



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

Χύτευση και Μελέτη Θερμικών Κατεργασιών σε Κράμα Υψηλής Εντροπίας

Διπλωματική Εργασία

Σταυρούλα Μαρίτσα

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

Αθήνα, Οκτώβριος 2021



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΟ ΜΕΤΑΛΛΟΓΝΩΣΙΑΣ

Χύτευση και Μελέτη Θερμικών Κατεργασιών σε Κράμα Υψηλής Εντροπίας

Διπλωματική Εργασία

Σταυρούλα Μαρίτσα

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

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 13/10/2021

Γ. Φούρλαρης, Καθηγητής (Υπογραφή)

Π. Τσακνρίδης, Επίκ. Καθηγητής (Υπογραφή)

Σπ. Παπαευθυμίου, Αναπλ. Καθηγητής (Υπογραφή)

Χύτευση και Μελέτη Θερμικών Κατεργασιών σε Κράμα Υψηλής Εντροπίας

Copyright © Σταυρούλα Μαρίτσα

Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος. All rights reserved.

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε στο πλαίσιο της συνεργασίας του Καθηγητή μου κ. Σπ. Παπαευθυμίου, Αν. Καθηγητή της Σχολής Μεταλλειολόγων – Μεταλλουργών Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ) με το Πανεπιστήμιο του Sheffield (The University of Sheffield) και το Ελληνικό Κέντρο Ερέυνης Μετάλλων (ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε.), την ερευνητική εταιρεία της Viohalco S.A. .

Για την ευκαιρία που μου δόθηκε να εργαστώ πάνω σε ένα πρωτότυπο θέμα, για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου, ώστε να πραγματοποιήσω το πειραματικό μέρος της μελέτης μου στη Βιομηχανία (ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε.) και για τη συνεργασία με το University of Sheffield, ευχαριστώ θερμά τον επιβλέποντα της Διπλωματικής Εργασίας μου, Αν. Καθ. Dr.-Ing. Σπύρο Παπαευθυμίου. Ακόμη, ευχαριστώ τον Prof. Russell Goodall του University of Sheffield για την συνεργασία και την υποστήριξη.

Για την υποδοχή, την φιλοξενία, την υποστήριξη στην εκτέλεση του πειραματικού μέρους της Διπλωματικής Εργασίας μου στο Ελληνικό Κέντρο Έρευνας Μετάλλων (ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε), καθώς και για την παροχή υλικοτεχνικής υποδομής ευχαριστώ τη Διοίκηση της εταιρείας και συγκεκριμένα τον κ. Κίμωνα Δανηλίδη, Γενικό Διευθυντή. Ευχαριστώ για την υποστήριξη και τις εποικοδομητικές συζητήσεις τα στελέχη της εταιρείας, τον Δρ. Α. Βαζδιδριβανίδη, επικεφαλής του Τμήματος Μεταλλογραφίας και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας, την κα. Σ. Παπαδοπούλου, Υποψήφια Διδάκτορα ΕΜΠ, μέλος της ερευνητικής ομάδας του κ. Παπαευθυμίου και στέλεχος του Τμήματος Μεταλλογραφίας και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας, καθώς και τον Δρ. Ευάγγελο Γαβαλά, στέλεχος των ΕΛΒΑΛ - ΕΛΚΕΜΕ και μέλος της ερευνητικής ομάδας του κ. Παπαευθυμίου.

Ευχαριστώ θερμά για τη στήριξη και την καθοδήγηση κατά τον σχεδιασμό και την συγγραφή της Διπλωματικής Εργασίας μου τους κ. Παναγιώτη-Παύλο Σταυρουλάκη, Μηχ. Μεταλλείων – Μεταλλουργό Ε.Μ.Π., cand. PhD του Πανεπιστημίου του Sheffield, μέλος της ερευνητικής ομάδας του κ. Goodall και τον κ. Σπυρίδωνα Χασκή, Μηχ. Μεταλλείων – Μεταλλουργό Ε.Μ.Π., Υποψήφιο Διδάκτορα ΕΜΠ, μέλος της ερευνητικής ομάδας του κ. Παπαευθυμίου.

Τέλος, νιώθω την επιθυμία να εκφράσω και ένα μεγάλο ευχαριστώ σε όλους όσους μου στάθηκαν αυτήν την περίοδο και με βοήθησαν να καταφέρω να ανταπεξέλθω στις δυσκολίες που συνάντησα.

Περιεχόμενα

Ευχαριστίες.....	5
Περιεχόμενα.....	6
Λίστα Εικόνων.....	9
Λίστα Διαγραμμάτων.....	12
Λίστα Πινάκων.....	13
Περίληψη.....	14
Abstract.....	15
Synopsis.....	16
1. Εισαγωγή.....	27
2. Κράματα Χαλκού-Ψευδαργύρου.....	29
2.1. Ορισμός και Μικροδομή Κραμάτων Χαλκού-Ψευδαργύρου.....	29
2.1.1. Η Προσθήκη Αλουμινίου στα Κράματα Ορείχαλκων.....	31
2.2. Η επιδεκτικότητα κατεργασίας των Ορειχάλκων.....	31
2.2.1 Η Προσθήκη Μόλυβδου.....	33
2.2.2. Εναλλακτικές Λύσεις της Προσθήκης Μόλυβδου.....	35
2.3. Εναλλακτική πρόταση για τον σχεδιασμό ορειχάλκων.....	37
3. Κράματα Υψηλής Εντροπίας.....	38
3.1. Εισαγωγή.....	38
3.2. Ορισμός.....	38
3.3. Τα τέσσερα βασικά φαινόμενα των κραμάτων υψηλής εντροπίας.....	39
3.4. Ελαφρυά Κράματα Υψηλής Εντροπίας - Lightweight High Entropy Alloys (LWHEAs).....	40
3.4.1. Ορείχαλκοι Υψηλής Εντροπίας.....	42
4. Στερεοποίηση Κραμάτων - Ζώνες Στερεοποίησης.....	43

5. Πειραματικό Μέρος.....	45
5.1. Σχεδιασμός Νέας Σύστασης – Λογισμικό Thermo-Calc.....	45
5.2. Διαδικασία Παραγωγής.....	47
5.2.1. Χύτευση με επαγωγή υπό κενό - Vacuum Induction Melting (VIM).....	47
5.2.2. Παραγωγή Δειγμάτων.....	49
5.3. Μελετώμενα Δείγματα	50
5.4. Διαδικασία Θερμικών Κατεργασιών	52
5.5. Μεταλλογραφική Προετοιμασία	53
5.5.1. Λείανση και στίλβωση δειγμάτων μακροπροσβολής.....	53
5.5.2. Λείανση και στίλβωση δειγμάτων μεταλλογραφικής μελέτης.....	54
5.6. Μακροπροσβολή.....	54
5.7. Οπτική Μικροσκοπία	55
5.7.1. Οπτικό Μικροσκόπιο.....	55
5.7.2. Στερεοσκοπικό μικροσκόπιο	56
5.8. Μικροσκληρομέτρηση Vickers.....	57
5.9. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)	58
6. Παρουσίαση Αποτελεσμάτων.....	60
6.1. Μικροδομή χυτού.....	60
6.1.1. Αναζήτηση κατάλληλου Μέσου Προσβολής	60
6.1.2. Μελέτη Ζωνών Χύτευσης και Δομικών Χαρακτηριστικών.....	64
6.2. Ανάλυση μικροδομών με χρήση Οπτικής Μικροσκοπίας.....	68
6.2.1. Δείγματα as-cast.....	68
6.2.2. Μικροδομή Θερμικώς Κατεργασμένων Δειγμάτων.....	72
6.3. Ανάλυση Μικροδομής μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας	76
6.3.1. Μικροδομές χυτών (as-cast).....	76

Χύτευση και Μελέτη Θερμικών Κατεργασιών σε Κράμα Υψηλής Εντροπίας

6.3.2. Μικροδομή Θερμικώς Κατεργασμένων Δειγμάτων (heat treated).....	78
6.4. Μηχανικές ιδιότητες (Αποτελέσματα Μικροσκληρομετρήσεων).....	85
7. Συζήτηση για τα αποτελέσματα.....	88
7.1. Δομή χυτού.....	88
7.2. Συζήτηση για τις προκύπτουσες μικροδομές	89
7.3. Συζήτηση αναφορικά με τις μηχανικές ιδιότητες (Αποτελέσματα Μικροσκληρομετρήσεων)	91
8. Συμπεράσματα.....	92
9. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα	94
Βιβλιογραφία	95

Λίστα Εικόνων

Εικόνα 1. Διάγραμμα φάσεων Cu-Zn [15].....	29
Εικόνα 2. Μικρογραφία εγκάρσιας διατομής ράβδου ορείχαλκου α-β (CW614N-Cu ₅₈ Zn ₃₉ Pb ₃) που έχει υποστεί διέλαση, μετά από προσβολή με διάλυμα FeCl ₃ για 10sec. Είναι εμφανής η ομοιόμορφη κατανομή των φάσεων α και β καθώς και οι σφαιρικής μορφής φάσεις μολύβδου κυρίως στα όρια των κόκκων [16].....	30
Εικόνα 3. Μορφολογίες ρινισμάτων (α) ασυνεγή ρινίσματα από ορείχαλκο με προσθήκη μολύβδου και (β) συνεγή ελικοειδή ρινίσματα από κατεργασία κοινού ορείχαλκου [24].....	33
Εικόνα 4. Οι τρεις ζώνες στερεοποίησης που συναντώνται στα χυτά: η μικροκρυσταλλική, η βασालτική και η ισαξονική ζώνη [49].....	43
Εικόνα 5. Βασικά στοιχεία ενός φούρνου VIM (α) παροχή ενέργειας (β) χοάνη (c) πηνίο επαγωγής (d) σύστημα δημιουργίας κενού [52].....	47
Εικόνα 6. Εξοπλισμός Arcast - SC 100 του University of Sheffield που χρησιμοποιήθηκε για την χύτευση του υλικού.	48
Εικόνα 7. Χοάνη αλούμινας (αριστερά) και καλούπι άνθρακα (δεξιά) που χρησιμοποιήθηκαν στην χύτευση.....	49
Εικόνα 8. Το χυτό C2 (Δείγμα A) και η εγκάρσια τομή του χυτού C1 (Δείγμα B).....	50
Εικόνα 9. Τομές που πραγματοποιήθηκαν στο Δείγμα A.....	51
Εικόνα 10. Στερεοσκόπιο Nikon SMZ 1500, ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε.....	57
Εικόνα 11. Σχηματική αναπαράσταση της δοκιμής Vickers. [58]	58
Εικόνα 12. Επιφάνεια δείγματος A2 μετά την προσβολή με το διάλυμα Δ2 (Tucker's) (a) ανώτερο αριστερό τμήμα (b) ανώτερο μεσαίο τμήμα (c) κατώτερο αριστερό τμήμα (d) κατώτερο μεσαίο τμήμα. Προσβολή μόνο του άνω τμήματος του χυτού.	60

- Εικόνα 13. Επιφάνεια δείγματος A2 μετά την προσβολή με το διάλυμα Δ3 (αραιό HNO_3) (a) ανώτερο αριστερό τμήμα (b) ανώτερο μεσαίο τμήμα (c) κάτω αριστερό τμήμα (d) κάτω μεσαίο τμήμα. Προσβολή μόνο του κάτω τμήματος του χυτού. 61
- Εικόνα 14. Επιφάνεια δείγματος A2 μετά την προσβολή με το διάλυμα Δ4 (πυκνό HNO_3) (a) άνω αριστερό τμήμα (b) άνω μεσαίο τμήμα (c) κάτω αριστερό τμήμα (d) κάτω μεσαίο τμήμα. Ομοιόμορφη προσβολή σε όλη την επιφάνεια..... 62
- Εικόνα 15. Επιφάνεια δείγματος A2 μετά την προσβολή με το διάλυμα Δ5 (FeCl_3) (a) άνω αριστερό τμήμα (b) άνω μεσαίο τμήμα (c) κατώτερο αριστερό τμήμα (d) κατώτερο μεσαίο τμήμα. Προσβολή μόνο του άνω τμήματος του χυτού. 63
- Εικόνα 16. Επιφάνεια δείγματος A2 έπειτα από προσβολή με διάλυμα Δ4 (πυκνό HNO_3)..... 65
- Εικόνα 17. Επιφάνεια δείγματος B1 έπειτα από προσβολή με διάλυμα Δ4 (πυκνό HNO_3). 66
- Εικόνα 18. Αποκάλυψη μικροκρυσταλλικής ζώνης στο άνω αριστερό τμήμα του δείγματος A2 μετά την προσβολή με το διάλυμα Δ2 (Tucker's etch)..... 67
- Εικόνα 19. Δείγμα B1 μετά την προσβολή με το διάλυμα Δ3 (αραιό HNO_3) (a) κεντρικό τμήμα κοντά στο κέντρο του χυτού (b) κάτω δεξί τμήμα κοντά στην επαφή του χυτού με το καλούπι. 67
- Εικόνα 20. Παρατηρούμενες φάσεις στο δείγμα A-CC'..... 68
- Εικόνα 21. Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των δειγμάτων A-S (a&b) και A-AS (c&d) στην κατάσταση as-polished. 69
- Εικόνα 22. Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των δειγμάτων A-DD' (a&b) και A-CC' (c&d) στην κατάσταση as-polished. 70
- Εικόνα 23. Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των δειγμάτων A-BB' (a&b) και A-B (c&d) στην κατάσταση as-polished. 70
- Εικόνα 24. Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των δειγμάτων B-BB' (a&b) και B-CC' (c&d) στην κατάσταση as-polished. 71
- Εικόνα 25. Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των δειγμάτων B-DD' (a & b) και B-EE' (c & d) στην κατάσταση as-polished. 72

Εικόνα 26. Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των θερμικά κατεργασμένων δειγμάτων T5 (16 hrs WQ – a & b), T2 (16hrs AC – c & d) και T7 (16hrs FC – e & f).....	73
Εικόνα 27. Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου θερμικά κατεργασμένων δειγμάτων T1 (8 hrs WQ – a & b) και T4 (8hrs AC – c & d).....	74
Εικόνα 28. Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου θερμικά κατεργασμένων δειγμάτων T3 (24 hrs WQ – a & b) και T6 (24hrs FC – c & d).....	75
Εικόνα 29. Στοιχειακοί χάρτες δείγματος A-DD'.....	77
Εικόνα 30. Μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (Backscatter secondary electrons - BSE) δείγματος A-DD'.....	77
Εικόνα 31. Στοιχειακοί χάρτες δείγματος T5 (WQ).....	79
Εικόνα 32. Μικρογραφία BSE του δείγματος T5 όπου απεικονίζονται τα μικρομερή σωματίδια στην φάση B.....	79
Εικόνα 33. Στοιχειακοί χάρτες δείγματος T2.....	80
Εικόνα 34. Μικρογραφίες BSE δείγματος T2 όπου εμφανίζονται οι δύο τύποι σωματιδίων που βρίσκονται μέσα στην φάση B, τα βελονοειδή σωματίδια (αριστερά) και τα σωματίδια μεγαλύτερου όγκου D (δεξιά).....	81
Εικόνα 35. Στοιχειακοί χάρτες δείγματος T7.....	82
Εικόνα 36. Μικρογραφία BSE δείγματος T7 όπου είναι εμφανή σωματίδια σφαιρικής μορφής περιμετρικά της φάσης A'.....	82

Λίστα Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1. Διάγραμμα φάσης κράματος $\text{Cu}_{40}\text{Al}_{27}\text{Zn}_{25}\text{Sn}_8$ όπως υπολογίστηκε από το λογισμικό Thermo-Calc (SSOL04).....	46
Διάγραμμα 2. Σύγκριση μέσων σκληροτήτων των τομών του δείγματος A.	85
Διάγραμμα 3. Σύγκριση μέσων σκληροτήτων των τομών του δείγματος B.	85
Διάγραμμα 4. Σύγκριση μέσων σκληροτήτων των θερμικά κατεργασμένων δειγμάτων.....	86

Λίστα Πινάκων

Πίνακας 1. Στοιχεία που χρησιμοποιούνται στο σχεδιασμό κραμάτων χαμηλού βάρους.....	41
Πίνακας 2. Δείγματα προς μελέτη και σύντομη περιγραφή τους.....	52
Πίνακας 3. Παράμετροι θερμικών κατεργασιών που πραγματοποιήθηκαν.	53
Πίνακας 4. Συστάσεις και χρόνος εμφάνισης των μέσων μακροπροσβολής που χρησιμοποιήθηκαν.....	55
Πίνακας 5. Χημική ανάλυση των τριών δειγμάτων A-S, A-DD' και A-B σε μεγεθύνσεις 200μm.	76
Πίνακας 6. Αναλύσεις EDS σφαιρικών σωματιδίων στο δείγμα A-DD'.	78
Πίνακας 7. Χημική ανάλυση των τριών δειγμάτων T2, T5 και T7 σε μεγεθύνσεις 200μm.	78
Πίνακας 8. Αναλύσεις EDS σωματιδίων στο δείγμα T5.	80
Πίνακας 9. Αναλύσεις EDS βελονοειδών σωματιδίων και σωματιδίων D στο δείγμα T2.....	81
Πίνακας 10. Αναλύσεις EDS σωματιδίων στο δείγμα T7.....	83
Πίνακας 11. Αποτελέσματα EDX για τις περιεχόμενες φάσεις του δείγματος A-DD'.	83
Πίνακας 12. Αποτελέσματα EDX για τις περιεχόμενες φάσεις των δειγμάτων T2, T5 και T7... ..	84
Πίνακας 13. Τιμές μικροσκληρομετρήσεων της φάσης B' στα δείγματα T5 και T7.	87

Περίληψη

Στόχος της Διπλωματικής Εργασίας αποτέλεσε ο σχεδιασμός κράματος υψηλής εντροπίας $\text{Cu}_{40}\text{Al}_{30}\text{Zn}_{25}\text{Sn}_5$, η χύτευσή του και η μελέτη των ζωνών στερεοποίησης, της μικροδομής και της μικροσκληρότητας στην κατάσταση χυτού (as-cast), καθώς και έπειτα από τη διεξαγωγή θερμικών κατεργασιών. Οι θερμικές κατεργασίες, που πραγματοποιήθηκαν, διάρκειας 8, 16 και 24 ωρών, με μετέπειτα υποβολή των δειγμάτων είτε ραγδαία απόψυξη με βαφή σε νερό, είτε αργή απόψυξη στον αέρα ή/και εντός του θαλάμου του φούρνου. Σε πρώτο στάδιο, πραγματοποιήθηκε μακροπροσβολή για τον χαρακτηρισμό των ζωνών χύτευσης του χυτού, η οποία επέδειξε την πλήρη απουσία βασαλτικής ζώνης. Έπειτα, με τη χρήση μέσων οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, μελετήθηκε η μικροδομή των δειγμάτων as-cast και των θερμικά κατεργασμένων. Τόσο στην κατάσταση as-cast, όσο και μετά τις θερμικές κατεργασίες, παρατηρείται η παρουσία τριών φάσεων: η φάση A η οποία πρόκειται για τη μητρική φάση $\text{Cu}_{55}\text{Zn}_{25}\text{Al}_{20}$, η φάση B καθαρού Sn και τη φάση C η οποία ενδεχομένως πρόκειται για τη φάση γ ή ϵ των ορείχαλκων. Με την διενέργεια τριών διαφορετικών τρόπων απόψυξης ύστερα από θερμική κατεργασία, παρατηρούνται μεταβολές στην μικροδομή. Επιπλέον, μέσω των αναλύσεων EDX αλλά και των παρατηρήσεων κατά τις μακροπροσβολές, φαίνεται ότι στο χυτό κυριαρχεί έντονος μακροδιαφορισμός. Τέλος, οι μικροσκληρομετρήσεις αποκαλύπτουν την ανομοιομορφία της σκληρότητας στην επιφάνεια των δειγμάτων, καθώς συνυπάρχουν φάσεις διαφορετικής σκληρότητας.

Abstract

The aim of this Diploma Thesis is the design, casting and study of the produced solidification zones, microstructure and microhardness of a high entropy alloy $\text{Cu}_{40}\text{Al}_{30}\text{Zn}_{25}\text{Sn}_5$ at. %, in the as-cast (AC) and heat-treated (HT) condition. The material was heat-treated for 8, 16 and 24 hours and subsequently subjected to rapid cooling via water quenching and slow cooling via air cooling and/or furnace cooling. Macroetching of the ingot using a variety of etching reagents assisted the characterization of the solidification zones that were prevalent in the material. This revealed the complete absence of a columnar zone in the ingot. The microstructure of both as-cast and heat-treated samples was studied by means of Optical (OM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) in order to unveil the microstructural features of the alloy and highlight possible segregation phenomena. Both the as-cast and heat-treated samples consisted of three primary phases; phase A $\text{Cu}_{55}\text{Zn}_{25}\text{Al}_{20}$, phase B of pure Sn and phase C which may be phase γ or ϵ of brass alloys. Alterations in the cooling rate would either suppress or promote the formation of the occurring phases and would also result in changes in their morphology (shape, thickness) and volume fraction. Overall, the Electron Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) analysis alongside the observations made during the as-cast samples investigation, showed that the macrosegregation is prevalent in the as-cast microstructure. Microhardness tests revealed significant hardness deviations across the volume of the samples due to the multiphase nature of the produced material.

Synopsis

“Casting and Study of Thermal Processes in High Entropy Alloy”

Copper-zinc alloys, else known as brass alloys, are among the most important categories of copper-based alloys due to their wide field of application. In recent years, the emerging industry of high entropy alloys (HEAs) has provided some insight relating to novel pathways for alloy design. The concept of HEAs originated from the work by Yeh at al. and Cantor et al. [1,2] but the building blocks of said concept date back to the late 1970s [1] [2]. The alloy design principles relating to HEAs could be utilized towards the development of novel brass compositions with the aim to achieve elevated mechanical and physical properties, for example corrosion resistance. However, research on the field of High Entropy Brasses (HEBs) is limited. There are reports of alloys that can be considered HEBs using elements such as aluminum (Al), copper (Cu), manganese (Mn), nickel (Ni), tin (Sn) and zinc (Zn) [3].

Through our work we attempt to design, cast, heat-treat and study a novel HEA composition consisting of alloying elements that are used as base components in brass alloys. After a theoretical design approach using the Thermocalc software and the SSOL4 database, the composition $\text{Cu}_{40}\text{Al}_{30}\text{Zn}_{25}\text{Sn}_5$ (at. %) was selected as one of the more promising ones. The casting method applied for the production of the samples was the Vacuum Induction Melting (VIM). The produced samples were sectioned and heat-treatments and microstructure analysis followed. In total 19 samples were analyzed, 10 as-cast samples extracted from various areas of the cast, 2 as-cast samples for studying the solidification zones and 7 heat-treated samples.

The first part of the investigation included macroetching for the characterization of the solidification zones of the as-cast piece. A variety of etching reagents were tested, with the concentrated HNO_3 solution (50 ml HNO_3 , 50 ml H_2O) showing optimal etching results.



Figure 1. Surface of sample A2 after macroetching with Δ4 etchant (concentrated HNO₃).

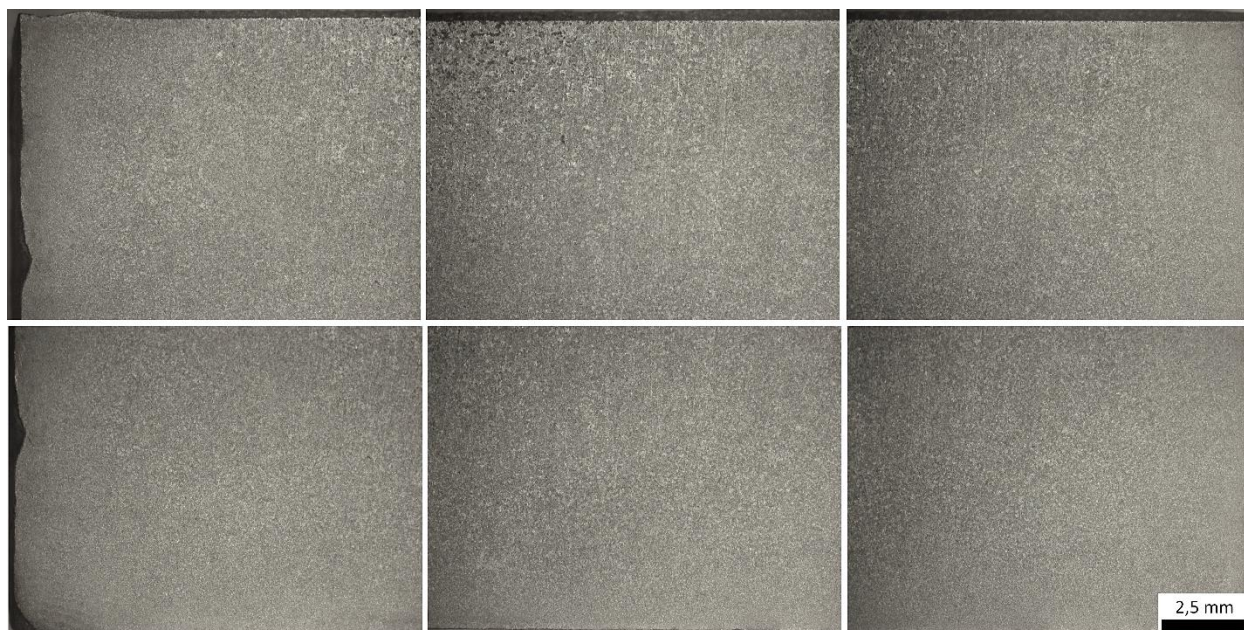


Figure 2. Surface of sample B1 after macroetching with $\Delta 4$ etchant (concentrated HNO_3).

Regarding the characterization of the solidification zones, the absence of the columnar zone was evident, due to the high cooling rate. Therefore, the material consisted of equiaxed grains, while the presence of the freezing zone was locally observed (Figures 1, 2).

Heat-treatments were then conducted at 550°C for seven different samples, which are presented in the following table. The purpose of this process was to investigate the formation and stability of the phases present in the microstructure.

Table 1. Scheme of homogenizations conducted (WQ – water quench, AC – air cooling, FC – furnace cooling).

Sample	Time (hrs)	Cooling
T1	8	WQ
T2	16	AC
T3	24	WQ
T4	8	AC
T5	16	WQ
T6	24	FC
T7	16	FC

The as-cast and heat-treated samples were studied through means of OM and SEM. The material showed signs of macrosegregation, which was practically proven by the uneven etching of the as-cast microstructure during macroetching. This was further supported by the EDS analysis of as-cast samples from different areas. One possible explanation is that aluminum, which has a lower density compared to other components, tends to accumulate in the upper center of the cast in the melt.

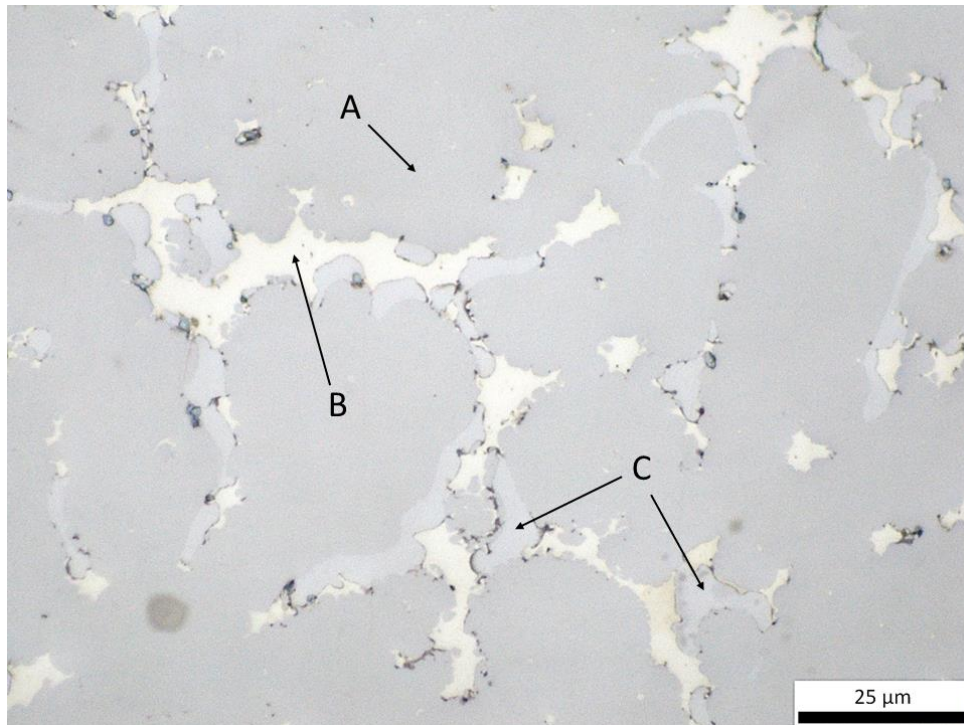


Figure 3. Observed phases in sample A-CC'.

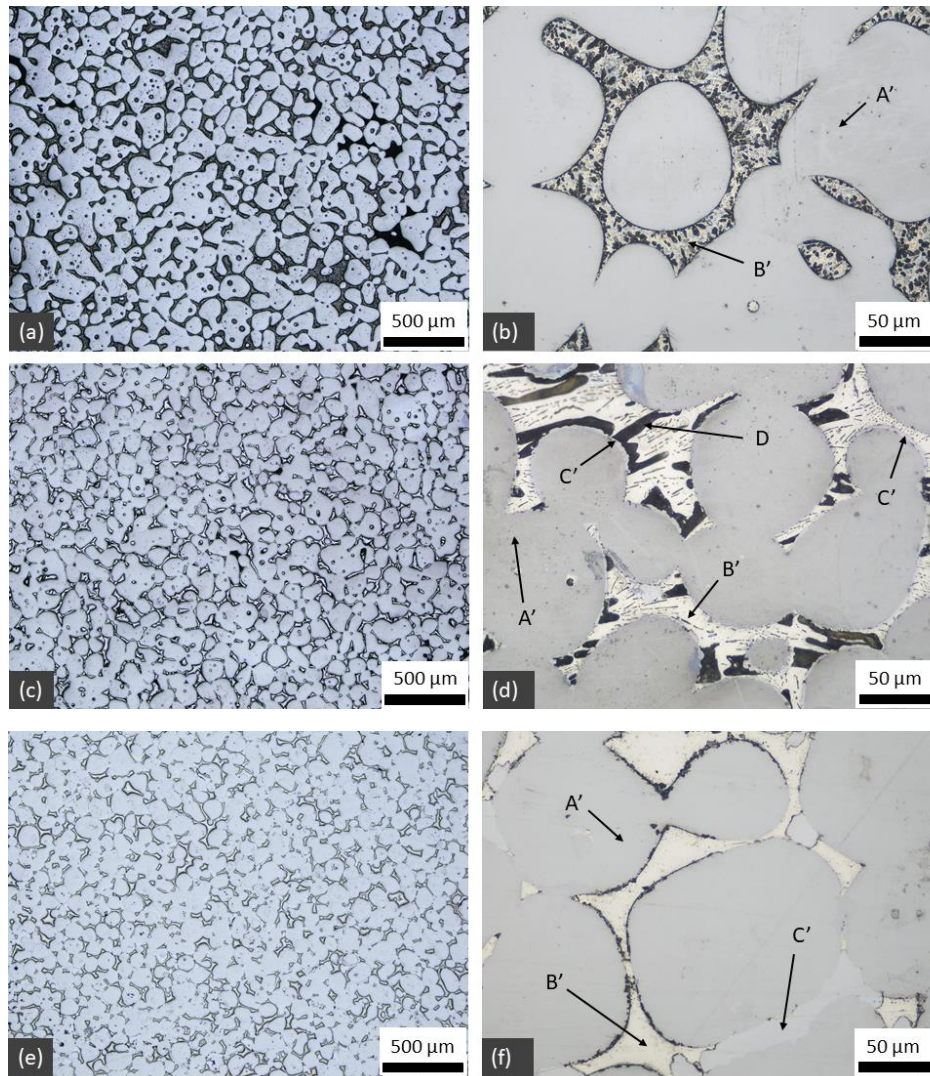


Figure 4. Optical microscope images of homogenized samples for 16hrs (a & b water quenched samples, c & d air cooled samples, e & f furnace cooled samples).

As shown in Figure 3, the as-cast samples exhibited three phases; phase A which is the primary phase $\text{Cu}_{55}\text{Zn}_{25}\text{Al}_{20}$, phase B of pure Sn and phase C which may be phase γ or ϵ . In addition, dark particles of small size were observed within the interphase boundaries of phases A and C. The presence of three phases A', B' and C' was observed in the heat-treated samples, as shown in Figure 4. The EDS analysis showed that the phases observed in the as-cast and heat-treated samples are the same. In water quenched samples, phase C was absent, while the surface of phase B contained scattered dark spherical particles. In air cooled samples, phase C had a small volume fraction and was located on the phase A grain boundaries. Also, in phase B, scattered particles of

two types were observed, needle-shaped and coarser dark-colored particles (phase D). Regarding the slow, furnace cooled samples, the volume fraction of phase C had increased compared to the other cooling methods, while no particles were observed in phase B. In addition, small spherical particles had formed on the grain boundaries of phase A. Therefore, the cooling rate of the samples significantly affected the microstructural features of the alloy.

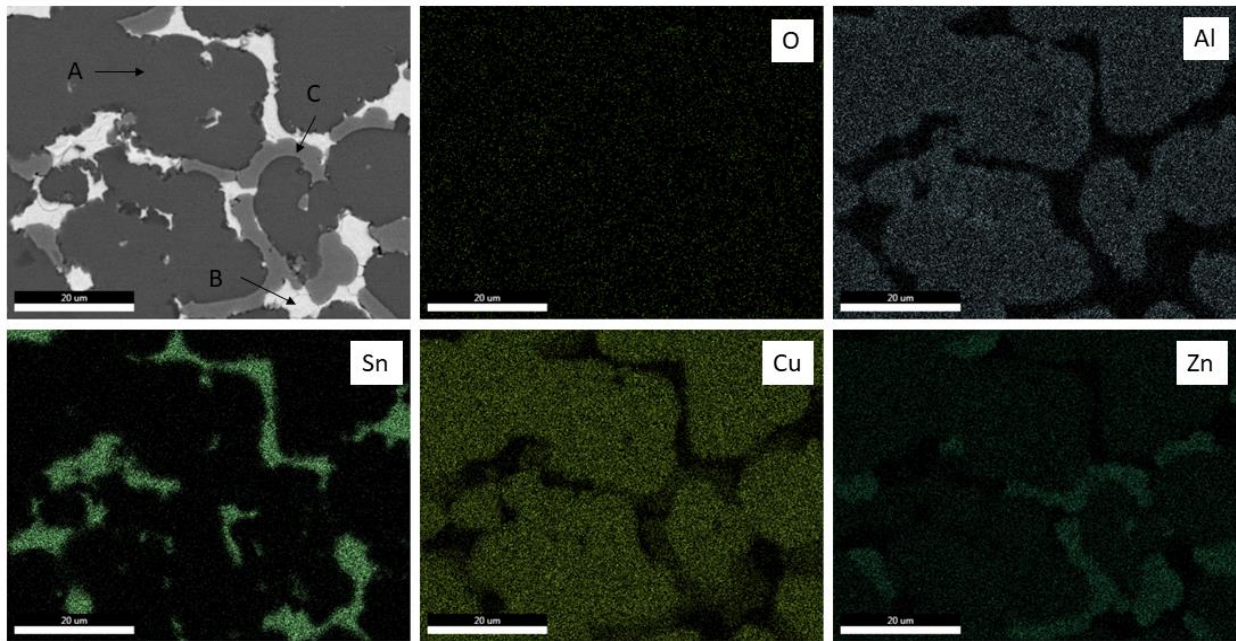


Figure 5. Quant maps of a s-cast sample A-DD'.

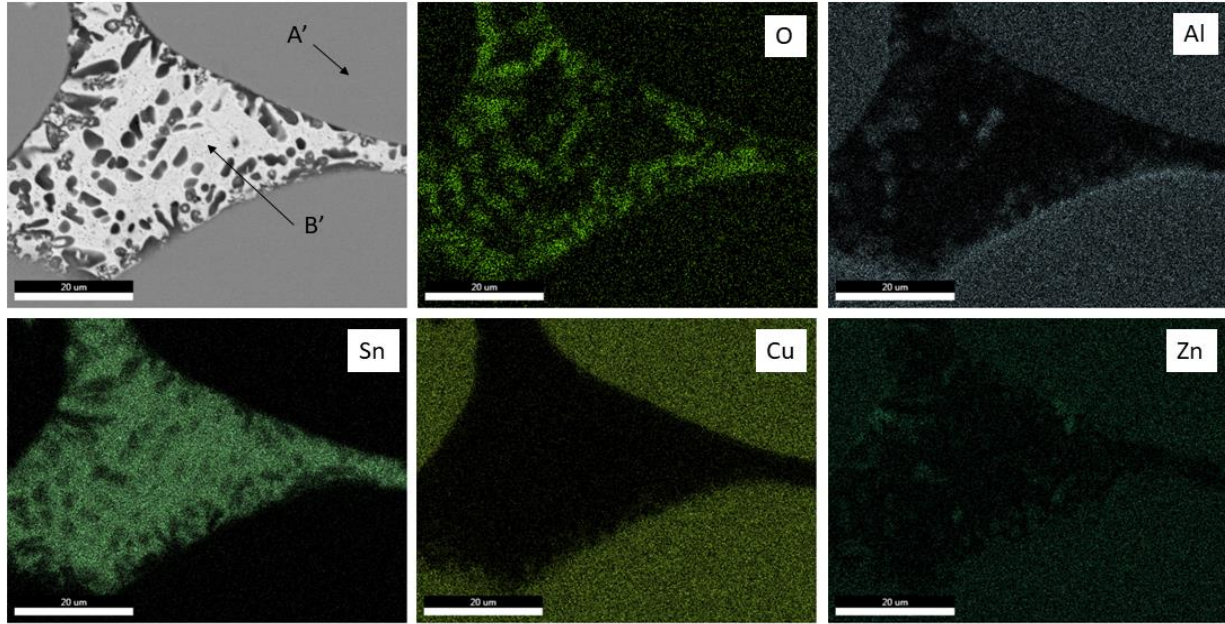


Figure 6. Quant maps of homogenized sample T5 (16hrs – water quench).

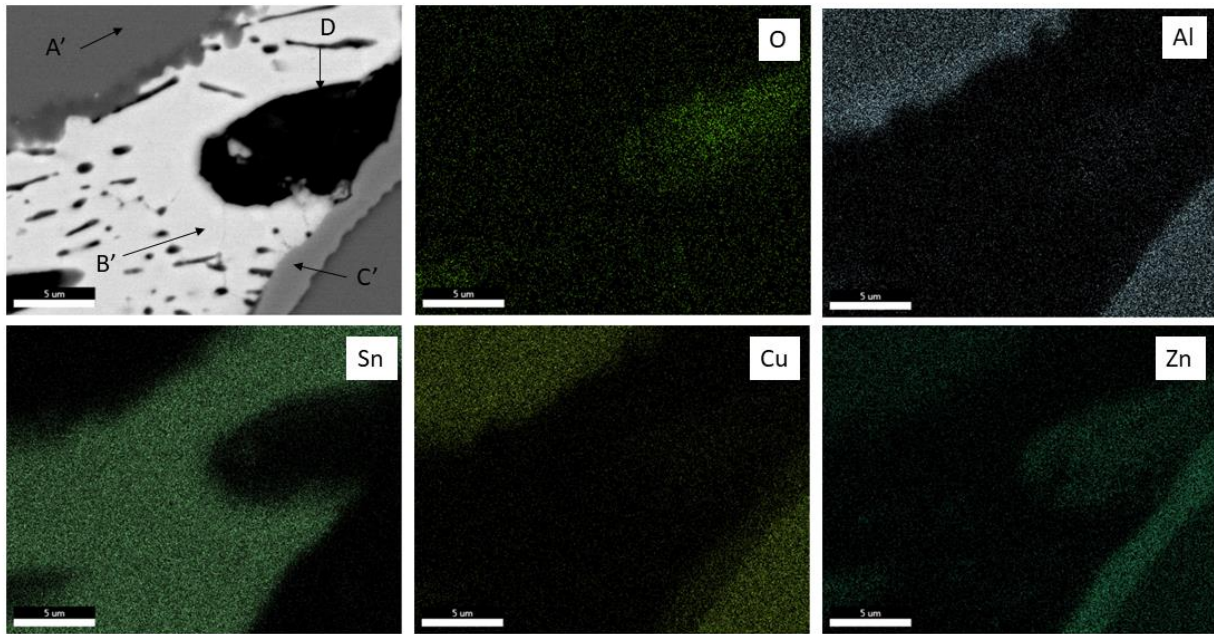


Figure 7. Quant maps of homogenized sample T2 (16hrs – air cooling).

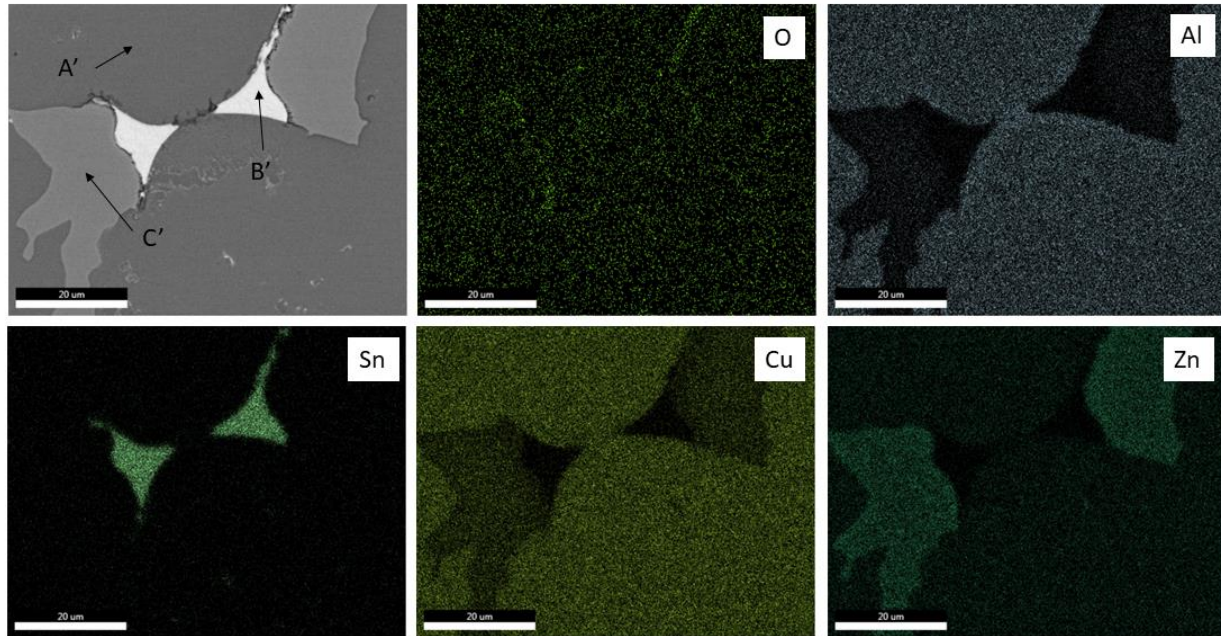


Figure 8. Quant maps of homogenized sample T7 (16hrs – furnace cooling).

EDS analysis revealed that the phases observed were $\text{Cu}_{55}\text{Zn}_{25}\text{Al}_{20}$, pure Sn and possibly phase γ that is observed in brass alloys. Figures 6, 7, 8 show the element quant maps for the samples heat-treated for 16 hours. The particles that appeared in water quenched and air cooled samples in phase B, showed a significant oxygen content, but the gathered data are insufficient to definitively characterize them as oxides.

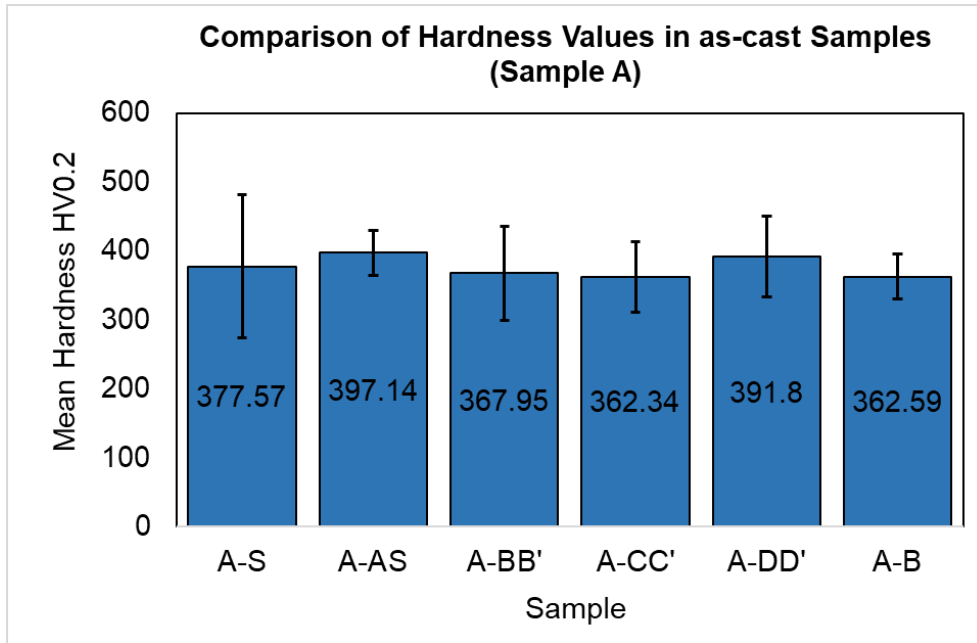


Figure 9. Comparison of hardness values in as-cast samples cut from sample A.

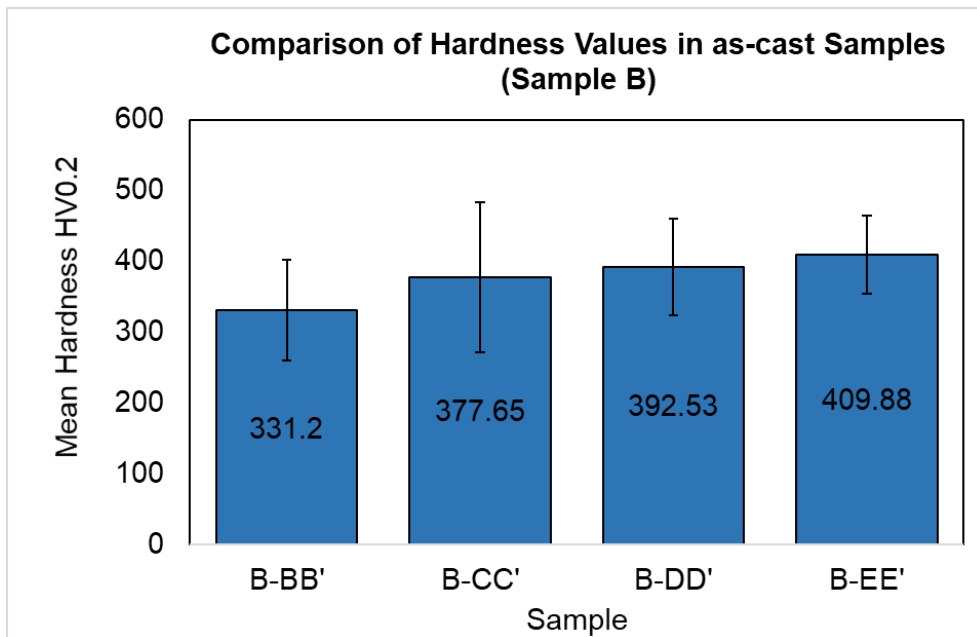


Figure 10. Comparison of hardness values in as-cast samples cut from sample B.

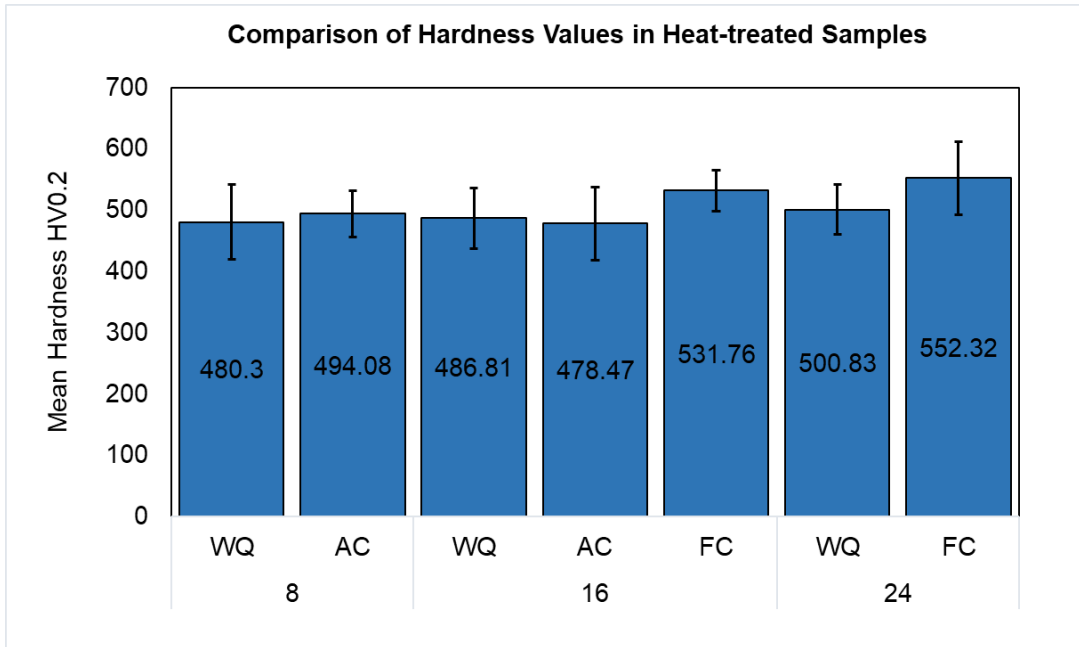


Figure 11. Comparison of hardness values in heat-treated samples.

The microhardness tests performed on the as-cast samples showed that the average hardness of the cast alloy was approximately 370 HV_{0.2} (Figure 9 & 10). The values of the hardness measurements in each sample showed significant deviation as is seen from observations during the hardness test conduction, and the elevated values of the standard deviation in the dataset. The mean hardness of the heat-treated samples was estimated at 500 HV_{0.2}. The hardness values between samples subjected to different cooling rates showed significant deviations. This is due to the co-existence of phases with different hardness, e.g. phase B, which consists of pure Sn and has a much lower hardness value. Specifically, the hardness of the furnace cooled samples seem to show a slightly higher hardness value compared to the other heat-treated samples. This can be attributed to the formation of different phases at various volume fractions depending on the chosen cooling process.

With regard to the analysis and the gained results, the following main conclusions are summarized below:

- i. The absence of the columnar zone is observed in the as-cast piece due to high cooling rate.
- ii. Signs of macro segregation are evident as moving from the top to the bottom of the as-cast piece, due to the concentration of Al in the upper center part of the as-cast sample in the melt state.

- iii. A total of three phases are observed in the as-cast and heat-treated samples. Phase A shows great stability and increased hardness compared to conventional brass alloys.
- iv. The cooling rate affects the formed microstructure, as in water quenched and air-cooled samples, particles appear in phase B which show significant oxygen content.
- v. The material shows inhomogeneity in hardness, which is due to the existence of phase B which is characterized by low hardness. Hardness values depend on the heat treatments, while for furnace cooled samples the value is maximized.

1. Εισαγωγή

Τη σύγχρονη εποχή στο σχεδιασμό και στην παραγωγή κραμάτων για διάφορες εφαρμογές επικρατεί ο συμβατικός τρόπος σχεδιασμού. Κατά τον τρόπο αυτό, τη σύσταση ενός κράματος αποτελούν συνήθως ένα ή δύο κύρια κραματικά στοιχεία, ενώ στη συνέχεια προστίθενται δευτερεύοντα και μικροκραματικά στοιχεία με σκοπό τη βελτιστοποίηση των μηχανικών και φυσικών ιδιοτήτων κτλ. Τα τελευταία χρόνια αναδύεται ένας νέος τομέας στην επιστήμη των υλικών, αυτός των κραμάτων υψηλής εντροπίας (High Entropy Alloys – HEAs) [4] [5]. Τα κράματα αυτά ακολουθούν μία νέα αρχή σχεδιασμού, σύμφωνα με την οποία επιλέγονται τέσσερα ή περισσότερα κραματικά στοιχεία τα οποία προστίθενται σε ισοατομικές αναλογίες ή σε ποσοστά 5-35 at. % [1] [4]. Με τον τρόπο είναι εφικτό να επηρεαστεί η σταθερότητα των φάσεων του στερεού διαλύματος μέσω του ελέγχου της εντροπίας διαμόρφωσης, ενώ υπάρχουν αναφορές ότι ενθαρρύνεται ο σχηματισμός μονοφασικών περιοχών. Χαρακτηριστικό των HEAs είναι οι υψηλές μηχανικές ιδιότητές τους, όπως υψηλή σκληρότητα, δυσθραυστότητα κ.α. [4]. Επομένως, ορισμένες εφαρμογές, που απαιτούν κράματα με υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες, θα μπορούσαν να ευνοηθούν από τον νέο αυτό τρόπο σχεδιασμού.

Τα κράματα χαλκού-ψευδαργύρου, οι λεγόμενοι ορείχαλκοι, είναι από τα πιο διαδεδομένα κράματα και έχουν ευρεία εφαρμογή σε όλους τους βιομηχανικούς τομείς. Στα κράματα αυτά μπορεί να υπάρχουν και άλλες προσθήκες, όπως αλουμίνιο (Al), κασσίτερος (Sn), νικέλιο (Ni) κ.α. ανάλογα με τις εφαρμογές για τις οποίες προορίζονται [3]. Ο συνδυασμός του καινοτόμου και αναπτυσσόμενου πεδίου των HEAs με την παραδοσιακή έννοια των ορείχαλκων δύναται να δώσει λύσεις σε εφαρμογές που απαιτείται η χρήση ορειχάλκων με βελτιωμένες μηχανικές ή άλλες ιδιότητες. Το πεδίο αυτών των ερευνών είναι αναπτυσσόμενο, καθώς στη βιβλιογραφία υπάρχουν περιορισμένες αναφορές για κράματα υψηλής εντροπίας που μπορούν να θεωρηθούν ορείχαλκοι. Στις αναφορές αυτές, τα κραματικά στοιχεία, που χρησιμοποιούνται είναι κυρίως αλουμίνιο, χαλκός (Cu), μαγγάνιο (Mn), νικέλιο, κασσίτερος και ψευδάργυρος (Zn) [3] [6].

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε ο σχεδιασμός, η χύτευση και η μελέτη των θερμικών κατεργασιών σε κράμα υψηλής εντροπίας, στο οποίο τα συστατικά στοιχεία παραπέμπουν σε κράμα ορείχαλκου. Η χύτευση του κράματος πραγματοποιήθηκε στο

πανεπιστήμιο του Sheffield, ενώ οι διενέργεια του πειραματικού μέρους πραγματοποιήθηκε στο Ελληνικό Κέντρο Ερεύνης Μετάλλων (ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε.).

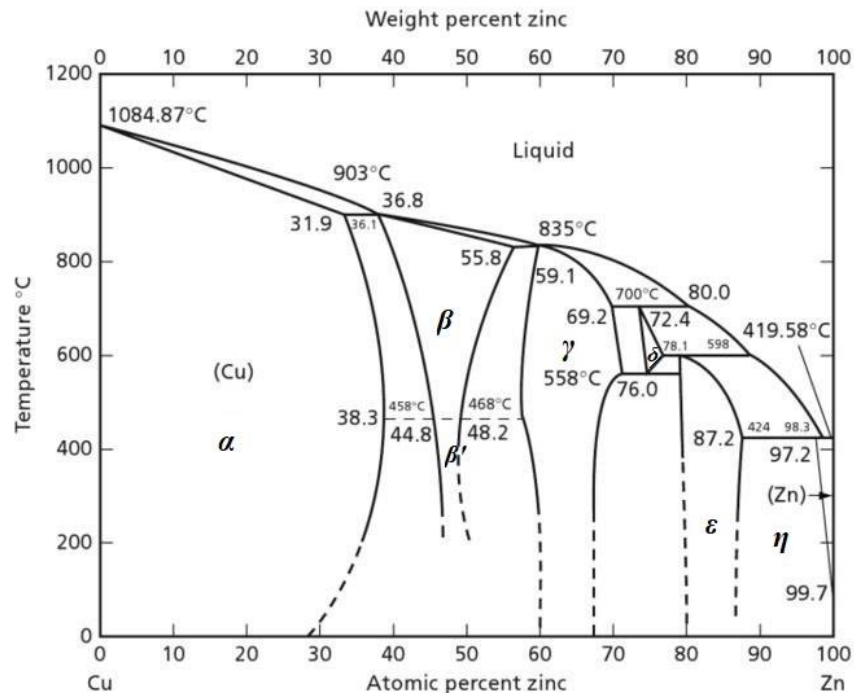
Για την επιλογή της τελικής σύστασης του κράματος χρησιμοποιήθηκε το λογισμικό ThermoCalc με τη βάση δεδομένων SSOL04, προκειμένου να ληφθεί μία πρώτη εικόνα των σχηματιζόμενων φάσεων. Στόχος της πειραματικής διαδικασίας που ακολουθήθηκε είναι η μελέτη των ζωνών στερεοποίησης του χυτού, η μελέτη των σχηματιζόμενων φάσεων και φαινομένων διαφορισμού στην κατάσταση as-cast, η διενέργεια θερμικών κατεργασιών με στόχο τη διερεύνηση του σχηματισμού και της σταθερότητας των φάσεων σε σχέση με τη θερμοκρασία και, τέλος, η μέτρηση της σκληρότητας του υλικού πριν και μετά τις θερμικές κατεργασίες.

Κατά τη βιβλιογραφική ανασκόπηση δε βρέθηκαν αναφορές σχετικά με κράμα υψηλής εντροπίας με τη συγκεκριμένη σύσταση, επομένως η συγκεκριμένη μελέτη στοχεύει στο να εμπλουτίσει την βιβλιογραφία σχετικά με κράματα ορειχάλκων υψηλής εντροπίας και να παρέχει σημαντικές πληροφορίες για μελλοντικές έρευνες.

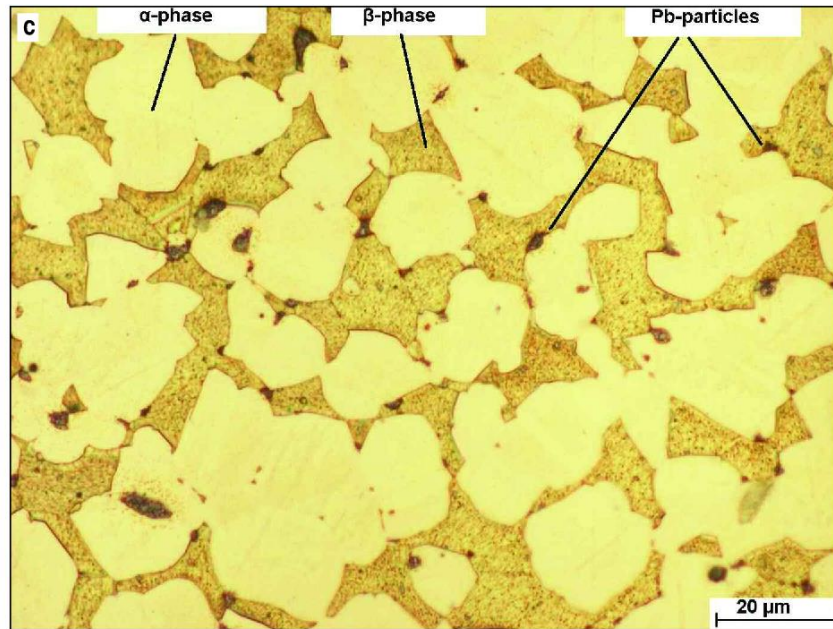
2. Κράματα Χαλκού-Ψευδαργύρου

2.1. Ορισμός και Μικροδομή Κραμάτων Χαλκού-Ψευδαργύρου

Τα κράματα χαλκού - ψευδαργύρου, αλλιώς γνωστά ως ορείχαλκοι, θεωρούνται από τα πιο σημαντικά κράματα με βάση το χαλκό, καθώς χρησιμοποιούνται εκτενώς σε αυτοκίνητα, ηλεκτρονικά, ενεργειακά, στον κατασκευαστικό τομέα και σε θαλάσσια περιβάλλοντα, λόγω της αντοχής τους στη διάβρωση σε μη όξινα περιβάλλοντα, των καλών μηχανικών ιδιοτήτων, της καλής ευχυτότητας, της δυνατότητας μορφοποίησης, της υψηλής θερμικής και ηλεκτρικής αγωγιμότητας και του χαμηλού κόστους τους [7-8]. Επιπλέον, διαθέτουν σημαντικές αντιβακτηριδιακές ιδιότητες [7]. Όσον αφορά στις μηχανικές ιδιότητες, αναφέρεται ότι στα διαφασικά κράματα το όριο διαρροής και η μέγιστη εφελκυστική αντοχή αυξάνονται συνεχώς με την αύξηση της συγκέντρωσης ψευδαργύρου (Zn) [9]. Το ποσοστό του χαλκού (Cu) συνήθως δεν είναι κάτω από 55 wt. % [10]. Οι ορείχαλκοι μπορούν να περιέχουν και προσθήκες από αλουμίνιο (Al), κασσίτερο (Sn), μαγγάνιο (Mn), σίδηρο (Fe), νικέλιο (Ni), μόλυβδο (Pb) [8]. Λόγω του γεγονότος ότι η ποσότητα Zn σε αυτά τα κράματα ποικίλει σημαντικά, συνήθως από 5 έως 45 wt. %, μπορεί να παραχθεί μια μεγάλη ποικιλία κραμάτων ορείχαλκου με διαφορετικές ιδιότητες για διάφορες εμπορικές και βιομηχανικές εφαρμογές [7].



Εικόνα 1. Διάγραμμα φάσεων Cu-Zn [15].



Εικόνα 2. Μικρογραφία εγκάρσιας διατομής ράβδου ορείχαλκου α - β (CW614N-Cu₅₈Zn₃₉Pb₃) που έχει υποστεί διέλαση, μετά από προσβολή με διάλυμα FeCl₃ για 10sec. Είναι εμφανής η ομοιόμορφη κατανομή των φάσεων α και β καθώς και οι σφαιρικής μορφής φάσεις μολύβδου κυρίως στα όρια των κόκκων [16].

Ανάλογα με τη χημική σύνθεση του ορείχαλκου η μικροδομή του μεταβάλλεται (Εικόνα 1), και μπορεί να σχηματιστεί μόνο η φάση α Cu_{0.64}Zn_{0.36} με εδροκεντρωμένη κυβική δομή (FCC) ή β CuZn με χωροκεντρωμένη κυβική δομή (BCC) ή διφασική (duplex) α - β μικροδομή (Εικόνα 2) [11-13]. Ακόμη, για υψηλότερα ποσοστά Zn μπορεί να παρατηρηθεί και ο σχηματισμός φάσης γ Cu₅Zn₈ με κυβική δομή [11]. Κατά τη διάρκεια θερμικών παραμορφώσεων, η φάση α , η οποία χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια σφάλματος επιστοιβαξής (stacking-fault energy - SFE), υφίσταται δυναμική ανακρυστάλλωση (dynamic recrystallization - DRX), ενώ η δυναμική ανάκτηση (Dynamic Recovery - DRV) είναι ο μηχανισμός αποκατάστασης της β [12]. Με βάση τα αντίστοιχα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά, ο ορείχαλκος α -φάσης έχει χαμηλή σκληρότητα και υψηλή ολκιμότητα, ενώ ο ορείχαλκος β -φάσης έχει υψηλότερη σκληρότητα σε θερμοκρασία δωματίου και χαμηλότερη σκληρότητα σε υψηλές θερμοκρασίες σε σχέση με τον ορείχαλκο α -φάσης. Μεταξύ των τριών φάσεων, η γ -φάση είναι ψαθυρή και σκληρή με αστεροειδή μορφολογία, οδηγώντας σε μείωση της ολκιμότητας του ορείχαλκου [11]. Ακόμη, η φάση γ οδηγεί σε μείωση της διάρκειας ζωής των μηχανημάτων κατά την κατεργασία του

κράματος και υπονομεύει την ποιότητα της επιφάνειας του τελικού προϊόντος. Η προσθήκη κασσίτερου πάνω από περίπου 0,5 wt. % προκαλεί το σχηματισμό γ -φάσης γύρω από τα όρια των κόκκων της β [14].

2.1.1. Η Προσθήκη Αλουμινίου στα Κράματα Ορείχαλκων

Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, η προσθήκη κραματικών στοιχείων στους ορείχαλκους οδηγεί σε μεταβολές ορισμένων χαρακτηριστικών τους. Όσον αφορά στην προσθήκη αλουμινίου, ενδείκνυται για κράματα που προορίζονται για εφαρμογές όπου απαιτείται αυξημένη αντίσταση στην διάβρωση και στην οξείδωση, όπως σε συστήματα ύδρευσης, εφαρμογές σε θαλάσσια περιβάλλοντα και στην κατασκευή συμπυκνωτών και εναλλακτών θερμότητας.

Επιπλέον, στα συστήματα Cu-Zn-Al παρατηρούνται ιδιότητες όπως το φαινόμενο «shape memory», κατά το οποίο ένα κράμα επιστρέφει στο αρχικό του σχήμα όταν θερμανθεί, και αυξημένη ηλεκτρική απόδοση και θερμική αγωγιμότητα [17-18]. Στη βιβλιογραφία αναφέρεται ότι σε τριμερή κράματα Cu-Zn-Al με ποσοστό Al μεγαλύτερο από 10 at.% που έχουν υποστεί βαφή σε νερό από θερμοκρασία 400 με 700°C μέχρι τελική θερμοκρασία κάτω από 50°C, έχει παρατηρηθεί ο σχηματισμός κατακρημνισμάτων φάσης γ [19].

Ακόμη, η προσθήκη Al συνεισφέρει στον περιορισμό της διάβρωσης του Zn, ένα φαινόμενο που παρουσιάζουν συχνά οι ορείχαλκοι κατά την έκθεση σε διαβρωτικά περιβάλλοντα κατά το οποίο ο ψευδάργυρος καταναλώνεται μέσω της δημιουργίας ενός προστατευτικού φιλμ [17] [20]. Σε έρευνα όπου μελετήθηκε η επίδραση της προσθήκης Al στην μικροδομή ορείχαλκου 65Cu-35Zn βρέθηκε ότι η προσθήκη αλουμινίου ευνοεί την ανάπτυξη της φάσης β , και συγκεκριμένα σε ποσοστό 4.72 % κ.β. Al η μικροδομή αποτελούνταν εξ' ολοκλήρου από την φάση β [17].

2.2. Η επιδεκτικότητα κατεργασίας των Ορειχάλκων

Οι μηχανικές κατεργασίες χρησιμοποιούνται ευρέως ως τελικές διαδικασίες διαμόρφωσης και συμβάλλουν σημαντικά στο κόστος του τελικού προϊόντος. Αποτελούν σημαντικό κομμάτι των διαδικασιών μορφοποίησης και αποσκοπούν στην απομάκρυνση ανεπιθύμητου υλικού, συνήθως με τη μορφή ρινισμάτων. Επομένως, για τη μείωση του κόστους κατασκευής είναι επιτακτική ανάγκη η ανάπτυξη εύκολα «κατεργάσιμων» κραμάτων με όσο το δυνατόν ελάχιστη υποβάθμιση άλλων ιδιοτήτων [14] [21].

Οι παράγοντες που λαμβάνονται υπόψη κατά την αξιολόγηση της επιδεκτικότητας κατεργασίας ενός κράματος είναι η διάρκεια ζωής εργαλείου, η ποιότητα επιφάνειας, η μορφή των ρινισμάτων και η δύναμη κοπής [22]. Αν και τα παραπάνω μπορεί να θεωρηθεί γενικά ότι έχουν μειωμένη σειρά σπουδαιότητας, η σειρά εξαρτάται από τον τύπο της κατεργασίας. Η ικανότητα κατεργασίας των κραμάτων χαλκού βαθμολογείται συνήθως συγκρίνοντάς τα με τον ορείχαλκο ελεύθερης κατεργασίας (FMB, Alloy C36000), σε κλίμακα όπου η τιμή FMB είναι 100. Η τιμή αυτή για τα κράματα κατεργασίας κυμαίνεται μεταξύ 70-100 [14].

Η μορφή των ρινισμάτων μπορεί να ταξινομηθεί ως ασυνεχής, ημι-συνεχής και συνεχής. Η μελέτη του παράγοντα αυτού είναι πολύ σημαντική και έχουν αναπτυχθεί πολλές τεχνικές, από οπτική έως ηλεκτρονική μικροσκοπία, για την ανάλυση των συνεχών ρινισμάτων [23]. Τα ασυνεχή ρινίσματα είναι ένα επιθυμητό χαρακτηριστικό των κραμάτων κατεργασίας και προτιμώνται για την ευκολία της αυτόματης (συνεχούς) απόρριψης. Μεγαλύτερος βαθμός αυτοματισμού με την πάροδο των ετών έχει καταστήσει αυτήν την πτυχή της μηχανικής επεξεργασίας όλο και πιο σημαντική. Με τη βοήθεια των εργαλείων «curling chip» («chip breakers»), τα συνεχή ρινίσματα αποκτούν ελικοειδή μορφή, το οποίο βοηθάει τη θραύση τους. Ακόμη, η ταχύτητα κοπής και η τροφοδοσία επηρεάζουν τη μορφολογία των ρινισμάτων [14]. Ιδιαίτερη σημασία έχει και η μικροδομή του κράματος, καθώς η ύπαρξη της φάσης α έχει αρνητική επίδραση στην κατεργασιμότητα, αφού οδηγεί στην δημιουργία ελικοειδών ρινισμάτων μεγάλου μήκους [10]. Επηρεάζοντας την τροφοδοσία και τις διάφορες παραμέτρους της κατεργασίας το ζήτημα αυτό μπορεί να αντιμετωπιστεί, εις βάρος όμως της παραγωγής και του κόστους.



Εικόνα 3. Μορφολογίες ρινισμάτων (a) ασυνεχή ρινίσματα από ορείχαλκο με προσθήκη μολύβδου και (b) συνεχή ελικοειδή ρινίσματα από κατεργασία κοινού ορείχαλκου [24].

Η πιο διαδεδομένη πρακτική για την βελτιστοποίηση της κατεργασιμότητας των ορειχάλκων είναι η προσθήκη δευτερευόντων κραματικών στοιχείων αποσκοπώντας στο σχηματισμό σωματιδίων χαμηλής σκληρότητας [12] [14] [25]. Το πιο γνωστό εξ' αυτών είναι ο μολύβδος, ο οποίος είναι αδιάλυτος εντός στερεού διαλύματος χαλκού με αποτέλεσμα οι φυσικές ιδιότητες της μητρικής φάσης να μην επηρεάζονται από αυτήν την προσθήκη [14]. Άλλα στοιχεία μπορούν να χρησιμοποιηθούν για την βελτίωση της κατεργασιμότητας του κράματος, όπως το βισμούθιο (Bi), όμως έχουν αρνητικές επιπτώσεις στην ολκιμότητα χαμηλής και υψηλής θερμοκρασίας του ορείχαλκου [12].

2.2.1 Η Προσθήκη Μόλυβδου

Η προσθήκη μολύβδου αποτελούσε την ιδανική επιλογή για την βελτιστοποίηση της επιδεκτικότητας κατεργασίας των ορειχάλκων. Είναι γεγονός ότι περίπου το 90% της

μηχανουργικής κατεργασίας πραγματοποιούνταν σε κράματα με προσθήκη μολύβδου [14]. Το ποσοστό μολύβδου που απαιτείται συνήθως είναι τουλάχιστον 2 wt. % και συνήθως απαντάται έως 3,5 wt. % [26]. Προηγούμενες έρευνες για το σύστημα Cu-Zn-Pb ανέφεραν ότι η διαλυτότητα του Pb στην φάση α περιορίζεται στο 0,08 wt. %, ενώ το Pb στην β μπορεί να φτάσει έως 0,35 wt. % [12]. Η διαλυτότητα του μολύβδου σε κράματα χαλκού είναι πολύ χαμηλή, και για το λόγο αυτό στην μικροδομή συναντάται υπό τη μορφή διεσπαρμένων σφαιριδίων (Εικόνα 2) [26] εντός των ορίων της α και β φάσης [10].

Ο μολύβδος μειώνει τοπικά την ολκιμότητα λειτουργώντας ως σημείο συσσώρευσης τάσεων. Συνεπώς, ασυνεχή ρινίσματα σχηματίζονται στην πρωτεύουσα ζώνη διάτμησης με κυρίως όλκιμο μηχανισμό θραύσης, ορμώμενα από σωματίδια μολύβδου διατρέχοντας την επιφάνεια από την αιχμή κοπής έως την ελεύθερη επιφάνεια [14].

Εκτός από την θραύση των ρινισμάτων, υπάρχει ένα ακόμη πλεονέκτημα της προσθήκης μολύβδου στα κράματα ορείχαλκου. Αυτό είναι ο σχηματισμός ενός λιπαντικού φιλμ μολύβδου κατά τη διάρκεια των κατεργασιών λόγω της τοπικής τήξης του μολύβδου καθώς έρχεται σε επαφή με το κοπτικό εργαλείο, μειώνοντας την τριβή στη διεπαφή των εργαλείων με το υλικό [25]. Το φιλμ αυτό σχηματίζεται από ελάχιστο ποσοστό προσθήκης 0,9 wt. % Pb [14]. Συνεπώς σχηματίζονται χαμηλότερες δυνάμεις κοπής, τάσεις πρόσφυσης, ενώ επιτυγχάνεται ηπιότερη φθορά εργαλείων και δίνεται δυνατότητα εφαρμογής υψηλότερων παραμέτρων κοπής [7] [25].

Ακόμη, έχει εξεταστεί η πιθανότητα το χαμηλό σημείο τήξεως του μολύβδου να έχει επιπτώσεις στην απόδοση των ιδιοτήτων της κατεργασίας. Διαπιστώθηκε ότι η τήξη εμφανίζεται μόνο στην επαφή του κοπτικού άκρου με το ρίνισμα (rake face) σε υψηλές ταχύτητες και δεν είναι εκτεταμένη [14].

Ωστόσο, οι αρνητικές επιπτώσεις του μολύβδου στην ανθρώπινη υγεία και το φυσικό περιβάλλον έχουν περιορίσει σημαντικά τη χρήση του και μάλιστα έχει απαγορευτεί για ορισμένες εφαρμογές [7][14] [25]. Συγκεκριμένα, οδηγία της Υπηρεσίας Προστασίας του Περιβάλλοντος (EPA) το 2015 ανέφερε ότι η συνολική απόρριψη μολύβδου σε πόσιμο νερό από όλες τις πηγές δεν πρέπει να υπερβαίνει τα 15 ppb [24]. Στην Ευρώπη, η μέγιστη περιεκτικότητα σε μολύβδο ορίζεται στο 0,1 wt. % σε κράματα χαλκού από την οδηγία 2000/53/EC και την οδηγία 2011/55/EU [10]. Συνεπώς προέκυψε η ανάγκη για τον σχεδιασμό εναλλακτικών κραμάτων υψηλής επιδεκτικότητας κατεργασίας με βάση το χαλκό, χωρίς την προσθήκη μολύβδου.

2.2.2. Εναλλακτικές Λύσεις της Προσθήκης Μόλυβδου

Οι αλλαγές στην νομοθεσία σχετικά με τα επιτρεπόμενα ποσοστά Pb στις διάφορες κατασκευές όπου απαιτούνται κράματα ορείχαλκων, ιδιαίτερα σε υδραυλικές εφαρμογές [10], έχουν στρέψει τις έρευνες προς την αναζήτηση νέων μεθόδων ελαχιστοποίησης του ποσοστού Pb χωρίς αρνητικές συνέπειες για την παραγωγή.

Έρευνες έχουν δείξει ότι η επιδεκτικότητα σε κατεργασία αυξάνεται με την αύξηση της περιεκτικότητας σε μόλυβδο, όμως ορισμένοι ορείχαλκοι με χαμηλό ποσοστό Pb παρουσιάζουν ικανοποιητικό βαθμό επιδεκτικότητας κατεργασίας και εντάσσονται στα πλαίσια που ορίζουν οι κανονισμοί [21]. Μια μελέτη έδειξε ότι ο ορείχαλκος με προσθήκη πυριτίου (C87600) θα μπορούσε να αντικαταστήσει τα κράματα με μόλυβδο έχοντας ταυτόχρονα ικανοποιητική επιδεκτικότητα κατεργασίας. Οι ερευνητές όμως επισημαίνουν ότι οποιαδήποτε αντικατάσταση θα διαταράξει την αγορά και θα επηρεάσει τις τιμές πιο ακριβών πρώτων υλών. Επομένως, η πρόκληση είναι να βρεθεί ένα κράμα που θα αντικαταστήσει τους ορείχαλκους με μόλυβδο που να ανταποκρίνεται όχι μόνο στην επιδεκτικότητα κατεργασίας αλλά και στις απαιτήσεις για επαρκή χύτευση, επιδεκτικότητα συγκόλλησης, χαρακτηριστικά επένδυσης, αντοχή στη διάβρωση καθώς και στο κόστος πρώτων υλών [14].

Μία λύση θα μπορούσε να είναι η προσθήκη στοιχείων όπως Al, Sn ή πυρίτιο (Si) με στόχο την δημιουργία δευτερεύουσας φάσης η οποία θα συνεισφέρει στην επιδεκτικότητα κατεργασίας [11] [14]. Οι φάσεις όμως αυτές αυξάνουν την φθορά του κοπτικού μέσου. Συγκεκριμένα, σε έρευνα σχετικά με την αύξηση της προσθήκης πυριτίου από 1% σε 4 wt. % η αύξηση της φθοράς του εξοπλισμού ήταν 140% μεγαλύτερη και η τραχύτητα της επιφάνειας αυξήθηκε κατά 25% [27]. Ακόμη, στους α - β ορείχαλκους, το μικρό μέγεθος κόκκου και η ομοιόμορφη κατανομή των δευτερογενών φάσεων, σε συνδυασμό με χαμηλές θερμοκρασίες ανόπτησης, έχει σημαντική θετική επίδραση στην επιδεκτικότητα κατεργασίας εις βάρος όμως της ποιότητας της επιφάνειας του τελικού προϊόντος. Επιπλέον, έχουν γίνει προσπάθειες να ενσωματωθούν σωματίδια όπως γραφίτης και νιτρίδιο του βορίου, το οποίο όμως επηρεάζει την ομογενοποίηση λόγω της μεγάλης διαφοράς πυκνότητας με τη μήτρα χαλκού [14].

Ακόμη, έχουν γίνει προσπάθειες για την αύξηση του κλάσματος όγκου της β φάσης, η οποία λόγω της μειωμένης ολκιμότητας της συνεισφέρει στην επιδεκτικότητα κατεργασίας αλλά και απαιτεί αύξηση των δυνάμεων κοπής και τροφοδοσίας. Τέτοιοι τρόποι είναι η προσθήκη κραματικών

στοιχείων όπως Si, Sn αλλά και θερμικές κατεργασίες [17]. Ιδιαίτερα σημαντική φαίνεται να είναι η προσθήκη Sn, η οποία σε έρευνα όπου έγινε με αυτή την προσθήκη σε κράμα ορείχαλκου Cu70-Zn30 διαπιστώθηκε ότι ο κασσίτερος μετατόπισε την περιτεκτική αντίδραση προς χαμηλότερη περιεκτικότητα σε ψευδάργυρο, η οποία προώθησε το σχηματισμό της β φάσης στο κράμα και ως εκ τούτου τον μετασχηματισμό του α - ορείχαλκου σε διφασικό α -β κράμα ορείχαλκου [28].

Η προσθήκη γραφίτη αυξάνει την επιδεκτικότητα κατεργασίας εις βάρος των μηχανικών ιδιοτήτων. Έρευνα έχει δείξει ότι η συνδυασμένη προσθήκη γραφίτη και τιτανίου (Ti) σε κατάλληλη αναλογία μπορεί να εξαλείψει το ζήτημα αυτό, καθώς η δημιουργία σωματιδίων $\text{Cu}_2\text{Ti}_4\text{O}$ και νανοσωματιδίων Ti συνεισφέρουν στην βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων σε ικανοποιητικό βαθμό [29]. Τα σωματίδια όμως αυτά προκαλούν φθορά στον εξοπλισμό, το οποίο επηρεάζει σαφώς και την ποιότητα της επιφάνειας του προϊόντος [24].

Άλλη έρευνα σχετικά με την προσθήκη βισμούθιου (Bi) έδειξε ότι βελτιώνεται σημαντικά η επιδεκτικότητα κατεργασίας μέσω της δημιουργίας ασυνεχών ρινισμάτων, το Bi όμως έχει μικρή διαλυτότητα στο στερεό διάλυμα Cu, το οποίο οδηγεί σε δυσθραυστότητα εξαιτίας της κατανομής του Bi στα όρια των κόκκων [30]. Επιπλέον, η προσθήκη Bi αυξάνει σημαντικά το κόστος του ορείχαλκου [24].

Μελέτη ορειχάλκων χωρίς προσθήκη μολύβδου CuZn_{42} (CW510L), $\text{CuZn}_{38}\text{As}$ (CW511L) και CuZn_{36} (C27450), έδειξε ότι η εφαρμογή τελικής θερμικής κατεργασίας θα μπορούσε να συνεισφέρει σημαντικά στη βελτίωση της επιδεκτικότητας κατεργασίας από την άποψη της μορφολογίας των ρινισμάτων, αλλά και από την πλευρά των δυνάμεων κοπής και της κατανάλωσης ενέργειας σε μικρότερο όμως ποσοστό [31].

Ακόμη, διεξάγονται μελέτες για την καλύτερη κατανόηση της τριβής και άλλων δυνάμεων που αναπτύσσονται ανάμεσα στους ορείχαλκους με άλλα υλικά. Στόχος είναι η εύρεση εναλλακτικών υλικών για τα μηχανήματα, έτσι ώστε να μην επηρεάζεται η επιδεκτικότητα κατεργασίας και η ποιότητα του τελικού προϊόντος [25]. Σχετική έρευνα έδειξε ότι με την χρήση εργαλείων κοπής πολυκρυσταλλικού διαμαντιού (PCD) μειώνεται η φθορά του εξοπλισμού κατά την κοπή ορειχάλκων χωρίς προσθήκη μολύβδου και επιπλέον βελτιώνεται η επιδεκτικότητα κατεργασίας. Η χρήση όμως ειδικών μηχανημάτων που προκαλούν θραύση των ρινισμάτων (chip breakers) συνεχίζει να είναι απαραίτητη [10]. Η αντικατάσταση όμως του εξοπλισμού στο σύνολο των βιομηχανικών μονάδων είναι ένα απαιτητικό εγχείρημα.

Όσον αφορά την δράση του μολύβδου στον σχηματισμό λιπαντικού φιλμ κατά την κατεργασία, έρευνες έχουν δείξει ότι μπορούν να εφαρμοστούν εναλλακτικά υδατικά διαλύματα ως πιθανά υγρά λιπαντικά για την ελάττωση της φθοράς σε σύστημα ορείχαλκου / ανοξειδώτου χάλυβα [7].

2.3. Εναλλακτική πρόταση για τον σχεδιασμό ορείχαλκων

Οι ραγδαίες εξελίξεις στον τομέα των κραμάτων υψηλής εντροπίας, και ειδικά η προσοχή που έχει δοθεί στα κράματα χαμηλής πυκνότητας, έρχεται να δώσει λύσεις στα ζητήματα που παρουσιάζονται συχνά σε διάφορους τομείς. Ένας από τους τομείς αυτούς είναι οι εφαρμογές που απαιτούν την χρήση κραμάτων όπως οι ορείχαλκοι. Τα τελευταία χρόνια αναπτύχθηκαν νέοι ορείχαλκοι με περίπλοκη σύσταση. Το κίνητρο πίσω από αυτές τις έρευνες είναι η επέκταση της ήδη ευρείας γκάμας ορείχαλκων και η επίτευξη υψηλότερων μηχανικών ιδιοτήτων, και ιδιαίτερα της αντοχής. Παραδείγματα εφαρμογών που χρησιμοποιούν επί του παρόντος ορείχαλκους, και οι οποίες θα επωφεληθούν από κράματα με μεγαλύτερη αντοχή, είναι τα λιπαντικά ρουλεμάν, κράματα για εφαρμογές σε θαλάσσια περιβάλλοντα, στο νόμισμα με την αντικατάσταση του Cu και Ni με φθηνότερα στοιχεία όπως Al, Sn ή Zn, περιβλήματα πυρομαχικών, φερμουάρ, κλειδιά, φωτιστικά και μηχανισμοί κλειδώματος, υδραυλικός εξοπλισμός και εξαρτήματα, στεφάνες με δυνατότητα επιχρωμίωσης και εξαρτήματα μη μαγνητικών ρολογιών [4].

Πέρα από τις μηχανικές ιδιότητες, ενδεχομένως η νέα αυτή στρατηγική σχεδιασμού θα μπορούσε να δώσει λύση στο ζήτημα της μείωσης της επιδεκτικότητας κατεργασίας που έχει προκληθεί από την ανάγκη για μείωση του ποσοστού του μολύβδου στους ορείχαλκους. Οι δημοσιεύσεις όμως που αφορούν σχεδιασμό και μελέτη κραμάτων ορειχάλκων υψηλής εντροπίας είναι περιορισμένες.

3. Κράματα Υψηλής Εντροπίας

3.1. Εισαγωγή

Η συμβατική στρατηγική για τον σχεδιασμό και την ανάπτυξη κραμάτων περιλαμβάνει την επιλογή ενός κύριου συστατικού και την προσθήκη κραματικών στοιχείων σε μικρότερο ποσοστό με σκοπό την βελτιστοποίηση ή την παροχή δευτερευουσών ιδιοτήτων, δημιουργώντας έτσι υλικά που έχουν ως βάση συνήθως ένα στοιχείο. Η επικράτηση όμως αυτής της στρατηγικής έχει οδηγήσει σε έλλειψη γνώσεων όσον αφορά στα κράματα που περιέχουν πολλά κύρια κραματικά στοιχεία σε περίπου ίσες αναλογίες. Τα περισσότερα κράματα, πλέον, βασίζονται σε περισσότερα από ένα συστατικά, επομένως, είναι σαφές ότι η συμβατική αυτή στρατηγική περιορίζει την διερεύνηση του πλήρους φάσματος πιθανών κραμάτων [1-2] [32].

Με κίνητρο την διερεύνηση αυτή αναδύθηκε ένας νέος κλάδος στην επιστήμη των υλικών, τα κράματα υψηλής εντροπίας (High Entropy Alloys - HEAs). Οι πρώτες δημοσιεύσεις για τα HEAs ξεκινούν το 2004 από τους Yeh et al. και Cantor et al., αλλά η βάση των ερευνών ξεκίνησε ήδη από τα τέλη του 1970 [4] [33]. Εναλλακτικές ονομασίες των HEAs που συναντώνται στην βιβλιογραφία είναι “Multi-Principal Element Alloys (MPEAs), Complex Concentrated Alloys (CCAs) ή και baseless alloys. Η νέα αυτή προσέγγιση παρέχει τη δυνατότητα επηρεασμού της σταθερότητας των φάσεων σε ένα στερεό διάλυμα μέσω του ελέγχου της εντροπίας διαμόρφωσης. Ακόμη, πολλές μελέτες βασίζονται στην ιδέα ότι η υψηλή εντροπία διαμόρφωσης μπορεί να ευνοήσει μονοφασικές περιοχές έναντι κραμάτων με ενδομεταλλικές φάσεις [4-5].

3.2. Ορισμός

Όσον αφορά στον ορισμό των κραμάτων υψηλής εντροπίας, μερικές φορές δημιουργείται σύγχυση, καθώς υπάρχουν διάφοροι ορισμοί, που επικρατούν, οι οποίοι βασίζονται είτε στην σύσταση, είτε στην εντροπία ή και στα δύο.

Ο ορισμός, που βασίζεται στην κραματική σύσταση, ο οποίος είναι και από τους πρώτους που προτάθηκαν από τους Yeh et al. [2], περιγράφει τα κράματα υψηλής εντροπίας ως κράματα που αποτελούνται από πέντε ή περισσότερα κύρια στοιχεία σε ισοατομικές αναλογίες. Η προϋπόθεση των ισοατομικών αναλογιών είναι άκρως δεσμευτική, άρα, στην ίδια δημοσίευση ο ορισμός επεκτείνεται. Επομένως, τα HEAs ορίστηκαν ως τα κράματα, που αποτελούνται από τέσσερα ή

περισσότερα κύρια κραματικά στοιχεία σε ποσοστά 5 έως 35 at. %. Ωστόσο, ο ορισμός αυτός δεν αναφέρεται στα όρια της εντροπίας ούτε στην ύπαρξη μονοφασικής περιοχής [4] [34].

Ένας άλλος ορισμός έρχεται να δώσει απάντηση σε αυτό το ζήτημα, οριοθετώντας το εύρος της εντροπίας. Επομένως, ανάλογα με την συνολική ιδανική εντροπία διαμόρφωσης σε ένα ιδανικό στερεό διάλυμα ή «Ideal Solid Solution» ($S^{SS,ideal}$), τα κράματα χωρίζονται σε χαμηλής ($S^{SS,ideal} < 0.69R$), μέσης ($0.69 < S^{SS,ideal} < 1.61R$) και υψηλής ($S^{SS,ideal} > 1.61R$) εντροπίας, όπου R η σταθερά των αερίων. Η εξίσωση Boltzmann παρέχει μία απλή προσέγγιση για την $S^{SS,ideal}$ σε μία δεδομένη σύσταση, αλλά προϋποθέτει ότι τα άτομα κατέχουν τυχαίες θέσεις στο πλέγμα, το οποίο συμβαίνει σπάνια τα μεταλλικά διαλύματα. Ακόμη, ο ορισμός αυτός υπονοεί ότι η τιμή της εντροπίας διαμόρφωσης ενός κράματος είναι συγκεκριμένη, όμως στην πραγματικότητα μπορεί να μεταβληθεί εξαιτίας της θερμοκρασίας [4].

Πέρα από αυτούς τους ορισμούς, υπάρχουν και άλλοι που συναντώνται στην βιβλιογραφία. Ορισμένοι θεωρούν ως HEA μόνο τα ισοατομικά κράματα και άλλοι χρησιμοποιούν διαφορετικές τιμές για την $S^{SS,ideal}$ [35]. Ακόμη, συχνά συνδυάζονται οι ορισμοί, που βασίζονται τόσο στην σύσταση όσο και στην εντροπία [4] [36].

3.3. Τα τέσσερα βασικά φαινόμενα των κραμάτων υψηλής εντροπίας

Τα κράματα υψηλής εντροπίας παρουσιάζουν τεράστιο ενδιαφέρον λόγω των ανώτερων μηχανικών και φυσικών ιδιοτήτων τους, αλλά και της μικροδομής και της σταθερότητας των φάσεων που παρουσιάζουν. Παραδείγματα τέτοιων ιδιοτήτων είναι η υψηλή αντοχή, υψηλή σκληρότητα, υψηλή αντοχή σε θραύση, αντοχή στη διάβρωση, αντοχή στην οξειδωση σε υψηλές θερμοκρασίες, καλή απόδοση σε χαμηλές θερμοκρασίες κ.α. [36-40]. Τα χαρακτηριστικά αυτά οφείλονται σε τέσσερα βασικά φαινόμενα των κραμάτων αυτών τα οποία περιγράφονται στην συνέχεια. Αυτά είναι η επίδραση της υψηλής εντροπίας («high entropy effect»), η επίδραση της ισχυρής παραμόρφωσης του κρυσταλλικού πλέγματος («severe lattice distortion»), η επίδραση της βραδείας διάχυσης («sluggish diffusion effect») και η επίδραση του «Cocktail effect» [36][41-43]:

1. Λόγω του μεγάλου αριθμού στοιχείων, που εμπλέκονται στα κράματα αυτά, η εντροπία διαμόρφωσης (ΔS_{mix}) είναι υψηλή και τείνει να ξεπεράσει την ελεύθερη ενέργεια ανάμιξης

(«free energy of mixing – DG_{mix} »). Επομένως, η υψηλή εντροπία δημιουργεί απλές φάσεις στερεών διαλυμάτων που χαρακτηρίζονται από υψηλή σταθερότητα.

2. Η ύπαρξη πολλαπλών στοιχείων στο κρυσταλλικό πλέγμα οδηγεί σε υψηλή τάση πλέγματος και παραμόρφωση, λόγω της διαφορετικής ατομικής ακτίνας του κάθε στοιχείου, της διαφορετικής κρυσταλλικής δομής τους αλλά και των δεσμών μεταξύ τους. Η ισχυρή παραμόρφωση στο κρυσταλλικό πλέγμα συνεισφέρει στις μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων υψηλής εντροπίας.
3. Η βραδεία διάχυση στα κράματα υψηλής εντροπίας σχετίζεται άμεσα με την ισχυρή παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος. Ουσιαστικά, ο ρυθμός διάχυσης των ατόμων είναι μειωμένος, λόγω των διακυμάνσεων στη δυναμική ενέργεια του κρυσταλλικού πλέγματος, οι οποίες διακυμάνσεις οφείλονται στη διαφορετικότητα των ατόμων εντός του πλέγματος. Με αυτόν τον τρόπο μειώνεται ο ρυθμός του μετασχηματισμού των φάσεων, επομένως δίνεται η δυνατότητα καλύτερου ελέγχου της μικροδομής.
4. Το «cocktail effect» προτείνει ότι μπορούν να ληφθούν απροσδόκητες ιδιότητες μετά την ανάμιξη πολλών στοιχείων σε ένα σύστημα, οι οποίες δεν θα μπορούσαν να ληφθούν από κανένα μεμονωμένο στοιχείο.

Ωστόσο, οι πρόσφατες έρευνες έχουν δείξει ότι είναι πολύ απίθανο μόνο αυτές οι παράμετροι να διαδραματίζουν σημαντικό ρόλο στη σταθερότητα όλων των κραμάτων υψηλής εντροπίας. Άλλες παράμετροι, όπως η ενθαλπία ανάμιξης και η αναντιστοιχία ατομικού μεγέθους, μπορούν να επηρεάσουν περισσότερο τον σχηματισμό μιας απλής μικροδομής, παρά μόνο η εντροπία σχηματισμού [32][36] [44].

3.4. Ελαφρύ Κράματα Υψηλής Εντροπίας - Lightweight High Entropy Alloys (LWHEAs)

Τα κράματα υψηλής εντροπίας, εξαιτίας του μεγάλου ποσοστού στοιχείων μετάπτωσης που περιέχουν, εμφανίζουν γενικά μεγάλη πυκνότητα. Αυτό έρχεται σε αντίθεση με τις ανάγκες πολλών βιομηχανιών, όπως της αυτοκινητοβιομηχανίας, των ηλεκτρονικών και της αεροδιαστημικής όπου τα υλικά με μικρή πυκνότητα, και κατ' επέκταση χαμηλό βάρος, είναι ζωτικής σημασίας. Τα τελευταία χρόνια το ενδιαφέρον των ερευνών έχει στραφεί στον συνδυασμό των κραμάτων υψηλής εντροπίας με κράματα μικρού βάρους. Σκοπός είναι ο σχεδιασμός

κραμάτων τα οποία θα έχουν μικρό βάρος και μεγάλη ολκιμότητα, ενώ ταυτόχρονα θα διατηρούν τις ανώτερες ιδιότητες των HEAs [36-37]. Επομένως, τα τελευταία χρόνια αναδύεται ένα νέο πεδίο ερευνών, αυτό των κραμάτων υψηλής εντροπίας και χαμηλού βάρους («Lightweight High Entropy Alloys – LWHEAs»). Τα κράματα αυτά διατηρούν τις ανώτερες μηχανικές ιδιότητες των HEAs και θεωρείται ότι υπερτερούν σε σχέση με άλλα κράματα χαμηλού βάρους, όπως τα κράματα τιτανίου, μαγνησίου και αλουμινίου [45]. Τα πιο συχνά LWHEAs που συναντώνται βασίζονται στο σύστημα Al-Mg-Li και Al-Mg-Zn-Cu-Si [37]. Οι σημαντικότερες δυσκολίες στον σχεδιασμό των LWHEAs είναι η υψηλότερη αντιδραστικότητα με το περιβάλλον, το χαμηλότερο σημείο τήξης και το κόστος. Γενικά, η χρήση στοιχείων όπως το αλουμίνιο (Al) και το μαγνήσιο (Mg) είναι ευνοϊκή όχι μόνο για τις ιδιότητες, αλλά και για την απόδοση κόστους [46]. Ωστόσο, η χρήση αυτών των στοιχείων συχνά οδηγεί στη δημιουργία πολλών φάσεων και ενδομεταλλικών ενώσεων [36][47-48].

Σύμφωνα με τον γενικευμένο ορισμό των κραμάτων χαμηλού βάρους, στην κατηγορία αυτή ανήκουν τα κράματα των οποίων η πυκνότητα είναι χαμηλότερη από αυτή του τιτανίου (4.51 g/cm^3). Τέτοια στοιχεία που χρησιμοποιούνται συνήθως είναι τα εξής [37]:

Πίνακας 1. Στοιχεία που χρησιμοποιούνται στο σχεδιασμό κραμάτων χαμηλού βάρους

Στοιχείο	Πυκνότητα
Λίθιο (Li)	0,53 g / cm ³
Βηρύλλιο (Be)	1,85 g / cm ³
Βόριο (B)	2,46 g / cm ³
Νάτριο (Na)	0,97 g / cm ³
Άνθρακας (C)	2,26 g / cm ³
Μαγνήσιο (Mg)	1,74 g / cm ³
Αλουμίνιο (Al)	2,70 g / cm ³
Πυρίτιο (Si)	2,33 g / cm ³
Κάλιο (K)	0,86 g / cm ³
Ασβέστιο (Ca)	1,55 g / cm ³
Ύτριο (Y)	2,99 g / cm ³
Ρουβίδιο (Rb)	1,53 g / cm ³
Στρόντιο (Sr)	2,64 g / cm ³
Βάριο (Ba)	3,51 g / cm ³

Ωστόσο, σε άλλες δημοσιεύσεις αναφέρεται ότι τα HEAs μπορεί να θεωρηθούν χαμηλού βάρους εάν η πυκνότητά τους είναι χαμηλότερη από εκείνη ενός κράματος που χρησιμοποιείται για τη συγκεκριμένη εφαρμογή [36].

3.4.1. Ορείχαλκοι Υψηλής Εντροπίας

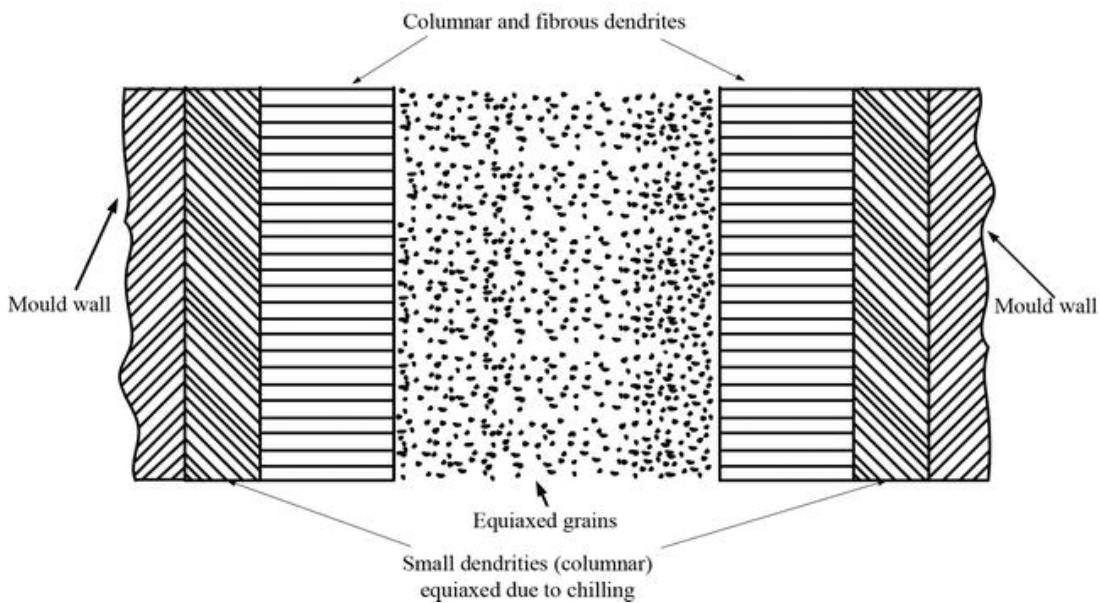
Όπως έχει ήδη αναφερθεί, οι έρευνες σχετικά με ορείχαλκους που μπορούν να χαρακτηριστούν ως κράματα υψηλής εντροπίας είναι περιορισμένες.

Υπάρχουν αναφορές για κράματα που μπορούν να θεωρηθούν ως ορείχαλκοι υψηλής εντροπίας στα οποία χρησιμοποιούνται στοιχεία όπως αλουμίνιο (Al), χαλκός (Cu), μαγγάνιο (Mn), νικέλιο (Ni), κασσίτερος (Sn) και ψευδάργυρος (Zn). Ένα παράδειγμα τέτοιων κραμάτων που έχουν αναπτυχθεί αντιπροσωπεύονται από τον τύπο $Al_xSn_yZn_z[CuMnNi]_{(1-x-y-z)}$ (at. %) [4].

Εκτενής αναφορά σχετικά με ορείχαλκους αλλά και μπρούτζους υψηλής εντροπίας γίνεται σε έρευνα [3], όπου πραγματοποιήθηκε σχεδιασμός και μελέτη κραμάτων που βασίζονται στο ισοατομικό σύστημα Cu-Mn-Ni με προσθήκη Al, Sn και Zn. Οι γενικευμένοι τύποι των κραμάτων που μελετήθηκαν είναι $[CuMnNi]_{100-x}Al_x$ ($x=5, 10, 20, 25, 30, 40$), $[CuMnNi]_{100-x}Sn_x$ ($x=5, 10, 20, 25$), $[CuMnNi]_{100-x}Zn_x$ ($x=20, 25, 35, 40$) και στο $[CuMnNi]_{100-x-y-z}Al_xSn_yZn_z$. Η μελέτη των νέων αυτών κραμάτων έδειξε βελτίωση της αντοχής, της σκληρότητας αλλά και της ολκιμότητας σε σχέση με άλλα κράματα ορειχάλκων [3]. Σε άλλη δημοσίευση πραγματοποιείται μελέτη σε ορείχαλκους υψηλής εντροπίας Cu-Zn-Mn-Ni-Sn και μέσης εντροπίας Cu-Zn-Mn-Ni όπου η προσθήκη του κασσιτέρου φαίνεται να επηρεάζει σημαντικά την μικροδομή και να προσδίδει αυξημένη μηχανική αντοχή στα δοκίμια. Οι ορείχαλκοι μέσης εντροπίας παρουσίασαν βελτιωμένη ολκιμότητα [6].

4. Στερεοποίηση Κραμάτων - Ζώνες Στερεοποίησης

Οι παράγοντες που επηρεάζουν σημαντικά τη δομή χύτευσης είναι τρεις, η σύσταση του κράματος, οι θερμικές συνθήκες και οι συνθήκες στερεοποίησης και πυρήνωσης στο τήγμα. Η χημική σύσταση του κράματος (σύνθεση) καθορίζει εάν η δομή θα είναι μονοφασική, ευτηκτικών κόκκων ή και των δύο. Οι θερμικές συνθήκες αφορούν τον ρυθμό ψύξης, την κατανομή της θερμοκρασίας στο τήγμα, τις θερμικές ιδιότητες του τήγματος, καθώς και του καλουπιού. Όλα αυτά επηρεάζουν τη δομή του χυτού υπαγορεύοντας τον τρόπο ανάπτυξης. Οι συνθήκες πυρήνωσης και ανάπτυξης στο τήγμα καθορίζονται πολλές φορές από την παρουσία ξένων σωματιδίων καθώς και από τη διαλυμένη ουσία που υπάρχει στο τήγμα. Τέτοια σωματίδια θα μπορούσαν να αφορούν ακαθαρσίες ή σκόπιμες προσθήκες με σκοπό να επηρεαστεί η πυρήνωση [49].



Εικόνα 4. Οι τρεις ζώνες στερεοποίησης που συναντώνται στα χυτά: η μικροκρυσταλλική, η βασαλτική και η ισαξονική ζώνη [49].

Κατά την απόψυξη οι θερμικές συνθήκες που επικρατούν στο τήγμα μεταβάλλονται συνεχώς. Έτσι δημιουργούνται ξεχωριστές δομικές ζώνες στο στερεοποιημένο τήγμα. Οι ζώνες αυτές είναι τρεις: η μικροκρυσταλλική («chill zone»), η βασαλτική («columnar zone») και η ισαξονική ζώνη («equiaxed zone») (Εικόνα 4).

Κατά τη χύτευση, οι πρώτοι κόκκοι σχηματίζονται στην επαφή του τήγματος με τα τοιχώματα του καλουπιού και έχουν μικρό μέγεθος λόγω της ταχείας υποψύξης από τα τοιχώματα, παρέχοντας μεγαλύτερη κινητήρια δύναμη για την ετερογενή πυρήνωση. Σχηματίζεται επομένως η μικροκρυσταλλική ζώνη («chill zone»), η οποία χαρακτηρίζεται από μικρό πάχος και μέγεθος κόκκων [50]. Όσον αφορά στους ορείχαλκους, κράματα Cu-Sn-Al και κράματα Cu-Al αναφέρεται στη βιβλιογραφία ότι η μικροκρυσταλλική ζώνη που σχηματίζεται σε αυτά είναι συνήθως πολύ στενή (narrow) [49].

Στη συνέχεια σχηματίζονται μεγαλύτεροι κόκκοι προς το κέντρο του χυτού, κατά μήκος της μέγιστης κλίσης της θερμοκρασίας. Οι πυρήνες στη μικροκρυσταλλική ζώνη είναι τυχαία προσανατολισμένοι και η ανάπτυξη τους είναι ανταγωνιστική, δηλαδή εν τέλει συνεχίζουν να αναπτύσσονται εκείνοι με την κατάλληλη κατεύθυνση και ταχύτερη ανάπτυξη. Οι κόκκοι αυτοί σχηματίζουν εν τέλει τη βασαλική ζώνη (columnar zone). Η ζώνη αυτή ευνοείται σε αργούς ρυθμούς απόψυξης, επειδή οι αργοί αυτοί ρυθμοί δημιουργούν χαμηλό ρυθμό πυρήνωσης σε σύγκριση με τον ρυθμό ανάπτυξης, επιτρέποντας στην ανάπτυξη να ξεπεράσει την πυρήνωση [49]. Επομένως, όταν ο ρυθμός απόψυξης είναι γρήγορος τότε η ζώνη αυτή μπορεί να μην δημιουργηθεί.

Τέλος, όταν ο ρυθμός απόψυξης γίνει πολύ γρήγορος η στερεοποίηση προχωρά με ευρεία πυρηνοποίηση και επομένως ο ρυθμός πυρήνωσης είναι πολύ υψηλός. Αυτό οδηγεί σε ανεξάρτητη πυρήνωση στο εσωτερικό του τήγματος όπου οι πυρήνες, χωρίς κανένα εμπόδιο στην ανάπτυξη σε όλη τους την περιφέρεια, αναπτύσσονται σε ισαξονικούς κόκκους. Έτσι δημιουργείται η ισαξονική ζώνη στο κέντρο του χυτού [49].

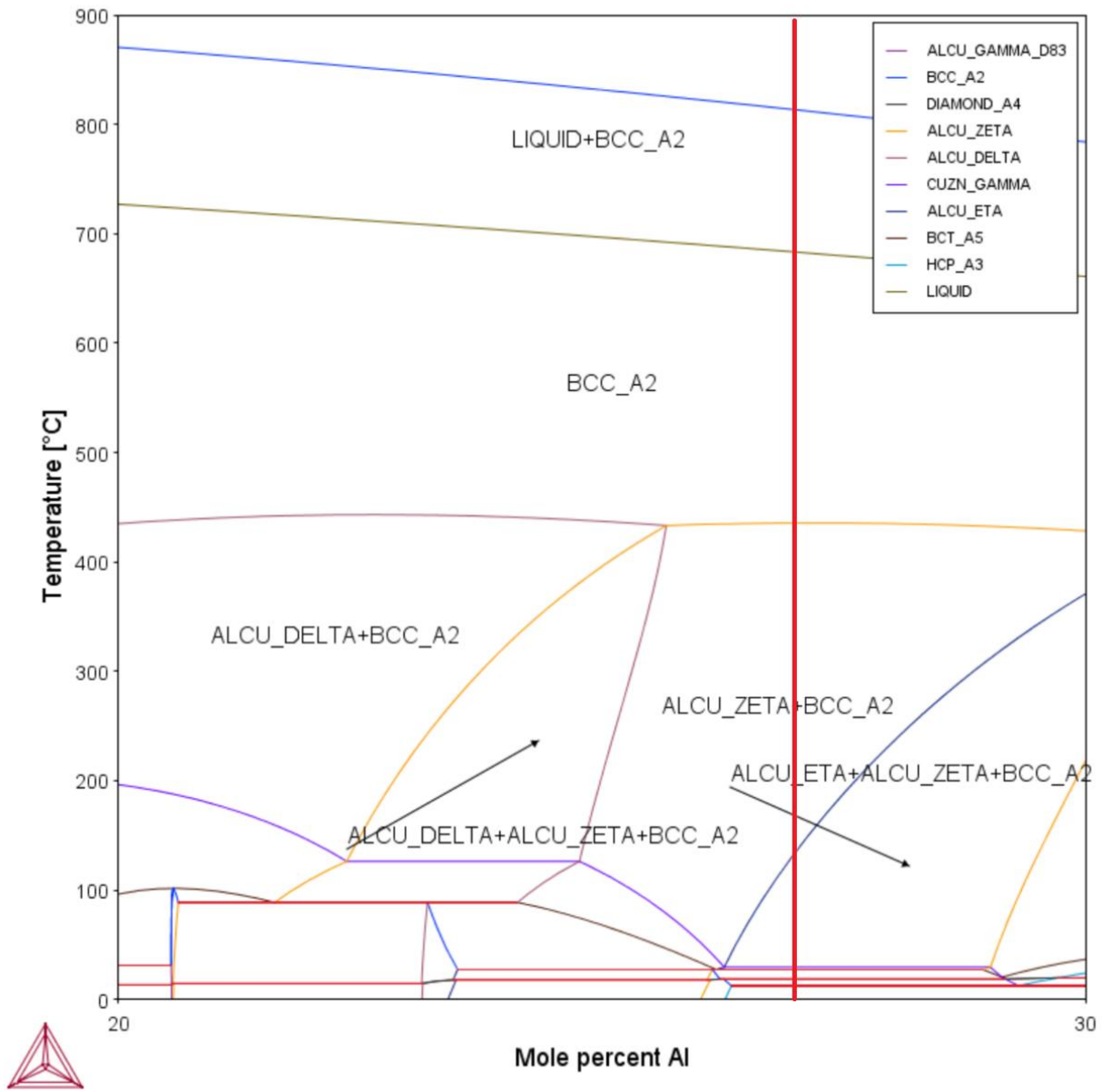
5. Πειραματικό Μέρος

5.1. Σχεδιασμός Νέας Σύστασης – Λογισμικό Thermo-Calc

Έχοντας ως στόχο τον σχεδιασμό ενός κράματος, το οποίο θα συνδέει τους συμβατικούς ορείχαλκους με τη στρατηγική σχεδιασμού των κραμάτων υψηλής εντροπίας, πραγματοποιήθηκε χρήση του λογισμικού Thermo-Calc προκειμένου να γίνει μία αρχική πρόβλεψη των περιεχόμενων φάσεων. Τα συστατικά στοιχεία του κράματος επιλέχθηκαν να είναι ο χαλκός (Cu), το αλουμίνιο (Al), ο ψευδάργυρος (Zn) και ο κασσίτερος (Sn). Τα κράματα Cu-Zn αποτελούν εξ ορισμού τους ορείχαλκους, ενώ η επιλογή του Al έγινε με στόχο ο σχεδιασμός του κράματος να προσομοιάζει τα κράματα LWHEAs. Επιπλέον, το σύστημα Cu-Zn-Al παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα όπως φαίνεται στην βιβλιογραφία [19]. Ο κασσίτερος, αποτελεί συχνή προσθήκη στα κράματα ορειχάλκων και ορισμένες φορές επιδρά θετικά στις μηχανικές ιδιότητες [28]. Επομένως, τα στοιχεία Cu-Zn-Al-Sn συχνά συναντώνται σε συμβατικά κράματα, δεν έχει δοκιμαστεί όμως η προσέγγιση σύμφωνα με τον σχεδιασμό των HEAs, ο οποίος απαιτεί την ύπαρξη τουλάχιστον 4 στοιχείων με ποσοστό 5 % at. και πάνω το καθένα.

Το Thermo-Calc είναι ένα πακέτο λογισμικού που χρησιμοποιείται για την εκτέλεση θερμοδυναμικών υπολογισμών και διαγραμμάτων φάσης για συστήματα πολλαπλών συστατικών. Η βάση δεδομένων που χρησιμοποιήθηκε ήταν η SSOL04, και η θεωρητική διερεύνηση πραγματοποιήθηκε με σκοπό την εύρεση ενός συστήματος, που σε κάποιο θερμοκρασιακό εύρος θα βρίσκεται μονοφασική περιοχή, έτσι ώστε να πραγματοποιηθούν θερμικές κατεργασίες, και συγκεκριμένα ομογενοποιήσεις.

Μετά από σχετική εκτενή διερεύνηση, βρέθηκε ότι για την σύσταση $\text{Cu}_{40}\text{Al}_{27}\text{Zn}_{25}\text{Sn}_8$ (% at.) το λογισμικό υπολογίζει μονοφασική περιοχή BCC_A2 σε θερμοκρασιακό εύρος 450-700°C (Διάγραμμα 1). Ακόμη, στο διάγραμμα προβλέπεται ο σχηματισμός των φάσεων αλουμινίου ζ και η σε χαμηλότερες θερμοκρασίες.



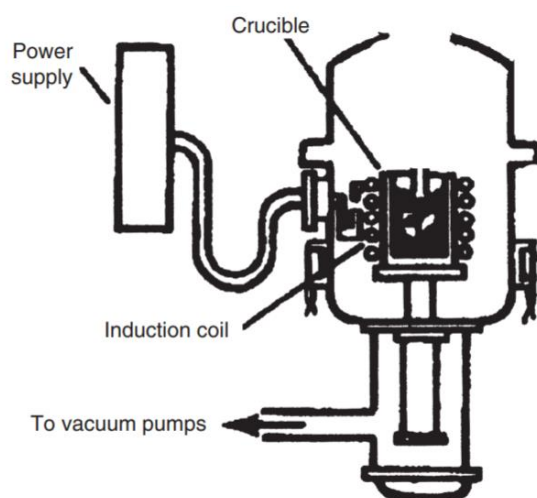
Διάγραμμα 1. Διάγραμμα φάσης κράματος Cu₄₀Al₂₇Zn₂₅Sn₈ όπως υπολογίστηκε από το λογισμικό Thermo-Calc (SSOL04)

Πριν από τη χύτευση, αποφασίστηκε η τελική σύσταση του κράματος να μεταβληθεί σε Cu₄₀Al₃₀Zn₂₅Sn₅ (at. %), έτσι ώστε να περιοριστεί περαιτέρω η πιθανότητα σχηματισμού αδιάλυτων σωματιδίων Sn.

5.2. Διαδικασία Παραγωγής

5.2.1. Χύτευση με επαγωγή υπό κενό - Vacuum Induction Melting (VIM)

Η χύτευση του κράματος $\text{Cu}_{40}\text{Al}_{30}\text{Zn}_{25}\text{Sn}_5$ πραγματοποιήθηκε σε φούρνο τήξης επαγωγής κενού («Vacuum Induction Melting – VIM») στο πανεπιστήμιο του Sheffield, με την χρήση του μηχανήματος Arcast - SC 100 (Εικόνα 6). Η μέθοδος VIM προσφέρει μεγαλύτερο έλεγχο στη σύσταση και την ομοιογένεια των κραμάτων από άλλες διαδικασίες τήξης κενού [51-52]. Τα βασικότερα μέρη της διάταξης είναι ο θάλαμος κενού, το σύστημα δημιουργίας συνθηκών κενού, το πηνίο επαγωγής, η χοάνη (crucible) στην οποία τοποθετούνται οι πρώτες ύλες, το καλούπι χύτευσης και το σύστημα θέρμανσης επαγωγής (Induction Heating System). Μία γενικευμένη εικόνα των βασικών στοιχείων ενός φούρνου VIM παρουσιάζεται παρακάτω (Εικόνα 5).



Εικόνα 5. Βασικά στοιχεία ενός φούρνου VIM (a) παροχή ενέργειας (b) χοάνη (c) πηνίο επαγωγής (d) σύστημα δημιουργίας κενού [52].

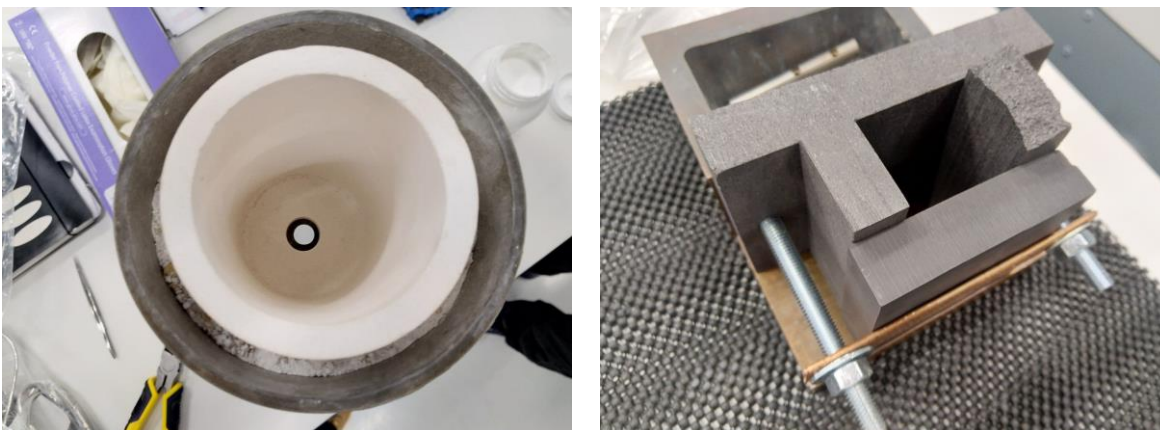
Ένας φούρνος VIM αποτελείται από ένα καλούπι μέσα σε ένα χαλύβδινο κέλυφος, που συνδέεται με ένα σύστημα δημιουργίας κενού. Στο κέντρο του φούρνου βρίσκεται το καλούπι με τα πηνία θέρμανσης και ψύξης και την πυρίμαχη επένδυση. Η θέρμανση γίνεται μέσω ηλεκτρικού ρεύματος που διέρχεται από τα επαγωγικά πηνία. Τα πηνία είναι κατασκευασμένα από χαλκό και ψύχονται με νερό που ρέει μέσω ενός σωλήνα. Η διέλευση ρεύματος μέσω των πηνίων δημιουργεί ένα μαγνητικό πεδίο, που προκαλεί ρεύμα στο φορτίο μέσα στο πυρίμαχο. Η βέλτιστη συχνότητα του επαγωγού πηνίου για τη θέρμανση του υλικού ποικίλλει ανάλογα με το σχήμα, το μέγεθος και την κατάσταση τήξης.



Υπόμνημα	
1	Θάλαμος κενού
2	Χοάνη αλούμινας (crucible)
3	Πηνίο επαγωγής χαλκού
4	Καλούπι άνθρακα
5	Σύστημα θέρμανσης επαγωγής
6	Πίνακας ελέγχου

Εικόνα 6. Εξοπλισμός Arcast - SC 100 του University of Sheffield που χρησιμοποιήθηκε για την χύτευση του υλικού.

Κατά την χύτευση, οι πρώτες ύλες τοποθετήθηκαν σε χοάνη αλούμινας, ενώ το καλούπι για τη χύτευση του κράματος ήταν κατασκευασμένο από άνθρακα. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 7, η χοάνη περιβάλλεται από προστατευτικό δοχείο χάλυβα, και έχει μία οπή στον κάτω τμήμα της. Στην οπή τοποθετείται μία ράβδος η οποία μπορεί να κινηθεί χειροκίνητα. Το καλούπι άνθρακα τοποθετείται κάτω από την χοάνη και οι διαστάσεις του είναι 12,5x5x4 cm.



Εικόνα 7. Χοάνη αλούμινας (αριστερά) και καλούπι άνθρακα (δεξιά) που χρησιμοποιήθηκαν στην χύτευση.

5.2.2. Παραγωγή Δειγμάτων

Για την παραγωγή του κράματος $\text{Cu}_{40}\text{Al}_{30}\text{Zn}_{25}\text{Sn}_5$ χρησιμοποιήθηκαν πρώτες ύλες Cu, Al, Zn και Sn, η καθαρότητα των οποίων ήταν 99.99 wt. % για τα Al, Cu, Sn και 99.9 wt. % για το Zn. Η παραγωγή των δοκιμίων έγινε με την διαδικασία που περιγράφεται στην προηγούμενη παράγραφο, με τη χρήση του φούρνου VIM.

Για την παραγωγή ακολούθηθηκαν τα εξής βήματα:

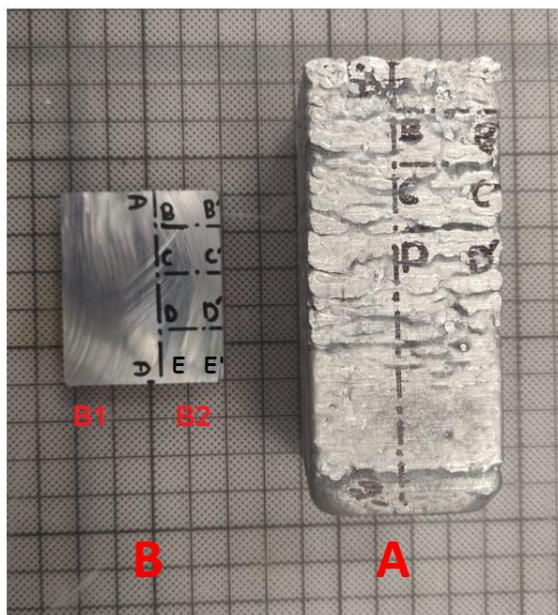
- i. Καθαρισμός του εσωτερικού του φούρνου με τη χρήση σκούπας και ειδικού αλκοολούχου διαλύματος.
- ii. Οι πρώτες ύλες τοποθετήθηκαν στη χοάνη, αφού τοποθετήθηκε η ράβδος στην οπή της στο κάτω μέρος.
- iii. Το καλούπι άνθρακα τοποθετήθηκε κάτω από την χοάνη.
- iv. Σφράγιση του θαλάμου.
- v. Δημιουργία κενού εντός του θαλάμου, μέχρι η πίεση να αποκτήσει την τιμή 5×10^{-5} mbar.
- vi. Προσθήκη αερίου αργού (Ar) μέχρι η πίεση να γίνει 0.7 mbar.
- vii. Εφαρμογή τάσης με αργό ρυθμό έως ότου να παραχθεί ισχύς περίπου 5 – 5.5 kWatt. Προκειμένου να τηχθούν πλήρως οι πρώτες ύλες χρειάστηκαν 40 – 50 λεπτά, λόγω του αργού ρυθμού αύξησης της τάσης.
- viii. Αύξηση της πίεσης στα 0.8 mbar προκειμένου να κατασταλεί ο βρασμός του τήγματος.

- ix. Σε θερμοκρασία 960 °C αφαιρέθηκε η ράβδος από την οπή της χοάνης προκειμένου το υλικό να ρέει στο καλούπι.
- x. Διακοπή της παροχής ενέργειας και αναμονή 40 λεπτών.
- xi. Εξαγωγή χυτού από τον θάλαμο.

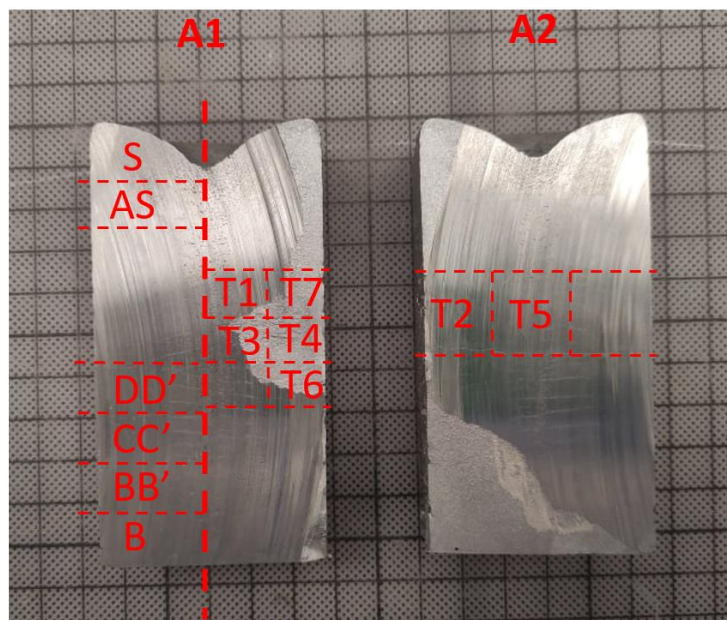
Η διαδικασία αυτή πραγματοποιήθηκε δύο φορές για την χύτευση δύο χυτών του ίδιου κράματος (C1, C2), με την διαφορά ότι στο δεύτερο χυτό C2 η θερμοκρασία χύτευσης αυξήθηκε στους 990 °C για τη βελτιστοποίηση των ρεολογικών δεδομένων. Η συνολική ποσότητα υλικού που χυτεύτηκε ήταν δύο (2) χυτά βάρους 1.200 gr το καθένα και διαστάσεων 12,5x5x4 cm.

5.3. Μελετώμενα Δείγματα

Τα ληφθέντα δείγματα μελετήθηκαν στο πλαίσιο της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας προέκυψαν από δύο χυτεύσεις (2). Το πρώτο δείγμα (Δείγμα Α) προέκυψε από ολόκληρο το χυτό C2 είχε διαστάσεις 12,5x5x4 cm, ενώ το δεύτερο (Δείγμα Β), προέκυψε από εγκάρσια τομή του χυτού C1 διαστάσεων 1,5x5x4 cm, η οποία λήφθηκε από το κέντρο του χυτού C1 (Εικόνα 8).



Εικόνα 8. Το χυτό C2 (Δείγμα Α) και η εγκάρσια τομή του χυτού C1 (Δείγμα Β).



Εικόνα 9. Τομές που πραγματοποιήθηκαν στο Δείγμα Α.

Για την μελέτη του δείγματος Α πραγματοποιήθηκε κοπή κατά τον μεγάλο άξονα, επομένως λήφθηκαν δύο νέα δείγματα Α1 και Α2 (Εικόνα 9). Το δείγμα Α2 προωθήθηκε προς λείανση, στίλβωση και μακροπροσβολή προκειμένου να μελετηθούν οι ζώνες χύτευσης. Για το δείγμα Α1 πραγματοποιήθηκε κοπή σε περισσότερα δείγματα (εγκάρσιες τομές) προκειμένου να μελετηθούν φαινόμενα διαφορισμού στην κατάσταση as-cast. Επομένως, για τον σκοπό αυτό προκύπτουν έξι (6) νέα δείγματα Α-Β, Α-ΒΒ', Α-CC', Α-DD', Α-AS' και Α-S από το κάτω μέρος του χυτού έως την επιφάνεια του αντίστοιχα (Εικόνα 9).

Για την μελέτη του δείγματος Β ακολουθήθηκε παρόμοια διαδικασία. Αρχικά, πραγματοποιήθηκε κοπή κατά το μεγάλο, προκύπτοντας έτσι δύο νέα δείγματα Β1 και Β2. Το δείγμα Β1 προωθήθηκε επίσης προς λείανση, στίλβωση και μακροπροσβολή για την μελέτη των ζωνών χύτευσης. Για το δείγμα Β2 πραγματοποιήθηκε κοπή σε περισσότερες εγκάρσιες τομές και προέκυψαν τέσσερα (4) νέα δείγματα Β-ΒΒ', Β-CC', Β-DD' και Β-EE' προκειμένου να μελετηθούν φαινόμενα διαφορισμού στην κατάσταση as-cast (Εικόνα 8).

Όσον αφορά το κομμάτι των θερμικών κατεργασιών, τα δείγματα που προωθήθηκαν προς θερμική κατεργασία είναι συνολικά επτά (7), και λήφθηκαν από τα δείγματα Α1 και Α2 από το κέντρο του χυτού. Τα δείγματα T1, T3, T4, T6 και T7 λήφθηκαν από το Α1, ενώ τα T2 και T5 από το Α2 με

τον τρόπο που απεικονίζεται στην (Εικόνα 9). Να σημειωθεί ότι η κοπή των T2 και T5 πραγματοποιήθηκε μετά το πέρας της μελέτης της μακροπροσβολής του A2.

Εν κατακλείδι, τα τελικά δείγματα που θα μελετηθούν είναι συνολικά 19 και συνοψίζονται στον Πίνακας 2:

Πίνακας 2. Δείγματα προς μελέτη και σύντομη περιγραφή τους

Δείγματα	Περιγραφή
A-S, A-AS, A-BB', A-CC', A-DD', A-B	Δείγματα as cast, τομές από το δείγμα A1
B-BB', B-CC', B-DD', B-EE'	Δείγματα as-cast, τομές από το δείγμα B2
A2, B1	Δείγματα προς μακροπροσβολή για τη μελέτη των ζωνών στερεοποίησης
T1, T2, T3, T4, T5, T6, T7	Δείγματα προς θερμική κατεργασία

Για τα παραπάνω δείγματα προηγήθηκε μεταλλογραφική προετοιμασία και ακολούθησε ο χαρακτηρισμός της μικροδομής και της σκληρότητας για τα 6+4 as-cast δείγματα και τα 7 δείγματα μετά την θερμική κατεργασία. Επομένως, για το χαρακτηρισμό αυτό χρησιμοποιήθηκαν μέσα οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, καθώς και σκληρομέτρηση Vickers.

5.4. Διαδικασία Θερμικών Κατεργασιών

Στο πλαίσιο της πειραματικής διαδικασίας, πραγματοποιήθηκαν θερμικές κατεργασίες σε επιλεγμένα δείγματα. Σκοπός της διαδικασίας αυτής ήταν να διερευνηθεί ο σχηματισμός και η σταθερότητα των φάσεων σε σχέση με τη θερμοκρασία. Προκειμένου να επιτευχθεί αυτό, πραγματοποιήθηκαν επτά διαφορετικές θερμικές κατεργασίες σε θερμοκρασία 550°C. Η επιλογή της θερμοκρασίας αυτής έγινε σύμφωνα με το διάγραμμα φάσης που υπολογίστηκε στο ThermoCalc, το οποίο προέβλεπε τον σχηματισμό μονοφασικής περιοχής BCC σε εκείνη την θερμοκρασία. Προκειμένου να γίνει κατανοητό ποιες σχηματιζόμενες φάσεις είναι υψηλής και χαμηλής θερμοκρασίας, πραγματοποιήθηκαν βαφή σε νερό (water quench – WQ), απόψυξη στον αέρα (air cooling – AC) και απόψυξη εντός του θαλάμου του φούρνου (furnace cooling – FC). Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν θερμικές κατεργασίες για 8, 16 και 24 ώρες, οι οποίες παρουσιάζονται στον Πίνακας 3 μαζί με τον τρόπο απόψυξης.

Πίνακας 3. Παράμετροι θερμικών κατεργασιών που πραγματοποιήθηκαν.

Δείγμα	Χρόνος (hrs)	Τρόπος απόψυξης
T1	8	WQ
T2	16	AC
T3	24	WQ
T4	8	AC
T5	16	WQ
T6	24	FC
T7	16	FC

5.5. Μεταλλογραφική Προετοιμασία

Η μεταλλογραφική προετοιμασία των δειγμάτων αποτελείται από τέσσερα βασικά στάδια, τα οποία εν συντομία είναι η κοπή, ο εγκιβωτισμός, η λείανση και η στίλβωση. Όλες οι τομές που περιεγράφηκαν στην προηγούμενη παράγραφο πραγματοποιήθηκαν με τη χρήση δισκοτόμου Struers Discotom-100 και τροχού Struers 30A30. Στη συνέχεια ακολούθησε ο εγκιβωτισμός των δέκα δειγμάτων as-cast (A-B, A-BB', A-CC', A-DD', A-AS', A-S, B-BB', B-CC', B-DD' και B-EE'). Σκοπός είναι η συγκράτηση των άκρων του δείγματος και η προστασία τους κατά την προετοιμασία. Έγινε χρήση ρητίνης Struers Epofix Resin η οποία αναμίχθηκε με Epofix Hardener, όπου κάθε 100 ml ρητίνης αναμίχθηκαν με 11 ml σκληρυντικού και ο χρόνος αναμονής ήταν πάνω από 10 ώρες.

Μετά την προώθηση του δείγματος A2 προς μακροπροσβολή και την λήψη των αποτελεσμάτων, πραγματοποιήθηκε κοπή των επτά δειγμάτων προς θερμικές κατεργασίες (T1, T2, T3, T4, T5, T6, T7), εγκιβωτισμός, λείανση και στίλβωση. Αυτό συνέβη διότι τα δείγματα T2 και T5 κόπηκαν από το κεντρικό τμήμα του χυτού A2. Οι διαδικασίες και οι παράμετροι που ακολούθηθηκαν είναι οι ίδιες των δειγμάτων as-cast.

5.5.1. Λείανση και στίλβωση δειγμάτων μακροπροσβολής

Μέσω της παρατεταμένης στίλβωσης με υδατικό διάλυμα αδαμαντόπαστας αναδεικνύεται το ανάγλυφο των δοκιμίων λόγω της διαφορετικής σκληρότητας των περιεχόμενων φάσεων αλλά και του διαφορετικού κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού των κόκκων. Για την λείανση και στίλβωση των δειγμάτων A2 και B1 πραγματοποιήθηκε λείανση στο χέρι με τη χρήση του λειαντικού Struers RotoPol-35, και χρησιμοποιήθηκαν χαρτιά λείανσης SiC των 80, 220, 550, 800,

1200 και 4000 grit (SiC/inch²) με τη σειρά που αναφέρονται. Έπειτα πραγματοποιήθηκε στίλβωση με τη χρήση πανιού MD mol και αδαμαντόπαστας 3 μm.

5.5.2. Λείανση και στίλβωση δειγμάτων μεταλλογραφικής μελέτης

Για την λείανση και στίλβωση των εγκιβωτισμένων δειγμάτων έγινε χρήση του αυτόματου λειαντικού Struers Tegamin-30. Για τη λείανση χρησιμοποιήθηκαν χαρτιά λείανσης SiC των 220 grit για 1 λεπτό, των 500 grit για 2 λεπτά και των 1200 grit για 2 λεπτά. Η στίλβωση πραγματοποιήθηκε με τη χρήση πανιών στίλβωσης σε τρία στάδια. Στο πρώτο στάδιο χρησιμοποιήθηκε πανί MD mol με αδαμαντόπαστα MoI B3 (3 μm) για 7 λεπτά, στο δεύτερο στάδιο πανί MD nap με αδαμαντόπαστα Nap B1 (1 μm) για 7 λεπτά και στο τρίτο στάδιο πανί MD chem για 10 λεπτά με χρήση κολλοειδούς πυριτίας OP-U.

5.6. Μακροπροσβολή

Προκειμένου να γίνει μελέτη των ζωνών χύτευσης στα δείγματα A2 και B1 είναι απαραίτητο να υποβληθούν σε μακροπροσβολή. Προκειμένου να γίνει σωστή επιλογή του κατάλληλου διαλύματος για την προσβολή ενός υλικού, πρέπει να ληφθούν υπόψιν οι ακόλουθοι παράγοντες [53]:

- Το διάλυμα πρέπει να προσβάλλει ομοιόμορφα ολόκληρη την επιφάνεια του υλικού, αποκαλύπτοντας ικανοποιητικά τα δομικά συστατικά και τις ανομοιογένειες του υλικού.
- Η σύσταση του διαλύματος θα πρέπει να είναι απλή, το οποίο σημαίνει ότι η παρασκευή πρέπει να είναι εύκολη και οικονομική.
- Το μέσο προσβολής θα πρέπει να παραμένει σταθερό κατά την χρήση και την αποθήκευση του.
- Το διάλυμα θα πρέπει να είναι ασφαλές για τον χρήστη.

Οι μακροπροσβολές δύναται να πραγματοποιηθούν είτε εν θερμώ είτε σε θερμοκρασίες δωματίου. Στην δεύτερη περίπτωση, τα βέλτιστα αποτελέσματα λαμβάνονται όταν η επιφάνεια του υλικού έχει στιλβωθεί.

Κατά την πειραματική διαδικασία, οι μακροπροσβολές πραγματοποιήθηκαν όλες σε θερμοκρασία δωματίου με την μέθοδο της εμβάπτισης των δειγμάτων στο διάλυμα. Ακολούθησε ξέπλυμα της επιφάνειας των δειγμάτων με νερό και αιθανόλη.

Για την μακροπροσβολή των δύο δειγμάτων του χυτού, πραγματοποιήθηκαν δοκιμές με έξι (6) διαφορετικά προσβλητικά μέσα, τα οποία παρουσιάζονται στον Πίνακας 4 με τους αντίστοιχους χρόνους εμφάνισης.

Πίνακας 4. Συστάσεις και χρόνος εμφάνισης των μέσων μακροπροσβολής που χρησιμοποιήθηκαν

Προσβλητικό μέσο	Δ1	Δ2	Δ3	Δ4	Δ5	Δ6
Σύσταση	1 g FeCl ₃ 5 ml HCl 200 ml C ₂ H ₅ OH	25 ml H ₂ O 15 ml HNO ₃ 45 ml HCl 15 ml HF	10 ml HNO ₃ 90 ml H ₂ O	50 ml HNO ₃ 50 ml H ₂ O	30 ml HCl 10 g FeCl ₃ 120 ml H ₂ O	50 ml HNO ₃ 5 g AgNO ₃ 50 ml H ₂ O
Χρόνος εμφάνισης (sec)	400	300	300	30	60	20-30

Το μέσο προσβολής Δ1 είχε χρησιμοποιηθεί για μακροπροσβολή σε αντίστοιχη έρευνα σχετικά με κράματα υψηλής και μέσης εντροπίας Cu-Zn-Mn-Ni-(Sn) [6]. Το διάλυμα Δ2 είναι το λεγόμενο προσβλητικό μέσο Tucker's, και χρησιμοποιείται ευρέως για μακροπροσβολή σε κράματα αλουμινίου [53]. Τα διαλύματα Δ3, Δ4, Δ5 και Δ6 χρησιμοποιούνται για την μακροπροσβολή κραμάτων χαλκού και ορειχάλκων [54].

Για την αξιολόγηση των μακροπροσβολών και τον χαρακτηρισμό των χαρακτηριστικών που έγιναν ορατά, οι προσβεβλημένες επιφάνειες μελετήθηκαν με τη χρήση του στερεογραφικού μικροσκοπίου Nikon SMZ 1500.

5.7. Οπτική Μικροσκοπία

5.7.1. Οπτικό Μικροσκόπιο

Το οπτικό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί ορατό φως σε συνδυασμό με ένα σύστημα φακών για την μεγέθυνση εικόνων. Το δείγμα τοποθετείται συνήθως σε μηχανοκίνητη επιφάνεια και φωτίζεται από διάχυτη πηγή φωτός. Τα δύο εξαρτήματα που παίζουν σημαντικό ρόλο στην διαμόρφωση της εικόνας είναι ο αντικειμενικός φακός, ο οποίος συλλέγει το φως που διαθλάται από το δείγμα και σχηματίζει μεγεθυμένη πραγματική εικόνα, και ο συμπυκνωτής φακός («condenser lens»), ο οποίος εστιάζει το φως από την πηγή σε μια μικρή περιοχή του δείγματος. Η εικόνα του δείγματος

προβάλλεται μέσω του συστήματος φακών σε ένα σύστημα απεικόνισης. Η εικόνα μπορεί να καταγραφεί από φωτοευαίσθητες κάμερες, με σκοπό την δημιουργία της μικρογραφίας. Στα μικροσκόπια υπάρχουν δύο διαφορετικοί σχεδιασμοί, τα ανάστροφα και τα ορθά [55].

Για τον χαρακτηρισμό των δειγμάτων χρησιμοποιήθηκαν μέσα οπτικής μικροσκοπίας, και συγκεκριμένα το ανάστροφο οπτικό μικροσκόπιο Nikon Epihot 300, σε συνδυασμό με το λογισμικό «Image-Pro plus». Στόχος ήταν μία πρώτη παρατήρηση των περιεχόμενων φάσεων στα δέκα δείγματα as-cast, καθώς και στα επτά θερμικά κατεργασμένα δείγματα, μετά την ολοκλήρωση της στίλβωσης (επιφάνεια as-polished).

5.7.2. Στερεοσκοπικό μικροσκόπιο

Τα στερεογραφικά μικροσκόπια, ή στερεοσκόπια, ανήκουν στην κατηγορία των οπτικών μικροσκοπίων και χρησιμοποιούνται για εφαρμογές χαμηλής μεγέθυνσης. Τα στερεομικροσκόπια προσφέρουν δυνατότητες που είναι πολύτιμες σε καταστάσεις όπου η τρισδιάστατη παρατήρηση και αντίληψη του βάθους και της αντίθεσης είναι κρίσιμης σημασίας για την ερμηνεία της δομής του δείγματος. Αυτά τα όργανα είναι επίσης χρήσιμα σε περιπτώσεις που ο όγκος ενός δείγματος είναι μεγάλος και απαιτείται άνετος χώρος εργασίας. Στα στερεομικροσκόπια χρησιμοποιούνται ανακλώμενες (επισκοπικά) και μεταδιδόμενες (διασκοπικά) πηγές φωτός για την εξέταση των δειγμάτων, ή και συνδυασμός και των δύο. Η πηγές φωτός ποικίλουν, και μπορεί να ρυθμιστεί τόσο η ένταση όσο και η θέση της πηγής, έτσι ώστε να γίνουν ορατά τα επιθυμητά χαρακτηριστικά της επιφάνειας ενός δείγματος [56].

Για τον χαρακτηρισμό των μακροπροσβολών στα δείγματα A2 και B1, καθώς και την μελέτη των ζωνών χύτευσης, χρησιμοποιήθηκε το στερεοσκόπιο Nikon SMZ 1500 (Εικόνα 10). Λόγω του μεγάλου μεγέθους των δειγμάτων, χρησιμοποιήθηκαν χαμηλές μεγεθύνσεις (x0.75, x1.0).



Εικόνα 10. Στερεοσκόπιο Nikon SMZ 1500, ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε..

5.8. Μικροσκληρομέτρηση Vickers

Κατά την μικροσκληρομέτρηση κατά Vickers χρησιμοποιείται διεισδυτής με σχήμα τετραεδρικής πυραμίδας με γωνία ανοίγματος 136° (Εικόνα 11). Η μονάδα μέτρησης της σκληρότητας Vickers είναι kg/mm^2 και υπολογίζεται σύμφωνα με τη σχέση [57]:

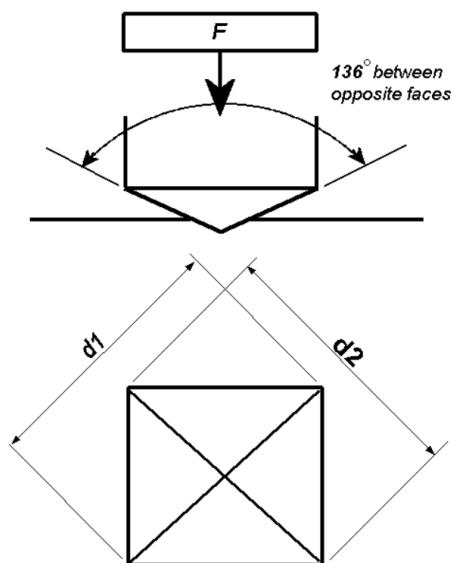
$$HV \text{ ή } VP_N = 1.854 \frac{F}{d^2}$$

Εξίσωση 1. F: η δύναμη που εφαρμόζεται και d: μέση τιμή των διαγωνίων του αποτυπώματος.

Για την διεξαγωγή των μικροσκληρομετρήσεων χρησιμοποιήθηκε μικροσκληρόμετρο Duramin-40 M1, και το φορτίο ορίστηκε 200g. Πραγματοποιήθηκαν 10 τυχαίες σκληρομετρήσεις για καθένα από τα δείγματα as-cast, ενώ για τα θερμικά κατεργασμένα δείγματα έγινε χρήση καννάβου, όπου η οριζόντια και η κάθετη απόσταση κάθε μέτρησης ήταν 0,5 cm. Για τα θερμικά

κατεργασμένα δείγματα, στα T2 και T5 πραγματοποιήθηκαν 12 σκληρομετρήσεις στο καθένα ενώ στα υπόλοιπα δείγματα από 10 στο καθένα, λόγω της μεγαλύτερης επιφάνειας τους.

Επιπλέον, πραγματοποιήθηκαν μικροσκληρομετρήσεις σε συγκεκριμένη φάση στα δείγματα T5 και T7. Σε κάθε δείγμα πραγματοποιήθηκαν 10 τυχαίες μετρήσεις με φορτίο 1 g.



Εικόνα 11. Σχηματική αναπαράσταση της δοκιμής Vickers. [58]

5.9. Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (SEM)

Για την καλύτερη παρατήρηση των δειγμάτων σε υψηλή μεγέθυνση, είναι απαραίτητη η χρήση μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM). Στην ηλεκτρονική μικροσκοπία μια εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων κατά την αλληλεπίδρασή της με το δείγμα παράγει διάφορα σήματα τα οποία ανιχνεύονται από ανιχνευτές διαφόρων τύπων για συγκεκριμένες μετρήσεις. Στην περίπτωση ενός ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης, συνήθως εντοπίζονται δύο τύποι σήματος: τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons - BSE) και τα δευτερεύοντα ηλεκτρόνια (Secondary Electrons Imaging - SEI). Οι εικόνες BSE δίνουν πληροφορίες για την σύσταση του δείγματος, αφού τα άτομα με μικρότερο ατομικό αριθμό αποτυπώνονται πιο σκουρόχρωμα ενώ αυτά με μεγαλύτερο ατομικό αριθμό πιο ανοιχτόχρωμα. Οι εικόνες SEI δίνουν πληροφορίες για την τοπογραφία [59]. Η ηλεκτρονική μικροσκοπία σε συνδυασμό με ανάλυση EDS (Energy Dispersive X-ray Spectroscopy) ή EDX (Energy Dispersive X-Ray Analysis) παρέχει πληροφορίες σχετικά με την σύσταση του δείγματος. Η ανάλυση αυτή χρησιμοποιεί τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια.

Στη συγκεκριμένη μελέτη έγινε χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης SEM JEOL JSM-IT800, όπου λήφθηκαν εικόνες υψηλής ανάλυσης αλλά και δεδομένα στοιχειακή ανάλυσης. Οι στοιχειακές αυτές αναλύσεις έγιναν με τη χρήση της μεθόδου Electron Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS). Όσο αφορά τις μικρογραφίες οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων ή “backscatter electrons” (BSE), αυτές λήφθηκαν με εφαρμοζόμενη τάση 20 kV. Πέρα από την στοιχειακή ανάλυση και τον χαρακτηρισμό των φάσεων και της σύστασης τους, σκοπός αυτής της ανάλυσης είναι η παρατήρηση φαινομένων διαφορισμού σε κάθε δείγμα αλλά και δημιουργία χαρτών με την κατανομή των στοιχείων. Τα δείγματα που μελετήθηκαν ήταν τρία as cast A-S, A-DD’ και A-B, καθώς και τρία θερμικά κατεργασμένα T2, T5 και T7.

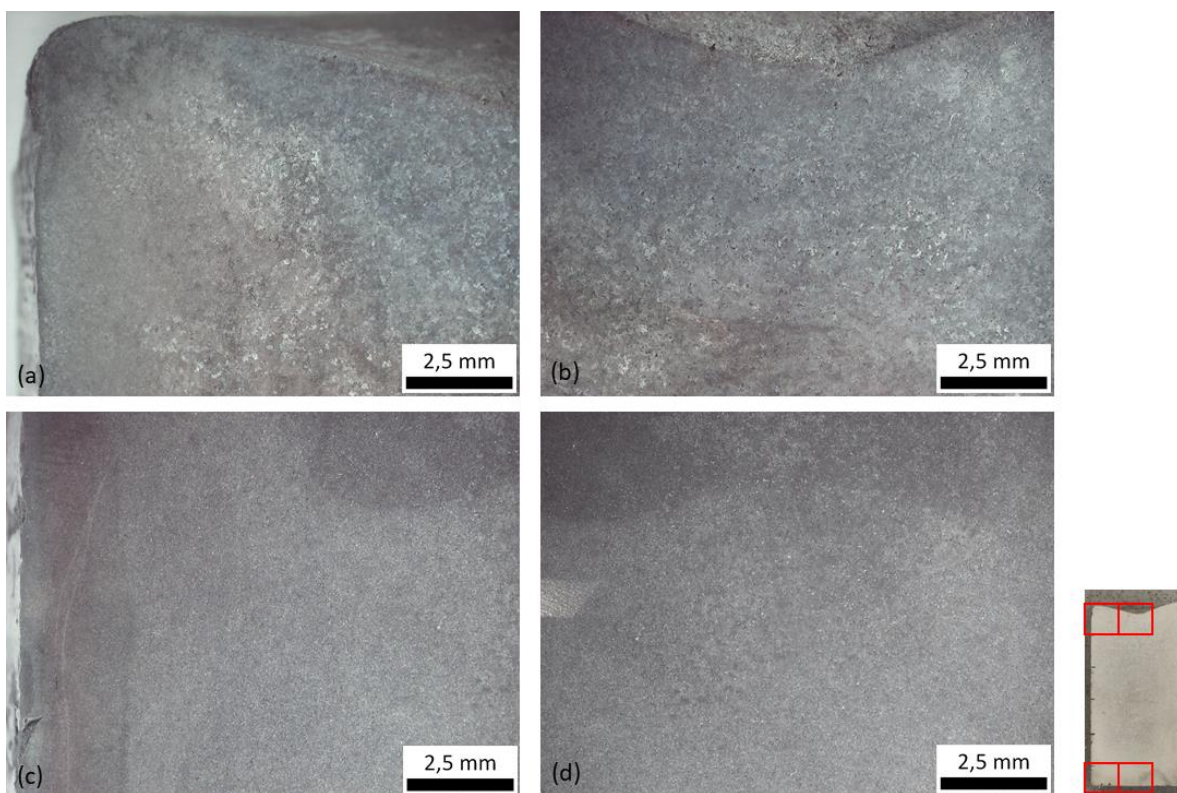
6. Παρουσίαση Αποτελεσμάτων

6.1. Μικροδομή χυτού

6.1.1. Αναζήτηση κατάλληλου Μέσου Προσβολής

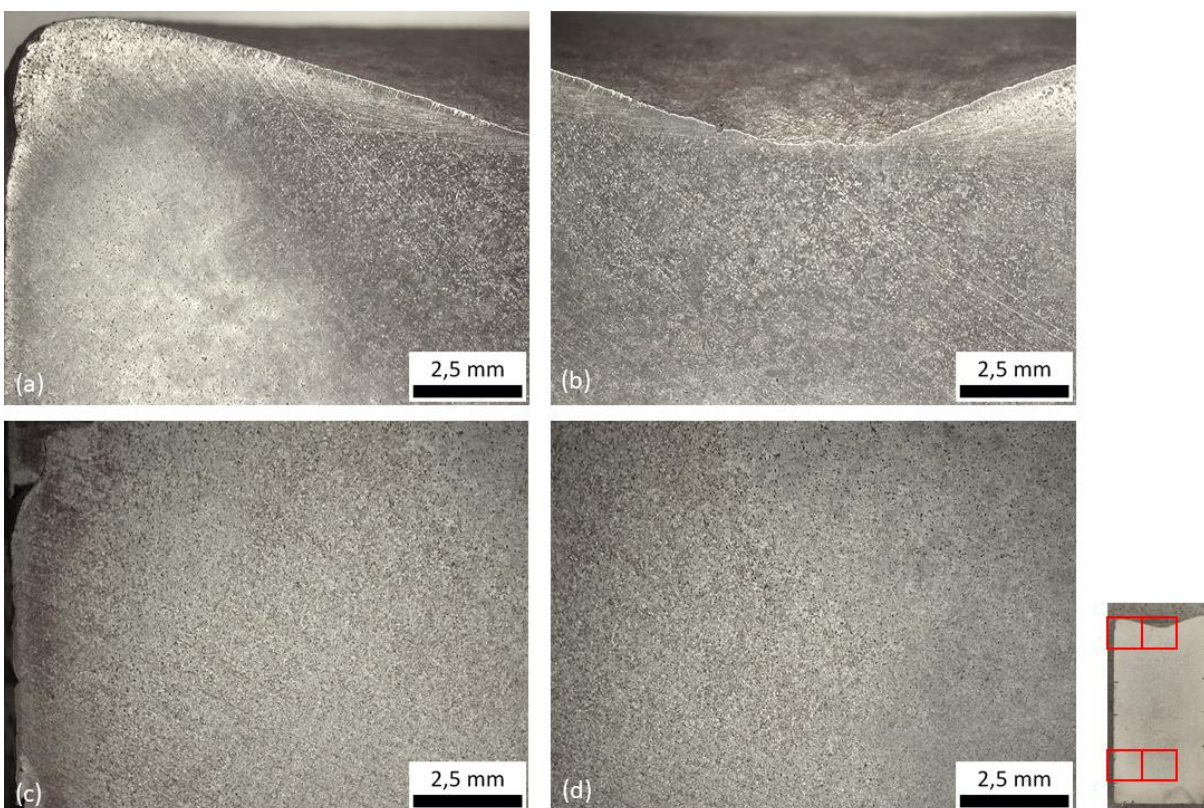
Όπως έχει ήδη αναφερθεί προηγουμένως, πραγματοποιήθηκε εμβάπτιση των δύο δειγμάτων A2 και B1 εντός του εκάστοτε διαλύματος σε θερμοκρασία δωματίου. Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι μακροσκοπικές παρατηρήσεις κατά την εμβάπτιση, καθώς και εικόνες από στερεογραφικό μικροσκόπιο όπου γίνεται εμφανής η δομή των δύο χυτών.

Το διάλυμα Δ1 δεν φάνηκε να έχει καμία επίδραση σε κανένα από τα δύο δείγματα, καθώς παρά το μεγάλο χρονικό διάστημα παραμονής του στο διάλυμα, δεν έγινε ορατή καμία μεταβολή στην επιφάνεια του. Επομένως, κρίθηκε ακατάλληλο για την προσβολή του υλικού.



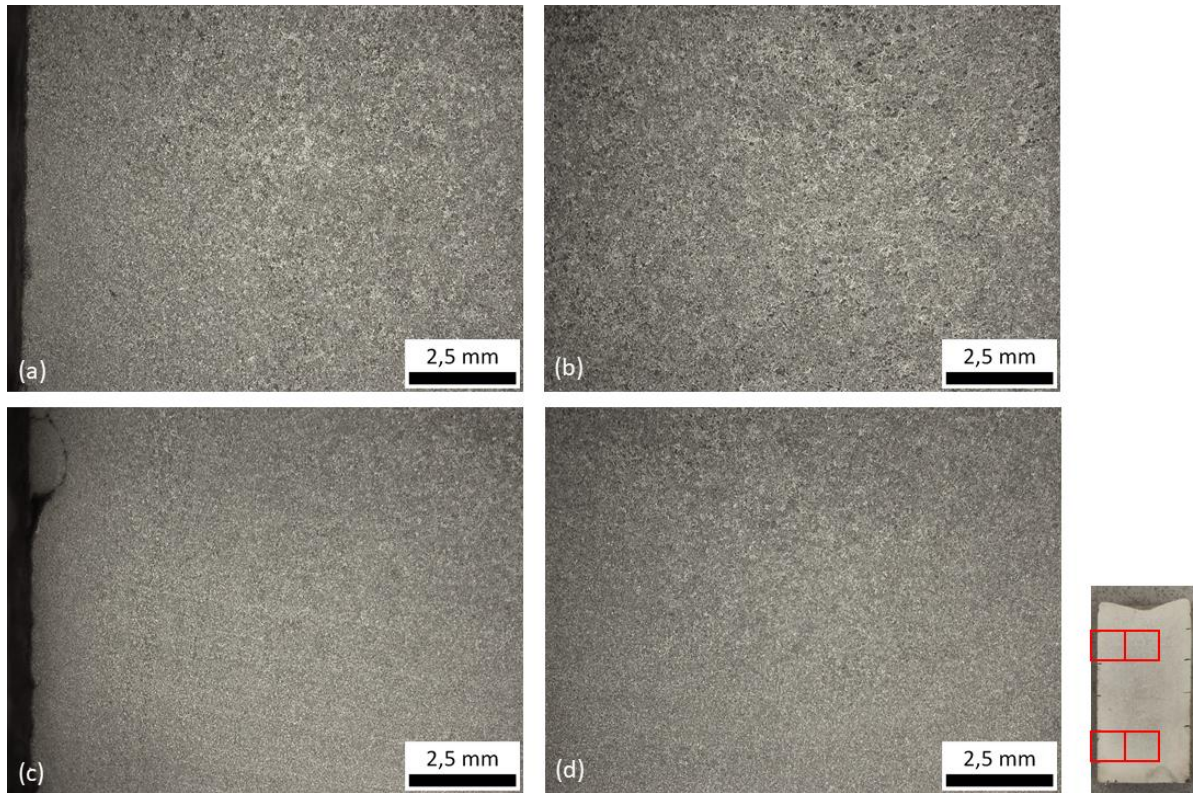
Εικόνα 12. Επιφάνεια δείγματος A2 μετά την προσβολή με το διάλυμα Δ2 (Tucker's) (a) ανώτερο αριστερό τμήμα (b) ανώτερο μεσαίο τμήμα (c) κατώτερο αριστερό τμήμα (d) κατώτερο μεσαίο τμήμα. Προσβολή μόνο του άνω τμήματος του χυτού.

Το διάλυμα Δ2 (Tucker's etch) προσέβαλε το δείγμα A2, όχι όμως ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια του. Η περιοχή που προσβλήθηκε περισσότερο ήταν το άνω κεντρικό τμήμα του χυτού, το τμήμα δηλαδή που βρίσκεται πιο κοντά στην επιφάνεια του, ενώ το κατώτερο και το μέσο τμήμα του δεν επηρεάστηκε. Αντιθέτως, το δείγμα Β φάνηκε να έχει προσβληθεί σε ικανοποιητικό βαθμό στο μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειάς του.



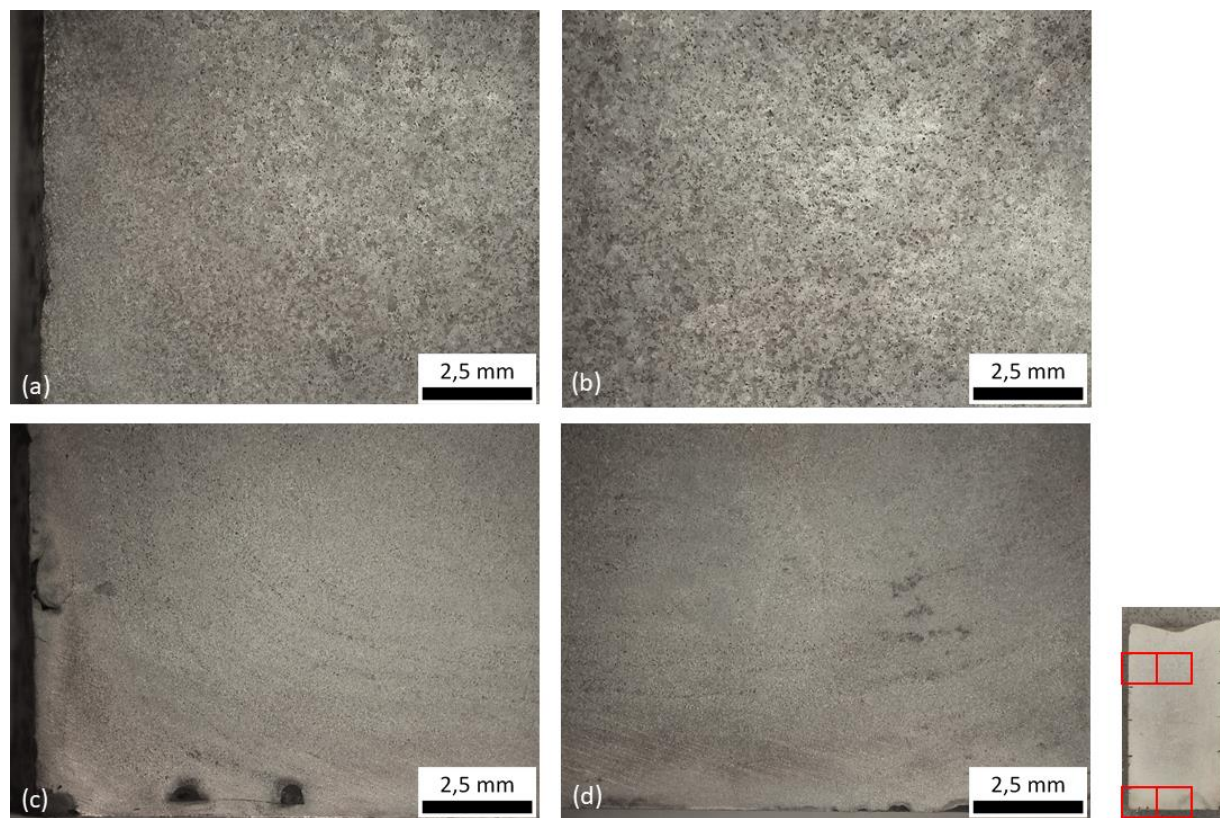
Εικόνα 13. Επιφάνεια δείγματος A2 μετά την προσβολή με το διάλυμα Δ3 (αραιό HNO_3) (a) ανώτερο αριστερό τμήμα (b) ανώτερο μεσαίο τμήμα (c) κάτω αριστερό τμήμα (d) κάτω μεσαίο τμήμα. Προσβολή μόνο του κάτω τμήματος του χυτού.

Το διάλυμα Δ3 (αραιό HNO_3) δεν προσέβαλε ομοιόμορφα το δείγμα A2. Κατά την εμβάπτιση το κατώτερο μέρος του χυτού προσβλήθηκε πρώτα, ενώ για την προσβολή του μεσαίου μέρους απαιτήθηκε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Στο ανώτερο τμήμα του παρατηρήθηκαν σημάδια υπερπροσβολής, χωρίς να αποκαλύπτονται χαρακτηριστικά της δομής (Εικόνα 13). Το δείγμα Β προσβάλλεται ικανοποιητικά σε όλη την επιφάνεια του.



Εικόνα 14. Επιφάνεια δείγματος A2 μετά την προσβολή με το διάλυμα Δ4 (πυκνό HNO_3) (a) άνω αριστερό τμήμα (b) άνω μεσαίο τμήμα (c) κάτω αριστερό τμήμα (d) κάτω μεσαίο τμήμα. Ομοιόμορφη προσβολή σε όλη την επιφάνεια.

Το διάλυμα Δ4 (πυκνό HNO_3) προσβάλλει ικανοποιητικά και τα δύο δείγματα A2 και B, καθώς η προσβολή πραγματοποιήθηκε ομοιόμορφα σε ολόκληρη της επιφάνεια τους (Εικόνα 14).



Εικόνα 15. Επιφάνεια δείγματος A2 μετά την προσβολή με το διάλυμα Δ5 (FeCl_3) (a) άνω αριστερό τμήμα (b) άνω μεσαίο τμήμα (c) κατώτερο αριστερό τμήμα (d) κατώτερο μεσαίο τμήμα. Προσβολή μόνο του άνω τμήματος του χυτού.

Όσον αφορά στο διάλυμα Δ5 (FeCl_3), όπως και τα Δ2 και Δ3, δεν προσέβαλε ομοιόμορφα το δείγμα σε ολόκληρη την επιφάνεια του. Στην περίπτωση του Δ5 το ανώτερο τμήμα του χυτού A2 προσβάλλεται πρώτα, ενώ για το μεσαίο τμήμα απαιτήθηκε μεγαλύτερο χρονικό διάστημα. Το κατώτερο τμήμα του χυτού δεν προσεβλήθη (Εικόνα 15). Αντιθέτως, όπως και στις περισσότερες περιπτώσεις, η προσβολή του δείγματος B είναι ικανοποιητική και ομοιόμορφη σε ολόκληρη την επιφάνεια του.

Τέλος, όσο φορά το διάλυμα Δ6 (AgNO_3), παρά το μικρό χρόνο εμβάπτισης των δειγμάτων, εμφανίζονται σημάδια υπερπροσβολής από τα πρώτα δευτερόλεπτα παραμονής τους στο διάλυμα, και επομένως κρίθηκαν ακατάλληλα.

Το δείγμα B1 παρουσίασε ικανοποιητικά αποτελέσματα με τα περισσότερα διαλύματα που δοκιμάστηκαν, καθώς συνήθως οι κόκκοι που αποκαλύπτονταν ήταν ευκρινείς. Επομένως, για την αξιολόγηση των προσβλητικών μέσων σημαντικότερο ρόλο έπαιξε το δείγμα A2, όπου το διάλυμα

Δ3 του πυκνού νιτρικού οξέος ήταν το μοναδικό που η προσβολή ήταν ομοιόμορφη σε όλη την επιφάνεια του.

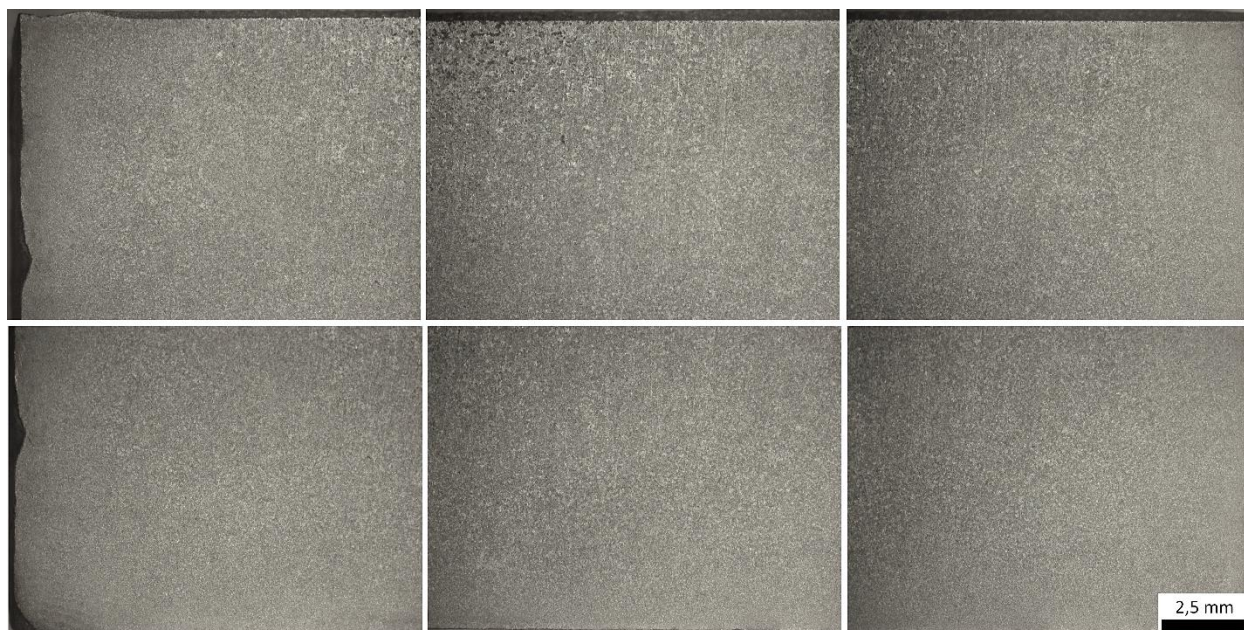
6.1.2. Μελέτη Ζωνών Χύτευσης και Δομικών Χαρακτηριστικών

Από τα έξι προσβλητικά μέσα που δοκιμάστηκαν, το διάλυμα Δ4 (πυκνό HNO_3) κρίθηκε πιο επιτυχημένο, καθώς ήταν το μοναδικό που προσέβαλε ομοιόμορφα ολόκληρη την επιφάνεια του χυτού Α2, αποκαλύπτοντας ευκρινείς κόκκους. Ομοίως, η προσβολή του δείγματος Β1 ήταν ικανοποιητική. Επομένως, για τον χαρακτηρισμό και την μελέτη των ζωνών χύτευσης του χυτού Α2, καθώς και των δομικών χαρακτηριστικών που αποκαλύφθηκαν, θα χρησιμοποιηθούν οι επιφάνειες που έχουν προσβληθεί από το πυκνό HNO_3 .

Παρακάτω παρουσιάζεται μία συνολική εικόνα για ολόκληρη την επιφάνεια των δειγμάτων Α2 και Β1 έπειτα από την προσβολή με πυκνό HNO_3 (Εικόνα 16 & Εικόνα 17).

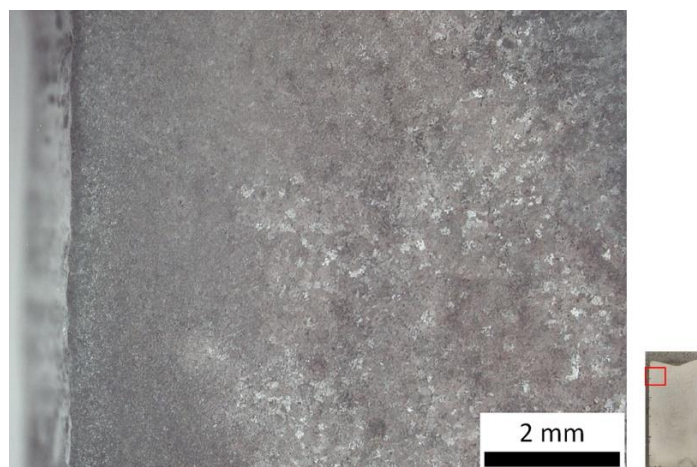


Εικόνα 16. Επιφάνεια δείγματος A2 έπειτα από προσβολή με διάλυμα Δ4 (πυκνό HNO₃).



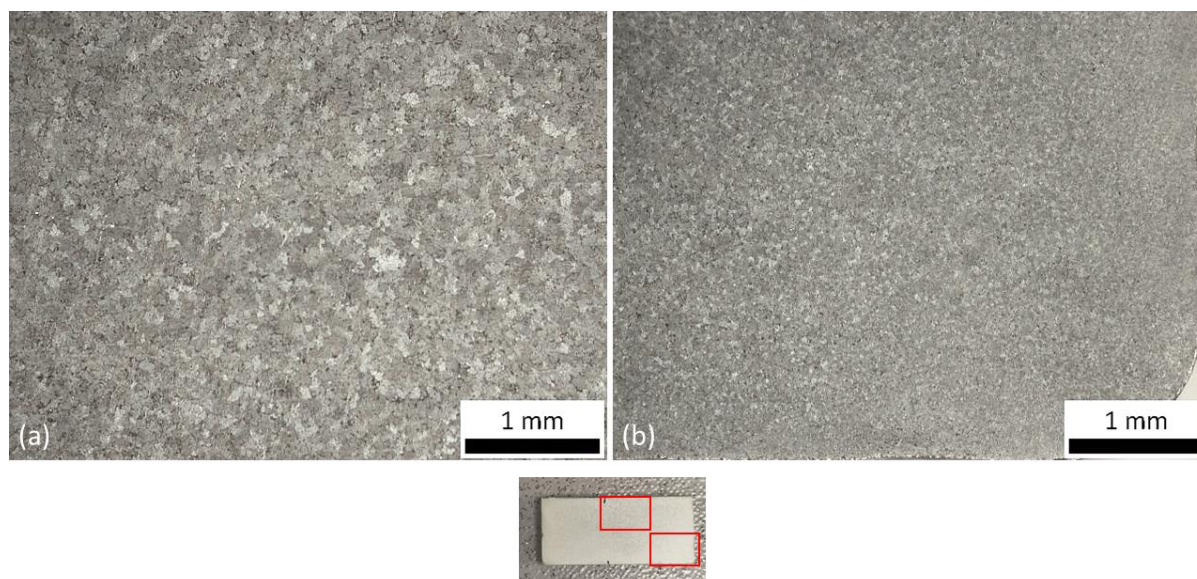
Εικόνα 17. Επιφάνεια δείγματος B1 έπειτα από προσβολή με διάλυμα Δ4 (πυκνό HNO₃).

Από την Εικόνα 16 είναι εμφανές ότι στο χυτό απουσιάζει πλήρως η βασαλτική ζώνη χύτευσης, η οποία είναι χαρακτηριστικό των περισσότερων χυτών. Αυτό οφείλεται στον γρήγορο ρυθμό απόψυξης, ο οποίος δεν επέτρεψε τον σχηματισμό των βασαλτικών κόκκων. Επομένως, παρατηρούνται μόνο ισαξονικοί κόκκοι σε ολόκληρη την επιφάνεια του χυτού, το μέγεθος των οποίων είναι ελάχιστο στο κατώτερο τμήμα του χυτού και αυξάνεται καθώς κινούμαστε προς την επιφάνεια.



Εικόνα 18. Αποκάλυψη μικροκρυσταλλικής ζώνης στο άνω αριστερό τμήμα του δείγματος A2 μετά την προσβολή με το διάλυμα Δ2 (Tucker's etch).

Στην επιφάνεια της επαφής του χυτού με το καλούπι παρατηρείται η μικροκρυσταλλική ζώνη στο άνω τμήμα του χυτού, όπως φαίνεται στην Εικόνα 18.



Εικόνα 19. Δείγμα B1 μετά την προσβολή με το διάλυμα Δ3 (αραιό HNO_3) (a) κεντρικό τμήμα κοντά στο κέντρο του χυτού (b) κάτω δεξί τμήμα κοντά στην επαφή του χυτού με το καλούπι.

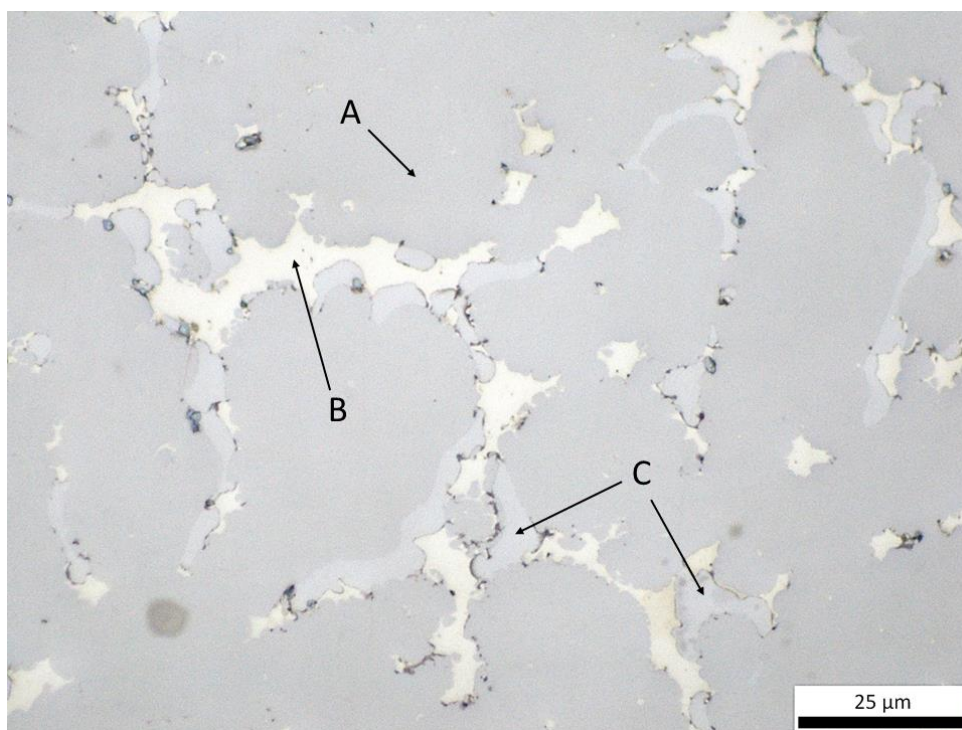
Το δείγμα B1, το οποίο όπως έχει ήδη αναφερθεί πρόκειται για εγκάρσια τομή του 2^{ου} χυτού, παρέχει πληροφορίες σχετικά με την εγκάρσια εμφάνιση των ζωνών χύτευσης. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 19 στην επιφάνεια του χυτού με το καλούπι το μέγεθος των κόκκων είναι ελάχιστο,

ενώ στο κέντρο του χυτού το μέγεθος είναι εμφανώς μεγαλύτερο. Οι κόκκοι είναι ισαξονικοί και απουσιάζει πλήρως η βασαλτική ζώνη.

6.2. Ανάλυση μικροδομών με χρήση Οπτικής Μικροσκοπίας

6.2.1. Δείγματα as-cast

Όπως έχει ήδη αναφερθεί για την μελέτη των σχηματιζόμενων φάσεων και φαινομένων διαφορισμού κατά τη χύτευση, λήφθηκαν τομές από διαφορετικές περιοχές των δειγμάτων A2 και B1. Όσον αφορά το χυτό A2, τα έξι (6) δείγματα A-S, A-AS, A-DD', A-CC', A-BB' και A-B αντιπροσωπεύουν περιοχές του χυτού από την επιφάνεια του (A-S) έως το κατώτατο τμήμα του (A-B) (Εικόνα 9). Ομοίως, τα δείγματα B-BB', B-CC', B-DD' και B-EE' αποτελούν τομές του δείγματος B1 (Εικόνα 8).

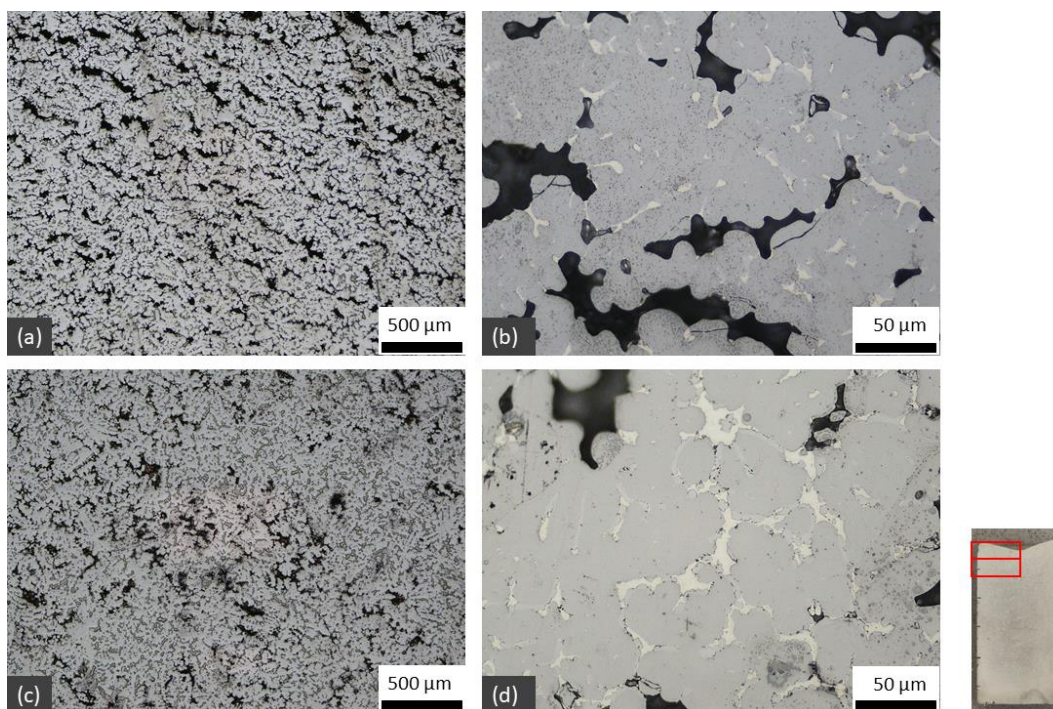


Εικόνα 20. Παρατηρούμενες φάσεις στο δείγμα A-CC'.

Αναφορικά με τη μικροδομή, παρατηρείται η ύπαρξη τριών φάσεων σε όλα τα δείγματα της as-cast κατάστασης. Η φάση που καταλαμβάνει τον μεγαλύτερο όγκο είναι μία σκουρόχρωμη φάση η οποία αποτελεί την μήτρα του υλικού. Η φάση αυτή θα καλείται φάση A. Ακόμη, παρατηρείται η ύπαρξη μίας ανοιχτόχρωμης φάσης B η οποία βρίσκεται ανάμεσα στους κόκκους της A και καταλαμβάνει μικρότερη επιφάνεια. Η τρίτη φάση C που παρατηρείται βρίσκεται περιμετρικά των

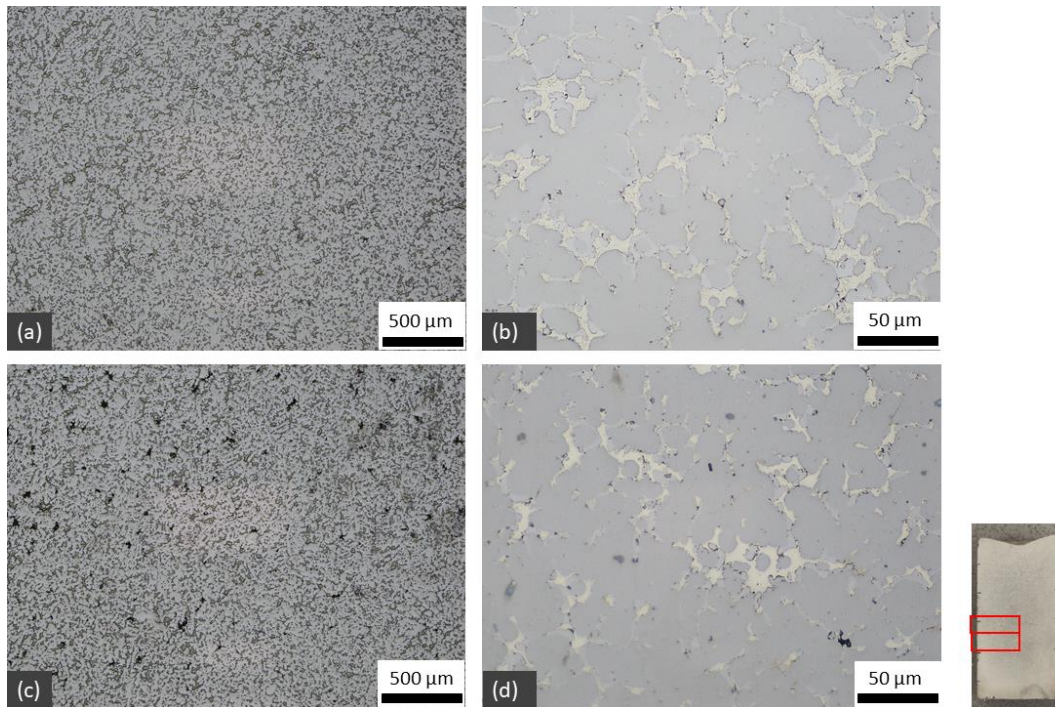
Χύτευση και Μελέτη Θερμικών Κατεργασιών σε Κράμα Υψηλής Εντροπίας

κόκκων της φάσης A και καταλαμβάνει μικρότερο όγκο συγκριτικά με τις άλλες δύο. Η Εικόνα 20 αποτελεί χαρακτηριστική εικόνα της μικροδομής που συναντάται σε όλα τα as-cast δείγματα. Ακόμη, περιμετρικά της φάσης A παρατηρούνται σκουρόχρωμα μικρομερή σωματίδια, τα οποία βρίσκονται ομοιόμορφα κατανεμημένα σε όλα τα δείγματα as-cast.

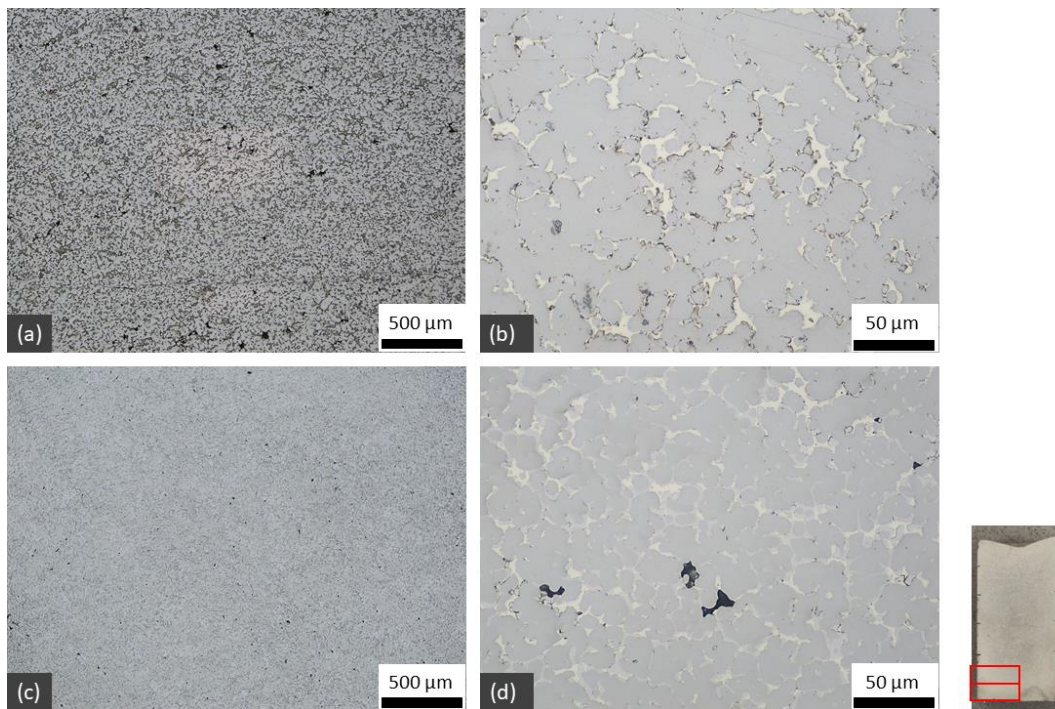


Εικόνα 21. Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των δειγμάτων A-S (a&b) και A-AS (c&d) στην κατάσταση as-polished.

Χύτευση και Μελέτη Θερμικών Κατεργασιών σε Κράμα Υψηλής Εντροπίας

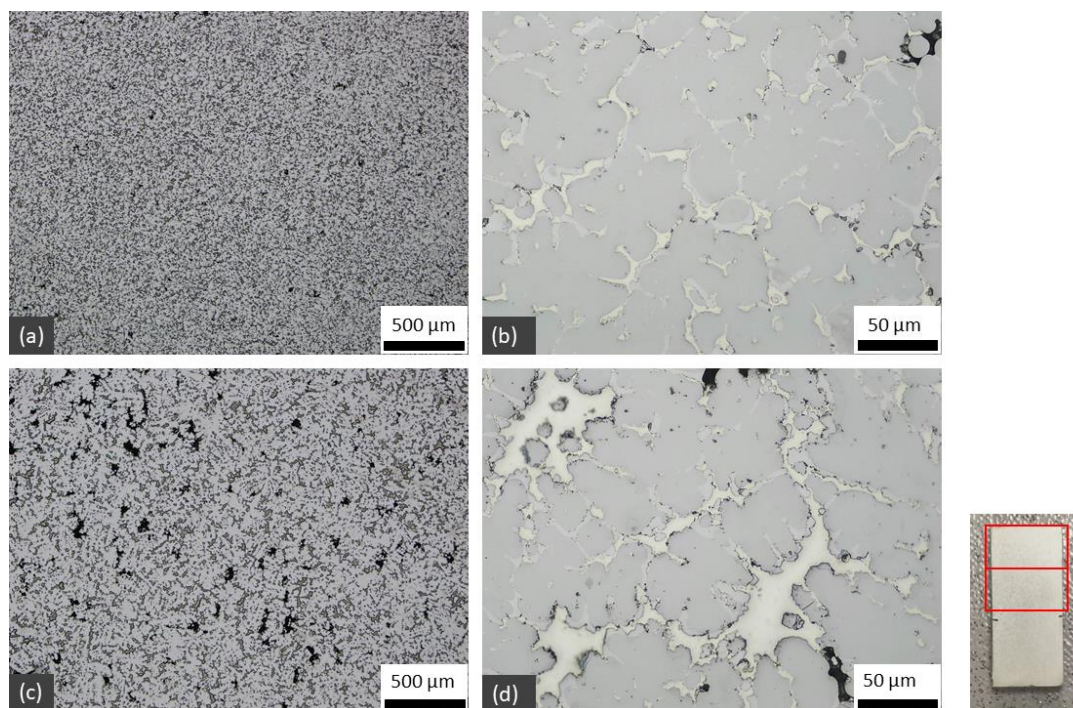


Εικόνα 22. Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των δειγμάτων A-DD' (a&b) και A-CC' (c&d) στην κατάσταση as-polished.

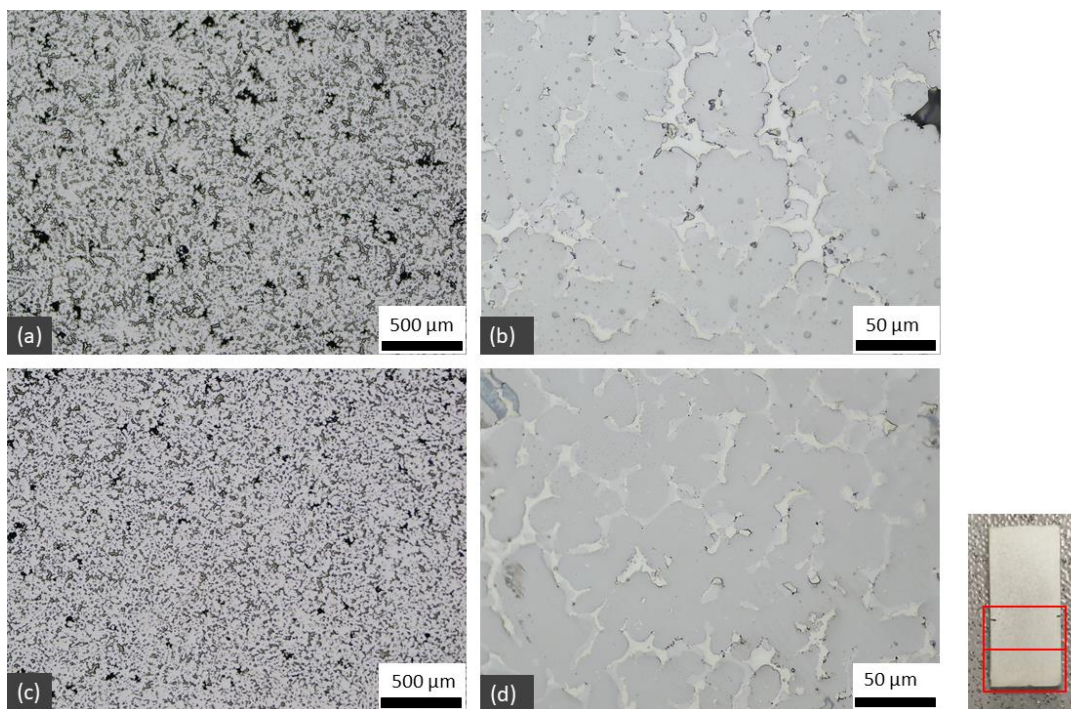


Εικόνα 23. Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των δειγμάτων A-BB' (a&b) και A-B (c&d) στην κατάσταση as-polished.

Όσον αφορά στη σύγκριση των τομών του δείγματος A2, παρατηρείται η έντονη παρουσία πορώδους στα δείγματα A-S και A-AS (Εικόνα 21 (a) & (c)). Αυτό είναι αναμενόμενο, καθώς τα δείγματα αυτά έχουν ληφθεί από το ανώτερο τμήμα του χυτού το οποίο βρίσκεται κοντά στην επιφάνεια και το τήγμα έχει στερεοποιηθεί τελευταίο. Στα δείγματα A-DD' και A-CC' το πορώδες μειώνεται σημαντικά (Εικόνα 22 (a) & (c)), καθώς βρίσκονται στο κεντρικό τμήμα του χυτού. Τέλος, στο δείγμα A-B (Εικόνα 23 (c)) παρατηρείται πλήρης εξάλειψη του πορώδους στο κατώτατο τμήμα του χυτού. Επιπλέον, παρατηρείται η μείωση του μεγέθους των κόκκων προς το κατώτερο τμήμα του χυτού, το οποίο είναι αναμενόμενο καθώς το κατώτερο τμήμα βρίσκεται κοντά στην επαφή του χυτού με το καλούπι και επομένως ο ρυθμός απόψυξης ήταν μεγαλύτερος, άρα και το μέγεθος των κόκκων μικρότερο σε σχέση με το κεντρικό τμήμα του χυτού και την επιφάνεια.



Εικόνα 24. Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των δειγμάτων B-BB' (a&b) και B-CC' (c&d) στην κατάσταση as-polished.

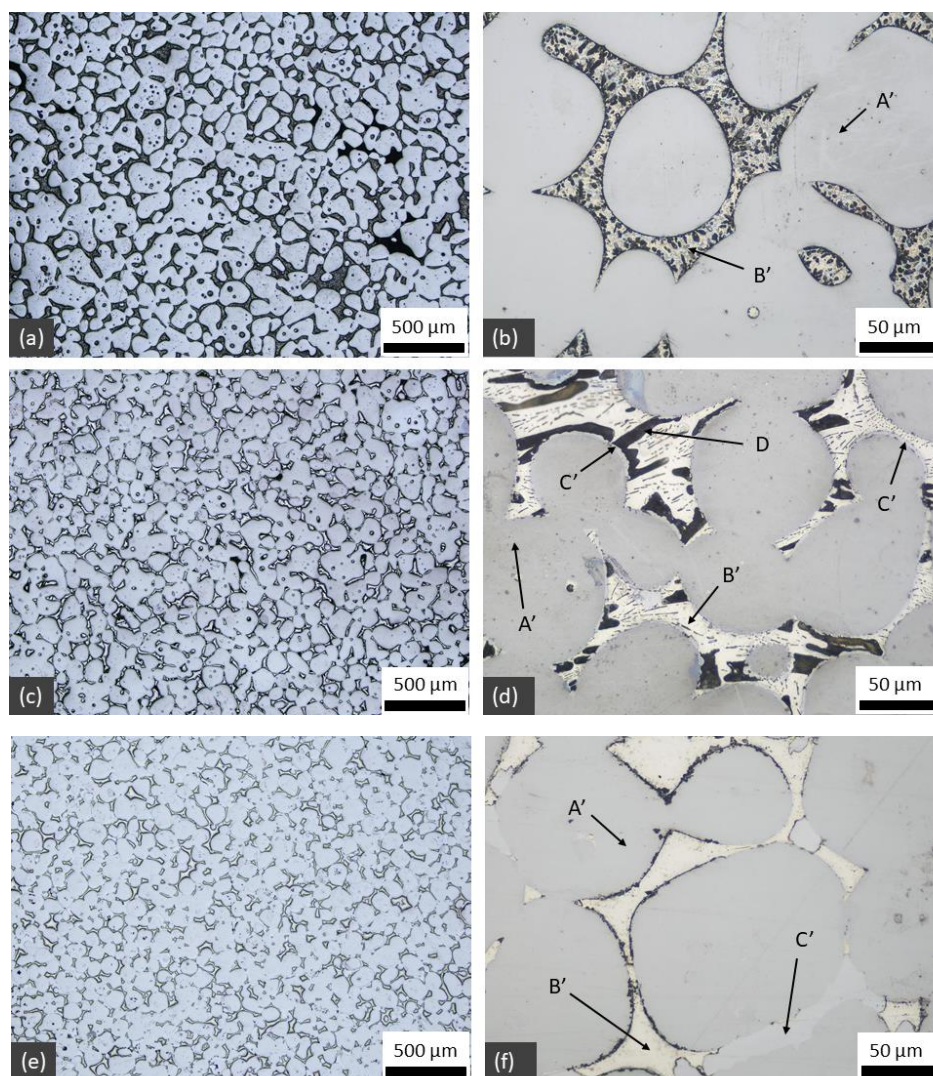


Εικόνα 25. Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των δειγμάτων B-DD' (a & b) και B-EE' (c & d) στην κατάσταση as-polished.

Σχετικά με τη σύγκριση των τομών του δείγματος B, στα δείγματα B-CC' και B-DD', τα οποία προέρχονται από το κεντρικό τμήμα του B1, παρατηρείται η ύπαρξη εντονότερου πορώδους και ελαφρώς μεγαλύτερου μεγέθους κόκκου συγκριτικά με τα B-BB και B-EE' (Εικόνα 24 & Εικόνα 25).

6.2.2. Μικροδομή Θερμικώς Κατεργασμένων Δειγμάτων

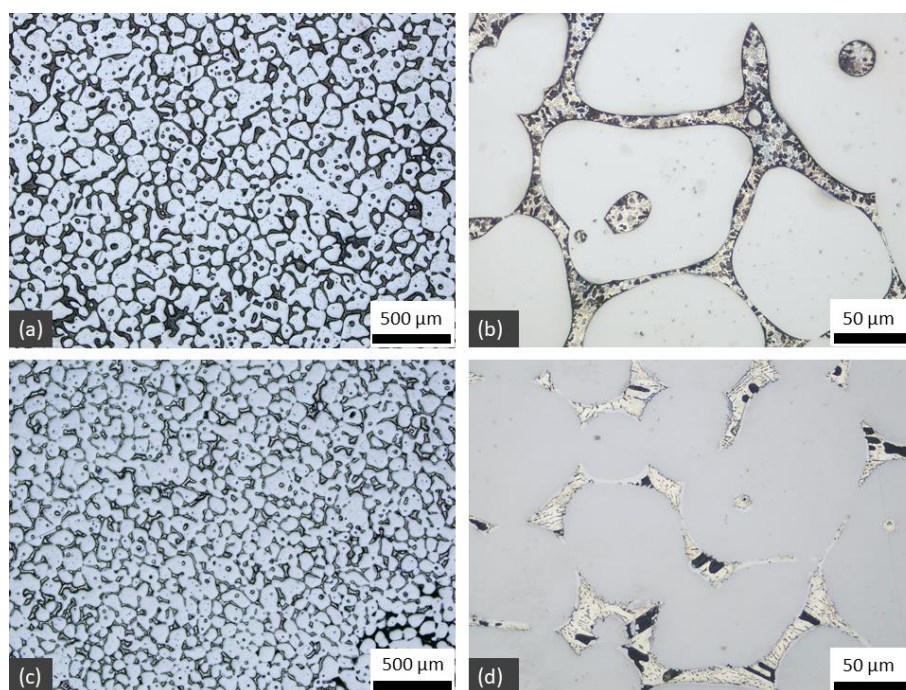
Οι εικόνες των θερμικά κατεργασμένων δειγμάτων που λήφθηκαν από το οπτικό μικροσκόπιο παρέχουν σημαντικές πληροφορίες σχετικά με την μικροδομή και τις περιεχόμενες φάσεις που σχηματίζονται ανάλογα με τον χρόνο κατεργασίας και τον τρόπο απόψυξης. Για την σύγκριση των δεδομένων, οι εικόνες έχουν ταξινομηθεί ανάλογα με τον χρόνο θερμικής κατεργασίας.



Εικόνα 26. Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των θερμικά κατεργασμένων δειγμάτων T5 (16hrs WQ – a & b), T2 (16hrs AC – c & d) και T7 (16hrs FC – e & f)

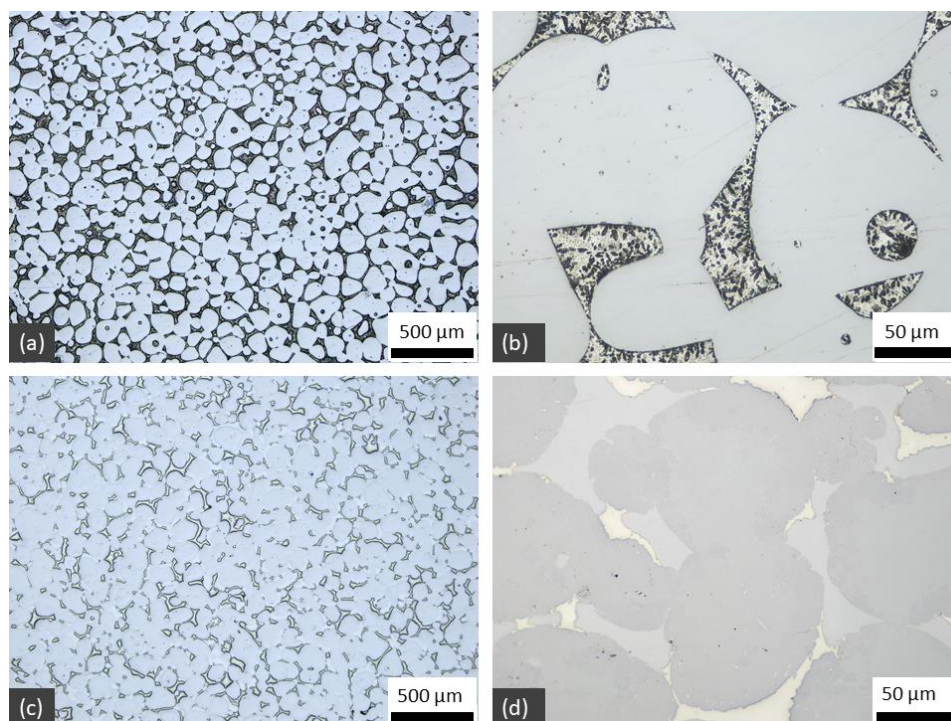
Στην Εικόνα 26 παρουσιάζονται οι μικρογραφίες των δειγμάτων T2, T5 και T7 τα οποία έχουν υποστεί θερμική κατεργασία για 16 ώρες στους 550°C και έπειτα έχουν υποστεί βαφή σε νερό, απόψυξη στον αέρα και απόψυξη εντός του φούρνου αντίστοιχα. Και στις τρεις περιπτώσεις παρατηρείται η ύπαρξη δύο μητρικών φάσεων A' και B' ομοιόμορφα κατανεμημένες, όπου η A' καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό της επιφάνειας. Στο δείγμα T5 (a & b) που έχει υποστεί βαφή σε νερό, παρατηρείται η ύπαρξη σκουρόχρωμων σωματιδίων μικρού μεγέθους ομοιόμορφα κατανεμημένων μέσα στην φάση B'. Στην περίπτωση του δείγματος T2 της απόψυξης στον αέρα (c & d) αντί των σωματιδίων αυτών, παρατηρούνται σκουρόχρωμες ευμεγέθεις φάσεις γραμμικής μορφής (D) και σωματίδια μικρού μεγέθους και βελονοειδούς μορφής ομοιόμορφα κατανεμημένα

μέσα στην φάση Β'. Επιπλέον, περιμετρικά της φάσης Α' παρατηρείται η ύπαρξη μίας ακόμα φάσης C' μικρού μεγέθους, ο σχηματισμός της οποίας δεν παρατηρείται κατά την βαφή στο νερό. Στο δείγμα T7 (e & f) που η απόψυξη έχει πραγματοποιηθεί εντός του φούρνου, παρατηρούνται οι φάσεις Α' και Β' ομοιόμορφα κατανεμημένες, αλλά και η παρουσία της φάσης C' της οποίας ο όγκος είναι μεγαλύτερος συγκριτικά με την απόψυξη στον αέρα. Δεν παρατηρούνται σωματίδια μέσα στην φάση Β' όπως στις προηγούμενες περιπτώσεις, όμως τοπικά παρατηρείται η ύπαρξη σκουρόχρωμων σωματιδίων σφαιρικής μορφής περιμετρικά της φάσης Α'.



Εικόνα 27. Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου θερμικά κατεργασμένων δειγμάτων T1 (8hrs WQ – a & b) και T4 (8hrs AC – c & d)

Στην Εικόνα 27 ακολουθούν οι μικρογραφίες των δειγμάτων που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία για 8 ώρες στους 550°C. Στην περίπτωση αυτή τα δείγματα T1 και T4 έχουν υποστεί βαφή σε νερό και απόψυξη στον αέρα αντίστοιχα. Οι παρατηρούμενες φάσεις ακολουθούν το ίδιο μοτίβο με τις θερμικές κατεργασίες των 16 ωρών. Παρατηρούνται οι ίδιες μητρικές φάσεις Α' και Β' οι οποίες είναι ομοιόμορφα κατανεμημένες, ενώ στην βαφή στο νερό (δείγμα T1) μέσα στην φάση Β' βρίσκονται διάσπορπα σκουρόχρωμα σωματίδια μικρού μεγέθους. Ομοίως με την περίπτωση του δείγματος T2, στο δείγμα T4 βρίσκονται ευμεγέθεις σκουρόχρωμα σωματίδια D και βελονοειδή σωματίδια μικρότερου μεγέθους κατανεμημένα μέσα στην φάση Β'. Ακόμη, στην απόψυξη στον αέρα παρατηρείται η ύπαρξη της φάσης C' περιμετρικά της φάσης Α'.



Εικόνα 28. Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου θερμικά κατεργασμένων δειγμάτων T3 (24hrs WQ – a & b) και T6 (24hrs FC – c & d).

Τέλος, στην περίπτωση των δειγμάτων T3 και T6 που έχουν υποστεί θερμική κατεργασία για 24 ώρες (Εικόνα 28) παρατηρείται η ύπαρξη των μητρικών φάσεων A' και B', ενώ στο δείγμα T6 που έχει αποψυχθεί εντός του φούρνου παρατηρείται η φάση C' περιμετρικά της A'. Κατά την βαφή στο νερό δημιουργούνται σκουρόχρωμα σωματίδια μικρού μεγέθους μέσα στην φάση B', ενώ στην απόψυξη εντός του φούρνου τα σωματίδια αυτά δεν εμφανίζονται.

Σε όλες τις περιπτώσεις, η μήτρα του υλικού αποτελείται από δύο φάσεις, A' και B'. Ανεξαρτήτως χρόνου θερμικής κατεργασίας, κατά την βαφή σε νερό δεν παρατηρείται ο σχηματισμός της φάσης C', ενώ μέσα στην φάση B' παρατηρούνται διασκορπισμένα σωματίδια μικρού μεγέθους. Κατά την απόψυξη στον αέρα, παρατηρείται ο σχηματισμός της φάσης C' περιμετρικά της φάσης A', της οποίας όμως το μέγεθος είναι μικρό, ενώ μέσα στην φάση B' βρίσκονται διάσκορπα σωματίδια δύο τύπων. Τέλος, κατά αργή απόψυξη εντός του φούρνου η φάση C' αποκτά μεγαλύτερο μέγεθος, ενώ δεν υπάρχει παρουσία σωματιδίων μέσα στη φάση B'. Τοπικά, παρατηρούνται σφαιρικά σωματίδια μικρού μεγέθους γύρω από την φάση A', το πλήθος των οποίων φαίνεται να είναι μεγαλύτερο στην περίπτωση της θερμικής κατεργασίας των 16 ωρών συγκριτικά με τις 24 ώρες.

6.3. Ανάλυση Μικροδομής μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας

6.3.1. Μικροδομές χυτών (as-cast)

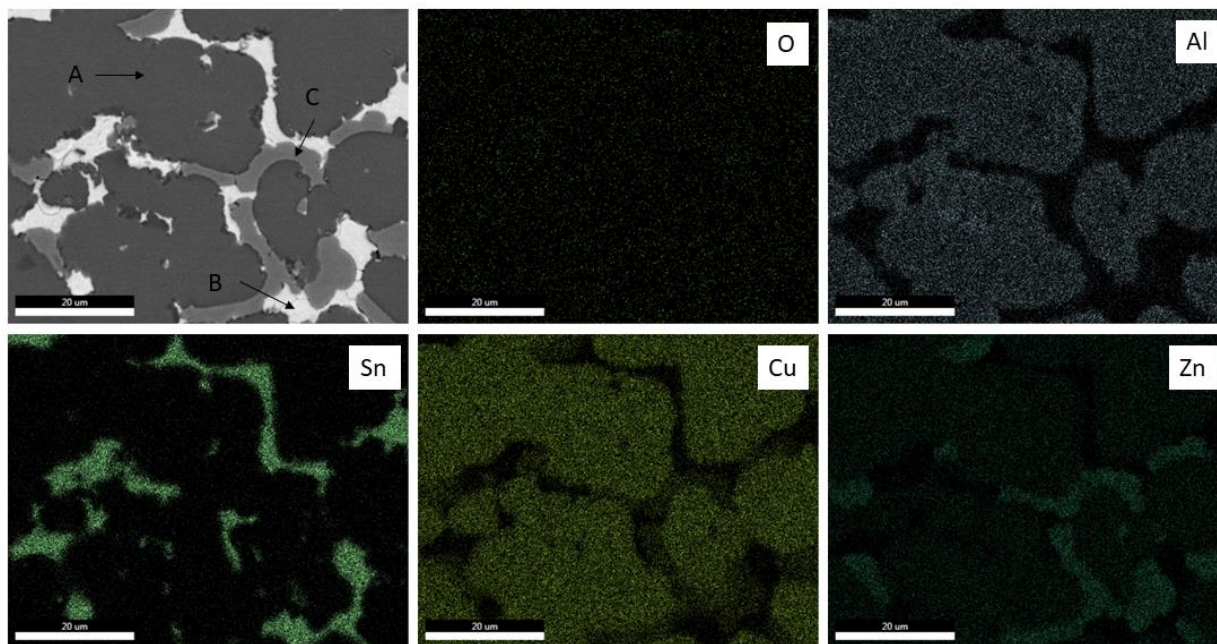
Τα δείγματα as-cast που μελετήθηκαν με τη χρήση SEM ήταν τα A-S, A-B και A-DD'. Η επιλογή των δειγμάτων είχε αρχικά σκοπό την μελέτη του χημικού διαφορισμού στα τρία βασικά τμήματα του χυτού, την επιφάνεια, την μέση και το κατώτατο τμήμα του, με τον υπολογισμό της μέσης σύστασης σε μία περιοχή των δειγμάτων. Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων παρουσιάζονται στον Πίνακα 5.

Πίνακας 5. Χημική ανάλυση των τριών δειγμάτων A-S, A-DD' και A-B σε μεγεθύνσεις 200μm.

	A-S (επιφάνεια χυτού)	A-DD' (μέση χυτού)	A-B (κατώτατο τμήμα χυτού)
Στοιχείο	Atomic %	Atomic %	Atomic %
O	-	0.80	-
Al	18.64	19.33	9.16
Sn	1.73	5.08	5.32
Cu	51.97	48.43	54.67
Zn	27.66	26.35	30.85

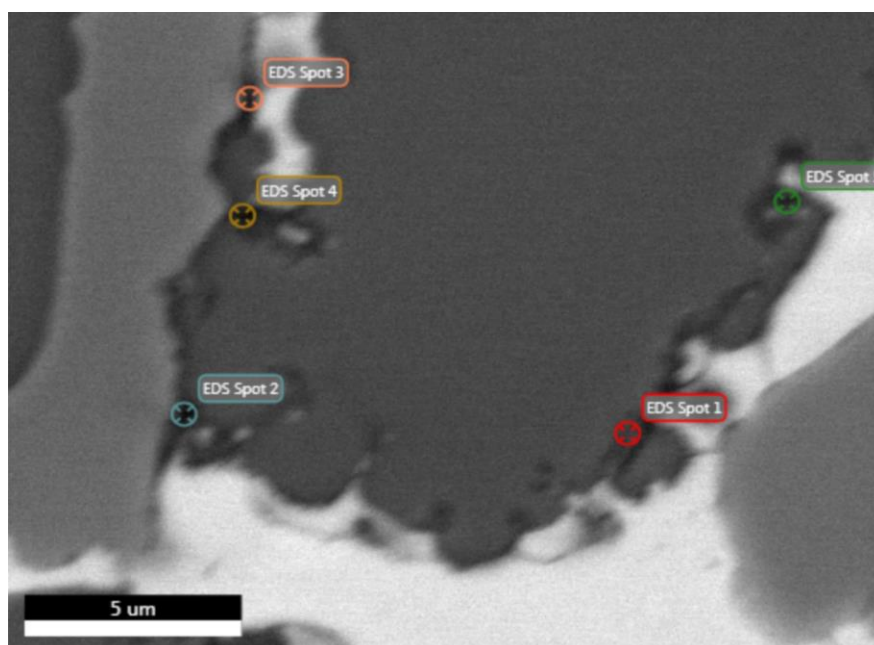
Όπως μπορεί να παρατηρηθεί, τα ποσοστά Cu και Zn παραμένουν σταθερά στα τρία δείγματα, με το ποσοστό του Cu να παρουσιάζει σημαντική απόκλιση σε σχέση με την αρχική σύσταση του υλικού (Cu 40 at.%). Η απόκλιση του ποσοστού Zn από την αρχική σύσταση (25 at.%) δεν είναι σημαντική. Αντιθέτως, το ατομικό ποσοστό του Al παρουσιάζει μείωση περίπου 50% στο δείγμα A-B συγκριτικά με τα υπόλοιπα, ενώ η απόκλιση του από την αρχική σύσταση 30 at.% είναι σημαντική. Τέλος, το ποσοστό Sn στο δείγματα A-S παρουσιάζει απόκλιση σε σχέση με την αρχική σύσταση 5 at. %.

Στην συνέχεια, παρουσιάζονται οι στοιχειακοί χάρτες για το δείγμα A-DD'.



Εικόνα 29. Στοιχειακοί χάρτες δείγματος A-DD'.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από την Εικόνα 29, η φάση A του μητρικού υλικού αποτελεί φάση κυρίως Al-Cu με μικρό ποσοστό Zn. Η φάση B αποτελεί καθαρό Sn, ενώ η φάση C είναι φάση Zn-Cu.



Εικόνα 30. Μικρογραφία οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (Backscatter secondary electrons - BSE) δείγματος A-DD'.

Πίνακας 6. Αναλύσεις EDS σφαιρικών σωματιδίων στο δείγμα A-DD'.

	EDS Spot 1	EDS Spot 2	EDS Spot 3	EDS Spot 4	EDS Spot 5
Στοιχείο	Atomic %	Atomic %	Atomic %	Atomic %	Atomic %
O	1.65	3.49	2.61	5.60	0.72
Al	16.18	13.95	8.74	16.22	26.92
Sn	2.00	1.19	14.72	2.94	7.02
Cu	55.20	55.98	40.23	47.62	48.30
Zn	24.97	25.38	33.71	27.62	17.04

Αναφορικά με τα σφαιρικά σωματίδια γύρω από την φάση Α (Εικόνα 30), στην ανάλυση EDS παρουσιάζουν αυξημένο ποσοστό οξυγόνου. Επιπλέον, στις αναλύσεις EDS είναι σημαντική η παρεμβολή από τη μήτρα του υλικού (Πίνακας 6).

6.3.2. Μικροδομή Θερμικώς Κατεργασμένων Δειγμάτων (heat treated)

Όπως έχει ήδη αναφερθεί, τα δείγματα που επιλέχθηκαν για την ανάλυση με μέσα ηλεκτρονικής είναι τα T2, T5 και T7, δηλαδή τα δείγματα θερμικών κατεργασιών των 16 ωρών. Προκειμένου να είναι τα αποτελέσματα των τριών δειγμάτων συγκρίσιμα μεταξύ τους είναι απαραίτητο η χημική σύσταση τους να είναι ίδια. Επομένως, η επιλογή των δειγμάτων προς θερμικές κατεργασίες έγινε από το κέντρο του χυτού, όσο ήταν εφικτό, έτσι ώστε η χημική σύσταση τους να μην διαφέρει λόγω τυχόν φαινομένων μακροδιαφορισμού. Προκειμένου να διαπιστωθεί αυτό, πραγματοποιήθηκαν χημικές αναλύσεις σε περιοχή των δειγμάτων.

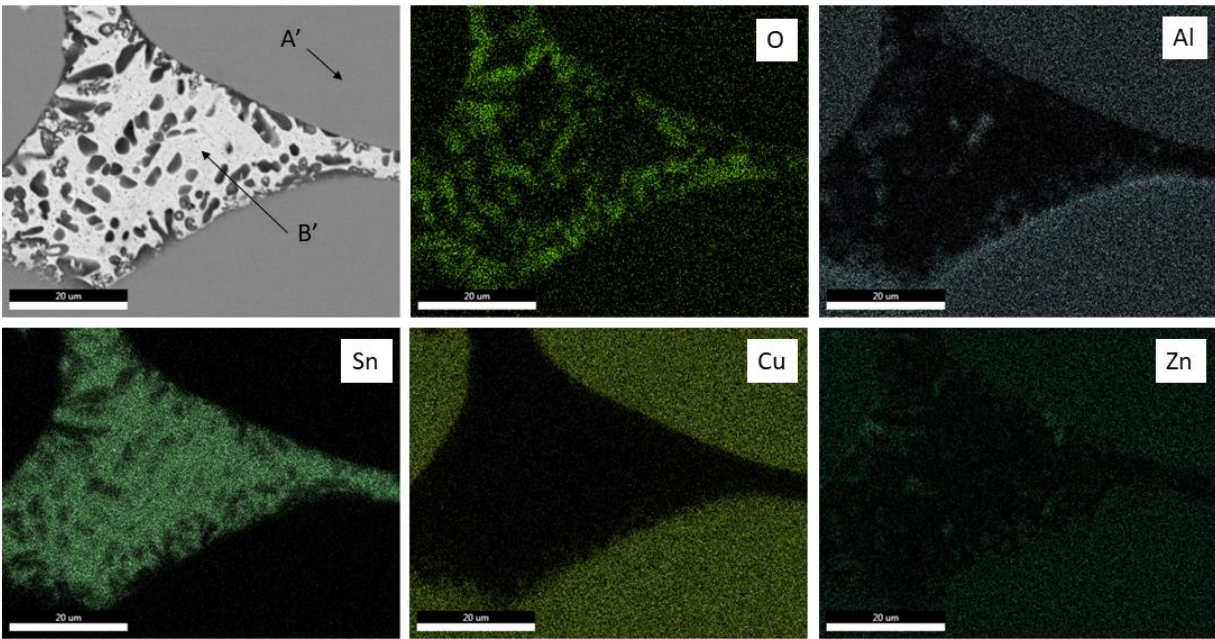
Πίνακας 7. Χημική ανάλυση των τριών δειγμάτων T2, T5 και T7 σε μεγεθύνσεις 200μm.

	T2	T5	T7
Στοιχείο	Atomic %	Atomic %	Atomic %
O	1.35	2.38	-
Al	18.45	18.46	8.47
Sn	5.05	6.88	0.73
Cu	50.78	49.91	60.55
Zn	24.38	22.36	30.25

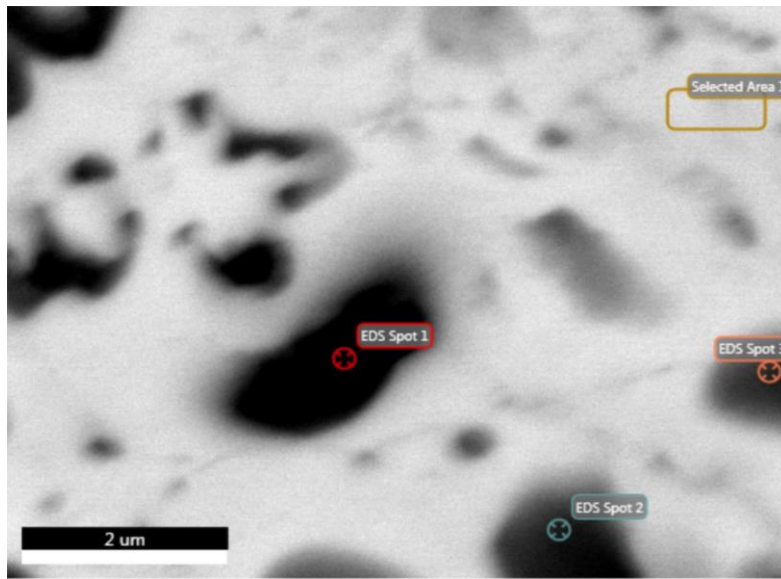
Χύτευση και Μελέτη Θερμικών Κατεργασιών σε Κράμα Υψηλής Εντροπίας

Από τον Πίνακα 7 είναι εμφανές ότι στο δείγμα T7 το ατομικό ποσοστό του αλουμινίου είναι πολύ μικρότερο συγκριτικά με τα δείγματα T2 και T5, αλλά και συγκριτικά με το δείγμα as-cast A-DD' σύμφωνα με τον Πίνακα 5. Επομένως, τα δεδομένα για το δείγμα T7 δεν μπορούν να συγκριθούν άμεσα με των δειγμάτων T2, T5 και του as cast A-DD'.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι στοιχειακοί χάρτες για τα τρία δείγματα θερμικών κατεργασιών.



Εικόνα 31. Στοιχειακοί χάρτες δείγματος T5 (WQ).

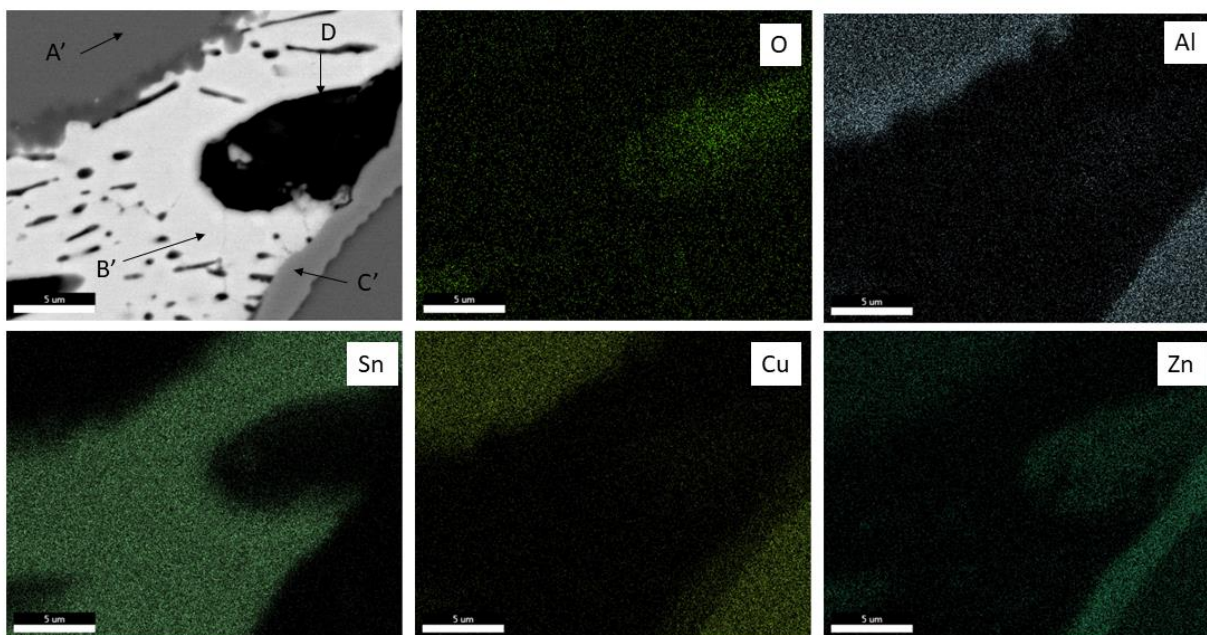


Εικόνα 32. Μικρογραφία BSE του δείγματος T5 όπου απεικονίζονται τα μικρομερή σωματίδια στην φάση B.

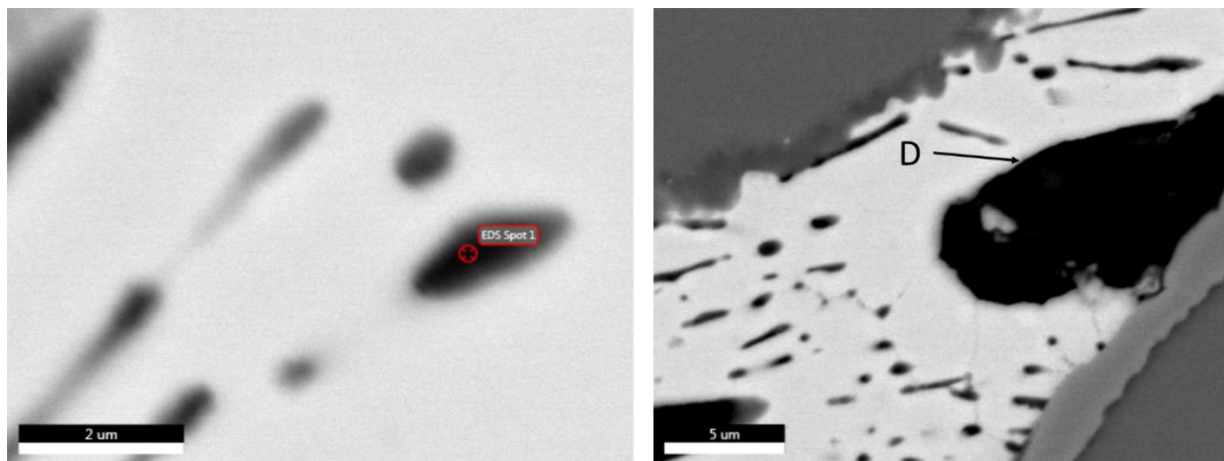
Πίνακας 8. Αναλύσεις EDS σωματιδίων στο δείγμα T5.

	EDS Spot 1	EDS Spot 2	EDS Spot 3
Στοιχείο	Atomic %	Atomic %	Atomic %
O	7.56	12.19	7.28
Al	4.63	5.71	1.94
Sn	60.84	67.11	80.90
Cu	5.86	2.53	2.78
Zn	21.11	12.46	7.11

Στην περίπτωση του δείγματος T5, στην Εικόνα 31 η φάση A' φαίνεται να αποτελείται κυρίως από Cu-Al με μικρότερο ποσοστό Zn, ενώ η φάση B' φαίνεται να είναι καθαρός κασσίτερος. Τα σωματίδια που βρίσκονται διασκορπισμένα μέσα στην φάση B' παρουσιάζουν μεγάλη συγκέντρωση O, και ακόμη φαίνεται να περιέχουν Al και Zn. Ακόμη, από τις αναλύσεις EDS (Πίνακας 8 Πίνακας 8) των σωματιδίων της Εικόνα 32 επιβεβαιώνεται ότι πρόκειται για σωματίδια με υψηλό ποσοστό O, Al και Zn, ενώ το υψηλό ποσοστό Sn φαίνεται να προέρχεται από την επιρροή της φάσης B'.



Εικόνα 33. Στοιχειακοί χάρτες δείγματος T2.

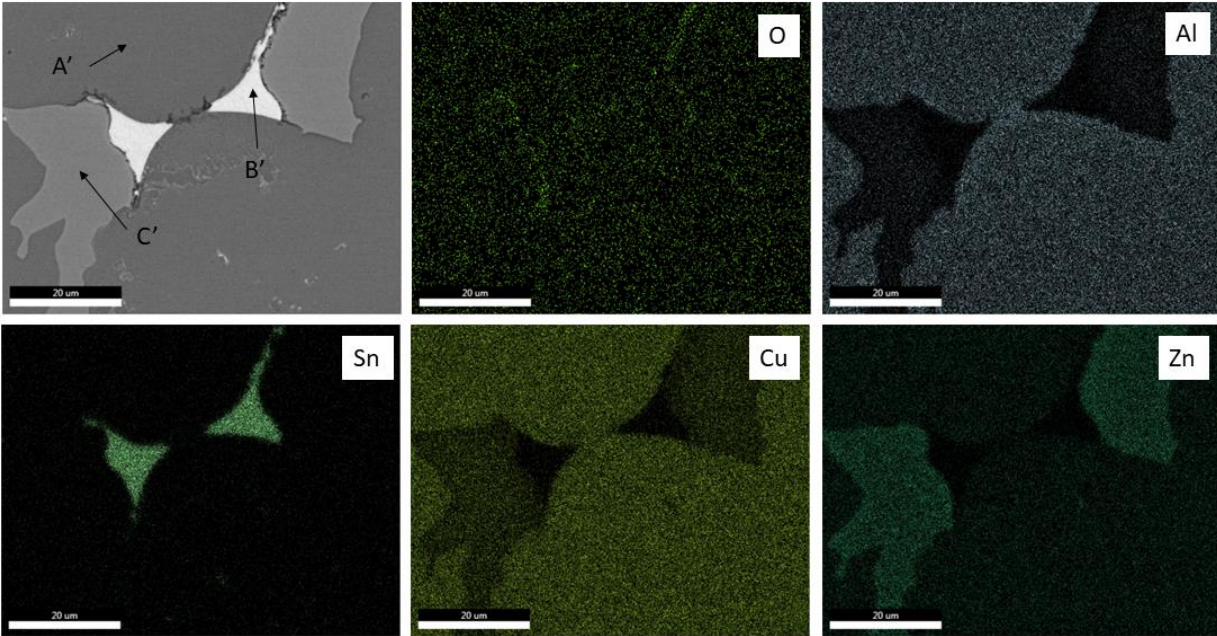


Εικόνα 34. Μικρογραφίες BSE δείγματος T2 όπου εμφανίζονται οι δύο τύποι σωματιδίων που βρίσκονται μέσα στην φάση Β, τα βελονοειδή σωματίδια (αριστερά) και τα σωματίδια μεγαλύτερου όγκου D (δεξιά).

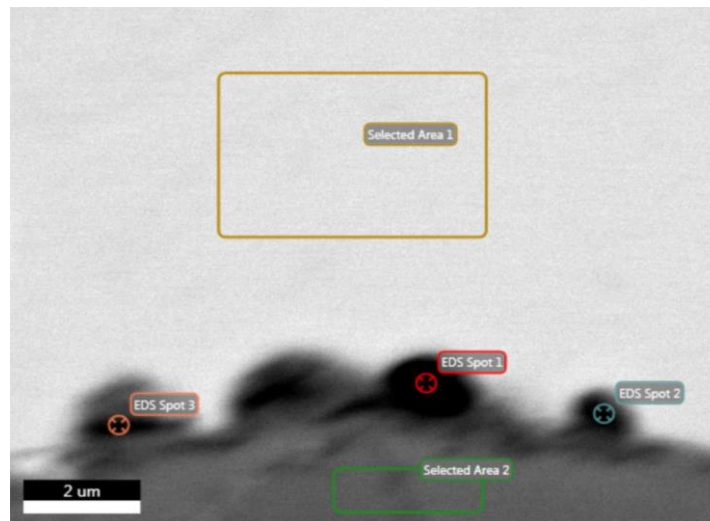
Πίνακας 9. Αναλύσεις EDS βελονοειδών σωματιδίων και σωματιδίων D στο δείγμα T2.

	EDS Spot 1	Σωματίδια D
Στοιχείο	Atomic %	Atomic %
O	4.56	11.70
Al	0.35	4.96
Sn	54.19	19.49
Cu	10.46	10.88
Zn	30.44	52.97

Όσον αφορά στο δείγμα T2, οι φάσεις A' και Β' είναι ίδιες με το δείγμα T5, ενώ η C' φαίνεται να αποτελεί φάση Zn-Cu (Εικόνα 33). Όσο αφορά τα σωματίδια D, φαίνεται να αποτελούνται κυρίως από O, Zn και μικρότερο ποσοστό Al (Πίνακας 9 Πίνακας 9). Τα βελονοειδή σωματίδια μικρού μεγέθους που βρίσκονται στην φάση Β' δεν εμφανίζονται στους στοιχειακούς χάρτες λόγω του μεγέθους τους. Επομένως για την στοιχειακή ανάλυση τους απαιτείται ανάλυση με EDS σε μεγαλύτερη μεγέθυνση (Εικόνα 34). Από την ανάλυση αυτή (Πίνακας 9) προκύπτει ότι πρόκειται για σωματίδια με υψηλό ποσοστό O, Zn και Cu. Το υψηλό ποσοστό Sn οφείλεται στην παρεμβολή της μήτρας.



Εικόνα 35. Στοιχειακοί χάρτες δείγματος T7.



Εικόνα 36. Μικρογραφία BSE δείγματος T7 όπου είναι εμφανή σωματίδια σφαιρικής μορφής περιμετρικά της φάσης A'.

Πίνακας 10. Αναλύσεις EDS σωματιδίων στο δείγμα T7.

	EDS Spot1	EDS Spot 2	EDS Spot 3
Στοιχείο	Atomic %	Atomic %	Atomic %
O	2.62	1.36	1.90
Al	0.52	-	0.67
Sn	88.78	92.74	90.34
Cu	4.85	3.66	4.62
Zn	3.24	2.24	2.46

Αναφορικά με το δείγμα T7 οι φάσεις A' και B' είναι ίδιες με τα προηγούμενα δύο δείγματα. Η φάση C' είναι φάση Zn-Cu ενώ φαίνεται να υπάρχει και μικρή παρουσία Al (Εικόνα 35). Επιπλέον, από τις αναλύσεις EDS (Πίνακας 10) των σωματιδίων σφαιρικής μορφής που εντοπίζονται τοπικά περιμετρικά της φάσης A' (Εικόνα 36), προκύπτει ότι περιέχουν σημαντικό ποσοστό O, Zn και Cu, ενώ τα υψηλά ποσοστά Sn οφείλονται στην παρεμβολή της μήτρας.

Τέλος, όσον αφορά στην σύσταση των φάσεων A, B, C των δειγμάτων as-cast (Πίνακας 11) και των A', B', C' των θερμικά κατεργασμένων δειγμάτων (Πίνακας 12), αυτές υπολογίστηκαν με μέθοδο EDS και παρουσιάζονται παρακάτω. Για τα as-cast δείγματα πραγματοποιήθηκε ανάλυση μόνο του δείγματος A-DD'.

Πίνακας 11. Αποτελέσματα EDX για τις περιεχόμενες φάσεις του δείγματος A-DD'.

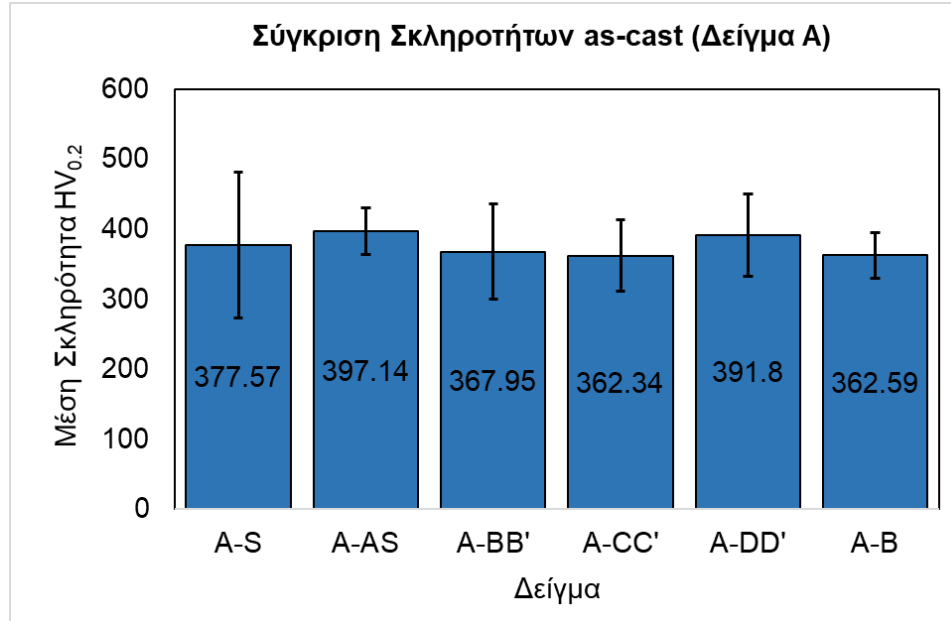
	Φάσεις		
	A	B	C
Στοιχείο	Atomic %	Atomic %	Atomic %
O	0.79	1.15	0.27
Al	20.84	1.34	2.52
Sn	0.24	81.17	0.33
Cu	53.97	9.17	24.63
Zn	24.17	7.17	72.24

Πίνακας 12. Αποτελέσματα EDX για τις περιεχόμενες φάσεις των δειγμάτων T2, T5 και T7.

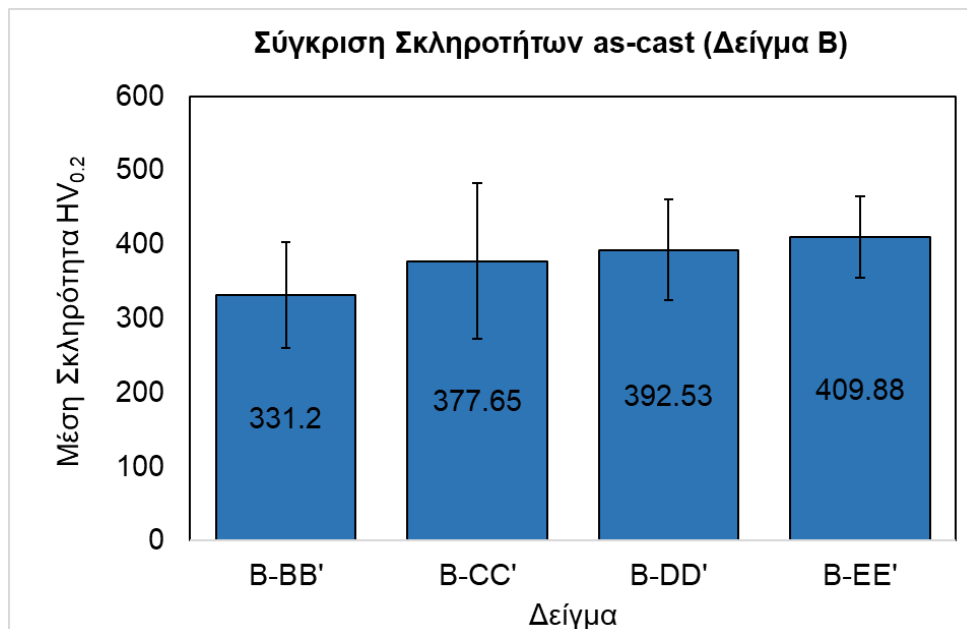
		EDS T2	EDS T5	EDS T7
Στοιχείο	Φάσεις	Atomic %	Atomic %	Atomic %
O	A	1.59	2.31	0.24
Al		19.54	20.08	21.59
Sn		0.36	0.16	0.26
Cu		53.75	54.66	54.92
Zn		24.75	22.79	22.98
O	B	3.29	0.00	0.00
Al		0.31	1.80	0.22
Sn		88.31	83.32	88.85
Cu		3.08	4.20	5.98
Zn		5.02	10.69	4.94
O	C	1.08	-	0.00
Al		3.49	-	0.90
Sn		0.40	-	0.17
Cu		23.24	-	35.76
Zn		71.78	-	63.17

6.4. Μηχανικές ιδιότητες (Αποτελέσματα Μικροσκληρομετρήσεων)

Παρακάτω παρουσιάζονται και τα σχετικά διαγράμματα, που αφορούν τις σκληρομετρήσεις των δειγμάτων as-cast.

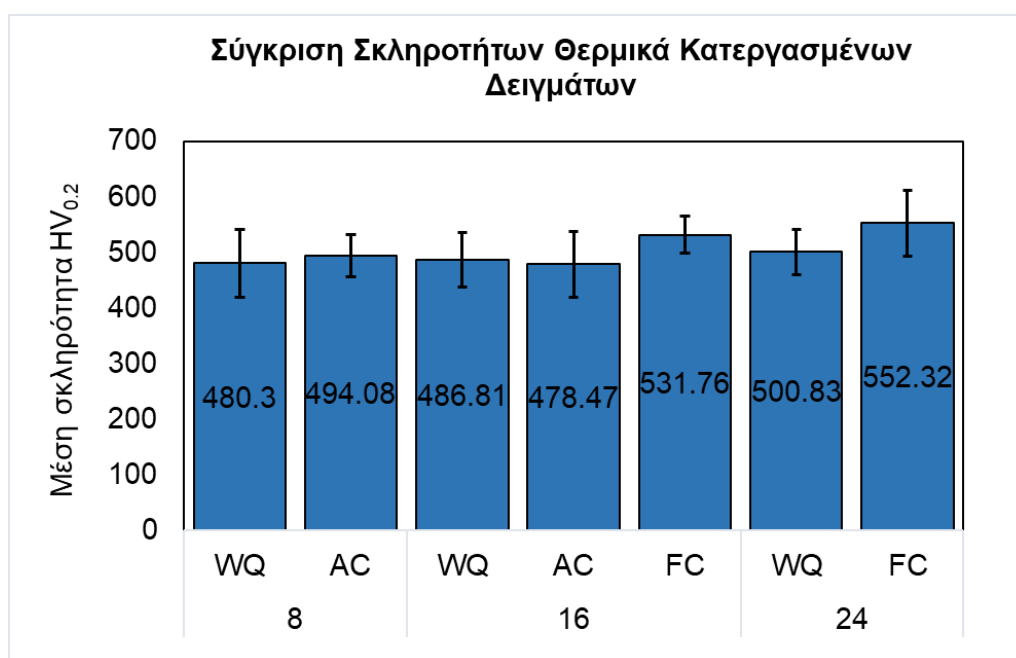


Διάγραμμα 2. Σύγκριση μέσων σκληροτήτων των τομών του δείγματος A.



Διάγραμμα 3. Σύγκριση μέσων σκληροτήτων των τομών του δείγματος B.

Από τις μικροσκληρομετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στα δείγματα as-cast (Διάγραμμα 2 Διάγραμμα 3) η μέση σκληρότητα του υλικού υπολογίζεται 370 HV_{0.2}. Όπως προκύπτει από παρατηρήσεις κατά τη διαδικασία των σκληρομετρήσεων, αλλά και από τις υψηλές τιμές της τυπικής απόκλισης, οι τιμές των σκληρομετρήσεων στο κάθε δείγμα παρουσίαζαν σημαντικές αποκλίσεις μεταξύ τους. Οι τιμές των μέσων σκληροτήτων για τις τομές των δειγμάτων A2 και B1 είναι παραπλήσιες.



Διάγραμμα 4. Σύγκριση μέσων σκληροτήτων των θερμικά κατεργασμένων δειγμάτων.

Όσον αφορά στις μέσες τιμές για τα θερμικά κατεργασμένα δείγματα (Διάγραμμα 4), οι τιμές των μικροσκληροτήτων κυμαίνονται στα 500 HV_{0.2}. Και στην περίπτωση των θερμικά κατεργασμένων δειγμάτων, οι σκληρομετρήσεις του κάθε δείγματος παρουσιάζουν αποκλίσεις μεταξύ τους. Οι σκληρότητες των δειγμάτων T6 και T7 που έχουν υποστεί απόψυξη εντός του φούρνου, φαίνεται να παρουσιάζουν ελαφρά αυξημένη τιμή συγκριτικά με τα υπόλοιπα θερμικά κατεργασμένα δείγματα.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των μικροσκληρομετρήσεων της φάσης Β' που πραγματοποιήθηκαν στα θερμικά κατεργασμένα δείγματα T5 και T7 (Πίνακας 13).

Πίνακας 13. Τιμές μικροσκληρομετρήσεων της φάσης Β' στα δείγματα T5 και T7.

Δείγμα	Μέση σκληρότητα (HV0.01)	Τυπική Απόκλιση (STD)
T5	26.79	10.51
T7	25.23	5.9

Όπως είναι εμφανές, η σκληρότητα της φάσης Β' κυμαίνεται μεταξύ 25-30 HV_{0.01}, και είναι σημαντικά μικρότερη σε σχέση με τις συνολικές σκληρότητες των δειγμάτων.

7. Συζήτηση για τα αποτελέσματα

7.1. Δομή χυτού

Από το δείγμα A2, είναι εμφανές ότι από το χυτό απουσιάζει πλήρως η βασαλτική ζώνη, η οποία είναι χαρακτηριστικό των περισσότερων χυτών. Η βασαλτική ζώνη συνήθως δεν παρατηρείται όταν η ταχύτητα στερεοποίησης είναι πολύ υψηλή. Ακόμα, η ισαξονική ζώνη μπορεί να επικρατεί όταν στο τήγμα προστίθενται στερεά σωματίδια με στόχο να λειτουργήσουν ως σημεία ετερογενούς πυρήνωσης, αποτρέποντας έτσι την δημιουργία δενδριτών. Στην συγκεκριμένη περίπτωση ωστόσο, η υψηλή ταχύτητα στερεοποίησης δεν αποδίδει τον απαιτούμενο χρόνο για το σχηματισμό βασαλτικής ζώνης. Υπενθυμίζεται ότι η θερμοκρασία χύτευσης ήταν 990°C, με το χρόνο απόψυξης να κυμαίνεται περίξ των 40 λεπτών. Αντί αυτής, το χυτό αποτελείται εξ' ολοκλήρου από ισαξονικούς κόκκους, ενώ σε ορισμένα σημεία παρατηρείται η ύπαρξη της μικροκρυσταλλικής ζώνης. Αυτό συμβαίνει κατά κύριο λόγο στο ανώτερο τμήμα του χυτού όπου οι κόκκοι είναι συγκριτικά ευμεγέθεις, ενώ στο κατώτατο τμήμα του όπου οι κόκκοι είναι λεπτομερέστεροι δυσχεραίνεται η παρατήρηση της ζώνης αυτής. Η δημιουργία της ζώνης αυτής είναι αναπόφευκτη στις περισσότερες περιπτώσεις, καθώς στην επαφή του χυτού με το καλούπι ο ρυθμός απόψυξης είναι πολύ μεγαλύτερος.

Όσον αφορά την ισαξονική ζώνη, από την οποία αποτελείται και το μεγαλύτερο τμήμα του χυτού, είναι αναμενόμενο το μέγεθος των κόκκων να μεταβάλλεται ανάλογα με την απόσταση της μελετώμενης περιοχής από την επαφή με το καλούπι. Στο κατώτατο τμήμα του χυτού, όπου το τήγμα έρχεται πρώτα σε επαφή με το καλούπι, ο ρυθμός στερεοποίησης είναι μεγαλύτερος και το μέγεθος των κόκκων μικρότερο συγκριτικά με το κέντρο και την ελεύθερη επιφάνειά του. Επομένως, όσο περισσότερο απέχει κάποια περιοχή του χυτού από την επαφή με το καλούπι, τόσο μεγαλύτερο είναι και το μέγεθος των κόκκων. Αυτό επιβεβαιώνεται και από τη μακροσκοπική μελέτη του προσβεβλημένου δείγματος B1, στο κέντρο του οποίου οι κόκκοι είναι ευμεγέθεις. Επιπλέον, αυτό μπορεί να παρατηρηθεί και από τις εικόνες οπτικού μικροσκοπίου, αν συγκριθούν τα δείγματα A-S, A-DD' και A-B που προέρχονται από την επιφάνεια, την μέση και το κατώτερο τμήμα του χυτού αντίστοιχα.

Σημαντική είναι και η παρουσία πορώδους στο άνω κεντρικό τμήμα του χυτού, το οποίο είναι αναμενόμενο, καθώς στο τμήμα κοντά στην επιφάνεια δύναται να παγιδευτεί αέρας κατά την χύτευση, οδηγώντας στο σχηματισμό πορώδους μεγάλης κλίμακας (οπές) ή μικρότερους πόρους.

Τέλος, κατά την μακροπροσβολή με τα διάφορα μέσα χημικής προσβολής, το αποτέλεσμα δεν ήταν ομοιόμορφο σε ολόκληρη την επιφάνεια του χυτού A2, ενώ στο δείγμα B1 η προσβολή ήταν στις περισσότερες περιπτώσεις επιτυχημένη. Αυτό οφείλεται στην παρουσία έντονου μακροδιαφορισμού στο χυτό κατά το ύψος του. Το δείγμα B1 αποτελεί τομή σε ένα συγκεκριμένο ύψος του χυτού και επομένως ο μακροδιαφορισμός δεν είναι αρκετά έντονος στην περίπτωση αυτή προκειμένου να παρατηρηθούν φαινόμενα ανομοιόμορφης προσβολής. Είναι χαρακτηριστικό ότι κατά την προσβολή με το διάλυμα Tucker's, το οποίο χρησιμοποιείται για την μακροπροσβολή αλουμινίου και των κραμάτων αυτού, η προσβολή είναι επιτυχημένη μόνο στο άνω κεντρικό τμήμα του A2. Αντίστοιχα αποτελέσματα ελήφθησαν και για το διάλυμα Δ5 (FeCl₃). Αντιθέτως, το διάλυμα Δ3 (αραιό HNO₃), που χρησιμοποιείται κυρίως σε κράματα Cu παρουσιάζει καλύτερα αποτελέσματα στο κατώτατο τμήμα του A2. Όπως έδειξε η ανάλυση EDS των δειγμάτων A-S και A-B, το ποσοστό at % του αλουμινίου είναι υψηλότερο στο δείγμα A-S, που προέρχεται από την επιφάνεια του χυτού σε σχέση με το δείγμα A-B από το κατώτερο τμήμα. Ο λόγος που ενδεχομένως συμβαίνει αυτό είναι η διαφορά μεταξύ του ειδικού βάρους (ε.β.) των συστατικών στοιχείων. Το Al με ε.β. 2712 kg/m³ είναι ελαφρύτερο των Cu (8940 kg/m³), Zn (7135 kg/m³) και Sn (7280 kg/m³). Επομένως, όταν το κράμα βρίσκεται σε κατάσταση τήγματος, λόγω της χαμηλής πυκνότητας σε σχέση με τα υπόλοιπα μέταλλα, το Al ενδεχομένως συγκεντρώνεται στην επιφάνεια του τήγματος, λόγω βαρυτικών φαινομένων, όπου και παραμένει μετά την στερεοποίηση.

7.2. Συζήτηση για τις προκύπτουσες μικροδομές

Όσον αφορά στα δείγματα as-cast, οι διαφοροποιήσεις αναφορικά με το μέγεθος των κόκκων και το πορώδες έχουν ήδη ερμηνευθεί στην προηγούμενη παράγραφο. Παρόλο που τα δεδομένα των μακροπροσβολών και της ανάλυσης EDS υποδεικνύουν την ύπαρξη μακροδιαφορισμού, το γεγονός αυτό δεν είναι εμφανές στις εικόνες μεταλλογραφικού μικροσκοπίου, καθώς παρατηρείται ο σχηματισμός των ίδιων φάσεων σε κάθε δείγμα as-cast.

Οι εικόνες οπτικής μικροσκοπίας που ελήφθησαν από τα θερμικά κατεργασμένα δείγματα υποδεικνύουν ότι ο χρόνος θερμικής κατεργασίας δεν επηρεάζει σημαντικά την σχηματιζόμενη μικροδομή. Με την αύξηση του χρόνου αυτού παρατηρείται αύξηση του μεγέθους της φάσης A', η αύξηση όμως αυτή δεν είναι σημαντική. Αντιθέτως, η μέθοδος απόψυξης επηρεάζει σημαντικά την μικροδομή του υλικού. Όταν πραγματοποιείται βαφή σε νερό παρατηρείται η ύπαρξη

μικρομερών σωματιδίων διασκορπισμένα μέσα στη φάση B, ενώ στην περίπτωση της απόψυξης στον αέρα παρατηρούνται μικρομερή βελονοειδή σωματίδια καθώς και σωματίδια μεγαλύτερου όγκου (D). Στην περίπτωση της αργής απόψυξης εντός του φούρνου δεν παρατηρείται η δημιουργία παρόμοιων σωματιδίων, μονάχα ο τοπικός σχηματισμός σφαιρικών σωματιδίων πέριξ των ορίων των κόκκων. Επιπλέον, κατά την βαφή σε νερό δεν παρατηρείται η ύπαρξη της φάσης C' που συναντάται στις άλλες δύο περιπτώσεις.

Σύμφωνα με τα δεδομένα από τις αναλύσεις EDS οι σχηματιζόμενες φάσεις A,B και C στα δείγματα as-cast είναι οι ίδιες με τις φάσεις A', B' και C' των θερμικά κατεργασμένων δειγμάτων. Από την σύγκριση των δεδομένων EDX προκύπτει ότι η φάση A πρόκειται για φάση $Cu_{55}Zn_{25}Al_{20}$ η οποία αποτελεί την μήτρα του υλικού και παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα. Η βάση B πρόκειται ουσιαστικά για καθαρό Sn, ο οποίος δεν σχηματίζει καμία ένωση με άλλο στοιχείο, και παραμένει ενδιάμεσα της μητρικής φάσης A. Τέλος, η υπολογιζόμενη σύσταση της φάσης C είναι παραπλήσια της φάσης γ που συναντάται στους ορείχαλκους (Εικόνα 1), τα δεδομένα όμως δεν επαρκούν για να διαπιστωθεί ότι πρόκειται όντως για την φάση γ . Η φάση αυτή δεν δημιουργείται κατά την βαφή σε νερό, ενώ στην απόψυξη εντός του φούρνου ο όγκος της είναι μεγαλύτερος συγκριτικά με την απόψυξη στον αέρα. Επομένως, μπορεί να εξαχθεί το συμπέρασμα ότι πρόκειται για φάση χαμηλής θερμοκρασίας, η οποία με την ταχύτατη απόψυξη δεν έχει χρόνο να σχηματιστεί.

Όσον αφορά στα λεπτομερή σωματίδια που βρίσκονται διασκορπισμένα εντός της φάσης B και είναι εμφανή κατά την βαφή σε νερό και την απόψυξη στον αέρα, η ανάλυση EDS δείχνει ότι περιέχουν σημαντικό ποσοστό οξυγόνου, ψευδαργύρου και χαλκού. Το ποσοστό Al είναι περιορισμένο, ενώ το μεγάλο ποσοστό Sn οφείλεται πιθανώς στην παρεμβολή της μητρικής τους φάσης. Τα δεδομένα όμως δεν επαρκούν για να χαρακτηριστούν ως οξειδία Zn ή Cu. Ακόμη, για τα σωματίδια D και τα βελονοειδή σωματίδια που απαντώνται στα δείγματα που έχουν υποστεί απόψυξη στον αέρα η ανάλυση EDS έδειξε ότι περιέχουν μεγάλο ποσοστό οξυγόνου και ψευδαργύρου, επομένως ενδεχομένως να πρόκειται για οξειδία, τα δεδομένα όμως δεν επαρκούν για τον χαρακτηρισμό αυτό. Το ίδιο ισχύει και για τα μικρομερή σωματίδια σφαιρικής μορφής που βρίσκονται γύρω από την φάση A στα δείγματα που έχουν υποστεί απόψυξη εντός του θαλάμου του φούρνου, τα οποία εμφανίζουν αυξημένο ποσοστό οξυγόνου.

Τέλος, τα σωματίδια σφαιρικής μορφής που βρίσκονται περιμετρικά της φάσης A στα δείγματα as-cast παρουσιάζουν αυξημένο ποσοστό οξυγόνου και ενδεχομένως πρόκειται για πόρους, καθώς η μέθοδος χύτευσης VIM δεν επέτρεπε την παρουσία οξυγόνου στην ατμόσφαιρα και η πρώτη ύλη που χρησιμοποιήθηκε δεν είχε σημαντικό ποσοστό οξυγόνου.

7.3. Συζήτηση αναφορικά με τις μηχανικές ιδιότητες (Αποτελέσματα Μικροσκληρομετρήσεων)

Όσον αφορά τις μικροσκληρομετρήσεις, αυτές αποδεικνύουν ότι οι μηχανικές ιδιότητες του υλικού δεν είναι ομοιόμορφες καθ' όλη την επιφάνεια του υλικού. Όπως φαίνεται από τις σκληρομετρήσεις των as-cast δειγμάτων, η μέση σκληρότητα του υλικού κυμαίνεται στα 370 HV_{0.2}, τιμή η οποία ξεπερνάει τις σκληρότητες των συνήθων ορείχαλκων. Η σκληρότητα όμως του υλικού δεν είναι σταθερή σε ολόκληρη την επιφάνεια του, ακόμα και στο ίδιο δείγμα. Σε όλα τα δείγματα, οι μετρήσεις που πραγματοποιήθηκαν στο κάθε δείγμα είχαν μεγάλες αποκλίσεις μεταξύ τους. Η αιτία αυτού είναι η ύπαρξη της φάσης B του καθαρού Sn, η οποία όπως φαίνεται στον Πίνακα 13 έχει σκληρότητα περίπου 25-30 HV_{0.01}. Οι μικροσκληρομετρήσεις της φάσης B αφορούν θερμικά κατεργασμένα δείγματα, όμως όπως έχει ήδη αναφερθεί οι φάσεις των δειγμάτων as-cast και των θερμικά κατεργασμένων είναι ίδιες. Επομένως, η ύπαρξη αυτής της φάσης έχει αρνητική επίπτωση στην σκληρότητα του υλικού.

Κατά τις θερμικές κατεργασίες η σκληρότητα του υλικού αυξάνεται μέχρι τα 500 HV_{0.2}, ενώ για τα δείγματα που έχουν αποψυχθεί εντός του φούρνου η σκληρότητα μεγιστοποιείται. Αυτό ενδεχομένως οφείλεται σε αύξηση του όγκου της μητρικής φάσης A. Οι τιμές των μετρήσεων διαφέρουν και πάλι σε σημαντικό βαθμό στην επιφάνεια του ίδιου δείγματος. Ο λόγος, όπως και προηγουμένως, είναι πιθανότατα η ύπαρξη της μαλακής φάσης κασιτέρου B.

8. Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε για πρώτη φορά χύτευση του κράματος υψηλής εντροπίας $\text{Cu}_{40}\text{Al}_{30}\text{Zn}_{25}\text{Sn}_5$ συνδυάζοντας τον ανερχόμενο τομέα των HEAs με τα συμβατικά κράματα ορειχάλκων. Αξίζει να σημειωθεί, ότι στη βιβλιογραφία σχετικά με την χύτευση και μελέτη HEAs υπάρχουν λιγοστές αναφορές σχετικά με την χύτευση μεγάλων ποσοτήτων και διαστάσεων υλικού. Επομένως, στην παρούσα εργασία δόθηκε η δυνατότητα χαρακτηρισμού ζωνών στερεοποίησης σε χυτό μεγάλων διαστάσεων, όπως και η παρατήρηση φαινομένων μακροδιαφορισμού σε μεγάλη κλίμακα. Το πειραματικό κομμάτι αφορούσε σε μελέτη δομής – ιδιοτήτων, που περιλάμβανε μελέτη των ζωνών στερεοποίησης του χυτού και των παρατηρούμενων φαινομένων διαφορισμού, καθώς και ανάλυση της μικροδομής και των σχηματιζόμενων φάσεων έπειτα από επτά διαφορετικές θερμικές κατεργασίες με χρήση οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας. Τέλος, πραγματοποιήθηκε αρχικός χαρακτηρισμός των προκυπτουσών μηχανικών ιδιοτήτων μέσω μικροσκληρομετρήσεων. Παρακάτω παρουσιάζονται συνοπτικά τα συμπεράσματα της μελέτης:

- i. Στο χυτό παρατηρείται η απουσία της βασαλτικής ζώνης στερεοποίησης, λόγω της υψηλής ταχύτητας απόψυξης. Επομένως, στο υλικό εμφανίζονται η μικροκρυσταλλική ζώνη σε μικρό βαθμό και η ισαξονική. Ο ταχύς ρυθμός απόψυξης είναι εμφανής και στις εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των δειγμάτων as-cast, καθώς απουσιάζει οποιαδήποτε υποψία δενδριτικών μορφών.
- ii. Το χυτό εμφανίζει σημάδια μακροδιαφορισμού κατά το ύψος, τα οποία αποδεικνύονται πρακτικά από την ανομοιόμορφη προσβολή των διαλυμάτων κατά την μακροπροσβολή, αλλά και από τις αναλύσεις EDS. Το άνω κεντρικό τμήμα του φαίνεται να παρουσιάζει αυξημένο ποσοστό Al και μειωμένο ποσοστό Sn, το οποίο ενδεχομένως οφείλεται στην διαφορά ειδικού βάρους των στοιχείων.
- iii. Συνολικά εμφανίζονται τρεις φάσεις ανάλογα στα as-cast και τα θερμικά κατεργασμένα δείγματα. Αυτές είναι η μητρική φάση A $\text{Cu}_{55}\text{Zn}_{25}\text{Al}_{20}$, η φάση B που αποτελεί καθαρό Sn και η φάση C η οποία ενδεχομένως πρόκειται για την φάση γ ή ϵ των ορείχαλκων. Πιθανότατα η φάση C να αποτελεί φάση χαμηλής θερμοκρασίας καθώς δεν παρατηρείται έπειτα από θερμική κατεργασία στους 550°C ακολουθούμενη από βαφή ενώ το κλάσμα

όγκου της είναι μειωμένο για απόψυξη στον αέρα σε σχέση με την απόψυξη εντός φούρνου.

- iv. Η μητρική φάση A παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα και αυξημένη σκληρότητα σε σχέση με τα συμβατικά κράματα ορειχάλκων.
- v. Ο τρόπος απόψυξης επηρεάζει περαιτέρω τη σχηματιζόμενη μικροδομή, καθώς κατά την βαφή σε νερό και την απόψυξη στον αέρα σχηματίζονται μικρομερή σωματίδια εντός της φάσης B τα οποία χαρακτηρίζονται από ένα ποσοστό οξυγόνου, ενώ το σχήμα τους μεταβάλλεται ανάλογα με το ρυθμό απόψυξης. Επιπλέον, κατά την απόψυξη εντός του φούρνου ο όγκος της φάσης C είναι πολύ μεγαλύτερος.
- vi. Το υλικό παρουσιάζει ανομοιογένεια ως προς την σκληρότητα του, το οποίο οφείλεται στην ύπαρξη της φάσης B, η οποία χαρακτηρίζεται από χαμηλή σκληρότητα. Η σκληρότητα μεταβάλλεται ανάλογα με τις θερμικές κατεργασίες, ενώ για απόψυξη εντός του φούρνου η τιμή της μεγιστοποιείται.

9. Προτάσεις για μελλοντική έρευνα

Μέσω της ανάλυσης των δεδομένων που συλλέχθηκαν κατά την παρούσα έρευνα προκύπτουν σημαντικά συμπεράσματα τα οποία θα μπορούσαν να αποτελέσουν έναυσμα για περαιτέρω μελέτη του συστήματος $\text{Cu}_{40}\text{Al}_{30}\text{Zn}_{25}\text{Sn}_5$, αλλά και να οδηγήσουν στον σχεδιασμό ενός κράματος ορειχάλκου το οποίο θα εμφάνιζε αυξημένη σκληρότητα σε σύγκριση με τα συμβατικά κράματα, και ενδεχομένως θα μπορούσε να προσφέρει λύσεις σε τομείς που οι ορειχάλκοι παρουσιάζουν αδυναμίες. Ορισμένες προτάσεις για περαιτέρω έρευνα είναι οι εξής:

- i. Μελέτη με τη χρήση μέσων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας διερχόμενης δέσμης (TEM) των σωματιδίων που σχηματίζονται κατά την βαφή και την απόψυξη στον αέρα, ώστε να εξακριβωθούν τα χημικά και τα κρυσταλλογραφικά χαρακτηριστικά τους.
- ii. Μελέτη με τη χρήση μέσων περίθλασης ακτίνων X (XRD) για την κατανόηση της κρυσταλλογραφίας των μικρογραφικών συστατικών.
- iii. Μελέτη με διαφορική θερμιδομετρία σάρωσης (DSC) για την ανίχνευση των θερμοκρασιακών φασμάτων όπου λαμβάνουν χώρα μετασχηματισμοί φάσεων.
- iv. Διεξαγωγή νανοσκληρομετρήσεων για τον ακριβέστερο υπολογισμό της σκληρότητας των περιεχόμενων φάσεων.
- v. Αναζήτηση εναλλακτικής προσθήκης αντί του Sn αποσκοπώντας στο σχεδιασμό και τη βελτιστοποίηση της τετραμερούς σύστασης, εφόσον το τριμερές σύστημα $\text{Cu}_{55}\text{Zn}_{25}\text{Al}_{20}$ παρουσιάζει μεγάλη σταθερότητα και υψηλή μικροσκληρότητα.

Βιβλιογραφία

- [1] B. Cantor, I. T. H. Chang, P. Knight και A. J. B. Vincent, «Microstructural development in equiatomic multicomponent alloys,» *Materials Science and Engineering*, τόμ. A 375–377, p. 213–218, 2004.
- [2] J. W. Yeh, S. K. Chen, S. J. Lin, J. Y. Gan, T. S. Chin, T. T. Shun, C. H. Tsau and S. Y. Chang, "Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principal Elements: Novel Alloy Design Concepts and Outcomes," *Advanced Engineering Materials*, vol. 6, no. 5, pp. 299-303, 2004.
- [3] K. J. Laws, C. Crosby, A. Sridhar, P. Conway, L. S. Koloadin, M. Zhao, S. Aron-Dine και L. C. Bassman, «High entropy brasses and bronzes - Microstructure, phase evolution and properties,» *Journal of Alloys and Compounds*, τόμ. 650, pp. 949-961, 2015.
- [4] D. B. Miracle και O. N. Senkov, «A critical review of high entropy alloys and related concepts,» *Acta Materialia*, τόμ. 122, pp. 448-511, 2017.
- [5] H. Bhadeshia, «High Entropy Alloys,» *Mat. Sci. Technol.*, τόμ. 31, pp. 1139-1141, 2015.
- [6] T. Nagase, A. Shibata, M. Matsumuro, M. Takemura και S. Semboshi, «Alloy design and fabrication of ingots in Cu-Zn-Mn-Ni-Sn high-entropy and Cu-Zn-Mn-Ni medium-entropy brasses,» *Materials and Design*, τόμ. 181, p. 107900, 2019.
- [7] C. N. Panagopoulos, E. P. Georgiou και K. Simeonidis, «Lubricated wear behavior of leaded α - β brass,» *Tribology International*, τόμ. 50, pp. 1-5, 2012.
- [8] D. C. Achiței, M. G. Minciună, P. Vizureanu, A. V. Sandu, R. Cimpoeșu and B. Istrate, "Study on structure and properties of CuZn40Pb alloy," *IOP Conf. Series: Materials Science and Engineering*, p. 012015, 2016.

- [9] A. K. Chakrabarti και J. W. Spretnak, «The Effect of Solute (Zn) Concentration on the Plastic Deformation Properties of α and $\alpha + \beta$ Cu- Zn Alloys,» *Materials Science and Engineering*, τόμ. 24, pp. 95-100, 1976.
- [10] L. Amaral, R. Quinta, E. T. Silva, R. M. B. Soares, S. D. Castellanos and A. M. P. de Jesus, "Effect of lead on the machinability of brass alloys using polycrystalline diamond cutting tools," *Journal of Strain Analysis*, vol. 53, no. 8, pp. 602-615, 2018.
- [11] C. Yang, Z. Ding, Q. C. Tao, L. Liang, Y. F. Ding, W. W. Zhang and Q. L. Zhu, "High-strength and free-cutting silicon brasses designed via the zinc equivalent rule," *Materials Science & Engineering*, vol. A, no. 723, pp. 296-305, 2018.
- [12] A. Momeni, G. R. Ebrahimi και H. R. Faridi, «Effect of chemical composition and processing variables on the hot flow behavior of leaded brass alloys,» *Materials Science & Engineering*, τόμ. A, αρ. 626, pp. 1-8, 2015.
- [13] R. N. Wright, «Relevant Aspects of Copper and Copper Alloy Metallurgy,» σε *Wire Technology*, Elsevier Inc., 2016, pp. 177-200.
- [14] S. Kuyucak και M. Sahoo, «A Review of the Machinability of Copper-Base Alloys,» *Canadian Metallurgical Quarterly*, τόμ. 35, αρ. 1, pp. 1-15, 1996.
- [15] P. Kejzlar, J. Machuta και I. Nová, «Comparison of the Structure of CuZn40MnAl Alloy Casted into Sand and Metal Moulds,» *Manufacturing Technology*, τόμ. 17, αρ. 1, pp. 44-48, 2017.
- [16] G. Pantazopoulos, «Characterization of the Microstructural Aspects of Machinable a-b Phase Brass,» *Microscopy and Analysis*, pp. 13-16, 2008.
- [17] M. Adineh, H. Doostmohammadi και R. Raiszadeh, «Effect of Si and Al on the Microstructure, Mechanical Properties and Machinability of 65Cu-35Zn Brass,» *Iranian Journal of Materials Science & Engineering*, τόμ. 16, αρ. 2, pp. 21-32, 2019.

- [18] S. Alkan, Y. Wu, A. Ojha και H. Sehitoglu, «Transformation stress of shape memory alloy CuZnAl: Non-Schmid behavior,» *Acta Materialia*, τόμ. 149, pp. 220-234, 2018.
- [19] M. Ahlers, «Martensite and Equilibrium Phases in Cu-Zn and Cu-Zn-Al Alloys,» *Progress in Materials Science*, τόμ. 30, pp. 135-186, 1986.
- [20] J. Kozana, A. Garbacz-Klempka και M. Piękoś, «Lead-Free Casting Brasses. Investigations of the Corrosion Resistance and Shaping of Microstructure and Properties,» *Archives of Foundry Engineering*, τόμ. 19, αρ. 2, pp. 113-118, 2019.
- [21] J. Johansson, H. Persson, J. E. Stahl, J. M. Zhou, V. Bushlya and F. Schultheiss, "Machinability Evaluation of Low-Lead Brass Alloys," *Procedia Manufacturing*, vol. 38, p. 1723–1730, 2019.
- [22] E. J. A. Armarego και R. H. Brown, *The machining of metals*, Englewood Cliffs, NJ: Prentice Hall, 1969.
- [23] A. Hrechuk, V. Bushlya, R. M' Saoubi και J. E. Stahl, «Quantitative analysis of chip segmentation in machining using an automated image processing method,» *Procedia CIRP*, τόμ. 82, pp. 314-319, 2019.
- [24] H. Zhuo, J. C. Tang, Y. Y. Xue και N. Ye, «Preparation of lead-free free-cutting graphite brasses by graphitization of cementite,» *Trans. Nonferrous Met. Soc. China*, τόμ. 25, p. 3252–3257, 2015.
- [25] C. Nobel, U. Hofmann, F. Klocke, D. Veselovac και H. Puls, «Application of a new, severe-condition friction test method to understand the machining characteristics of Cu–Zn alloys using coated cutting tools,» *Wear*, pp. 58-68, 2015.
- [26] M. M. El-Bahloul, M. Samuel και A. A. Fadhil, «Copper-Zinc-Lead Alloys, Features and Applications (Technical Review),» σε *3rd International Conference on Advances in Engineering Sciences & Applied Mathematics*, London, 2015.
- [27] M. A. Taha, N. A. El-Mahallawy, R. M. Hammouda, T. M. Moussa και M. H. Gheith, «Machinability characteristics of lead free-silicon brass alloys as correlated with

- microstructure and mechanical properties,» *Ain Shams Engineering Journal*, τόμ. 3, pp. 383-392, 2012.
- [28] Z. Rajabi και H. Doostmohammadi, «Effect of addition of tin on the microstructure and machinability of α -brass,» *Materials Science and Technology*, τόμ. 34, αρ. 10, pp. 1218-1227, 2018.
- [29] X. Zhang, C. Ma, S. Li, D. Pan και F. Zheng, «Interface design of lead-free free-cutting titanium reinforced graphite brass composites and its effect on mechanical properties and cutting performance,» *Materials Science & Engineering A*, αρ. 774, p. 138909, 2020.
- [30] H. Han, X. Huang, Y. Wu, Y. Qin και J. Cao, «Microstructure and properties of a bismuth-brass,» σε *2012 International Conference on Nanotechnology Technology and Advanced Materials*, Hong Kong, 2012.
- [31] A. I. Toulfatzis, G. A. Pantazopoulos, C. N. David, D. S. Sagris και A. S. Paipetis, «Final Heat Treatment as a Possible Solution for the Improvement of Machinability of Pb-Free Brass Alloys,» *Metals*, τόμ. 8, αρ. 575, 2018.
- [32] I. Florea, R. M. Florea, O. Baltatescu και V. Soare, «High entropy alloys,» *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, τόμ. 15, pp. 761-767, 2013.
- [33] M. C. Gao, «Progress in High-Entropy Alloys,» *JOM*, τόμ. 65, pp. 1749-1750, 2013.
- [34] A. A. Gondhalekar, «Design and Development of Light Weight High Entropy Alloys,» *School of Engineering, Jönköping University*, pp. 10-15, 2019.
- [35] J. W. Yeh, «Overview of High-Entropy Alloys,» σε *High-Entropy Alloys - Fundamentals and Applications*, Switzerland, Springer, 2016, p. 11.
- [36] O. Maulik, D. Kumar, S. Kumar, S. K. Dewangan και V. Kumar, «Structure and properties of lightweight high entropy alloys: a brief review,» *Mater. Res. Express*, τόμ. 5, p. 052001, 2018.

- [37] Y. Li και Y. Zhang, «Light-Weight and Flexible High-Entropy Alloys,» σε *Engineering Steels and High Entropy-Alloys*, 2019.
- [38] Y. Zhang, T. T. Zuo, Z. Tang, M. C. Gao και K. A. Dahmen, «Microstructures and properties of high-entropy alloys,» *Prog. Mat. Sci.*, τόμ. 61, pp. 1-90, 2014.
- [39] M. H. Tsai, «Physical Properties of High Entropy Alloys,» *Entropy*, τόμ. 15, pp. 5338-5345, 2013.
- [40] P. L. Huang, J. W. Yeh, T. T. Shun και S. K. Chen, «Multi-principal-element alloys with improved oxidation and wear resistance for thermal spray coating,» *Adv. Eng. Mater.*, τόμ. 6, pp. 74-78, 2004.
- [41] E. J. Pickering και N. G. Jones, «High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects,» *International Materials Reviews*, τόμ. 61, αρ. 3, pp. 183-202, 2016.
- [42] B. S. Murty, J. W. Yeh και S. Ranganathan, *High-Entropy Alloys*, Elsevier, 2019.
- [43] K. Y. Tsai, M. H. Tsai και J. W. Yeh, «Sluggish diffusion in Co-Cr-Fe-Mn-Ni high-entropy alloys,» *Acta Mater*, τόμ. 61, pp. 4887-4897., 2013.
- [44] M. H. Tsai και J. W. Yeh, «High-entropy alloys: a critical review,» *Mater. Res. Lett.*, τόμ. 2, pp. 107-123, 2014.
- [45] A. Kumar και M. Gupta, «An Insight into Evolution of Light Weight High Entropy Alloys: A Review,» *Metals*, τόμ. 199, αρ. 6, 2016.
- [46] S. Amirkhanlou και S. Jib, «Casting lightweight stiff aluminum alloys: a review,» *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences*, 2019.
- [47] O. Maulik, «Development and Characterization of Light Weight High Entropy Alloys,» *Ph.D. Thesis*, pp. 89-94, 2017.

- [48] J. M. Sanchez, I. Vicario, J. Albizuri και T. Guraya, «Compound Formation and Microstructure of As-Cast High Entropy Aluminums,» *Metals*, τόμ. 167, αρ. 8, 2018.
- [49] U. K. Mohanty και H. Sarangi, «Solidification of Metals and Alloys,» σε *Casting Processes and Modelling of Metallic Materials*, IntechOpen, 2020.
- [50] H. Biloni και W. Boettinger, «Solidification,» σε *Physical Metallurgy*, τόμ. I, Elsevier Ltd., 1996, pp. 669-842.
- [51] Y. Zhang, *High-Entropy Materials: A Brief Introduction*, Springer, 2019, p. 67.
- [52] «Vacuum Induction Melting,» σε *ASM Handbook Volume 15: Casting*, Ohio, ASM International, 2008, pp. 116-124.
- [53] G. F. V. Voort, *Metallography Principles and Practice*, New York: ASM International, 1999, pp. 2-5, 509-530.
- [54] A. E340-15, «Standard Practice for Macroetching Metals and Alloys,» ASTM International, West Conshohocken, 2015.
- [55] D. B. Murphy, *Fundamentals of Light Microscopy and Electronic Imaging*, Canada: Wiley-Liss, Inc, 2001, pp. 1-5.
- [56] P. E. Nothnagle, W. Chambers, M. J. Parry-Hill, T. J. Fellers και M. W. Davidson, «Molecular Expressions - Optical Microscopy Primer - Stereoscopic Microscopy,» 2002. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://micro.magnet.fsu.edu/primer/anatomy/stereohome.html>. [Πρόσβαση 7 9 2021].
- [57] Γ. Δ. Χρυσουλάκης και Δ. Ι. Παντελής, *Επιστήμη και Τεχνολογία των Μεταλλικών Υλικών*, Αθήνα: Παπασωτηρίου, 2008.
- [58] [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.gordonengland.co.uk/hardness/vickers.htm>. [Πρόσβαση 3 6 2021].

- [59] J. I. Goldstein, D. E. Newbury, J. R. Michael, N. W. M. Ritchie, J. H. J. Scott και D. C. Joy, *Scanning Electron Microscopy and X-Ray Microanalysis*, Springer, 2017, p. 112.
- [60] S. Misra, D. Pahari, S. Giri, S. Puravankara και P. P. Jana, «Synthesis, crystal structures, phase width and electrochemical performances of γ -brass type phases in Cu-Zn-Sn system,» *Journal of Alloys and Compounds*, τόμ. 855, 157372, 2021.