούμαστε προς το κέντρο του δοκιμίου. Στην επιφάνεια θραύσης του δοκιμίου A1, αρκετά κοντά στην επιφάνεια του καλουπιού παρατηρείται η μείωση των δενδριτών και η ύπαρξη μορφών που παρομοιάζουν την ανάπτυξη ευμεγεθών κόκκων.



Σχήμα 20. Αποτελέσματα στερεοσκοπικής μικροσκοπίας στην επιφάνεια θραύσης του δοκιμίου A1.

Παρατηρώντας της μικρογραφίες της επιφάνειας θραύσης του δοκιμίου A2(A) (Σχήμα 22) γίνεται αντιληπτή η μειωμένη ανακλαστικότητα του φωτός, σε σύγκριση με αυτή που παρατηρείται στην επιφάνεια θραύσης του δοκιμίου A1. Όμως η ύπαρξη ανάκλασης υποδηλώνει την πιθανότητα της περικρυσταλλικής αστοχίας και στο δοκίμιο A2. Αυτή η διαφορά στην ένταση της ανάκλασης μας οδηγεί στο συμπέρασμα ότι στην περίπτωση του δοκιμίου A2 μελετάται ένα πιο λεπτοκρυσταλλικό υλικό σε σχέση με αυτό του δοκιμίου A1. Στην ελεύθερη επιφάνεια του δοκιμίου A2(A) καθώς και σε όλη την έκταση της επιφάνειας θραύσης δεν εντοπίζονται σημάδια που να υποδεικνύουν την ύπαρξη πλαστικής παραμόρφωσης (π.χ. σχηματισμός λαιμού). Επίσης δεν εντοπίζονται σημάδια, όπως ρηγματώσεις, εγκοπές ή πόροι που να υποδεικνύουν την θέση έναρξης της αστοχίας, όμως παρατηρούνται σχισμοί που υποδεικνύουν την διάδοση ή τα βήματα της αστοχίας [79]. Οι σχισμοί που παρατηρούνται στην επιφάνεια θραύσης του δοκιμίου A2(A) και

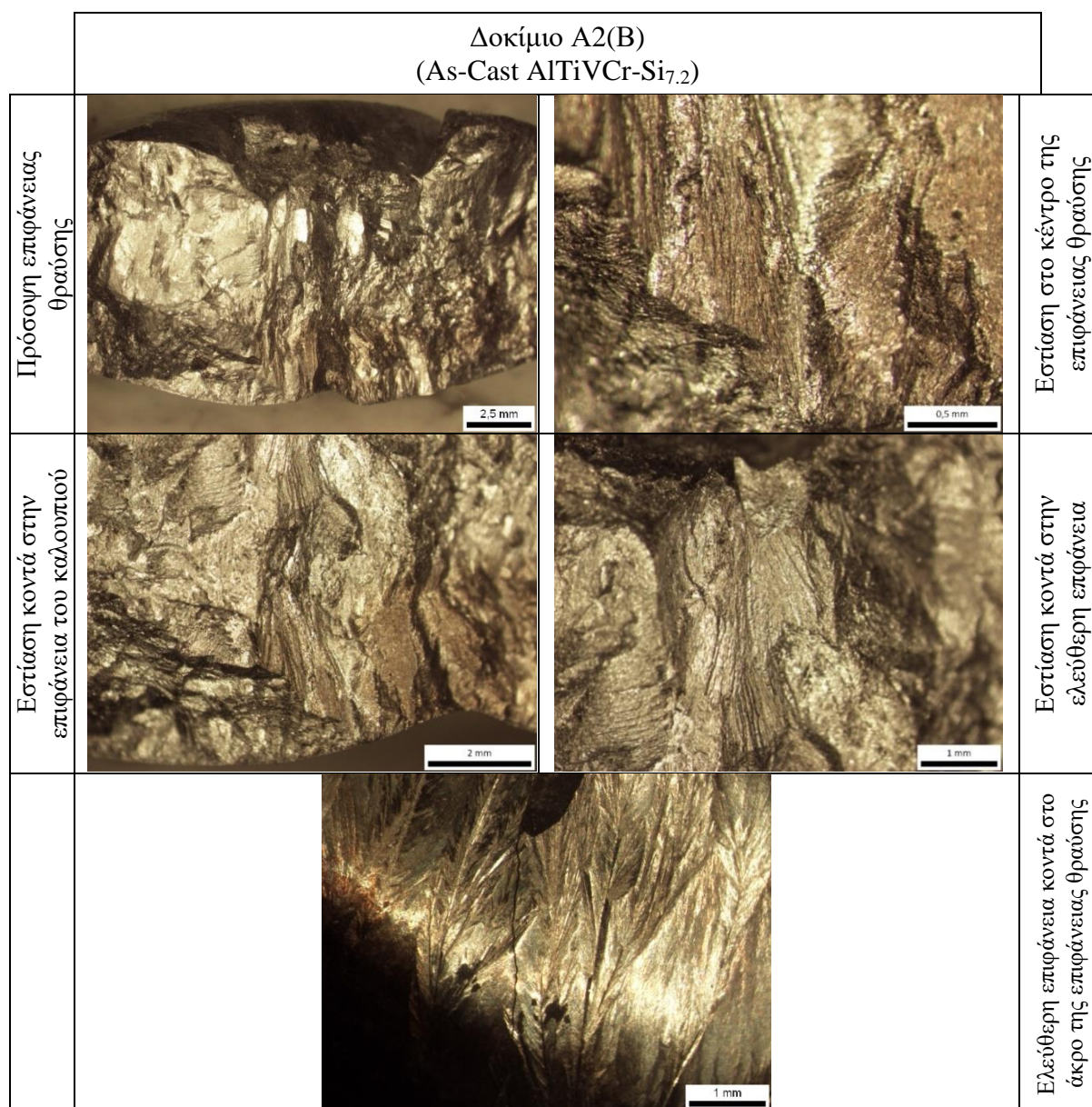
είναι τυχαίας διεύθυνσης γεγονός που δεν οδηγεί στον εντοπισμό του σημείου έναρξης της αστοχίας του υλικού. Η ύπαρξη σχισμών τυχαίων διευθύνσεων αναδεικνύει την πιθανότητα έναρξης της αστοχίας του υλικού από περισσότερα του ενός σημεία [79]. Με την χρήση μικρογραφιών μεγαλύτερης μεγέθυνσης παρατηρούνται δενδρίτες τόσο στην επιφάνεια θραύσης όσο και στην ελεύθερη επιφάνεια του δοκιμίου A2(A). Οι δενδρίτες που παρατηρούνται είναι μικρότερου μεγέθους από αυτούς του δοκιμίου A1.



Σχήμα 21. Αποτελέσματα στερεοσκοπικής μικροσκοπίας στην επιφάνεια θραύσης του δοκιμίου A2(A).

Παρατηρώντας της μικρογραφίες της επιφάνειας θραύσης του δοκιμίου A2(B) (Σχήμα 23) γίνεται αντιληπτή η μειωμένη ανακλαστικότητα του φωτός, σε σύγκριση με αυτή που παρατηρείται στην επιφάνεια θραύσης του δοκιμίου A1 και η ομοιότητα με αυτή του δοκιμίου A2(A). Όμως η ύπαρξη ανάκλασης υποδηλώνει την πιθανότητα της περικρυσταλλικής αστοχίας στο δοκίμιο A2. Και στην περίπτωση του A2(B) με βάση την ένταση της ανάκλασης του φωτός και την γνώση ότι πρόκειται για περικρυσταλλική αστοχία οδηγούμαστε στο συμπέρασμα ότι το δοκίμιο A2 είναι πιο λεπτοκρυσταλλικό υλικό σε σχέση με αυτό του δοκιμίου A1. Στην ελεύθερη επιφάνεια του δοκιμίου A2(B) καθώς και σε όλη την έκταση της επιφάνειας θραύσης δεν εντοπίζονται σημάδια που να υποδεικνύουν την ύπαρξη όλκιμης παραμόρφωσης (π.χ. σχηματισμός λαιμού). Σε αντίθεση με την παρατήρηση του δοκιμίου A2(A), στο A2(B) εντοπίζεται ένα έντονο αποτύπωμα στο κέντρο της επιφάνειας θραύσης, το οποίο πιθανόν να αποτελεί το

αποτύπωμα της ρηγματώσης που προκάλεσε την αστοχία του υλικού. Όμως οι σχισμοί που παρατηρούνται στην επιφάνεια θραύσης του A2(B) είναι τυχαίας διεύθυνσης (όπως και στο δοκίμιο A2(A)) γεγονός που δεν επιβεβαιώνει ότι η θέση του αποτυπώματος είναι η θέση έναρξης της αστοχίας, αλλά ούτε οδηγούν στην ανάδειξη μιας άλλης νέας πιθανής θέσης που ξεκίνησε η αστοχία του υλικού. Η ύπαρξη σχισμών τυχαίων διευθύνσεων αναδεικνύει την πιθανότητα έναρξης της αστοχίας του υλικού από περισσότερα του ενός σημεία. Με την χρήση μικρογραφιών μεγαλύτερης μεγέθυνσης παρατηρούνται δενδρίτες τόσο στην επιφάνεια θραύσης όσο και στην ελεύθερη επιφάνεια του δοκιμίου A2(B). Οι δενδρίτες που παρατηρούνται είναι μικρότερου μεγέθους από αυτούς του δοκιμίου A1.



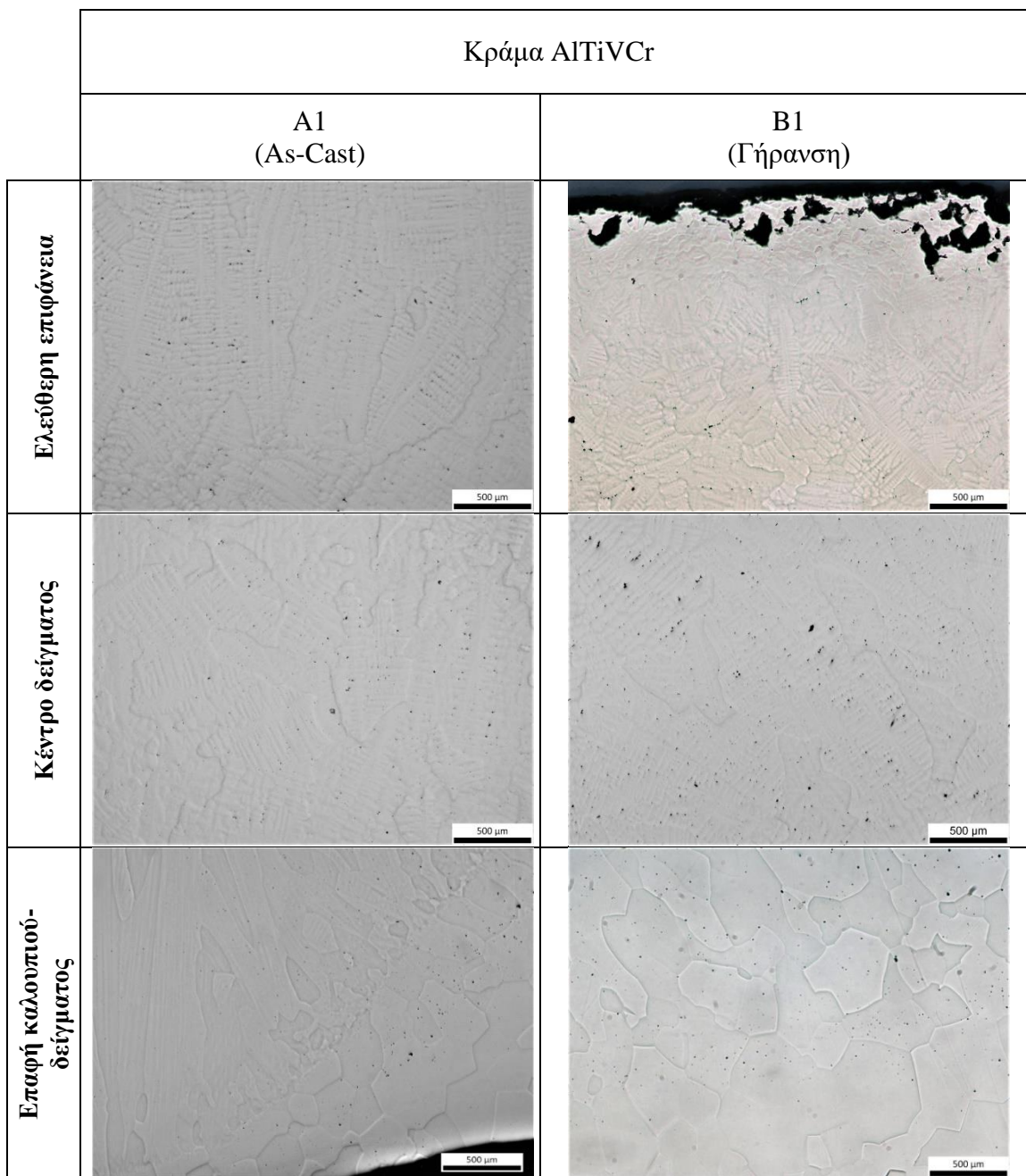
Σχήμα 22. Αποτελέσματα στερεοσκοπικής μικροσκοπίας στην επιφάνεια θραύσης του δοκιμίου A2(B).

3.2.2. Αποτελέσματα Οπτικής Μικροσκοπίας

3.2.2.1. Σύγκριση as-cast & δοκιμίων γήρανσης

Στη μικρογραφία από την ελεύθερη επιφάνεια του δείγματος A1 (as-cast AlTiVCr) διακρίνεται μία έντονα δενδριτική μορφολογία, η οποία είναι αποτέλεσμα της ταχύτατης στερεοποίησης του χυτού. Αξίζει να σημειωθεί ότι πρόκειται για ευμεγέθους δενδρίτες. Προς το κέντρο του δείγματος συνεχίζεται η παρουσία δενδριτών, η οποία ωστόσο φαίνεται να αντικαθίσταται σταδιακά από μερικώς σχηματιζόμενους κόκκους. Προχωρώντας προς την διεπιφάνεια του καλουπιού και του δείγματος παρατηρείται μερική εξάλειψη της δενδριτικής μορφολογίας, ενώ είναι διακριτή η παρουσία ορισμένων ευμεγεθών και ισοαξονικών κόκκων (Σχήμα 24). Στην περιοχή αυτή, η παρουσία των ευμεγεθών κόκκων αποδίδεται σε ατελή τήξη. Επιπρόσθετα, η ύπαρξη δενδριτών στη μικροδομή υποδηλώνει ενδεχόμενη ανάπτυξη φαινομένων μικροδιαφορισμού. Γενικά, σε όλη την έκταση του δείγματος παρατηρείται η παρουσία πορώδους, το οποίο είναι εντονότερο κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια. Σε όλη την επιφάνεια του δείγματος διακρίνεται μόνο η μητρική φάση, η παρουσία της οποίας είναι σύμφωνη με την υπάρχουσα βιβλιογραφία του κράματος [51].

Στις μικρογραφίες του δείγματος B1 (AlTiVCr με γήρανση) δεν διακρίνεται κάποια διαφοροποίηση ως προς τη μορφή της δομής του κράματος, σε σύγκριση με αυτή του A1 (Σχήμα 24). Παρατηρείται μία έντονα δενδριτική μορφολογία κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια του χυτού, η οποία κινούμενοι προς το κέντρο φαίνεται να αντικαθίσταται σταδιακά από μερικώς σχηματιζόμενους κόκκους ενώ στην επιφάνεια επαφής καλουπιού-δείγματος παρατηρείται η παρουσία ορισμένων ευμεγεθών και ισοαξονικών κόκκων. Η μόνη διακριτή διαφορά μεταξύ των δειγμάτων A1 και B1 είναι η αύξηση του μεγέθους των παρατηρήσιμων κόκκων και δενδριτών, γεγονός που αποδίδεται στην έκθεση του κράματος σε υψηλή θερμοκρασία για μεγάλο χρονικό διάστημα. Η έκθεση των κραμάτων σε υψηλή θερμοκρασία, χαμηλότερη όμως του σημείου τήξης και των μετασχηματισμών του αντίστοιχου κράματος, ενισχύει την κινητική των ατόμων εντός των κρυσταλλικών πλεγμάτων γεγονός που οδηγεί στην επέκταση των υπάρχοντων μεγαλύτερων κόκκων σε βάρος των μικρότερων κόκκων της μικροδομής [72]. Από την μικρογραφία της ελεύθερης επιφάνειας του δείγματος B1 (Σχήμα 24) παρατηρείται ότι η έντονη οξείδωση που έχει υποστεί επιφανειακά το B1 κατά την γήρανση (Σχήμα 10) σε συνδυασμό με το προυπάρχων πορώδες κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια του κράματος, έχουν προκαλέσει επιφανειακές φθορές στην επιφάνεια του κράματος.

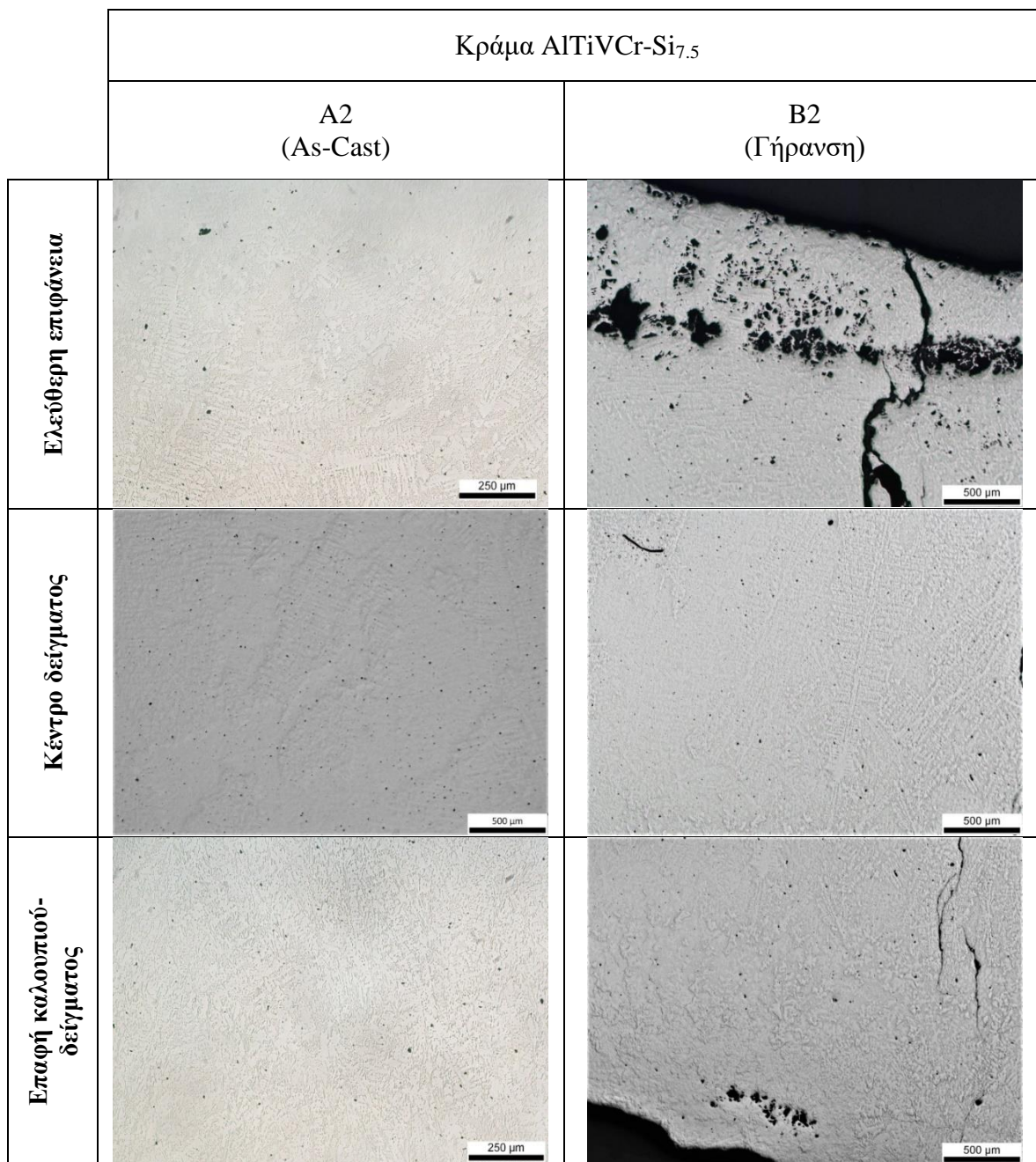


Σχήμα 23. Αποτελέσματα οπτικής μικροσκοπίας των δοκιμών A1 και B1 σε διάφορες περιοχές των δοκιμών.

Στην ελεύθερη επιφάνεια του δείγματος A2 (as-cast AlTiVCr-Si7.2) η μικροδομή χαρακτηρίζεται από μία δενδριτική μορφολογία, ενώ γίνεται και αντιληπτή η παρουσία μίας δεύτερης φάσης, τα σωματίδια της οποίας είναι διασπαρμένα εντός της μητρικής (Σχήμα 25). Συγκεκριμένα, η δεύτερη φάση είναι η ενδομεταλλική ένωση του Ti_5Si_3 , σύμφωνα με την υπάρχουσα βιβλιογραφία [53]. Με δεδομένη τη σύσταση και το διάγραμμα φάσης (Διάγραμμα 1) του κράματος AlTiVCr-Si_{7.2} [53], μπορεί να ειπωθεί ότι η παρατηρούμενη μικροδομή είναι αποτελέσματα καθαρά ευτηκτικής αντίδρασης. Προχωρώντας προς το κέντρο του δείγματος παρατηρείται μικρή μείωση του πλήθους των δενδριτών. Στην περιοχή της διεπιφάνειας του καλουπιού και δείγματος παρατηρείται η

αύξηση σε μεγάλο βαθμό της δενδριτικής μορφολογίας, σε σχέση με την ελεύθερη επιφάνεια (Σχήμα 25). Σημειώνεται ότι η δενδριτική μορφολογία που εντοπίζεται στην περιοχή της διεπιφάνειας καλουπιού-δείγματος αποτελείται από μεγάλο πλήθος λεπτομερών δενδριτών. Επιπρόσθετα, παρατηρείται και μεγάλη συγκέντρωση ευμεγέθους πορώδους κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια του κράματος, ενώ το ίδιο φαινόμενο σε μικρότερη έκταση παρατηρείται και στο μέσο της περιοχή της διεπιφάνειας καλουπιού-δείγματος.

Στις μικρογραφίες του δείγματος B2 (AlTiVCr με γήρανση) διακρίνονται κάποιες διαφοροποιήσεις ως προς τη δομή του κράματος, σε σύγκριση με αυτή του A2 (Σχήμα 25). Παρατηρείται μία έντονα δενδριτική μορφολογία κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια του χυτού, η οποία αποτελείται από ελάχιστα χονδρότερους δενδρίτες σε σχέση με αυτούς του δείγματος A2. Κινούμενοι προς το κέντρο εμφανίζονται περιοχές, πολύ μικρής έκτασης, με έλλειψη δενδριτών, ενώ οι υπάρχοντες δενδρίτες γύρω από αυτές τις περιοχές είναι χονδρότεροι από αυτούς του κέντρου του δείγματος A2. Στην επιφάνεια επαφής καλουπιού-δείγματος παρατηρείται η ύπαρξη μεγαλύτερων περιοχών με έλλειψη δενδριτών, ενώ οι υπάρχοντες δενδρίτες γύρω από αυτές τις περιοχές είναι λεπτομερείς και όμοιοι με τους δενδρίτες του δείγματος A2, στην αντίστοιχη περιοχή. Η μικρή εξομάλυνση της μικροδομής είναι πιθανό αποτελέσματα της θερμικής κατεργασίας της γήρανση, καθώς έχει παρατηρηθεί, στο παρελθόν, εξομάλυνση της μικροδομής μετά από θερμική κατεργασία του συγκεκριμένου κράματος [76]. Όπως και στην περίπτωση του δοκιμίου A2 έτσι και στο B2 γίνεται αντιληπτή η παρουσία μίας δεύτερης φάσης (της ενδομεταλλικής ένωσης Ti_5Si_3), τα σωματίδια της οποίας είναι διεσπαρμένα εντός της μητρικής φάσης. Στα όρια επαφής του δείγματος και του καλουπιού, παρατηρείται μία πιο λεπτομερής κατανομή των ενδομεταλλικών ενώσεων. Σημειώνεται ότι και στην περίπτωση του B2 παρατηρείται μεγάλη συγκέντρωση ευμεγέθους πορώδους κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια του κράματος και σε μικρότερη έκταση στο μέσο της περιοχή της διεπιφάνειας καλουπιού-δείγματος, όμοια με το δείγμα A2. Αυτό υποδηλώνει ότι η υπό μελέτη γήρανση του κράματος δεν βοηθάει στην εξάλειψη ή την μείωση του πορώδους.



Σχήμα 24. Αποτελέσματα οπτικής μικροσκοπίας των δοκιμών A2 και B2 σε διάφορες περιοχές των δοκιμών.

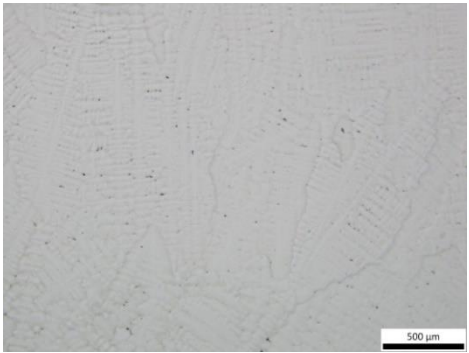
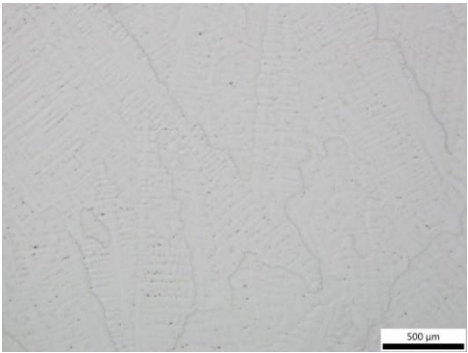






Από την μικρογραφία της ελεύθερης επιφάνειας του δείγματος B2 (Σχήμα 25) παρατηρείται ότι η έντονη οξείδωση που έχει υποστεί επιφανειακά το B2 κατά την γήρανση (Σχήμα 10) σε συνδυασμό με το προυπάρχον έντονο πορώδες κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια του κράματος, έχουν προκαλέσει επιφανειακές φθορές στην επιφάνεια του κράματος, ενώ έχουν συμβάλει και στην δημιουργία ρωγμάτωσης (Σχήμα 25). Η ρωγμάτωση όπως φαίνεται και στις μικρογραφίες, της ελεύθερης επιφάνειας και της επιφάνειας επαφής καλουπιού-δείγματος (Σχήμα 25), διαδίδεται περιμετρικά των δενδριτικών αναπτύξεων και ακολουθώντας μία σχετικά κάθετη ως προς το δοκίμιο διεύθυνση. Η ρωγμάτωση σταματάει λίγο πριν φτάσει το άκρο της στην επιφάνεια

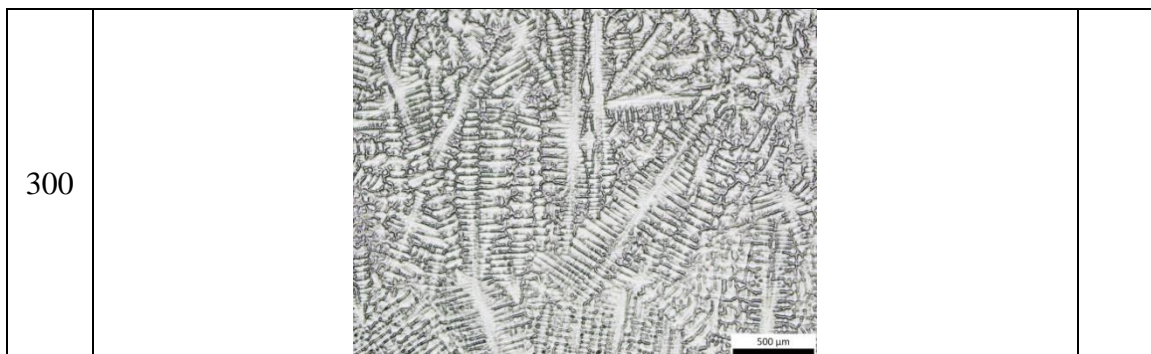
επαφής καλουπιού-δείγματος. Σημειώνεται ότι με την χρήση οπτικής μικροσκοπίας δεν παρατηρείται η ύπαρξη άλλης ρωγμής σε κανένα άλλο σημείο κοντά στην επιφάνεια του δείγματος B2

3.2.2.2. Αποτελέσματα χημικής προσβολής με HF

Τα αποτελέσματα της χημικής προσβολής του κράματος AlTiVCr, με αντιδραστήριο HF 0.5M για χρόνους 15, 30, 60, 90, 150, 180, 210, 270 και 300 δευτερολέπτων (Πίνακας 5) παρουσιάζονται στις μικρογραφίες του Σχήματος 26. Εφόσον δεν υπάρχει στην βιβλιογραφία προηγούμενη αναφορά για την προσβολή του κράματος με οποιοδήποτε αντιδραστήριο, οι χρόνοι προσβολής επιλέγονταν και επανεξετάζονταν με βάση τις παρατηρήσεις των αποτελεσμάτων που λαμβάνονταν ανά βήμα. Πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι η προσβολή του κράματος AlTiVCr με HF για 15 δευτερόλεπτα δεν επιφέρει κανένα αποτέλεσμα καθώς τα όρια που παρατηρούνται στην συγκεκριμένη μικρογραφία οφείλονται στο έντονο ανάγλυφο της μικροδομής και όχι στο αποτέλεσμα προσβολής του δείγματος. Παρατηρήθηκε ότι η προσβολή του κράματος AlTiVCr με HF για 30 δευτερόλεπτα επιφέρει αποτέλεσμα καθώς όπως φαίνεται και στην αντίστοιχη μικρογραφία τα όρια των κόκκων και των δενδριτών που παρατηρούνται οφείλονται κατά ένα μέρος στο έντονο ανάγλυφο της μικροδομής αλλά είναι πιο έντονα από αυτά της μικρογραφίας των 15 δευτερολέπτων, γεγονός που αποδεικνύει την αποτελεσματικότητα της προσβολής του δείγματος. Ομοίως στα 60 δευτερόλεπτα παρατηρήθηκε ότι η βελτιώθηκε περεταίρω το αποτέλεσμα της προσβολής. Κατά την λογική ότι βελτιώνεται η προσβολή κάθε 30 δευτερόλεπτα έκθεσης του κράματος στο αντιδραστήριο, ακολουθήθηκε προσβολή του δείγματος με βήμα +30 δευτερόλεπτα. Αισθητή βελτίωση στα αποτελέσματα της προσβολής παρατηρείται μετά και την προσβολή του κράματος για 150 δευτερόλεπτα. Από της μικρογραφίες αποδεικνύεται ότι τα αποτελέσματα της προσβολής βελτιώνονται μέχρι τα 210 δευτερόλεπτα. Στα 210 δευτερόλεπτα τα όρια των κόκκων και των δενδριτών είναι εύκολα διακριτά και λεπτομερή. Έπειτα επιλέχθηκε βήμα προσβολής του δείγματος +60 δευτερόλεπτα ώστε να εξεταστεί περεταίρω βελτίωση των αποτελεσμάτων. Η επιλογή της αύξησης του βήματος οφείλεται στην μικρή διαφορά των αποτελεσμάτων της προσβολής που παρατηρήθηκε μεταξύ των χρόνων 150, 180 και 210 δευτερολέπτων. Η προσβολή του δείγματος για 270 δευτερόλεπτα προσφέρει ακόμα καλύτερη εικόνα των ορίων των κόκκων και των δενδριτών που είναι ευκολότερα διακριτά και πιο λεπτομερή σε σύγκριση με τα αποτελέσματα της προσβολής των 210 δευτερολέπτων. Όμως όπως φαίνεται και στην αντίστοιχη μικρογραφία (Σχήμα 26) στην προσβολή του κράματος για 270 δευτερόλεπτα εμφανίζονται και σημεία στην επιφάνεια του δείγματος τα οποία έχουν υπερπροσβληθεί, κάτι που γίνεται εμφανές από την έντονη διαγράμμιση των ορίων των κόκκων και των δενδριτών σε εκείνες τις θέσεις. Στην περίπτωση της προσβολής του δοκιμίου για 300 δευτερόλεπτα έχουμε υπερπροσβολή της επιφάνειας του κράματος, κάτι το οποίο είναι αναμενόμενο βάσει των αποτελεσμάτων για την προσβολή των 270 δευτερολέπτων. Το γεγονός ότι έχουμε υπερπροσβολή του κράματος δικαιολογείται από την πολύ έντονη διαγράμμιση των ορίων των κόκκων και

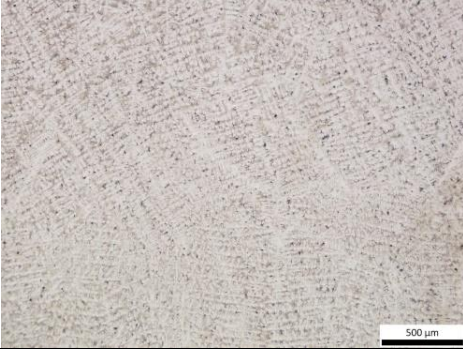
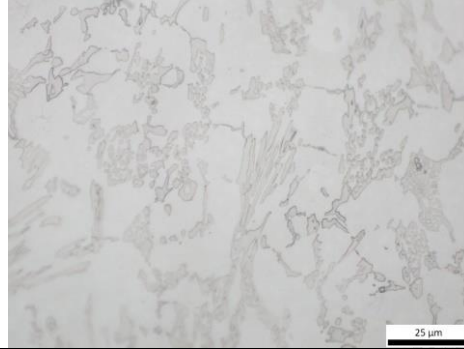
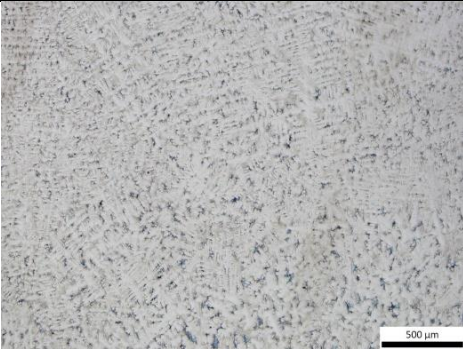
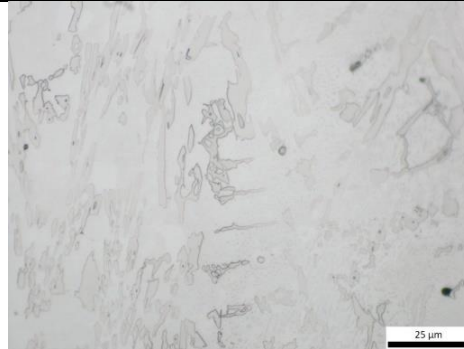
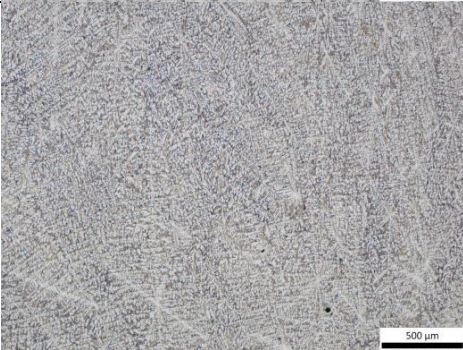
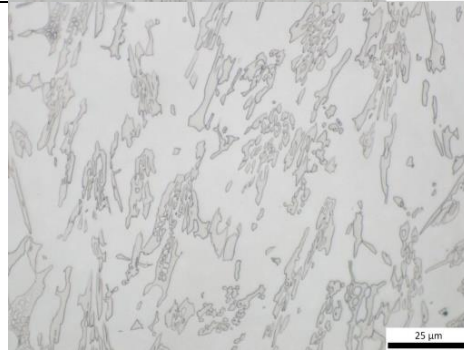
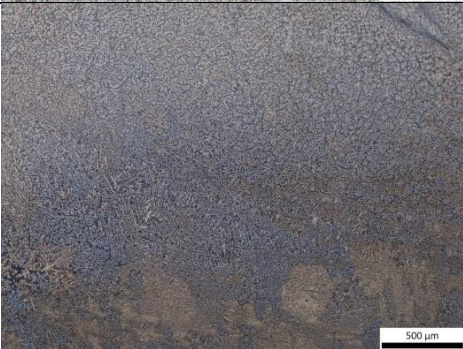
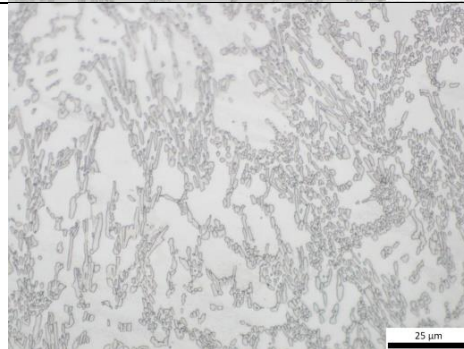
των δενδριτών που οφείλεται στην έντονη αντίδραση της επιφάνειας του κράματος με το αντιδραστήριο της προσβολής.

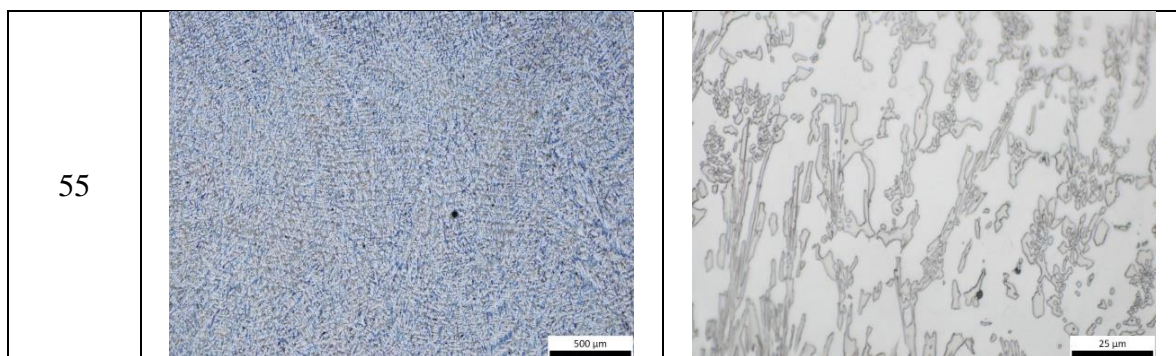
Χρόνος Προσβολής (sec)	A1 (As-Cast AlTiVCr)		Χρόνος Προσβολής (sec)
15			30
60			90
150			180
210			270



Σχήμα 25. Αποτελέσματα οπτικής μικροσκοπίας του δοκιμίου A1 για διάφορους χρόνους προσβολής με HF.

Τα αποτελέσματα της χημικής προσβολής του κράματος AlTiVCr-Si_{7.2}, με αντιδραστήριο HF 0.5 M για χρόνους 15, 20, 30, 40 και 55 δευτερολέπτων (Πίνακας 5) παρουσιάζονται στις μικρογραφίες του Σχήματος 27. Εφόσον δεν υπάρχει στην βιβλιογραφία προηγούμενη αναφορά για την προσβολή του κράματος με οποιοδήποτε αντιδραστήριο, οι χρόνοι προσβολής επιλέγονταν και επανεξετάζονταν με βάση τις παρατηρήσεις των αποτελεσμάτων που λαμβάνονταν ανά βήμα. Πιο συγκεκριμένα παρατηρήθηκε ότι η προσβολή του κράματος AlTiVCr-Si_{7.2} με HF για 15 δευτερόλεπτα επιφέρει έντονο αποτέλεσμα καθώς στην αντίστοιχη μικρογραφία παρατηρούνται τα όρια των κόκκων και των δενδριτών της μητρικής φάσης. Στον ίδιο χρόνο προσβολής παρατηρείται σε μεγαλύτερη μεγέθυνση και η μερική προσβολή των ορίων της δεύτερης φάσης του κράματος (ενδομεταλλική ένωση του Ti₅Si₃). Λόγο των έντονων αποτελεσμάτων της προσβολής στα 15 δευτερόλεπτα επιλέχθηκε να γίνει προσβολή με συνολικό χρόνο προσβολής 20 δευτερόλεπτα. Τα αποτελέσματα της προσβολής με HF για 20 δευτερόλεπτα δεν επιφέρουν μεγάλη αλλαγή από αυτά της προσβολής των 15 δευτερολέπτων. Παρατηρείται μόνο μια μικρή βελτίωση στην διακριτότητα των δενδριτών και των ορίων των κόκκων. Στις μικρογραφίες που λαμβάνουμε για την προσβολή του κράματος για 30 δευτερόλεπτα παρατηρούνται ευδιάκριτα τα όρια των κόκκων και οι δενδρίτες, ενώ σε λίγες περιοχές του δείγματος παρατηρείται υπερπροσβολή των ορίων και των δενδριτών. Σε μεγαλύτερη μεγέθυνση παρατηρείται η πολύ καλή προσβολή της δεύτερης φάσης όπου είναι εμφανώς διακριτά τα όρια της. Στην περίπτωση της προσβολής του κράματος για 40 και 55 δευτερόλεπτα παρατηρείται υπερπροσβολή του κράματος κάτι που επιβεβαιώνεται και από τις αντίστοιχες μικρογραφίες (Σχήμα 27). Σημειώνεται ότι στην περίπτωση της προσβολής για 55 δευτερόλεπτα παρατηρήθηκαν και ίχνη που υποδηλώνουν αποκόλληση των φάσεων από την επιφάνεια.

Χρόνος Προσβολής (sec)	A2 (As-Cast AlTiVCr-Si _{7.2})	
15		
20		
30		
40		



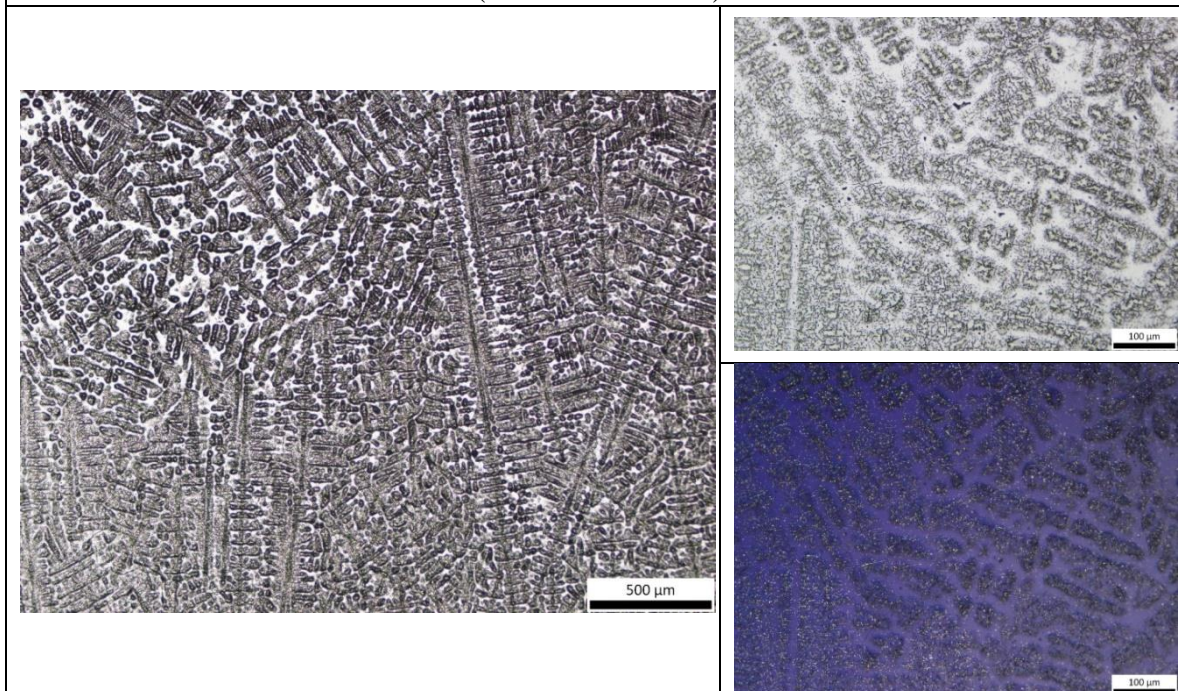
Σχήμα 26. Αποτελέσματα οπτικής μικροσκοπίας του δοκιμίου A2 για διάφορους χρόνους προσβολής με HF.

3.2.2.3. Αποτελέσματα ηλεκτροχημικής προσβολής με Barkers

Τα προς μελέτη κράματα AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7.2} περιέχουν υψηλές ποσότητες τιτανίου (Ti). Λόγο του προβλήματος που αντιμετωπίζει η ηλεκτροχημική προσβολή με Barkers σε κράματα που περιέχουν τιτάνιο, όπου το τιτάνιο αντιδρά πολύ έντονα με το αντιδραστήριο της διαδικασίας, επιλέχθηκε αρχικά να γίνει προσβολή των κραμάτων για 1 δευτερόλεπτο σε χαμηλή τάση.

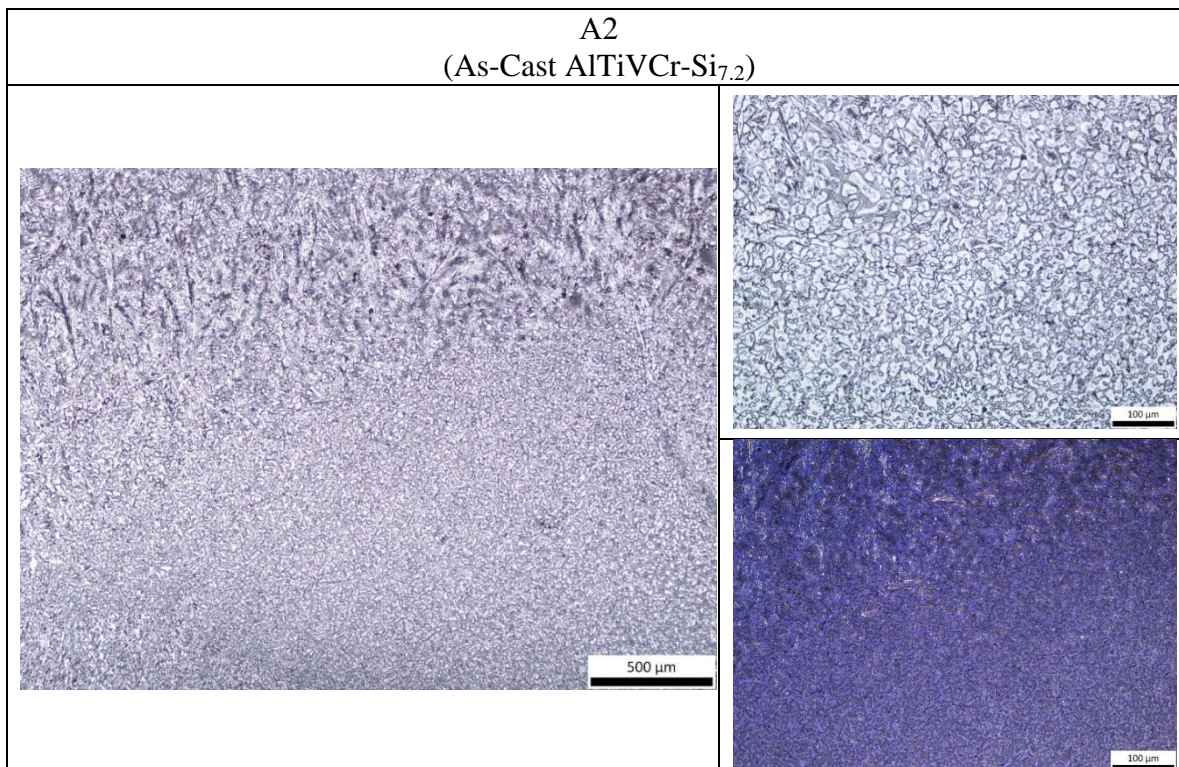
Στο Σχήμα 28 παρατίθενται μικρογραφίες των αποτελεσμάτων της προσβολής του A1 (as-cast AlTiVCr). Παρατηρείται ότι παρόλο την επιλογή χαμηλής τάσης και πολύ μικρού χρόνου προσβολής, το κράμα υπερπροσβάλεται. Η υπερπροσβολή του κράματος είναι τόσο έντονη που καθιστά ιδιαίτερα δύσκολη την διάκριση της αρχικής μικροδομής του κράματος. Το μόνο στοιχείο που είναι εμφανές από την προσβολή αυτή είναι η ύπαρξη δενδριτικής ανάπτυξης στην δομή του κράματος.

A1
(As-Cast AlTiVCr)



Σχήμα 27. Αποτελέσματα οπτικής μικροσκοπίας του δοκιμίου A1 έπειτα από ηλεκτροχημική προσβολή με αντιδραστήριο Bakers.

Στο Σχήμα 29 παρατίθενται μικρογραφίες των αποτελεσμάτων της προσβολής του A2 (as-cast AlTiVCr-Si_{7,2}). Παρατηρείται ότι, όπως και στο A1, παρόλο την επιλογή χαμηλής τάσης και πολύ μικρού χρόνου προσβολής, το κράμα υπερπροσβάλεται. Η υπερπροσβολή του κράματος είναι τόσο έντονη που καθιστά ιδιαίτερα δύσκολη την διάκριση της αρχικής μικροδομής του κράματος.



Σχήμα 28. Αποτελέσματα οπτικής μικροσκοπίας του δοκιμίου A2 έπειτα από ηλεκτροχημική προσβολή με αντιδραστήριο Barkers.

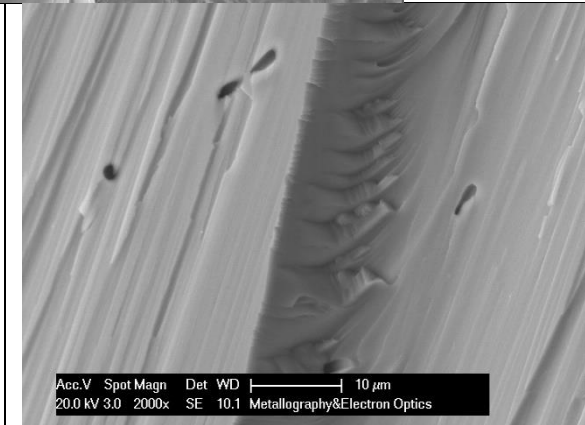
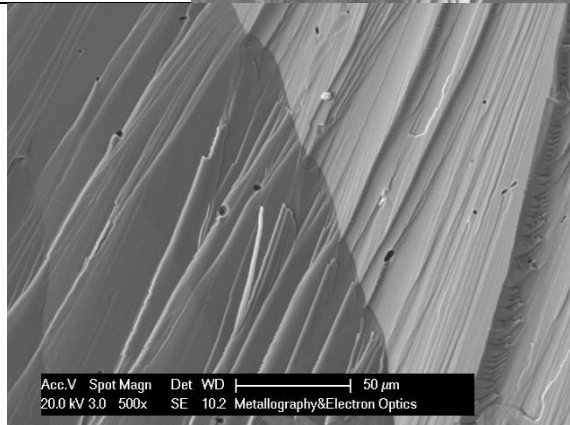
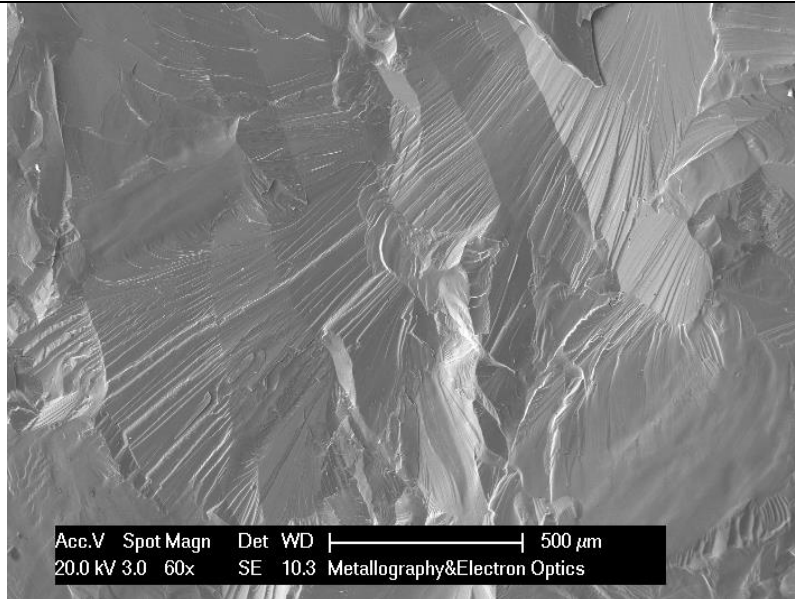
Επειδή παρατηρήθηκε υπερπροσβολή των δύο κραμάτων στον ελάχιστο δυνατό χρόνο και τάση αποφασίστηκε να μην ερευνηθεί περαιτέρω η ηλεκτροχημική προσβολή του κράματος με Barkers.

3.2.3. Αποτελέσματα Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης της επιφάνειας θραύσης

3.2.3.1. Σύγκριση των δοκιμίων A1 και A2

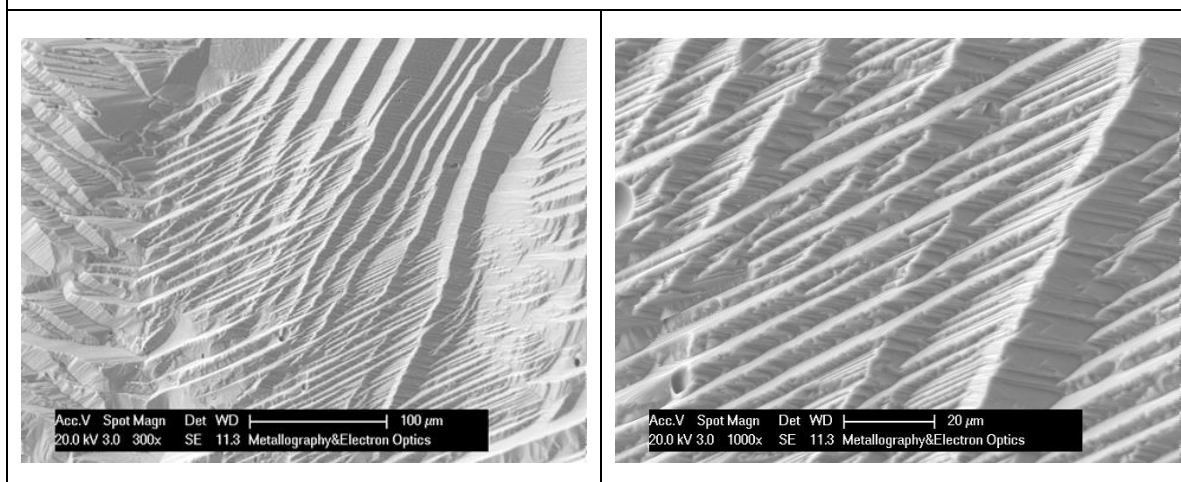
Από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης καθώς και από τα αποτελέσματα των στοιχειακών αναλύσεων EDS (Πίνακας 8) που ακολουθούν προκύπτει ότι το δοκίμιο A1 αποτελεί μονοφασικό υλικό όπως και προβλέπεται από την βιβλιογραφία [51]. Στις μικρογραφίες του δοκιμίου A1 παρατηρείται η ύπαρξη σχισμών στην επιφάνεια θραύσης. Οι σχισμοί αυτοί είναι επιμήκεις και οξείς ενώ δεν παρατηρείται σε κανένα σημείο της επιφάνειας αποτύπωμα από ροή υλικού χαρακτηριστικό που υποδηλώνει ότι όντως το δοκίμιο υπέστη ψαθυρή θραύση (Σχήμα 30, Σχήμα 31). Παρατηρείται επίσης η ύπαρξη πορώδους σε όλη την επιφάνεια του υλικού. Από τις μικρογραφίες προκύπτει ότι οι σχισμοί συναντούν το πορώδες και το προσπερνούν, αυτό αποδεικνύει ότι το πορώδες δεν είναι το αίτιο της θραύσης (Σχήμα 30). Επιπλέον οι σχισμοί δεν έχουν ορισμένη διεύθυνση γεγονός που δεν βοηθάει στην εξακρίβωση του σημείου έναρξης της αστοχίας και υποδεικνύει ότι πιθανόν να υπάρχουν πολλά διαφορετικά σημεία έναρξης της αστοχίας (Σχήμα 31).

Δοκίμιο Α1
(As-Cast AlTiVCr)



Σχήμα 29. Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης της επιφάνειας θραύσης του δοκιμίου Α1 με την χρήση δευτερογενών ηλεκτρονίων.

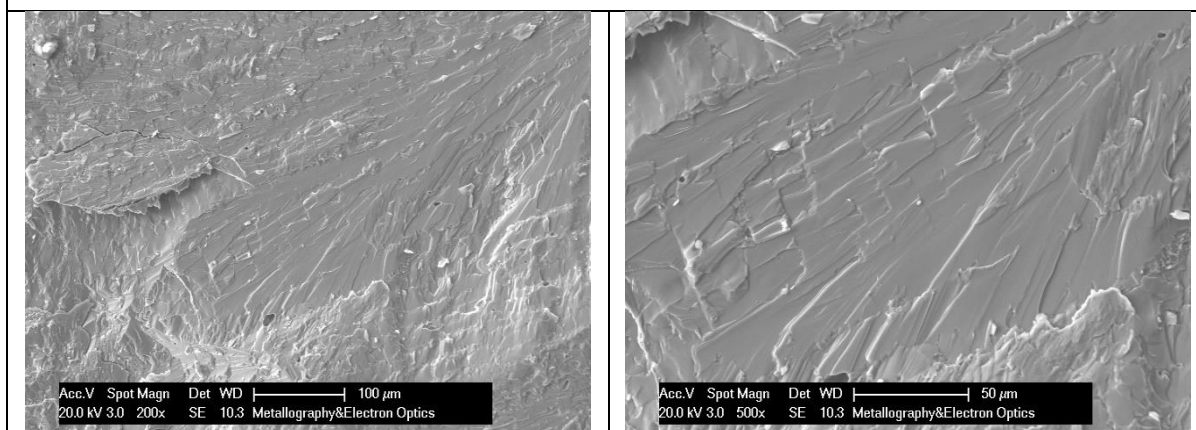
Δοκίμιο A1
(As-Cast AlTiVCr)



Σχήμα 30. Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης της επιφάνειας θραύσης του δοκιμίου A1 με την χρήση δευτερογενών ηλεκτρονίων.

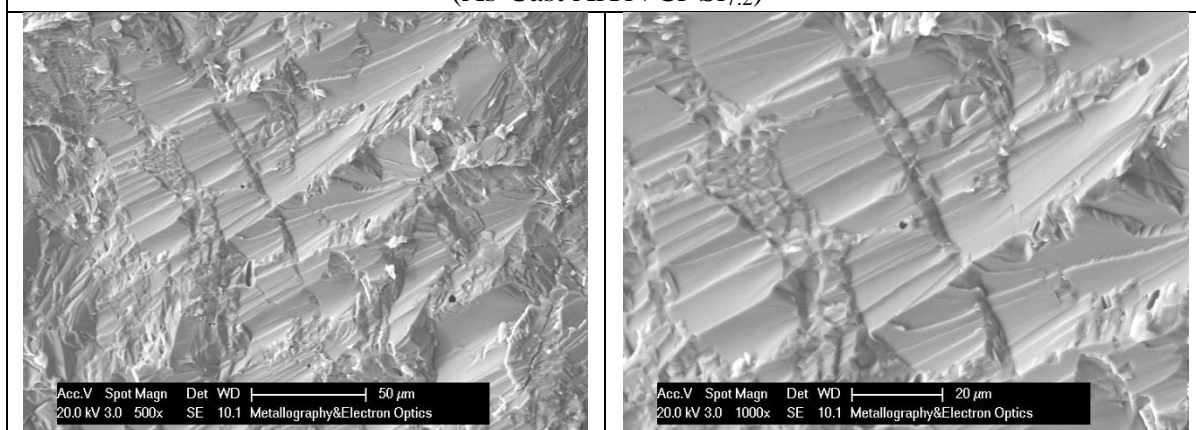
Από την ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης καθώς και από τα αποτελέσματα των στοιχειακών αναλύσεων EDS (Πίνακας 8) που ακολουθούν προκύπτει ότι το δοκίμιο A2 αποτελεί διαφασικό υλικό όπως και προβλέπεται από το διάγραμμα φάσεων του κράματος (Διάγραμμα 1). Στις μικρογραφίες του δοκιμίου A2, όπως και στην περίπτωση του A1, παρατηρείται η ύπαρξη σχισμών στην επιφάνεια θραύσης. Όπως και στο A1, στο A2 οι σχισμοί είναι επιμήκεις και οξείς. Επίσης δεν παρατηρείται σε κανένα σημείο της επιφάνειας αποτύπωμα από ροή υλικού χαρακτηριστικό που υποδηλώνει ότι όντως το δοκίμιο υπέστη ψαθυρή θραύση (Σχήμα 32, Σχήμα 33). Παρατηρείται επίσης η ύπαρξη πορώδους σε όλη την επιφάνεια του υλικού. Από τις μικρογραφίες προκύπτει ότι οι σχισμοί συναντούν το πορώδες και το προσπερνούν, αυτό αποδεικνύει ότι το πορώδες δεν είναι το αίτιο της θραύσης (Σχήμα 33). Επιπλέον οι σχισμοί δεν έχουν ορισμένη διεύθυνση γεγονός που δεν βοηθάει στην εξακρίβωση του σημείου έναρξης της αστοχίας και υποδεικνύει ότι πιθανόν να υπάρχουν πολλά διαφορετικά σημεία έναρξης της αστοχίας (Σχήμα 32, Σχήμα 33). Σημειώνεται ότι σε όλη την επιφάνεια του δοκιμίου A2 δεν εντοπίστηκε φάση άτηκτου Si ή κάποια άλλη φάση μη προβλεπόμενη από το διάγραμμα φάσεων του κράματος (Διάγραμμα 1).

Δοκίμιο A2
(As-Cast AlTiVCr-Si_{7,2})



Σχήμα 31. Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης της επιφάνειας θραύσης του δοκιμίου A2 με την χρήση δευτερογενών ηλεκτρονίων.

Δοκίμιο A2
(As-Cast AlTiVCr-Si_{7,2})



Σχήμα 32. Αποτελέσματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης της επιφάνειας θραύσης του δοκιμίου A2 με την χρήση δευτερογενών ηλεκτρονίων.

3.2.3.2. Παράθεση αποτελεσμάτων EDS

Από τα αποτελέσματα της ανάλυσης EDS σε μία μεγάλη περιοχή των δειγμάτων, λαμβάνεται η σύσταση των στοιχείων του Al, Cr, Ti, V και Si για τα κράματα AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7,2}. Η σύνοψη των αποτελεσμάτων της σύστασης των στοιχείων κατά ατομική προσθήκη δίνεται στον Πίνακα 8. Για την περίπτωση του κράματος AlTiVCr-Si_{7,2} πραγματοποιήθηκε και ένα μεγάλο πλήθος τοπικών στοιχειακών αναλύσεων. Αυτή η ενέργεια είχε στόχο την εξέταση του ενδεχομένου ύπαρξης άτηκτου Si κατά την διαδικασία της χύτευσης, το οποίο θα μπορούσε να αποτελέσει το λόγο αστοχίας σε πολλά χυτά κράματα. Τελικώς, με τις τοπικές στοιχειακές αναλύσεις δεν εντοπίστηκε άτηκτο Si.

Τυχόν αποκλίσεις των τιμών περιεκτικότητας των στοιχείων από τις αναμενόμενες αποδίδονται στην ανακρίβεια της μεθόδου για ποσοτικές στοιχειακές αναλύσεις, καθώς η μέθοδος EDS αποτελεί μέθοδο ημιποσοτικής ανάλυσης.

Πίνακας 8. Αποτελέσματα διευρυμένης στοιχειακής ανάλυσης με EDS. Η περιεκτικότητα των στοιχείων είναι εκφρασμένη σε ποσοστό κατά άτομο ή “atomic %” μαζί με το υπολογιζόμενο σφάλμα ή “error (%)”.

Atomic (%)	A1	Error (%)	A2	Error (%)
Al	24.72	6.28	22.28	6.18
Ti	22.51	1.89	23.20	1.92
V	27.42	1.61	22,91	1,67
Cr	25.36	2.14	21,97	2.15
Si	-	-	9.64	5.91

Στόν Πίνακα 9. παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των στοιχειακών αναλύσεων που πραγματοποιήθηκαν στο παθητικό στρώμα της επιφάνειας των δοκιμίων B1 και B2. Παρατηρείται ότι το παθητικό στρώμα των δοκιμίων αποτελείται από οξειδία του Al, Ti και Cr με κυρίαρχο το Al_2O_3 . Με τα αποτελέσματα αυτά (Πίνακας 9) επιβεβαιώνεται η βιβλιογραφία [52] που αναφέρει ότι το Al_2O_3 είναι το κυρίαρχο οξείδιο του παθητικού στρώματος. Όμως δεν επιβεβαιώνεται η ύπαρξη του V_2O_3 στο παθητικό στρώμα, ενώ εντοπίζεται η ύπαρξη οξειδίων του Ti σε αυτό, το οποίο δεν αναφέρεται από την βιβλιογραφία[52].

Πίνακας 9. Αποτελέσματα τοπικής στοιχειακής ανάλυσης (με EDS) στο παθητικό στρώμα της επιφάνειας των δοκιμίων. Η περιεκτικότητα των στοιχείων είναι εκφρασμένη σε ποσοστό κατά άτομο ή “atomic %” μαζί με το υπολογιζόμενο σφάλμα ή “error (%)”.

Atomic (%)	B1	Error (%)	B2	Error (%)
O	40.08	7.48	41.85	7.31
Al	34.08	2.87	34.47	2.82
Ti	19.04	2.03	17.20	2.05
V	-	-	-	-
Cr	6.80	3.10	6.48	3.14

3.2.4. Αποτελέσματα σκληρομετρήσεων

Βάση της βιβλιογραφίας το κράμα AlTiVCr έχει τιμή σκληρότητας ίση με 498HV [51] . Βάση μια δεύτερης βιβλιογραφική πηγής τα κράματα AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7,2} έχουν τιμές σκληρότητας ίσες με αυτές που παρουσιάζονται στον Πίνακα 9 [76]. Ωστόσο για το κράμα AlTiVCr, σημειώνεται ότι η τιμή των 498 HV είναι αποτέλεσμα μακροσκληρομέτρησης ενώ η τιμή 633.17 HV_{0,2} είναι αποτέλεσμα μικροσκληρομέτρησης και έτσι η σημαντική απόκλιση τιμών σκληρότητας των δύο πηγών οφείλεται σε φαινόμενα μεγέθους.

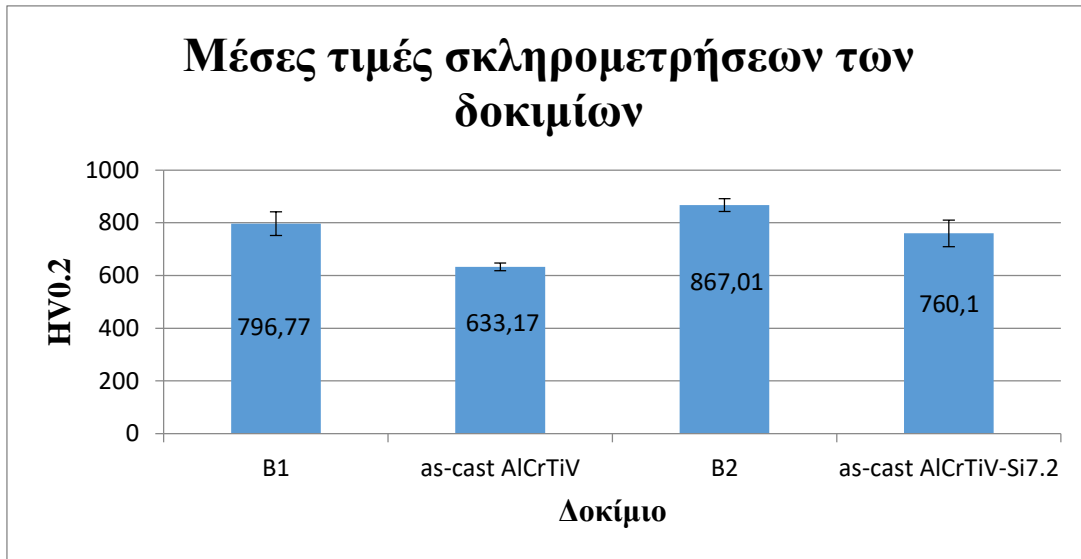
Στα δοκίμια B1 (AlTiVCr) και B2 (AlTiVCr-Si_{7,2}) που έχουν υποστεί γήρανση παρατηρείται αύξηση των μέσων τιμών σκληρότητας σε σύγκριση με την μέση

σκληρότητα των αντίστοιχων κραμάτων σε as-cast κατάσταση (Πίνακας 10). Η αύξηση αυτή είναι ίση με 25.84% και 14.07% αντίστοιχα. Αυτή η αύξηση της σκληρότητας αποδίδεται στην ολοκλήρωση του μετασχηματισμού “order-disorder” που βάση του διαγράμματος φάσεων (Διάγραμμα 1) λαμβάνει χώρα λίγο πάνω από τους 700°C και στα δύο κράματα. Πιο αναλυτικά κατά τον μετασχηματισμό αυτό η υπολειπόμενη μητρική BCC_A2 δομή μετασχηματίζεται σε BCC_B2 δομή, η οποία δομή έχει μικρότερο μέτρο ελαστικότητας, αλλά αρκετά μεγαλύτερο όριο διαρροής [67-69].

Η μικρότερη αύξηση της σκληρότητας στην περίπτωση του κράματος AlTiVCr-Si_{7.2} μπορεί να αποδοθεί σε τρία αίτια. Το πρώτο αίτιο αφορά στον μικρότερο όγκο της μητρικής φάσης στη δομή (λόγο ύπαρξης και δεύτερης φάσης), το οποίο κατά σειρά σημαίνει και μικρότερος όγκος υπολειπόμενης BCC_A2 μητρικής δομής που μετασχηματίζεται κατά την γήρανση. Το δεύτερο αίτιο αφορά την θερμοκρασία της γήρανσης όπου με βάση το διάγραμμα φάσεων στους 700°C το κράμα AlTiVCr βρίσκεται οριακά σε θερμοκρασία χαμηλότερη του μετασχηματισμού ενώ στο κράμα AlTiVCr-Si_{7.2} βρίσκεται σε θερμοκρασία αρκετά χαμηλότερη του μετασχηματισμού. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα η κινητική του μετασχηματισμού στο τελευταίο να είναι πιο αργή, με αποτέλεσμα την μη ολοκλήρωση του μετασχηματισμού εντός των 24 ωρών. Ως τρίτο αίτιο πιθανολογείται ότι η ύπαρξη της ενδομεταλλικής ένωσης Ti₅Si₃ καθυστερεί ή εμποδίζει σε ένα μέρος την διαδικασία του μετασχηματισμού “order-disorder”. Μέρος της διαφοράς σκληρότητας μεταξύ των δοκιμών των κραμάτων AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7.2} αποδίδεται στην παρουσία της ενδομεταλλικής ένωσης Ti₅Si₃, η οποία οδηγεί σε σκλήρυνση με κατακρήμνιση της τελευταίας.

Πίνακας 10. Συνοπτική παρουσίαση των αποτελεσμάτων μικροσκληρομέτρησης των δειγμάτων B1 (AlTiVCr με γήρανση) και B2 (AlTiVCr-Si_{7.2} με γήρανση) και σύγκριση με τα αποτελέσματα μικροσκληρομέτρησης των as-cast AlTiVCr και as-cast AlTiVCr-Si_{7.2} της βιβλιογραφίας [76].

Δοκίμια	B1	as-cast AlTiVCr	B2	as-cast AlTiVCr-Si _{7.2}
Αριθμός Μετρήσεων	10	10	25	25
Μέση τιμή (HV _{0.2})	796.77	633.17	867.01	760.10
Τυπική απόκλιση (HV _{0.2})	44.72	14.46	24.45	50.39



Διάγραμμα 4. Μέση τιμή των μετρήσεων μικροσκληρότητας και η τυπική απόκλιση του εκάστοτε δοκιμίου και σύγκριση με τα αποτελέσματα μικροσκληρομέτρησης των as-cast AlTiVCr και as-cast AlTiVCr-Si_{7,2} της βιβλιογραφίας [76].

4.Συζήτηση για τα αποτελέσματα

4.1. Σχολιασμός αποτελεσμάτων θραυσιγενούς επιφάνειας στα as-cast AlTiVCr & AlTiVCr-Si_{7.2}.

Η διαδικασία παραγωγής μεταλλικών αντικειμένων με τις μεθόδους AM περιλαμβάνει την μερική ή ολική τήξη μεταλλικής σκόνης σε στρώσεις έως ότου ολοκληρωθεί το αντικείμενο. Αυτή η διαδικασία μπορεί να μεταφραστεί και ως μια σειρά πολλών συνεχών χυτεύσεων. Στην περίπτωση των κραμάτων AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7.2} έχει παρατηρηθεί μεγάλο ποσοστό αστοχίας δοκιμίων κατά την ψύξη μετά την χύτευση. Αυτό οδηγεί στο συμπέρασμα ότι μπορεί να υπάρξει αστοχία σε μία ή παραπάνω στρώσεις του αντικειμένου κατά την παραγωγή. Συνεπώς είναι απαραίτητη η βελτίωση του ποσοστού επιτυχημένων χυτεύσεων. Για να πραγματοποιηθεί το τελευταίο είναι απαραίτητη η κατανόηση του αιτίου της θραύσης και η αντιμετώπιση του.

Με βάση τα αποτελέσματα της μακροσκοπικής παρατήρησης (Σχήμα 10), της οπτικής (Σχήμα 21-23) και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (Σχήμα 30-33) προκύπτει το συμπέρασμα ότι η θραύση και των δύο κραμάτων είναι ψαθυρή και περικρυσταλλική. Βάσει της βιβλιογραφίας [80], ψαθυρή θραύση σε χυτά μεταλλικά κράματα παρατηρείται μεταξύ άλλων :

- ❖ Όταν ασκηθεί φορτίο υπό πολύ χαμηλές θερμοκρασίες (κοντά στους 0°C και κάτω).
- ❖ Λόγο ακραίων ρυθμών ψύξης.
- ❖ Όταν υπάρχουν κατάλοιπα ατελούς τήξης εντός της δομής.
- ❖ Λόγο εγκλωβισμού οξειδίων εντός του κράματος κατά την χύτευση.
- ❖ Λόγο κακού σχεδιασμού του καλουπιού.
- ❖ Λόγο της ύπαρξης πορώδους.
- ❖ Λόγο του μικρού μέτρου ελαστικότητας του κράματος.
- ❖ Λόγο μεγάλης διαφοράς του μέτρου ελαστικότητας μεταξύ των φάσεων που αποτελούν την μικροδομή του κράματος.

Εξετάζοντας τους παραπάνω λόγους ψαθυρής αστοχίας και λαμβάνοντας υπ' όψιν τις συνθήκες χύτευσης, ψύξης και τελικώς θραύσης των δοκιμίων (παράγραφος 3.1.1. και 3.1.2.) προκύπτουν οι ακόλουθες παρατηρήσεις. Στο δοκίμιο δεν ασκείται κάποιο φορτίο καθ' όλη την διαδικασία της χύτευσης, ενώ δεν πραγματοποιείται ούτε ψύξη του δοκιμίου με ακραίο ρυθμό. Η ψύξη του δοκιμίου δεν φτάνει σε θερμοκρασίες κοντά στους 0°C. Δεδομένου ότι το καλούπι είναι ελλειψοειδούς σχήματος και τηρεί τις προϋποθέσεις της κατασκευάστριας εταιρίας του Vacuum Arc Melter, συμπεραίνεται ότι το καλούπι δεν αποτελεί αίτιο της αστοχίας.

Από τα αποτελέσματα της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας (Σχήμα 30-33) και των στοιχειακών αναλύσεων (Πίνακας 8) δεν επιβεβαιώνεται η ύπαρξη οξειδίων ή άτηκτου υλικού εντός της δομής. Επίσης επιβεβαιώνεται η ύπαρξη λεπτομερούς πορώδους και στα

δύο δοκίμια, όμως οι σχισμοί οι οποίοι είναι αποτέλεσμα της θραύσης των δύο δοκιμίων δεν επιβεβαιώνουν ότι το πορώδες προκαλεί την αστοχία.

Λαμβάνοντας υπ' όψιν τα παραπάνω, η θραύση των δοκιμίων αποδίδεται σε δύο αίτια. Πρώτον στην μικρή ολκιμότητα του κράματος και δεύτερον στην ύπαρξη φάσεων με διαφορετικά μέτρα ελαστικότητας. Το πρώτο αίτιο δεν μπορεί να επιβεβαιωθεί και μέσω της βιβλιογραφίας, για κανένα από τα δύο κράματα, διότι δεν υπάρχουν στοιχεία για το μέτρο ελαστικότητας τους. Όσον αφορά την ύπαρξη φάσεων με διαφορετικά μέτρα ελαστικότητας, αυτή μπορεί να επιβεβαιωθεί μέσω της βιβλιογραφίας καθώς σύμφωνα με το διάγραμμα φάσεων (Διάγραμμα 1) και στα δύο κράματα λαμβάνει χώρα ο μετασχηματισμός “order-disorder” [51, 53, 67-69]. Εφόσον η θραύση συμβαίνει μετά από παρατεταμένο χρόνο ψύξης (10 λεπτά) είναι ασφαλές να γίνει η παραδοχή ότι η θραύση συμβαίνει σε θερμοκρασία κάτω των 700°C, επομένως σε θερμοκρασία μικρότερη αυτής του μετασχηματισμού. Πιο συγκεκριμένα γίνεται η παραδοχή ότι κατά την διαδικασία της ψύξης μετά την χύτευση δεν μετασχηματίζεται όλη η μητρική φάση από την BCC_A2 δομή στην BCC_B2 δομή. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την ύπαρξη υπολειπόμενης BCC_A2 δομής στη μήτρα. Έτσι η διαφορά μεταξύ των μέτρων ελαστικότητας των δύο BCC δομών συμβάλει στην θραύση των δοκιμίων. Στην περίπτωση του κράματος AlTiVCr-Si_{7.2} η ύπαρξη της ενδομεταλλικής φάσης Ti₅Si₃ δεν ταυτίζεται με το τελευταίο αναλυθέν αίτιο θραύσης, όμως δεν αποκλείεται η περίπτωση να συμβάλει σε αυτό. Με τα αποτελέσματα της γήρανση των κραμάτων AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7.2} επιβεβαιώνεται η ύπαρξη υπολειπόμενης BCC_A2 δομής στα as-cast AlTiVCr και as-cast AlTiVCr-Si_{7.2}.

Συνοψίζοντας, τα as-cast AlTiVCr-Si_{7.2} και AlTiVCr-Si_{7.2} είναι ψαθυρά και η θραύση τους κατά την εκτεταμένη ψύξη μετά την χύτευση αποδίδεται στην χαμηλή ολκιμότητα των κραμάτων και στην μεγάλη διαφορά του μέτρου ελαστικότητας μεταξύ των φάσεων που αποτελούν την μικροδομή τους.

4.2. Σχολιασμός και αξιολόγηση της γήρανσης των κραμάτων AlTiVCr & AlTiVCr-Si_{7.2}

Ο όρος γήρανση στα κράματα αναφέρεται σε θερμικές κατεργασίες που αποσκοπούν στην ισχυροποίηση του κράματος με το σχηματισμό πολύ λεπτής διαμερισμένης φάσης εντός του αρχικού μητρικού πλέγματος. Σε αυτή την μελέτη, στην περίπτωση των κραμάτων AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7.2}, με τον όρο γήρανση αναφερόμαστε στην θερμική κατεργασία που αποσκοπεί στην ισχυροποίηση του κράματος με την ολοκλήρωση του μετασχηματισμού “order-disorder” του λαμβάνει χώρα στο μητρικό πλέγμα.

Όσον αφορά τα αποτελέσματα της γήρανσης του AlTiVCr (Σχήμα 24) δεν παρατηρείται αλλαγή στην μικροδομή του κράματος στο δοκίμιο B2. Αυτό υποδεικνύει ότι οποιαδήποτε αλλαγή στις μηχανικές και χημικές ιδιότητες του κράματος μετά την γήρανση δεν οφείλεται σε μεταβολές της μικροδομής. Παρατηρείται μια ελάχιστη αύξηση των μεγεθών των κόκκων και των δενδριτών που δομούν το κράμα όμως η διαφορά αυτή είναι πολύ μικρή και δεν θεωρείται ότι επηρεάζει τις τελικές ιδιότητες. Τα αποτελέσματα της

μικροσκοπική μελέτη του κράματος AlTiVCr μετά την γήρανση (στους 700°C για 24 ώρες) σε σύγκριση με την σκληρότητα του as-cast AlTiVCr της βιβλιογραφίας υποδεικνύουν αύξηση της σκληρότητας του κράματος μετά την γήρανση. Η αύξηση αυτή είναι της τάξης του 25.84%. Βάσει του διαγράμματος φάσεων (Διάγραμμα 1) η μεγάλη αύξηση στην σκληρότητα αποδίδεται στην ολοκλήρωση του μετασχηματισμού “order-disorder” του κρυσταλλικού πλέγματος της μητρικής φάσης. Κατά τον μετασχηματισμό αυτό η υπολειπόμενη μητρική BCC_A2 δομή μετασχηματίζεται σε BCC_B2 δομή. Η BCC_B2 δομή προσδίδει στο κράμα μεγαλύτερο όριο διαρροής αλλά μειώνει ελαφρώς τη ολκιμότητα.

Στην περίπτωση της γήρανσης του AlTiVCr-Si_{7.2} (Σχήμα 25) παρατηρείται αλλαγή στην μικροδομή του κράματος. Αυτό υποδεικνύει ότι κατά την γήρανση του AlTiVCr-Si_{7.2} δρουν περισσότεροι μηχανισμοί. Παρατηρείται μια ελάχιστη αύξηση των μεγεθών των κόκκων και των δενδριτών που δομούν το δοκίμιο B2 κοντά στην ελεύθερη επιφάνεια. Όπως και στο δοκίμιο B1 και εδώ αυτή η μεταβολή δεν θεωρείται ότι επηρεάζει τις τελικές ιδιότητες. Στο κέντρο του δοκιμίου και κινούμενοι προς την επιφάνεια επαφής του δοκιμίου με το καλούπι παρατηρούνται περιοχές στις οποίες έχουν εξαλειφθεί οι δενδρίτες. Αυτή η μεταβολή στην μικροδομή του κράματος προσδίδει ολκιμότητα στο κράμα αλλά και μείωση της σκληρότητας. Επειδή ο όγκος των κόκκων με εξαλειμμένους δενδρίτες είναι μικρός και εντοπίζεται μόνο σε ένα μέρος του δοκιμίου θεωρείται ότι η ύπαρξη αυτών των κόκκων δεν μειώνει σημαντικά της σκληρότητα του κράματος. Τα αποτελέσματα της μικροσκοπικής μελέτης του κράματος AlTiVCr-Si_{7.2} μετά την γήρανση (στους 700°C για 24 ώρες) σε σύγκριση με την σκληρότητα του as-cast AlTiVCr-Si_{7.2} της βιβλιογραφίας υποδεικνύουν αύξηση της σκληρότητας του κράματος μετά την γήρανση. Η αύξηση αυτή είναι της τάξης του 14.07%. Βάσει του διαγράμματος φάσεων (Διάγραμμα 1) η αύξηση στην σκληρότητα αποδίδεται στην πραγματοποίηση του μετασχηματισμού “order-disorder” του κρυσταλλικού πλέγματος της μητρικής φάσης. Κατά τον μετασχηματισμό αυτό η υπολειπόμενη μητρική BCC_A2 δομή μετασχηματίζεται σε BCC_B2 δομή. Η BCC_B2 δομή προσδίδει στο κράμα μεγαλύτερο όριο διαρροής αλλά μειώνει ελαφρώς τη ολκιμότητα. Η μείωση της ολκιμότητας στην περίπτωση του AlTiVCr-Si_{7.2} αναμένεται να είναι μικρότερη δεδομένου και της ύπαρξης των κόκκων με απαλειμμένους δενδρίτες.

Η Διαφορά στην απόδοση της γήρανσης ως προς την σκληρότητα στα δύο κράματα μπορεί να αποδοθεί στον μικρότερο όγκο υπολειπόμενης BCC_A2 δομής στο κράμα AlTiVCr-Si_{7.2}, στον μη επαρκή χρόνο για την ολοκλήρωση του μετασχηματισμού στην περίπτωση του κράματος AlTiVCr-Si_{7.2}, στην ύπαρξη της ενδομεταλλικής φάσης Ti₅Si₃ στο AlTiVCr-Si_{7.2} και στην ύπαρξη κόκκων με απαλειμμένους δενδρίτες στο AlTiVCr-Si_{7.2}. Επίσης η παρατήρηση έντονης οξειδωσης στην επιφάνεια των δοκιμίων, η οποία οξειδωση επηρεάζει τόσο την ελεύθερη επιφάνεια όσο και προκαλεί αστοχίες (ρωγμάτωση του δοκιμίου B2), υποδεικνύει την ανάγκη γήρανσης των κραμάτων σε αδρανής ή ημι-αδρανής ατμόσφαιρες.

Συνοψίζοντας, η γήρανση συμβάλει στην πραγματοποίηση του μετασχηματισμού “order-disorder” της υπολειπόμενης BCC_A2 δομής οδηγώντας σε αύξηση της σκληρότητας των κραμάτων. Στην περίπτωση του κράματος AlTiVCr-Si_{7.2} παρατηρείται και η απαλοιφή μέρους των δενδριτών της δομής βελτιώνοντας την ολκιμότητα. Από τα παραπάνω κρίνεται ικανή η γήρανση των AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7.2} σε θερμοκρασία των 700°C για 24 ώρες, ενώ κρίνεται δόκιμη η αναζήτηση και άλλων κατάλληλων συνθηκών γήρανσης για τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού.

4.3. Σχολιασμός αποτελεσμάτων και αξιολόγηση της δυνατότητας χρήσης των κραμάτων AlTiVCr & AlTiVCr-Si_{7.2} σε μεθόδους AM.

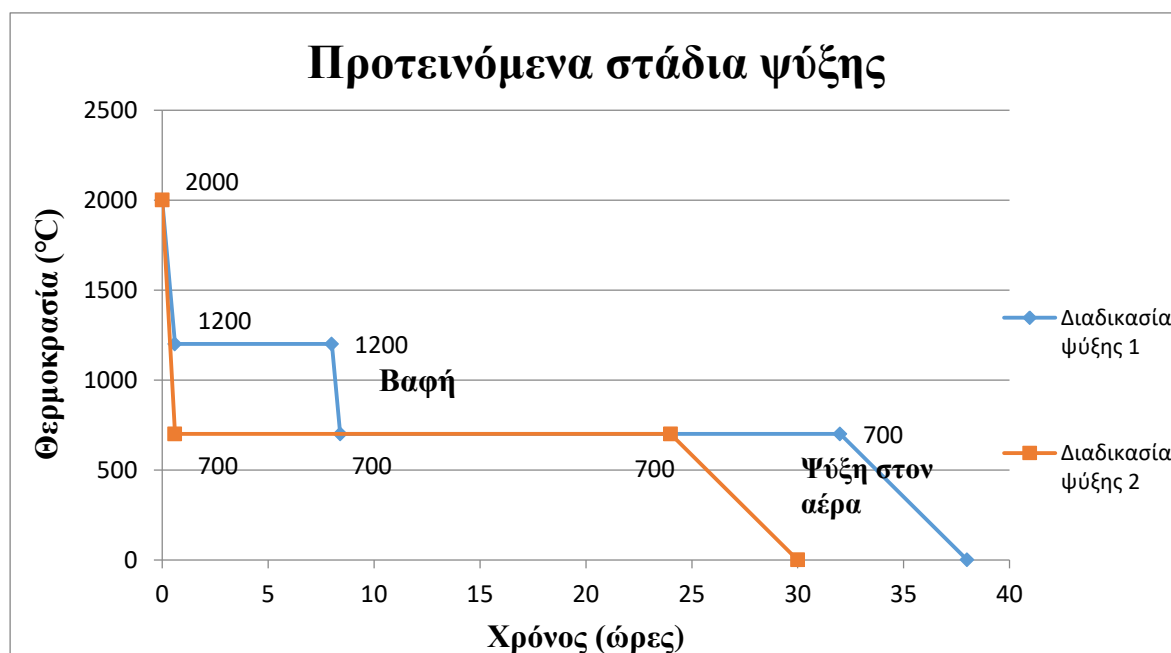
Όσον αφορά το σύστημα κρυστάλλωσης στα δύο κράματα υπό μελέτη, πρέπει να διευκρινιστεί ότι η BCC δομή τους δεν αποτελεί εμπόδιο στην χρήση τους σε μεθόδους AM καθώς ήδη υφίστανται κράματα που παράγονται με μεθόδους AM και έχουν BCC δομή [1,2,60,61]. Ένα ακόμα κριτήριο για την δυνατότητα χρήσης των κραμάτων σε μεθόδους AM αποτελούν τα χαρακτηριστικά της μικροδομής τους. Οι μέθοδοι παραγωγής AM βασίζονται στην δημιουργία νέων στρώσεων υλικού μέσω της τήξης, γεγονός που οδηγεί στην έκθεση των κατώτερων στρώσεων σε υψηλές θερμοκρασίες. Στην περίπτωση των κραμάτων, αυτή η έκθεση σε επαναλαμβανόμενους θερμικούς κύκλους μπορεί να οδηγήσει είτε σε μετασχηματισμούς στην μικροδομή είτε στην κατακρήμνιση φάσεων είτε στην θραύση του υλικού λόγω θερμικής καταπόνησης [60,61].

Στην περίπτωση του ισοατομικού κράματος AlCrTiV, η ύπαρξη μόνο μίας φάσης στην μικροδομή βοηθάει στον σχεδιασμό της διαδικασίας καθώς δεν εντοπίζονται κατακρήμνισεις ή μετασχηματισμοί φάσεων (εκτός του μετασχηματισμού “order-disorder”) οι οποίοι θα έπρεπε να ληφθούν υπ’ όψιν καθώς θα μπορούσαν να οδηγήσουν σε μη επιθυμητές τελικές μικροδομές ή ακόμη και αστοχίες. Όσον αφορά την κατακρήμνιση της φάσης Ti₅Si₃ στο κράμα AlCrTiV-Si_{7.2} πρέπει να διευκρινιστεί ότι η φάση αυτή είναι ένδομεταλλική, ομοιόμορφα κατανεμημένη σε όλη την μικροδομή και είναι αρκετά μικρότερη σε μέγεθος σε σχέση με αυτό των κόκκων της μητρικής φάσης στην οποία βρίσκεται. Επίσης με βάση τα αποτελέσματα της θραυστογραφίας η φάση αυτή δεν συμβάλει στην ψαθυρή θραύση του κράματος. Τα παραπάνω οδηγούν στη πεποίθηση ότι η ύπαρξη της φάσης Ti₅Si₃ δεν αποτελεί εμπόδιο στην χρήση του AlCrTiV-Si_{7.2} σε μεθόδους AM. Σημειώνεται ότι στα υπό μελέτη κράματα δεν εντοπίστηκε κατακρήμνιση κάποιας φάσης στα όρια των κόκκων, φαινόμενο που συχνά οδηγεί σε προβλήματα κατά την παραγωγή με μεθόδους AM (π.χ. αποκόλληση υλικού, θραύση κ.α.) [1,2,60]. Όσον αφορά τις θερμικές καταπονήσεις, η ύπαρξη δενδριτικής μικροδομής και στα δύο κράματα μπορεί να αποτελέσει εμπόδιο στην χρήση των κραμάτων σε μεθόδους AM, καθώς μπορεί να αποτελέσει αίτιο ρηγμάτωσης ή θραύσης του εξαρτήματος [60]. Παρακάτω, παρουσιάζεται μια θερμική κατεργασία η οποία μπορεί να βοηθήσει στην εξάλειψη της δενδριτικής μικροδομής επιλύοντας το πρόβλημα αυτό.

Η ψαθυρότητα των δύο κραμάτων αποτελεί επίσης ένα βασικό στοιχείο για την παραγωγή αντικειμένων με AM, καθώς περιορίζει το πλήθος των μεθόδων που μπορούν να

χρησιμοποιηθούν. Εφόσον τα υπό μελέτη κράματα είναι ψαθυρά υλικά με χαμηλή ολκιμότητα ενδείκνυται η χρήση μεθόδων που περιλαμβάνουν αρχικά την στρώση και εν συνεχεία την τήξη του υλικού επί της “έδρας εκτύπωσης”. Η ικανότητα των κραμάτων AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7,2} να δημιουργούν στρώμα παθητικοποίησης καθώς και η παρατήρηση έντονης οξειδωσης κατά την γήρανση περιορίζουν την χρήση των δύο σε μεθόδους AM με θαλάμους εργασίας αδρανούς ατμόσφαιρας.

Τα αποτελέσματα της γήρανσης υποδεικνύουν ότι με την διατήρηση των AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7,2} στους 700°C για 24 ώρες, πριν την τελική ψύξη τους, μπορεί να βελτιωθεί η μηχανική συμπεριφορά των κραμάτων. Ιδιαίτερα στην περίπτωση του AlTiVCr-Si_{7,2} όπου έχουμε τόσο βελτίωση της σκληρότητας όσο και της ολκιμότητας. Μία ακόμη καλύτερη λύση είναι η διατήρηση στους 1200°C για 8 ώρες και εν συνεχεία ψύξη και διατήρηση στους 700°C για 24 ώρες (Διάγραμμα 5). Βάσει της βιβλιογραφίας κατά την θερμική κατεργασία του κράματος AlTiVCr-Si_{7,2} στους 1200°C για 8 ώρες πραγματοποιείται μερική σφαιροποίηση της ενδομεταλλικής φάσης και πλήρη απαλοιφή του διαφορισμού και των δενδριτών, γεγονός που προσδίδει περεταίρω ολκιμότητα στο κράμα με πολύ μικρό κόστος στην τελική σκληρότητα [76]. Όσον αφορά το κράμα AlTiVCr βάσει της βιβλιογραφίας κατά την θερμική κατεργασία του κράματος στους 1200°C για 8 ώρες πραγματοποιείται πλήρη απαλοιφή του διαφορισμού και των δενδριτών, γεγονός που προσδίδει περεταίρω ολκιμότητα στο κράμα με πολύ μικρό κόστος στην τελική σκληρότητα [76]. Οι παραπάνω διαδικασίες είναι εφικτές με μεθόδους AM καθώς σε πιο σύγχρονες διατάξεις παραγωγής AM υπάρχει η δυνατότητα τόσο της προθέρμανσης της μεταλλικής σκόνης, όσο και της διατήρησης της θερμοκρασίας του θαλάμου παραγωγής σε επιθυμητά θερμοκρασιακά επίπεδα.



Διάγραμμα 5. Προτεινόμενα στάδια ψύξης των AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7,2} για την αποφυγή θραύσης κατά την ψύξη

Δεδομένου ότι δεν εντοπίστηκαν άλλοι μηχανισμοί ή αίτια που οδηγούν τα κράματα AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7.2} σε αστοχία, ακολουθώντας μία από τις παραπάνω προτεινόμενες διαδικασίες ψύξης αναμένεται να βελτιωθεί η συμπεριφορά των AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7.2} κατά την τελική ψύξη τους μετά την χύτευση, αποφεύγοντας πιθανές αστοχίες. Το γεγονός αυτό θα οδηγήσει κατ' επακολούθηση στην μείωση της πιθανότητας αστοχίας των μεταλλικών στρώσεων κατά την παραγωγή αντικειμένου από AlTiVCr ή AlTiVCr-Si_{7.2} με μεθόδους AM.

4.4. Σχολιασμός και αξιολόγηση χημικής προσβολής των κραμάτων AlTiVCr & AlTiVCr-Si_{7.2}.

Από τα αποτελέσματα της προσβολής του AlTiVCr με HF 0.5M (Σχήμα 25) διαπιστώνεται ότι βέλτιστο αποτέλεσμα λαμβάνεται σε χρόνο προσβολής ίσο με 210 δευτερόλεπτα. Σε χρόνο προσβολής ίσο με 270 δευτερόλεπτα παρατηρείται ότι το δοκίμιο υπερπροσβάλλεται ελαφρώς. Με βάση αυτές τις παρατηρήσεις συμπεραίνεται ότι ο βέλτιστος χρόνος προσβολής του κράματος AlTiVCr με HF 0.5M βρίσκεται εντός του χρονικού πεδίου 210 με 270 δευτερόλεπτα, τείνοντας πιο κοντά στα 210 δευτερόλεπτα. Σημειώνεται ότι το αποτέλεσμα της προσβολής των 210 δευτερολέπτων είναι ικανοποιητικό και αποδεκτό.

Από τα αποτελέσματα της προσβολής του AlTiVCr-Si_{7.2} με HF 0.5M (Σχήμα 26) διαπιστώνεται ότι βέλτιστο αποτέλεσμα λαμβάνεται σε χρόνο προσβολής ίσο με 30 δευτερόλεπτα, με ελαφρά υπερπροσβολή της μητρικής φάσης αλλά διακρίνονται καθαρά τα όρια της ενδομεταλλικής φάσης. Σε χρόνο προσβολής ίσο με 40 δευτερόλεπτα παρατηρείται ότι η μητρική φάση υπερπροσβάλλεται έντονα. Με βάση αυτές τις παρατηρήσεις συμπεραίνεται ότι ο βέλτιστος χρόνος προσβολής του κράματος AlTiVCr-Si_{7.2} με HF 0.5M βρίσκεται εντός του χρονικού πεδίου 20 με 30 δευτερόλεπτα, τείνοντας πιο κοντά στα 30 δευτερόλεπτα. Σημειώνεται ότι παρατηρείται διαφορετικός ρυθμός προσβολής της μητρικής και της ενδομεταλλικής φάσης από το αντιδραστήριο. Επίσης, το αποτέλεσμα της προσβολής των 30 δευτερολέπτων είναι ικανοποιητικό και αποδεκτό.

Από τα αποτελέσματα της ηλεκτροχημικής προσβολής (Σχήμα 27 και Σχήμα 28) των AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7.2} προκύπτει ότι δεν δύναται να γίνει προσβολή των κραμάτων αυτών με την συγκεκριμένη μέθοδο καθώς παρατηρείται και στις δύο περιπτώσεις έντονη υπερπροσβολή των φάσεων για την ελάχιστη δυνατή τάση και χρόνο προσβολής. Το παραπάνω αποδίδεται στο πρόβλημα της μεθόδου με την προσβολή κραμάτων που περιέχουν τιτάνιο.

5. Συμπεράσματα

Στα πλαίσια αυτής της διπλωματικής εργασίας μελετήθηκαν το ισοατομικό AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7.2} LWHEAs. Για τα δύο κράματα πραγματοποιήθηκε θραυστογραφικός έλεγχος, στην as-cast κατάσταση, και γήρανση στους 700 °C για 24 ώρες. Κριτήρια μελέτης των δειγμάτων αποτέλεσαν οι παρατηρήσεις σχετικά με τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της επιφάνειας θραύσης, τις μεταβολές ως προς τα μορφολογικά χαρακτηριστικά της μικροδομής, τη σύσταση, καθώς και τη μικροσκληρότητα. Στόχος της έρευνας ήταν ο η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των κραμάτων TiAlCrV και AlTiVCr-Si₇, ώστε να καταστεί δυνατή η παρασκευή τους με μεθόδους “Additive Manufacturing”. Για το λόγο αυτό πραγματοποιήθηκε έλεγχος της επιδεκτικότητας των δύο κραμάτων σε θερμική κατεργασία γήρανσης και έγινε αξιολόγηση των αποτελεσμάτων αυτής ε σχέση με τις as-cast καταστάσεις τους, αλλά και μεταξύ τους. Επίσης στην παρούσα εργασία έγινε για πρώτη φορά προσπάθεια προσδιορισμού των πρότυπων συνθηκών για χημική προσβολή των δύο κραμάτων κατά την μεταλλογραφική προετοιμασία.

Για το AlTiVCr παρατηρήθηκε ότι:

- ❖ Στην as-cast κατάσταση το υλικό χαρακτηρίζεται από έντονα δενδριτική μορφολογία. Είναι ψαθυρό με πολύ μικρή ολκιμότητα ενώ επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη υπολειπόμενης μητρικής BCC_A2 δομής. Αποτέλεσμα αυτών είναι η ψαθυρή και περικρυσταλλική θραύση μετά από την χύτευση του υλικού κατά τον εκτεταμένο χρόνο ψύξης.
- ❖ Έπειτα από γήρανση στους 700 °C για 24 ώρες παρατηρείται ελάχιστη μεγέθυνση των υπάρχοντων κόκκων και δενδριτών. Παρατηρείται αύξηση της σκληρότητας κατά 25.84% από την as-cast κατάσταση, με μέση τιμή της σκληρότητας κοντά στα 797 HV. Η αύξηση αυτή αποδίδεται στην ολοκλήρωση του μετασχηματισμού “order-disorder” στη μητρική φάση του κράματος.
- ❖ Ο βέλτιστος χρόνος χημικής προσβολής του κράματος με HF (0.5M) κατά την μεταλλογραφική προετοιμασία κυμαίνεται μεταξύ των 210 με 270 δευτερολέπτων. Με την προσβολή για 210 δευτερόλεπτα μπορούν να επιτευχθούν πολύ καλά και αποδεκτά αποτελέσματα.

Για το AlTiVCr-Si_{7.2} παρατηρήθηκε ότι:

- ❖ Στην as-cast κατάσταση στο κράμα παρατηρείται δενδριτική μορφολογία, με ομοιόμορφα κατανομημένα σωματίδια της ενδομεταλλικής ένωσης Ti₅Si₃. Τα σωματίδια της ενδομεταλλικής ένωσης χαρακτηρίζονται στην πλειονότητα τους ως γωνιώδη και επιμηκυμένα. Το κράμα είναι ψαθυρό με πολύ μικρή ολκιμότητα ενώ επιβεβαιώθηκε η ύπαρξη υπολειπόμενης μητρικής BCC_A2 δομής. Αποτέλεσμα των τελευταίων είναι η ψαθυρή και περικρυσταλλική θραύση μετά από την χύτευση του υλικού κατά τον εκτεταμένο χρόνο ψύξης.

- ❖ Έπειτα από γήρανση στους 700 °C για 24 ώρες παρατηρείται ελάχιστη μεγέθυνση των υπάρχοντων κόκκων και δενδριτών, ενώ παρατηρείται εξάλειψη της δενδριτικής μορφολογίας σε ορισμένους κόκκους. Παρατηρείται αύξηση της σκληρότητας κατά 14.07% από την as-cast κατάσταση, με μέση τιμή της σκληρότητας κοντά στα 867 HV. Η αύξηση αυτή αποδίδεται στην ολοκλήρωση του μετασχηματισμού “order-disorder” στη μητρική φάση του κράματος.
- ❖ Ο βέλτιστος χρόνος χημικής προσβολής του κράματος με HF (0.5M) κατά την μεταλλογραφική προετοιμασία κυμαίνεται μεταξύ των 20 με 30 δευτερολέπτων. Με την προσβολή για 30 δευτερόλεπτα μπορούν να επιτευχθούν πολύ καλά και αποδεκτά αποτελέσματα.

Συνεπώς, επιβεβαιώνεται η ύπαρξη μηχανισμού γήρανσης στα κράματα AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7.2}, με μια εύλογη πρακτική διενέργειας θερμικών κατεργασιών γήρανσης να είναι η γήρανση στους 700 °C για 24 ώρες. Επιβεβαιώνεται η βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων των AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7.2} με γήρανση. Όσον αφορά την δυνατότητα παρασκευής τους με μεθόδους “Additive Manufacturing”, η γήρανση μπορεί να επωφελήσει στο τελικό αποτέλεσμα της διαδικασίας, αλλά απαιτείται και περαιτέρω έρευνα των μηχανικών ιδιοτήτων και των μηχανισμών των AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7.2} για να είναι γίνει εξακρίβωση της δυνατότητας παρασκευής τους με μεθόδους “Additive Manufacturing”.

6. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Για την επιβεβαίωση των αποτελεσμάτων και των παρατηρήσεων αυτής της διπλωματικής εργασίας, εύλογη είναι η μελέτη:

- ❖ Των κάθετων τομών της επιφάνειας θραύσης μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης για την επιβεβαίωση του μηχανισμού θραύσης,
- ❖ Των δειγμάτων AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7.2} της as-cast και της κατάστασης μετά την γήρανση, μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης για την επιβεβαίωση του μετασχηματισμού “order-disorder” στη μητρική δομή.

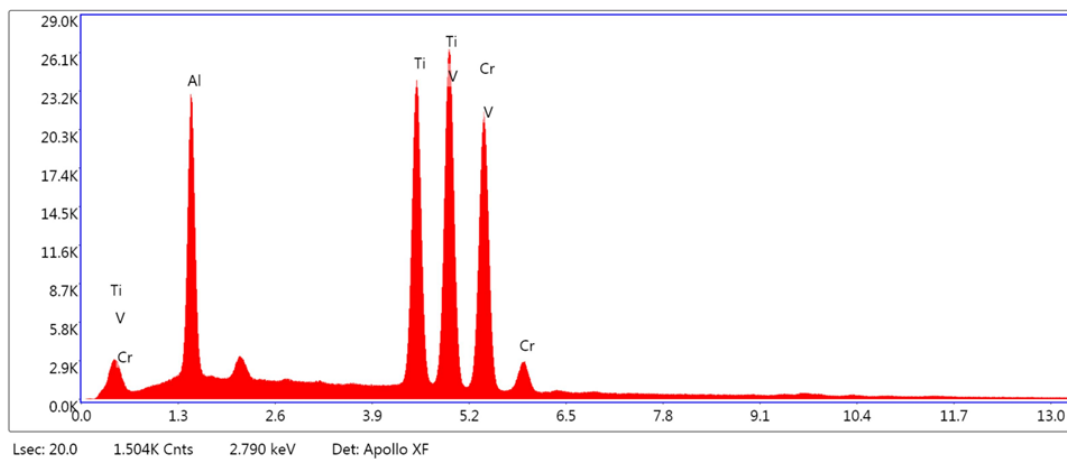
Συνολικά, από τα παραπάνω συμπεράσματα κρίνεται ότι τα AlTiVCr και AlTiVCr-Si_{7.2} είναι επιδεκτικά σε θερμικές κατεργασίες γήρανσης. Έτσι, κρίνεται δόκιμη η περαιτέρω διερεύνηση των κατεργασιών γήρανσης και των αποτελεσμάτων τους, με στόχο την μελέτη της μικροδομής αλλά και των μηχανικών ιδιοτήτων των δύο υλικών. Συγκεκριμένα γίνονται οι παρακάτω προτάσεις:

- ❖ Γήρανση στους 700 °C για 48/36/72 ώρες, ώστε να παρατηρηθούν οι συνέπειες της παρατεταμένης γήρανσης του υλικού στην ίδια θερμοκρασία που μελετήθηκε για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα.
- ❖ Γήρανση στους 700 °C για 1/2/6/12/18 ώρες, ώστε να παρατηρηθούν οι συνέπειες της γήρανσης του υλικού στην ίδια θερμοκρασία που μελετήθηκε αλλά για μικρότερο χρονικό διάστημα.
- ❖ Γήρανση στους 400°C, 500 °C και 600 °C για διάστημα 24 και 48 ωρών αντίστοιχα, ώστε να παρατηρηθούν τα αποτελέσματα γήρανσης σε χαμηλότερες θερμοκρασίες και για παρατεταμένο χρονικό διάστημα. Η συγκεκριμένη πρόταση γίνεται για την εύρεση της οικονομικά βέλτιστης διαδικασίας γήρανσης.

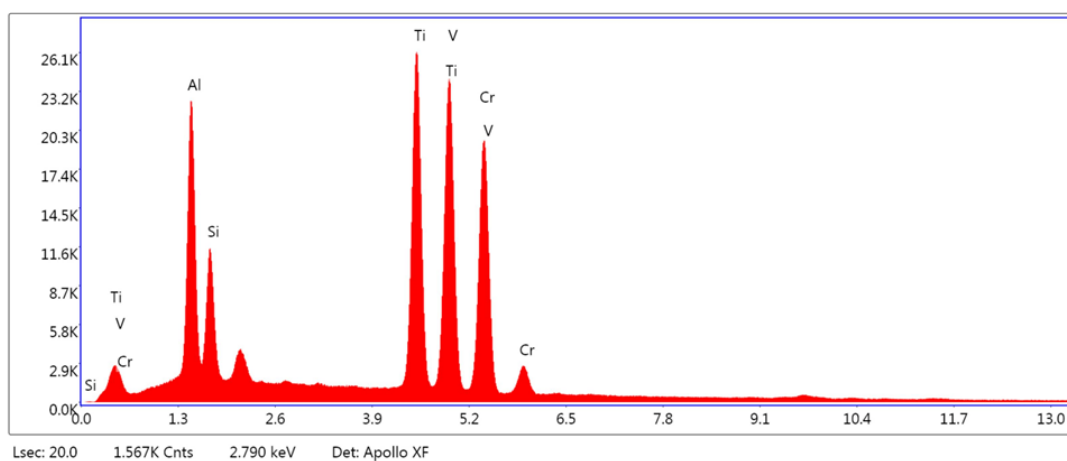
Όσον αφορά την διαδικασία χημικής προσβολής των κραμάτων κατά την μεταλλογραφική προετοιμασία προτείνεται

- ❖ Η χρήση ισχυρότερων διαλυμάτων HF για το ισοατομικό κράμα AlTiVCr, ώστε να μειωθεί ο απαιτούμενος χρόνος της διαδικασίας.
- ❖ Η χρήση αραιότερων διαλυμάτων HF για το κράμα AlTiVCr-Si_{7.2}, ώστε να ελεγχθεί η δυνατότητα βελτίωσης του αποτελέσματος της διαδικασίας.

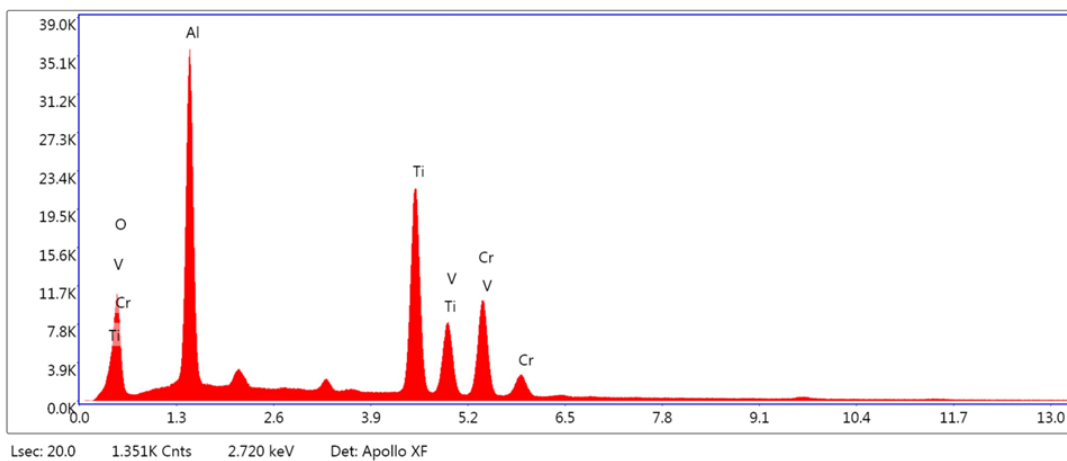
ΠΑΡΑΡΤΗΜΑΤΑ



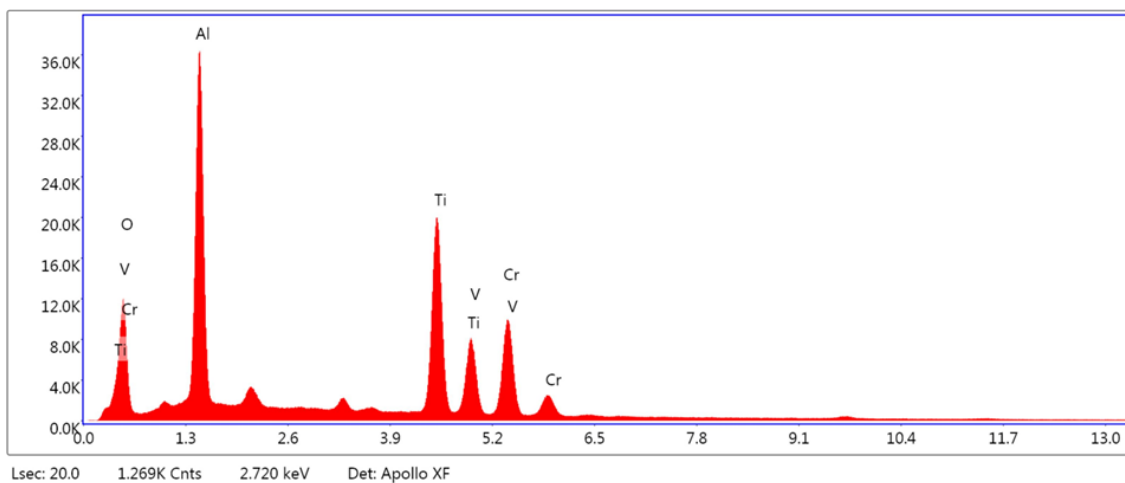
Διάγραμμα 6. Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης με EDS σε περιοχή του δοκιμίου Α1.



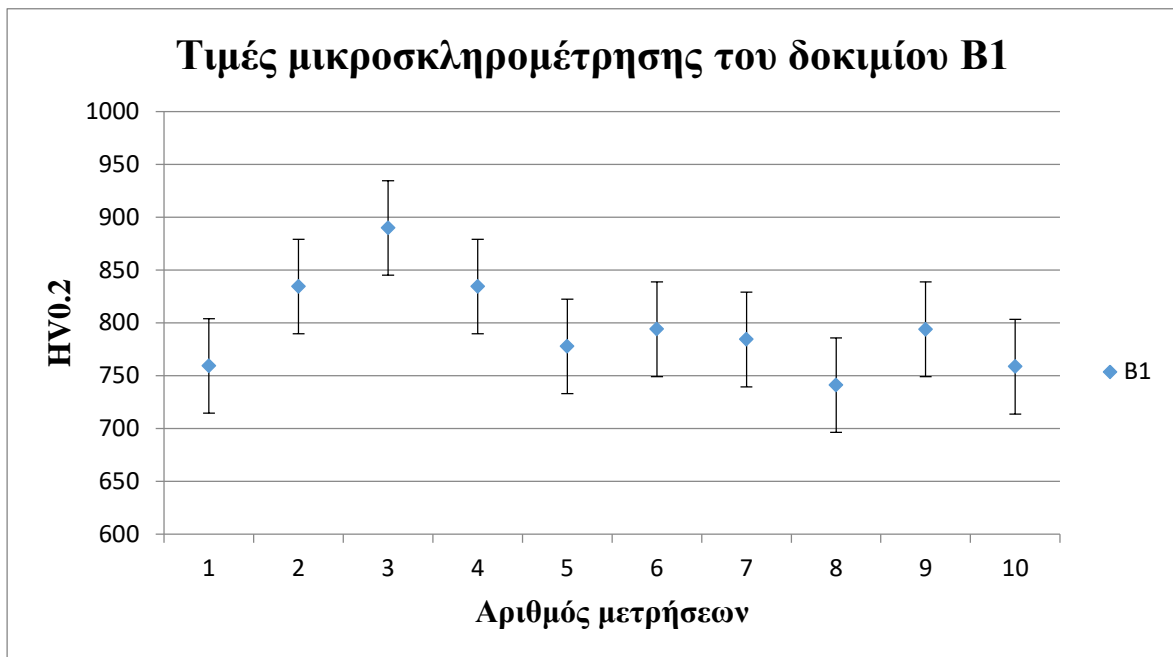
Διάγραμμα 7. Αποτελέσματα στοιχειακής ανάλυσης με EDS σε περιοχή του δοκιμίου Α2.



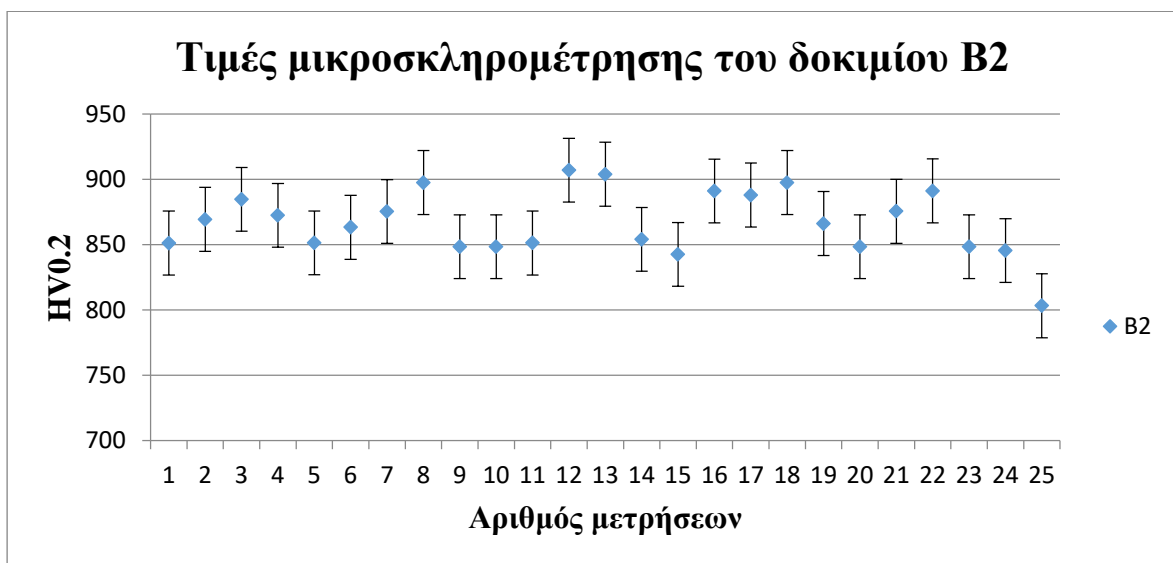
Διάγραμμα 8. Αποτελέσματα τοπικής στοιχειακής ανάλυσης με EDS στο παθητικό στρώμα της επιφάνειας του δοκιμίου B1.



Διάγραμμα 9. Αποτελέσματα τοπικής στοιχειακής ανάλυσης με EDS στο παθητικό στρώμα της επιφάνειας του δοκιμίου B2.



Διάγραμμα 10. Αποτελέσματα των μετρήσεων μικροσκληρότητας του δοκιμίου B1.



Διάγραμμα 11. Αποτελέσματα των μετρήσεων μικροσκληρότητας του δοκιμίου B2.

ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. B.S. Murty , J.W. Yeh , S. Ranganathan , “High-Entropy Alloys”, 1st edition, ELSEVIER , (2014).
2. B.S. Murty , J.W. Yeh , S. Ranganathan , P.P. Bhattacharjee , “High-Entropy Alloys”, 2nd edition , ELSEVIER (2019).
3. C.S. Smith, “Four Outstanding Researchers in Metallurgical History, American Society for Testing and Materials”, Baltimore MD (1963).
4. B. Cantor , I.T.H. Chang , P. Knight . A.J.B. Vincent , “Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys”, *Mat. Sci. Eng. A*, 375–377, (2004) , 213-218.
5. J.W. Yeh , “Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys”, *JOM* , 65 , (2013), 1759–1771.
6. J.W. Yeh , S.K. Chen , S.J. Lin , J.Y. Gan , T.S. Chin , T.T. Shun , “Nanostructured high-entropy alloys with multiple principal elements: novel alloy design concepts and out-comes”, *Adv. Eng. Mat.* , 6 , (2004), 299-303 .
7. C.Y. Hsu , J.W. Yeh , S.K. Chen , T.T. Shun , “Wear resistance and high-temperature compression strength of FCC CuCoNiCrAl_{0.5}Fe alloy with boron addition”, *Metal. Mat. Trans. A* , 35 , (2004) , 1465-1469 .
8. W. Zhang , P.K. Liaw , Y. Zhang , “Science and technology in high-entropy alloy” , *Sci. China Mat.* , 61 , (2018) , 2-22.
9. Y.F. Ye , Q. Wang , J. Lu , C.T. Liu , Y. Yang , “High-entropy alloy: Challenges and prospects” , *Materials Today*, Vol. 00 , (2015) Number 00.
10. J.Y. He , W.H. Liu , H. Wang , Y. Wu , X.J. Liu , T.G. Nieh , Z.P. Lu , “Effects of Al addition on structural evolution and tensile properties of the FeCoNiCrMn high-entropy alloy system” , *Acta Mater.* , 62 , (2014), 105-113.
11. O.N. Senkov , G.B. Wilks , D.B. Miracle , C.P. Chuang , P.K. Liaw , “Refractory high-entropy alloys”, *Intermetallics* , 18 (9) , (2010) , 1758-1765.
12. Y.F. Ye , Q. Wang , J. Lu , C.T. Liu , Y. Yang , “The generalized thermodynamic rule for phase selection in multicomponent alloys”, *Intermetallics* , 59, (2015) , 75-80 .

13. A. Takeuchi , K. Amiya , T. Wada , K. Yubuta , W. Zhang , A. Makino , “Entropies in alloy design for high-entropy and bulk glassy alloys”, *Entropy* , 15 , (2013) , 3810-3821.
14. Y. Zhang , L. Yi-neng , “On the nonisospectral modified Kadomtsev–Pevashvili equation” , *J. Mathe. Anal. App.* , 342 (1) , (2008) , 534-541.
15. E.J. Pickering , N.G. Jones , “High-entropy alloys: A critical assessment of their founding principles and future prospects”, *Int. Mat. Rev.* , 61 (3) , (2016).
16. F. Otto , Y. Yang , H. Bei , E.P. George , “Relative effects of enthalpy and entropy on the phase stability of equiatomic highentropy alloys” , *Acta Mater.* , 61 , (2013) , 2628–2638.
17. O.N. Senkov , J.D. Miller , D.B. Miracle , C. Woodward , “Accelerated exploration of multi-principal element alloys with solid solution phases”, *Nat. Com.* , 6 , (2015).
18. O.N. Senkov , J.D. Miller , D.B. Miracle , C. Woodward , “Accelerated exploration of multi-principal element alloys for structural applications”, *Calphad*, 50, (2015) , 32–48.
19. M.C. Tropicovsky , J.R. Morris , P.R.C. Kent , A.R. Lupini , G.M. Stocks , “Criteria for predicting the formation of single-phase high-entropy alloys”, *Phys. Rev. X* , 5 , (2015).
20. F.R.N. Nabarro , “The mechanical properties of solid solutions” , *Proc. Phys. Soc.* , 58 , (1946) , 669–676.
21. R. Labusch , “A statistical theory of solid solution hardening” , *Physica Status Solidi*, 41 , (1970) , 659–669.
22. P. Haasen , “Mechanical properties of solid solutions” , “Physical metallurgy” , 4th edition , Elsevier Science , (1996) , 2009–2073.
23. C.W. Tsai , Y.L. Chen , M.H. Tsai , J.W. Yeh , T.T. Shun , S.K. Chen , “Deformation and annealing behaviors of high-entropy alloy $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ ” , *J. All. Comp.* , 486 , (2009) , 427–435.
24. C.J. Tong , Y.L. Chen , S.K. Chen , J.W. Yeh , T.T. Shun , C.H. Tsau , S.J. Lin , S.Y. Chang , “Microstructure characterization of $Al_xCoCrCuFeNi$ high-entropy

- alloy system with multiprincipal elements”, *Metall. Mat. Trans. A*, 36A , (2005) , 881–893.
25. L.J. Santodonato , Y. Zhang , M. Feygenson , C.M. Parish , M.C. Gao , R.J.K. Weber , J.C. Neufeind , Z. Tang , P.K. Liaw , “Deviation from high-entropy configurations in the atomic distributions of a multi-principal-element alloy”, *Nat. Comm.* , 6 , (2015) , Article number: 5964 .
 26. C. Li , Y. Xue , M. Hua , T. Cao , L. Ma , L. Wang , “Microstructure and mechanical properties of $Al_xSi_{0.2}CrFeCoNiCu_{1-x}$ high-entropy alloys”, *Mat. Des.* , 90 , (2016) , 601–609.
 27. F.J. Wang , Y. Zhang , G.L. Chen , “Atomic packing efficiency and phase transition in a high entropy alloy”, *J. All. and Comp.* , 478 , (2009) , 321–324.
 28. I. Toda-Caraballo , J.S. Wrobel , S.L. Dudarev , D. Nguyen-Manh , P.E.J. Rivera-Diaz del Castillo , “Interatomic spacing distribution in multicomponent alloys”, *Acta Mater.* , 97 , (2015) , 156–169.
 29. Y. Zou , S. Maiti , W. Steurer , R. Spolenak , “Size-dependent plasticity in an $Nb_{25}Mo_{25}Ta_{25}W_{25}$ refractory high-entropy alloy”, *Acta Mater.* , 65 , (2014) , 85–97.
 30. J.W. Yeh , “Recent progress in high-entropy alloys”, *Annales De Chimie – Science des Materiaux* , 31 , (2006) , 633–648.
 31. J.W. Yeh , “Alloy design strategies and future trends in high-entropy alloys”, *JOM* , 65 , (2013) , 1759–1771.
 32. M.H. Tsai , J.W. Yeh , “High-entropy alloys: A critical review”, *Mat. Rese. Lett.* , 2 , (2014) , 107–123.
 33. J.W. Yeh , “Physical metallurgy of high-entropy alloys”, *JOM* , 67 , (2015) , 2254–2261.
 34. C. Ng , S. Guo , J. Luan , S. Shi , C.T. Liu , “Entropy-driven phase stability and slow diffusion kinetics in an $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ high entropy alloy”, *Intermetallics* , 31 , (2012) , 165–172.
 35. K.Y. Tsai , M.H. Tsai , J.W. Yeh , “Sluggish diffusion in cocrfemni high-entropy alloys”, *Acta Mater.* , 61 , (2013) , 4887– 4897.

36. W.R. Wang , W.L. Wang , J.W. Yeh , “Phases, microstructure and mechanical properties of $Al_xCoCrFeNi$ high-entropy alloys at elevated temperatures”, *J All. Comp.* , 589 , (2014) , 143–152.
37. M.R. Chen , S.J. Lin , J.W. Yeh , S.K. Chen , Y.S. Huang , M.H. Chuang , “Effect of vanadium addition on the microstructure, hardness, and wear resistance of $Al_{0.5}CoCrCuFeNi$ high-entropy alloy”, *Metall. Mat. Trans. A*, 37A, (2016) , 1363–1369.
38. E.J. Pickering , H.J. Stone , N.G. Jones , “Fine-scale precipitation in the high-entropy alloy $Al_{0.5}CrFeCoNiCu$ ”, *Mat. Sci. Engin. A* , 645 , (2015) , 65–71.
39. C.J. Tong , Y.L. Chen , S.K. Chen , J.W. Yeh , T.T. Shun , C.H. Tsau , S.J. Lin , S.Y. Chang , “Microstructure characterization of $Al_xCoCrCuFeNi$ HIGH-entropy alloy system with multiprincipal elements”, *Metall. Mat. Trans. A* , 36A , (2005) , 881–893.
40. N.G. Jones , R. Izzo , P.M. Mignanelli , K.A. Christofidou , H.J. Stone , “Phase evolution in an $Al_{0.5}CrFeCoNiCu$ high entropy alloy”, *Intermetallics*, 71 , (2016) , 43–50.
41. T.T. Shun , C.H. Hung , C.F. Lee , “Formation of ordered/disordered nanoparticles in fcc high entropy alloys ”, *J. All. Comp.* , 493 , (2010) , 105–109.
42. Y.J. Zhou , Y. Zhang , T.N. Kim , G.L. Chen , “Microstructure characterizations and strengthening mechanism of multi-principal component $AlCoCrFeNiTi_{0.5}$ solid solution alloy with excellent mechanical properties” , *Mat. Lett.* , 62 , (2008) , 2673–2676.
43. X.D. Xu , P. Liu , S. Guo , A. Hirata , T. Fujita , T.G. Nieh , C.T. Liu , M.W. Chen , “Nanoscale phase separation in a FCC-based $CoCrCuFeNiAl_{0.5}$ high-entropy alloy, *Acta Mater.* , 84 , (2015) , 145–152.
44. P.F. Yu , H. Cheng , L.J. Zhang , H. Zhang , M.Z. Ma , G. Li , P.K. Liaw , R.P. Liu , “Nanotwin’s formation and growth in an $AlCoCuFeNi$ high-entropy alloy”, *Scripta Mater.* , 114 , (2016) , 31–34.
45. R.W. Cahn , “Recovery and recrystallization”, “Physical metallurgy” , 4th edition , ELSEVIER , (1996)
46. S. Ranganathan , “Alloyed pleasures: Multimetallic cocktails”, *Curr. Sci.* , 85 , (2003) , 1404–1406.

47. O.N. Senkov , S.L. Semiatin , “Microstructure and properties of a refractory high-entropy alloy after cold working”, *J. All. Comp.* , 649 , (2015) , 1110–1123.
48. B. Gorr , F. Mueller , H.J. Christ , T. Mueller , H. Chen , A. Kauffmann , M. Heilmaier , “High temperature oxidation behavior of an equimolar refractory metal-based alloy $Nb_{20}Mo_{20}Cr_{20}Ti_{20}Al_{20}$ with and without Si addition”, 688B , (2016) , 468-477.
49. C.H. Chang , M.S. Titus , J.W. Yeh , “Oxidation behavior between 700 °C and 1300 °C of refractory TiZrNbHfTa high-entropy alloys containing aluminum”, *Adv. Engin. Mat.* , 20(6) , (2018) .
50. B.E. Macdonald , Z. Fu , B. Zheng , W. Chen , Y. Lin , F. Chen , L. Zhang , J. Ivanisenko , Y. Zhou , H. Hahn , E.J. Lavernia , “Recent progress in high entropy alloy research”, *JOM* , 69 , (2017) , 2024–2031.
51. Y. Qiu , Y.J. Hu , A. Taylor , M.J. Styles , R.K.W. Marceau , A.V. Ceguerra , M.A. Gibson , Z.K. Liu , H.L. Fraser , N. Birbilis , “A lightweight single-phase AlTiVCr compositionally complex alloy”, *Acta Mater.* , 123, (2017) , 115-124.
52. Y. Qiu , S. Thomas , M.A. Gibson , H.L. Fraser , K. Pohl , N. Birbilis , “Microstructure and corrosion properties of the low-density single-phase compositionally complex alloy AlTiVCr”, *Corrosion Sci.* , 133 , (2018) , 386-396.
53. X. Huang , J. Miao , A.A. Luo , “Lightweight AlTiVCr high-entropy alloys with dualphase microstructure via microalloying” , *J. Mater. Sci.* , 54, (2019) , 2271–2277.
54. ASM International , “Aluminum and Aluminum Alloys”, Εκδόσεις: ASM International , (2015).
55. J.R. Davis και ASM International , “Alloying: Understanding the basics, Aluminum and Aluminum Alloys”, Εκδόσεις ASM International , (2001).
56. C. Leyens , M. Peters , “Titanium and Titanium alloys fundamentals and applications”, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KgaA. , (2003).
57. Ιστοσελίδα της Lenntech
Link:<https://www.lenntech.com/periodic/elements/>
(ημερομηνία τελευταίας επίσκεψης 30/3/2020).

58. A.M. Helmenstine, “Why Is Stainless Steel Stainless” , Site αναφορών «ThoughtCO», (2019),
Link:<https://www.thoughtco.com/why-stainless-steel-is-stainless-602296>
(Ημερομηνία τελευταίας επίσκεψης 28/3/2020).
59. H.K.D.H. Bhadeshia, “Superalloys” , University of Cambridge,
Link: <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2003/nickel.html>
(ημερομηνία τελευταίας επίσκεψης 28/3/2020).
60. P. Pandharpatte , P. Ruikar , “3D Printing: The Next Industrial Revolution” ,
IJRAME , 7(3) , (2019) , 6-20.
61. Ιστοσελίδα της GE ADDITIVE,
Link:<https://www.ge.com/additive/additive-manufacturing>
(ημερομηνία τελευταίας επίσκεψης 30/3/2020).
62. H.K.D.H. Bhadeshia , “Solid Solutions: The Hume-Rothery Rules” , University of
Cambridge,
Link: <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/2004/titanium/hume.rothery.html>
(ημερομηνία τελευταίας επίσκεψης 5/4/2020).
63. M. Calvo-Dahlborg , S.G.R. Brown , “Hume-Rothery for HEA classification and
self-organizing map for phases and properties prediction”, J. All. Comp. , 724 ,
(2017) , 353-364.
64. Scientific Group Thermodata Europe , “Binary Systems and Ternary Systems from
C-Cr-Fe to Cr-Fe-W”. Springer-Verlag Berlin Heidelberg , 19C1 , (2012).
65. M.C. Gao , Y. Suzuki , H. Schweiger , Ö.N Doğan. , J. Hawk , M. Widom , “Phase
stability and elastic properties of Cr–V alloys”, J. Phys. Condens. Matter. , 25 ,
(2013).
66. Ιστοσελίδα NDT Resource Center ,
Link:[https://www.nde-
ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Structure/metallurgical_structures.htm](https://www.nde-ed.org/EducationResources/CommunityCollege/Materials/Structure/metallurgical_structures.htm)
(ημερομηνία τελευταίας επίσκεψης 2/4/2020)
67. H. Kleinert , “Superflow and vortex lines (disorder fields, phase transitions)”,
“Gauge Fields in Condensed Matter” , 1st edition , World Scientific Co. , (1989).

68. S. Laube , H. Chen , A. Kauffmann , S. Schellert , F. Müller , B. Gorr , J. Müller , B. Butz , H.J. Christ , M. Heilmaier , “Controlling crystallographic ordering in Mo-Cr-Ti-Al high entropy alloys to enhance ductility”, *J. All. Comp.* , 823 , (2020).
69. X. Yang , Y. Zhang , “Prediction of high-entropy stabilized solid solution in multi-component alloys” , *Mater. Chem. Phys.* , 132 , (2012) , 233–238.
70. S. Guo , C. Ng , J. Lu , “Effect of valence electron concentration on stability of FCC or BCC phase in high entropy alloys”, *J. Appl. Phys.* , 109 , (2011).
71. Ιστοσελίδα Arcast Inc.
Link: <http://www.arcastinc.com/arc200.htm>
(ημερομηνία τελευταίας επίσκεψης 21/4/2020)
72. R.W. Cahn , P. Haasen, “Physical Metallurgy” , 4th edition, North Holland, (1996)
73. Ν. Μπούκος , “Σημειώσεις Εργαστηρίου Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας” , ΕΚΕΦΕ “Δημόκριτος” , Ινστιτούτο Επιστήμης Υλικών.
74. G. Dieter , “Mechanical Metallurgy”, McGraw - Hill International, (1986).
75. Ιστοσελίδα Metallurgical and Materials Engineering, IIT Madras
Link: <http://mme.iitm.ac.in/>
(ημερομηνία τελευταίας επίσκεψης 13/5/2020)
76. Ι. Δασκαλόπουλος , “Μελέτη θερμικών κατεργασιών και μικροδομής κράματος υψηλής εντροπίας AlTiVCr – Si” , Διπλωματική Εργασία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, (2020)
77. EDAX Europe, “EDAX Microanalysis Short Course” , Tilburg, Netherlands, (2003).
78. Ιστοσελίδα Struers Inc.
Link: <https://www.struers.com>
(ημερομηνία τελευταίας επίσκεψης 29/1/2021)
79. D. Hull , “Fractography: Observing, Measuring and Interpreting Fracture Surface Topography” , Cambridge University Press , (1999)
80. S. Ebnesajjad , “Surface Treatment of Materials for Adhesive Bonding” , 2nd Edition, (2014).

81. Ιστοσελίδα Microscope Service & Sales

Link: <https://www.microscopy.uk.com/>

(ημερομηνία τελευταίας επίσκεψης 29/1/2021)