



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

Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Διπλωματική Εργασία

Εύα Σταχούλη

Επιβλέπων Καθηγητής: Dr. – Ing Σπύρος Πατσαευθυμίου, Αναπλ. Καθηγητής

Αθήνα, Φεβρουάριος 2022



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

Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Διπλωματική Εργασία

Εύα Σταχούλη

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

Εγκρίθηκε από την τριμελή επιτροπή στις 10/03/2022

Σπ. Παπαευθυμίου, Dr. – Ing, Αναπλ. Καθηγητής(Υπογραφή)

Γ. Φούρλαρης, Καθηγητής(Υπογραφή)

Π. Τσακιρίδης, Επ. Καθηγητής(Υπογραφή)

Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Copyright © Εύα Σταχούλη

All rights reserved, Με επιφύλαξη κάθε δικαιώματος

ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Η παρούσα διπλωματική εργασία (Δ.Ε.) αποτελεί προϊόν συνεργασίας της σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών (Τομέας Επιστήμης & Τεχνολογίας Υλικών) του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου (ΕΜΠ) με την ΕΛΚΕΜΕ, Ελληνικό Κέντρο Έρευνας Μετάλλων Α.Ε., εταιρεία του ομίλου Viohalco S.A.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον επιβλέποντα της παρούσας Διπλωματικής Εργασίας (ΔΕ), Αναπληρωτή Καθηγητή Dr.-Ing Σπύρο Α. Παπαευθυμίου για την εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπο μου, δίνοντας μου την ευκαιρία να εκπονήσω την ΔΕ στην Βιομηχανία.

Για την δυνατότητα να πραγματοποιήσω την ΔΕ μου στο Ελληνικό Κέντρο Έρευνας Μετάλλων (ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε.) ευχαριστώ τον κ. Κίμωνα Δανηλίδη, Γενικό Διευθυντή της ΕΛΚΕΜΕ Α.Ε. καθώς και εν γένει την διεύθυνση του ΕΛΚΕΜΕ, που μου επέτρεψε τη διεξαγωγή των εργαστηριακών πειραμάτων κάνοντας χρήση του εργαστηριακού εξοπλισμού της εταιρείας.

Στη συνέχεια, θα ήθελα να ευχαριστήσω τους Δρ. Α. Βαζδιβρανίδη, Επικεφαλή του Τμήματος Μεταλλογραφίας και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας, Α. Ρίκο, Τεχνικό του Εργαστηρίου Μεταλλογραφίας και Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας, Δρ. Αναγνώστη Τουλφατζή για τις χρήσιμες πληροφορίες που μου παρείχαν κατά την άφιξη και παραμονή μου στους χώρους εταιρείας.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω θερμά τον Δρ. Ευάγγελο Γαβαλά για την συνεχή υποστήριξη κατά την διεξαγωγή του Πειραματικού Μέρους της ΔΕ καθώς και την Δρ. Μαριάνθη Μπουζούνη & την Υποψήφια Διδάκτορα Σοφία Παπαδοπούλου για την πολύτιμη βοήθεια που μου παρείχαν.

Ευχαριστώ πολύ για την, καθοδήγηση, για την εξαιρετική συνεργασία και την συνεχή υποστήριξη κατά την εκπόνηση της παρούσας ΔΕ τους Υποψήφιους Διδάκτορες του Εργαστηρίου Φυσικής Μεταλλουργίας του τομέα Μεταλλουργίας και Επιστήμης Υλικών του της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων – Μεταλλουργών του Ε.Μ.Π., τους κυρίους Σπυρίδωνα Χασκή και Βασίλη Λουκαδάκη.

Τέλος, ευχαριστώ τον συμφοιτητή μου Φώτη Τσιώλη για την βοήθεια που μου παρείχε ώστε να εξοικειωθώ με τον εξοπλισμό τάχιστα.

Πίνακας περιεχομένων

Ευρετήριο Εικόνων	12
Ευρετήριο Πινάκων	14
Ευρετήριο Διαγραμμάτων	15
Ευρετήριο Εξισώσεων	15
Περίληψη.....	16
Abstract.....	18
Synopsis	20
Εισαγωγή	29
1. Θεωρητικό Μέρος	30
1.1 Ιστορική Αναδρομή.....	30
1.2 Βασικά Χαρακτηριστικά Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας	33
1.3 Εξέλιξη Ορισμού	34
1.4 Φαινόμενα που διέπουν τα Κράματα Υψηλής Εντροπίας	36
1.4.1 Το φαινόμενο της υψηλής εντροπίας	37
1.4.2 Φαινόμενο ισχυρής παραμόρφωσης κρυσταλλικού πλέγματος	39
1.4.3 Φαινόμενο Βραδείας Διάχυσης	39
1.4.4 Φαινόμενο Cocktail	40
1.5 Επανεκτίμηση φαινομένων	41
1.6 Κράματα Υψηλής Εντροπίας Χαμηλής Πυκνότητας.....	41
1.7 Μεταλλουργικά Στοιχεία	44
1.7.1 Χυτά κράματα Αλουμινίου	44
1.7.2 Φαινόμενο διαφορισμού στα χυτά κράματα	45
1.7.3 Μορφολογία Φάσης Mg_2Si	45
2. Πειραματικό Μέρος	47
2.1 Ανάπτυξη του κράματος υψηλής εντροπίας Al-Mg-Cu-Zn-Si μέσω λογισμικού ThermoCalc	47
2.2 Παραγωγική διαδικασία.....	51
2.3 Δειγματοληψία.....	53
2.4 Μεταλλογραφική Προετοιμασία	55
2.5 Μακροπροσβολή.....	56
2.6 Μικροσκοπία	58
2.6.1 Μακροσκοπική παρατήρηση σε Στερεοσκοπικό Μικροσκόπιο	58
2.6.2 Μεταλλουργική παρατήρηση μικροδομής στο Οπτικό Μικροσκόπιο (ΟΜ)	58

2.6.3	Ανάλυση μικροδομής μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM)	
	58	
2.7	Σκληρομετρήσεις Vickers	60
3.	Παρουσίαση Αποτελεσμάτων	61
3.1	1 ^η Δοκιμή Χύτευσης.....	61
3.1.1	Ανάλυση Μικροδομής με Οπτική Μικροσκοπία.....	61
3.2	2 ^η Δοκιμή Χύτευσης.....	63
3.2.1	Ανάλυση Μικροδομής με Οπτική Μικροσκοπία.....	63
3.2.2	Ανάλυση Μικροδομής μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης.....	64
3.2.2.1	Δείγμα as–cast	64
3.3	3 ^η Δοκιμή Χύτευσης.....	67
3.3.1	Ανάλυση Μικροδομών μέσω Οπτικής Μικροσκοπίας	67
3.3.1.1	Κυλινδρικό Δοκίμιο as cast D3_K.....	67
3.3.1.2	Θερμικά κατεργασμένο D3_K_M2_H	70
3.4	Ποσοτικός προσδιορισμός φάσεων	72
3.4.1	Προσδιορισμός περιεχόμενων φάσεων μέσω μέτρησης της επιφάνειας.....	72
3.4.2	Ποσοστό επιφάνειας των Mg ₂ Si στη μικροδομή.....	73
3.4.3	Ανάλυση Μικροδομής μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης.....	75
3.4.3.1	Μικροδομή δειγμάτων as–cast	75
3.4.3.2	Μελέτη διαφορισμού D3_K.....	82
3.4.3.3	Μικροδομή θερμικά κατεργασμένου δείγματος	83
3.4.4	Διερεύνηση Μέσου Μακροπροβολής.....	86
3.5	Ανάλυση Μηχανικών Ιδιοτήτων.....	88
3.5.1	Ανάλυση Σκληρομετρήσεων Vickers.....	88
4.	Σύγκριση Δοκιμών.....	90
4.1	Μικροδομή Χυτού.....	90
4.1.1	Οπτική Μικροσκοπία & Ηλεκτρονική Μικροσκοπίας Σάρωσης	90
4.2	Μακροπροβολές	91
4.3	Σκληρότητα Υλικού.....	91
5.	Συμπεράσματα.....	93
6.	Προτάσεις για μελλοντική διερεύνηση	95
7.	Βιβλιογραφικές Αναφορές.....	96

Ευρετήριο Εικόνων

Εικόνα 1: Χρονοδιάγραμμα απαρχών του επιστημονικού πεδίου των κραμάτων υψηλής εντροπίας.	31
Εικόνα 2: Ιστορική Εξέλιξη των υλικών - σημειώνεται η γένεση των HEAs [3].	32
Εικόνα 3: Ετήσιες δημοσιεύσεις στα κράματα υψηλής εντροπίας μεταξύ 2002-2019. [18].	32
Εικόνα 4: Συσχέτιση του συνολικού αριθμού N ισοατομικών περιεκτικότητας κραμάτων υψηλής εντροπίας, σε σχέση με το συνολικό αριθμό n των κύριων κραματικών στοιχείων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Στο τρίγωνο φαίνεται η περιοχή που συμπίπτουν τα κράματα υψηλής εντροπίας σε σχέση με τα συμβατικά (conventional alloys), σε ένα τριμερές διάγραμμα. [7].	33
Εικόνα 5: Εντροπία συναρτήσει της θερμοκρασίας για την κατάταξη των κραμάτων [1].	36
Εικόνα 6: Ο κόσμος των κραμάτων με βάση την εντροπία διαμόρφωσης. [34].	36
Εικόνα 7: Μεταβολή στην εντροπία ανάμειξης συναρτήσει του αριθμού στοιχείων σε ισοατομικό κράμα στην τελείως disordered κατάσταση [9].	38
Εικόνα 8: Ισχυρή παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος σε κράμα με πολυστοιχειακή κρυσταλλική δομή [34].	39
Εικόνα 9: Σχηματική αναπαράσταση της διακύμανσης της δυναμικής ενέργειας κατά μήκος της διαδρομής ενός ατόμου σε διάχυση. Στην εικόνα φαίνεται η διαφορά μεταξύ ενός καθαρού στοιχείου (πάνω) και αραιού στερεού διαλύματος σε ένα κράμα υψηλής εντροπίας (κάτω). Θεωρείται ότι η απόσταση μεταξύ των ατομικών σημείων είναι σταθερή [25].	40
Εικόνα 10: Εικόνα SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων των as cast χαμηλής πυκνότητας πολυστοιχειακό κράμα Al-Mg [24].	42
Εικόνα 11: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου κράματος $Al_{70}Cr_5Cu_5Mg_5Si_{10}Zn_5$ at.% [44].	43
Εικόνα 12: Μικροδομή as cast του A380 [49].	44
Εικόνα 13: Διαφορετικές μορφολογίες primary Mg_2Si σε Al-15 Mg_2Si , (a) πολυεδρικό (faceted) οκτάεδρο, (b) κρύσταλλος hopper, (c) κατατετηγμένο οκτάεδρο, (d) δενδρίτης [58].	46
Εικόνα 14: Μικροδομή κράματος $MgAl_2Si$ και Mg_2Si φάση μορφολογίας Chinese script [59].	46
Εικόνα 15: Κλίβανος χυτηρίου Nabertherm N 60/85HA.	51
Εικόνα 16: Πρώτη ύλη εντός του καλουπιού.	51
Εικόνα 17: Καλούπι μακρόστενης γεωμετρίας 1 ^{ης} & 2 ^{ης} χύτευσης.	52
Εικόνα 18: Καλούπι κυλινδρικής γεωμετρίας που χρησιμοποιήθηκε κατά την τήξη της πρώτης ύλης.	53
Εικόνα 19: Φωτογραφία εγκάρσιων τομών για (A) δείγμα 2 ^{ης} χύτευσης & (B) δείγμα 3 ^{ης} χύτευσης.	53
Εικόνα 20: Μπάρα προερχόμενη από την 1 ^η δοκιμή χύτευσης.	53
Εικόνα 21: Μπάρα προερχόμενη από την 2 ^η δοκιμή χύτευσης.	54
Εικόνα 22: Κυκλικό χυτό προερχόμενο από την 3η δοκιμή χύτευσης.	54
Εικόνα 23: Χυτό block προερχόμενα από την 3η δοκιμή χύτευσης.	54
Εικόνα 24: Εξοπλισμός κοπής Struers Discotom -100 [70].	55
Εικόνα 25: Αυτόματο λειαντικό Struers Tergamin-30.	56

Εικόνα 26: Χυτό τετράγωνης γεωμετρίας 3 ^{ης} χύτευσης, το οριζόντιο κατώτερο τμήμα επιλέχθηκε για μακροπροσβολή.	57
Εικόνα 27: Σχηματική αναπαράσταση των αρχών λειτουργίας της σκληρομέτρησης Vickers [77].	60
Εικόνα 28: Μικροσκληρόμετρο Struers Duramin-40 M1.	60
Εικόνα 29: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των δοκιμών D1_1(A&B), D2_2(C&D) as polished.....	61
Εικόνα 30: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των δοκιμών D2_1 (A,B&C), D2_2 (D,E&F) as polished.....	63
Εικόνα 31: Μικρογραφία BSE δείγματος D2_2.....	64
Εικόνα 32: Στοιχειακοί χάρτες για το δείγμα D2_2.....	65
Εικόνα 33: Μικρογραφία BSE δείγματος D2_2 με επιλεγμένα διαφορετικά σημεία...66	
Εικόνα 34: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου D3_K_P1 (A) Επιφάνεια, (B) Επαφή καλουπιού, (C) Κέντρο.	67
Εικόνα 35: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των δοκιμών D3_K_M1 από την άκρη (A,B) και κέντρο (C,D & E) as polished.	68
Εικόνα 36: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου D3_K_K1 (A) επαφή καλουπιού στον πάτο, (B) Επαφή καλουπιού πλάι, (C) κέντρο.....	69
Εικόνα 37: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου D3_K_M2_H από την άκρη (A&B) και το κέντρο (C&D) as polished.	70
Εικόνα 38: Μικρογραφίες για Mg ₂ Si percentage area.....	73
Εικόνα 39: Μικρογραφία BSE δείγματος D3_K_P1, στην επιφάνεια (1), άκρη (2), κέντρο (3).....	75
Εικόνα 40: Μικρογραφία BSE δείγματος D3_K_M1.....	76
Εικόνα 41: Στοιχειακοί χάρτες για το δείγμα D3_K_M1.	77
Εικόνα 42: Μικρογραφία BSE του δείγματος D3_K_M1 με πολλαπλά σημειωμένα spots.	78
Εικόνα 43: Μικρογραφία BSE του δείγματος D3_K_M1 με πολλαπλά σημειωμένα spots σε διαφορετικό σημείο του δείγματος.	79
Εικόνα 44: Μικρογραφία BSE του δείγματος D3_K1 εντός περιοχής εναλλασσόμενων πλακιδίων.....	80
Εικόνα 45: Μικρογραφία BSE δείγματος D3_K_K1, στην κέντρο (1), άκρη (2), πάτος (3).....	81
Εικόνα 46: Μικρογραφία BSE δείγματος D3_K_M2_H.....	83
Εικόνα 47: Στοιχειακοί χάρτες για το δείγμα D3_K_M2_H.....	84
Εικόνα 48: Μικρογραφία BSE του δείγματος D3_K_M2_H με πολλαπλά σημειωμένα spots & selected area.	84
Εικόνα 49: Επιφάνεια δείγματος μετά την προσβολή με το διάλυμα Δ1, (A) γωνία 1, (B) γωνία 2, (C) γωνία 3, (D) γωνία 4.	86
Εικόνα 50: Επιφάνεια δείγματος μετά την προσβολή με το διάλυμα Δ3, (A) γωνία 1, (B) γωνία 2, (C) γωνία 3, (D) γωνία 4.	87
Εικόνα 51: Επιφάνεια δείγματος μετά την προσβολή με το διάλυμα Δ4, (A) γωνία 1, (B) γωνία 2, (C) γωνία 3, (D) γωνία 4.	87

Ευρετήριο Πινάκων

Πίνακας 1: Σύγκριση ΔG_{mix} , ΔH_{mix} , & ΔS_{mix} μεταξύ των στοιχειακών φάσεων, απλών ενώσεων, ενδομεταλλικών ενώσεων & τυχαίων στερεών διαλυμάτων για ένα κράμα υψηλής εντροπίας [6].	38
Πίνακας 2: Σύστημα ονομασίας του Aluminum Association για τα χυτά κράματα Al [47, 48].	44
Πίνακας 3: Ενδεικτικές μηχανικές ιδιότητες χυτών κραμάτων Al [48].	45
Πίνακας 4: Ενδεικτικές τιμές σκληρότητας Vickers της σειράς 3XX χυτών κραμάτων Al [50].	45
Πίνακας 5: Σημείο τήξης [62], βρασμού [63] και πυκνότητες [64] των κραματικών στοιχείων.	47
Πίνακας 6: Ευρετήριο Δειγμάτων.	55
Πίνακας 7: Συστάσεις και χρόνοι εμφάνισης των μέσων μακροπροβολής που εξετάστηκαν.	57
Πίνακας 8: Ανάλυση EDS της περιοχής (full area) της Εικόνας 31 του δείγματος D2_2.	64
Πίνακας 9: Αναλύσεις EDS για διαφορετικά σημεία & περιοχές του δείγματος D2_2 που αντιστοιχούν στην Εικόνα 33.	66
Πίνακας 10: Ποσοτικός προσδιορισμός των φάσεων σε δείγμα as cast.	72
Πίνακας 11: Ανάλυση EDS για τις εικόνες full area που αντιστοιχεί στην Εικόνα 39.	76
Πίνακας 12: Ανάλυση EDS για την ολόκληρη την επιλεγμένη περιοχή (full area) που αντιστοιχεί στην Εικόνα 40.	76
Πίνακας 13: Αναλύσεις EDS για 4 διαφορετικά σημεία που αντιστοιχούν στην Εικόνα 42.	78
Πίνακας 14: Αναλύσεις EDS για 4 διαφορετικά σημεία που αντιστοιχούν στην Εικόνα 43.	79
Πίνακας 15: Αναλύσεις EDS για 2 διαφορετικά σημεία που αντιστοιχούν στην Εικόνα 44.	80
Πίνακας 16: Ανάλυση EDS για τις εικόνες full area που αντιστοιχεί στην Εικόνα 45.	82
Πίνακας 17: Αποτελέσματα EDS του D3_K καθ' ύψος.	82
Πίνακας 18: Ανάλυση EDS για την ολόκληρη την επιλεγμένη περιοχή (full area) που αντιστοιχεί στην Εικόνα 46.	83
Πίνακας 19: Αναλύσεις EDS για το δείγμα D3_K_M2_H της Εικόνας 48.	85
Πίνακας 20: Σύγκριση μελετώμενων συστάσεων as cast & θερμικά κατεργασμένο.	91

Ευρετήριο Διαγραμμάτων

Διάγραμμα 1: Διμερές διάγραμμα ισορροπίας Al-Si [65].	48
Διάγραμμα 2: Διμερές διάγραμμα ισορροπίας Al-Cu [67].	48
Διάγραμμα 3: Διάγραμμα φάσεων συναρτήσεως του κατά βάρους ποσοστού Si.	49
Διάγραμμα 4: Διάγραμμα φάσεων συναρτήσεως του κατά βάρους ποσοστού Zn.	50
Διάγραμμα 5: Σύγκριση μέσων σκληροτήτων των δειγμάτων as cast όλων των χυτεύσεων.	88
Διάγραμμα 6: Σύγκριση μέσων σκληροτήτων δειγμάτων as cast και θερμικά κατεργασμένου.	88

Ευρετήριο Εξισώσεων

Εξίσωση 1: Η εξίσωση της εντροπίας ανάμειξης ΔS_{mix} [3].	35
Εξίσωση 2: Εξίσωση εντροπίας διαμόρφωσης [6].	35
Εξίσωση 3: Η εξίσωση της εντροπίας ανάμειξης ανά γραμμομόριο [6, 30].	35
Εξίσωση 4: Τελική εξίσωση εντροπίας ανάμειξης [5, 26].	35
Εξίσωση 5: Όπου: ΔH_{mix} και ΔS_{mix} είναι η ενθαλπία και η εντροπία ανάμειξης αντίστοιχα [5, 6, 37].	37
Εξίσωση 6: F η δύναμη που εφαρμόζεται & d μέση τιμή διαγώνιων d1,d2 του αποτυπώματος [64].	60

Περίληψη

Στόχος αυτής της διπλωματικής εργασίας αποτέλεσε ο σχεδιασμός ενός κράματος υψηλής εντροπίας χαμηλής πυκνότητας συστήματος Al-Mg-Cu-Zn-Si με δοκιμαστική παραγωγή του σε μεγαλύτερη κλίμακα μέσω χύτευσης και η μελέτη της μικροδομής και της μικροσκληρότητάς του ως πρώτη προσέγγιση των μηχανικών του ιδιοτήτων. Συνδυάστηκε η ιδέα των κραμάτων υψηλής εντροπίας με τα χυτά κράματα Al, ώστε χρησιμοποιώντας οικονομικές πρώτες ύλες που ήδη αξιοποιούνται στην Ελληνική Βιομηχανία Μετάλλων, να μελετηθεί η δυνατότητα παραγωγής κράματος υψηλής εντροπίας. Πραγματοποιήθηκαν τρεις χυτεύσεις και στην συνέχεια μελέτη της μικροδομής με χρήση οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, όπου μελετήθηκε σε καταστάσεις as-cast και κατόπιν θερμικής κατεργασίας. Στη μικροδομή των as-cast δειγμάτων εμφανίζονται τέσσερις φάσεις, η φάση A, μητρική, με βάση το Al, η ευτηκτική φάση B του τύπου Al-Zn-Mg-Cu, η φάση C που είναι η φάση Mg_2Si και τέλος, η φάση D του τύπου Al-Cu. Στη μικροδομή του θερμικά κατεργασμένου δείγματος εμφανίζονται οι ίδιες φάσεις με κάποιες μικρές διαφορές στη σύστασή τους. Μέσω της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας σάρωσης και των αναλύσεων EDS δόθηκαν ποιοτικές συστάσεις για τις μελετώμενες φάσεις. Επίσης, πραγματοποιήθηκε μελέτη διαφορισμού στο κυλινδρικό χυτό όπου βρέθηκε ελάχιστο ποσοστό διαφορισμού καθ' ύψος του δείγματος. Στη συνέχεια έγινε διερεύνηση επιλογής κατάλληλου μέσου μακροπροβολής. Τέλος, πραγματοποιήθηκαν σκληρομετρήσεις σε όλα τα δείγματα, οι οποίες χαρακτηρίζονται από χαμηλές τιμές τυπικών αποκλίσεων. Το νέο κράμα που παράχθηκε εμφάνισε ανώτερη σκληρότητα από τα χυτά κράματα Al.

Abstract

The aim of this Diploma Thesis is the design of a novel lightweight high entropy alloy based on the Al-Mg-Cu-Zn-Si alloy system, its production through, casting, the study of the as-cast microstructure and its microhardness as first indication of the mechanical properties. The possibility of producing a high entropy alloy based on cast Al alloys, using available materials in the Greek Metallurgical Industry was used as a concept for this study. More specifically, for the investigation, - three individual castings were performed, - and specimens were analyzed accordingly. The microstructure was studied in as-cast and heat-treated condition by means of Optical (OM) & Scanning Electron Microscopy (SEM). Both the as cast and heat-treated specimens consisted of four phases, phase A – the Al matrix, phase – B a eutectic phase with composition Al-Zn-Mg-Cu, phase C – the Mg_2Si and finally, phase D –with composition Al-Cu. The microstructural features appear to be the same both in the heat-treated specimen with minor differences in the chemical composition. Overall, the Electron Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS) analysis alongside the observations made, - showed that the specimen have minor segregation in the as-cast structure. Subsequently, macro-etching according to four different etching reagents was applied to reveal possible macro segregation. Finally, using microhardness measurements, minimal hardness deviations across the volume of the samples were revealed. The produced alloy exhibited higher hardness compared to cast 3XX.0 Al alloy series.

Synopsis

“Casting of High Entropy Alloys”

Lightweight alloys are an attractive option and primary focus area in material selection with a wide range of applications due to the benefit they offer in the overall reduction in weight. Specifically, Aluminum (Al) alloys are most widely used in engineering applications where cutbacks in weight are needed. The concept of High Entropy Alloys (HEAs), a new breed of alloys was first proposed through the work of Yeh et. al & Cantor et. al. [1], even though the foundations of this new emerging field date even earlier at the end of 18th century. In the recent years, efforts are being made to design high entropy alloys with lower density with Al being the leading choice. Research on the field of Lightweight High Entropy Alloys has gained some traction and the preliminary results are promising both regarding the mechanical properties as well as potential applications [1, 2, 3].

Through this work, an attempt was made to design, cast, heat-treat and study a novel lightweight Al-based high entropy alloy. After theoretical design approach using Thermocalc software, and the TCAI7 database, the composition that was selected to be examined was $\text{Al}_{58}\text{Mg}_{18}\text{Zn}_{12}\text{Si}_7\text{Cu}_5$ at.% / $\text{Al}_{47.70}\text{Mg}_{13.25}\text{Zn}_{23.77}\text{Si}_{5.96}\text{Cu}_{9.62}$ wt.%. The casting was done in a standard furnace chamber without the use of protective atmosphere and in total 3 individual foundries were performed. From each casting, reference specimens were sectioned with subsequent microstructure analysis followed. The third and final casting, also used as a reference casting, produced the best results out of the three castings. In total 8 specimens were produced, 7 as-cast & 1 heat-treated. The heat treatment was carried out at 400°C for 24 hours in order to observe whether differences in the microstructure and hardness were present compared with the as-cast specimen.

The investigation included microstructure analysis, both through means of Optical Microscopy (OM) and Scanning Electron Microscopy (SEM) where it was necessary.

The first casting was not chosen to be investigated further as it showed visible signs of significant macro segregation. Regarding, the second casting, the as-cast specimen consisted of four phases; phase A which is the Al matrix, phase B which is a eutectic phase with Al-Zn-Mg-Cu composition, phase C is Mg_2Si phase and phase D with Al-Mg(-Cu – Si) composition (Figure 2). The eutectic phase surrounds the dendrites, while Mg_2Si phase exhibits different morphologies.

The samples exhibited shrinkage, which occurs at points of where Mg_2Si particles are concentrated. There are also some “Chinese script/characters” morphologies of Mg_2Si phase (Figure 1)

In Figure 3, shows the quant elemental maps for the as-cast specimen where the above described phases are visible.

Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

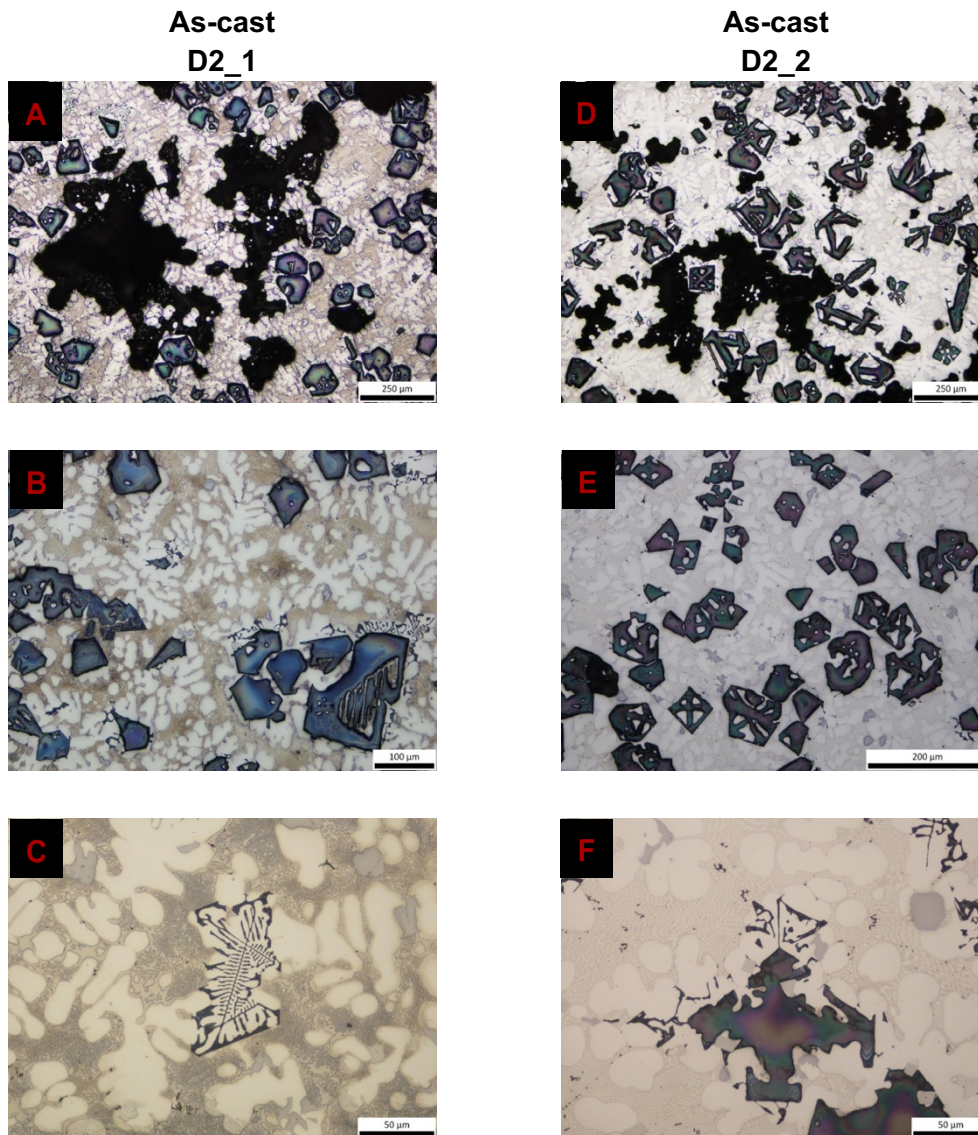


Figure 1: Optical microstructure of specimens D2_1 (A,B&C), D2_2 (D,E&F) as polished.

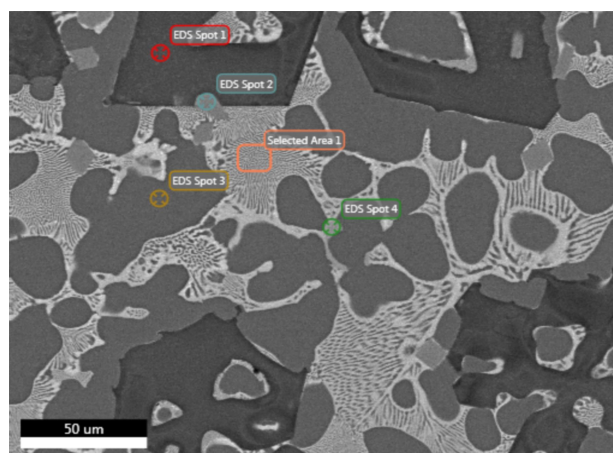


Figure 2: BSE micrograph of as-cast D2_2 specimen.

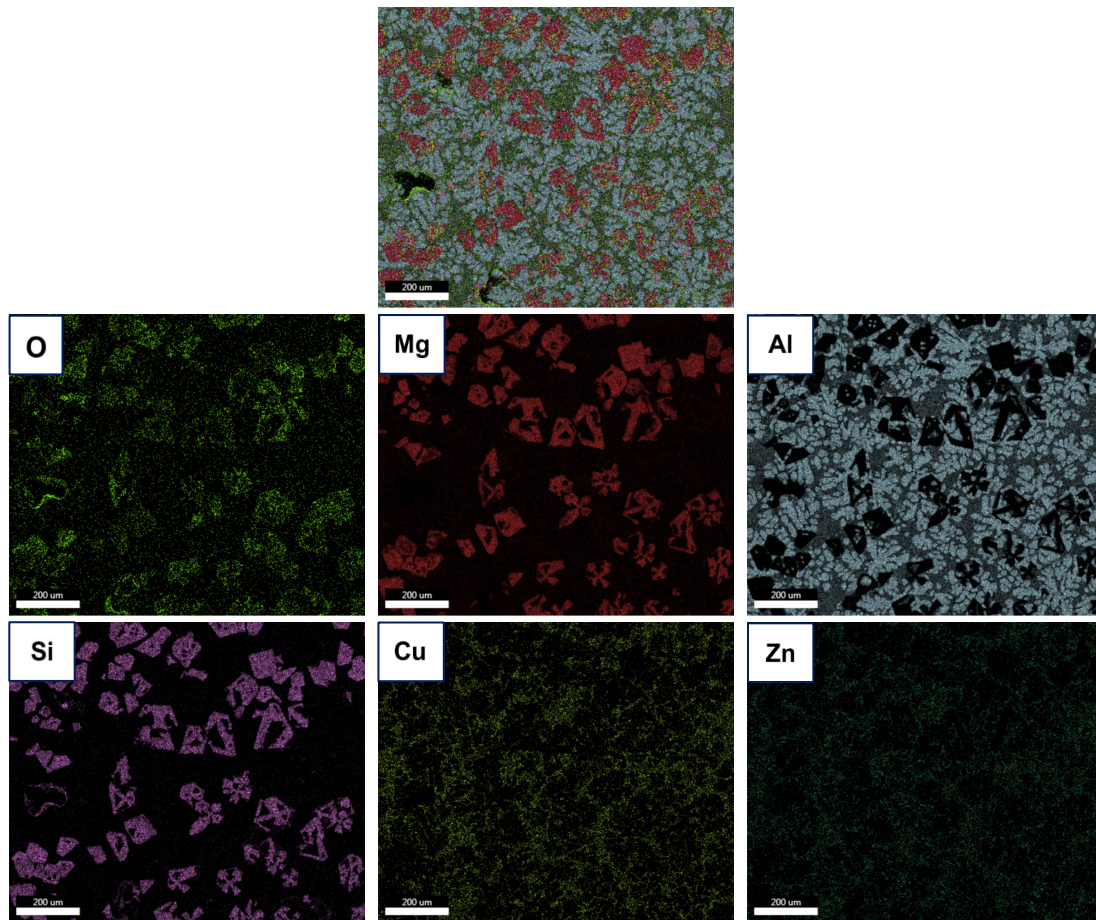


Figure 3: Quant maps of as-cast specimen D2_2.

Regarding the third casting, the microstructure was studied through OM & SEM, and the same phases were formed and observed.

In Figure 4 a comparison can be made between the microstructure of an as-cast and a heat-treated specimen. The particles of Mg_2Si phase have grown slightly in size, also confirmed via Thermocalc, after heat-treating and so has the eutectic phase. In the heat-treated specimen, some dispersed particles can be observed in the eutectic phase, as can be seen in Figure 5.

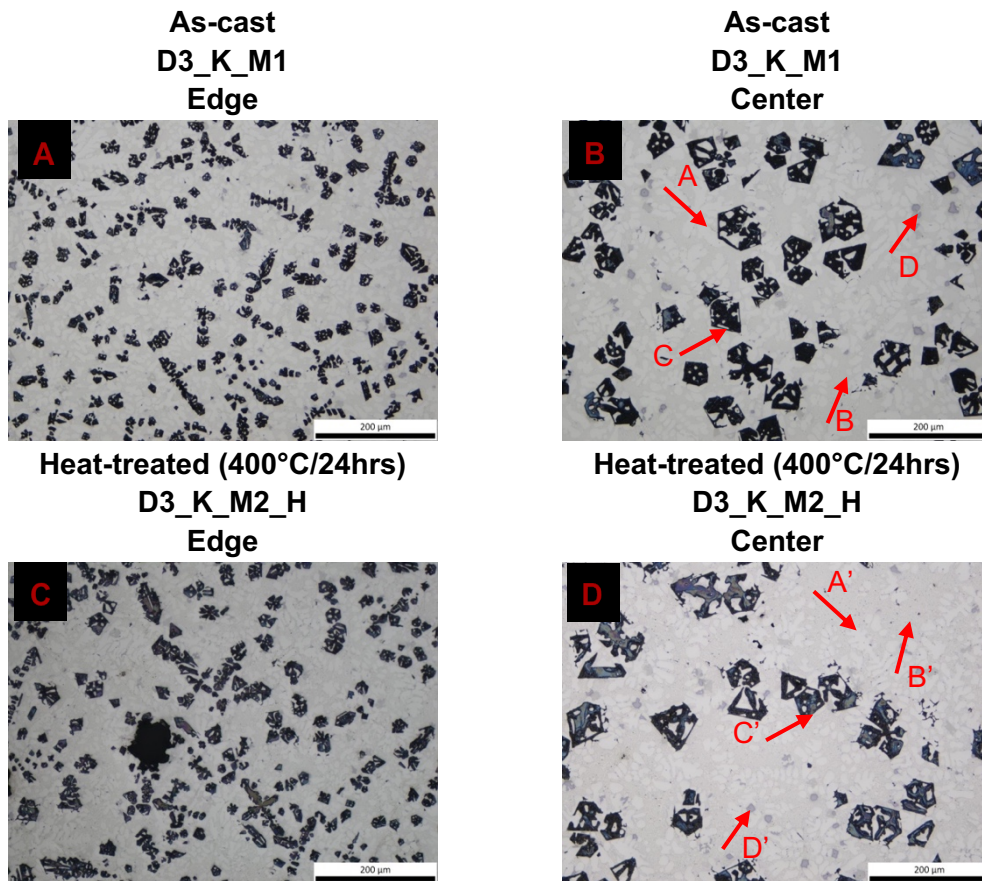


Figure 4: Optical microstructure of as cast specimen (A & B), and heat-treated specimen (C&D), as polished.

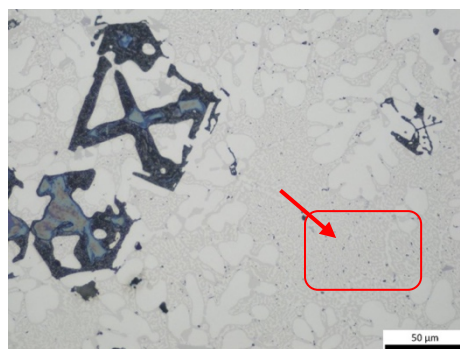


Figure 5: Optical microscope image of the dispersed particles in the eutectic phase, after heat-treating.

Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

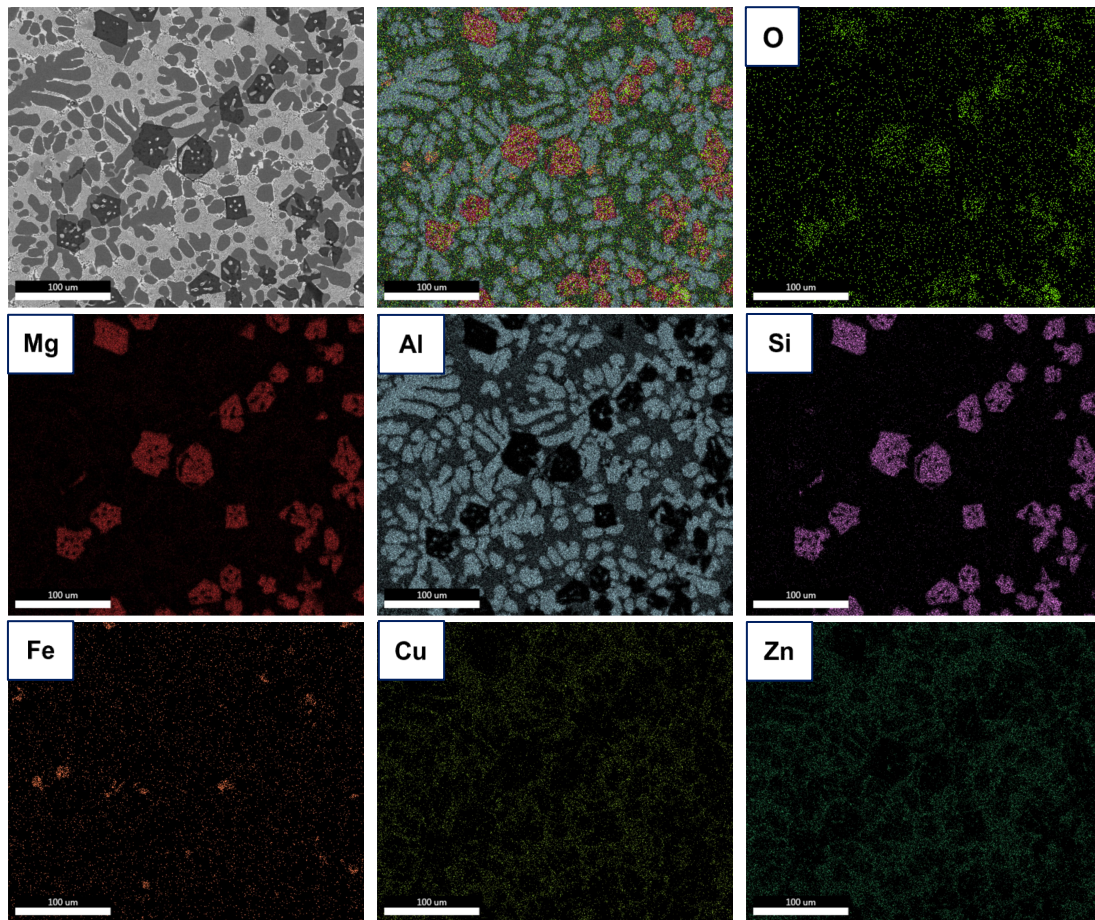


Figure 6: Quant maps of as cast specimen from the third casting.

The microstructure of both the as-cast and heat-treated specimen consist of the same four phases, the Al matrix (phase A), eutectic phase Al-Zn-Mg-Cu (phase B), Mg_2Si (phase C) and phase Al-Cu-Si (phase D). As it can be seen from the quant elemental maps obtained, possible impurities have the tendency to appear in the D phase, both at the as cast and heat-treated specimens.

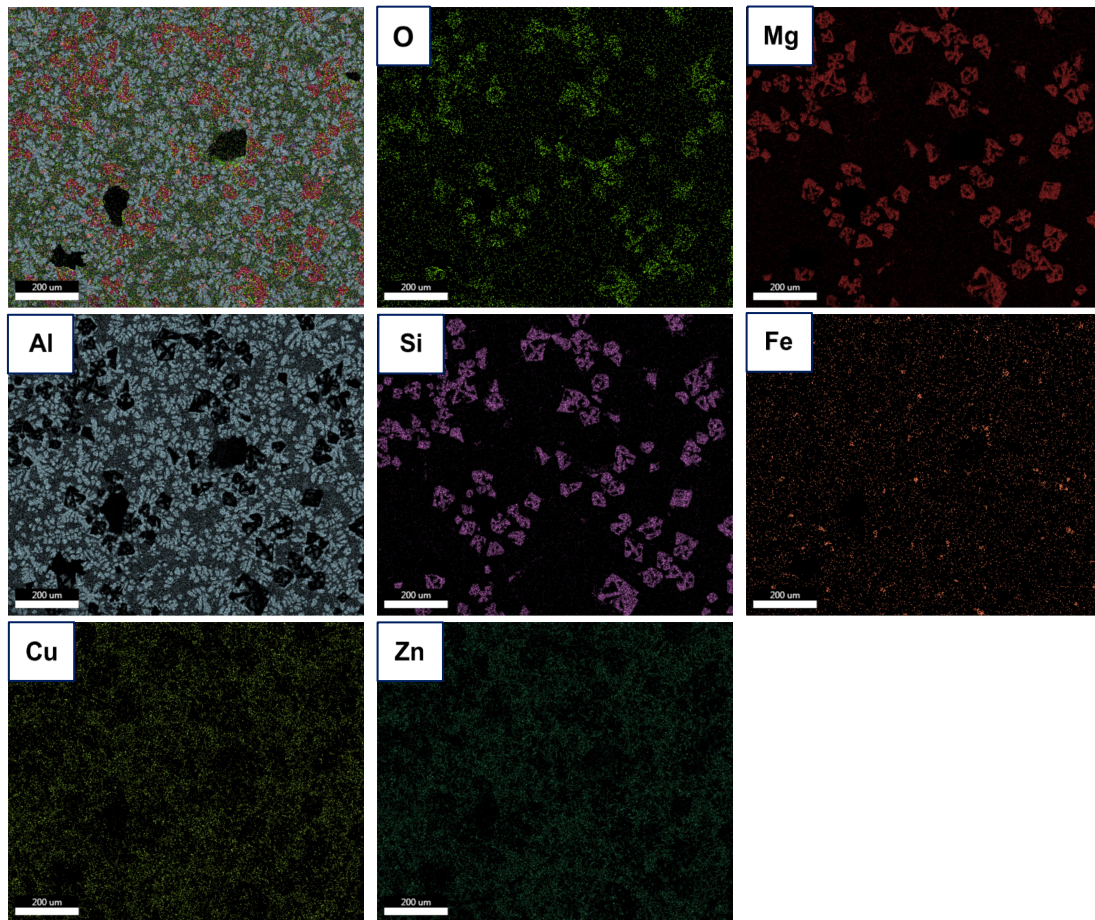


Figure 7: Quant maps of heat-treated specimen from the third casting.

Regarding the segregation study, the results of the EDS analysis showed that overall, no significant segregation was found over the as-cast sample. The observed trend indicates that elements which are lighter (Al, Mg & Si) exhibit a higher percentage on the top part of the casting, while the heavier ones (Cu & Zn) are found mainly concentrated in the lower part of the cast. Most, probably the reason for this is the difference in the density of the elements.

Additionally, an attempt was made to perform macro-etching in an as-cast piece from the reference foundry. A variety of etching reagents was applied, but the obtained results were not satisfactory.

Next, in order to investigate the mechanical properties of the material, microhardness measurements were performed.

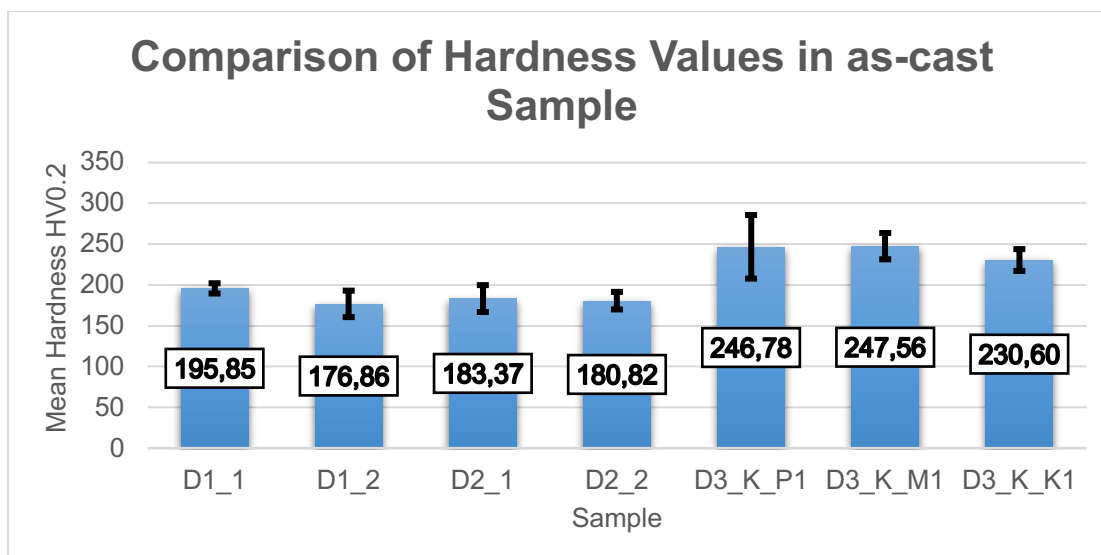


Figure 8: Comparison of Hardness Values in as-cast specimens.

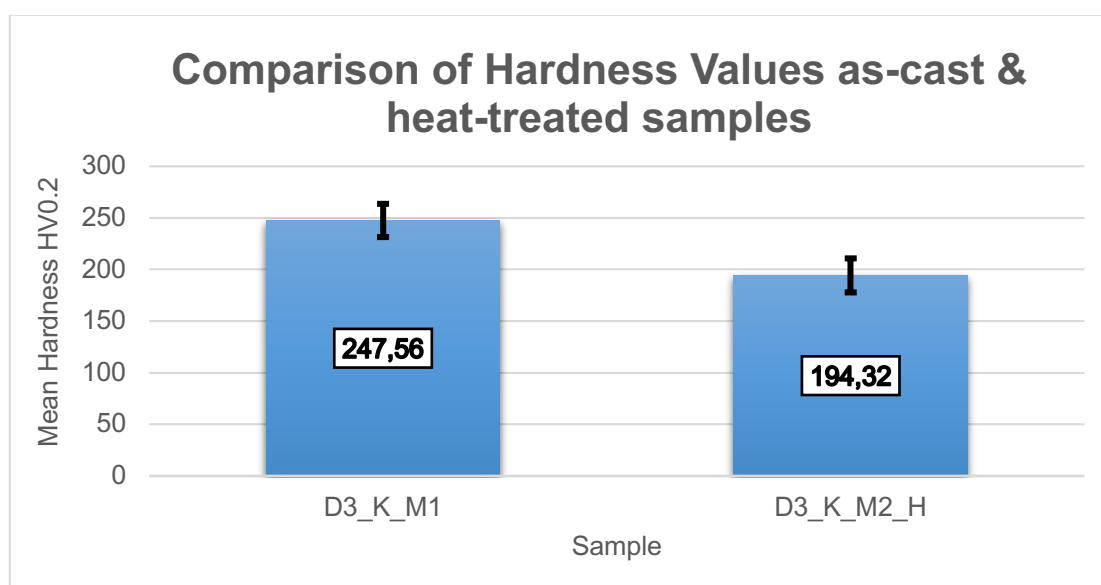


Figure 9: Comparison of Hardness Values as-cast & heat-treated specimens.

Based on Figure 8, the average hardness of the material for the as cast samples of the 3rd foundry (taken as a reference) is estimated at 241.60 HV_{0.2}. As can be seen from the observations, the hardness measurements made in each sample do not show significant deviations. Comparison of the hardness values of the as-cast sample with that of the heat-treated sample, it is worth mentioning that the hardness seems after the heat treatment from 241.60 HV_{0.2} to 194.32 HV_{0.2}.

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

- I. The first two castings were characterized by strong segregation and shrinkage porosity. The third casting, which was casted in a smaller mold, showed better results both in terms of segregation and porosity.
- II. The cylindrical specimen from the third casting test, shows minimal segregation. The trend observed is that the elements with lower density (Al, Mg

- & Si) show a higher percentage on the top part, while the ones with higher density (Cu & Zn) are concentrated in the lower part of the cast.
- III. The microstructures are characterized by the same 4 phases. The matrix phase A is Al and contains scattered Cu & Zn atoms in smaller percentages. The eutectic phase B is an Al-Zn-Mg-Cu phase. Phase C is Mg₂Si and is observed with several different morphologies in microstructures such as octahedra, hopper crystals and even dendrites. Phase D is an Al-Cu formation phase.
 - IV. The heat treatment (400°C/24hours) did not have any significant effect on the microstructure, the Mg₂Si phase particles slightly increased in size while the eutectic phase appeared bigger.
 - V. The hardness of the as cast specimens is much higher than the cast alloys Al (3XX) with a value of 241.60 HV_{0.2}. In contrast, the heat-treated sample showed a 20% drop in hardness. This drop is probably due to the growing of the eutectic phase (phase B) during the heat-treatment.

Εισαγωγή

Η παρούσα διπλωματική εργασία έχει τίτλο «Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας» και διαρθρώνεται ως εξής: πρώτο είναι το θεωρητικό μέρος όπου γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση όλων των στοιχείων και φαινομένων που διέπουν τον κλάδο των κραμάτων υψηλής εντροπίας. Θα προηγηθεί ιστορική αναδρομή και έπειτα, θα γίνει αναφορά στην σημερινή κατάσταση και την πρόοδο που έχει σημειωθεί στο αντικείμενο. Επίσης, γίνεται αναφορά στο φαινόμενο του διαφορισμού, που παρατηρείται στα χυτά κράματα. Στη συνέχεια, περνώντας στο πειραματικό μέρος, αναλύονται όλα τα ακολουθούμενα βήματα προκειμένου να επιτευχθούν επιτυχείς χυτεύσεις και να προκύψουν δείγματα & δοκίμια για μελέτη. Έπειτα, παρουσιάζονται τα αποτελέσματά των μετρήσεων. Τέλος, εξάγονται τα συμπεράσματα από την παρούσα μελέτη, κλείνοντας με κάποιες σχετικές προτάσεις για μελλοντική έρευνα.

1. Θεωρητικό Μέρος

1.1 Ιστορική Αναδρομή

Ιστορικά για πάνω από 5 χιλιετίες, ο σχεδιασμός, η παραγωγή καθώς και επιλογή κραμάτων, βασίζονταν στην επιλογή ενός μοναδικού κύριου κραματικού στοιχείου [4], το οποίο ακολούθως θα σχημάτιζε την μητρική φάση [5]. Συγκεκριμένα, σύμφωνα με την κλασσική θεώρηση του σχεδιασμού και παραγωγής κραμάτων, η επιλογή βασίζεται εδώ και πολλά χρόνια σε ένα κραματικό στοιχείο [6, 7] με στόχο μια ιδιότητα του και στη συνέχεια προστίθενται επιπλέον κραματικά στοιχεία για την παροχή δευτερευόντων ιδιοτήτων [4, 8]. Σκοπός αυτής της πρακτικής είναι το υλικό να έχει ανώτερες ιδιότητες από τα επιμέρους στοιχεία που το απαρτίζουν. Αυτή η στρατηγική έχει οδηγήσει σε αρκετά επιτυχημένα υλικά με πολλαπλά στοιχεία που διαθέτουν καλό συνδυασμό μηχανικών ιδιοτήτων, όπως οι ανοξειδωτοι χάλυβες.

Η τάση που παρατηρείται στον κλάδο επιστήμης των υλικών εσχάτως, είναι η ανάπτυξη νέων υλικών. Για αυτό το εγχείρημα, τρεις οδοί φαίνεται να επιλέγονται: είτε μέσω δημιουργίας νέων συστάσεων, είτε επινοώντας νέες μεθόδους παραγωγής, είτε συνδυάζοντας αυτές τις δύο. Για παράδειγμα χρησιμοποιούνται και διερευνώνται μέθοδοι όπως θερμομηχανικές κατεργασίες (thermomechanical processing), τάχιστη στερεοποίηση (rapid solidification), νανοτεχνολογία [9].

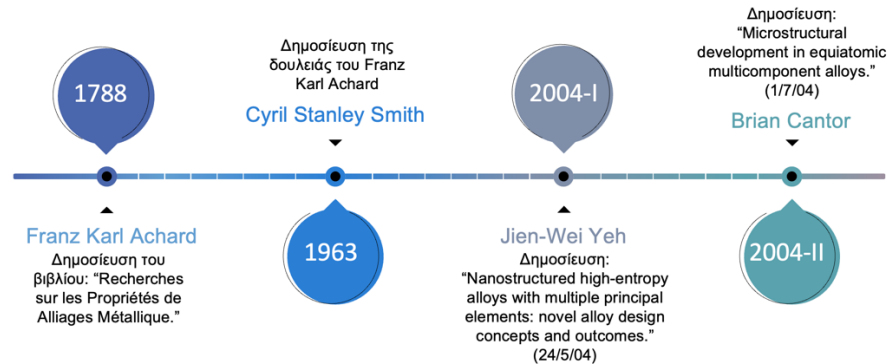
Υπάρχουν περίπου 30 «παραδοσιακά» κραματικά συστήματα, όπως για παράδειγμα με βάση τον σίδηρο, το αλουμίνιο, το μαγνήσιο καθώς και κράματα με βάση το τιτάνιο [10]. Αυτή η πρακτική έχει παραγάγει πλήθος συμβατικών κραμάτων που συμβάλλουν στην διευκόλυνση της καθημερινότητας των ανθρώπων. Όμως εξακολουθεί να περιορίζει τον βαθμό ελευθερίας στις συστάσεις των κραμάτων και κατ' επέκταση περιορίζει την κατασκευή ιδιαίτερων μικροδομών, ιδιοτήτων και εφαρμογών. Συνεπώς, η επιστήμη των μεταλλικών υλικών μπορεί να θεωρηθεί ότι, δεν έχει διερευνηθεί πλήρως από την στιγμή που δεν συμπεριλαμβάνονται κράματα εκτός αυτής της πρακτικής [3, 6].

Επίσης, υπάρχουν στοιχεία ότι αυτή η πρακτική ενδεχομένως να φτάνει στο τέλος της. Δεκαετίες μεγάλων και έντονων διεθνών προσπαθειών για την κατασκευή νέων κραμάτων δεν επιφέρουν αποτελέσματα. Αυτές, εμπεριέχουν προσπάθειες προς βελτιωμένα κράματα υψηλών θερμοκρασιών για την παραγωγή ενέργειας και κράματα χαμηλού κόστους για μεταφορές. Ένα μεγάλο πρόβλημα που βρίσκεται πίσω από αυτές αυτή την κατάσταση είναι η έλλειψη νέων κύριων κραματικών στοιχείων, δεν υπάρχουν καινούργια σταθερά μεταλλικά στοιχεία εδώ και σχεδόν 100 χρόνια. Για αυτό πολλές φορές το πεδίο της κατασκευής υλικών θεωρείται ως ώριμο [11].

Τις τελευταίες δύο δεκαετίες έχει προκύψει, μια εναλλακτική ιδέα, η οποία χαρακτηρίζεται από καινοτομία, σύμφωνα με την οποία, τα κράματα δεν έχουν – βασίζονται σε ένα κυρίαρχο στοιχείο (παραλείπεται η έννοια του κύριου κραματικού στοιχείου [7]), χαράσσοντας μια νέα πορεία στην εξερεύνηση των υλικών. Αυτά ονομάζονται κράματα υψηλής εντροπίας (High-Entropy Alloys).

Η πρώτη επαφή με την έννοια των κραμάτων με πολλαπλά κραματικά στοιχεία έγινε στο τέλος του 18^{ου} αιώνα, από τον Γερμανό επιστήμονα Franz Karl Achard στο βιβλίο με τίτλο “*Recherches sur les Propriétés de Alliages Métalliques*” [12]. Το βιβλίο αυτό

περιελάβανε πειραματική εργασία 900 κραματικών συστάσεων με 11 διαφορετικά μέταλλα, έως και 7 στοιχεία σε ίσες κατά βάρος ποσότητες σε κάθε σύσταση [13]. Αυτή η γνώση παρέμεινε αναξιοποίητη καθώς το βιβλίο ήταν γραμμένο στα γαλλικά με αποτέλεσμα να αγνοηθεί από τους μεταλλουργούς καθυστερώντας την μελέτη αυτού το πεδίου [13], έως ότου ήρθε στην επιφάνεια μέσω της δουλειάς του καθηγητή Cyril Stanley Smith το 1963 [3, 6, 13, 14]. Το γραφικό της Εικόνας 1 κατασκευάστηκε από την συγγραφέα.

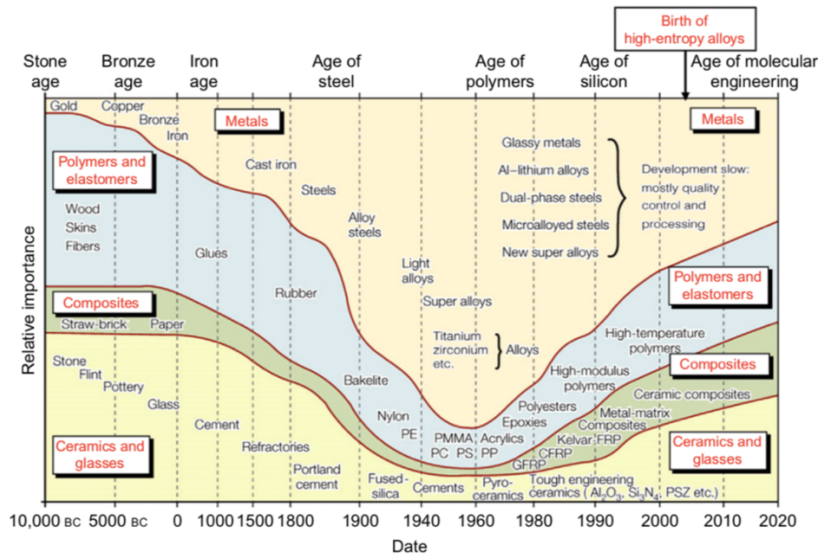


Εικόνα 1: Χρονοδιάγραμμα απαρχών του επιστημονικού πεδίου των κραμάτων υψηλής εντροπίας.

Σχεδόν δύο αιώνες μετά, προς το τέλος του 20^{ου} αιώνα, δύο τελείως ανεξάρτητοι ερευνητές, ο Brian Cantor από το Ηνωμένο Βασίλειο και ο Jien-Wei Yeh από την Ταιβάν, πήραν την σκυτάλη κάνοντας μια ανατρεπτική ανακάλυψη στην παραδοσιακή αντίληψη των κραμάτων [6, 11]. Ο Cantor σχεδίασε ισοατομικά κράματα με πιο γνωστό το $\text{Fe}_{20}\text{Cr}_{20}\text{Ni}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Co}_{20}$ at.% ο οποίο εμφάνισε FCC δομή [6]. Ο Yeh σχεδίασε ≈ 40 ισοατομικά κράματα με 5 έως 9 στοιχεία όπως Ti, V, Cr, Fe, Co, Mo, Zr, Pd, Al τα οποία εμφάνισαν στην as-cast κατάσταση τυπική δενδριτική μικροδομή [6]. Οι ιδέες αμφότερες, εστιάζουν στις ανεξερεύνητες κεντρικές περιοχές των πολυστοιχειακών διαγραμμάτων φάσεων, όπου συγκεντρώνονται όλα τα κραματικά στοιχεία και δεν υπάρχει ένα εμφανές κύριο στοιχείο. Τα κράματα υψηλής εντροπίας αρχικά ορίζονταν ως μια μίξη 5 ή περισσότερων στοιχείων με συγκεντρώσεις μεταξύ 5 και 35 % κατά ατομική προσθήκη, αλλά το πεδίο πλέον περιλαμβάνει υλικά με μόλις 3 κύρια στοιχεία, όπου η μέγιστη συγκέντρωση του στοιχείου ίσως να είναι μεγαλύτερη από 35% κατά ατομική προσθήκη. Νέοι όροι όπως Υλικά Υψηλής Εντροπίας (High Entropy Materials -HEMs) περιγράφουν καλύτερα αυτές τις έννοιες [11].

Υψίστης σημασίας θεωρείται και η συμβολή του καθηγητή S. Ranganathan οποίος έχει επίσης ασχοληθεί για αρκετό διάστημα με τα κράματα πολλαπλών κύριων κραματικών στοιχείων. Σε επαφή του με τον J.W. Yeh, δημοσίευσε μια αναφορά με τίτλο "Alloyed pleasures - multimetallic cocktails" που σύστησε την ιδέα των κραμάτων υψηλής εντροπίας (High Entropy Alloys - HEAs) από τον J.W. Yeh. Η αναφορά αυτή αποτελεί την πρώτη ανοικτή δημοσίευση για τα HEAs, η οποία οδήγησε εν τέλη στον σχηματισμό αυτού του νέου ερευνητικού πεδίου. Στη δημοσίευση ανέφερε πως τα κράματα πολλαπλών κραματικών στοιχείων αποτελούν ένα νέο σύνορο στον κλάδο της Μεταλλουργίας [6, 15], ανοίγοντας ένα ευρύ φάσμα έρευνας για μελέτη καινούργιων υλικών [16].

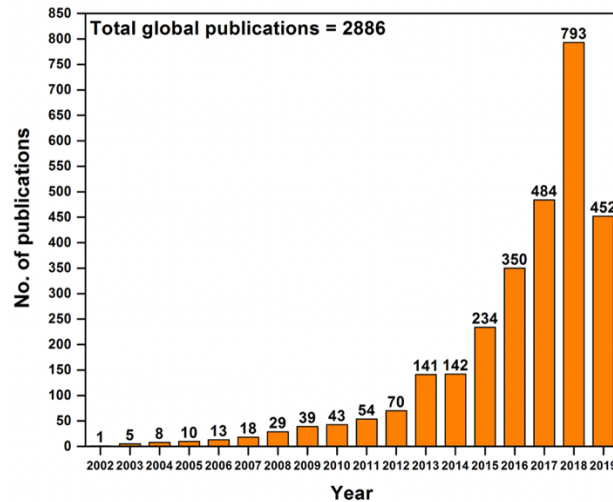
Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας



Εικόνα 2: Ιστορική Εξέλιξη των υλικών - σημειώνεται η γένεση των HEAs [3].

Όπως γίνεται αντιληπτό, αυτή η ανακάλυψη παρακίνησε την επιστημονική κοινότητα, καθώς μέσω της έννοιας της υψηλής εντροπίας αναζωπυρώθηκε το ενδιαφέρον στον τομέα της θερμοδυναμικής, επεξεργασίας και προσεγγίσεων χαρακτηρισμού των πολυστοιχειακών κραμάτων [17]. Το γεγονός αυτό, απεικονίζεται καθαρά στην αύξηση των δημοσιεύσεων σχετικά με τα κράματα υψηλής εντροπίας με την πάροδο των χρόνων στο διάγραμμα της Εικόνας 3.

Global publications on high entropy alloys



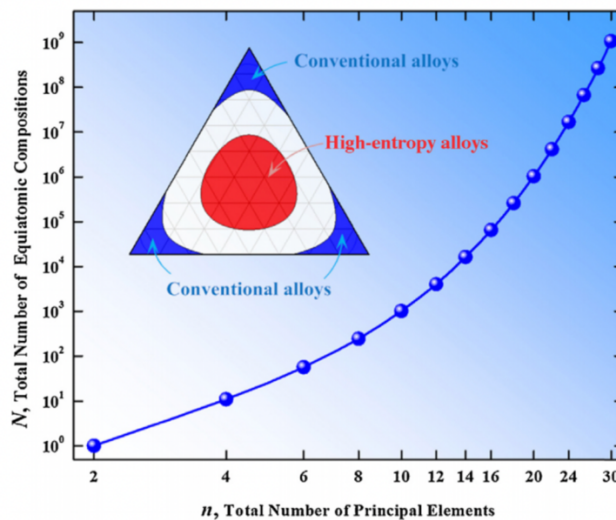
Εικόνα 3: Ετήσιες δημοσιεύσεις στα κράματα υψηλής εντροπίας μεταξύ 2002-2019. [18]

Βεβαίως, είναι αυτονόητο, πως το πεδίο των HEAs βρίσκεται ακόμα σε στάδιο πρώιμο [19] συγκρινόμενο με αυτό των κλασσικών κραμάτων [7].

1.2 Βασικά Χαρακτηριστικά Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Τα κράματα υψηλής εντροπίας (HEAs) λοιπόν, είναι η νέα γενιά υλικών που υπόσχονται ότι διαθέτουν εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες για πιθανές εφαρμογές στον κατασκευαστικό τομέα και στις μεταφορές. Για να δοθεί μια σύγκριση σχετικά με τις εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες τέτοιων υλικών, αναφέρεται ότι ένα κράμα υψηλής εντροπίας σύστασης $\text{Cu}_{0.5}\text{NiAlCoVCrFeSi}$ παρουσίασε σκληρότητα 860HV, ενώ κράμα ανοξείδωτου χάλυβα 304 παρουσιάζει 265HV. Επίσης, εμφάνισε καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση από τον ανοξείδωτο χάλυβα μετά από ανοδική πόλωση [20]. Προσφάτως, έχει δοθεί αρκετή προσοχή από τους ερευνητές στην σύνθεση χαμηλής πυκνότητας HEAs με σκοπό την αύξηση της ενεργειακής απόδοσης μέσα από την επερχόμενη μείωση του βάρους [2].

Όταν σχεδιάζονται κράματα, οι ερευνητές προηγουμένως εστίαζαν στις γωνίες του διαγράμματος φάσεων για τον σχεδιασμό ενός συμβατικού κράματος, το οποίο κατέχει ένα μικρό μέρος του χώρου σχεδιασμού όπως φαίνεται στην Εικόνα 4 [7].



Εικόνα 4: Συσχέτιση του συνολικού αριθμού N ισοατομικών περιεκτικότητας κραμάτων υψηλής εντροπίας, σε σχέση με το συνολικό αριθμό n των κύριων κραματικών στοιχείων που μπορούν να χρησιμοποιηθούν. Στο τρίγωνο φαίνεται η περιοχή που συμπίπτουν τα κράματα υψηλής εντροπίας σε σχέση με τα συμβατικά (conventional alloys), σε ένα τριμερές διάγραμμα. [7]

Η γνώση για τα κράματα στο κέντρο του διαγράμματος φάσεων είναι περιορισμένη για τα περισσότερα τριμερή διάγραμμα και πρακτικά ανύπαρκτη για τα τετραμερή και συστήματα με περισσότερα στοιχεία. Αυτό φαίνεται, να περιορίζει την εξέταση του πλήρους εύρους των πιθανών υλικών, από την στιγμή που υπάρχουν πολλές περισσότερες συστάσεις στο κέντρο του διαγράμματος φάσεων συγκριτικά με αυτές στις γωνίες [8]. Μια μέθοδος διερεύνησης του χώρου πολλαπλών στοιχείων είναι να διευρυνθεί η συμβατική μέθοδος και να γίνουν περισσότερες κραματικές προσθήκες σε μεγαλύτερες ποσότητες. Μια δεύτερη μέθοδος είναι να γίνεται χρήση ισοατομικής αντικατάστασης, δηλαδή εκκίνηση από ένα υλικό ενδιαφέροντος, και αντικαθιστώντας μεμονωμένα στοιχεία με πολλαπλά ισοατομικά στοιχεία ή σχεδόν ισοατομικά μείγματα στοιχείων με χημική συγγένεια [8].

Τα περισσότερα ερευνητικά πεδία οφείλουν την αφετηρία τους σε μια μεγάλη ιδέα και όμως το πεδίο των HEAs έχει δύο ιδέες. Το πρώτο θεμελιακό σενάριο, όπως ήδη έχει

αναφερθεί, είναι η διερεύνηση της ανεξερεύνητης κεντρικής περιοχής στο πολυστοιχειακό διάγραμμα φάσεων [21]. Αυτή η ιδέα δεν τοποθετεί κανέναν περιορισμό στον αριθμό ή συγκέντρωση των στοιχείων ή στον αριθμό διαφορετικών φάσεων στις μικροδομές. Το δεύτερο θεμελιακό σενάριο είναι η προτίμηση φάσεων στερεών διαλυμάτων αντί ενδομεταλλικών ενώσεων ελέγχοντας την εντροπία διαμόρφωσης σε πολύπλοκα κράματα [22].

Γενικά, όταν ένα στερεό διάλυμα περιέχει έναν υψηλό αριθμό κύριων κραματικών στοιχείων έχει μεγαλύτερη τάση να σχηματίσει στερεά διαλύματα και όχι ενδομεταλλικές και άλλες φάσεις. Αυτή είναι η βάση στην οποία βασίστηκαν τα HEAs. Τα HEAs που περιέχουν Fe, Mn, Cu, Cr, Co & Ni είναι παρόμοια με τους ωστενιτικούς ανοξείδωτους χάλυβες [5].

Έτσι, κατόπιν διερεύνησης, καθιερώθηκε ότι το πεδίο των κραμάτων υψηλής εντροπίας είναι πολύ ευρύ ώστε να χαρακτηρίζεται από έναν ορισμό ή μικροδομή ή φάση και για αυτό το λόγο προτάθηκαν νέες ονομασίες. Κατά την περίοδο ανάπτυξης των HEAs με βάση την βιβλιογραφία, διάφορα ονόματα έχουν δοθεί όπως Σύνθετα Συγκεντρωμένα Κράματα (*Complex Concentrated Alloys - CCAs*), Σύνθετα Πολυστοιχειακά Κράματα (*Complex Multicomponent Alloys - CMAs*), Κράματα Σύνθετης Σύστασης (*Compositional Complex Alloys - CCAs*), Κράματα Πολλαπλών Κραματικών Στοιχείων (*Multi-Principal Element Alloys - MPEAs*) [23], Κράματα Δίχως Βάση (*Baseless Alloys - BAs*), *Metal Buffets* (MBs) [3], Μη Γραμμικά Κράματα (*Nonlinear Alloys*) [22, 24] & Υλικά Υψηλής Εντροπίας (*High Entropy Materials - HEMs*) [11].

1.3 Εξέλιξη Ορισμού

Επί του παρόντος, αρκετά κράματα υψηλής εντροπίας με διαφορετικά συστατικά έχουν επιτυχώς κατασκευαστεί, αλλά ακόμα υπάρχει κάποια ασάφεια σχετικά με τον ορισμό των καινοτόμων κραμάτων [13].

Τα κράματα υψηλής εντροπίας ορίστηκαν αρχικά ως κράματα που περιέχουν περισσότερα του ενός κύρια κραματικά στοιχεία, συχνά σε αναλογίες σχεδόν ισοατομικές. Ο σχεδιασμός τους βασίζεται στην έννοια της υψηλής εντροπίας διαμόρφωσης [21] της ανάμειξης η οποία αναμένεται να σταθεροποιήσει τις φάσεις στερεού διαλύματος σχετικά με τον σχηματισμό των πιθανώς ψαθυρών ενδομεταλλικών φάσεων. Ως αποτέλεσμα, τα HEAs αναμένεται να διαθέτουν ιδιαίτερη σταθερότητα στην μικροδομή, καθώς και ποικιλία άλλων ιδιαίτερων και ασυνήθιστων ιδιοτήτων που πηγάζουν από τις σύνθετες συστάσεις τους [25].

Ο πρώτος ορισμός προτάθηκε το 2004 από τον *Yeh et al.* και έχει ως βάση την χημική σύσταση ορίζοντας ως κράματα υψηλής εντροπίας αρχικά αυτά που απαρτίζονται από τουλάχιστον 5 κύρια κραματικά στοιχεία, με κάθε ένα από αυτά να βρίσκεται σε ατομικό ποσοστό εύρους 5-35 at.% [9, 16, 26, 27, 28] και για τις μικρότερες κραματικές προσθήκες λιγότερο του 5 at.% [13]. Με βάση αυτόν τον ορισμό, αφού δεν υπάρχει ανάγκη για ισοατομικές αναλογίες αυξάνεται περαιτέρω ο αριθμός των πιθανών HEAs [10, 11]. Πρέπει να σημειωθεί ότι ο ορισμός αυτός με βάση την σύσταση αναφέρεται σε στοιχειακές συγκεντρώσεις και δεν λαμβάνει υπόψιν την εντροπία, καθώς επίσης δεν υπάρχει απαίτηση να σχηματιστεί μοναδικό στερεό διάλυμα [3, 13].

Πριν δοθεί ο δεύτερος ορισμός των HEAs, χρειάζεται να δοθεί ο ορισμός της εντροπίας ανάμειξης στα κράματα που προέρχεται από την ανάμειξη καθαρών στοιχείων [25].

Η εντροπία ανάμειξης από την Εξίσωση 1 έχει συνολικά 4 όρους την εντροπίας διαμόρφωσης (Configurational Entropy), παλμική εντροπία (Vibrational Entropy), την εντροπία μαγνητικού διπόλου (Magnetic Dipole) και τέλος την εντροπία ηλεκτρονικής τυχαιότητας (Electronic Randomness) [29] και η σχέση τους δίνεται ως εξής [3]:

$$\Delta S_{mix} = \Delta S_{conf} + \Delta S_{vib} + \Delta S_{elec} + \Delta S_{mag}$$

Εξίσωση 1: Η εξίσωση της εντροπίας ανάμειξης ΔS_{mix} [3].

όπου ΔS_{conf} η εντροπία διαμόρφωσης, ΔS_{vib} η παλμική εντροπία, ΔS_{elec} εντροπία ηλεκτρονικής τυχαιότητας, ΔS_{mag} εντροπία μαγνητικού διπόλου [3].

Από αυτές τις συνεισφερόμενες εντροπίες, η εντροπία διαμόρφωσης είναι η κυρίαρχη [13]. Έτσι, είναι αυτή που χρησιμοποιείται συνήθως για να βρεθεί η εντροπία ανάμειξης. Στη συνέχεια, με βάση την θερμοδυναμική στατιστική, η εξίσωση του Boltzmann υπολογίζει την εντροπία διαμόρφωσης ενός συστήματος ως εξής :

$$\Delta S_{conf} = k_B \ln w$$

Εξίσωση 2: Εξίσωσης εντροπίας διαμόρφωσης [6].

Όπου: k_B σταθερά του Boltzmann και w είναι ο αριθμός των τρόπων με τους οποίους η διαθέσιμη ενέργεια μπορεί να αναμειχθεί ή μοιραστεί μεταξύ των σωματιδίων του συστήματος. [6] Άρα η εντροπία διαμόρφωσης ανάμειξης ανά mole για τον σχηματισμό ενός στερεού διαλύματος με n στοιχεία είναι:

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

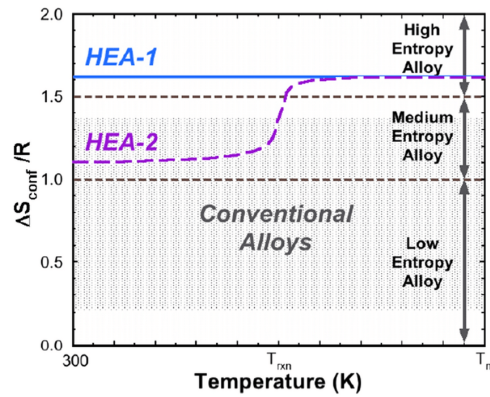
Εξίσωση 3: Η εξίσωση της εντροπίας ανάμειξης ανά γραμμομόριο [6, 30].

Η εξίσωση της εντροπίας ανάμειξης ανά γραμμομόριο για τον σχηματισμό στερεού διαλύματος n στοιχεία και x_i κλάσμα γραμμομορίου, R η παγκόσμια σταθερά των αερίων: 8.314 J/Kmole. [6, 30] Συνεπώς, η εντροπία διαμόρφωσης του υπολογίζεται ως εξής [5, 13]:

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

Εξίσωση 4: Τελική εξίσωση εντροπίας ανάμειξης [5, 26]

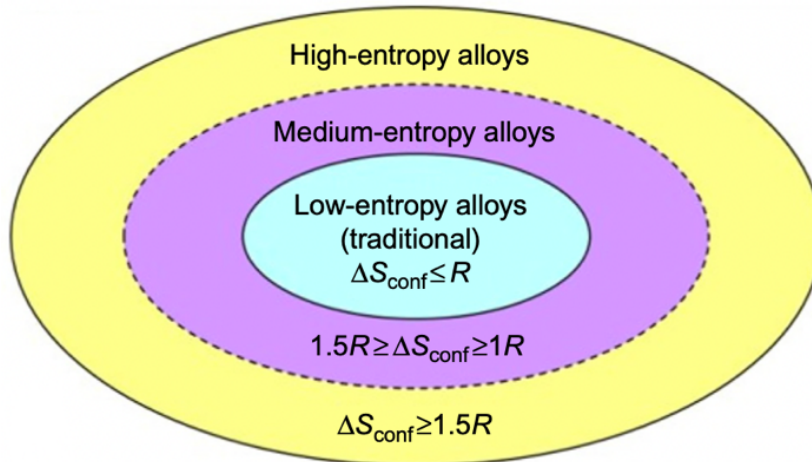
Όπου k η σταθερά του Boltzmann, w είναι ο αριθμός ανάμειξης και R είναι η σταθερά των αερίων: 8.314 J/Kmole [5, 26] Έχοντας απλοποιήσει σημαντικά τον παράγοντα της εντροπίας διαμόρφωσης, το επόμενο βήμα που πραγματοποιήθηκε, ήταν να δημιουργηθεί μια κατηγοριοποίηση των κραμάτων. Η ύπαρξη περισσότερων (κραματικών) στοιχείων στο εκάστοτε κράμα οδηγεί στην αύξηση της εντροπίας διαμόρφωσης. Η σχέση μεταξύ της εντροπίας διαμόρφωσης και της θερμοκρασίας μπορεί να χρησιμοποιηθεί για να κατηγοριοποιησει τα κράματα σε Υψηλής, Μεσαίας, Χαμηλής Εντροπίας [5].



Εικόνα 5: Εντροπία συναρτήσει της θερμοκρασίας για την κατάταξη των κραμάτων [1].

Ένας εναλλακτικός ορισμός, ο οποίος αντλεί από την ίδια αρχή μεγιστοποίησης της εντροπίας διαμόρφωσης, είναι ότι τα HEAs έχουν εντροπία διαμόρφωσης ανάμειξης $\Delta S_{\text{config}} > 1.5R$ [5, 25, 30, 31, 32] όπως φαίνεται στην Εικόνα 6.

Σε κάποιες περιπτώσεις αυτοί οι δύο ορισμοί εμφανίζουν μια αντίφαση. Για παράδειγμα ένα κράμα μπορεί να θεωρηθεί υψηλής εντροπίας με βάση την εντροπία διαμόρφωσης που έχει, ενώ βάση σύστασης να μην θεωρείται [33]. Έτσι, είναι γενικά αποδεκτό ότι δεν υπάρχει λόγος να ακολουθούνται αυστηρά οι ορισμοί των κραμάτων υψηλής εντροπίας καθώς ένας ευρύτερος περιορισμός στη σύσταση είναι ευνοϊκός για την ανάπτυξη αυτών των νέων κραμάτων [13].



Εικόνα 6: Ο κόσμος των κραμάτων με βάση την εντροπία διαμόρφωσης. [34]

1.4 Φαινόμενα που διέπουν τα Κράματα Υψηλής Εντροπίας

Έχει προταθεί πως στα κράματα υψηλής εντροπίας παρατηρούνται τέσσερα βασικά φαινόμενα [2, 3, 5, 8, 15, 26, 28, 34, 35, 36] Αυτά είναι τα εξής: Για την θερμοδυναμική πλευρά είναι η επίδραση της υψηλής εντροπίας “*High Entropy Effect*”, για τις κρυσταλλικές δομές είναι η επίδραση της ισχυρής παραμόρφωσης κρυσταλλικού πλέγματος “*Severe Lattice Distortion*”, για την κινητική είναι η επίδραση της βραδείας διάχυσης “*Sluggish Diffusion Effect*” και τέλος όσον αφορά τις συνολικές ιδιότητες των κραμάτων είναι η επίδραση του “*Cocktail Effect*”. Τα πρώτα τρία είναι έννοιες -

υποθέσεις που προτάθηκαν από τον Yeh, ενώ το τελευταίο προτάθηκε από τον Ranganathan.

1.4.1 Το φαινόμενο της υψηλής εντροπίας

Η υψηλή εντροπία προωθεί τον σχηματισμό στερεών διαλυμάτων και δημιουργεί πιο απλές μικροδομές από ότι αναμένεται σε αυτά τα πολύπλοκα κράματα. Με βάση την φυσική μεταλλουργία αναμένεται ότι τέτοια κράματα θα διαθέτουν πολλές διαφορετικές αλληλεπιδράσεις μεταξύ των στοιχείων και συνεπώς, θα σχηματίζονται διαφόρων ειδών διμερείς, τριμερείς, τετραμερείς ενώσεις ή/και φάσεις που προέρχονται από διάχυση. Άρα, αυτά τα κράματα θα διέθεταν σύνθετη δομή και πιθανώς να είναι εν γένει ψαθυρά [6]. Αντιθέτως, πειραματικά αποτελέσματα δείχνουν πως τα κράματα υψηλής εντροπίας που αποτελούνται από αρκετά επιμέρους στοιχεία προτιμούν να σχηματίζουν απλά στερεά διαλύματα αντί ενδομεταλλικές ενώσεις. Η εντροπία ανάμειξης και ενθαλπία ανάμειξης του συστήματος ανταγωνίζονται με την πρώτη να υπερτερεί σε υψηλές θερμοκρασίες. Το φαινόμενο αυτό μειώνει την πιθανότητα του διαφορισμού των στοιχείων. Επίσης, δεν σχηματίζουν όλα τα κράματα υψηλής εντροπίας μονοφασικά στερεά διαλύματα [13].

Στην στερεή κατάσταση ενός κράματος, αν και υπάρχουν πολλές πιθανές καταστάσεις, η κατάσταση ισορροπίας είναι αυτή που έχει την χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια ανάμειξης σύμφωνα με τον 2^ο νόμο θερμοδυναμικής. Υπάρχουν 3 πιθανές κατηγορίες ανταγωνιστικών καταστάσεων. Αυτές είναι οι στοιχειακές φάσεις “elemental phases”, ενδομεταλλικές ενώσεις “intermetallic compounds” και φάσεις στερεών διαλυμάτων “solid solution phases” κάτω από το χαμηλότερο σημείο τήξης του κράματος. Στον Πίνακα 1 συνοψίζονται οι παράμετροι ΔG_{mix} , ΔH_{mix} & ΔS_{mix} της εξίσωσης ελεύθερης ενέργειας Gibbs ΔG_{mix} .

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix}$$

Εξίσωση 5: Όπου: ΔH_{mix} και ΔS_{mix} είναι η ενθαλπία και η εντροπία ανάμειξης αντίστοιχα [5, 6, 37]

Η υψηλή εντροπία διαμόρφωσης των στερεών διαλυμάτων των HEAs έχει την κύρια επίδραση στην ελεύθερη ενέργεια Gibbs και σταθεροποιεί τις φάσεις στερεών διαλυμάτων σχετικά με τις ενδομεταλλικές φάσεις. [25]

Με βάση την αρχή ότι η φάση που θα σχηματιστεί πρώτη είναι αυτή με την χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια, παρατηρώντας τον Πίνακα 1 φαίνεται ότι είναι πιο αυθόρμητος ο σχηματισμός ενός τυχαίου στερεού διαλύματος, σε σχέση με κάποια άλλη φάση. Εξαιτίας του μεγάλου αριθμού στοιχείων που εμπλέκονται στην σύνθεση των HEAs, η εντροπία διαμόρφωσης (ΔS_{mix}) αυξάνεται αρκετά, γεγονός που οδηγεί στην μείωση της ΔG_{mix} και κάνει τον σχηματισμό δομών απλών στερεών διαλυμάτων πιο σταθερό [2].

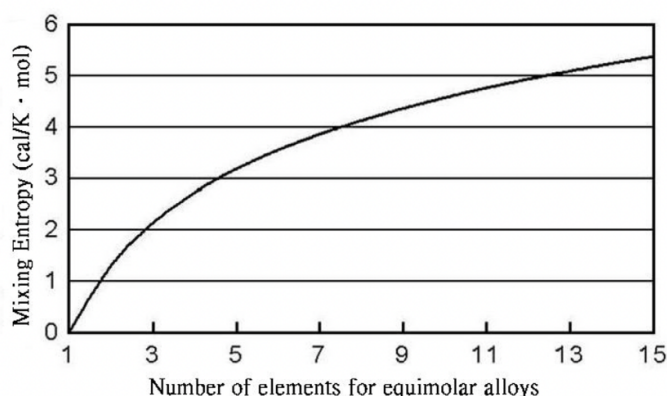
Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Πίνακας 1: Σύγκριση ΔG_{mix} , ΔH_{mix} , & ΔS_{mix} μεταξύ των στοιχειακών φάσεων, απλών ενώσεων, ενδομεταλλικών ενώσεων & τυχαίων στερεών διαλυμάτων για ένα κράμα υψηλής εντροπίας [6].

Συγκρινόμενα Καταστάσεις	Στοιχειακές Φάσεις	Απλές Ενώσεις	Ενδομεταλλικές Ενώσεις	Τυχαία Στερεά Διαλύματα
ΔH_{mix}	~ 0	$\ll 0$	< 0	Μεσαίες αρνητικές τιμές
ΔS_{mix}	~ 0	~ 0	Ενδιάμεσες Τιμές	$\Delta S_{mix} = -RT \ln(n)$
ΔG_{mix}	~ 0	$\ll 0$	$\ll 0$	$\ll 0$

Σύγκριση ΔG_{mix} , ΔH_{mix} , & ΔS_{mix} μεταξύ των στοιχειακών φάσεων, απλών ενώσεων, ενδομεταλλικών ενώσεων & τυχαίων στερεών διαλυμάτων για ένα κράμα υψηλής εντροπίας με n αριθμό στοιχείων, με ισχυρούς δεσμούς μεταξύ των στοιχείων. Στην ΔH_{mix} δεν λαμβάνεται υπόψη η ενέργεια παραμόρφωσης από την διαφορά μεγέθους των ατόμων του υλικού [6].

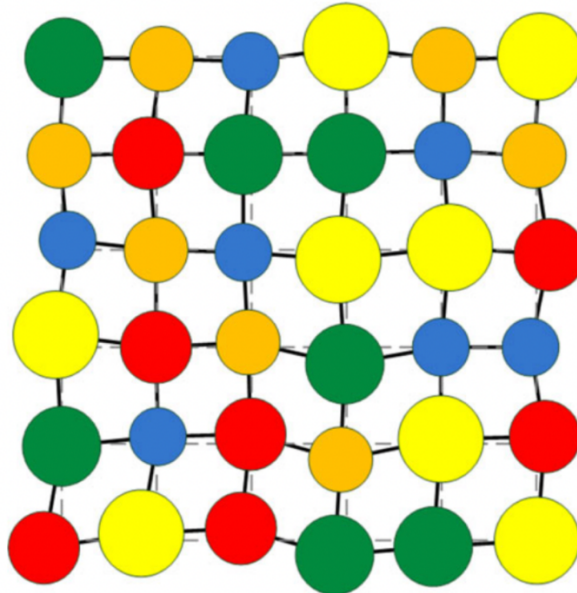
Η σταθερότητα της εντροπίας των στερεών διαλυμάτων στα HEAs μπορεί να χαρακτηριστεί ως θεμέλιος λίθος στην φιλοσοφία του σχεδιασμού τους, και πολλές αναφορές έχουν υποστηρίξει την επίδραση της, συγκεκριμένα στις αρχικές μελέτες και αναφορές των HEAs. Όμως, πρόσφατα έχει παρουσιαστεί ένας αριθμός προκλήσεων από την άποψη ότι η εντροπία διαμόρφωσης έχει πρωταρχική επίδραση στην σταθερότητα των φάσεων στα HEAs. Πειραματικά έχει αποδειχθεί ότι εμφανίζονται πολύ λίγα HEAs, τα οποία είναι σταθερά ως στερεά διαλύματα σε όλες τις θερμοκρασίες μέχρι την τήξη τους [25]. Στην Εικόνα 7 φαίνεται η αύξηση της εντροπίας ανάμειξης συναρτήσει του αριθμού των στοιχείων για ισοατομικά κράματα. Η εντροπία ανάμειξης των στερεών φάσεων αυξάνεται από μικρές τιμές σε μεγάλες για τα κράματα υψηλής εντροπίας ακόμα και για μη ισοατομικές συστάσεις [9].



Εικόνα 7: Μεταβολή στην εντροπία ανάμειξης συναρτήσει του αριθμού στοιχείων σε ισοατομικό κράμα στην τελείως disordered κατάσταση [9].

1.4.2 Φαινόμενο ισχυρής παραμόρφωσης κρυσταλλικού πλέγματος

Η μήτρα στερεού διαλύματος των HEAs είναι εξ' ορισμού πολυστοιχειακή. Αυτό, οδηγεί σε παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος λόγω των διαφορετικών ατομικών ακτινών που διαθέτουν τα στοιχεία κατά τη δημιουργία στερεών διαλυμάτων αντικατάστασης (Εικόνα 8) [2]. Επίσης, τα άτομα έχουν την ίδια πιθανότητα να καταλάβουν μια θέση στο κρυσταλλικό πλέγμα. Έχουν παρατηρηθεί μη συμμετρικές συνδέσεις και δομές ηλεκτρονίων μεταξύ των ατόμων με τα πρώτα γειτονικά άτομα. Αυτή η ασυμμετρία διαφέρει από σημείο σε σημείο του κρυσταλλικού πλέγματος. Ως αποτέλεσμα, ο βαθμός της παραμόρφωσης του πλέγματος αυξάνεται και είναι πολύ μεγαλύτερη από αυτή που παρατηρείται στα συμβατικά κράματα. Στα τελευταία, η πλειοψηφία των ατόμων της μήτρας έχουν τα ίδια γειτονικά άτομα [34]. Για τα HEAs, αυτό το φαινόμενο δεν επηρεάζει μόνο τις διάφορες ιδιότητες του κράματος αλλά επίσης παρεμποδίζει την διάδοση των διαταραχών [36, 13]. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα σημαντική αύξηση της σκληρότητας και αντοχής [34]. Επίσης, οδηγεί στην αύξηση της διάδοσης των ηλεκτρονίων και φωτονίων που μεταφράζεται σε χαμηλή ηλεκτρική και θερμική αγωγιμότητα [36].



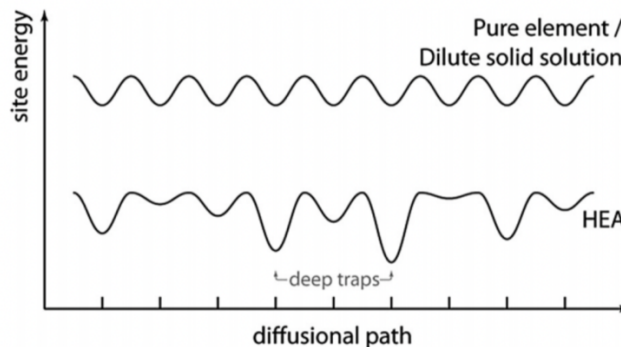
Εικόνα 8: Ισχυρή παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος σε κράμα με πολυστοιχειακή κρυσταλλική δομή [34].

1.4.3 Φαινόμενο Βραδείας Διάχυσης

Έχει αναφερθεί ήδη, ότι η διάχυση και η κινητική των μετασχηματισμών φάσεων θεωρούνται πιο αργές στα HEAs συγκριτικά με τα συμβατικά κράματα. Αρχικά, όπως έχει γίνει αντιληπτό, τα γειτονικά άτομα κάθε δομής είναι διαφορετικά. Η διαφορά στην τοπική ατομική διαμόρφωση οδηγεί σε διαφορετικές συνδέσεις και συνεπώς διαφορετικές τοπικές ενέργειες στο κάθε σημείο. Όταν ένα άτομο μεταπηδά σε ένα σημείο χαμηλής ενέργειας, «παγιδεύεται» και η πιθανότητα να μεταπηδήσει εκτός αυτού του σημείου είναι χαμηλή (Εικόνα 9). Αντιθέτως, αν ένα στοιχείο μεταπηδήσει σε σημείο υψηλής ενέργειας, τότε έχει μεγαλύτερες πιθανότητες να μεταπηδήσει στην αρχική του θέση. Και οι δύο αυτές περιπτώσεις καθυστερούν την διάχυση [36, 38].

Επίσης, ο ρυθμός διάχυσης κάθε στοιχείου στα HEA είναι διαφορετικός. Κάποια στοιχεία είναι λιγότερο ενεργά (για παράδειγμα τα στοιχεία με υψηλό σημείο τήξης)

από άλλα, άρα αυτά τα στοιχεία έχουν χαμηλότερο ποσοστό επιτυχίας να μεταπηδήσουν σε κενά όταν συναγωνίζονται άλλα στοιχεία. Όμως, οι μετασχηματισμοί φάσεων συνήθως χρειάζονται σύγχρονη διάχυση πολλών διαφορετικών στοιχείων. Η ανάπτυξη των κόκκων, επίσης, απαιτεί την συνεργασία όλων των στοιχείων, ώστε τα όρια των κόκκων να μπορέσουν μετακινηθούν. Σε αυτή την περίπτωση, τα στοιχεία που κινούνται αργά θέτουν τον ρυθμό με τον οποίο πραγματοποιείται ο μετασχηματισμός [2, 36]. Επιπλέον και η παραμόρφωση του πλέγματος μπορεί να δυσχεραίνει τη συνδυασμένη διάχυση των διαφορετικών στοιχείων, οδηγώντας στο φαινόμενο της βραδείας διάχυσης [13].



Εικόνα 9: Σχηματική αναπαράσταση της διακύμανσης της δυναμικής ενέργειας κατά μήκος της διαδρομής ενός ατόμου σε διάχυση. Στην εικόνα φαίνεται η διαφορά μεταξύ ενός καθαρού στοιχείου (πάνω) και αραιού στερεού διαλύματος σε ένα κράμα υψηλής εντροπίας (κάτω). Θεωρείται ότι η απόσταση μεταξύ των ατομικών σημείων είναι σταθερή [25].

1.4.4 Φαινόμενο Cocktail

Τα HEA περιλαμβάνουν πολλά στοιχεία και το κάθε στοιχείο έχει τις δικές του ιδιότητες. Προσθέτοντας σε αυτό και τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ αυτών των στοιχείων (αλληλεπιδραστικό φαινόμενο), η επίδραση που έχουν στις ιδιότητες του κράματος είναι μεγάλη. Ο S. Ranganathan ήταν ο πρώτος που χρησιμοποίησε τον όρο “cocktail”, στον οποίο και αποδίδεται [15]. Το φαινόμενο Cocktail στα κράματα συνιστά ότι, οι ιδιότητες που δεν μπορούν να επιτευχθούν από ένα μοναδικό στοιχείο μπορούν να επιτευχθούν αφού αναμειχθούν πολλά στοιχεία μαζί [2] αυξάνοντας τις πιθανότητες για υλικά με διαφορετικές ιδιότητες [35]. Κατά αυτόν τον τρόπο, οι ιδιότητες του σύνθετου τελικού υλικού δεν προέρχονται μόνο από τις κύριες ιδιότητες των στοιχείων αλλά και από τις αμοιβαίες αλληλεπιδράσεις μεταξύ όλων των στοιχείων και από την ισχυρή παραμόρφωση του κρυσταλλικού πλέγματος. [38, 34]. Η επίδραση του φαινομένου Cocktail ουσιαστικά σημαίνει ότι μπορούν να επιτευχθούν απροσδόκητες ιδιότητες αφού αναμειγνύονται πολλά στοιχεία, οι οποίες δεν θα μπορούσαν να ληφθούν από κάποιο μεμονωμένο στοιχείο [39].

1.5 Επανεκτίμηση φαινομένων

Αξίζει να σημειωθεί ότι τα τελευταία χρόνια παρατηρείται μια τάση επανεξέτασης της καθολικότητας των φαινομένων που διέπουν τα HEAs. Συγκεκριμένα, εξετάζονται εκ νέου θέματα που έχουν να κάνουν με την αργή διάχυση και το φαινόμενο Cocktail. Το τελευταίο στην πραγματικότητα δεν αποτελεί ένα καινοτόμο φαινόμενο αλλά μια υπενθύμιση για όσον αφορά τις ιδιότητες των κραμάτων. Επίσης, η αρχική ιδέα της σταθεροποίησης των στερεών διαλυμάτων μέσω της εντροπίας, πρέπει να αξιολογηθεί για διαφορετικά συστήματα από την στιγμή που οι ενθαλπίες ανάμειξης λόγω των χημικών δεσμών και παραμόρφωσης του πλέγματος είναι εξίσου σημαντικοί παράγοντες και πιθανώς να υπερνικούν την επίδραση της εντροπίας σε χαμηλές θερμοκρασίες ή/και θερμοκρασίες περιβάλλοντος. Η υψηλή θερμοκρασία είναι σίγουρα ένας σημαντικός παράγοντας για την σταθεροποίηση της εντροπίας των φάσεων στερεών διαλυμάτων και χωρίς την εντροπία ανάμειξης μπορούν να σχηματιστούν ενδομεταλλικές ενώσεις [35].

Επίσης, στην πραγματικότητα οι μικροδομές δεν αποτελούνται μόνο από ένα στερεό διάλυμα αλλά και από ενδομεταλλικές ενώσεις. Όσο έχει να κάνει με το όνομα High Entropy Alloys, πλέον περικλείει μια πληθώρα υλικών που ανήκουν στο πεδίο διερεύνησης και δεν θα μπορούσαμε να πούμε ότι είναι όσο αντιπροσωπευτικός όσο ήταν στην εκκίνηση του. Πλέον, χαρακτηρίζει το πεδίο με ευρύτερη σημασία [40]. Για αυτό άλλωστε υπάρχουν και αρκετά ονόματα με τους ερευνητές να μην περιορίζονται ως προς τον αριθμό των στοιχείων και την σύσταση.

Τέλος, έχει διαπιστωθεί και μια εντονότερη διερεύνηση για πιθανές εφαρμογές όπου θα μπορούσαν να εφαρμοστούν τα HEAs. Οι ιδέες είναι πάρα πολλές αν και σε αυτό το στάδιο οι περισσότερες αποτελούν πιθανές εφαρμογές. Μερικά παραδείγματα αποτελούν: αντικατάσταση των κλασικών κραμάτων σε λεπίδες στροβίλων, στο κλάδο τεχνολογίας θερμικού ψεκασμού, σε καλούπια και τύπους στην διέλαση, σκληρές επιστρώσεις για κοπτικά εργαλεία [32]. Σαφέστατα όμως, χρίζει περαιτέρω μελετών ώστε να εδραιωθούν οι εφαρμογές.

1.6 Κράματα Υψηλής Εντροπίας Χαμηλής Πυκνότητας

Έχοντας ως αφετήρια τον κράμα του Cantor, γνωστό και ως “Cantor alloy” ισοατομικό μονοφασικό FCC με σύσταση $\text{Cr}_{20}\text{Mn}_{20}\text{Fe}_{20}\text{Co}_{20}\text{Ni}_{20}$ έχουν εξελιχθεί περαιτέρω αυτά τα κράματα με την προσθήκη αρκετών άλλων στοιχείων διευρύνοντας την παραγωγική διαδικασία με γρήγορη στερεοποίηση (μέσω melt spinning). Άλλη μια ιδέα ερευνήθηκε που αφορά την ισοατομική αντικατάσταση, δηλαδή την αντικατάσταση ενός ή και παραπάνω στοιχείων από μια μίξη ισοατομικών χημικά συγγενών στο κράμα του Cantor [35]. Υπάρχει ένα μεγάλος βαθμός εστίασης στην διεθνή βιβλιογραφία για κράματα που χρησιμοποιούν 4 ή περισσότερα στοιχεία από την ομάδα που περιέχει Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu & Al. Η ομάδα είναι γνωστή και ως “3d transition metal HEAs”, και αυτή η οικογένεια κραμάτων αναφέρθηκε 100% στα κράματα που μελετήθηκαν έως το τέλος του 2010 και συνεχίζουν να περιλαμβάνουν το 85% των κραμάτων που μελετώνται μέχρι το τέλος του 2015. Το Co, Cr, Fe, & Ni είναι με διαφορά τα πιο χρησιμοποιημένα στοιχεία [22].

Η νέα τάση στον κλάδο των HEAs είναι η αξιοποίηση της χαμηλής πυκνότητας κάποιων στοιχείων. Αυτή η νέα κατηγορία κραμάτων προκύπτει από την ιδέα του

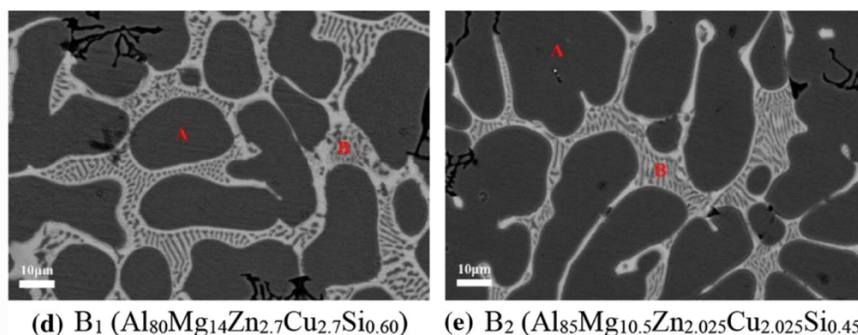
συνδυασμού των πλεονεκτημάτων που διαθέτουν τα κράματα χαμηλής πυκνότητας καθώς και τα κράματα υψηλής εντροπίας [41]. Τα κράματα χαμηλής πυκνότητας αποτελούν μια ελκυστική επιλογή υλικών καθώς έχουν ευρύ φάσμα εφαρμογών λόγω του πλεονεκτήματος που προσφέρουν στην μείωση του βάρους. Έχουν υψηλή ζήτηση κυρίως στην κατασκευαστική βιομηχανία και στην αυτοκινητοβιομηχανία και γενικότερα όπου ζητείται μείωση του βάρους, γεγονός που προσέλκυσε μεγάλο ενδιαφέρον στην δημιουργία ενός νέου υπό πεδίου, στα κράματα υψηλής εντροπίας χαμηλής πυκνότητας (Lightweight High Entropy Alloys – LWHEAs) στην επιστήμη των υλικών κυρίως για την εξοικονόμηση ενέργειας και πρώτων υλών [3]. Ο *Feng et al* ορίζει ότι κράματα υψηλής εντροπίας χαμηλής πυκνότητας είναι αυτά που έχουν πυκνότητα κάτω από 7 g/cm^3 , καθώς η πλειοψηφία των HEAs που έχουν μελετηθεί στη βιβλιογραφία έχουν πυκνότητα χαμηλότερη αυτής της τιμής 7 g/cm^3 [1].

Τα πλέον χρησιμοποιούμενα κράματα χαμηλής πυκνότητας που χρησιμοποιούνται είναι με βάση το Αλουμίνιο (Al – based) . Τα κράματα Al ήδη διαθέτουν πολύ καλές ιδιότητες και βρίσκουν αξιοποίηση σε πληθώρα εφαρμογών. Δεδομένου η ζήτηση αυξάνεται για εξεζητημένες εφαρμογές, ίσως η εφαρμογή της ιδέας των κραμάτων υψηλής εντροπίας να δώσει την λύση [1].

Στη βιβλιογραφία υπάρχουν μελέτες σχετικά με τα LWHEAs, αναφέρονται παρακάτω.

- Ο *Zhang et al.* μελέτησε την επίδραση που είχε η προσθήκη κραματικών στοιχείων στο 5083 κράμα αλουμινίου και βρήκε ότι κάποιες από τις ιδιότητες όπως αντοχή, σκληρότητα και πυκνότητα διαταραχών βελτιώνονται με την προσθήκη Zn & Cu [1].
- Ο *Shao et al.* πρόσθεσε Si στα Al-Mg-Zn-Cu κράματα ($\text{Al}_{58.5}\text{Mg}_{31.5}\text{Zn}_{4.5}\text{Cu}_{4.5}\text{Si}_1$, $\text{Al}_{63}\text{Mg}_{27}\text{Zn}_{4.5}\text{Cu}_{4.5}\text{Si}_1$, $\text{Al}_{66.7}\text{Mg}_{23.3}\text{Zn}_{4.5}\text{Cu}_{4.5}\text{Si}_1$, $\text{Al}_{80}\text{Mg}_{14}\text{Zn}_{2.7}\text{Cu}_{2.7}\text{Si}_{0.60}$, $\text{Al}_{85}\text{Mg}_{10.5}\text{Zn}_{2.025}\text{Si}_{0.45}$ & $\text{Al}_{90}\text{Mg}_{7.1}\text{Zn}_{1.35}\text{Cu}_{1.35}\text{Si}_{0.3}$ at.%) και μελέτησε τις μηχανικές τους ιδιότητες [24]. Η παρατήρηση του έδειξε αύξηση στην αντίσταση στη θλίψη και ολκιμότητα σε θερμοκρασία δωματίου [1].

Ενδεικτικά παρατίθεται μικρογραφία των κραμάτων $\text{Al}_{80}\text{Mg}_{14}\text{Zn}_{2.7}\text{Cu}_{2.7}\text{Si}_{0.60}$ at.% & $\text{Al}_{85}\text{Mg}_{10.5}\text{Zn}_{2.025}\text{Cu}_{2.025}\text{Si}_{0.45}$, με την φάση A να είναι μήτρα Al και η φάση B είναι φάση του τύπου Al-Mg-Cu [24].



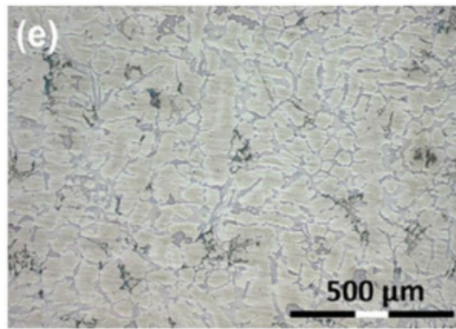
Εικόνα 10: Εικόνα SEM οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων των *as cast* χαμηλής πυκνότητας πολυστοιχειακό κράμα Al-Mg [24].

- Ο *Sanchez et al.* σχεδίασε τρία κράματα LWHEAs με μέθοδο CALPHAD, συστάσεων $\text{Al}_{40}\text{Cu}_{15}\text{Cr}_{15}\text{F}_{15}\text{Si}_{15}$, $\text{Al}_{65}\text{Cu}_5\text{Cr}_5\text{Si}_5\text{Mn}_5\text{Ti}_5$ &

Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

$\text{Al}_{60}\text{Cu}_{10}\text{Fe}_{10}\text{Cr}_5\text{Mn}_5\text{Ni}_5\text{Mg}_5$ με πυκνότητες 3.7-4.6 g/cm^3 και σκληρότητες από 743HV έως 916HV [42]. Σε άλλη μελέτη σχεδίασε τέσσερα κράματα LWHEAs συστάσεων $\text{Al}_{40}\text{Cu}_{15}\text{Mn}_5\text{Ni}_5\text{Si}_{20}\text{Zn}_{15}$, $\text{Al}_{45}\text{Cu}_{15}\text{Fe}_5\text{Mn}_5\text{Si}_5\text{Ti}_5\text{Zn}_{20}$, $\text{Al}_{35}\text{Cu}_5\text{Fe}_5\text{Mn}_5\text{Si}_{30}\text{V}_{10}\text{Zr}_{10}$ & $\text{Al}_{50}\text{Ca}_5\text{Cu}_5\text{Ni}_{10}\text{Si}_{20}\text{Ti}_{20}$, με πυκνότητες 3.33-5.07 g/cm^3 και μικροσκληρότητες από 437HV έως 887HV. Οι μικροδομές των παραγόμενων κραμάτων αποτελούνταν από στερεά διαλύματα καθώς και ενδομεταλλικές ενώσεις [43]. Συνεχίζοντας, ο Sanchez et al. σχεδίασε κράματα μέσης εντροπίας χαμηλής πυκνότητας με βάση το σύστημα $\text{Al}_{65}\text{Cu}_5\text{Mg}_5\text{Si}_{15}\text{Zn}_5\text{X}_5$ & $\text{Al}_{70}\text{Cu}_5\text{Mg}_5\text{Si}_{10}\text{Zn}_5\text{Y}_5$ με $\text{X}=\text{Fe}, \text{Ni}$ & $\text{Y}=\text{Cr}, \text{Mn}, \text{Zr}$ at.% τα οποία παράχθηκαν με βιομηχανικής κλίμακας χύτευση σε καλούπι. Βρέθηκε ότι τα κράματα παρουσίασαν αντοχή στην συμπίεση έως 644MPa και μικροσκληρότητα εντός του εύρους 200HV_{0.1} έως 264HV_{0.1} [44].

Ενδεικτικά παρατίθεται μικρογραφία του κράματος $\text{Al}_{70}\text{Cr}_5\text{Cu}_5\text{Mg}_5\text{Si}_{10}\text{Zn}_5$ at.%.



Εικόνα 11: Εικόνα οπτικού μικροσκοπίου κράματος $\text{Al}_{70}\text{Cr}_5\text{Cu}_5\text{Mg}_5\text{Si}_{10}\text{Zn}_5$ at.% [44].

- Τέλος, ο Sanchez et al. σχεδίασε επιπλέον τρία κράματα συστήματος $\text{Al}_{80}\text{Mg}_5\text{Sn}_5\text{Zn}_5\text{Ni}_5$, $\text{Al}_{80}\text{Mg}_5\text{Sn}_5\text{Zn}_5\text{Mn}_5$, $\text{Al}_{80}\text{Mg}_5\text{Sn}_5\text{Zn}_5\text{Ti}_5$ at.% τα οποία παράχθηκαν με χύτευση βαρύτητας σε μόνιμο καλούπι. Οι μικροδομές αποτελούνταν από δένδριτική μήτρα Al με δευτερεύουσες φάσεις. Από άποψη μηχανικών ιδιοτήτων τα κράματα παρουσίασαν υψηλή αντοχή στη συμπίεση (high compression yield strength) έως 420MPa, υψηλή αντοχή θραύσης λόγω συμπίεσης (high compression fracture strength) έως 563MPa και επιμήκυνση μεγαλύτερη του 12% [45].
- Ο Youssef et al. μελέτησε το κράμα $\text{Al}_{20}\text{Li}_{20}\text{Mg}_{10}\text{Sc}_{10}\text{Ti}_{30}$ το οποίο παρουσίασε υψηλή σκληρότητα 591HV και μεσαία πυκνότητα 2.7 g/cm^3 [43].
- Ο Li et al. μελέτησε το σύστημα $\text{Mg}_x(\text{AlCuMnZn})_{1-x}$ για το οποίο αναφέρονται πυκνότητες εύρους 2.2-4.3 g/cm^3 , υψηλή σκληρότητα εύρους 178-429HV και υψηλή αντοχή στην συμπίεση μεταξύ 400-500MPa [43].
- Οι καλύτερες ιδιότητες έχουν επιτευχθεί στο σύστημα $\text{Al}_{80}\text{Li}_5\text{Mg}_5\text{Zn}_5\text{Cu}_5$ με όριο διαρροής 488MPa και πλαστική παραμόρφωση 18% [43].
- Οι Tun et al. κατασκεύασαν πολυστοιχειακό κράμα με βάση το Mg, έναντι του Al, σύστασης $\text{Mg}_{80}\text{Al}_5\text{Cu}_5\text{Zn}_5$ με σκληρότητα 196HV και ανώτερες συνολικά μηχανικές ιδιότητες [46].
- Το κράμα που κατασκευάστηκε από τους Tseng et al. με σύσταση $\text{Al}_{20}\text{Be}_{20}\text{Fe}_{10}\text{Si}_{15}\text{Ti}_{15}$ έχει εμφανίσει την καλύτερη σχέση σκληρότητας προς πυκνότητα 3.9 g/cm^3 και 911HV [43].

1.7 Μεταλλουργικά Στοιχεία

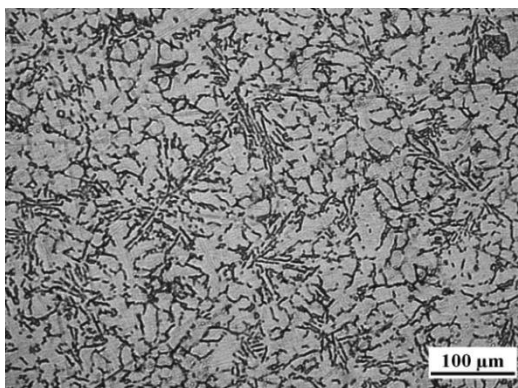
1.7.1 Χυτά κράματα Αλουμινίου

Τα χυτά κράματα Αλουμινίου προσφέρουν ένα εύρος πλεονεκτημάτων με κυριότερο την καλή επιδεκτικότητα χύτευσης («ευχυτότητα»). Επίσης, διαθέτουν σχετικά υψηλή ρευστότητα, χαμηλό σημείο τήξης, μικρούς χρόνους χύτευσης, χαμηλή τάση για θερμές ρωγμές (hot cracking), καλή επιφάνειας φινιρίσματος και χημική σταθερότητα [47]. Σύμφωνα με τον “Aluminum Association” – Σύνδεσμο Αλουμινίου το σύστημα ονομασίας, με βάση το κύριο κραματικό στοιχείο, έχει ως εξής:

Πίνακας 2: Σύστημα ονομασίας του Aluminum Association για τα χυτά κράματα Al [47, 48].

Σειρά	Κράματα	Χημική Σύσταση (wt.%)
1XX	>99.0% Al	99.00-99.99% Al
2XX	Al-Cu	4-4.6% Cu
3XX	Al-Si-Mg, Al-Si-Cu, Al-Si-Cu-Mg	5-17% Si
4XX	Al-Si	5-12% Si
5XX	Al-Mg	5-12% Mg
7XX	Al-Zn	6.2-7.5% Zn
8XX	Al-Sn	-

Τυπική μικρογραφία του χυτού κράματος A380 της σειράς 3XX, μετά από Χύτευση Υψηλής Πίεσης (HPDC – High Pressure Die Casting) δίνεται στην Εικόνα 12. Η ανοιχτόχρωμη φάση είναι η μητρική φάση Al, ενώ φαίνονται και οι δενδρίτες [49].



Εικόνα 12: Μικροδομή as cast του A380 [49].

Αναφορικά με τις μηχανικές ιδιότητες των χυτών κραμάτων αλουμινίου ενδεικτικά δίνονται στον παρακάτω πίνακα. Οι τιμές αντιπροσωπεύουν μια μέση τιμή με σκοπό μόνο την σύγκριση [48].

Πίνακας 3: Ενδεικτικές μηχανικές ιδιότητες χυτών κραμάτων Al [48].

Σειρά	Αντοχή στον εφελκυσμό (MPa)	Όριο διαρροής 0.2% (MPa)
1XX	131-448	28-152
2XX	131-276	90-345
3XX	117-172	66-172
4XX	117-172	41-48
5XX	131-448	62-152
7XX	207-379	117-310

Συγκεκριμένα όσον αφορά την σκληρότητα της σειράς 3XX δίνονται ενδεικτικά τιμές των as fabricated κραμάτων [50].

Πίνακας 4: Ενδεικτικές τιμές σκληρότητας Vickers της σειράς 3XX χυτών κραμάτων Al [50].

Κράμα	Σκληρότητα Vickers (HV)
308.0-F	80 HV
319.0-F	96 HV
333.0-F	94 HV
383.0-F	96 HV
390.0-F	137 HV

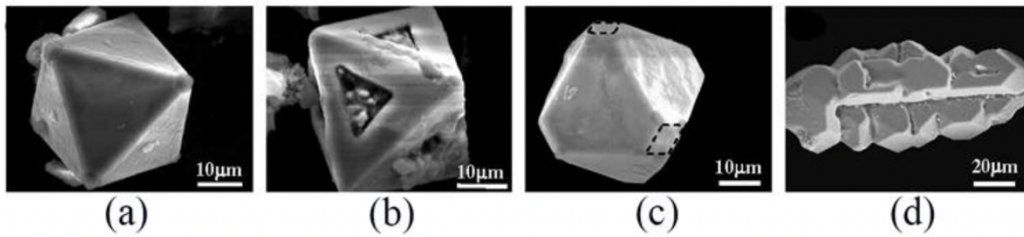
1.7.2 Φαινόμενο διαφορισμού στα χυτά κράματα

Η μορφολογία που παράγεται κατά την στερεοποίηση, έχει κάποια συγκεκριμένα ιδιόμορφα χαρακτηριστικά για τις μικροδομές χυτών. Ο διαφορισμός χωρίζεται σε μικρο και μακρο – διαφορισμό και αναφέρεται στην ανομοιομορφία της χημικής σύστασης. Η εξέλιξη της μικροδομής και το μοτίβο του διαφορισμού είναι αλληλένδετα φαινόμενα [51]. Η βάση του διαφορισμού είναι ότι το τήγμα απορρίπτει τα κραματικά στοιχεία κατά την ψύξη, γιατί το στερεό έχει μικρότερη διαλυτότητα σε αυτά [52, 53]. Ο μικροδιαφορισμός προκύπτει από την ψύξη του υγρού πλούσιο σε κραματικά στοιχεία στις ενδοδενδρικές περιοχές. Όμως, δεν αποτελεί σημαντικό πρόβλημα για την ποιότητα του υλικού, καθώς η επίδραση του μικροδιαφορισμού μπορεί να απομακρυνθεί κατά το επόμενο στάδιο επεξεργασίας (soaking & hot working) [54].

1.7.3 Μορφολογία Φάσης Mg₂Si

Στις σειρές χυτών κραμάτων Al, 3XX.0, 4XX.0, προστίθεται Mg εσκεμμένα ώστε να επιφέρει σκλήρωση με κατακρήμνιση μέσω του σχηματισμού της φάσης Mg₂Si (φάση β) [55]. Η φάση Mg₂Si έχει χαμηλή πυκνότητα ($1.99 \times 10^3 \text{ kg m}^{-3}$), υψηλό σημείο τήξης (1085°C), υψηλή σκληρότητα ($4.5 \times 10^9 \text{ Nm}^{-2}$) & υψηλό μέτρο ελαστικότητας (120GPa). Το σχήμα, το μέγεθος και κατανομή αυτών των σωματιδίων έχουν σημαντική επίδραση στις μηχανικές ιδιότητες των υλικών. Στα συστήματα Al-Si-Mg, οι φάσεις Mg₂Si κρυσταλλώνονται σύμφωνα με την αναλογία Si & Mg στη σύσταση. Σε χυτεύσεις, οι φάσεις Mg₂Si αναπτύσσονται σε χονδροειδής δενδρικές μορφές. Αυτό βέβαια οδηγεί σε ανομοιόμορφη κατανομή των τάσεων και συνεπώς υποβαθμίζει τις μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων Al [56, 55]. Η φάση Mg₂Si μπορεί να εμφανιστεί με

διάφορες μορφολογίες. Έχει παρατηρηθεί, σειρά γεωμετρικών μορφολογιών primary Mg_2Si , όπως οκτάεδρο, κατατετμημένο οκτάεδρο, σαν χοάνη (horner), κυβικό και τεράστιοι δενδρίτες [57].



Εικόνα 13: Διαφορετικές μορφολογίες primary Mg_2Si σε $Al-15Mg_2Si$, (a) πολυεδρικό (faceted) οκτάεδρο, (b) κρύσταλλος horner, (c) κατατετμημένο οκτάεδρο, (d) δενδρίτης [58].



Εικόνα 14: Μικροδομή κράματος $MgAl_2Si$ και Mg_2Si φάση μορφολογίας Chinese script [59].

2. Πειραματικό Μέρος

2.1 Ανάπτυξη του κράματος υψηλής εντροπίας Al-Mg-Cu-Zn-Si μέσω λογισμικού ThermoCalc

Βάση για τον σχεδιασμό αυτού του κράματος αποτέλεσε η επιλογή στοιχείων που βρίσκουν άμεση εφαρμογή στην Ελληνική Βιομηχανία ενώ ταυτόχρονα το κόστος του να μην είναι πολύ υψηλό. Ως βάση χρησιμοποιείται το Αλουμίνιο, λαμβάνοντας υπόψη ως προς την σύσταση, την σειρά χυτών κραμάτων αλουμινίου 3XX (Al-Si-Cu-Mg) συνδυαζόμενο με την προσέγγιση σχεδιασμού των κραμάτων υψηλής εντροπίας.

Τα στοιχεία που επιλέχθηκαν να χρησιμοποιηθούν είναι το αλουμίνιο και το μαγνήσιο, λόγω της χαμηλής πυκνότητάς τους. Το πυρίτιο προστίθεται προκειμένου να βελτιωθεί η «ευχytότητα» του κράματος [60, 61]. Ο ψευδάργυρος και ο χαλκός επιλέγονται και προστίθενται, λόγω του ότι χρησιμοποιούνται με μεγάλη συχνότητα σε κράματα της μεταλλουργικής βιομηχανίας. Επίσης, λήφθηκαν υπόψη και τα ευρήματα της βιβλιογραφικής ανασκόπησης στο πεδίο γύρω από αυτά τα στοιχεία.

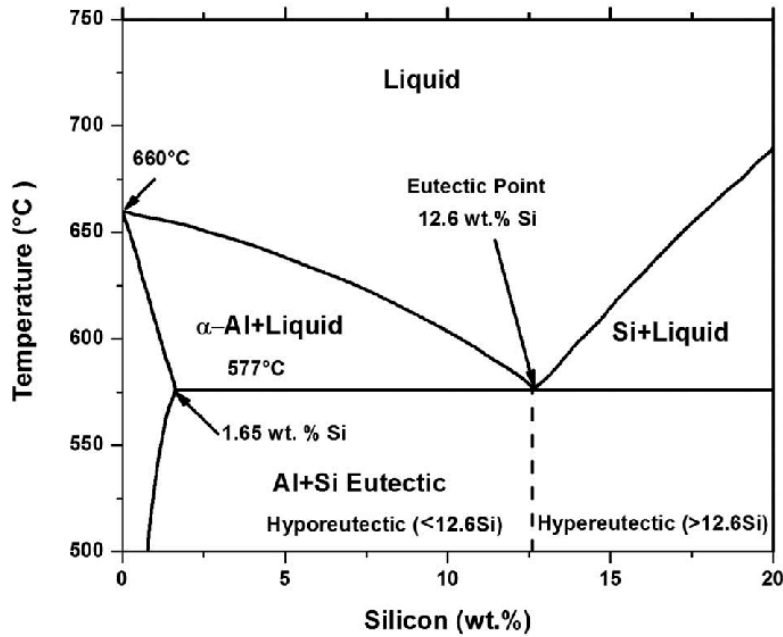
Πίνακας 5: Σημείο τήξης [62], βρασμού [63] και πυκνότητες [64] των κραματικών στοιχείων.

	Θερμοκρασία Τήξης (°C)	Θερμοκρασία Βρασμού (°C)	Πυκνότητα (g/cm ³)
Al	660.0	2470	2.70
Mg	650.0	1090	1.74
Cu	1084.0	2575	8.93
Zn	419.5	910	7.13
Si	1411.0	3280	2.33

Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν για την παραγωγή του κράματος, αποτελούνται από master alloys (προκράματα) AlCu₃₅ & AlSi_{12.5} (wt.%) προερχόμενα από την ΕΛΒΑΛ Α.Ε., φύλλα Zn και τεμάχια από μπάρα Mg. Οι πρώτες ύλες χαρακτηρίζονται ως βιομηχανικής καθαρότητας, συνεπώς όπως είναι λογικό, ενδεχομένως να υπάρχουν και κάποιες ακαθαρσίες.

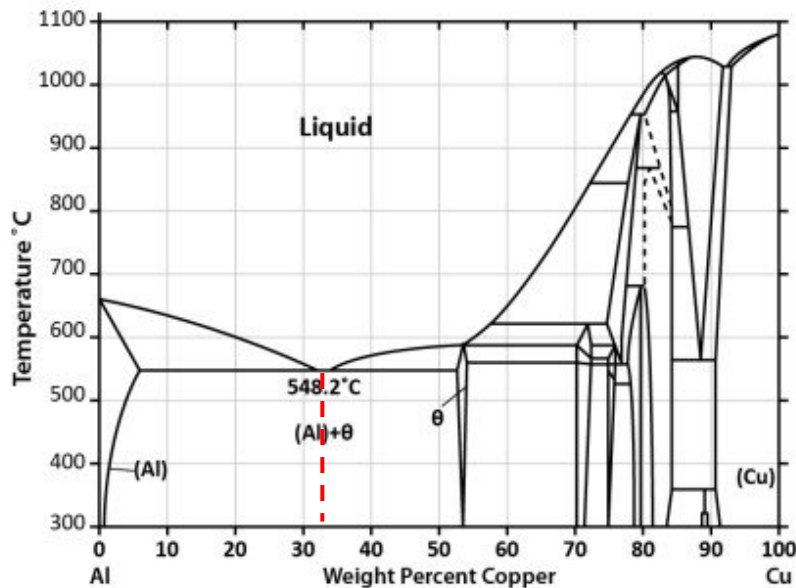
Η επιλογή των συγκεκριμένων αυτών master alloys έγκειται στο γεγονός ότι χρησιμοποιούνται ευρέως στην βιομηχανία. Ο αριθμός 35 και 12.5 αναφέρεται στο ευτηκτικό σημείο που σχηματίζει το κάθε σύστημα αντίστοιχα. Στη συνέχεια παρατίθενται τα διμερή διαγράμματα φάσεων των συστημάτων Al-Cu & Al-Si.

Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας



Διάγραμμα 1: Διμερές διάγραμμα ισορροπίας Al-Si [65].

Μελετώντας το διάγραμμα ισορροπίας Al-Si, τα σημεία τήξης του Al & Si, σύμφωνα και με τον Πίνακα 5 είναι 660.0°C και 1411.0°C αντίστοιχα, ενώ η ευτηκτική αντίδραση λαμβάνει χώρα στους 577°C για 12.6 wt.% Si. Η μέγιστη διαλυτότητα του Si στο Al βρίσκεται στην ευτηκτική θερμοκρασία και έχει τιμή 1.65 wt.% [66].

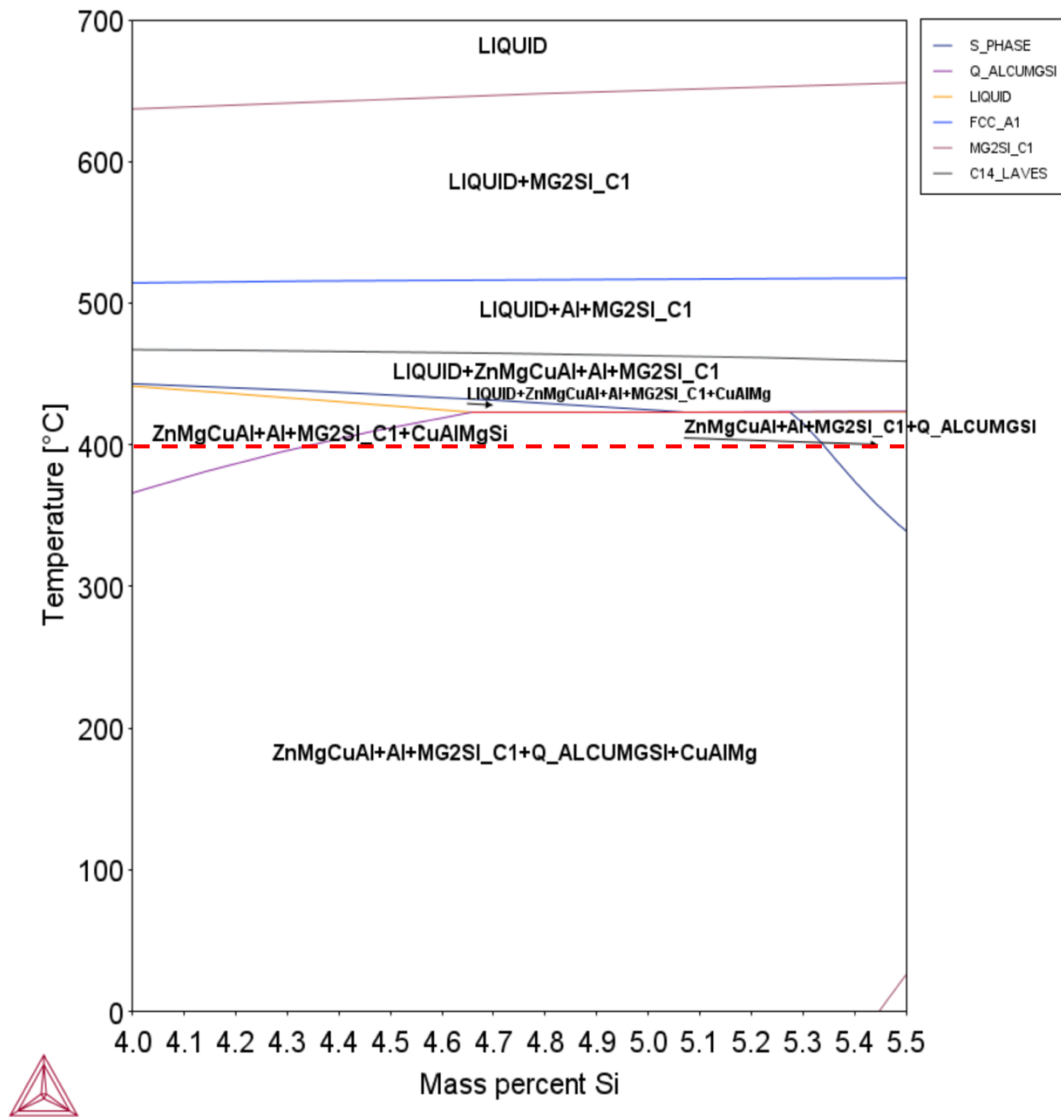


Διάγραμμα 2: Διμερές διάγραμμα ισορροπίας Al-Cu [67].

Μελετώντας το διάγραμμα ισορροπίας Al-Cu, τα σημεία τήξης του Al & Cu, σύμφωνα και με τον Πίνακα 5 είναι 660.0°C και 1084.0°C αντίστοιχα, ενώ η ευτηκτική αντίδραση λαμβάνει χώρα στους 548.2°C για 33 wt.% Cu [68]. Η μέγιστη διαλυτότητα του Cu στο Al βρίσκεται στην ευτηκτική θερμοκρασία και έχει τιμή 5.69 wt.%

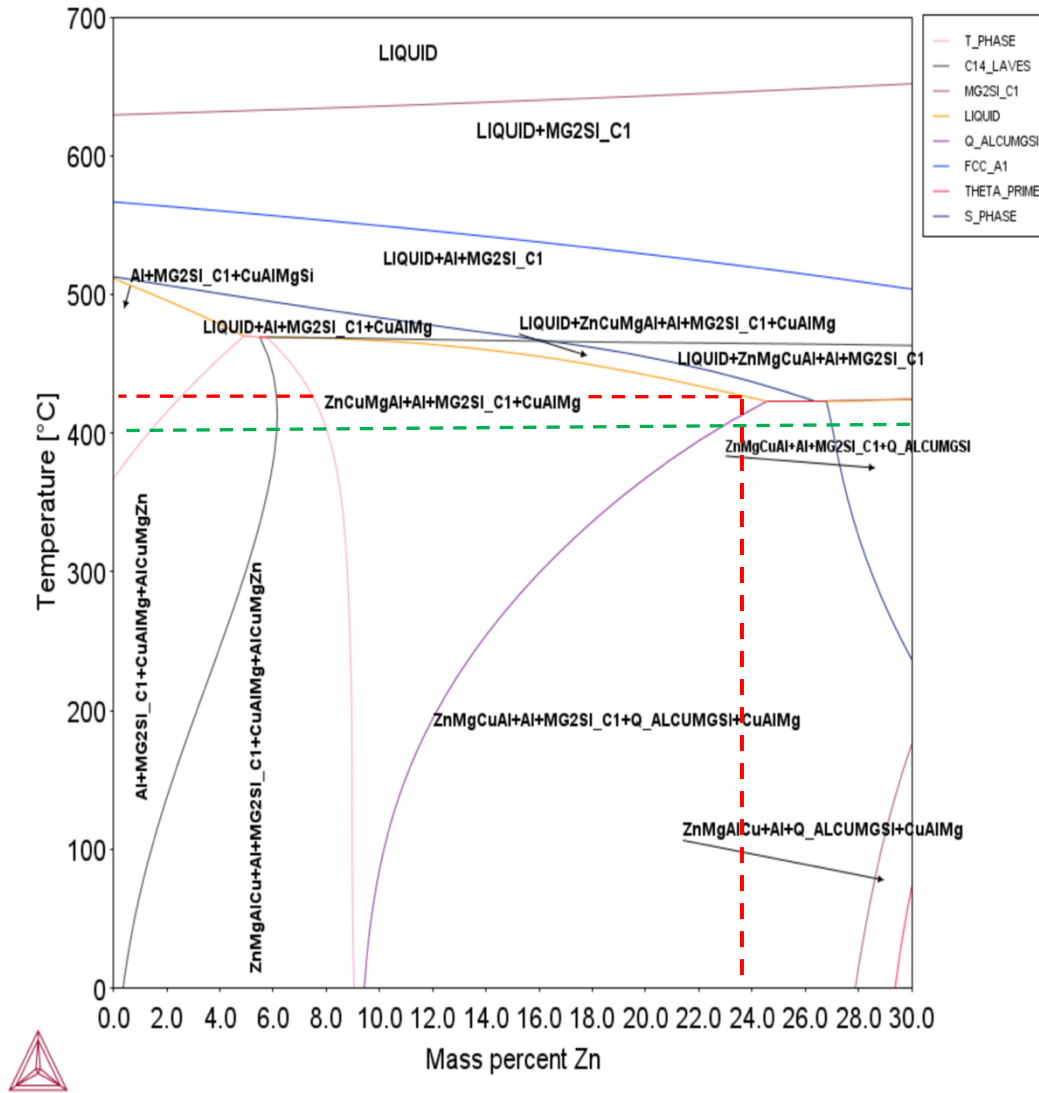
Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Οι θερμοδυναμικοί υπολογισμοί πραγματοποιήθηκαν με χρήση του λογισμικού ThermoCalc και συγκεκριμένα με τη βάση δεδομένων TCAL07 του αλουμινίου. Η σύσταση που επιλέχθηκε να σχεδιαστεί και να μελετηθεί είναι η $Al_{58}Mg_{18}Zn_{12}Si_7Cu_5$ at.% / $Al_{47.70}Mg_{13.25}Zn_{23.77}Si_{5.96}Cu_{9.62}$ wt.%. Ακολουθούν τα διαγράμματα φάσεων για την σύσταση σχεδιασμού σε δύο μορφές, με βάση το Si & Zn (wt.%).



Διάγραμμα 3: Διάγραμμα φάσεων συναρτήσεως του κατά βάρους ποσοστού Si.

Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας



Διάγραμμα 4: Διάγραμμα φάσεων συναρτήσει του κατά βάρους ποσοστού Zn.

Μελετώντας το διάγραμμα φάσεων (Διάγραμμα 4), οι φάσεις που προβλέπει το Thermocalc στην θερμοκρασία περιβάλλοντος είναι οι εξής: Al, ZnMgCuAl, Mg₂Si, Q-phase (AlCuMgSi) & CuAlMg. Το υλικό αρχίζει και τήκεται περίπου στους 430°C. Επίσης, η πρώτη φάση που σχηματίζεται είναι η Mg₂Si περίπου στους 650°C. Το διάγραμμα φάσεων που προκύπτει μέσω Thermocalc αναφέρεται σε καταστάσεις ισορροπίας που δεν υπάρχουν στην πραγματικότητα κατά την χύτευση. Ωστόσο, παρέχει μια πρώτη εικόνα, για τις φάσεις που αναμένονται στην τελική μικροδομή του χυτού.

2.2 Παραγωγική διαδικασία

Οι τρεις δοκιμές χύτευσης του κράματος Al-Mg-Cu-Zn-Si πραγματοποιήθηκαν σε κλίβανο χυτηρίου μοντέλου N 60/85HA της εταιρείας Nabertherm (Εικόνα 15) χωρίς χρήση προστατευτικής ατμόσφαιρας.



Εικόνα 15: Κλίβανος χυτηρίου Nabertherm N 60/85HA.

Αφού κόπηκαν τα απαραίτητα μεγέθη και ζυγίστηκαν οι ποσότητες, οι πρώτες ύλες τοποθετήθηκαν στο καλούπι και μετέπειτα στον φούρνο για τήξη (Εικόνα 16).



Εικόνα 16: Πρώτη ύλη εντός του καλουπιού.

Σχετικά με την παραγωγική διαδικασία της 1^{ης} δοκιμής χύτευσης, η διαδικασία είχε ως εξής:

- i. Αρχικά, ανέβηκε η θερμοκρασία λειτουργίας του φούρνου στους 1150°C.
- ii. Οι πρώτες ύλες προστέθηκαν όλες μαζί ταυτόχρονα στο καλούπι και στη συνέχεια στο φούρνο όπως φαίνεται στην Εικόνα 15
- iii. Ανά τακτά χρονικά διαστήματα πραγματοποιήθηκε ανάδευση του τήγματος με σκοπό την επίτευξη χημικής ομοιογένειας.
- iv. Η διαδικασία τήξης διήρκησε περίπου 5 ώρες.
- v. Με το πέρας της τήξης, γίνεται απόχυση στο καλούπι μακρόστενης γεωμετρίας και αποψύχεται αρχικά στον αέρα για περίπου 15 λεπτά και μετέπειτα μόλις στερεοποιηθεί επαρκώς γίνεται ταχεία βαφή σε νερό.

Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Όσον αφορά τη 2^η και την 3^η δοκιμή χύτευσης ακολουθήθηκε λίγο διαφορετική διαδικασία. Συγκεκριμένα, η διαδικασία έχει ως εξής:

- i. Αρχικά, ανέβηκε η θερμοκρασία λειτουργίας του φούρνου στους 1150°C.
- ii. Πρώτα προστέθηκε το master alloy AlSi_{12.5} και δημιουργήθηκε το λουτρό τήγματος.
- iii. Στη συνέχεια γίνεται αραίωση προσθέτοντας Al
- iv. Μετά προστέθηκε master alloy AlCu₃₅
- v. Ακολούθησε σταδιακή μείωση της θερμοκρασίας του φούρνου στους 800°C, ενώ ταυτόχρονα προστέθηκαν τα κομμάτια Mg και τα φύλλα Zn.
- vi. Με το πέρας της τήξης, γίνεται απόχυση στο καλούπι μακρόστενης γεωμετρίας για την 2^η χύτευση & κυλινδρικό για την 3^η. Αποψύχονται αρχικά στον αέρα για περίπου 15 λεπτά (2^η χύτευση) & 3 λεπτά (3^η χύτευση) και μετέπειτα μόλις στερεοποιηθούν επαρκώς γίνεται ταχεία βαφή σε νερό.

Οι αποχύσεις της 1^{ης} και 2^{ης} δοκιμής χύτευσης πραγματοποιήθηκαν σε καλούπι μακρόστενης γεωμετρίας (Εικόνα 17) με σκοπό τις μετέπειτα μελλοντικές δοκιμές έλασης του υλικού. Ωστόσο, όπως φαίνεται η 1^η χύτευση χαρακτηρίζεται από έντονο διαφορισμό (Εικόνα 20), λόγω της μεθόδου χύτευσης που ακολουθήθηκε. Αντιθέτως, το χυτό της 2^{ης} δοκιμής εμφανίζει μεγαλύτερη ομοιογένεια (Εικόνα 21).



Εικόνα 17: Καλούπι μακρόστενης γεωμετρίας 1^{ης} & 2^{ης} χύτευσης.

Ακολούθησε και 3^η δοκιμή χύτευσης σε καλούπι διαφορετικής γεωμετρίας, (Εικόνα 18), με σκοπό την μείωση του διαφορισμού και την επίτευξη, εάν είναι εφικτό, μεγαλύτερης ομοιογένειας. Η 3^η δοκιμή δεν διαφέρει καθόλου στον τρόπο παραγωγής από τη 2^η, παρά μόνο στην γεωμετρία του τελικού καλουπιού.

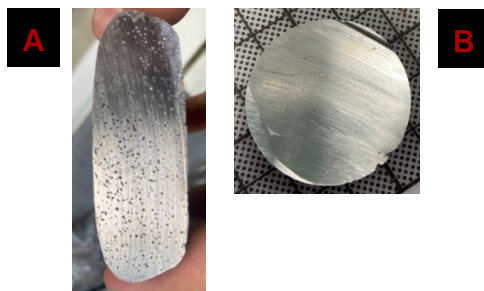
Από την 3^η δοκιμή χύτευσης, συνολικά παρήχθησαν 2 χυτά προϊόντα.

Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας



Εικόνα 18: Καλούπι κυλινδρικής γεωμετρίας που χρησιμοποιήθηκε κατά την τήξη της πρώτης ύλης.

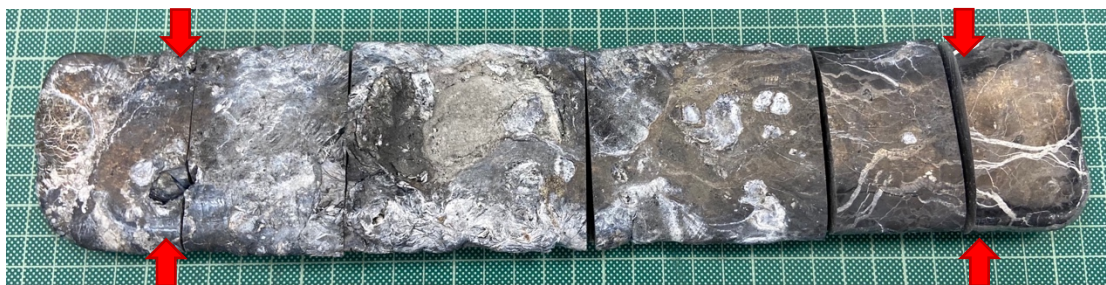
Αξίζει να σημειωθεί πως ανάμεσα στη 2^η δοκιμή και στην 3^η δοκιμή χύτευσης παρατηρείται σημαντική διαφορά στο πορώδες των δειγμάτων (Εικόνα 19), η οποία σχετίζεται με τη διαφορετική γεωμετρία του καλουπιού. Συγκεκριμένα, το δείγμα του 3^{ου} χυτηρίου φαίνεται να έχει ελάχιστο πορώδες, λιγότερο συγκριτικά με τα δείγματα των δύο προηγούμενων χυτηρίων.



Εικόνα 19: Φωτογραφία εγκάρσιων τομών για (A) δείγμα 2^{ης} χύτευσης & (B) δείγμα 3^{ης} χύτευσης.

2.3 Δειγματοληψία

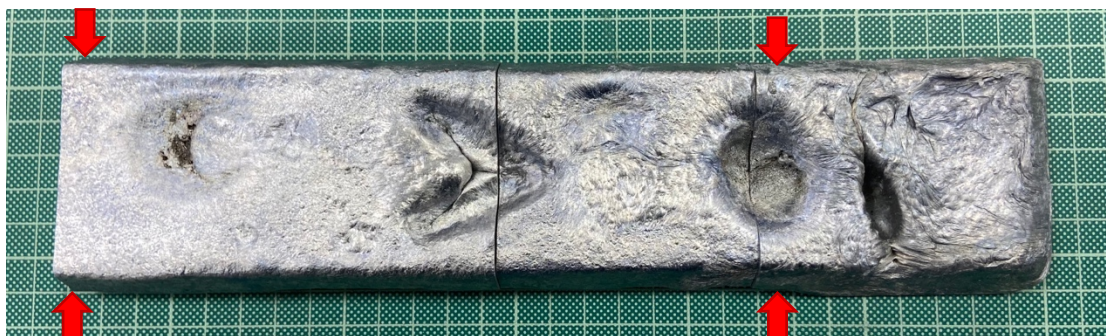
Τα δείγματα που μελετήθηκαν προέκυψαν από τα χυτά των τριών δοκιμών χύτευσης. Από την 1^η δοκιμή χύτευσης, πάρθηκαν δύο δείγματα από τις άκρες του χυτού.



Εικόνα 20: Μπάρρα προερχόμενη από την 1^η δοκιμή χύτευσης.

Από την 2^η δοκιμή χύτευσης, πάρθηκαν δύο δείγματα, ένα από την άκρη του χυτού, και ένα εντός.

Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας



Εικόνα 21: Μπάρα προερχόμενη από την 2^η δοκιμή χύτευσης.

Σχετικά με την 3^η δοκιμή χύτευσης, παρήχθησαν 2 χυτά προϊόντα (Εικόνα 22 & Εικόνα 23).



Εικόνα 22: Κυκλικό χυτό προερχόμενο από την 3^η δοκιμή χύτευσης.



Εικόνα 23: Χυτό block προερχόμενα από την 3^η δοκιμή χύτευσης.

Συνολικά τα δείγματα μπορούν να συνοψιστούν στον Πίνακα 6, ο οποίος λειτουργεί και ως ευρετήριο.

Πίνακας 6: Ευρετήριο Δειγμάτων.

Δοκιμή Χύτευσης	Κωδικός	Χαρακτηριστικό
1 ^η	D1_1	As-cast
1 ^η	D1_2	As-cast
2 ^η	D2_1	As-cast
2 ^η	D2_2	As-cast
3 ^η	D3_K_P1	As-cast
3 ^η	D3_K_K1	As-cast
3 ^η	D3_K_M1	As-cast
3 ^η	D3_K_M2_H	Θερμικά Κατεργασμένο (400°C για 24 ώρες)

Για τα εν λόγω παραπάνω δοκίμια πραγματοποιήθηκε μεταλλογραφική προετοιμασία, με επακόλουθο χαρακτηρισμό της μικροδομής [69]. Ο τελευταίος, πραγματοποιήθηκε με μέσα οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας, ενώ πραγματοποιήθηκαν και σκληρομετρήσεις για κάθε ένα δείγμα.

Μετά, τον εγκιβωτισμό των δειγμάτων, ακολουθεί η λείανση και στίλβωση των δοκιμίων, που αποσκοπεί στη δημιουργία μιας λείας και καθαρής επιφάνειας για την παρατήρηση της μικροδομής στο οπτικό ή/και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο [69].

2.4 Μεταλλογραφική Προετοιμασία

Τα δοκίμια κόπηκαν με τη χρήση δισκοτόμου Struers Discotom-100 όπως φαίνεται στην Εικόνα 24. Για όλα τα δοκίμια πραγματοποιήθηκε ψυχρός εγκιβωτισμός με ρητίνη ClaroCit σε μορφή σκόνης μαζί με σκληρυντή ClaroCit σε υγρή μορφή. Οι ποσότητες για τον ψυχρό εγκιβωτισμό ήταν προσεγγιστικές.



Εικόνα 24: Εξοπλισμός κοπής Struers Discotom -100 [70].

Η λείανση και η στίλβωση έγιναν σε αυτόματο λειαντικό Struers Tegramin-30 όπως φαίνεται στην Εικόνα 25.

Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Για την λείανση χρησιμοποιήθηκαν χαρτιά λείανσης SiC των 80, 220, 500 & 1200 grit (SiC/inch²) για τα όλα τα δοκίμια (as-cast & θερμικά κατεργασμένο).

Αφού τοποθετηθεί το χαρτί σε μαγνητικό περιστρεφόμενο πλάτο, τα δοκίμια προσαρμόζονται στον δειγματοφορέα, επιλέγονται οι ρυθμίσεις για την παροχή νερού, την ταχύτητα περιστροφής και την πίεση και ξεκινάει η λείανση. Ο δειγματοφορέας περιστρέφεται ομόρροπα με το πλάτο. Η μετάβαση στο επόμενο στάδιο γίνεται όταν έχουν αναιρεθεί όλες οι γραμμές από το προηγούμενο.

Για τη στίλβωση χρησιμοποιήθηκαν πανιά στίλβωσης: MD_{Mol} με αδαμαντόπαστα 3μm (Struers DiaPro Mol B3) για 7 λεπτά, MD_{Nap} με αδαμαντόπαστα 1μm (Struers DiaPro Nap B1) για 8 λεπτά και τέλος MD_{Chem} με αιώρημα κολλοειδούς πυριτίας 0.04μm (Struers OP-U NonDry) για 10 λεπτά. Ανάμεσα σε κάθε στάδιο τα δοκίμια καθαρίζονταν με σαπούνι, ξεπλένονταν με νερό και στεγνώνονταν με πεπιεσμένο αέρα, για την απομάκρυνση τυχόν υπολειμμάτων από το προηγούμενο στάδιο [69].



Εικόνα 25: Αυτόματο λειαντικό Struers Tergamin-30.

2.5 Μακροπροσβολή

Η μακροπροσβολή χρησιμοποιείται για αποκαλύψει την ετερογένεια των μετάλλων και των κραμάτων. Παρέχει πληροφορίες για τις παραλλαγές της μικροδομής (variations), όπως το μέγεθος των κόκκων, γραμμές ροής, δένδριτες, εγκλείσματα κ.α. [71].

Μπορεί να γίνει αντιληπτό ότι τα κράματα υψηλής εντροπίας εξ' ορισμού παρουσιάζουν μια πρόκληση στην επιλογή κατάλληλου διαλύματος που θα τα προσβάλει ικανοποιητικά. Έτσι, για την κατάλληλη επιλογή διαλύματος για χημική προσβολή πρέπει να πληρούνται κάποιες προϋποθέσεις [72]:

1. Το διάλυμα πρέπει να προσβάλει ομοιόμορφα την επιφάνεια του υλικού, αποκαλύπτοντας ικανοποιητικά τα δομικά συστατικά καθώς και τις ανομοιογένειες του υλικού.

Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

2. Η σύσταση του διαλύματος πρέπει να είναι απλή, δηλαδή η προετοιμασία του να είναι εύκολη και οικονομική .
3. Το διάλυμα πρέπει να παραμένει σταθερό κατά την χρήση αλλά και κατά την αποθήκευση του.
4. Το διάλυμα πρέπει να είναι ασφαλές προς την χρήση του και να μην παράγει επιβλαβή αέρια.

Οι μακροπροσβολές μπορούν να πραγματοποιηθούν είτε εν θερμώ είτε σε θερμοκρασίες δωματίου.

Κατά την πειραματική διαδικασία όλες οι μακροπροσβολές πραγματοποιήθηκαν σε θερμοκρασία δωματίου. Το δείγμα που επιλέχθηκε ήταν από την 3^η δοκιμή χύτευσης και συγκεκριμένα ήταν το κάτω μέρος του χυτού τετράγωνης γεωμετρίας, λεγόμενο “block”, όπως φαίνεται στην Εικόνα 26.



Εικόνα 26: Χυτό τετράγωνης γεωμετρίας 3^{ης} χύτευσης, το οριζόντιο κατώτερο τμήμα επιλέχθηκε για μακροπροσβολή.

Λαμβάνοντας υπόψη τις διαστάσεις του δείγματος η διαδικασία της μακροπροσβολής ήταν η ακόλουθη [71]. Η επιφάνεια του δείγματος είχε λειανθεί.

Εμβαπτίζοντας λίγο βαμβάκι στο εκάστοτε διάλυμα της προσβολής, τριβόταν ελαφρά η επιφάνεια του δείγματος με στόχο όλη να καλυφθεί από το διάλυμα. Μετά από την πρώτη επαφή, συχνά σαρωνόταν η επιφάνεια ξανά προκειμένου να ανανεώνεται το διάλυμα. Παρατηρώντας την επιφάνεια με το μάτι και το πέρασμα λίγων λεπτών, το δείγμα ξεπλένεται με νερό και στεγνώνεται με πεπιεσμένο αέρα. Όλη η διαδικασία μακροπροσβολής πραγματοποιήθηκε εντός απαγωγού.

Για την μακροπροσβολή του δείγματος χρησιμοποιήθηκαν δοκιμές με 4 διαφορετικά διαλύματα χημικής προσβολής, τα οποία αναγράφονται στον παρακάτω πίνακα με τους χρόνους εμβάπτισης του καθενός.

Πίνακας 7: Συστάσεις και χρόνοι εμβάπτισης των μέσων μακροπροσβολής που εξετάστηκαν.

Μέσο Προσβολής	Δ1	Δ2	Δ3	Δ4
Χημική Σύσταση	1g FeCl ₃ 5ml HCl 200ml C ₂ H ₅ OH	25ml H ₂ O 15ml HNO ₃ 45ml HCl 15ml HF	20ml HNO ₃ 180ml H ₂ O	30ml HCl 10g FeCl ₃ 120ml H ₂ O
Χρόνος Εμβάπτισης	420 sec	1 sec	360 sec	60 sec

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

2.6 Μικροσκοπία

2.6.1 Μακροσκοπική παρατήρηση σε Στερεοσκοπικό Μικροσκόπιο

Τα στερεοσκοπικά μικροσκόπια έχουν χαρακτηριστικά τα οποία είναι χρήσιμα σε καταστάσεις όπου η τρισδιάστατη παρατήρηση και αντίληψη του βάθους και αντίθεσης είναι απαραίτητες για την κατανόηση της δομής του δείγματος. Επίσης αυτά τα όργανα είναι άκρως χρήσιμα όταν τα δείγματα έχουν μεγάλο όγκο και χρειάζεται άνεση χώρου εργασίας. Στα μικροσκόπια αυτά για την μελέτη των δειγμάτων χρησιμοποιούνται ανακλώμενες (επισκοπικές) & διερχόμενες (διασκοπικές) πηγές φωτός, ή και ο συνδυασμός των δύο. Οι 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 [73].

Το υπό μελέτη δείγμα προερχόταν από την 3^η δοκιμή χύτευσης και είναι το κάτω μέρος του χυτού τετράγωνης γεωμετρίας, block, όπως φαίνεται στην Εικόνα 26.

Χρησιμοποιήθηκε στερεοσκόπιο Nikon SMZ 1500 και χαμηλές μεγεθύνσεις x0.75, x1.0, x3.0.

2.6.2 Μεταλλουργική παρατήρηση μικροδομής στο Οπτικό Μικροσκόπιο (OM)

Το οπτικό μικροσκόπιο είναι οπτικό σύστημα για την παρατήρηση αντικειμένων υπό μεγέθυνση, με τη βοήθεια του φωτός. Η παρατήρηση μπορεί να γίνεται είτε μέσω ανακλώμενης είτε διερχόμενης δέσμης. Η διάταξη ενός οπτικού μικροσκοπίου αποτελείται από: μία πηγή φωτός, ένα συγκεντρωτικό φακό, έναν αντικειμενικό φακό και τέλος έναν προσοφθάλμιο φακό. Το αντικείμενο προς παρατήρηση τοποθετείται σε μικρή απόσταση από τον αντικειμενικό φακό, οποίος σχηματίζει ένα είδωλο του αντικειμένου. Το είδωλο αυτό, μεγεθύνεται από τον προσοφθάλμιο φακό, αποτυπώνοντάς το σε μία απόσταση, από το μάτι, μεταξύ της ελάχιστης και της μέγιστης ευκρίνειας. Η εστίαση γίνεται με μετακίνηση όλου του οπτικού συστήματος ως προς το παρατηρούμενο αντικείμενο, μέχρι να επιτευχθεί κατάλληλη εστίαση για ευκρινή παρατήρηση. Τα σύνθετα μικροσκόπια αποδίδουν μεγεθύνσεις μέχρι 2000x [74].

Για την παρατήρηση των δειγμάτων με μέσα οπτικής μικροσκοπίας, έγινε χρήση ανάστροφου οπτικού μικροσκοπίου Nikon Epihot 300. Για την μελέτη των δοκιμίων, έγινε χρήση του λογισμικού "Image-Pro plus".

2.6.3 Ανάλυση μικροδομής μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (SEM)

Το Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο Σάρωσης είναι ένα από τα πλέον χρήσιμα συστήματα, από όσα χρησιμοποιούν οπτική ηλεκτρονίων, για τη μελέτη των συμπαγών δειγμάτων [74] όταν απαιτείται παρατήρηση με μεγαλύτερες μεγεθύνσεις. Για παρατηρήσεις σε μεγαλύτερη μεγέθυνση έγινε χρήση ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM) Jeol JSM-IT800.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης χρησιμοποιεί μια εστιασμένη δέσμη ηλεκτρονίων για να δημιουργήσει μια ποικιλία κυμάτων στην επιφάνεια του δείγματος. Τα σήματα που λαμβάνονται από την αλληλεπίδραση μεταξύ της επιφάνειας του δείγματος και των ηλεκτρονίων η οποία αποκαλύπτει πληροφορίες για την μορφολογία, χημική σύσταση, κρυσταλλική δομή και προσανατολισμό του δείγματος [75].

Πραγματοποιήθηκαν επίσης στοιχειακές αναλύσεις με τη χρήση της τεχνικής Electron Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS). Η αρχή λειτουργίας βασίζεται στο εξής: η τεχνική EDS εντοπίζει ακτινοβολίες X που εκπέμπονται κατά τον βομβαρδισμό του δείγματος από τη δέσμη ηλεκτρονίων ώστε να χαρακτηρίσει την στοιχειακή σύσταση του αναλυόμενου όγκου [76]. Η επεξεργασία των αναλυτικών δεδομένων έγινε μέσω ειδικού λογισμικού EDAX TEAM (Texture and Elemental Analytical Microscopy).

Στόχος ήταν η λήψη ποιοτικών δεδομένων σχετικά με τη σύσταση των περιεχόμενων φάσεων και η δημιουργία χαρτών κατανομής των στοιχείων (Elemental Mapping).

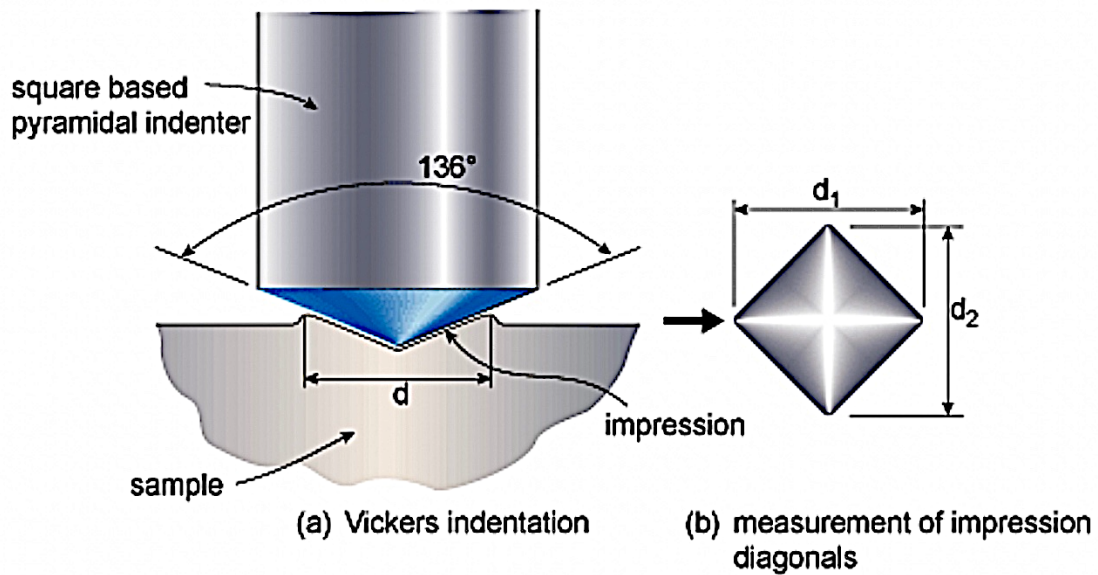
2.7 Σκληρομετρήσεις Vickers

Στη Δοκιμή σκληρότητας Vickers, ο διεισδυτής (indenter) είναι μια τετραεδρική πυραμίδα ως στοιχείο διείσδυσης με γωνία ανοίγματος 136 μοίρες. Η σκληρότητα Vickers έχει μονάδα μέτρησης kg/mm^2 και υπολογίζεται με βάση την εξής σχέση:

$$HV \text{ ή } VPN = 1,854 \frac{F}{d^2}$$

Εξίσωση 6: F η δύναμη που εφαρμόζεται & d μέση τιμή διαγώνιων d_1, d_2 του αποτυπώματος [64].

Για τις μετρήσεις χρησιμοποιήθηκε μικροσκληρόμετρο Duramin-40 M1 και φορτίο 200g (Εικόνα 28). Για μέρος των δοκιμών πραγματοποιήθηκαν τυχαίες μετρήσεις και για τα υπόλοιπα πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις με βάση σχεδιασμένου κάρναβου.



Εικόνα 27: Σχηματική αναπαράσταση των αρχών λειτουργίας της σκληρομέτρησης Vickers [77].



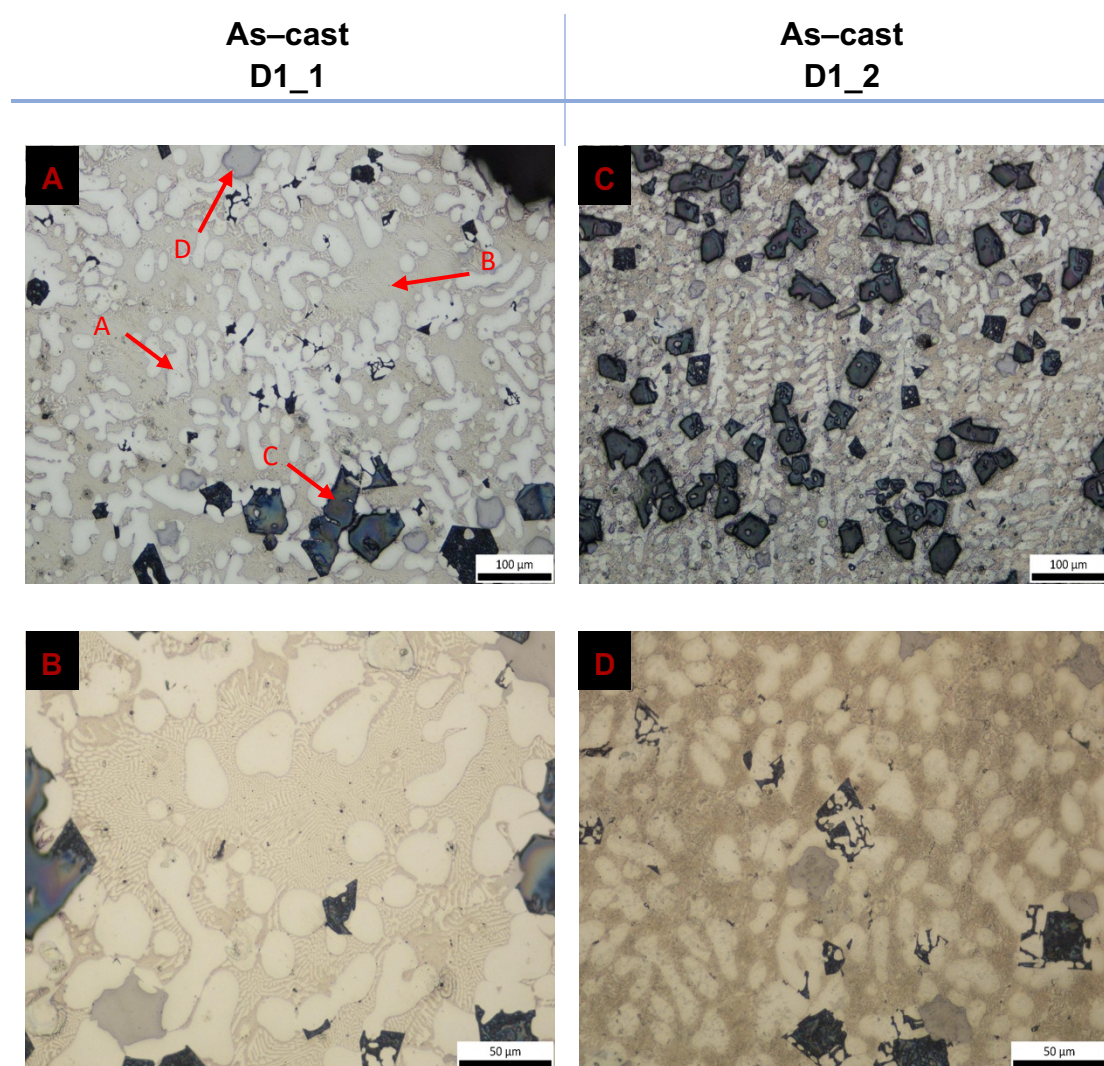
Εικόνα 28: Μικροσκληρόμετρο Struers Duramin-40 M1.

3. Παρουσίαση Αποτελεσμάτων

Η διάρθρωση της παρουσίασης των αποτελεσμάτων θα ακολουθήσει και την σειρά παραγωγής των δειγμάτων, ξεκινώντας από την 1^η δοκιμή χύτευσης κ.ο.κ. Κατ' εξαίρεση τα αποτελέσματα των σκληρομετρήσεων θα παρουσιαστούν συνολικά. Ταυτόχρονα με την παρουσίαση θα παρατίθεται και σύντομος σχολιασμός.

3.1 1^η Δοκιμή Χύτευσης

3.1.1 Ανάλυση Μικροδομής με Οπτική Μικροσκοπία



Εικόνα 29: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των δοκιμών D1_1(A&B), D2_2(C&D) as polished.

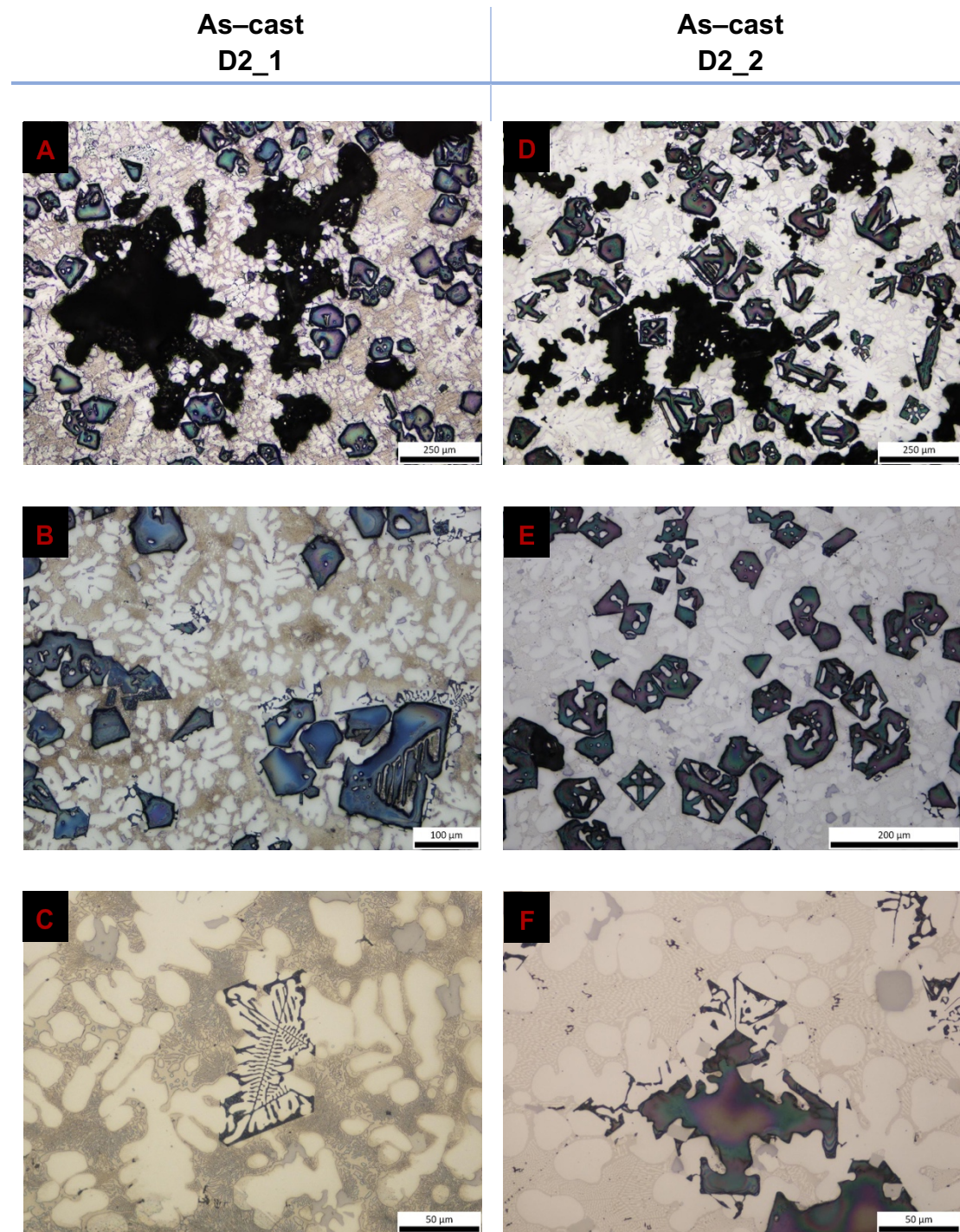
Τα δοκίμια που προέρχονταν από την 1^η δοκιμή χύτευσης αποτελούν τα πρώτα δοκίμια που μελετήθηκαν. Σε όλη την έκταση του δείγματος παρατηρείται πορώδες λόγω συρρίκνωσης κατά την στερεοποίηση. Στην μικροδομή, η δένδριτική μορφολογία είναι εμφανής, ειδικά στην Εικόνα 29 A, C με την μεγέθυνση x20. Επιπλέον, ένα έντονο στοιχείο είναι τα γωνιώδη σκουρόχρωμα σωματίδια που εντοπίζονται στην μικροδομή. Συγκεκριμένα, παρατηρείται η ύπαρξη τεσσάρων φάσεων. Η φάση που καταλαμβάνει

Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

τον περισσότερο όγκο είναι η ανοιχτόχρωμη φάση, ονομαζόμενη φάση A, και αποτελεί την μήτρα του υλικού. Παρατηρείται μια ευτηκτική φάση, ονομαζόμενη φάση B γύρω από την φάση A, λιγότερο ανοιχτόχρωμη από την φάση A. Τα γωνιώδη σκουρόχρωμα σωματίδια καλούνται φάση C, και τέλος, εμφανίζεται και μια φάση D, γκρι χρώματος, η οποία καταλαμβάνει το λιγότερο όγκο σε σχέση με τις υπόλοιπες φάσεις. Οι φάσεις αυτές θα διερευνηθούν περισσότερο στο κεφάλαιο τις 3^{ης} δοκιμής χύτευσης.

3.2 2^η Δοκιμή Χύτευσης

3.2.1 Ανάλυση Μικροδομής με Οπτική Μικροσκοπία



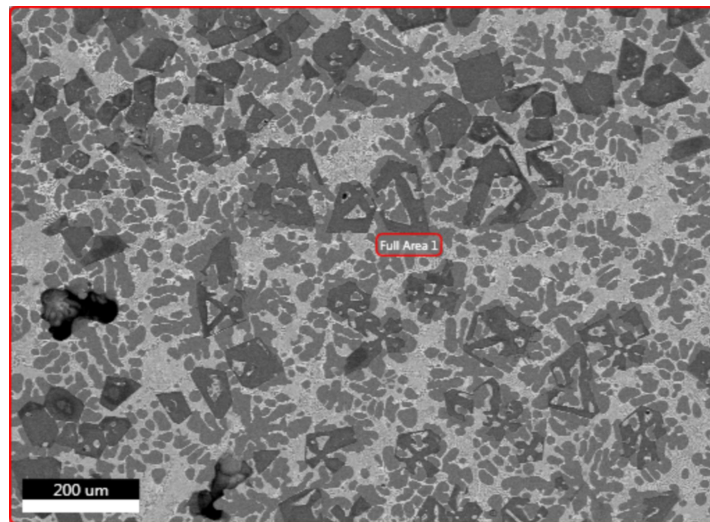
Εικόνα 30: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των δοκιμών D2_1 (A,B&C), D2_2 (D,E&F) as polished.

Μελετώντας τα as cast D2_1, D2_2 δοκίμια γίνεται καλύτερα αντιληπτό το πορώδες λόγω συρρίκνωσης που εμφανίζει το υλικό. Όπως φαίνεται, εμφανίζεται σε σημεία συγκέντρωσης της φάσης C (Εικόνα 30 Α). Παρατηρούνται τα ίδια χαρακτηριστικά στην μικροδομή όπως και στην 1^η δοκιμή χύτευσης. Παρατηρούνται και κάποιες “σκελετοειδείς” μορφές τις σκουρόχρωμης φάσης C (Εικόνα 30 C) που παραπέμπουν στην μορφολογία «Chinese script / characters».

3.2.2 Ανάλυση Μικροδομής μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης

Τα δείγματα υποβλήθηκαν σε μελέτη μέσω SEM με στόχο την διερεύνηση των εμφανιζόμενων φάσεων.

3.2.2.1 Δείγμα as-cast



Εικόνα 31: Μικρογραφία BSE δείγματος D2_2.

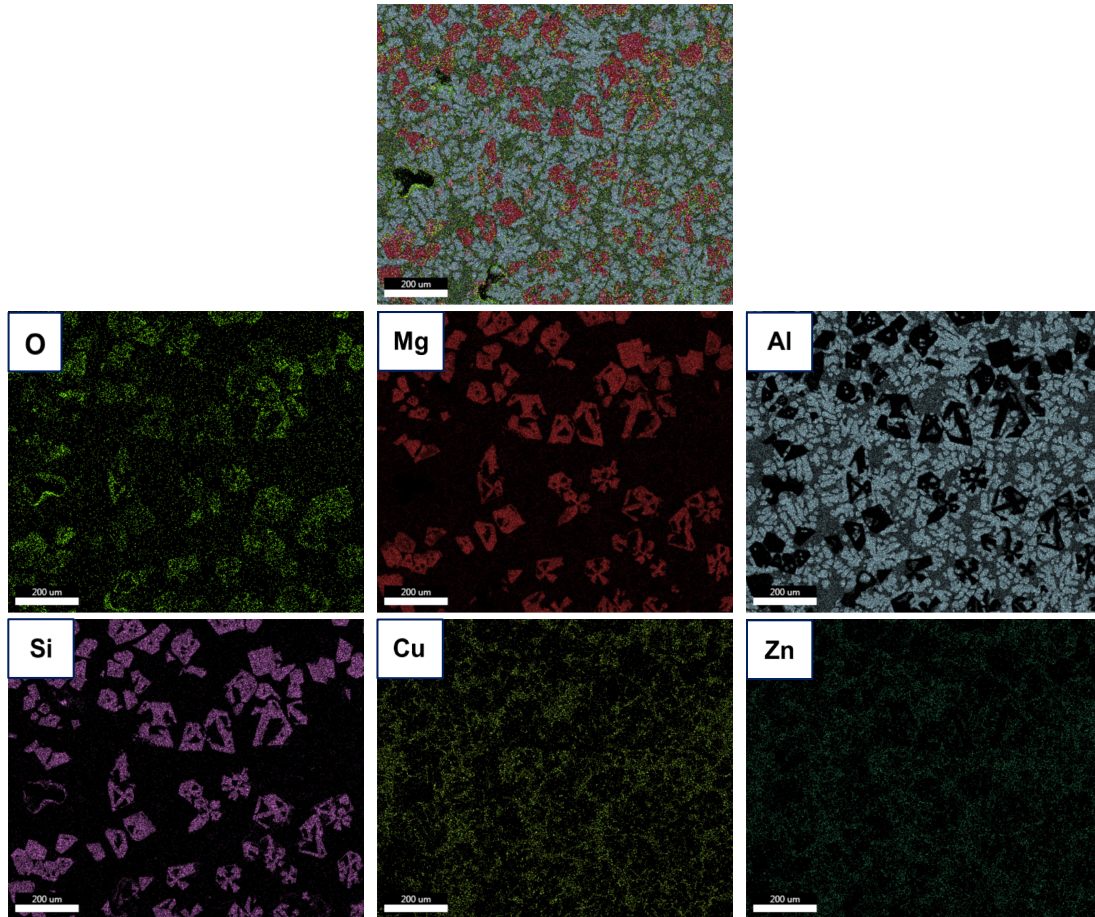
Πίνακας 8: Ανάλυση EDS της περιοχής (full area) της Εικόνας 31 του δείγματος D2_2.

Στοιχείο	Atomic %
Mg	20.55
Al	60.34
Si	7.11
Cu	3.04
Zn	8.96

Η ανάλυση EDS για ολόκληρη την περιοχή της Εικόνας 31 δείχνει πως η ποιοτική σύσταση είναι αρκετά κοντά στην σύσταση σχεδιασμού του κράματος (Πίνακας 8).

Στην συνέχεια παρατίθενται οι στοιχειακοί χάρτες για το δείγμα D2_2.

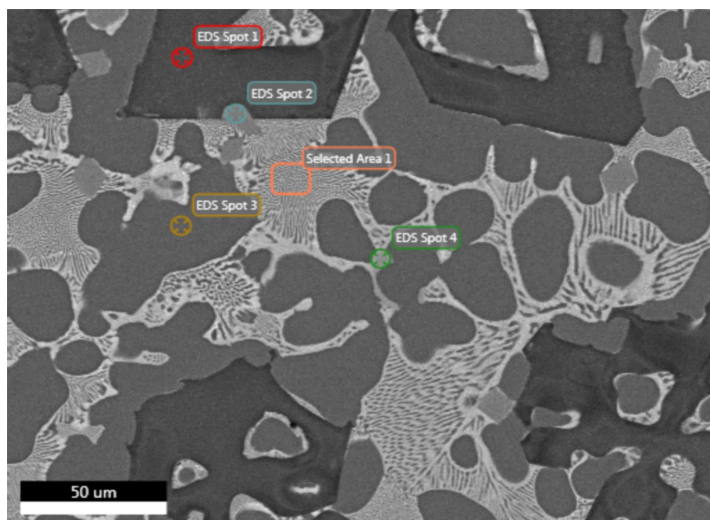
Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας



Εικόνα 32: Στοιχειακοί χάρτες για το δείγμα D2_2.

Παρατηρώντας τις στοιχειακούς χάρτες για το δείγμα D2_2 το Al καταλαμβάνει το μεγαλύτερο μέρος του όγκου της μικροδομής, σαφώς αφού είναι η μήτρα του υλικού ενώ φαίνεται πως οι φάσεις A & B αποτελούνται κυρίως από Al. Είναι εμφανές ότι το Mg και το Si εντοπίζονται αποκλειστικά μαζί και συγκεκριμένα στην φάση C. Τα υπόλοιπα στοιχεία Cu, Zn δεν εντοπίζονται σε κάποια συγκεκριμένη φάση, αλλά διάσπαρτα στις υπόλοιπες φάσεις (A & B), πλην της C. Η φάση D στην συγκεκριμένη περίπτωση δεν διακρίνεται καλά (Εικόνα 32).

Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας



Εικόνα 33: Μικρογραφία BSE δείγματος D2_2 με επιλεγμένα διαφορετικά σημεία.

Διερευνώντας τις εμφανιζόμενες φάσεις με το λογισμικό EDS, λήφθηκαν ποιοτικές χημικές συστάσεις για τα διαφορετικά χαρακτηριστικά που εμφανίζονται στην μικροδομή.

Πίνακας 9: Αναλύσεις EDS για διαφορετικά σημεία & περιοχές του δείγματος D2_2 που αντιστοιχούν στην Εικόνα 33.

	EDS Spot 1	EDS Spot 2	EDS Spot 3	EDS Spot 4	Selected Area 1
Στοιχείο	Atomic %	Atomic %	Atomic %	Atomic %	Atomic %
Mg	63.59	12.49	5.39	4.40	16.74
Al	-	78.67	91.35	77.94	63.35
Si	34.99	1.58	-	6.80	0.83
Mn	-	2.19	-	0.62	0.06
Fe	-	-	-	1.12	-
Cu	-	1.43	0.77	5.40	9.54
Zn	-	3.63	2.50	3.72	9.48

Η μητρική φάση A αποτελείται κυρίως από Al (>90 at%) και δευτερεύοντος από μικρότερα ποσοστά Mg και Zn (Spot 3). Η ευτηκτική φάση B (Selected Area 1 – περιοχή εναλλασσόμενων πλακιδίων) αποτελείται από Al σε μεγαλύτερο ποσοστό καθώς και Mg, Cu, Zn. Φαίνεται πως πρόκειται για μια φάσης Al-Mg-Cu-Zn. Σύμφωνα με την ανάλυση EDS στο Spot 1, το Mg είναι περίπου διπλάσιο από το Si, και η απουσία των υπόλοιπων στοιχείων, καταδεικνύει ότι πρόκειται για μια φάση τύπου Mg-Si. Το γεγονός ότι η αναλογία είναι διπλάσια, φαίνεται ότι πρόκειται για την φάση Mg₂Si. Τέλος, αναφορικά με την φάση D, φαίνεται πως αποτελείται από Al στο μεγαλύτερο ποσοστό, Mg (Spot 2 & 4) και τα υπόλοιπα στοιχεία σε μικρότερες ποσότητες (Πίνακας 9).

3.3 3^η Δοκιμή Χύτευσης

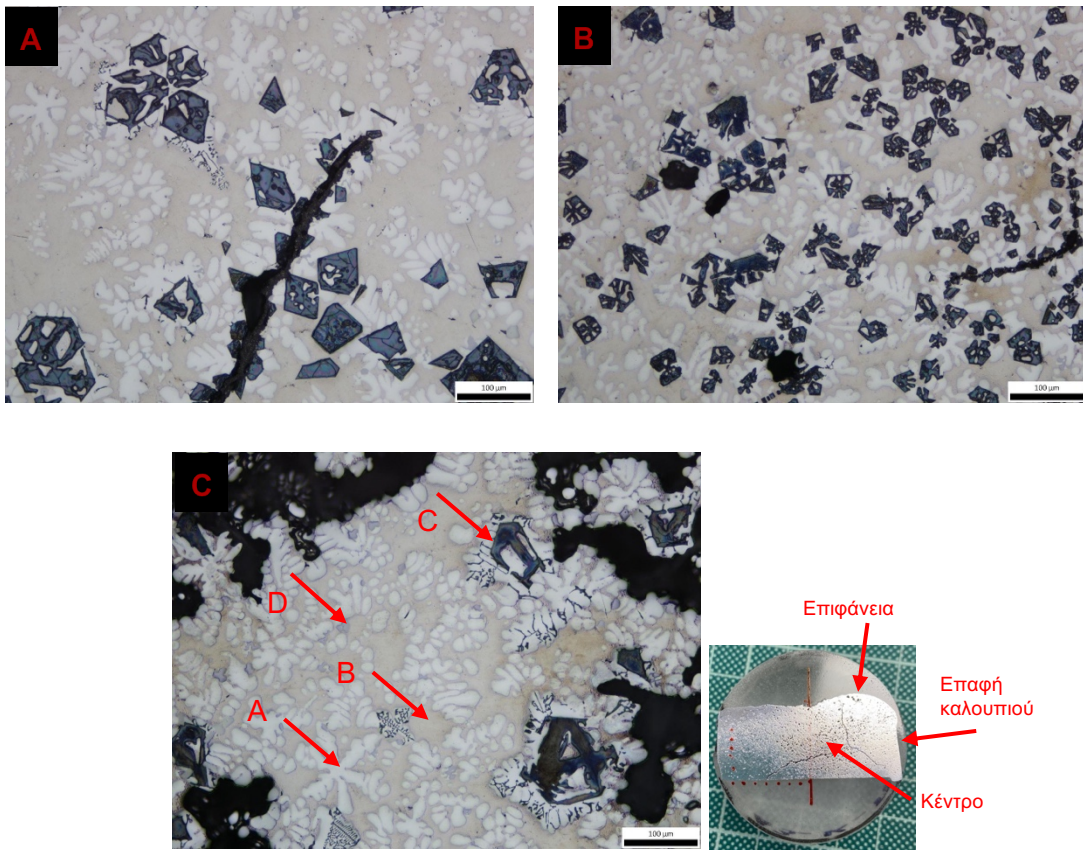
Η 3^η και τελευταία δοκιμή χύτευσης έδωσε 2 χυτά προϊόντα, τα οποία ξεχωρίζονται από το σχήμα που έχει το καθένα. Επιλέχθηκε να διερευνηθεί περαιτέρω το δείγμα κυλινδρικού σχήματος, το οποίο λαμβάνεται και ως δείγμα αναφοράς.

3.3.1 Ανάλυση Μικροδομών μέσω Οπτικής Μικροσκοπίας

3.3.1.1 Κυλινδρικό Δοκίμιο as cast D3_K

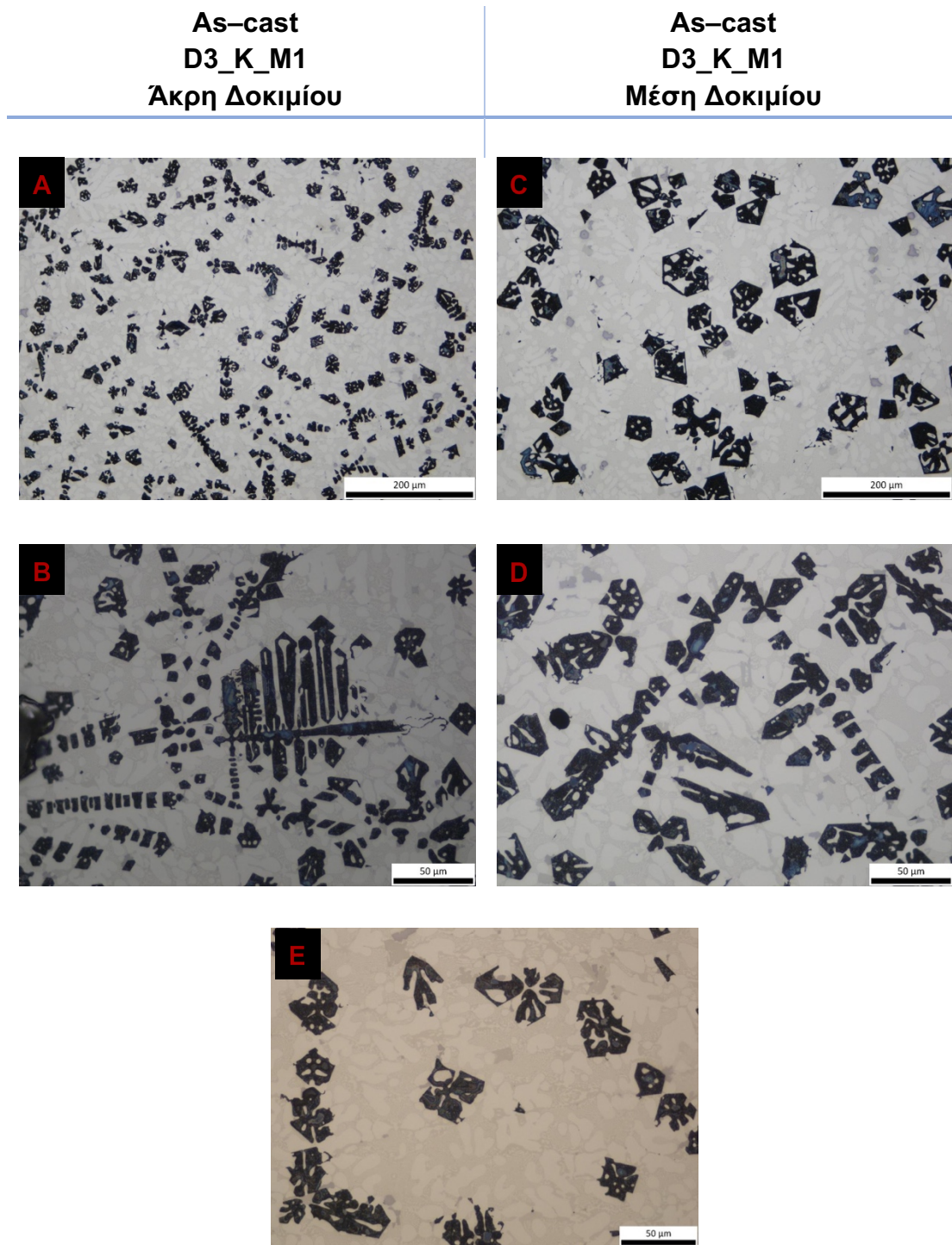
Από το κυλινδρικό δοκίμιο πάρθηκαν δείγματα από 3 μέρη: το πάνω μέρος (D3_K_P1), το μεσαίο που περιλαμβάνει ένα as-cast (D3_K_M1) & θερμικά κατεργασμένο (D3_K_M2_H) και το κάτω μέρος (D3_K_K1).

As-cast D3_K_P1



Εικόνα 34: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου D3_K_P1 (A) Επιφάνεια, (B) Επαφή καλουπιού, (C) Κέντρο.

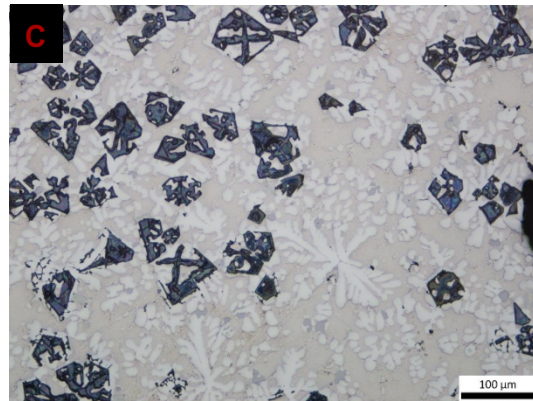
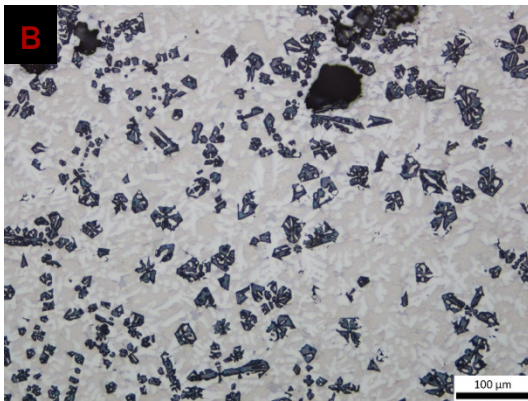
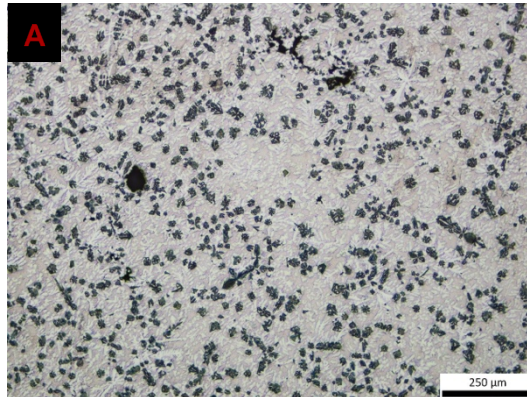
Στην Εικόνα 34 A φαίνεται μια ρωγμή η οποία, διαδίδεται κατά μήκος των σωματιδίων της φάσης C μορφολογίας κρυστάλλου horper. Η παρουσία του πορώδους λόγω συρρίκνωσης είναι σημαντική αλλά ταυτόχρονα και λογική καθώς το δείγμα αυτό προέρχεται από την επιφάνεια του χυτού που βρισκόταν σε επαφή με τον αέρα. Οι φάσεις A, B, C & D κάνουν την εμφάνιση τους, όπως και στις δύο προηγούμενες χυτεύσεις. Η φάση C (Mg_2Si) εμφανίζεται κυρίως με μορφολογία οκταέδρου, πολυεδρικό αλλά και κατατμημένο, καθώς και με μορφολογία Chinese script, στην Εικόνα 34 C.



Εικόνα 35: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου των δοκιμών D3_K_M1 από την άκρη (A,B) και κέντρο (C,D & E) as polished.

Παρατηρώντας στις μικρογραφίες της Εικόνας 35 μπορεί να γίνει σύγκριση της μικροδομής στην άκρη του δοκιμίου (επαφή με το καλούπτι) D3_K_M1 σε σχέση με το κέντρο. Και στις 2 περιπτώσεις εντοπίζεται έντονη δενδριτική μορφολογία. Επίσης, τα σωματίδια της φάσης C έχουν μικρότερο μέγεθος στην επιφάνεια του δοκιμίου από ότι στο κέντρο. Αξίζει να σημειωθεί πως τα σωματίδια της φάσης C φαίνεται να σχηματίζουν και αυτά δενδριτική μορφολογία σε κάποιες περιπτώσεις (Εικόνα 35 B) ή σε άλλη περίπτωση εμφανίζεται να δημιουργούν μορφολογία κόκκου, στην Εικόνα 35 E φαίνεται να σχηματίζεται όριο κόκκου.

D3_K_K1
As-cast



Εικόνα 36: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου D3_K_K1 (A) επαφή καλουπιού στον πάτο, (B) Επαφή καλουπιού πλάι, (C) κέντρο.

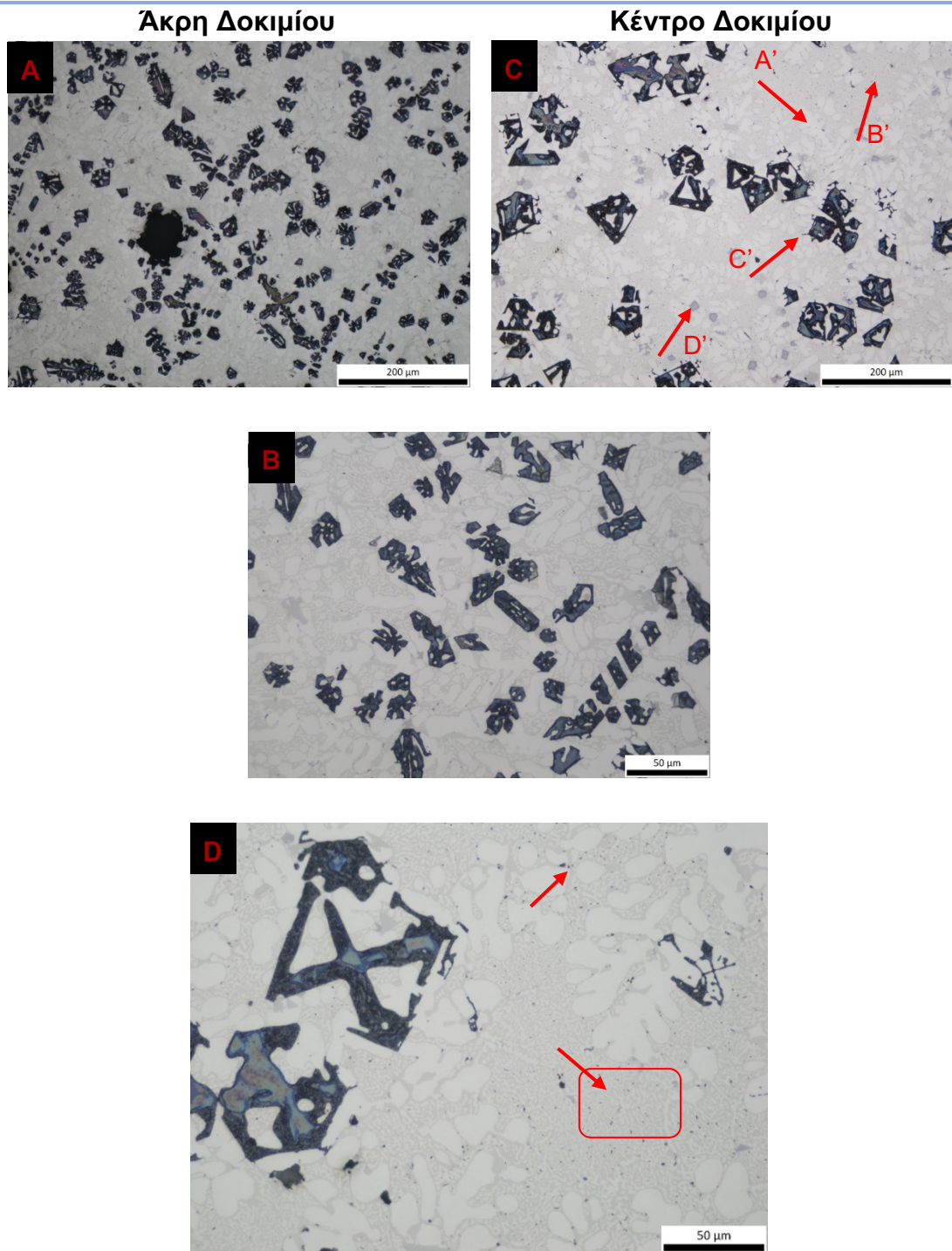
Σχετικά με το κατώτερο τμήμα του κυλινδρικού καλουπιού παρατηρείται διαφορά στο μέγεθος των σωματιδίων της φάσης C, τα οποία είναι περισσότερα σε αριθμό στην επαφή με το τοίχωμα του καλουπιού στο πλάι από ότι στο κέντρο. Επίσης αυτά στο κέντρο έχουν μεγαλύτερο μέγεθος .

3.3.1.2 Θερμικά κατεργασμένο D3_K_M2_H

Σκοπός αυτής της θερμικής κατεργασίας ήταν η διερεύνηση, αν θα αλλάξει κάτι στη μικροδομή/σκληρότητα του υλικού. Η θερμοκρασία των 400°C είναι κοντά στο σημείο τήξης του υλικού (430°C), όπου αρχίζουν να διαλυτοποιούνται οι φάσεις. Η παραμονή για 24 ώρες σε αυτή τη θερμοκρασία, έγινε ώστε να υπάρχει αρκετός χρόνος διαλυτοποίησης των φάσεων εντός της μήτρας.

Θερμικά κατεργασμένο (400°C για 24 ώρες)

D3_K_M2_H

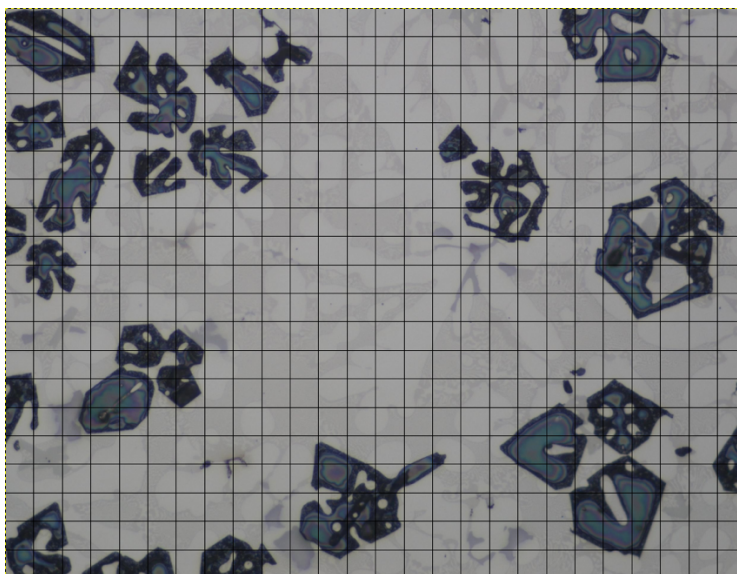


Εικόνα 37: Εικόνες οπτικού μικροσκοπίου του δοκιμίου D3_K_M2_H από την άκρη (A&B) και το κέντρο (C&D) as polished.

Όσον αφορά στα θερμικά κατεργασμένο δείγμα παρατηρώντας τις μικρογραφίες, δεν γίνεται αντιληπτή κάποια μεγάλη αλλαγή στην μικροδομή συγκριτικά με τις αντίστοιχες των as-cast δειγμάτων. Μορφολογικά αποτελείται από τις τέσσερις ίδιες φάσεις που εντοπίζονται και στα as-cast δείγματα. Ωστόσο, φαίνεται πως η φάση B', που εμφανίζεται με ευτηκτική μορφολογία έχει «μεγαλώσει» έπειτα από την θερμική κατεργασία. Ταυτόχρονα, τα σωματίδια της φάσης C', Mg₂Si, δεν φαίνεται να επηρεάζονται ιδιαίτερα από την θερμική κατεργασία των 400°C όπου παρέμεινε το δείγμα για 24 ώρες και έπειτα αποψύχθηκε εντός του φούρνου. Διακρίνεται μόνο μια σχετικά μικρή αύξηση στο μέγεθος τους. Αυτό που παρατηρείται, ωστόσο, στην μικροδομή του θερμικά κατεργασμένου δείγματος είναι η ύπαρξη κάποιων διασπαρμένων μικροσωματιδίων. Συγκεκριμένα, εντός της ευτηκτικής φάσης (φάση B' που εμφανίζεται και με ευτηκτική μορφολογία) υπάρχουν διασπαρμένα κάποια σκουρόχρωμα σωματίδια όπως φαίνεται εντός του σημειωμένου χωρίου στην Εικόνα 37 D. Αυτά ίσως να είναι νανοσωματίδια της Q-phase, την οποία προβλέπει το Thermocalc. Επίσης, υπάρχουν και κάποια- μικροσωματίδια μεγαλύτερου μεγέθους από τα προηγούμενα που εμφανίζονται στα όρια φάσης A' και B', όπως φαίνεται και με το πάνω βέλος στην Εικόνα 37 D. Αυτά ίσως προέρχονται από μικροδιαφορισμό εντός του δείγματος που ενισχύεται κατά την θερμική κατεργασία. Βέβαια, ίσως πρόκειται και για ακαθαρσίες που προήλθαν από την βιομηχανικής καθαρότητας πρώτη ύλη.

3.4 Ποσοτικός προσδιορισμός φάσεων

3.4.1 Προσδιορισμός περιεχόμενων φάσεων μέσω μέτρησης της επιφάνειας
 Στην παρακάτω εικόνα δείγματος as-cast (D3_K_M1) κλίμακας x50, προσδιορίστηκαν ποσοτικά οι περιεχόμενες φάσεις με την απλή μέθοδο της μέτρησης της επιφάνειας. Σχεδιάστηκε κάναβος τετραγώνων με διαστάσεις 48 x 48. Ο συνολικός αριθμός των τετραγώνων είναι 520.



Υπολογίζονται τα ποσοστά που αντιστοιχούν στην κάθε φάση ως εξής:

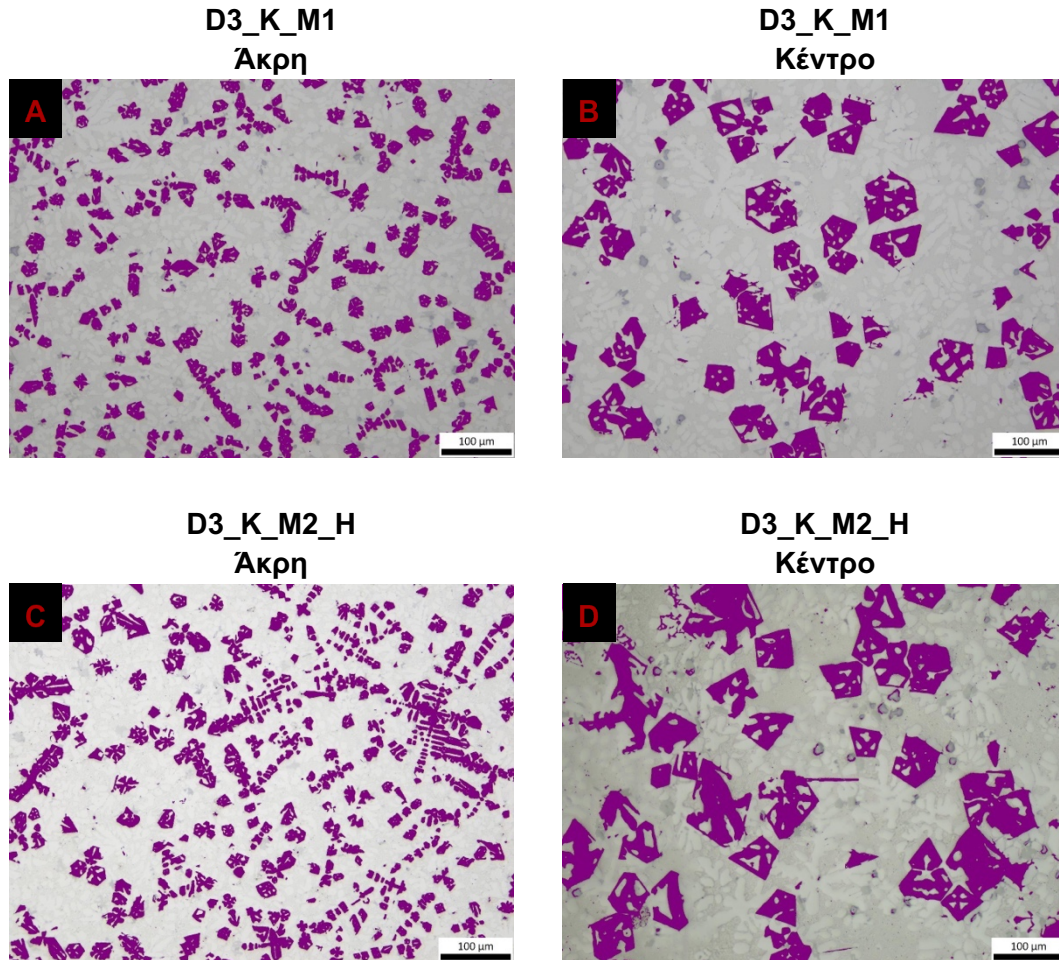
Πίνακας 10: Ποσοτικός προσδιορισμός των φάσεων σε δείγμα as cast.

Φάσεις	Αριθμός Τετραγώνων	Ποσοστό
Φάση Α	218	41.9%
Φάση Β	165	31.7%
Φάση C	126	24.3%
Φάση D	11	2.1%
Σύνολο	520	100%

Η φάση Α, η μητρική καταλαμβάνει το μεγαλύτερο ποσοστό στην μικροδομή, ακολουθούμενη από την ευτηκτική φάση Β. Η φάση C καταλαμβάνει το 24% της μικροδομής και η φάση D το χαμηλότερο ποσοστό απ' όλες.

3.4.2 Ποσοστό επιφάνειας των Mg_2Si στη μικροδομή

Χρησιμοποιώντας το πρόγραμμα Image-pro μετρήθηκε πόσο (ποσοστό) της επιφάνειας καταλαμβάνει η φάση Mg_2Si για δεδομένες μικρογραφίες. Πάρθηκαν δύο μικρογραφίες από το δείγμα as-cast D3_K_K1, από το κέντρο και την άκρη και αντίστοιχα άλλες δύο από το θερμικά κατεργασμένο δείγμα D3_K_M2_H ώστε να γίνει μια σύγκριση μεταξύ τους.



Εικόνα 38: Μικρογραφίες για Mg_2Si percentage area.

Το πρόγραμμα Image Pro έδειξε πως το ποσοστό των σωματιδίων Mg_2Si σε κάθε περίπτωση ήταν: (A) 17.5%, (B) 19.3%, (C) 20.9% & (D) 24.3%.

Αρχικά φαίνεται πως στο as-cast δείγμα στο κέντρο τα σωματίδια καταλαμβάνουν περισσότερο χώρο από την άκρη του δοκιμίου. Το ίδιο συμβαίνει και για το θερμικά κατεργασμένο δείγμα. Συγκριτικά τα δύο δείγματα μεταξύ τους, στο θερμικά κατεργασμένο δείγμα η φάση Mg_2Si καταλαμβάνει περισσότερο εξ αρχής. Επίσης, φαίνονται εμφανώς και οι διαφορές στην μορφολογία των σωματιδίων.

Η μικροδομή που έχει παραχθεί παρομοιάζει μικροδομή υλικού που έχει στερεοποιηθεί γρήγορα. Και όντως, στην πραγματικότητα κατά την απόχυση για να γίνει η στερεοποίηση μετρήθηκε η θερμοκρασία και βρέθηκε γύρω στους 400°C.

Συνεπώς, αντιπαραβάλλοντας τα ποσοστά (%) του κλάσματος όγκου της φάσης Mg_2Si με το διάγραμμα φάσεων που κατασκευάστηκε στο ThermoCalc στην θερμοκρασία των 400°C φαίνεται ότι το ποσοστό (%) της φάσης Mg_2Si κυμαίνεται γύρω από το

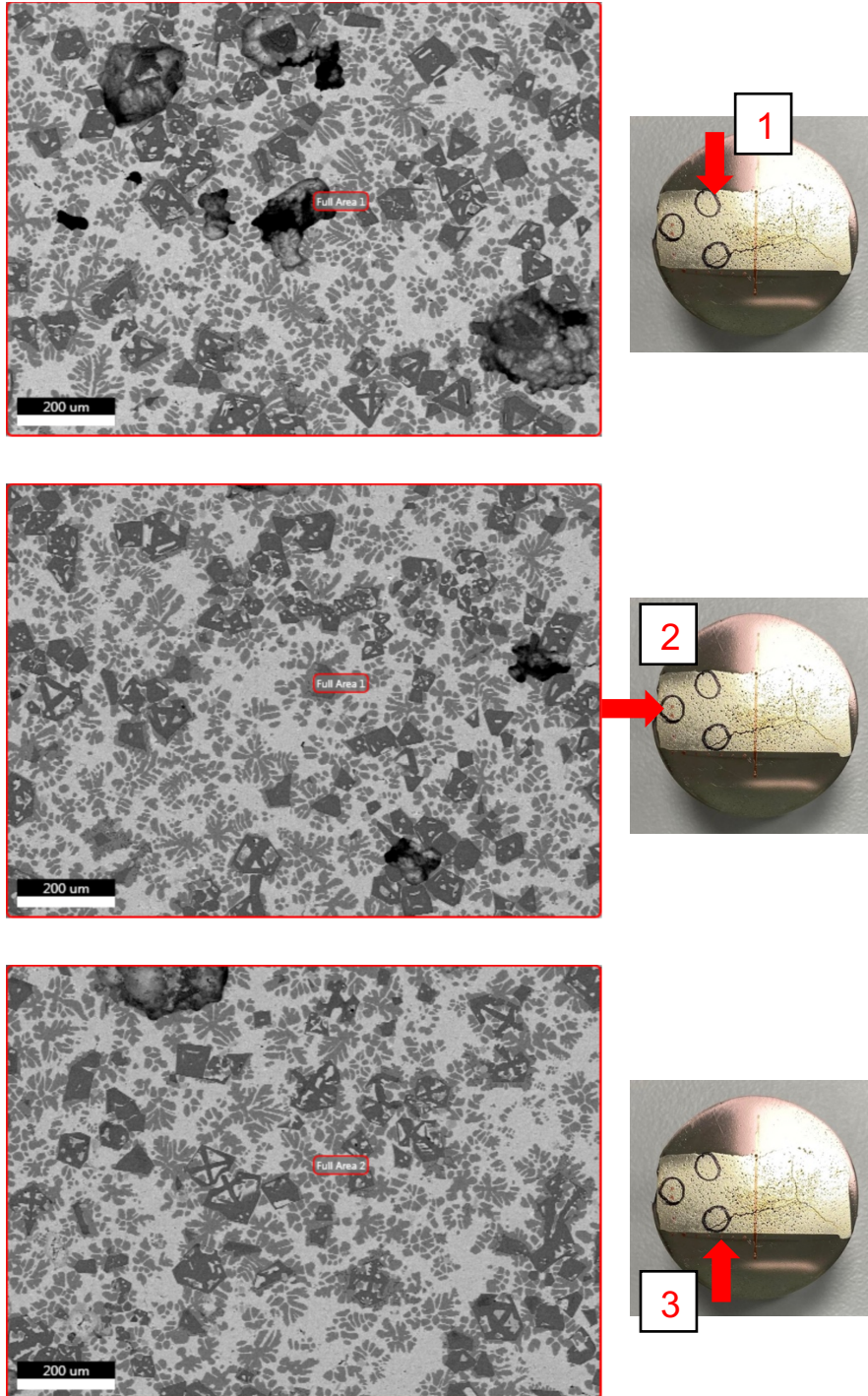
Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

20.5%. Δεν έχει σημαντικές αποκλίσεις με τα ποσοστά (%) που υπολόγισε το Imagepro, γεγονός που δείχνει ότι παρά το γεγονός ότι το ThermoCalc παράγει τα διαγράμματα σε καταστάσεις ισορροπίας, τα πειραματικά δεδομένα, που παράχθηκαν εκτός ισορροπίας είναι πολύ κοντά σε αυτά της ισορροπίας.

3.4.3 Ανάλυση Μικροδομής μέσω Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης

3.4.3.1 Μικροδομή δειγμάτων as-cast

Πραγματοποιήθηκε μελέτη μέσω SEM στα δείγματα D3_K_P1, D3_K_M1 & D3_K_K1. Σκοπός αυτής της μελέτης είναι να πραγματοποιηθεί μια μελέτη διαφορισμού σε τρία διαφορετικά τμήματα του κυλινδρικού χυτού, το ανώτερο τμήμα (επιφάνεια), το μεσαίο και το κατώτερο τμήμα (πάτος).



Εικόνα 39: Μικρογραφία BSE δείγματος D3_K_P1, στην επιφάνεια (1), άκρη (2), κέντρο (3).

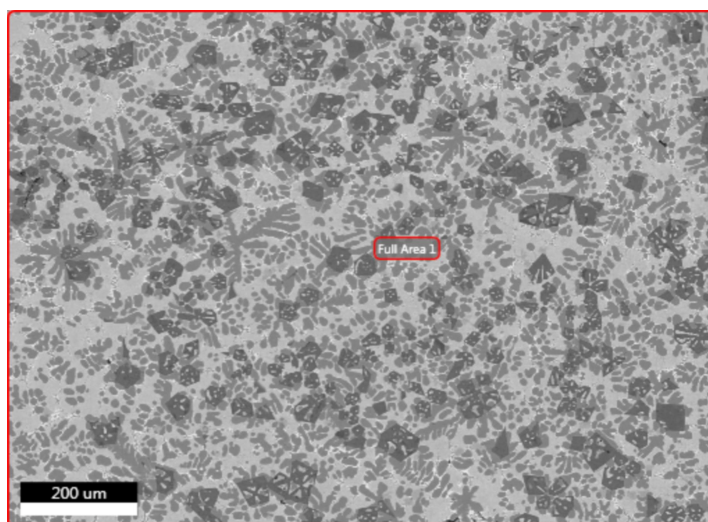
Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

Πίνακας 11: Ανάλυση EDS για τις εικόνες full area που αντιστοιχεί στην Εικόνα 39.

	Επιφάνεια Σημείο 1	Άκρη Σημείο 2	Κέντρο Σημείο 3
Στοιχείο	Atomic %	Atomic %	Atomic %
Mg	20.68	19.93	18.84
Al	59.48	58.94	58.36
Si	8.22	7.61	7.57
Cu	3.17	3.29	4.13
Zn	8.45	10.23	11.10

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί ότι τα ποσοστά όλων των στοιχείων παραμένουν σχετικά σταθερά και στα τρία σημεία του ανώτερου τμήματος του χυτού (Πίνακας 11). Στο σημείο 1 στην επιφάνεια, το Al, Mg & Si εμφανίζουν τις υψηλότερες τιμές at.% ενώ τα Cu & Zn εμφανίζουν τις χαμηλότερες τιμές και σχετικά κοντά με την σύσταση σχεδιασμού του κράματος.

Ακολουθεί το δοκίμιο D3_K_M1, το μεσαίο τμήμα για το οποίο λήφθηκαν και στοιχειακοί χάρτες.



Εικόνα 40: Μικρογραφία BSE δείγματος D3_K_M1.

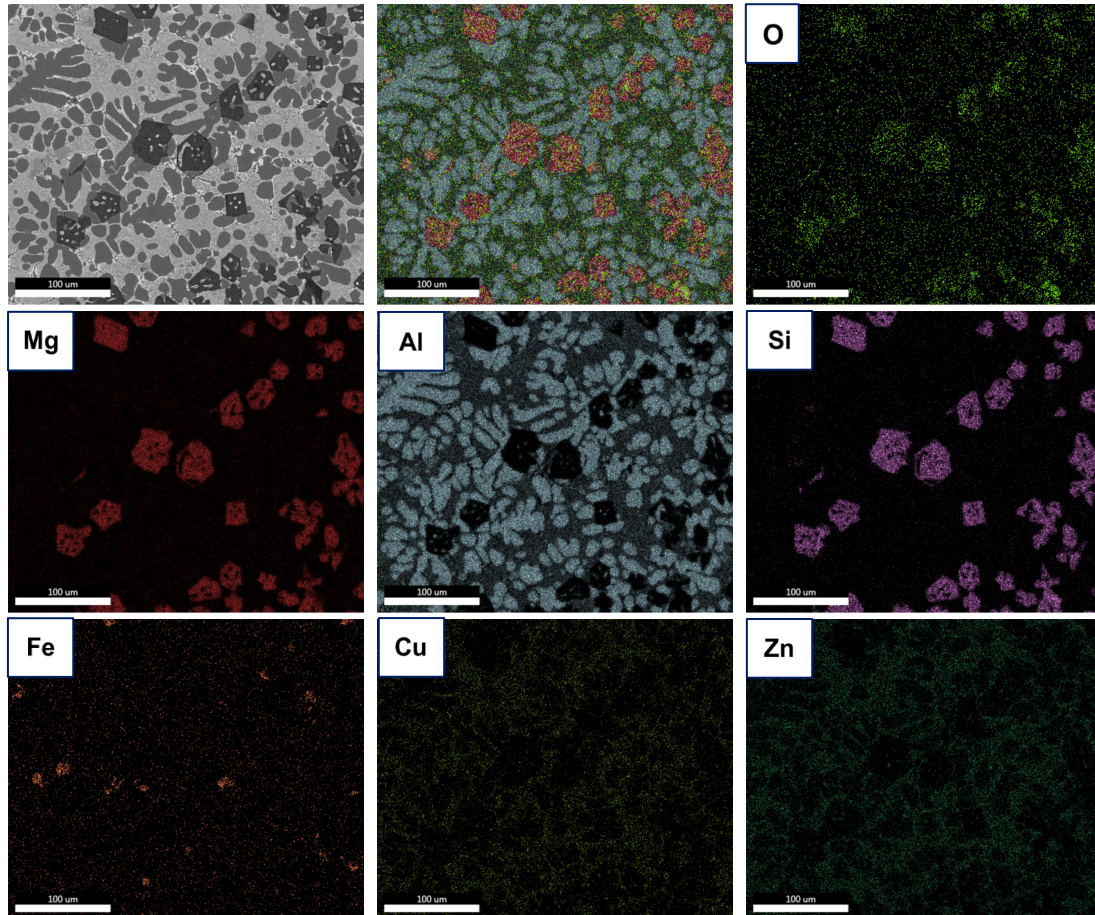
Πίνακας 12: Ανάλυση EDS για την ολόκληρη την επιλεγμένη περιοχή (full area) που αντιστοιχεί στην Εικόνα 40.

Στοιχείο	Atomic %	Σχεδιασμού Atomic %
Mg	18.23	18.0
Al	58.16	58.0
Si	6.76	7.0
Cu	4.56	5.0
Zn	12.29	12.0

Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

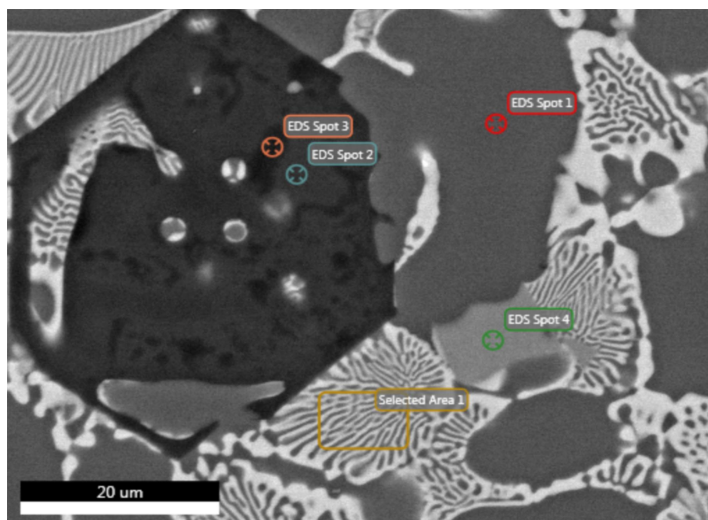
Η ανάλυση EDS (Πίνακας 12) του δείγματος που πάρθηκε από το μεσαίο τμήμα του κυλινδρικού χυτού, δείχνει ότι βρίσκεται πάρα πολύ κοντά στην σύσταση που σχεδιάστηκε προς χύτευση.

Στη συνέχεια παρουσιάζονται οι στοιχειακοί χάρτες για το δείγμα D3_K_M1.



Εικόνα 41: Στοιχειακοί χάρτες για το δείγμα D3_K_M1.

Από τους στοιχειακούς χάρτες για το δείγμα της Εικόνας 41 βλέπουμε για ακόμα μια φορά πως τα στοιχεία Mg & Si εμφανίζονται αποκλειστικά μαζί στα σωματίδια της φάσης C, ενώ οι φάσεις A, B απαρτίζουν την μητρική φάση αποτελούμενη επί το πλείστον από Al. Η φάση D φαίνεται πως περιέχει Fe ως ακαθαρσία. Ο Cu & Zn είναι διασπαρμένοι στην μήτρα. Επίσης, βλέποντας και τον χάρτη του O, φαίνεται ότι εντοπίζεται στην μικροδομή.



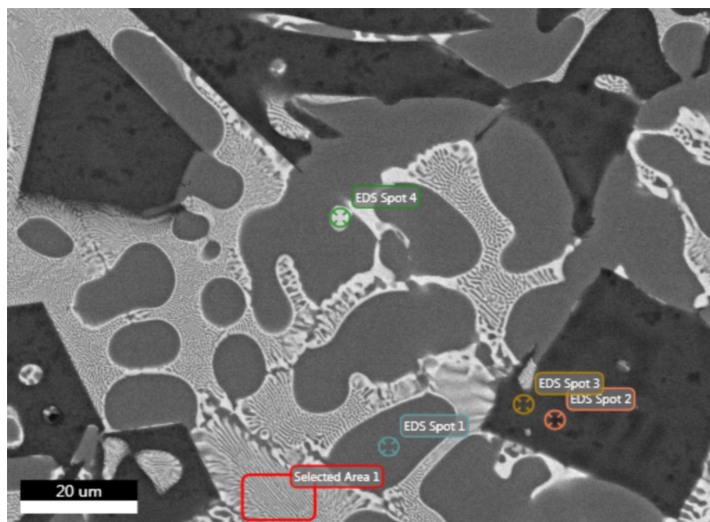
Εικόνα 42: Μικρογραφία BSE του δείγματος D3_K_M1 με πολλαπλά σημειωμένα spots.

Πίνακας 13: Αναλύσεις EDS για 4 διαφορετικά σημεία που αντιστοιχούν στην Εικόνα 42.

	EDS Spot 1	EDS Spot 2	EDS Spot 3	EDS Spot 4	Selected Area 1
Στοιχείο	Atomic %	Atomic %	Atomic %	Atomic %	Atomic %
O	0.28	1.00	1.5	0.15	0.19
Mg	3.92	67.29	58.57	2.45	13.58
Al	89.29	0.89	0.65	70.39	48.46
Si	0.34	30.57	38.07	4.22	0.25
Fe	0.10	0.08	-	1.00	0.19
Cu	0.86	0.25	0.27	16.93	10.43
Zn	5.21	-	0.94	4.86	26.90

Προχωρώντας σε σημειακή ανάλυση EDS, το Spot 1 που αντιστοιχεί στην φάση Α τη μήτρα του υλικού. Για το Spot 2 έχουμε την στοιχειακή φάση Mg_2Si – φάση C. Στο Spot 3 τα στοιχεία που κυριαρχούν στην σύσταση είναι το Mg, Si άρα πρόκειται πάλι για την φάση Mg_2Si . Για το Spot 4, βάση σύστασης θα είναι μια φάση τύπου Al-Cu. Ο Fe που εντοπίζεται ως ακαθαρσία, πιθανολογείται ότι προέρχεται από την πρώτη ύλη και συγκεκριμένα από τα master alloys, καθώς δεν συμπεριλήφθηκε Fe κατά την επιλογή των στοιχείων του κράματος. Μόνο στο Spot 4, το ποσοστό είναι ελάχιστο αυξημένο αλλά θεωρείται αμελητέο. Στη συνέχεια, αναφορικά με την ευτηκτική περιοχή, φάση Β (selected area 1) φαίνεται πως είναι μια φάση Al-Zn-Mg-Cu. Τελικά, παρατηρείται ύπαρξη μικρού ποσοστού O στις αναλύσεις μέσω SEM, αλλά βρίσκεται εντός των ορίων της διακριτικής ικανότητας του οργάνου, οπότε ίσως να υπάρχει ελάχιστο οξείδιο.

Σε άλλο σημείο, διερευνώντας τις φάσεις:



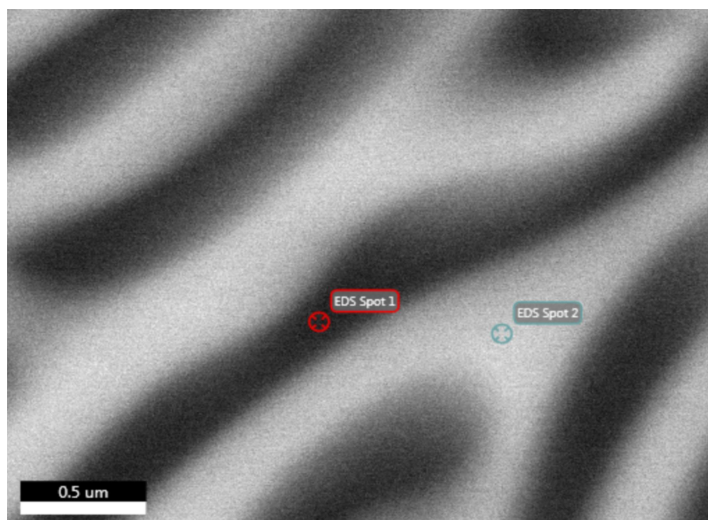
Εικόνα 43: Μικρογραφία BSE του δείγματος D3_K_M1 με πολλαπλά σημειωμένα spots σε διαφορετικό σημείο του δείγματος.

Πίνακας 14: Αναλύσεις EDS για 4 διαφορετικά σημεία που αντιστοιχούν στην Εικόνα 43.

	EDS Spot 1	EDS Spot 2	EDS Spot 3	EDS Spot 4	Selected Area 1
Στοιχείο	Atomic %	Atomic %	Atomic %	Atomic %	Atomic %
O	-	0.46	0.32	-	-
Mg	3.79	67.06	66.02	19.28	13.55
Al	89.90	-	1.29	24.19	49.66
Si	-	31.15	30.39	-	-
Cu	0.93	0.33	0.51	15.04	10.26
Zn	5.37	1.00	1.47	41.48	26.54

Σε διαφορετικό σημείο η σημειακή ανάλυση EDS έδειξε ότι, το Spot 1 αντιστοιχεί στην φάση A την μήτρα του υλικού, η οποία περιέχει και λίγο ποσοστό από Zn & Mg. Τα Spot 2, 3 πιστοποιούν την φάση C. Το Spot 4, εντός της ανοιχτόχρωμης φάσης έχει σύσταση Zn-Al-Mg-Cu και πιθανότατα ανήκει στην φάση B. Η επιλεγμένη περιοχή της ευτηκτικής φάσης B έχει σύσταση Al-Zn-Mg-Cu (Πίνακας 14).

Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας



Εικόνα 44: Μικρογραφία BSE του δείγματος D3_K1 εντός περιοχής εναλλασσόμενων πλακιδίων.

Πίνακας 15: Αναλύσεις EDS για 2 διαφορετικά σημεία που αντιστοιχούν στην Εικόνα 44.

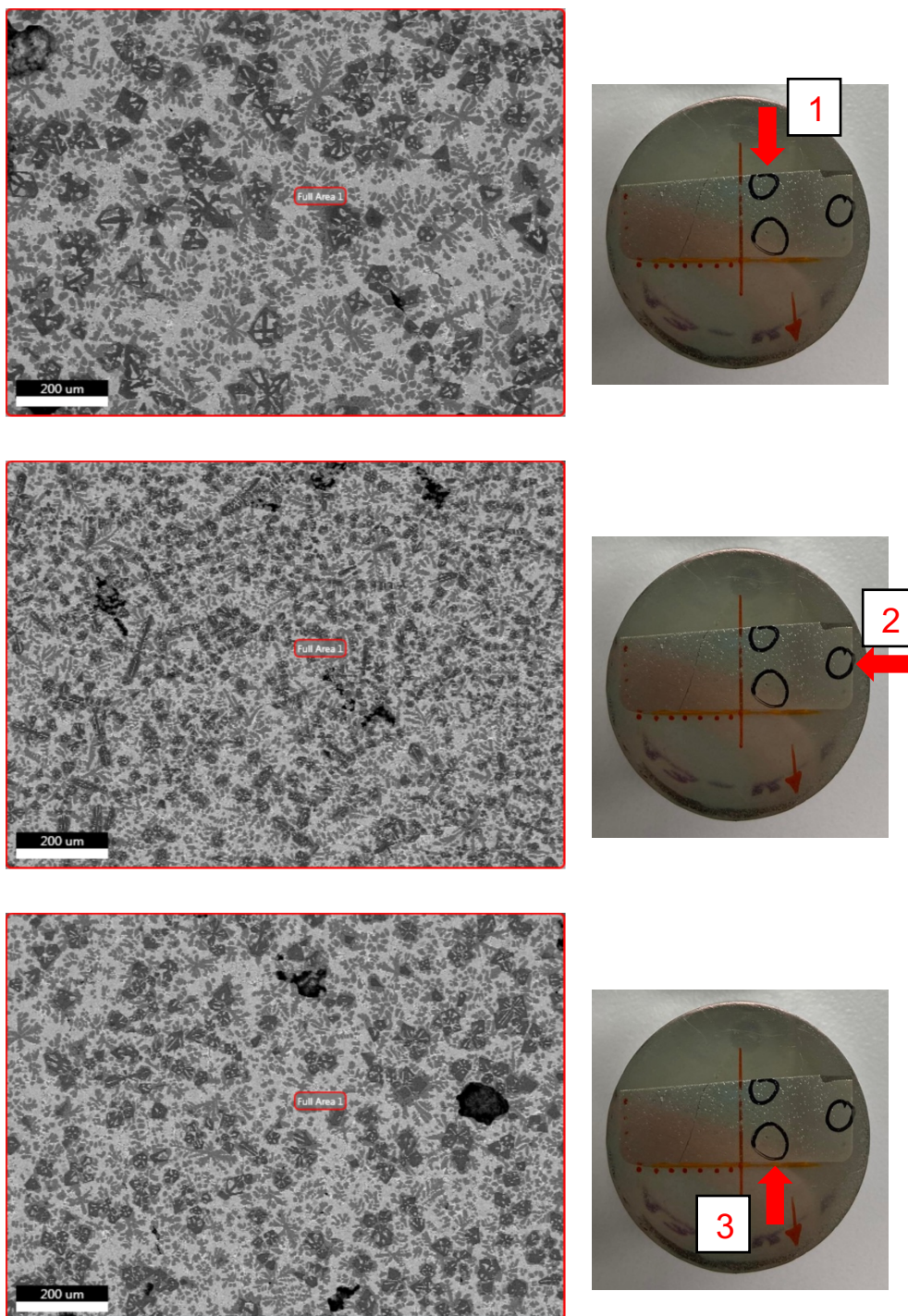
	EDS Spot 1	EDS Spot 2
Στοιχείο	Atomic %	Atomic %
Mg	9.46	16.08
Al	56.44	43.49
Cu	9.17	11.50
Zn	24.93	28.92

Εντός μιας περιοχής της ευτηκτικής φάσης (φάση B), και τα δύο Spot των αναλύσεων του EDS δείχνουν φάση τύπου Al-Zn-Mg-Cu. Στο Spot 1, μαύρου χρώματος, το Mg & Cu έχουν λιγότερο ποσοστό ενώ στο Spot 2, λευκού χρώματος συμβαίνει το ανάποδο, δείχνοντας έτσι την εναλλαγή στη μορφολογία εναλλασσόμενων πλακιδίων.

Ακολουθεί το δείγμα D3_K_K1, κατώτερο σημείο καλουπιού.

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από τον Πίνακα 15 ότι τα ποσοστά των περισσότερων στοιχείων παραμένουν σχετικά σταθερά και στα τρία σημεία του κατώτερου τμήματος του χυτού. Στις τιμές που αφορούν το σημείο 3 τα Mg & Si εμφανίζουν την χαμηλότερη τιμή at.% στην κατώτερο σημείο του χυτού – πάτο του δείγματος. Το ίδιο συμβαίνει και για το Al. Αντιθέτως τα Cu & Zn αυξάνουν τις τιμές τους κατά ατομική προσθήκη όσο πλησιάζει στο πάτο του δείγματος.

Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας



Εικόνα 45: Μικρογραφία BSE δείγματος D3_K_K1, στην κέντρο (1), άκρη (2), πάτος (3).

Πίνακας 16: Ανάλυση EDS για τις εικόνες full area που αντιστοιχεί στην Εικόνα 45.

	Κέντρο Σημείο 1	Άκρη Σημείο 2	Πάτος Σημείο 3
Στοιχείο	Atomic %	Atomic %	Atomic %
Mg	17.79	17.29	16.80
Al	58.05	57.24	56.90
Si	6.20	5.81	5.59
Cu	5.16	5.96	6.41
Zn	12.80	13.70	14.30

Όπως μπορεί να παρατηρηθεί από τον Πίνακα 16 ότι τα ποσοστά των περισσότερων στοιχείων παραμένουν σχετικά σταθερά και στα τρία σημεία του κατώτερου τμήματος του χυτού. Στις τιμές που αφορούν το σημείο 3 τα Mg & Si εμφανίζουν την χαμηλότερη τιμή at.% στην κατώτερο σημείο του χυτού – πάτο του δείγματος. Το ίδιο συμβαίνει και για το Al. Αντιθέτως τα Cu & Zn αυξάνουν τις τιμές τους κατά ατομική προσθήκη όσο πλησιάζει στο πάτο του δείγματος.

3.4.3.2 Μελέτη διαφορισμού D3_K

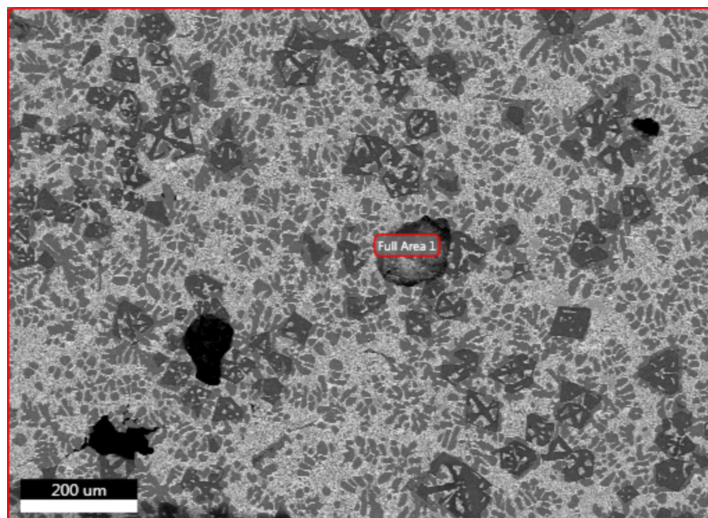
Τα αποτελέσματα των χημικών αναλύσεων για την μελέτη διαφορισμού καθ' ύψος για το κυλινδρικό δείγμα είχαν ως εξής:

Πίνακας 17: Αποτελέσματα EDS του D3_K καθ' ύψος.

	Επιφάνεια Σημείο 1	Μέση χυτού	Πάτος Σημείο 3
Στοιχείο	Atomic %	Atomic %	Atomic %
Mg	20.68	18.23	16.80
Al	59.48	58.16	56.90
Si	8.22	6.76	5.59
Cu	3.17	4.56	6.41
Zn	8.45	12.29	14.30

Συνολικά δεν παρατηρείται σημαντικός διαφορισμός καθ' ύψος του δείγματος. Η τάση που παρατηρείται είναι ότι τα στοιχεία που είναι πιο ελαφριά (Al, Mg & Si) εμφανίζουν υψηλότερο ποσοστό προς τα πάνω, ενώ τα πιο βαριά (Cu & Zn) συγκεντρώνονται περισσότερο στο κατώτερο τμήμα του χυτού.

3.4.3.3 Μικροδομή θερμικά κατεργασμένου δείγματος



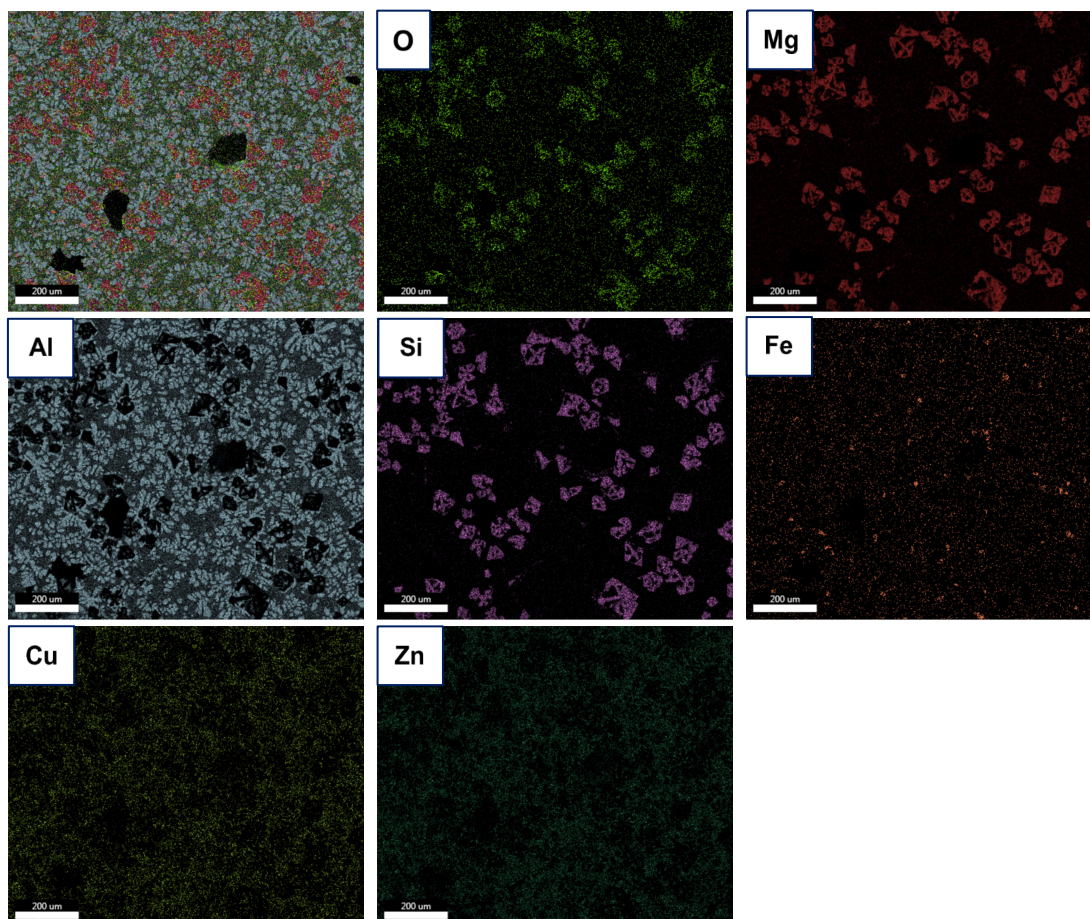
Εικόνα 46: Μικρογραφία BSE δείγματος D3_K_M2_H.

Πίνακας 18: Ανάλυση EDS για την ολόκληρη την επιλεγμένη περιοχή (full area) που αντιστοιχεί στην Εικόνα 46.

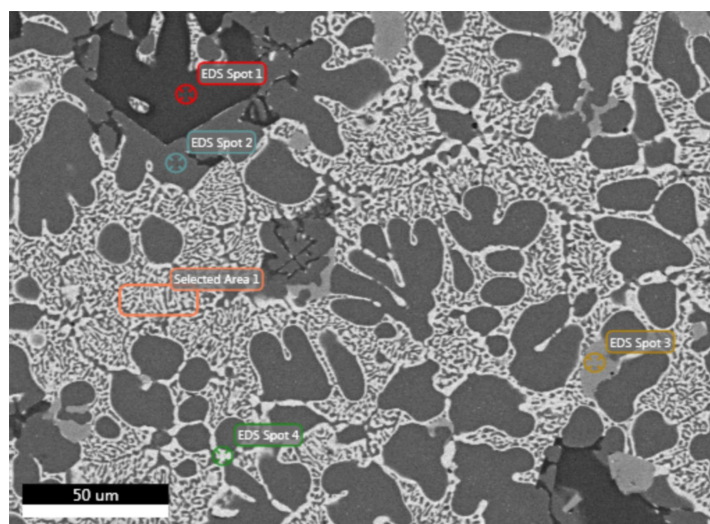
Στοιχείο	Atomic %	Σχεδιασμού Atomic %
Mg	17.99	18.0
Al	58.35	58.0
Si	7.27	7.0
Cu	4.90	5.0
Zn	11.49	12.0

Συγκρίνοντας την ανάλυση EDS του Πίνακα 18 για το θερμικά κατεργασμένο δείγμα παρατηρείται ότι η (ποιοτική) σύσταση κατά ατομική προσθήκη δεν έχει σημαντικές αποκλίσεις από την σύσταση σχεδιασμού, όπως συμβαίνει και στα δείγματα as-cast.

Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας



Εικόνα 47: Στοιχειακοί χάρτες για το δείγμα D3_K_M2_H.



Εικόνα 48: Μικρογραφία BSE του δείγματος D3_K_M2_H με πολλαπλά σημειωμένα spots & selected area.

Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας

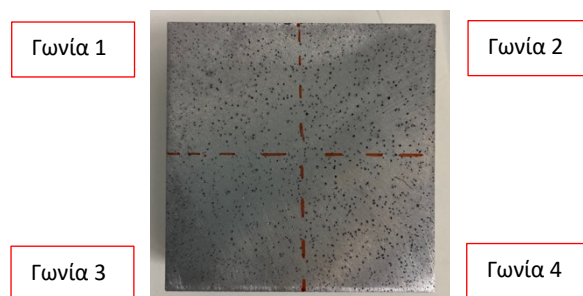
Πίνακας 19: Αναλύσεις EDS για το δείγμα D3_K_M2_H της Εικόνας 48.

	EDS Spot 1	EDS Spot 2	EDS Spot 3	EDS Spot 4	Selected Area 1
Στοιχείο	Atomic %	Atomic %	Atomic %	Atomic %	Atomic %
O	0.50	-	-	-	-
Mg	61.06	2.92	4.01	25.85	15.38
Al	0.11	93.56	78.70	36.57	59.78
Si	37.76	-	8.45	-	-
Mn	-	-	0.21	-	-
Fe	-	-	0.82	-	-
Cu	0.14	0.49	4.30	10.38	6.61
Zn	0.43	3.03	3.51	27.20	17.68

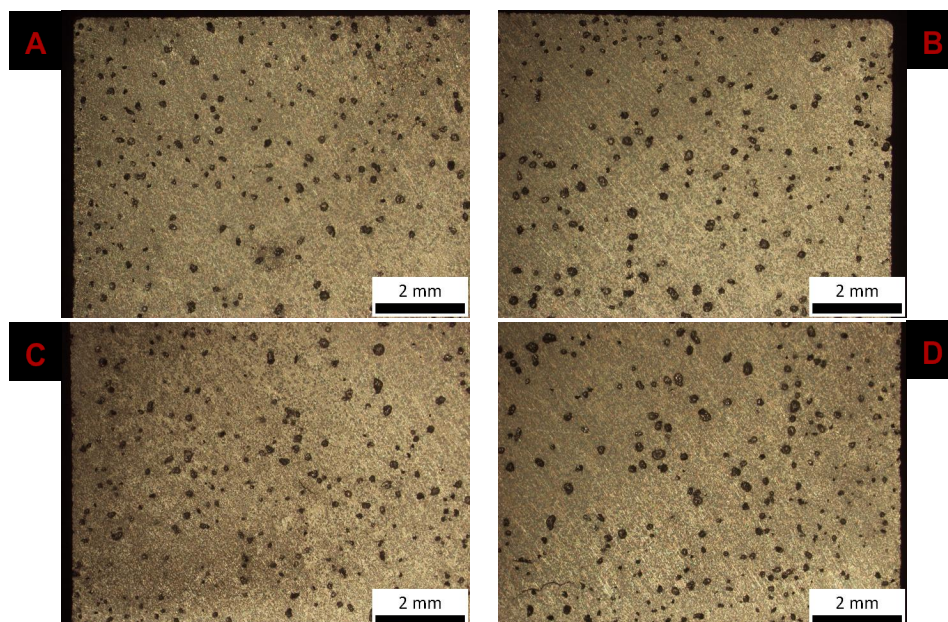
Οι φάσεις που εμφανίζονται στην μικροδομή του θερμικά κατεργασμένου δείγματος μορφολογικά παρομοιάζουν τις φάσεις στα as cast δείγματα. Το Spot 1 αναφέρεται στην φάση Mg_2Si – φάση C' της οποίας τα σωματίδια έχουν αυξηθεί σε μέγεθος όπως φαίνεται και από την οπτική μικροσκοπία. Το Spot 2 εμφανίζει σύσταση κυρίως Al με μικρότερα ποσοστά Zn & Mg (φάση A') από την φάση A. Η φάση που αντιστοιχεί στο Spot 3, δηλαδή η φάση D' είναι κυρίως φάση Al με λίγο ποσοστό Si. Επίσης, σε αυτή τη φάση φαίνεται να εμφανίζονται και ελάχιστα ποσοστό Fe & Mn, τα οποία προέρχονται από την πρώτη ύλη βιομηχανικής καθαρότητας και συγκεκριμένα από τα master alloys. Φαίνεται πως εμφανίζουν μια προτίμηση εμφάνισης σε αυτή την πιο γκρι φάση παρά σε οποιαδήποτε άλλη. Και τέλος η ευτηκτική φάση B' αντιστοιχεί στο Spot 4. Η επιλεγμένη περιοχή με ευτηκτική μορφολογία έχει σύσταση Al-Zn-Mg-Cu και αναφέρεται επίσης στην φάση B'.

3.4.4 Διερεύνηση Μέσου Μακροπροσβολής

Όπως έχει ήδη αναφερθεί πραγματοποιήθηκε μακροπροσβολή του τετράγωνου δείγματος σε θερμοκρασία δωματίου. Παρακάτω θα παρουσιαστούν οι μακροσκοπικές παρατηρήσεις κατά την εμβάπτιση μαζί με εικόνες από το στερεογραφικό μικροσκόπιο όπου μελετήθηκε η δομή του χυτού.



Το διάλυμα Δ1 φάνηκε να προσβάλλει ικανοποιητικά το δείγμα, ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια του παρά τον αρκετό χρόνο εμβάπτισης.

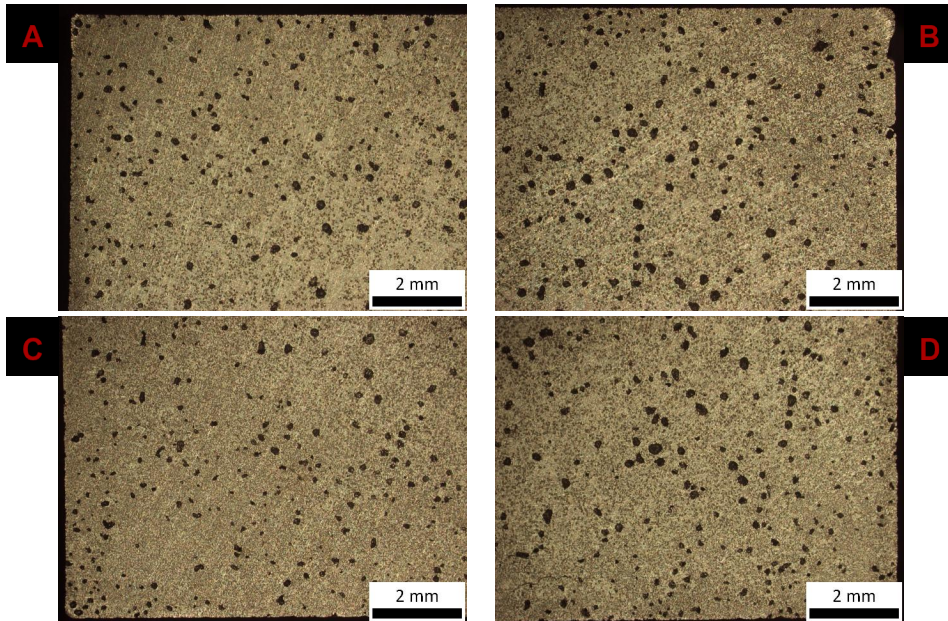


Εικόνα 49: Επιφάνεια δείγματος μετά την προσβολή με το διάλυμα Δ1, (A) γωνία 1, (B) γωνία 2, (C) γωνία 3, (D) γωνία 4.

Το διάλυμα Δ2, κοινώς γνωστό και ως Tuckers, αμέσως μόλις ήρθε σε επαφή με την επιφάνεια του δείγματος, έδειξε σημάδια υπερπροσβολής και για αυτό κρίνεται ακατάλληλο.

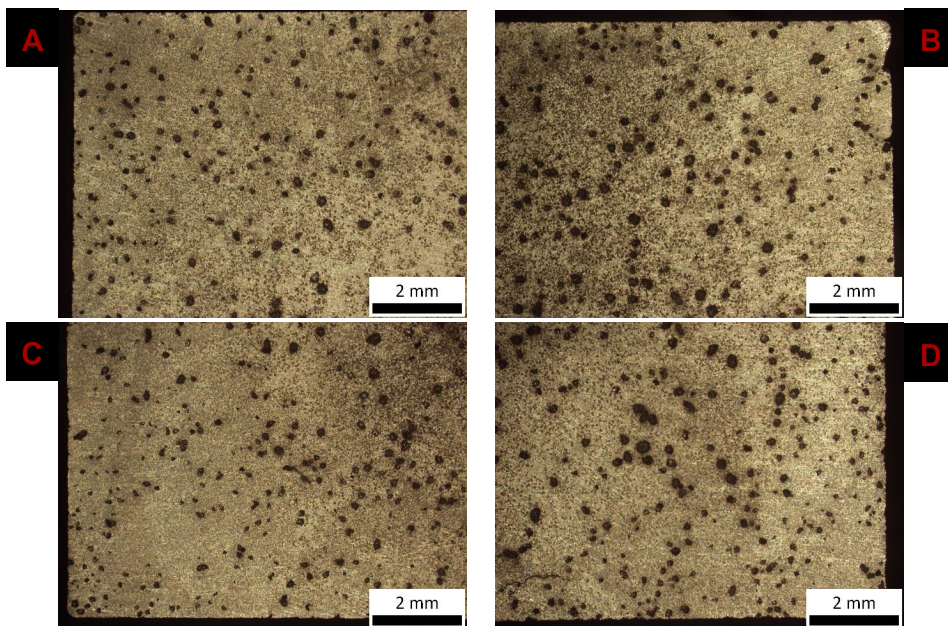
Το διάλυμα Δ3 φάνηκε να προσβάλλει ικανοποιητικά το δείγμα, ομοιόμορφα σε όλη την επιφάνεια του.

Χύτευση Κραμάτων Υψηλής Εντροπίας



Εικόνα 50: Επιφάνεια δείγματος μετά την προσβολή με το διάλυμα Δ3, (A) γωνία 1, (B) γωνία 2, (C) γωνία 3, (D) γωνία 4.

Τέλος, το Δ4 φαίνεται πως προσβάλλει το δείγμα αλλά λιγότερο σε σχέση με τα Δ1 και Δ4 και όχι ομοιόμορφα. Παρά το μικρό χρόνο παραμονής εμφανίστηκαν σημάδια υπερπροσβολής για αυτό κρίθηκε ακατάλληλο.



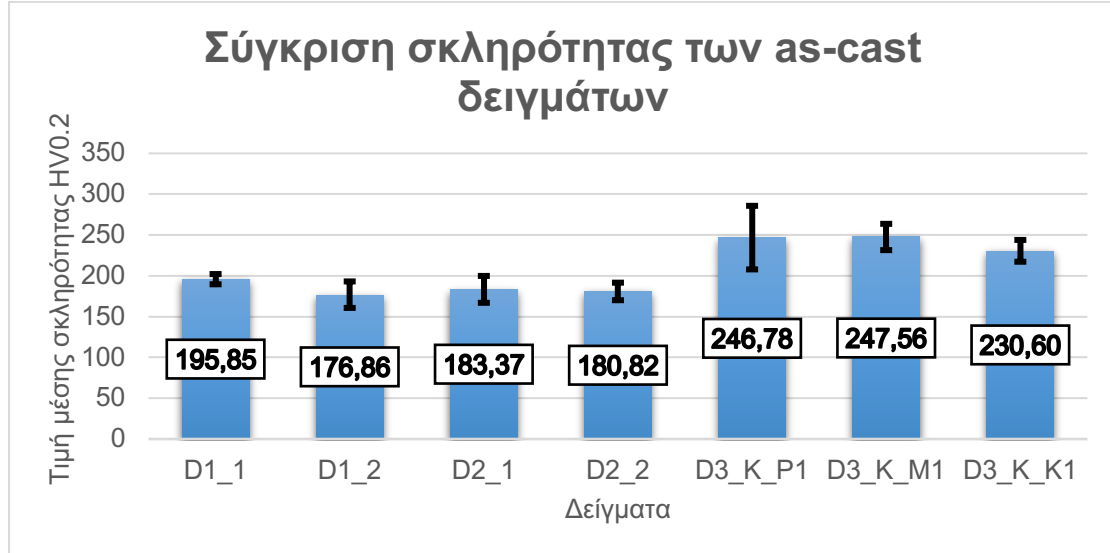
Εικόνα 51: Επιφάνεια δείγματος μετά την προσβολή με το διάλυμα Δ4, (A) γωνία 1, (B) γωνία 2, (C) γωνία 3, (D) γωνία 4.

Συνεπώς, τα διαλύματα Δ1 & Δ3 κρίνονται ως μερικώς επιτυχημένα για την προσβολή του υλικού, καθώς δίνουν μια πρώτη εικόνα, αλλά όχι τη βέλτιστη δυνατή.

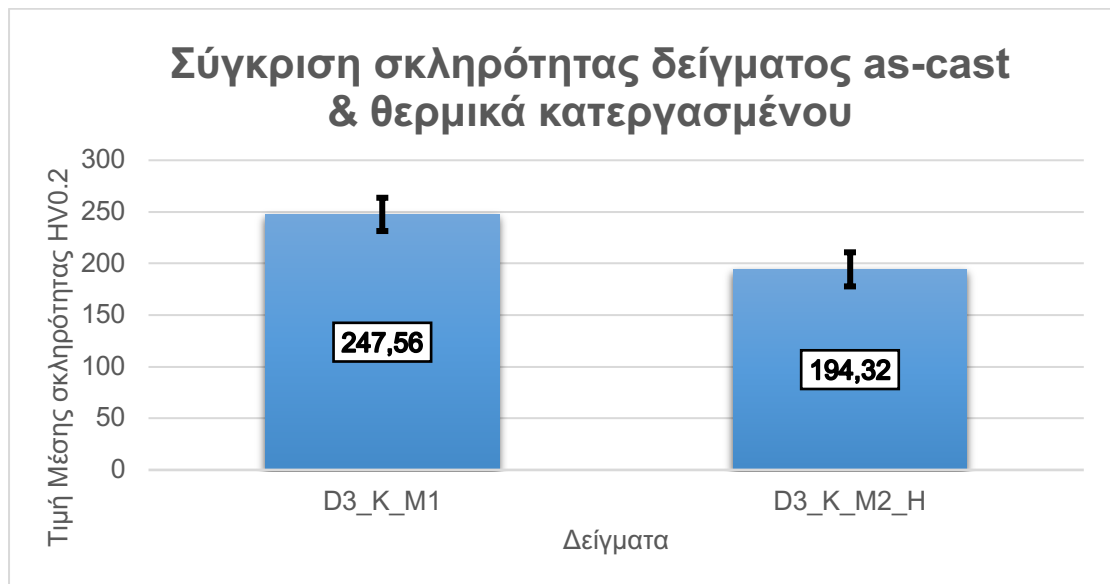
3.5 Ανάλυση Μηχανικών Ιδιοτήτων

3.5.1 Ανάλυση Σκληρομετρήσεων Vickers

Παρουσιάζονται τα διαγράμματα, που αφορούν τις σκληρομετρήσεις των δειγμάτων as cast από όλες τις χυτεύσεις. Οι μετρήσεις έγιναν με βάση κάρναβο 2x12.



Διάγραμμα 5: Σύγκριση μέσω σκληροτήτων των δειγμάτων as cast όλων των χυτεύσεων.



Διάγραμμα 6: Σύγκριση μέσω σκληροτήτων δειγμάτων as cast και θερμικά κατεργασμένου.

Με βάση το Διάγραμμα 5 η μέση σκληρότητα του υλικού για τα as cast δείγματα του 3^{ου} χυτηρίου (λαμβάνεται ως αναφορά) υπολογίζεται 241.60 HV_{0.2}. Όπως προκύπτει από τις παρατηρήσεις, οι σκληρομετρήσεις που έγιναν σε κάθε δείγμα δεν παρουσιάζουν τυπικές αποκλίσεις μεταξύ τους.

Επίσης πραγματοποιήθηκε μέτρηση σκληρότητας και για την φάση Mg_2Si , η οποία βρέθηκε $385.55 HV_{0.05}$ σχεδόν διπλάσια από τη συνολική σκληρότητα του υλικού στην as-cast κατάσταση .

Παρατηρείται επίσης, μια μικρή πτώση στην σκληρότητα του κυλινδρικού χυτού στο δείγμα του κατώτερου τμήματος.

Όσον αφορά την σύγκριση των τιμών σκληρότητας δείγματος as-cast με αυτή του δείγματος που υπέστη θερμική κατεργασία, αξίζει να σημειωθεί πως η σκληρότητα φαίνεται να πέφτει μετά από την θερμική κατεργασία από $241.60 HV_{0.2}$ σε $194.32 HV_{0.2}$, πέφτει κατά 20%.

4. Σύγκριση Δοκιμίων

Έχοντας ολοκληρώσει την παρουσίαση των αποτελεσμάτων, σειρά έχει η συζήτηση αυτών.

4.1 Μικροδομή Χυτού

4.1.1 Οπτική Μικροσκοπία & Ηλεκτρονική Μικροσκοπίας Σάρωσης

Η δενδριτική μορφολογία είναι χαρακτηριστική και στις 3 χυτεύσεις που πραγματοποιήθηκαν.

Με βάση τα αποτελέσματα της οπτικής μικροσκοπίας βλέπουμε ότι οι παραγόμενες μικροδομές των χυτών αποτελούνται από τα ίδια στοιχεία, τις ίδιες φάσεις, με μικρές διαφοροποιήσεις ως προς την σύσταση τους. Εντοπίζεται έντονη η δενδριτική μορφολογία, που αποτελεί τη μήτρα (φάση Α) καθώς και μια ευτηκτική φάση (φάση Β). Αποτελείται επίσης τα σκουρόχρωμα γωνιώδη σωματίδια της φάσης Mg_2Si , καλούμενη φάση C. Η φάση αυτή εμφανίζεται με διαφορετικές μορφολογίες στις μικροδομές του υλικού, όπως δενδριτική μορφολογία, οκτάεδρα και μορφολογίες του τύπου Chinese script/characters. Σε ένα σημείο, μπορεί να διακριθεί και σχηματισμός ορίου κόκκου (Εικόνα 35). Τα σωματίδια της φάσης Mg_2Si αυξάνουν σε μέγεθος όσο κατευθυνόμαστε προς το κέντρο των δειγμάτων. Η φάση D, γκρι χρώματος καταλαμβάνει το λιγότερο όγκο στην μικροδομή και εμφανίζεται είτε κοντά στους δενδρίτες είτε εντός τους.

Τα δείγματα στην as-cast κατάσταση αποτελούνται από την μητρική φάση, φάση Α, που αποτελείται κυρίως από Al, αν και εντός της βρίσκονται διεσπαρμένα άτομα Cu & Zn. Η ευτηκτική φάση Β, η οποία περιβάλλει τους δενδρίτες είναι σύστασης Al-Zn-Mg-Cu. Επίσης, εμφανίζεται και μια φάση χρώματος γκρι, ονομαζόμενη φάση D, φάση κυρίως Al-Cu με μικρότερα ποσοστά από όλα τα υπόλοιπα στοιχεία, που αποτελεί την μειοψηφία στις μικροδομές των δειγμάτων. Συνολικά, παρατηρείται ο σχηματισμός των ίδιων φάσεων σε κάθε δείγμα as-cast.

Αναφορικά με το θερμικά κατεργασμένο δείγμα, η μικροδομή που προέκυψε εμφανίζει μικρές διαφορές με την μικροδομή του δείγματος στην as cast κατάσταση. Αποτελείται από την μητρική φάση Al, φάση Α' όπου στην οποία όπως και στην φάση Α στην as cast κατάσταση είναι διεσπαρμένα άτομα Cu, Zn, & Mg όμως με μειωμένο ποσοστό. Το Mg & Si «φεύγουν» από την μητρική φάση Α και κατά την θερμική κατεργασία διαχέεται στη φάση Mg_2Si , η οποία μεγαλώνει ελάχιστα σε μέγεθος. Η ευτηκτική φάση Β', φαίνεται πως διογκώνεται έπειτα από την θερμική κατεργασία, αυξάνοντας το ποσοστό σε Al. Η φάση D', χρώματος γκρι εντοπίζεται με σύσταση Al-Cu-Si στο θερμικά κατεργασμένο δείγμα. Σημαντικό είναι, ότι στην μικροδομή εντοπίζεται η ύπαρξη κάποιων διεσπαρμένων μικροσωματιδίων, που δεν εντοπίζονταν στην as cast κατάσταση και συγκεκριμένα εντοπίζονται εντός της ευτηκτικής φάσης Β'. Ίσως πρόκειται για νανοσωματίδια της Q-phase, καθώς είναι μια φάση της οποία προβλέπει το ThermoCalc στο διάγραμμα φάσεων, ή για ακαθαρσίες της πρώτης ύλης. Σε κάθε περίπτωση χρίζει περαιτέρω διερεύνησης.

Στον παρακάτω πίνακας συνοψίζονται οι φάσεις που παρατηρήθηκαν στα δείγματα as-cast αλλά και στο θερμικά κατεργασμένο.

Πίνακας 20: Σύγκριση μελετώμενων συστάσεων as cast & θερμικά κατεργασμένο

Δείγμα as cast		Δείγμα θερμικά κατεργασμένο	
Φάση	Σύσταση	Φάση	Σύσταση
A	Al	A'	Al
B	Al-Zn-Mg-Cu	B'	Al-Zn-Mg-Cu
C	Mg ₂ Si	C'	Mg ₂ Si
D	Al-Cu	D'	Al-Cu-Si

Η μικροδομή στερεοποιήθηκε γρήγορα καθώς η θερμοκρασία του καλουπιού κατά την στερεοποίηση και πριν την βαφή ήταν γύρω στους 400°C, κοιτώντας την αντίστοιχη περιοχή στο διάγραμμα φάσεων από το ThermoCalc (Διάγραμμα 4) διαπιστώνεται ότι από τις προβλεπόμενες φάσεις (Al, ZnMgCuAl, Mg₂Si, CuAlMg) προέβλεψε επιτυχώς τις 3 από αυτές (Πίνακας 20).

Σχετικά με την μελέτη διαφορισμού τα αποτελέσματα των αναλύσεων EDS έδειξαν ότι συνολικά δεν παρατηρείται σημαντικός διαφορισμός καθ' ύψος του δείγματος. Η τάση που παρατηρείται είναι ότι τα στοιχεία που είναι πιο ελαφριά (Al, Mg & Si) εμφανίζουν υψηλότερο ποσοστό προς τα πάνω, ενώ τα πιο βαριά (Cu & Zn) συγκεντρώνονται περισσότερο στο κατώτερο τμήμα του χυτού. Άρα, πιθανώς ο λόγος πίσω από αυτή τη τάση είναι η διαφορά του ειδικού βάρους των περιεχόμενων στοιχείων.

Ένα άλλο σημαντικό στοιχείο της μικροδομής είναι η ύπαρξη πορώδους συρρίκνωσης (ειδικά στην 1^η & 2^η χύτευση). Παρατηρήθηκε πορώδες μακροσκοπικά στα χυτά πριν κοπούν δείγματα, αλλά και εντός των χυτών κατά την προετοιμασία των δειγμάτων. Το συγκεκριμένο πορώδες που εντοπίστηκε χαρακτηρίζεται ως πορώδες λόγω συρρίκνωσης γιατί χαρακτηρίζεται από ακανόνιστο σχήμα και όχι σφαιρικό που θα παρέπεμπε σε πορώδες αερίου [78].

4.2 Μακροπροσβολές

Η χημική προσβολή ενός πολυστοιχειακού κράματος είναι από μόνη της μια πρόκληση. Δοκιμάζοντας τέσσερα διαφορετικά προσβλητικά μέσα, κατάλληλα κρίθηκαν το Δ1 (1g FeCl₃, 5ml HCl, 200ml C₂H₅OH) & Δ3 (20ml HNO₃, 180ml H₂O) τα οποία πρόσβαλλαν την επιφάνεια του χυτού δίνοντας μια πρώτη εικόνα. Αυτό που είναι ενδιαφέρον είναι ότι με την προσβολή με το διάλυμα Δ2 (Tuckers) που χρησιμοποιείται στα κράματα Al, αμέσως εμφανίστηκαν σημάδια υπερπροσβολής και για αυτό απορρίπτεται.

Ωστόσο, καθώς λαμβάνονται καθαρές και ευκρινείς εικόνες στην as polished κατάσταση, η μακροπροσβολή σε αυτό το στάδιο κρίνεται περιττή.

4.3 Σκληρότητα Υλικού

Σύμφωνα με τις σκληρομετρήσεις των as-cast δειγμάτων, η μέση σκληρότητα του υλικού απαντάται στα 241.60 HV_{0.2}. Αυτή η σκληρότητα είναι αρκετά μεγαλύτερη από την σκληρότητα των χυτών κραμάτων Al σειράς 3XX, η οποία κυμαίνεται από 80 έως 130 HV. Επίσης, η σκληρότητα της φάσης Mg₂Si, που πραγματοποιήθηκε σε δείγμα as-cast, είναι σχεδόν 1.5 φορές μεγαλύτερη από αυτή του μητρικού υλικού με τιμή

385.55 HV_{0.05}, η οποία συμφωνεί και με την βιβλιογραφία. Ωστόσο, η σκληρότητα του υλικού μειώθηκε μετά από την θερμική κατεργασία. Συγκεκριμένα, το δείγμα θερμικής κατεργασίας εμφάνισε σκληρότητα 194.32 HV_{0.2}, χαμηλότερη κατά 20% σε σχέση με το as-cast δείγμα. Αυτό, ίσως οφείλεται στο γεγονός ότι η ευτηκτική φάση φαίνεται να διογκώθηκε κατά την θερμική κατεργασία.

5. Συμπεράσματα

Στο πλαίσιο αυτής της διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκε χύτευση του κράματος υψηλής εντροπίας $\text{Al}_{58}\text{Mg}_{18}\text{Zn}_{12}\text{Si}_7\text{Cu}_5$ at.% / $\text{Al}_{47.70}\text{Mg}_{13.25}\text{Zn}_{23.77}\text{Si}_{5.96}\text{Cu}_{9.62}$ wt.%. με στόχο των συνδυασμό του καινοτόμου τομέα των HEAs, με τα υλικά που χρησιμοποιεί η Ελληνική Μεταλλουργική Βιομηχανία. Το πειραματικό κομμάτι της εργασίας είχε να κάνει με την χύτευση μεγάλων ποσοτήτων, σε αντίθεση με τις ποσότητες που χυτεύονται στη βιβλιογραφία, με σκοπό μια πρώτη μελέτη δομών – ιδιοτήτων, διερεύνηση φαινομένου διαφορισμού. Επίσης περιελάμβανε διερεύνηση μέσων μακροπροβολής καθώς και διερεύνηση του ποσοστού της φάσης Mg_2Si σε καταστάσεις as cast & θερμικά κατεργασμένες, αντιπαραβάλλοντας το ποσοστό με την πρόβλεψη του προγράμματος Thermocalc. Τέλος, πραγματοποιήθηκε πρωταρχικός χαρακτηρισμός των μηχανικών ιδιοτήτων του υλικού, και συγκεκριμένα μικροσκληρομετρήσεις Vickers.

Τα συμπεράσματα που εξάχθηκαν από την παρούσα μελέτη είναι:

- I. Η χύτευση χαρακτηρίζεται ως πετυχημένη καθώς σχεδιάστηκε ένα νέο κράμα και έγινε μια πρώτη μελέτη της μικροδομής και της σκληρότητάς του. Εκτός από κράμα υψηλής εντροπίας μπορεί να χαρακτηριστεί και ως Σύνθετο Συγκεντρωμένο Κράμα (Complex Concentrated Alloy).
- II. Οι δύο πρώτες χυτεύσεις χαρακτηρίζονται από έντονο διαφορισμό και πορώδες συρρίκνωσης που σχετίζεται με τον τρόπο χύτευσης αλλά και το καλούπι, το οποίο ήταν μακρόστενης γεωμετρίας. Στην τρίτη δοκιμή χύτευσης, η οποία έγινε σε καλούπι μικρότερων διαστάσεων εμφάνισε καλύτερα αποτελέσματα και από άποψη διαφορισμού αλλά και πορώδους.
- III. Το κυλινδρικό δοκίμιο, το οποίο υποβλήθηκε σε μελέτη διαφορισμού, εμφανίζει ελάχιστο διαφορισμό. Η τάση που παρατηρείται είναι ότι τα στοιχεία που είναι πιο ελαφριά (Al, Mg & Si) εμφανίζουν υψηλότερο ποσοστό προς τα πάνω, ενώ τα πιο βαριά (Cu & Zn) συγκεντρώνονται περισσότερο στο κατώτερο τμήμα του χυτού.
- IV. Όλες οι μικροδομές χαρακτηρίζονται από 4 φάσεις και έντονη δενδριτική παρουσία. Η μητρική φάση A είναι φάση Al και εντός της βρίσκονται δισπαρμένα άτομα Cu & Zn σε μικρότερα ποσοστά. Η ευτηκτική φάση B είναι φάση σύστασης Al-Zn-Mg-Cu. Η φάση C σύστασης Mg_2Si είναι εμφανίζεται με αρκετές διαφορετικές μορφολογίες στις μικροδομές, όπως οκτάεδρα, κρυστάλλους horreg ακόμα και δενδρίτες. Η φάση D είναι φάση σύστασης Al-Cu.
- V. Οι φάσεις A', B', C' & D' που εντοπίζονται στη μικροδομή του θερμικά κατεργασμένου δείγματος είναι οι ίδιες με τις A, B & C στην as cast κατάσταση, η φάση D' διαφοροποιείται με σύσταση Al-Cu-Si.
- VI. Η θερμική κατεργασία (400°C/24 ώρες) δεν επέφερε κάποιο σημαντικό αποτέλεσμα στην μικροδομή, τα σωματίδια της φάσης Mg_2Si αύξησαν ελάχιστα το μέγεθος τους ενώ η ευτηκτική φάση διογκώθηκε.
- VII. Το λογισμικό του Thermocalc προέβλεψε επιτυχώς την πλειοψηφία των φάσεων που εμφανίστηκαν στις μικροδομές των χυτών. Επίσης, προέβλεψε το κλάσμα όγκου της φάσης Mg_2Si με επιτυχία το οποίο επιβεβαιώθηκε από τα πειραματικά αποτελέσματα.

- VIII. Η σκληρότητα των as cast δοκιμίων είναι αρκετά μεγαλύτερη από τα χυτά κράματα Al (3XX) με τιμή 241.60 HV_{0.2}. Αντιθέτως, το θερμικά κατεργασμένο δείγμα παρουσίασε πτώση στην σκληρότητα του κατά 20%. Η πτώση αυτή πιθανολογείται ότι οφείλεται στην διόγκωση της ευτηκτικής φάσης κατά την θερμική κατεργασία. Μια μικρή πτώση τιμής σκληρότητας εντοπίστηκε στο δείγμα που προέρχεται από το κατώτερο σημείο του κυλινδρικού χυτού.
- IX. Η παραγωγή τέτοιων κραμάτων κρίνεται ως εφικτή, ωστόσο απαιτείται περαιτέρω μελέτη των φάσεων και των ιδιοτήτων του υλικού. Η σκληρότητα του είναι καλύτερη, όμως χρειάζεται διερεύνηση και των λοιπών μηχανικών ιδιοτήτων ώστε να ληφθεί πλήρης εικόνα.

6. Προτάσεις για μελλοντική διερεύνηση

Κατά την εκπόνηση της παρούσας διπλωματικής, συλλέχθηκαν πολύτιμα δεδομένα και προέκυψαν σημαντικά συμπεράσματα τα οποία μπορούν να αποτελέσουν την βάση για περαιτέρω μελέτη του συστήματος Al-Mg-Cu-Zn-Si.

Ορισμένες προτάσεις για περαιτέρω έρευνα είναι οι εξής:

- I. Διερεύνηση αντικατάστασης ενός κραματικού στοιχείου με κάποιο άλλο, ώστε να αυξηθεί η θερμοκρασία τήξης του υλικού, ώστε να είναι εφικτές οι θερμικές κατεργασίες σε υψηλότερες θερμοκρασίες, καθώς στους 400°C δεν επηρεάζεται σημαντικά το μέγεθος της φάσης Mg₂Si.
- II. Διερεύνηση συστάσεων με λιγότερο Si ή Mg και μελέτη του λόγου Mg/Si για προσπάθεια περιορισμού της φάσης Mg₂Si. Μελέτη για προσθήκη κάποιου modifier για την μορφολογία των Mg₂Si, όπως έχει πραγματοποιηθεί στην βιβλιογραφία [79].
- III. Μελέτη με τη χρήση μέσων XRD για την κατανόηση της κρυσταλλογραφίας των μικρογραφικών συστατικών.
- IV. Διεξαγωγή νανοσκληρομετρήσεων για τον ακριβέστερο υπολογισμό της σκληρότητας και της εφελκυστικής αντοχής των περιεχόμενων φάσεων.
- V. Χρήση TEM για την μελέτη της Q-phase που εμφανίζεται στα κράματα Al ως νανοκατακρίμνησμα.
- VI. Διερεύνηση σε τεστ τριβής καθώς το νέο κράμα εμφανίζει μεγάλη σκληρότητα σε σχέση με τα αντίστοιχα χυτά κράματα Al.
- VII. Διερεύνηση αντοχής του υλικού σε διαβρωτικά μέσα.

7. Βιβλιογραφικές Αναφορές

- [1] S. Y. Y. Z. C. L. D. A. Y. Z. Mohammad Asadikiya, «A review of the design of high-entropy aluminum alloys: a pathway for novel Al alloys,» *Journal of Materials Science*, τόμ. 56, pp. 12093-12110, 2021.
- [2] D. K. S. K. S. K. D. V. K. Ornov Maulik, «Structure and properties of lightweight high entropy alloys: a brief review,» *Materials Research Express*, τόμ. 5, αρ. 5, 2018.
- [3] A. A. Gondhalekar, Design and Development of Light Weight High Entropy Alloys, Jonkoping: Jonkoping University, School of Engineering, 2019.
- [4] J.-P. C. D. B. M. Stéphane Gorsse, «From high-entropy alloys to complex concentrated alloys / Des alliages à haute entropie aux alliages concentrés complexes,» *Comptes Rendus Physique*, τόμ. 19, αρ. 8, pp. 721-736, 2018.
- [5] V. V. R. Steadyman Chikumba, «High Entropy Alloys: Development and Applications,» σε *7th International Conference on Latest Trends in Engineering & Technology*, Irene, Pretoria, 2015.
- [6] J.-W. Y. S. R. P. B. B.S. Murty, High-Entropy Alloys 2nd Edition, Elsevier, 2019, pp. 13-30.
- [7] Q. W. j. L. C. L. Y. Y. Y.F. Ye, «High-entropy alloy: challenges and prospects,» *Materials Today*, τόμ. 19, αρ. 6, pp. 349-362, 2016.
- [8] B. Cantor, «Multicomponent and High Entropy Alloys,» *Entropy*, τόμ. 16, αρ. 9, pp. 4749-4768, 2014.
- [9] Y.-L. C. S.-J. L. S.-K. C. Jien-Wei Yeh, «High-Entropy Alloys - A New Era of Exploitation,» *Materials Science Forum*, τόμ. 560, pp. 1-9, 2007.
- [10] C.-C. Y. J.-W. Y. Wei-Hong Wu, «Industrial development of High-Entropy Alloys,» *European Journal of Control*, τόμ. 31, αρ. 6, pp. 737-747, 2006.
- [11] D. Miracle, «High entropy alloys as a bold step forward in alloy development,» *Nature Communications*, τόμ. 10, αρ. 1805, 2019.
- [12] «ZB Zürich / Recherches sur les propriétés des alliages métalliques,» e-rara, [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.e-rara.ch/zuz/nagezh/content/titleinfo/13083995>. [Πρόσβαση 11 Δεκεμβρίου 2021].
- [13] J. L. H. L. C. D. X. L. Yu Fu, «Recent advances on environmental corrosion behavior and mechanism of high-entropy alloys,» *Journal of Materials Science & Technology*, τόμ. 80, pp. 217-233, 2021.
- [14] S. A. Alvi, «Doctoral Thesis: Refractory High-Entropy Alloys and Films for High Temperature Applications,» 2020. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://tu.diva->

- portal.org/smash/get/diva2:1463359/FULLTEXT02.pdf. [Πρόσβαση 15 Απρίλιος 2021].
- [15] S. Ranganathan, «Alloyed pleasures: Multimetallc cocktails,» *Current Science*, τόμ. 85, αρ. 10, 2003.
- [16] R. N. R. E. S. John Mary, «High Entropy Alloys Properties and its Applications - An Overview,» *European Chemical Bulletin*, τόμ. 4, αρ. 6, pp. 279-284, 2015.
- [17] C. S. E. O. X.Fu, «Materials selection considerations for high entropy alloys,» *Scripta Materialia*, τόμ. 138, pp. 145-150, 2017.
- [18] «Publications,» High Entropy Alloys - Indian Research Activity, 29 Αύγουστος 2019. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://mme.iitm.ac.in/hea/html/global/global-publications.html>. [Πρόσβαση 15 Απρίλιος 2021].
- [19] R. L. Yong Zhang, «New Advances in High-Entropy Alloys,» *Entropy*, τόμ. 22, αρ. 10, 2020.
- [20] Y. Y. Chen, T. Duval, U. D. Hung, J. W. Yeh και H. C. Shih, «Microstructure and electrochemical properties of high entropy alloys - a comparison with type-304 stainless steel,» *Corrosion Science*, τόμ. 47, pp. 2257-2279, 2005.
- [21] M. C. G. S.-K. L. Chuan Zhang, «Progress in High-Entropy Alloys,» *The Minerals, Metals & Materials Society*, τόμ. 71, αρ. 10, pp. 3417-3418, 2019.
- [22] D. B. Miracle, «High-entropy Alloys: A Current Evaluation of Founding Ideas and Core Effects and Exploring "Nonlinear Alloys",» *The Minerals, Metals & Materials Society*, τόμ. 69, αρ. 11, pp. 2130-2136, 2017.
- [23] J.-W. Y. P. K. L. Y. Z. Michael C. Gao, High-Entropy Alloys: Fundamentals and Applications, Σουηδία: Springer, 2016.
- [24] T. Z. L. L. Y. Z. J. H. P. K. L. Y. Z. Lei Shao, «A Low-Cost Lightweight Entropic Alloys with High Strength,» *Journal of Materials Engineering and Performance*, τόμ. 27, pp. 6648-6656, 2018.
- [25] N. J. E.J. Pickering, « High-entropy alloys: a critical assessment of their founding principles and future prospects,» *International Materials Reviews*, τόμ. 61, αρ. 3, pp. 183-202, 2016.
- [26] S.-K. C. S.-J. L. J.-Y. G. T.-S. C. T.-T. S. C.-H. T. S.-Y. C. Jien-Wei Yeh, «Nanostructured High-Entropy Alloys with Multiple Principial Elements: Novel Alloy Design Conepts And Outcomes,» *Advanced Engineering Materials*, τόμ. 6, αρ. 5, pp. 299-303, 2004.
- [27] Y. Zhang, High-Entropy Materials: A brief Introduction, Σιγκαπούρη: Springer, Singapore, 2019.
- [28] M.-H. Tsai, «Three Strategies for the Design of Advanced High-Entropy Alloys,» *Entropy*, τόμ. 18, αρ. 7, p. 252, 2016.

- [29] M. Dada, «Recent Advances of High Entropy Alloys for Aerospace Applications: A Review,» *World Journal of Engineering*, 2021.
- [30] H. W. M. C. I. B. J. Y. C. L. T. N. Z.P Lu, «An assessment on the future development of high-entropy alloys: Summary from a recent workshop,» *Intermetallics*, τόμ. 66, pp. 67-76, 2015.
- [31] P. M. T. S. M. K.S. Tun, «Synthesis and Characterization of aluminium based multicomponent alloys,» *Materials Today: Proceedings*, τόμ. 46, pp. 1210-1214, 2021.
- [32] S.-J. L. Jien-Wei Yeh, «Breakthrough applications of high-entropy materials,» *Journal of Materials Research*, τόμ. 33, αρ. 19: Focus Issue: Fundamental Understanding and Applications of High-Entropy Alloys, pp. 2998-3010, 2018.
- [33] D. B. Miracle και O. N. Senkov, «A critical review of high entropy alloys and related concepts,» *Acta Materiala*, τόμ. 122, pp. 448-511, 2017.
- [34] J.-W. Yeh, «Alloy Design Strategies and Future Trends in High-Entropy Alloys,» *JOM: the journal of the Minerals, Metals & Materials Society*, τόμ. 65, αρ. 10, 2013.
- [35] J.-W. Y. P. P. B. J. T. D. Krishanu Biswas, «High entropy alloys: Key issues under passionate debate,» *Scripta Materiala*, τόμ. 188, pp. 54-58, 2020.
- [36] J.-W. Y. Ming-Hung Tsai, «High-Entropy Alloys: A Critical Review,» *Materials Research Letters*, τόμ. 2, αρ. 3, pp. 107-123, 2014.
- [37] J.-W. Yeh, «Physical Metallurgy of High-Entropy Alloys,» *The Minerals, Metals & Materials Society*, τόμ. 67, αρ. 19, pp. 2254-2261, 2015.
- [38] M. G. Amit Kumar, «An Insight into Evolution of Light Weight High Entropy Alloys: A Review,» *Metals - Open Access Metallurgy Journal*, τόμ. 6, αρ. 199, 2016.
- [39] A. C. K. Dervis Ozkan, «High Entropy Alloys: Production, Properties and Utilization Areas,» *El-Cezeri Journal of Science and Engineering*, τόμ. 8, αρ. 1, pp. 164-181, 2021.
- [40] M. C. Gao, «Progress in High-Entropy Alloys,» *The Minerals, Metals & Materials Society*, τόμ. 66, αρ. 10, pp. 2251-2253, 2014.
- [41] Y. Z. Yasong Li, «Light-Weight and Flexible High-Entropy Alloys,» σε *Engineering Steels and High Entropy-Alloys*, IntechOpen, 2019, pp. 1-160.
- [42] J. M. Sanchez, I. Vicario, J. Albizuri, T. Guraya και J. C. Garcia, «Phase prediction, microstructure and high hardness of novel light-weight high entropy alloys,» *Journal of Materials Research and Technology*, τόμ. 8, αρ. 1, pp. 795-803, 2019.
- [43] M. J. Sanchez, I. Vicario, J. Albizuri, T. Guraya, N. E. Koval και J. C. Garcia, «Compound Formation and Microstructure of As-Cast High Entropy Aluminums,» *metals*, τόμ. 8, αρ. 167, 2018.

- [44] M. J. Sanchez, I. Vicario, J. Albizuri, T. Guraya και E. M. Acuña, «Design, Microstructure and Mechanical Properties of Cast Medium Entropy Aluminium Alloys,» *Scientific Reports*, τόμ. 9, αρ. 6792, 2019.
- [45] J. M. Sanchez, A. Pascual, I. Vicario, J. Albizuri, T. Guraya και H. Galarraga, «Microstructure and Phase Formation of Novel Al₈₀Mg₅Sn₅Zn₅X₅ Light-Weight Complex Concentrated Aluminum Alloys,» *metals*, τόμ. 11, αρ. 1944, 2021.
- [46] K. S. Tun, A. Kumar και M. Gupta, «Introducing a High Performace Mg-Based Multicomponent Alloy as an Alternative to Al-Alloys.,» *Frontiers in Materials*, τόμ. 6, 2019.
- [47] S. Otarawanna, «Casting of aluminium alloys,» σε *Fundamentals of Aluminium Metallurgy*, Cambridge, Woodhead Publishing Limited, 2011, pp. 141-154.
- [48] «Cast vs. Wrought Aluminium: Standards, Properties and Applications,» Matmatch, [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://matmatch.com/learn/material/cast-wrought-aluminium>. [Πρόσβαση 22 Δεκεμβρίου 2021].
- [49] B. Zhou, Y. Kang, M. Qi, H. Zhang και G. Zhu, «R-HPDC Process with Forced Convection Mixing Device for Automotive Part of A380 Aluminum Alloy,» *Materials*, τόμ. 7, pp. 3084-3105, 2014.
- [50] MatWeb, material property data, [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.matweb.com/Search/MaterialGroupSearch.aspx?GroupID=208>. [Πρόσβαση 22 Δεκεμβρίου 2021].
- [51] M. Daiya, «Indentification and Analysis of Casting Defects,» *International Journal of Scientific Research in Science, Engineering and Technology*, τόμ. 3, αρ. 7, pp. 78-81, 2017.
- [52] A. Ghosh, «Segregation in cast products,» *Sadhana*, τόμ. 26, pp. 5-24, 2001.
- [53] F. Lexicon, «Segregation,» giessereilexikon.com, [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.giessereilexikon.com/en/foundry-lexicon/Encyclopedia/show/segregation-4333/?cHash=0ef8a0fe2f3be7a9525388405afacb8f>. [Πρόσβαση 10 Δεκεμβρίου 2021].
- [54] F. Lexicon, «Micro Segregation,» giessereilexikon.com, [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.giessereilexikon.com/en/foundry-lexicon/Encyclopedia/show/micro-segregation-3954/?cHash=8c3511114fe6444473a90857e21d80db>. [Πρόσβαση 10 Δεκεμβρίου 2021].
- [55] P. P. Seth, O. Parkash και D. Kumar, «Structure and mechanical behavior of in situ developed Mg₂Si phase in magnesium and aluminum alloys - a review,» *RSC Advances*, αρ. 10, pp. 37327-37345, 2020.

- [56] B. Kim, J. Hwang, Y. Park και Y. Lee, «Microstructural Improvement of Eutectic Al + Mg₂Si Phases on Al-Zn-Si-Mg Cast Alloy with TiB₂ Particles Additions,» *Materials*, τόμ. 14, αρ. 2902, 2021.
- [57] Y. W. X. L. C.Li, «Morphological evolution and growth mechanism of primary Mg₂Si phase in Al-Mg₂Si Alloys,» *Acta Materiala*, τόμ. 59, pp. 1058-1067, 2011.
- [58] T. Grøstad, «Nucleation of Primary Mg₂Si in Al-Mg-Si alloys,» Norwegian University of Science and Technology, Trondheim, 2014.
- [59] R. Jasionowski, «Cavitation erosion resistance of alloys used in cathodic protection of hulls of ships,» *Archives of Metallurgy and Materials*, τόμ. 59, αρ. 1, pp. 241-245, 2013.
- [60] R. Lumley, «10- Progress on the heat treatment of high pressure die castings,» σε *Fundamentals of Aluminium Metallurgy*, Κέιμπριτζ, Woodhead Publishing Limited, 2011, pp. 262-303.
- [61] H. K. D. H. B. R. Cornell, «Aluminium-Silicon Casting Alloys,» University of Cambridge, [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.phase-trans.msm.cam.ac.uk/abstracts/M7-8.html>. [Πρόσβαση 20 Δεκεμβρίου 2021].
- [62] «Metals and Alloys - Melting Temperatures,» The Engineering ToolBox, 2005. [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.engineeringtoolbox.com/melting-temperature-metals-d_860.html. [Πρόσβαση 12 Δεκεμβρίου 2021].
- [63] «Metals - Boiling Temperatures,» The Engineering ToolBox, 2007. [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.engineeringtoolbox.com/boiling-temperature-metals-d_1267.html. [Πρόσβαση 12 Δεκεμβρίου 2021].
- [64] «Density Of Metals, All Common Metal Density Chart,» The World Material, [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.theworldmaterial.com/density-of-metals/>. [Πρόσβαση 11 Δεκεμβρίου 2021].
- [65] P. Biswas, S. Patra και M. K. Mondal, «Structure-property correlation of eutectic Al-12.4Si alloys with and without Zirconium(Zr) addition,» *International Journal of Cast Metals Research*, τόμ. 33, αρ. 1, pp. 1-12, 2020.
- [66] J. Asensio-Lozano και G. V. Voort, «The Al-Si Phase Diagram,» Buehler, 2015.
- [67] «Phase Diagram - Industrial Metallurgists,» Industrial Metallurgists, LLC, 14 Αύγουστος 2021. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.imetllc.com/phase-diagram/>. [Πρόσβαση 21 Δεκέμβριος 2021].
- [68] «Copper Aluminium Alloys,» [Ηλεκτρονικό]. Available: http://mutuslab.cs.uwindsor.ca/schurko/introphyschem/lectures/240_119_supp.pdf. [Πρόσβαση 21 Δεκεμβρίου 2021].
- [69] A. International, «Designation: E 3-11 (Reapproved 2017), Standard Practice for Preparation of Metallographic Specimens,» ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, 2017.

- [70] «DISCOTOM-100/-10,» Struers, [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.struers.com/en/Products/Cutting/Cutting-equipment/Discotom#>. [Πρόσβαση 12 Σεπτεμβρίου 2021].
- [71] A. International, «Designation: E340-15 Standard Practice for Macroetching Metals and Alloys,» ASTM International, West Conshohocken, Pennsylvania, 2015.
- [72] G. F. V. Voort, Metallography, principles and practice, ASM International , 1999.
- [73] P. Northangle και W. Chambers, «Fundamentals of Stereomicroscopy,» Molecular Expressions: Exploring the World of Optics and Microscopy, 13 Νοεμβρίου 2015. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://micro.magnet.fsu.edu/primer/anatomy/stereohome.html>. [Πρόσβαση 20 Δεκεμβρίου 2021].
- [74] «Κεφάλαιο 7: Οπτική και Ηλεκτρονική Μικροσκοπία,» www.physics.ntua.gr, 2004. [Ηλεκτρονικό]. Available: <http://www.physics.ntua.gr/~cchrist/SIMEIOSEIS/TECH.PEIR.FYS.2004.PDF/TECH.PEIR.FYS.2004.KEF.07.pdf>. [Πρόσβαση 20 Δεκεμβρίου 2021].
- [75] «Scanning Electron Microscopy (SEM),» [Ηλεκτρονικό]. Available: https://serc.carleton.edu/research_education/geochemsheets/techniques/SEM.html. [Πρόσβαση 15 Δεκεμβρίου 2021].
- [76] I. Materials Evaluation and Engineering, «Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS),» Materials Evaluation and Engineering, Inc. (MEE), 2014. [Ηλεκτρονικό]. Available: https://www.mee-inc.com/files/9314/2118/3293/HAMM_2014-EnergyDispersiveX-RaySpectroscopy.pdf. [Πρόσβαση 13 Σεπτεμβρίου 2021].
- [77] J. M. P. L. P. Kah, «Methods of Evaluating Weld Quality in Modern Production (Part 1),» σε *16th International Conference. Mechanika*, Kaunis, Lithuania, 2011.
- [78] M. Fagnani, «Shrinkage porosity: causes and remedies,» Bruschi S.p.A., 10 Μαρτίου 2017. [Ηλεκτρονικό]. Available: <https://www.bruschitech.com/blog/shrinkage-porosity-causes-and-remedies>. [Πρόσβαση 17 Σεπτεμβρίου 2021].
- [79] H. Dong, S. Xiang, J. Lv, Y. Wang, L. Lu και W. Yu, «Modification of Mg₂Si Phase Morphology in Mg-4Si Alloy by Sb and Nd Additions,» *Journal of Materials Engineering and Performance*, τόμ. 29, pp. 3678-3687, 2020.