



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

**<<ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ
ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΥΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ
ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ-ΣΠΗΛΑΙΩΣΗΣ>>**

Συγγραφέας:

Μιχαήλ Α. Μιχόπουλος

A.M. : 51204349

Επιβλέπουσα:

Κα Πανδώρα Ψυλλάκη

Καθηγήτρια ΠΑ.Δ.Α

ΑΘΗΝΑ, ΜΑΡΤΙΟΣ 2023



UNIVERSITY OF WEST ATTICA
FACULTY OF ENGINEERING
DEPARTMENT OF MECHANICAL ENGINEERING

DIPLOMA THESIS

**<<EXPERIMENTAL STUDY OF METALLIC COATINGS
SUBJECTED TO CAVITATION-EROSION>>**

Author:

Michail A. Michopoulos

Registration number:51204349

Supervisor:

Professor Pandora P. Psyllaki

ATHENS, MARCH 2023



ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΔΥΤΙΚΗΣ ΑΤΤΙΚΗΣ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΕΡΕΥΝΗΣΗ ΤΗΣ ΦΘΟΡΑΣ ΜΕΤΑΛΛΙΚΩΝ
ΕΠΙΚΑΛΥΨΕΩΝ ΥΠΟ ΣΥΝΘΗΚΕΣ ΜΗΧΑΝΙΚΗΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ-
ΣΠΗΛΛΙΩΣΗΣ

Μέλη Εξεταστικής Επιτροπής συμπεριλαμβανομένου και του Εισηγητή

Η πτυχιακή/διπλωματική εργασία εξετάστηκε επιτυχώς από την κάτωθι Εξεταστική Επιτροπή:

A/α	ΟΝΟΜΑΤΕΠΩΝΥΜΟ	ΒΑΘΜΙΔΑ/ΙΔΙΟΤΗΤΑ	ΥΠΟΓΡΑΦΗ
1.	Πανδώρα Π. Ψυλλάκη	Καθηγήτρια	
2.	Ανδρέας Θεοδωρακάκος	Αναπληρωτής Καθηγητής	
3.	Αθανάσιος Μουρλός	Διδάσκων μέσω προγράμματος ΕΣΠΑ	

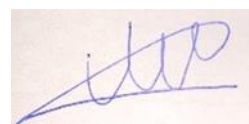
ΔΗΛΩΣΗ ΣΥΓΓΡΑΦΕΑ ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗΣ ΕΡΓΑΣΙΑΣ

Ο κάτωθι υπογεγραμμένος Μιχόπουλος Μιχαήλ του Αποστόλου, με αριθμό μητρώου 51204349 φοιτητής του Πανεπιστημίου Δυτικής Αττικής της Σχολής Μηχανικών του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών, δηλώνω υπεύθυνα ότι:

«Είμαι συγγραφέας αυτής της διπλωματικής εργασίας και ότι κάθε βοήθεια την οποία είχα για την προετοιμασία της είναι πλήρως αναγνωρισμένη και αναφέρεται στην εργασία. Επίσης, οι όποιες πηγές από τις οποίες έκανα χρήση δεδομένων, ιδεών ή λέξεων, είτε ακριβώς είτε παραφρασμένες, αναφέρονται στο σύνολό τους, με πλήρη αναφορά στους συγγραφείς, τον εκδοτικό οίκο ή το περιοδικό, συμπεριλαμβανομένων και των πηγών που ενδεχομένως χρησιμοποιήθηκαν από το διαδίκτυο. Επίσης, βεβαιώνω ότι αυτή η εργασία έχει συγγραφεί από μένα αποκλειστικά και αποτελεί προϊόν πνευματικής ιδιοκτησίας τόσο δικής μου, όσο και του Ιδρύματος.

Παράβαση της ανωτέρω ακαδημαϊκής μου ευθύνης αποτελεί ουσιώδη λόγο για την ανάκληση του πτυχίου μου».

Ο Δηλών



Μιχόπουλος Μιχαήλ

Ευχαριστίες

Για την περάτωση της παρούσας διπλωματικής εργασίας θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της ψυχής μου την οικογένεια μου, τον πατέρα μου Απόστολο , τη μητέρα μου Αντωνία , τον αδελφό μου Δημήτριο αλλά και τις δύο μου γιαγιάδες Γεωργία και Σοφία , που όλα αυτά τα χρόνια στάθηκαν δίπλα μου ώστε να μπορέσω να ολοκληρώσω τις σπουδές μου. Επίσης θα ήθελα να ευχαριστήσω τον ιατρό ορθοπαιδικό Αντωνογιαννάκη Εμμανουήλ που πριν μερικά χρόνια με βοήθησε ώστε να μπορώ να ονειρεύομαι ξανά και να πιστέψω και πάλι στο αδύνατο και ευχαριστώντας τον από εδώ είναι το λιγότερο που μπορώ να κάνω και θα τον έχω για πάντα στην καρδιά μου. Επιπλέον δε θα μπορούσα να παραλείψω την κυρία καθηγήτρια Πανδώρα Ψυλλάκη την οποία ευχαριστώ θερμά για την εμπιστοσύνη της, που με έμαθε να αναζητώ και να αποκωδικοποιώ τη γνώση. Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω όλους αυτούς που έγιναν σκαλοπάτια να ανέβω όλα αυτά τα χρόνια και μου έδωσαν το χέρι τους να σηκωθώ σε πολλές δύσκολες στιγμές.

Περίληψη

Στην παρούσα διπλωματική εργασία πραγματοποιήθηκε πειραματική διερεύνηση της φθοράς μεταλλικών επικαλύψεων υπό συνθήκες μηχανικής διάβρωσης-σπηλαίωσης. Ειδικότερα χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια χάλυβα με επικάλυψη μεταλλικών κραμάτων υψηλής εντροπίας που εναποτέθηκαν με μεθόδους θερμικού ψεκασμού και είχαν διαστάσεις 3mm ύψους και 50mm πλάτους και μήκους και τοποθετήθηκαν εντός πειραματικής διάταξης που παρήγαγε δονήσεις με υπερήχους και εμπεριείχε απιονισμένο νερό. Η αξιολόγηση των αποτελεσμάτων έγινε μέσω ζύγισης και οπτικής μικροσκοπίας.

Λέξεις κλειδιά: Μεταλλικά Υλικά, Κράματα υψηλής εντροπίας, θερμικός ψεκασμός, μηχανική διάβρωση-σπηλαίωση.

Abstract

In this diploma thesis, an experimental investigation of the wear of metallic coatings under mechanical cavitation-erosion conditions was carried out. In particular, steel specimens coated with high entropy metallic alloys deposited by thermal spray methods and having dimensions of 3mm in height and 50mm in width and length were used and placed inside an experimental setup that produced ultrasonic vibrations and contained deionized water. The results were evaluated by weighing and optical microscopy.

Key words: Metallic materials, High entropy alloys, thermal spray, cavitation erosion.

Περιεχόμενα

Ευρετήριο εικόνων.....	9
Ευρετήριο πινάκων.....	11
1 Επιφανειακές κατεργασίες.....	12
1.1 Μεταλλικά Υλικά.....	12
1.2 Επιφανειακές κατεργασίες μεταλλικών υλικών.....	12
1.2.1 Κατηγορίες επιφανειακών κατεργασιών.....	13
1.2.2 Τεχνικές επιφανειακής ενίσχυσης υλικών.....	13
1.2.3 Τεχνικές δημιουργίας επικαλύψεων.....	14
1.3 Θερμικός ψεκασμός.....	15
1.3.1 Θερμικός ψεκασμός με φλόγα υψηλής ταχύτητας (HVOF).....	16
1.3.2 Θερμικός ψεκασμός με χρήση κάνης εκτόνωσης (D-gun).....	16
1.3.3 Θερμικός ψεκασμός τεχνική Jet-Kote.....	17
1.3.4 Θερμικός ψεκασμός πλάσματος (Plasma Spraying, PSP).....	18
1.3.5 Ψεκασμός πλάσματος στον αέρα (Air Plasma Spraying, APS).....	18
2 Κράματα υψηλής εντροπίας.....	20
2.1 Βασικές έννοιες.....	20
2.2 Φαινόμενο υψηλής εντροπίας.....	20
2.3 Φαινόμενο Cocktail.....	22
2.4 Φαινόμενο βραδείας διάχυσης.....	23
2.5 Έντονη επίδραση παραμόρφωσης πλέγματος.....	23
3 Χαρακτηριστικά κραμάτων υψηλής εντροπίας.....	24
3.1 Τρόποι παρασκευής HEAs.....	26
3.1.1 Τεχνική τήξης τόξου.....	26
3.1.2 Τεχνική μηχανικής κραματοποίησης.....	27
3.1.3 Τεχνική μηχανικής άλεσης.....	28
3.1.4 Στοιχεία διαδικασιών παραγωγής HEAs από έρευνες.....	29
3.2 Συστήματα HEAs και εφαρμογές τους.....	30
3.3 Μικροδομή των HEAs.....	31
3.4 Ιδιότητες των HEAs.....	37
3.5 Συμπεριφορά κατά τη λειτουργία.....	43
4. Πειραματικό μέρος.....	50
4.1 Πειραματικά δοκίμια.....	50
4.2 Εργαστηριακή διάταξη σπηλαίωσης (Cavitation erosion).....	51
4.3 Τεχνικές διάγνωσης.....	54
5. Αποτελέσματα και αξιολόγηση.....	57

6. Συμπεράσματα.....	67
6.1. Συμπεράσματα μετά από καταπόνηση σε μηχανική διάβρωση-σπηλαίωση ..	67
6.2 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα ..	68
Βιβλιογραφία.....	69

Ευρετήριο εικόνων

Εικόνα 1 - Διαδικασία θερμικού ψεκασμού [31].....	15
Εικόνα 2 - Θερμικός ψεκασμός με HVOF [32].....	16
Εικόνα 3 - Θερμικός ψεκασμός τεχνική D-gun [33].....	17
Εικόνα 4 - Τεχνική Jet-Kote [34].....	17
Εικόνα 5 - Ψεκασμός πλάσματος στον αέρα [35].....	19
Εικόνα 6 - Η εντροπία ανάμειξης ως συνάρτηση του αριθμού των στοιχείων για ισομοριακά κράματα σε εντελώς διαταραγμένες καταστάσεις [36].....	21
Εικόνα 7 - Διάγραμμα σκληρότητας των κραμάτων AlxCoCrCuFeNi ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε Al [16].....	22
Εικόνα 8 - Οι απεικονίσεις (A) ενός τέλειου πλέγματος BCC σε καθαρά μέταλλα και (B) ενός παραμορφωμένου πλέγματος BCC σε κράματα πολλαπλών συστατικών [37].....	23
Εικόνα 9 - Τεχνική τήξης τόξου [24].....	27
Εικόνα 10 - Τεχνική μηχανικής κραματοποίησης [25].....	28
Εικόνα 11 - Τεχνική μηχανικής άλεσης-Διαφορετικοί τύποι σφαιρικού μύλου: μύλος φθοράς, οριζόντιος μύλος, πλανητικός μύλος και δονητικοί μύλοι 1D και 3D [38].....	28
Εικόνα 12 - Χάρτες περίθλασης οπισθοσκέδασης ηλεκτρονίων για (α) κράμα υψηλής εντροπίας Al _{0.1} CrCoFeNi [27] και (β) ανοξειδωτο χάλυβα SS316L [27].....	32
Εικόνα 13 - Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) κράματος υψηλής εντροπίας Al _{0.1} CrCoFeNi (HEA) και ανοξειδωτου χάλυβα SS316L [27].....	32
Εικόνα 14 - Εικόνες TEM BF των μικροδομών των φύλλων CoCrFeMnNi μετά από ψυχρή έλαση (μείωση πάχους 87%) και ανόπτηση 1 h σε: (a) 1073 K, μέγεθος κόκκων 4,4 μm, (b) 1273 K, μέγεθος κόκκων 50 μm και (c) 1423 K, μέγεθος κόκκων 155 μm. Είναι ορατά τα δίδυμα ανόπτηση.....	33
Εικόνα 15 - Μοτίβα XRD των δειγμάτων έλασης ηλικίας 500, 600 και 700 βαθμών Κελσίου για 10 ώρες [18].....	33
Εικόνα 16 - Εικόνα SEM της μικροδομής ηλικίας στους 700 βαθμούς Κελσίου για 10 ώρες [18].....	34
Εικόνα 17 - Τυπικό διάγραμμα XRD που λαμβάνεται από την επίστρωση CoCrFeNiTiMo HEA [28].....	34
Εικόνα 18 - Μοτίβα περίθλασης ακτίνων X των μεμβρανών πολλαπλών στοιχείων (υπόστρωμα S) [21].....	35
Εικόνα 19 - Εικόνες SEM επικαλύψεων FeCoCrAlNiTi HEA σε επίπεδο διατομής: (a) Ti ₀₅ HEA- (b) Ti ₁₀ HEA- (c) Ti ₁₅ HEA- (d) Ti ₂₀ HEA [29].....	35
Εικόνα 20 - Φάσματα XRD των επικαλύψεων FeCoCrAlNiTi HEA [29].....	36
Εικόνα 21 - Μοτίβα XRD της σκόνης HEA και της επικάλυψης [30].....	36
Εικόνα 22 - Μηχανικές και φυσικές ιδιότητες του κράματος υψηλής εντροπίας Al _{0.1} CrCoFeNi και του ανοξειδωτου χάλυβα SS316L [27].....	37
Εικόνα 23 - Αντιπροσωπευτικές καμπύλες μηχανικής τάσης-παραμόρφωσης του κράματος CoCrFeMnNi στις έξι θερμοκρασίες δοκιμής για το (α) λεπτόκοκκο (μέγεθος κόκκων 4,4 μm) και b) χονδρόκοκκα (μέγεθος κόκκων 155 μm) υλικά. Το ένθετο στο (α) δείχνει μια μικρή πτώση φορτίου μετά την υποχώρηση για ένα λεπτόκοκκο δείγμα που δοκιμάστηκε σε 473 K [19].....	38
Εικόνα 24 - Εξάρτηση από τη θερμοκρασία και το μέγεθος των κόκκων (a, b) του ορίου διαρροής 0,2% (σ_y), (c) της αντοχής σε εφελκυσμό (σ_u) και (d) της επιμήκυνσης σε θραύση (ϵ_f) για το κράμα CoCrFeMnNi [19].....	39

Εικόνα 25 - Σκληρότητα, αντοχή και επιμήκυνση σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα δείγματα έλασης [18].....	40
Εικόνα 26 - Σκληρότητα, αντοχή και επιμήκυνση σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για δείγματα που έχουν υποστεί ανόπτηση [18].....	40
Εικόνα 27 - Μεταβολή της μικροσκληρότητας των επικαλύψεων FeCoCrAlNiTiX HEA σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε Ti [29]	42
Εικόνα 28 - (a) Σωρευτική απώλεια όγκου, (b) αθροιστικός ρυθμός διάβρωσης ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης και (c) μέσος ρυθμός διάβρωσης και περίοδος επώασης για το κράμα υψηλής εντροπίας Al _{0.1} CrCoFeNi και τον ανοξειδωτο χάλυβα SS316L που υποβλήθηκε σε δοκιμή διάβρωσης λόγω σπηλαιώσης σε αποσταγμένο νερό [27].....	44
Εικόνα 29 - a) Σωρευτική απώλεια όγκου, (b) αθροιστικός ρυθμός διάβρωσης ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης και (c) μέσος ρυθμός διάβρωσης και περίοδος επώασης για το κράμα υψηλής εντροπίας Al _{0.1} CrCoFeNi (HEA) και τον ανοξειδωτο χάλυβα SS316L που υποβλήθηκε σε δοκιμή διάβρωσης λόγω σπηλαιώσης σε απεσταγμένο νερό που περιέχει 3,5 wt% NaCl [27].....	45
Εικόνα 30 - Αθροιστική απώλεια μάζας ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης του χάλυβα 06Cr13Ni5Mo και της επικάλυψης HEA [30].....	47
Εικόνα 31 - Αθροιστικός ρυθμός απώλειας μάζας ως συναρτήσε του χρόνου έκθεσης του χάλυβα 06Cr13Ni5Mo και της επικάλυψης HEA [30].....	47
Εικόνα 32 - Πειραματική συσκευή μηχανικής διάβρωσης – σπηλαιώσης UIP1000hdT	52
Εικόνα 33 - Κεφαλή-Horn tip.....	53
Εικόνα 34 - Συσκευή ρύθμισης παραμέτρων για τη δοκιμή μηχανικής διάβρωσης - σπηλαιώσης.....	53
Εικόνα 35 - Ζυγός Precisa 4000C	54
Εικόνα 36 - Στερεοσκόπιο MEIJI TECHNO	55
Εικόνα 37 - Στερεοσκόπιο MEIJI TECNO και monitor αποτύπωσης μικροδομής.....	56
Εικόνα 38 - Διάγραμμα αθροιστικής απώλειας μάζας συναρτήσε του χρόνου δοκιμής σε μηχανική διάβρωση-σπηλαιώση για 5 ώρες.....	59
Εικόνα 39 - Διάγραμμα απώλειας μάζας δοκιμίων για κάθε μία ώρα καταπόνησης σε μηχανική διάβρωση-σπηλαιώση για 5 ώρες.....	60
Εικόνα 40 - Ιστόγραμμα μέσου ρυθμού απώλειας μάζας για τις 5 ώρες καταπόνησης σε μηχανική διάβρωση-σπηλαιώση των δοκιμίων	61
Εικόνα 41 - Ιστόγραμμα ποσοστού αθροιστικής απώλειας μάζας για τις 5 ώρες καταπόνησης σε μηχανική διάβρωση-σπηλαιώση των δοκιμίων	62
Εικόνα 42 - Μακρογραφία του δοκιμίου χάλυβα με spec.No:K_01 μετά από καταπόνηση σε μηχανική διάβρωση-σπηλαιώση για 7 ώρες.....	63
Εικόνα 43 - Μακρογραφία του δοκιμίου HEA spec.No:K_04 μετά από καταπόνηση σε μηχανική διάβρωση σπηλαιώση για 5 ώρες.....	64
Εικόνα 44 - Μακρογραφία του δοκιμίου HEA με spec.No:K_03 μετά από καταπόνηση σε μηχανική διάβρωση-σπηλαιώση για 5 ώρες.....	65
Εικόνα 45 - Μακρογραφία δοκιμίου HEA με spec.No:K_02 μετά από καταπόνηση σε μηχανική διάβρωση-σπηλαιώση για 5 ώρες.....	65

Ευρετήριο πινάκων

Πίνακας 1 - Συστήματα HEAs που αναλύθηκαν από ερευνητές	25
Πίνακας 2 - Στοιχεία δοκιμών πειράματος	50
Πίνακας 3 - Μετρηθείσα τελική μάζα δοκιμών μετά από καταπόνηση σε μηχανική διάβρωση-σπηλαίωση σε διάστημα 5 ωρών.....	57
Πίνακας 4 - Αθροιστική απώλεια μάζας δοκιμών μετά από καταπόνηση σε μηχανική διάβρωση-σπηλαίωση	57
Πίνακας 5 - Ρυθμός απώλειας μάζας δοκιμών μετά από δοκιμή σε μηχανική διάβρωση-σπηλαίωση ανά ώρα για 5 ώρες στο σύνολο	58
Πίνακας 6 - Μέσος ρυθμός απώλειας μάζας για τις 5 ώρες δοκιμής σε μηχανική διάβρωση-σπηλαίωση	58
Πίνακας 7 - Ποσοστιαία απώλεια μάζας σε σχέση με την αρχική για τις 5 ώρες δοκιμής σε μηχανική διάβρωση-σπηλαίωση.....	58

1 Επιφανειακές κατεργασίες

1.1 Μεταλλικά Υλικά

Ορίζονται τα υλικά τα οποία αποτελούνται από ένα ή περισσότερα μεταλλικά στοιχεία, όπως σίδηρο (Fe) , αλουμίνιο (Al) , χαλκό (Cu), τιτάνιο (Ti) , νικέλιο (Ni) και πολλές φορές από μη μεταλλικά στοιχεία όπως άνθρακα (C), άζωτο (Z), οξυγόνο (O). Τα άτομα τους διατάσσονται πολύ οργανωμένα και πυκνά [3].

Τα κύρια τους χαρακτηριστικά είναι η υψηλή ολκιμότητα , η σχετικά υψηλή μηχανική αντοχή , η αντοχή στην κάμψη, ενώ συγχρόνως είναι καλοί αγωγοί του ηλεκτρισμού και της θερμότητας [2].

Ως κράμα ορίζεται το μεταλλικό υλικό όπου εμπεριέχει προσθήκες ενός ή παραπάνω μετάλλων ή μη μεταλλικών στοιχείων όπως ο χάλυβας παραδείγματος χάρη που είναι κράμα σιδήρου με προσθήκη άνθρακα [2].

1.2 Επιφανειακές κατεργασίες μεταλλικών υλικών

Ο όρος επιφανειακή κατεργασία χρησιμοποιείται για να περιγραφεί ένα μεγάλο φάσμα διεργασιών οι οποίες τροποποιούν τα εξωτερικά στρώματα του υλικού ενός δομικού στοιχείου , έτσι ώστε να βελτιωθεί η μικροδομή ή/και οι μηχανικές ιδιότητες του δομικού στοιχείου ή να τροποποιηθεί η τοπογραφία της επιφάνειάς τους. Αυτό απαιτείται ώστε το δομικό στοιχείο να ικανοποιεί τις προϋποθέσεις λειτουργίας στο μηχανικό ή χημικό του περιβάλλον και αποτελεί το τελευταίο στάδιο κατεργασίας ενός τελικού εξαρτήματος πριν αυτό τεθεί σε λειτουργία [1].

Η επιπλέον κατεργασία του αντικειμένου επιτρέπεται και υλοποιείται μόνο στην περίπτωση συντήρησης του δομικού στοιχείου ή διόρθωσής του [1]. Κύριο χαρακτηριστικό τους είναι ότι οι επιφανειακές κατεργασίες αφορούν στο εξωτερικό περίβλημα του εκάστοτε υλικού και κυμαίνονται σε πάχη από μερικά μη έως mm, ενώ αποτελούν καθοριστικό παράγοντα για αποφυγή αστοχιών των μεταλλικών υλικών κατά τη λειτουργία τους , διότι έχει παρατηρηθεί ότι ο τόπος έναρξης των αστοχιών αυτών είναι το επιφανειακό-εξωτερικό τμήμα των υλικών αυτών [1].

1.2.1 Κατηγορίες επιφανειακών κατεργασιών

Οι δύο κύριες κατηγορίες επιφανειακών κατεργασιών είναι οι ακόλουθες:

Κατεργασίες επιφανειακής ενίσχυσης του υλικού ώστε να αποσβένονται οι μηχανικές φορτίσεις που ασκούνται στο υλικό και να μειωθεί η επιβλαβής για το υλικό δράση των χημικών παραγόντων [1].

Κατεργασίες εξομάλυνσης του ανάγλυφου ή χάραξης οι οποίες έχουν σκοπό την αλλαγή στη μικρογεωμετρία της επιφάνειας του υλικού αφαιρώντας το [1], παραδείγματος χάριν, με τεχνικές λείανσης όπως η τórνευση , με τεχνικές επιφανειακής διαμόρφωσης όπως η ηλεκτροδιάβρωση , με τεχνικές μαρκαρίσματος όπως το laser marking και άλλες [1].

1.2.2 Τεχνικές επιφανειακής ενίσχυσης υλικών

Οι τεχνικές με τις οποίες υλοποιείται η ενίσχυση των υλικών κατατάσσονται σε δυο μεγάλες ομάδες.

Η πρώτη ομάδα επιφανειακών κατεργασιών εμπεριέχει τις τεχνικές που έχουν σκοπό να δημιουργήσουν μια προστατευτική επικάλυψη (coating) που μπορεί να είναι μεταλλική, κεραμική ή μεταλλοκεραμική επικάλυψη και εν τέλει καθίσταται ως η τελική εξωτερική επιφάνεια του μεταλλικού στοιχείου και επιπλέον έχουν ως αποτέλεσμα την αύξηση του πάχους του εξωτερικού τμήματος του υλικού . Πρέπει να σημειωθεί όμως ότι η αύξηση αυτή είναι μικρότερου πάχους σε σύγκριση με το συνολικό μεταλλικό στοιχείο και το υλικό επικάλυψης έχει ανώτερες μηχανικές ιδιότητες από το υλικό του μεταλλικού στοιχείου. Οι τρόποι με τους οποίους δημιουργούνται οι επικαλύψεις αυτές είναι με θερμικό ψεκασμό (thermal spraying), ηλεκτρολυτικά (electrochemical coatings) και με φυσική ή χημική εναπόθεση από ατμούς (physical or chemical vapor deposition, PVD ή CVD αντίστοιχα [1].

Η δεύτερη ομάδα επιφανειακών κατεργασιών εμπεριέχει τις τεχνικές που αποσκοπούν στην βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του μετάλλου βάσης χωρίς ή με την προσθήκη τουλάχιστον ενός χημικού στοιχείου σε επιφανειακό στρώμα του υλικού [1]. Χαρακτηριστικό των τεχνικών αυτών είναι ότι η εξωτερική επιφάνεια του μεταλλικού υλικού παραμένει η ίδια πριν και μετά την κατεργασία αλλά έχοντας αύξηση στο βάθος κατεργασίας (case depth) [1].

Για να επιτευχθεί η αύξηση της σκληρότητας του υλικού , η αύξηση της αντοχής στη φθορά και η αύξηση της αντοχής στην τριβή με τις τεχνικές τροποποίησης του ίδιου του μετάλλου βάσης χωρίς την προσθήκη άλλου στοιχείου, επιτυγχάνεται μέσω της μεταβολής στη μικροδομή του επιφανειακού στρώματος του υλικού ή αλλιώς με την εισαγωγή θλιπτικών τάσεων σε επιφανειακό στρώμα του μετάλλου [1]. Αυτό έχει σαν αποτέλεσμα στην αύξηση της μηχανικής αντοχής του δομικού στοιχείου σε κόπωση άλλα και στην

καλύτερη συμπεριφορά του όταν χρησιμοποιείται σε διαβρωτικό περιβάλλον υπό τάση [1].

Οι τρόποι με τους οποίους μπορεί να γίνει αυτό είναι δύο . Με **μηχανικό** όπως είτε με σφαιροβολή είτε με εφαρμογή κρουστικών κυμάτων laser αλλά και με **θερμικό** όπως η φλογοβαφή και η επαγωγική βαφή [1].

Οι παραπάνω τεχνικές λοιπόν επιφανειακής ενίσχυσης των μεταλλικών υλικών έχουν ως κύριο μέλημα τους τη συνολική προστασία της μηχανολογικής κατασκευής ώστε να επιμηκυνθεί η διάρκεια ζωής της και να συμβάλλουν στην ομαλή λειτουργία που επιδιώκεται .

Έτσι οι επιφανειακές καταπονήσεις που μπορούν να αντιμετωπίζονται είναι οι εξής:

- **Φθορά λόγω τριβής (friction wear)**, που προκαλείται λόγω της επαφής και της σχετικής κίνησης δομικού στοιχείου με τις συζυγείς επιφάνειες άλλων στερεών.
- **Διάβρωση (corrosion)**, όταν το δομικό στοιχείο θα πρέπει να λειτουργήσει σε υγρό περιβάλλον που ενδέχεται να περιέχει δραστικά ιόντα.
- **Οξειδωση (oxidation)**, όταν η επιφάνεια δομικού στοιχείου πρόκειται να δεχθεί τη χημική δράση οξειδωτικών αερίων , η οποία ενεργοποιείται συνήθως σε σχετικά υψηλές θερμοκρασίες.
- **Μηχανική Διάβρωση (erosion)**, όταν η επιφάνεια δομικού στοιχείου υφίσταται τη δράση ρευστών ή ρευστών που περιέχουν φυσαλίδες αερίων ή στερεά σωματίδια.
- **Μηχανική ή θερμική κόπωση (fatigue or thermal fatigue)**, η οποία εκδηλώνεται , συνηθέστερα με την έναρξη ρωγμάτωσης επιφανειακά του δομικού στοιχείου, εξαιτίας της εναλλασσόμενης μηχανικής φόρτισης ή μετατοπίσεων, ή λόγω της εναλλαγής της θερμοκρασίας λειτουργίας της κατασκευής.

1.2.3 Τεχνικές δημιουργίας επικαλύψεων

Γενικότερα τεχνικές δημιουργίας επικαλύψεων ορίζονται εκείνες οι διεργασίες που εμπεριέχουν κατεργασίες όπου ένα υλικό με διαφορετική χημική σύσταση από το μέταλλο βάσης εναποτίθεται δημιουργώντας ένα επιπλέον στρώμα το οποίο ονομάζεται επίστρωμα (overlayer) ή επικάλυψη (coating) [1]. Επίσης να σημειωθεί ότι το υλικό που εναποτίθεται έχει ιδιότητες ίδιες με τις ιδιότητες επιφανείας του τελικού δομικού στοιχείου που θα δημιουργηθεί. Ταξινομώντας τις τεχνικές δημιουργίας επικαλύψεων με βάση τη φυσική κατάσταση με την οποία εναποτίθεται το υλικό στο μέταλλο βάσης έχουμε τις εξής κατηγορίες

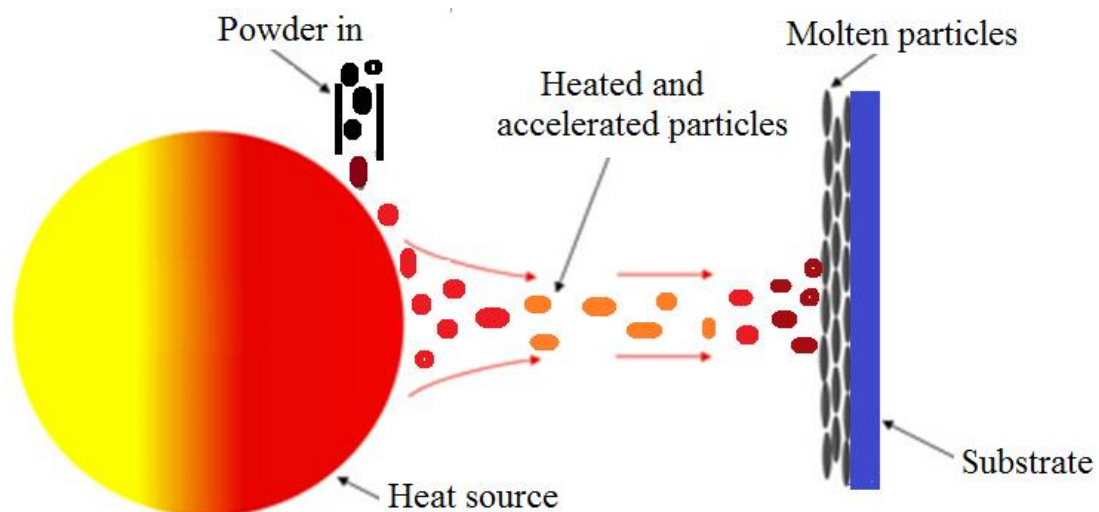
- Σε αέρια κατάσταση έχουμε τις τεχνικές με φυσική εναπόθεση ατμών (PVD) και χημική εναπόθεση ατμών (CVD).
- Σε υγρή κατάσταση του υλικού προς εναπόθεση έχουμε τη χημική

εναπόθεση, την ηλεκτροχημική εναπόθεση και την εναπόθεση από κολλοειδή συστήματα (Sol gel).

- Τέλος, σε τετηκυία φυσική κατάσταση του υλικού προς εναπόθεση έχουμε την επιγύμωση με τεχνικές συγκόλλησης, τον εμπότισμό εν θερμώ και τον θερμικό ψεκασμό που θα αναλυθεί εκτενέστερα παρακάτω.

1.3 Θερμικός ψεκασμός

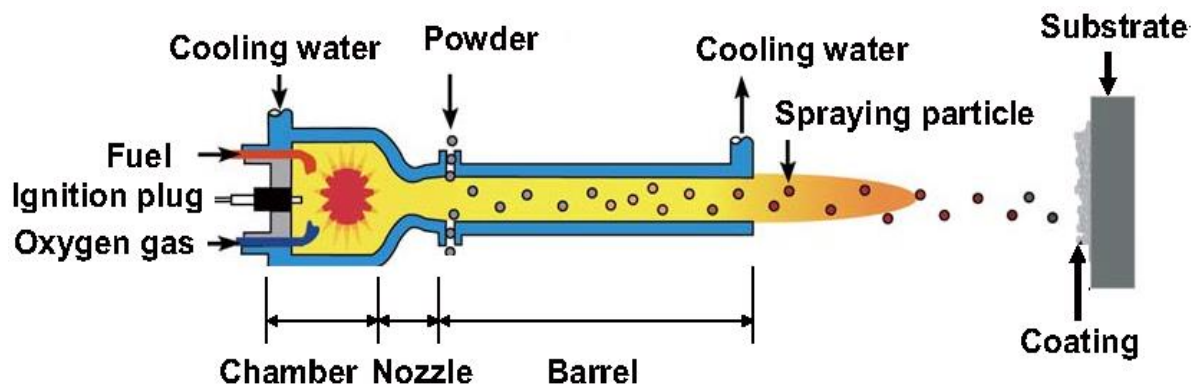
Ο θερμικός ψεκασμός (thermal spray) ανήκει στις τεχνικές εναπόθεσης υλικού από τετηκυία κατάσταση. Γενικότερα εμπεριέχει όλες εκείνες τις τεχνικές κατά τις οποίες στερεά σωματίδια μετάλλων, κεραμικών ή μίγματός τους, συμπαρασύρονται από τη ροή του αδρανούς αερίου και αυτά μέσω της κινητικής ενέργειας που λαμβάνουν είτε επιταχύνονται, είτε αποκτούν θερμική ενέργεια διερχόμενα από κάποιο χώρο με υψηλή θερμοκρασία [1]. Έπειτα, τα υψηλότερης ενέργειας σωματίδια προσκρούουν στο υπόστρωμα στερεάς κατάστασης και αποβάλλουν σχεδόν αμέσως τη συνολική τους ενέργεια δομώντας λοιπόν την επιθυμητή επικάλυψη [1]. Ως εκ τούτου οι τεχνικές θερμικού ψεκασμού είναι συνήθως οι χρησιμοποιούμενες μέθοδοι για την αποκατάσταση μεταλλικών υλικών και την τροποποίηση των ιδιοτήτων του επιφανειακού στρώματος που εφαρμόζονται σε πολλές βιομηχανίες, ενώ επιπλέον χρησιμοποιείται στους τομείς της αεροδιαστημικής βιομηχανίας, της αυτοκινητοβιομηχανίας και της ναυτιλίας [4–5]. Εν κατακλείδι, η τεχνολογία αυτή επιτρέπει την παράταση της διάρκειας ζωής των υλικών, τη βελτίωση των μηχανικών τους ιδιοτήτων και την αύξηση της απόδοσης λειτουργίας των μηχανολογικών εξαρτημάτων [8].



Εικόνα 1 - Διαδικασία θερμικού ψεκασμού [31]

1.3.1 Θερμικός ψεκασμός με φλόγα υψηλής ταχύτητας (HVOF)

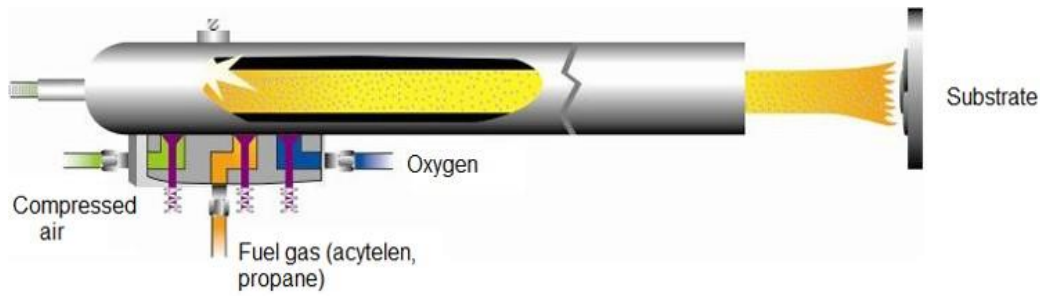
Μία από τις πιο γνωστές και κύρια μέθοδος θερμικού ψεκασμού είναι η **HVOF (High Velocity Oxygen Flame)**. Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται συχνότερα επειδή η διαδικασία χαρακτηρίζεται από την υψηλή ταχύτητα σωματιδίων που επιτυγχάνεται (750-1.100m/s), τη σχετικά χαμηλή θερμοκρασία -που είναι μικρότερη των 4500 βαθμών κελσίου- και το σύντομο χρόνο έκθεσης των σωματιδίων στο ρεύμα, με αποτέλεσμα τη χαμηλή περιεκτικότητα σε οξειδία τα οποία κυμαίνονται σε ποσοστό 1-5% , ελάχιστο πορώδες περίπου 1-2% και πρόσφυση στο υπάρχον υπόστρωμα πολύ ισχυρή [1-6-7].



Εικόνα 2 - Θερμικός ψεκασμός με HVOF [32]

1.3.2 Θερμικός ψεκασμός με χρήση κάνης εκτόνωσης (D-gun)

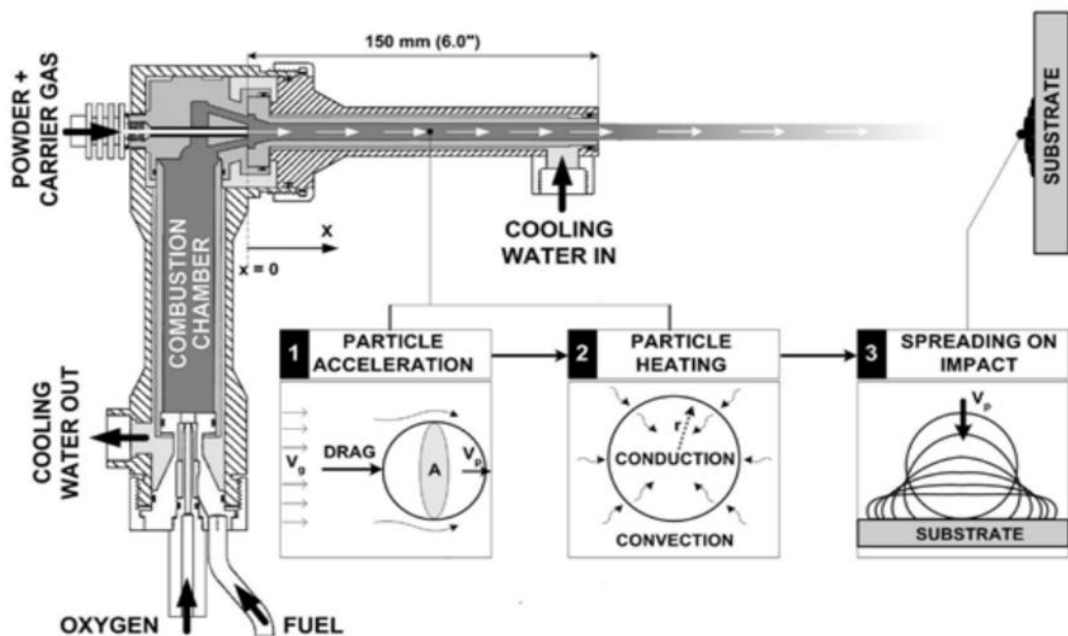
Μία από τις 2 παραλλαγές της τεχνικής αυτής είναι ο ψεκασμός **με χρήση κάνης εκτόνωσης (Detonation gun spraying , D-gun)**. Στη συγκεκριμένη τεχνική η θερμότητα διοχετεύεται μέσω εκρήξεων οι οποίες είναι ελεγχόμενες καθώς το μίγμα οξυγόνου-ακετυλενίου αναφλέγεται με τη βοήθεια ηλεκτρικού σπινθήρα. Παράλληλα του επιμήκους άξονα του κυλινδρικού αυλού εισάγεται σκόνη του προς απόθεση υλικού η οποία επιταχύνεται από τα αέρια που εκλύονται από την καύση και εξέρχεται από το δαυλό με υπερηχητική ταχύτητα περίπου 750 m/s προσπίπτοντας στο υπόστρωμα σχηματίζοντας έτσι επίστρωμα υψηλής ποιότητας.



Εικόνα 3 - Θερμικός ψεκασμός τεχνική D-gun [33]

1.3.3 Θερμικός ψεκασμός τεχνική Jet-Kote

Η δεύτερη παραλλαγή της HVOF είναι η τεχνική **Jet-Kote** όπου με τη συγκεκριμένη τεχνική η θερμότητα διοχετεύεται μέσω της ανάφλεξης μίγματος υδρογόνου-οξυγόνου σε θάλαμο υψηλής πίεσης. Τα καυσαέρια που μεταφέρουν σκόνη του υλικού που είναι προς απόθεση εξέρχονται από το δαυλό μέσω ενός ακροφυσίου το οποίο είναι μικρό σε διάμετρο ώστε να επιτευχθούν ταχύτητες της τάξης των 1.100 m/s.



Εικόνα 4 - Τεχνική Jet-Kote [34]

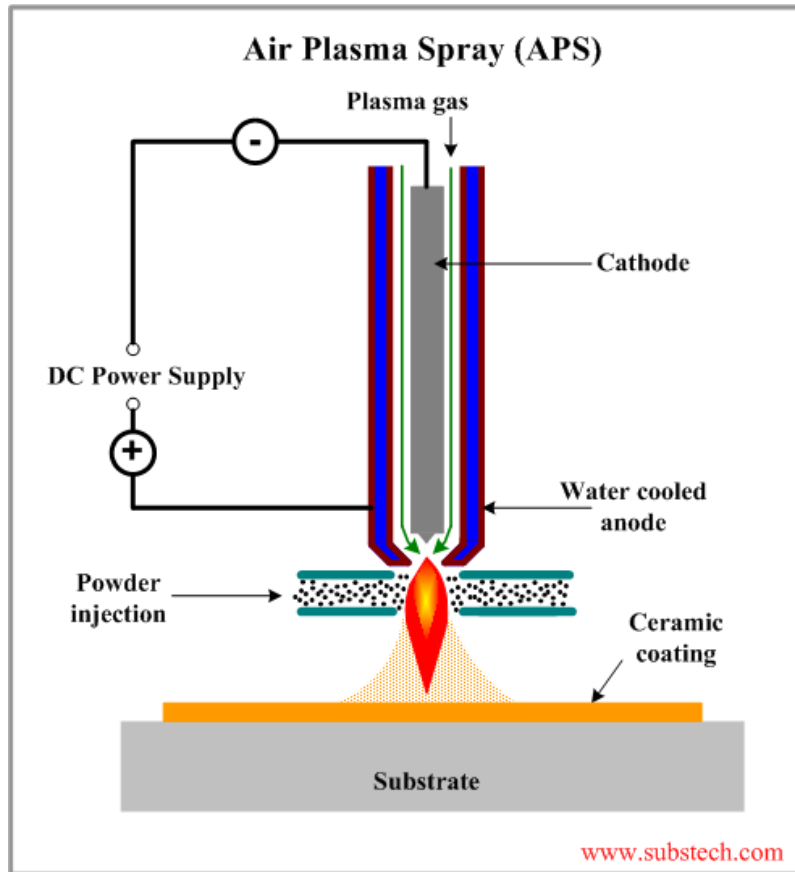
1.3.4 Θερμικός ψεκασμός πλάσματος (Plasma Spraying, PSP)

Σε αυτή την τεχνική εντός του εσωτερικού της κάννης ψεκασμού από μια γεννήτρια συνεχούς ρεύματος προκαλείται ηλεκτρική εκκένωση με υψηλή τάση μεταξύ δύο μη αναλισκόμενων ηλεκτροδίων. Το αδρανές αέριο το οποίο είναι συνήθως αργό ή μίγμα αργού με άζωτο, ήλιο ή υδρογόνο διοχετεύεται ανάμεσα στα ηλεκτρόδια, θερμαίνεται και ιονίζεται πλήρως. Έτσι το δημιουργούμενο πλάσμα υψηλό σε θερμοκρασία που εξέρχεται του ακροφυσίου της κάννης σε φλόγα υψηλής θερμοκρασίας (4.500-20.000°C) και ταχύτητας (200-600 m/s) ενώ το προς εναπόθεση υλικό εξέρχεται σε μορφή κόνεως και τροφοδοτείται κάθετα προς τη φλόγα πλάσματος. Το περιβάλλον στο οποίο εκτελείται ο θερμικός ψεκασμός προσδιορίζει και τις τρεις παραλλαγές της τεχνικής αυτής που είναι ο ατμοσφαιρικός ψεκασμός πλάσματος, ο ψεκασμός πλάσματος εν κενώ και ο ψεκασμός πλάσματος χαμηλής πίεσης.

1.3.5 Ψεκασμός πλάσματος στον αέρα (Air Plasma Spraying, APS)

Η κύρια εφαρμογή της συγκεκριμένης τεχνικής είναι για τη δημιουργία κεραμικών επιστρωμάτων λαμβάνοντας υπ' όψιν ότι οι μεταλλικές σκόνες στον αέρα και σε μεγάλες θερμοκρασίες οξειδώνονται [10]. Η μέθοδος χρησιμοποιεί ένα ηλεκτρικό τόξο ιονίζοντας αργού που ρέει μέσα από αυτό και μετατρέπεται σε θερμό πλάσμα σε θερμοκρασία περίπου 8300°C [11]. Το κεραμικό υλικό σε μορφή σκόνης εγχέεται στον πίδακα πλάσματος όπου οι κεραμικοί κόκκοι λιώνουν και κινούνται στο ρεύμα του θερμού αερίου προς την επιφάνεια του υποστρώματος [11]. Όταν τα τετηγμένα σωματίδια προσκρούουν στην επιφάνεια του υποστρώματος στερεοποιούνται με τη μορφή πιτσιλίσματος [11].

Η προκύπτουσα μικροδομή αποτελείται από τους κόκκους και τους επιμήκεις πόρους που τεντώνονται προς την κατεύθυνση παράλληλα με την επιφάνεια του υποστρώματος [11]. Η ταχύτητα κίνησης των σωματιδίων που επιτυγχάνεται κυμαίνεται μεταξύ 200 και 400 m/s, με το πορώδες του λαμβανόμενου επιστρώματος να είναι 8-10% και να έχει πολύ καλή πρόσφυση με το υπόστρωμα [10].



Εικόνα 5 - Ψεκασμός πλάσματος στον αέρα [35]

2 Κράματα υψηλής εντροπίας

2.1 Βασικές έννοιες

Τα κράματα υψηλής εντροπίας είναι κράματα τα οποία έχουν κεντρίσει το ενδιαφέρον των επιστημόνων τα τελευταία χρόνια λόγω των μοναδικών συνθέσεων που έχουν, των μικροδομών τους αλλά και των ρυθμιζόμενων ιδιοτήτων τους [13].

Ως κράματα υψηλής εντροπίας ορίζονται εκείνα τα κράματα τα οποία αποτελούνται από 5 ή περισσότερα μέταλλα σε ισομοριακές αναλογίες ή σχεδόν ισομοριακές συνθέσεις για να σχηματίσουν κράματα, έτσι ώστε να αποφευχθεί η έννοια του «βασικού στοιχείου» [13,14].

2.2 Φαινόμενο υψηλής εντροπίας

Στη θερμοδυναμική ένα σύστημα υπό ισοθερμικές και ισοβαρείς συνθήκες τείνει να προσπαθεί να ελαχιστοποιήσει την ελεύθερη ενέργεια Gibbs , και αυτό διότι η ισορροπία επιτυγχάνεται όταν η ελεύθερη ενέργεια Gibbs φτάσει σε μία ελάχιστη τιμή. Για την ελεύθερη ενέργεια ενός συστήματος ισχύει η παρακάτω σχέση:

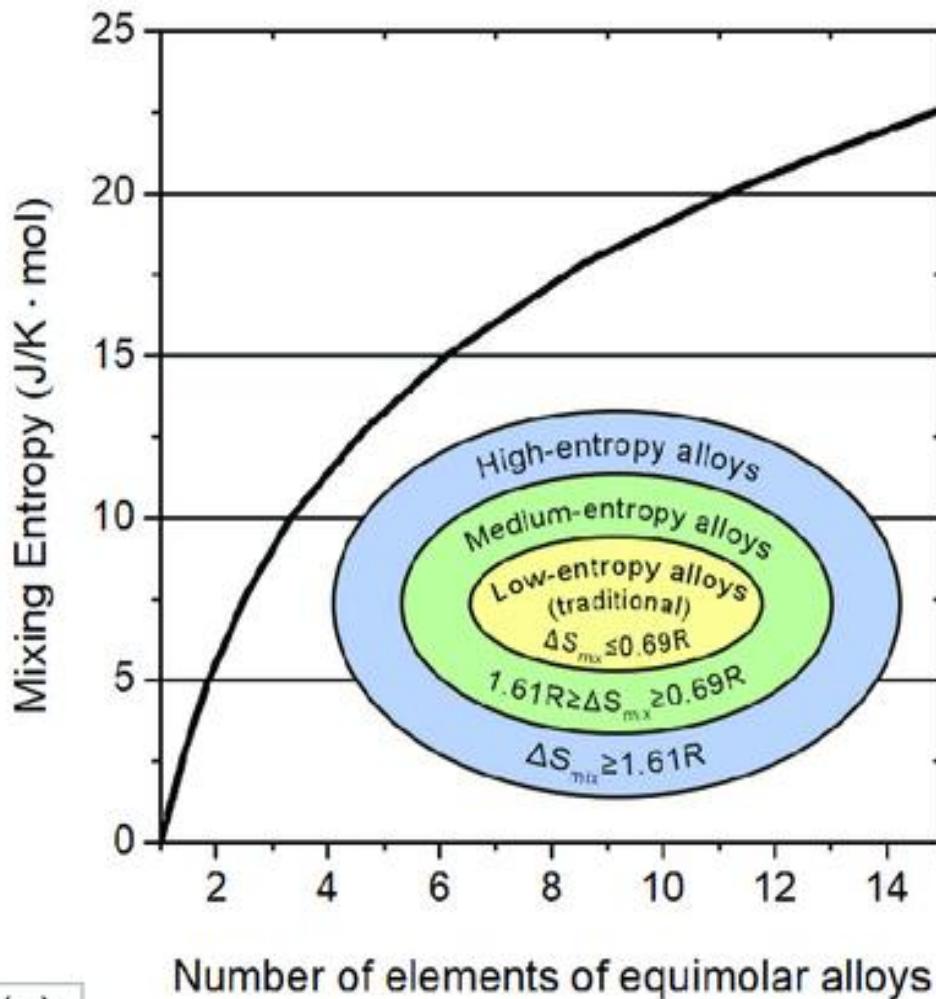
$$G = H - TS \quad \text{(a)} \quad [15]$$

Έτσι παρατηρείται ότι για μια δεδομένη θερμοκρασία η εντροπία (S) και η ενθαλπία (H) ενός συστήματος συνδέονται άμεσα με τον προσδιορισμό της κατάστασης ισορροπίας [15]. Για το λόγο αυτό όταν για ένα κράμα απαιτείται η πρόβλεψη κατάστασης ισορροπίας του συγκρίνονται πολλές φορές οι αλλαγές της ελεύθερης ενέργειας από τη στοιχειακή κατάσταση σε άλλες καταστάσεις ώστε να επιτευχθεί ο προσδιορισμός της κατάστασης με τη χαμηλότερη ελεύθερη ενέργεια ανάμειξης (ΔG_{mix}) [15]. Από την εξίσωση (a), προκύπτει ότι οι διαφορές στην ελεύθερη ενέργεια (ΔG_{mix}), την ενθαλπία (ΔH_{mix}) και την εντροπία (ΔS_{mix}) μεταξύ των στοιχειακών και μικτών καταστάσεων σχετίζονται με τη σχέση (b):

$$\Delta G_{mix} = \Delta H_{mix} - T\Delta S_{mix} \quad \text{(b)} \quad [15]$$

Κατά την υπόθεση του Boltzmann όταν ένα ισομοριακό κράμα n- στοιχείου που αλλάζει από μία στοιχειακή κατάσταση σε μία τυχαία κατάσταση διαλύματος μπορεί να υπολογισθεί η ανάμιξη διαμορφωτικής εντροπίας με τον παρακάτω τύπο (c):

$$\Delta S_{mix} = R \ln(n) \quad \text{(c)} \quad [15]$$



Εικόνα 6 - Η εντροπία ανάμειξης ως συνάρτηση του αριθμού των στοιχείων για ισομοριακά κράματα σε εντελώς διαταραγμένες καταστάσεις [36]

Βάσει του διαγράμματος της εικόνας 6 παρατηρείται ότι τα κράματα υψηλής εντροπίας αποτελούνται από 5 έως 13 μεταλλικά στοιχεία. Βασική προϋπόθεση για να επιτευχθεί ο σχηματισμός φάσεων στερεού διαλύματος, είναι η εντροπία ανάμειξης να είναι τόσο υψηλή ώστε να αντισταθμίσει την ενθαλπία ανάμειξης στα πιο πολλά συστήματα κραμάτων για αυτό το λόγο επιβάλλεται ως κατώτερο όριο τα 5 στοιχεία όπως παρατηρείται και στο σχήμα [15].

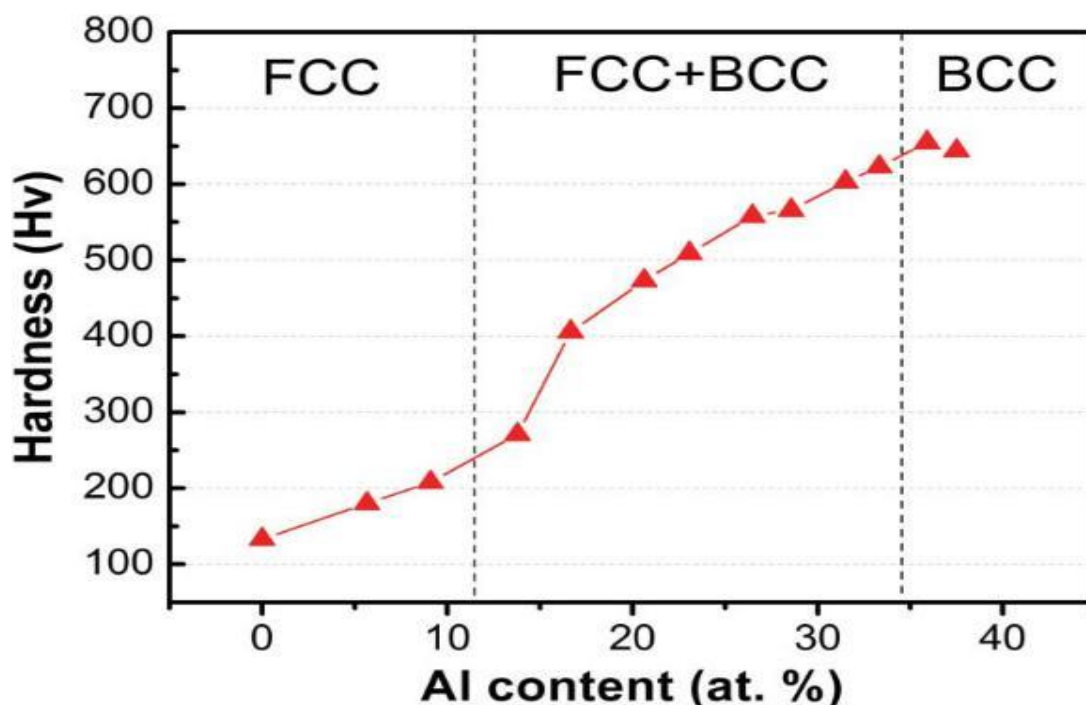
Επιπλέον παρατηρείται ότι ανάλογα με την εντροπία ανάμειξής τους στην κατάσταση τυχαίου διαλύματος τα κράματα κατατάσσονται σε 3 κατηγορίες περίπου. Τα κράματα χαμηλής εντροπίας (παραδοσιακά κράματα) που αποτελούνται από 1 έως 2 στοιχεία, κράματα μέσης εντροπίας τα οποία αποτελούνται από 2 έως 4 στοιχεία και τα κράματα υψηλής εντροπίας με τουλάχιστον 5 στοιχεία [15].

2.3 Φαινόμενο Cocktail

Ο συγκεκριμένος όρος αρχικά χρησιμοποιήθηκε στο χώρο της ακουστικής περιγράφοντας την ικανότητα εστίασης σε ένα μόνο άτομο κατά την ομιλία του παρά τον θόρυβο που μπορεί να επικρατούσε επιπλέον γύρω του [13]. Το συγκεκριμένο φαινόμενο για τα μεταλλικά υλικά πρώτη φορά χρησιμοποιήθηκε από τον καθηγητή S. Ranganathan όπου αρχικά σήμαινε ένα «ευχάριστο, απολαυστικό μείγμα» και κατέληξε να σημαίνει ένα συνεργατικό μείγμα με απρόβλεπτο αποτέλεσμα και με άθροισμα μεγαλύτερο από το άθροισμα των μερών του [12].

Για αυτό και στα κράματα υψηλής εντροπίας οι ιδιότητές τους σχετίζονται με τις ιδιότητες των στοιχείων από τα οποία αποτελούνται, αλλά πρέπει να ληφθεί επιπλέον υπ' όψιν ότι πέραν των ιδιοτήτων των μεμονωμένων στοιχείων λαμβάνεται υπ' όψιν και η αλληλεπίδραση μεταξύ των στοιχείων αυτών [16].

Για παράδειγμα, το αλουμίνιο (Al) είναι ένα μαλακό στοιχείο με χαμηλό σημείο τήξης [16]. Παρ' όλα αυτά, μπορεί στην πραγματικότητα να σκληρύνει τα κράματα υψηλής εντροπίας [16]. Η εικόνα 7 απεικονίζει τη σκληρότητα του κράματος **AlxCoCrCuFeNi** ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε αλουμίνιο (Al). Φαίνεται καθαρά ότι το κράμα σκληραίνει σημαντικά με την προσθήκη του αλουμινίου [16].



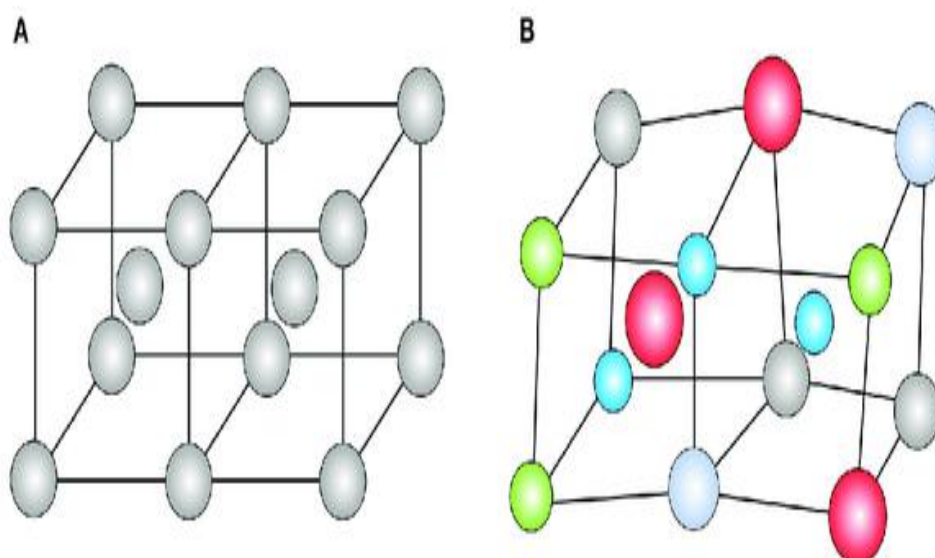
Εικόνα 7 - Διάγραμμα σκληρότητας των κραμάτων $Al_xCoCrCuFeNi$ ως συνάρτηση της περιεκτικότητας σε AL [16]

2.4 Φαινόμενο βραδείας διάχυσης

Στα HEAs το φαινόμενο της διάχυσης τείνει να έχει βραδύ ρυθμό [12]. Αυτό οφείλεται, κατά τον Yen, στο συνδυασμό του ότι ο μετασχηματισμός των φάσεων που εξαρτώνται από την ατομική διάχυση προϋποθέτουν τη συνεργατική διάχυση των στοιχείων για να πραγματοποιηθεί ο διαχωρισμός ισορροπίας μεταξύ των φάσεων και επιπλέον στο ότι η παραμόρφωση του πλέγματος εμποδίζει την ατομική κίνηση [15]. Επιπρόσθετα, σε μελέτη που πραγματοποίησε μελετήθηκε σε HEAs ο σχηματισμός θέσεων και η αναλογία σύνθεσής τους και συγκρίνοντας τους συντελεστές διάχυσης για τα στοιχεία σε καθαρά μέταλλα, ανοξείδωτους χάλυβες και HEAs, διαπίστωσε ότι η σειρά των ρυθμών διάχυσης ήταν χαμηλή, με το μεγαλύτερο ρυθμό διάχυσης να διαπιστώνεται στα καθαρά μέταλλα, έπειτα στους ανοξείδωτους χάλυβες και τέλος στα HEAs [13].

2.5 Έντονη επίδραση παραμόρφωσης πλέγματος

Η έντονη επίδραση παραμόρφωσης πλέγματος στα HEAs πραγματοποιείται από τα μεγέθη ατόμων που είναι διαφορετικά μεταξύ τους αφού αποτελούνται από διαφορετικά στοιχεία και το πλέγμα είναι παραμορφωμένο σε μεγάλο βαθμό [12]. Σε κάθε θέση του πλέγματος η μετατόπιση είναι εξαρτώμενη από το άτομο το οποίο καταλαμβάνει τη θέση αυτή και τους τύπους ατόμων στο τοπικό του περιβάλλον [12].



Εικόνα 8 - Οι απεικονίσεις (A) ενός τέλει πλέγματος BCC σε καθαρά μέταλλα και (B) ενός παραμορφωμένου πλέγματος BCC σε κράματα πολλαπλών συστατικών [37]

3 Χαρακτηριστικά κραμάτων υψηλής εντροπίας

Πριν την παράθεση των ενοτήτων και υποενοτήτων του παρόντος κεφαλαίου, παρατίθεται συγκεντρωτικός πίνακας των συστημάτων που μελετήθηκαν από ερευνητές τα τελευταία χρόνια, καθώς για τα εν λόγω συστήματα έχει αναπτυχθεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον λόγω των πολύ καλών ιδιοτήτων που εμφανίζουν και της δυναμικής τους χρησιμότητας σε μελλοντικές εφαρμογές.

Πίνακας 1 - Συστήματα HEAs που αναλύθηκαν από ερευνητές

A/A	Σύστημα	Μέθοδος Παράγωγής	Χρήσεις	Αναφορά
1	Al0.1CoCrFeNi	Τήξη τόξου εν κενό ακολουθούμενη από θερμή ισοστατική πίεση	Αντιδιαβρωτικές εφαρμογές(θαλάσσιες και υπεράκτιες βιομηχανίες)	[27]
2	CoCrFeMnNi	Τήξη τόξου και χύτευση υπό καθαρή ατμόσφαιρα	Σε περιβάλλον λειτουργίας -203.15-799.85°C	[19]
3	Al0.5CoCrCuFeNi	Τήξη τόξου και χύτευση σε θάλαμο κενού	Σε περιβάλλον λειτουργίας 0-900°C	[18]
4	CoCrFeNiTiMo	Double cathode glow discharged method(επικάλυψη)	Αντιδιαβρωτικές εφαρμογές	[28]
5	(TiZrNbHfTa)N	Co-sputtering(επικάλυψη)	Βιοϊατρικές εφαρμογές	[21]
6	(TiZrNbHfTa)C			
7	FeCoCrAlNiTi	Χημική αντίδραση σκόνη Fe με σκόνη Co-Cr-Al-Ni-Ti(επικάλυψη)	Αντιδιαβρωτικές εφαρμογές	[29]
8	AlCoCrFeNi	Θερμικός ψεκασμός με HVOF(επικάλυψη)	Αντιδιαβρωτικές εφαρμογές	[30]
9	FeCoCrNi	Gas atomization and hot extrusion	Αντιδιαβρωτικές εφαρμογές	[20]
10	AlCrFe1.5MnNi0.5	Τήξη τόξου και χύτευση	Σε περιβάλλον λειτουργίας 0-800°C	[23]
11	FeCoCrAlNi	Επιφανειακή κραματοποίηση με laser	Αντιδιαβρωτικές εφαρμογές	[22]
12	Al1.5CrFeMnTi	Τήξη τόξου και χύτευση σε υδρόψυκτη εστία χαλκού	Σε περιβάλλον λειτουργίας 750-1200°C	[26]

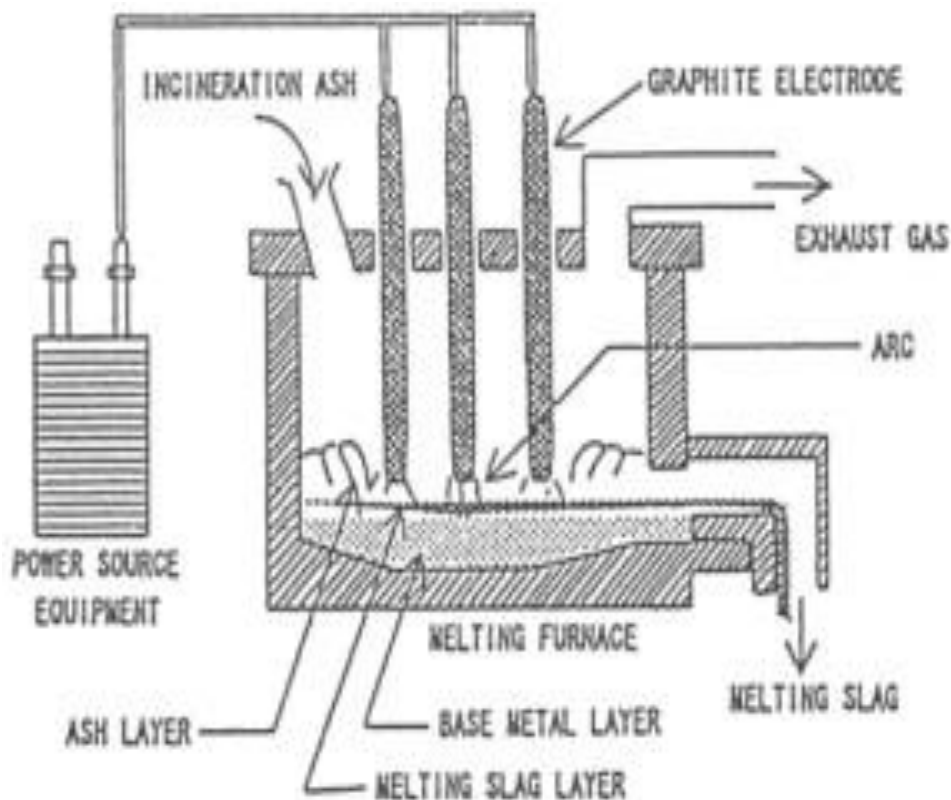
3.1 Τρόποι παρασκευής HEAs

Για την κατασκευή των HEAs, έχουν αναπτυχθεί διάφορες μέθοδοι κατασκευής σχετικά με την εφαρμογή αυτών των επιστρώσεων. Κάποιες μέθοδοι που χρησιμοποιούνται είναι η ανάμειξη (**blending**), η τήξη τόξου (**arc melting**) ακολουθούμενη από μηχανική άλεση (**mechanical milling**), η μηχανική κραματοποίηση (**mechanical alloying**) και η κονιορτοποίηση αερίου (**gas atomization**) [17]. Παρακάτω θα περιγραφούν μερικές μέθοδοι από τις παραπάνω που βρέθηκαν.

3.1.1 Τεχνική τήξης τόξου

Η δομή ενός κλιβάνου τήξης ηλεκτρικού τόξου (Εικόνα 9) αποτελείται από το σώμα του κλιβάνου, επενδυμένο με πυρίμαχη επένδυση, ένα τεχνητό ηλεκτρόδιο γραφίτη που διεισδύει στο εσωτερικό του κλιβάνου, μια παροχή ρεύματος για την τροφοδοσία ηλεκτρικής ενέργειας, μια είσοδο ώστε να εισέλθουν τα υπολείμματα, μια εξάτμιση και μια θύρα εξόδου. Αυτός ο τύπος κλιβάνου τήξης λειτουργεί με την εφαρμογή εναλλασσόμενου ρεύματος στο ηλεκτρόδιο, το οποίο είναι διατεταγμένο έτσι ώστε να παράγει τόξο που εκκενώνεται μέσα στον κλίβανο.

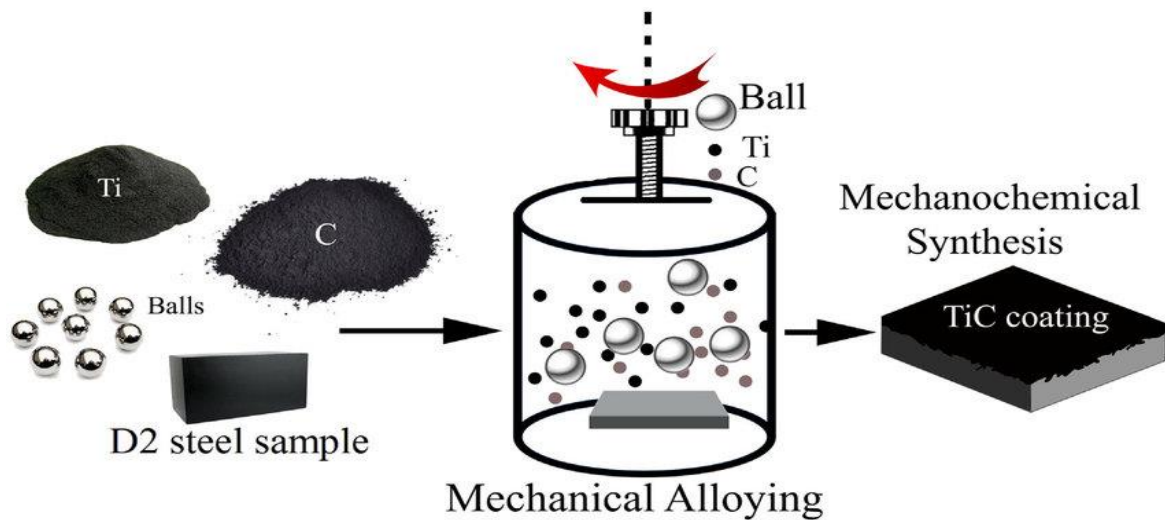
Η θερμότητα που παράγεται από το τόξο προκαλεί την τήξη των υπολειμμάτων στη μεταλλική βάση. Το τόξο δημιουργεί τόσο υψηλή θερμοκρασία που ακόμη και τα υπολείμματα που περιέχουν μέταλλο μπορούν να λιώσουν ομοιόμορφα μέσα σε σύντομο χρονικό διάστημα. Η λιωμένη σκωρία απομακρύνεται συνεχώς μέσω της θύρας εξόδου. Σβήνεται με νερό και αφαιρείται με μεταφορέα. Όλα τα συστατικά των υπολειμμάτων του αποτεφρωτήρα καίγονται εξ ολοκλήρου και στη συνέχεια απομακρύνονται με τα καυσαέρια [24].



Εικόνα 9 -Τεχνική τήξης τόξου [24]

3.1.2 Τεχνική μηχανικής κραματοποίησης

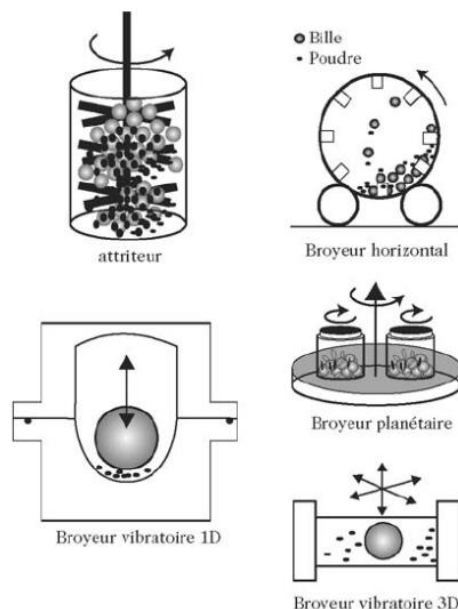
Η τεχνική μηχανικής κραματοποίησης είναι μια μέθοδος επεξεργασίας σκόνης στην οποία τα σωματίδια σκόνης περνούν από μια επαναλαμβανόμενη διαδικασία συγκόλλησης εν ψυχρώ, ρωγμάτωσης και επανασυγκόλλησης [25]. Η ψυχρή συγκόλληση και η ρωγμάτωση είναι δύο φαινόμενα αντίθεσης που εμπλέκονται στη διαδικασία άλεσης. Κατά τη διάρκεια του φρεζαρίσματος, οι σφαιρικές ενώσεις σπάνε και έτσι σπάνε τα σωματίδια σκόνης σε θραύσματα [25]. Κάτω από αυτές τις συγκρούσεις, τα σωματίδια αρχίζουν στη συνέχεια να συγκολλούνται εν ψυχρώ [25]. Στην Εικόνα 10 απεικονίζεται η τεχνική αυτή σε κράμα τιτανίου άνθρακα , αλλά η ίδια χρησιμοποιείται εξίσου και στα HEAs.



Εικόνα 10 - Τεχνική μηχανικής κραματοποίησης [25]

3.1.3 Τεχνική μηχανικής άλεσης

Η μηχανική άλεση είναι μία τεχνική κατά την οποία λαμβάνεται ένα μείγμα σκόνης μετάλλων τοποθετώντας τα σε ένα μύλο σφαιρών όπου στη συνέχεια υποβάλλονται σε σύγκρουση υψηλής ενέργειας από τις μπάλες. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα από το χρησιμοποιούμενο υλικό να δημιουργηθεί μία λεπτή διασπορά σωματιδίων οξειδίου (Εικόνα 11).



Εικόνα 11 - Τεχνική μηχανικής άλεσης-Διαφορετικοί τύποι σφαιρικού μύλου: μύλος φθοράς, οριζόντιος μύλος, πλανητικός μύλος και δονητικοί μύλοι 1D και 3D [38]

3.1.4 Στοιχεία διαδικασιών παραγωγής HEAs από έρευνες

Σε ερευνά τους πάνω στην επίδραση της θερμοκρασίας στις μηχανικές ιδιότητες του συστήματος **Al0.5CoCrCuFeNi** οι Che-Wei Tsai, Ming-hung Tsai, Jien-Wei Yeh και Chih-Chao Yang προετοίμασαν το συγκεκριμένο κράμα με τήξη τόξου και στη συνέχεια με χύτευση σε θάλαμο κενού [18]. Οι πρώτες ύλες που χρησιμοποιήθηκαν ήταν σε καθαρότητα 99 wt % [18]. Η δε τήξη πραγματοποιήθηκε με ρεύμα 500 A σε υδατοψυγμένη εστία χαλκού εν κενώ, με πίεση 0,01 torr αφού καθαρίστηκε με αργό τρεις φορές [18]. Να σημειωθεί ότι για να βελτιώσουν τη χημική ομοιογένεια του κράματος η χύτευση και στερεοποίηση επαναλήφθηκαν τουλάχιστον πέντε φορές και τα ομογενοποίησαν επιπλέον στους χίλιους βαθμούς κελσίου για έξι ώρες και μέσω έλασης εν ψυχρώ μείωσαν το τελικό πάχος των ελασμάτων κατά 80% του αρχικού πάχους [18].

Σε παρόμοια έρευνα πάνω στην επίδραση της θερμοκρασίας στις ιδιότητες των HEAs οι Otto, Dlouhy και Somsen χρησιμοποίησαν αυτή τη φορά ορθογώνια πλινθώματα του συστήματος **CoCrFeMnNi** τα οποία παρήχθησαν με χρήση τόξου και χύτευση σε καθαρή ατμόσφαιρα, πάλι με καθαρότητα πρώτων υλών 99 wt% [19]. Κατά την προετοιμασία πριν τη χύτευση έλιωσαν ένα μικρό κομμάτι Zr ώστε να δεσμεύσει τυχόν οξυγόνο που μπορεί να υπήρχε στην περιρρέουσα ατμόσφαιρα και ομογενοποίησαν πλήρως τα στοιχεία του συστήματος αναποδογυρίζοντας πέντε φορές τα **arc-melted buttons** πριν χυτευτούν στο καλούπι ορθογωνικού σχήματος από χαλκό [19]. Στη συνέχεια τα πλινθώματα καθαρίστηκαν με υδροχλωρικό οξύ και υπεροξείδιο υδρογόνου και ενθυλακώθηκαν σε αμπούλες χαλαζία που εκκενώθηκαν και ανοιπήθηκαν [19].

Τέλος αφού ψύχθηκαν, μέσω έλασης μορφοποιήθηκαν σε φύλλα τελικού πάχους 1,7mm [19]. Στη μέθοδο του gas atomization για τη μελέτη της μικροδομής και των μηχανικών ιδιοτήτων στράφηκαν οι Bin Liu, Jingshi Wang και Yonh Liu του συστήματος **FeCoCrNi** όπου τα ισοατομικά αυτά στοιχεία τήχθηκαν σε επαγωγικό θερμαινόμενο κλίβανο κενού και με το κράμα σε τετηκυία κατάσταση έπεσε μέσα σε κεραμικό σωλήνα όπου και ψεκάστηκε από αργό υψηλής καθαρότητας. Στη συνέχεια τα υγρά σταγονίδια που δημιουργήθηκαν αφέθηκαν στο θάλαμο κονιορτοποίησης, ψύχθηκαν και στερεοποιήθηκαν σε μορφή σκόνης [20].

3.2 Συστήματα HEAs και εφαρμογές τους

Γενικότερα ξέρουμε ότι στην ιατρική χρησιμοποιούνται μεταλλικά υλικά τα οποία είναι βιοσυμβατά όπως ο ανοξείδωτος χάλυβας το τιτάνιο και τα κράματα κοβαλτίου και χρωμίου [21]. Δύο από τα συστήματα τα οποία έχουν μελετηθεί μέχρι στιγμής στον τομέα αυτό είναι τα **(TiZrNbHfTa)N** και **(TiZrNbHfTa)C**. Σε δοκιμές βιοσυμβατότητας που έχουν γίνει έδειξαν ότι οι επικαλύψεις με τα παραπάνω δύο συστήματα όπου εξετάστηκαν δεν επέφεραν κυτταροτοξική απόκριση από τους οστεοβλάστες σε 24 και 72 ώρες[21]. Παρατηρήθηκε επίσης ότι τα κύτταρα είχαν καλή μορφολογία αλλά και προσκόλληση[21]. Επιπλέον για όλες τις ομάδες που ερευνήθηκαν η ανάλυση κυτταρικής βιωσιμότητας παρουσίασε ότι υπήρχε πολύ υψηλή αναλογία ζώντων κυττάρων σε σύγκριση με τα νεκρά κύτταρα.

Επιπροσθέτως παρατηρήθηκε ότι είχαν υψηλή σκληρότητα, αντοχή στη φθορά-διάβρωση και καλές βιοσυμβατές ιδιότητες[21]. Έτσι λοιπόν συμπεραίνουμε ότι επικαλύψεις από HEAs μπορούν να παίξουν καθοριστικό ρόλο σε έναν ταχύτατα εξελισσόμενο τομέα που είναι η ιατρική και κυρίως στο κομμάτι της ορθοπεδικής και οδοντιατρικής που η βιοσυμβατότητα των υλικών και ο ρυθμός φθοράς τους αποτελεί κύριο παράγοντα πραγμάτωσης απαιτητικών σε τεχνική χειρουργείων βελτιώνοντας το μετεγχειρητικό αποτέλεσμα άρα και την ποιότητα ζωής του ασθενούς.

Μια ακόμη εφαρμογή των HEAs θα μπορούσε να είναι στην πυρηνική βιομηχανία ως υλικά επένδυσης δοχείων υψηλής πίεσης σε πυρηνικά καύσιμα, αφού παρουσιάζουν πολύ υψηλή αντοχή στην ακτινοβολία και τη διάβρωση [13]. Σε έρευνα που πραγματοποίησε ο S.Zhang για την αντίσταση σε διάβρωση και σπηλαίωση του ανοξείδωτου χάλυβα 304 με επίστρωση κράματος υψηλής εντροπίας **FeCoCrAlNi**, παρατηρήθηκε ότι με τις βέλτιστες παραμέτρους ως προς τις διεργασίες και μέσω laser επετεύχθη αρκετά καλή μεταλλουργική συγκόλληση μεταξύ του υποστρώματος που ήταν ο χάλυβας και τις επικάλυψης που ήταν το συγκεκριμένο σύστημα υψηλής εντροπίας.

Η μικροσκληρότητα λόγω της επίστρωσης αυξήθηκε κατά δύο φορές περισσότερο από το να είχαμε μόνο ανοξείδωτο χάλυβα 304 αλλά και η αντίσταση στην διάβρωση αυξήθηκε σημαντικά αφού η επικάλυψη λειτούργησε σαν προστατευτική μεμβράνη [22]. Αυτό μαρτυρά το πόσο σημαντική είναι η συνεισφορά των συγκεκριμένων επικαλύψεων ώστε να αντέξει η όποια κατασκευή επιθυμείται περισσότερο σε «εχθρικά» περιβάλλοντα όπως μπορεί να είναι μέσα σε μια πυρηνική βιομηχανία.

Επίσης δύο ακόμη συστήματα που έχουν μελετηθεί είναι το **Al0.3CrFe1.5MnNi0.5** και το **Al0.5CrFe1.5MnNi0.5**. Ο Shin-Tsung Chen και η ομάδα του παρατήρησαν ότι και τα δύο κράματα εμφάνισαν σημαντική αντοχή στις υψηλές θερμοκρασίες και στη διατήρηση της σκληρότητάς τους κάτι το οποίο σπάνια συναντάται σε συμβατικά κράματα [23]. Επιπροσθέτως παρουσίασαν καλή αντοχή στην οξείδωση με το **Al0.5CrFe1.5MnNi0.5** να

αντέχει λίγο περισσότερο λόγω της μεγαλύτερης περιεκτικότητάς του σε αλουμίνιο [23]. Έτσι αυτά τα συμπεράσματα κατατάσσουν αυτά τα δύο συστήματα κατάλληλα για εφαρμογές σε νέες τεχνολογίες που απαιτείται η αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες και η υψηλή αντοχή στη φθορά.

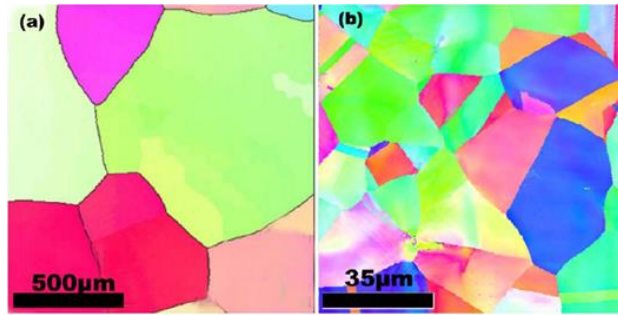
Τέλος το σύστημα **Al1.5CrFeMnTi** που μελέτησε ο Rui Feng και οι συνεργάτες του για τη σταθερότητα φάσης και μετασχηματισμού που παρουσιάζει το συγκεκριμένο σύστημα και κατέληξαν στο συμπέρασμα ότι υπάρχει πιθανότητα εμφάνισης νέων light-weight HEAs με συνεκτική μικροδομή BCC/L21 και χαμηλότερη πυκνότητα κάτω των έξι γραμμαρίων ανά κυβικό εκατοστό, και αναφέρεται ότι και αυτά μπορούν να εφαρμοστούν σε περιβάλλον με υψηλές θερμοκρασίες [26].

Τέλος, ο Yong Zhang και οι συνεργάτες του αναφέρουν κάποιες ακόμη εφαρμογές των HEAs, που θα μπορούσαν να δράσουν ως μεταβατικό στρώμα μεταξύ δύο τύπων κραμάτων όπως στη συγκόλληση καθαρού τιτανίου και ανοξείδωτου χάλυβα χρωμίου-νικελίου-τιτανίου, ενώ και τα ελαφριά HEAs θα μπορούσαν να χρησιμοποιηθούν ως περιβλήματα για κινητές εγκαταστάσεις, υλικά ανόδου και στη βιομηχανία μεταφορών [13].

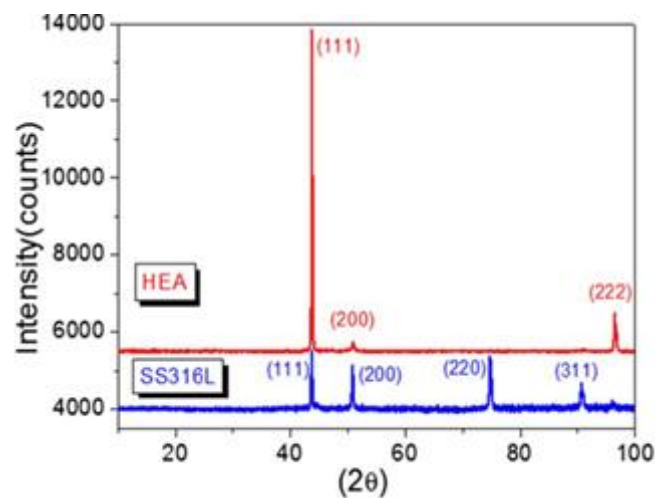
3.3 Μικροδομή των HEAs

Όλα τα HEAs που αναφέρονται στη βιβλιογραφία έχουν τουλάχιστον τέσσερα με πέντε μέταλλα και τα στοιχεία αυτά έχουν ένα μείγμα απλών δομών που είναι τα κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα (FCC), κυβικό χωροκεντρομένο σύστημα (BCC) και μέγιστης πυκνότητας εξαγωνικό σύστημα (HCP) το οποίο είναι πιο σπάνιο να συναντηθεί [13]. Στον Πίνακα 1 κατατάσσονται κάποια συστήματα που αναφέρονται στις προηγούμενες παραγράφους αλλά και κάποια επιπλέον που βρέθηκαν επισημαίνοντας τις μεθόδους παραγωγής και τις χρήσεις τους. Παρακάτω θα αναφερθούν οι μικροδομές που σχηματίστηκαν από τις έρευνες που πραγματοποιήσαν οι επιστήμονες στα παρακάτω συστήματα.

Ο R.B.Nair και οι συνεργάτες του, πραγματοποιώντας έρευνα για το σύστημα **Al0.1CoCrFeNi** το συγκρίνανε με τον ανοξείδωτο χάλυβα 316L, χρησιμοποιώντας την τεχνική περίθλασης και οπισθοσκέδασης ηλεκτρονίων (EBSD) Εικόνα 12 [27]. Από το αποτέλεσμα παρατήρησαν ότι το HEA έχει ένα μέσο μέγεθος κόκκων αρκετών χιλιοστών λόγω της επεξεργασίας HIP χωρίς δίδυμους κόκκους ενώ ο SS316L έχει μέσο μέγεθος κόκκων περίπου 22 μm μαζί με λίγα δίδυμα όρια [27]. Επίσης η διαδικασία περίθλασης ακτινών (XRD) που εφαρμόστηκε έδειξε μονοφασική δομή με κυβικό εδροκεντρωμένο σύστημα (FCC) για το **Al0.1CoCrFeNi** Εικόνα 13 [27].

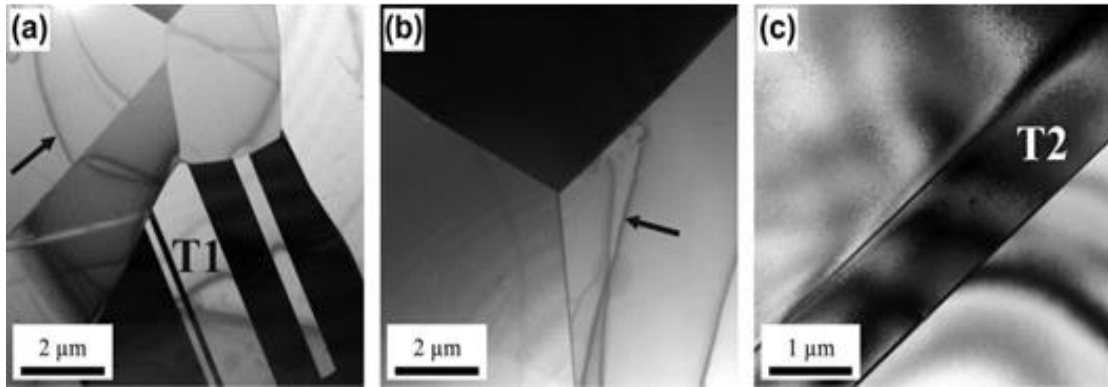


Εικόνα 12 - Χάρτες περίθλασης οπισθοσκέδασης ηλεκτρονίων για (α) κράμα υψηλής εντροπίας $Al_{0.1}CrCoFeNi$ [27] και (β) ανοξείδωτο χάλυβα SS316L [27]



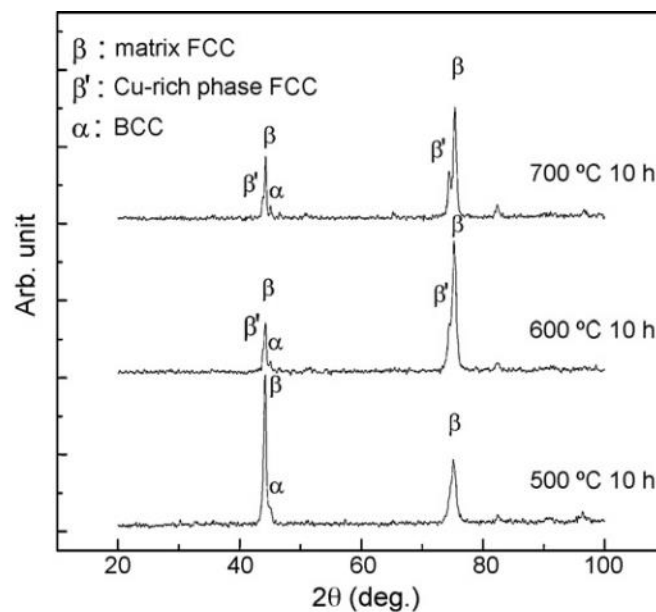
Εικόνα 13 - Διαγράμματα περίθλασης ακτίνων X (XRD) κράματος υψηλής εντροπίας $Al_{0.1}CrCoFeNi$ (HEA) και ανοξείδωτου χάλυβα SS316L [27]

Το σύστημα $CoCrFeMnNi$ παράχθηκε με τήξη τόξου και χύτευση για τη μελέτη της επιρροής της θερμοκρασίας και της μικροδομής στις ιδιότητες εφελκυσμού για τρία διαφορετικά μεγέθη πλινθωμάτων όπως έχει προαναφερθεί σε προηγούμενη παράγραφο με τα αποτελέσματα της μελέτης ως προς τη μικροδομή να δίνουν ότι και τα τρία από τα εξεταζόμενα μεγέθη κόκκων, παρουσίαζαν μονοφασική κρυσταλλική δομή FCC [19].

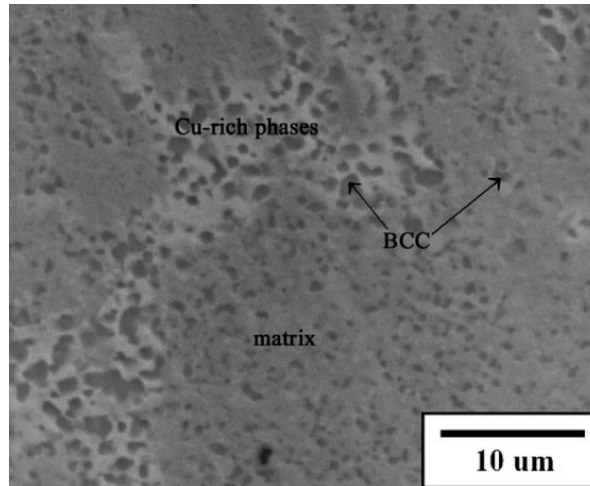


Εικόνα 14 - Εικόνες TEM BF των μικροδομών των φύλλων CoCrFeMnNi μετά από ψυχρή έλαση (μείωση πάχους 87%) και ανόπτηση 1 h σε: (a) 1073 K, μέγεθος κόκκων 4,4 μm , (b) 1273 K, μέγεθος κόκκων 50 μm και (c) 1423 K, μέγεθος κόκκων 155 μm . Είναι ορατά τα δίδυμα ανόπτησης

Ο Che-Wei Tsai και οι συνεργάτες του μελετώντας το σύστημα Al_{0.5}CoCrCuFeNi ως προς την επίδραση της θερμοκρασίας και συγκεκριμένα από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος έως 900 βαθμούς Κελσίου, παρατήρησαν ότι παρουσιάζει πολυφασική δομή BCC και FCC η οποία διαφοροποιείται κατά την έλαση για διαφορετικές θερμοκρασίες σύμφωνα με την Εικόνα 15 [18]. Στην Εικόνα 16 βλέπουμε την εικόνα SEM της μικροδομής που λήφθηκε από τους επιστήμονες μετά από παρατεταμένη επεξεργασία γήρανσης στους 700°C.

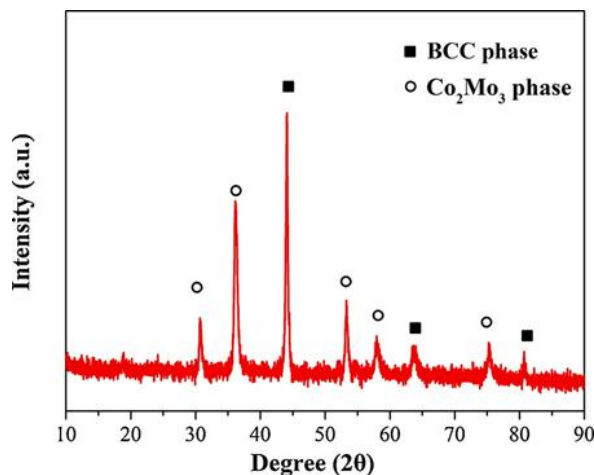


Εικόνα 15 - Μοτίβα XRD των δειγμάτων έλασης ηλικίας 500, 600 και 700 βαθμών Κελσίου για 10 ώρες [18]



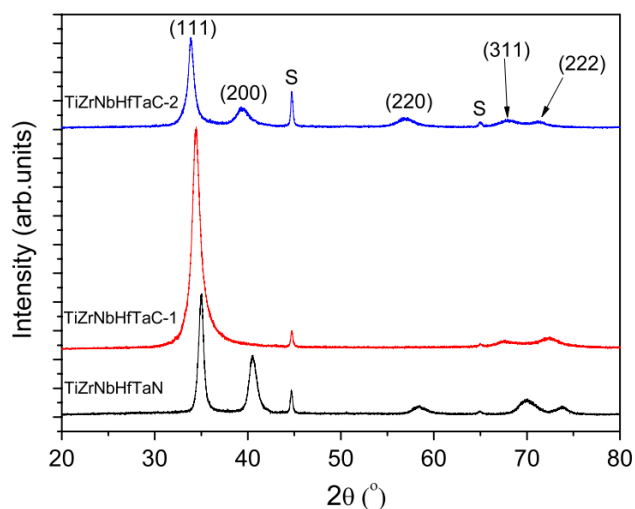
Εικόνα 16 - Εικόνα SEM της μικροδομής ηλικίας στους 700 βαθμούς κελσίου για 10 ώρες [18]

Επίσης για το σύστημα **CoCrFeNiTiMo** που χρησιμοποιήθηκε ως επικάλυψη πάνω σε **Ti-6Al-5V** και μελετήθηκε για την αντοχή του σε διάβρωση και σπηλαίωση οι επιστήμονες παρατήρησαν ότι η μικροδομή της επικάλυψης του HEA αποτελούνταν από κυβικό χωροκεντρωμένο (BCC) σύστημα σε στερεού διαλύματος φάση και μια τετραγωνικής μεσομεταλλικής δομής φάση Co_2Mo_3 . Από τη διαδικασία περίθλασης ακτινών (XRD) που εφαρμόστηκε προέκυψε το διάγραμμα της Εικόνας 17 όπου διακρίνεται και η εκάστοτε φάση που προέκυψε.



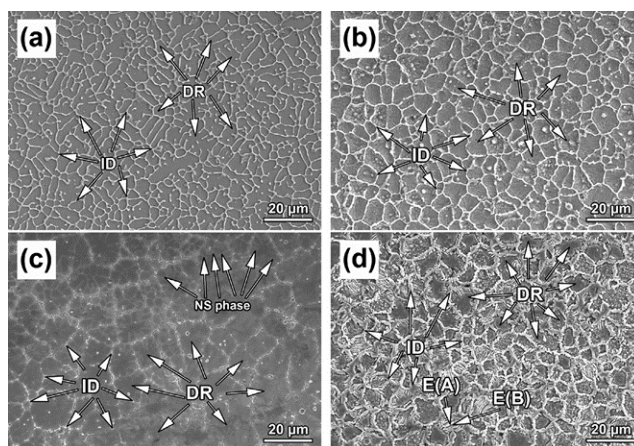
Εικόνα 17 - Τυπικό διάγραμμα XRD που λαμβάνεται από την επίστρωση **CoCrFeNiTiMo** HEA [28]

Τα συστήματα **(TiZrNbHfTa)N** και **(TiZrNbHfTa)C** που αναλύθηκαν σε παραπάνω παράγραφο οι πιθανές εφαρμογές τους, μέσω της μεθόδου XRD παρατηρήθηκε ότι τα μοτίβα περίθλασης των εξεταζόμενων επικαλύψεων παρουσιάζουν ενιαίο στερεό διάλυμα FCC [21]. Αιτία είναι η υψηλή εντροπία ανάμιξης του καθενός από τα παραπάνω δύο συστήματα που οδηγεί στο σχηματισμό μίας μόνο ενιαίας φάσης [21]. Από τα φάσματα XRD (Εικόνα 18) αποκαλύπτονται προτιμώμενοι προσανατολισμοί (111), με κάποιες συνεισφορές των ανακλάσεων (200), (220), (311) και (222) [21].

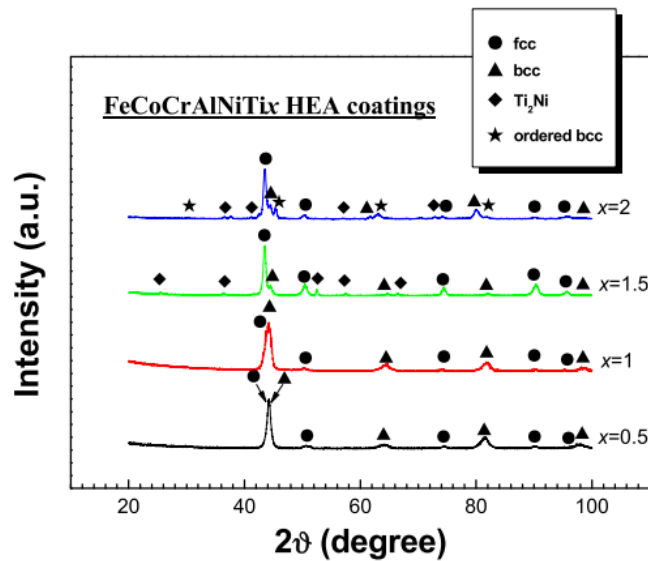


Εικόνα 18 - Μοτίβα περίθλασης ακτίνων Χ των μεμβρανών πολλαπλών στοιχείων (υπόστρωμα S) [21]

Ο C.L.Wu και οι συνεργάτες του μελέτησαν το σύστημα **FeCoCrAlNiTi_x** ως προς την εξέλιξη φάσης και τη συμπεριφορά του σε διάβρωση και σπηλαιώση για διαφορετικές τιμές περιεκτικότητας σε τιτάνιο [29]. Εκεί παρατήρησαν ότι οι κρυσταλλικές δομές των επικαλύψεων **FeCoCrAlNiTi_x** HEA εξελίχθηκαν σε δομές **FCC** και **BCC** για x ίσο με 0.5, για x ίσο με 1.0 σε δομές **FCC**, **BCC** και **Ti₂Ni**, για x ίσο με 1.5 σε **FCC**, **BCC** και **Ti₂Ni** και τέλος σε διατεταγμένες δομές **BCC** για x ίσο 2.0 [29]. Στην Εικόνα 19 παρουσιάζονται εικόνες από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης που χρησιμοποιήθηκε και στην Εικόνα 20 τα φάσματα περίθλασης ακτίνων-Χ των επικαλύψεων.

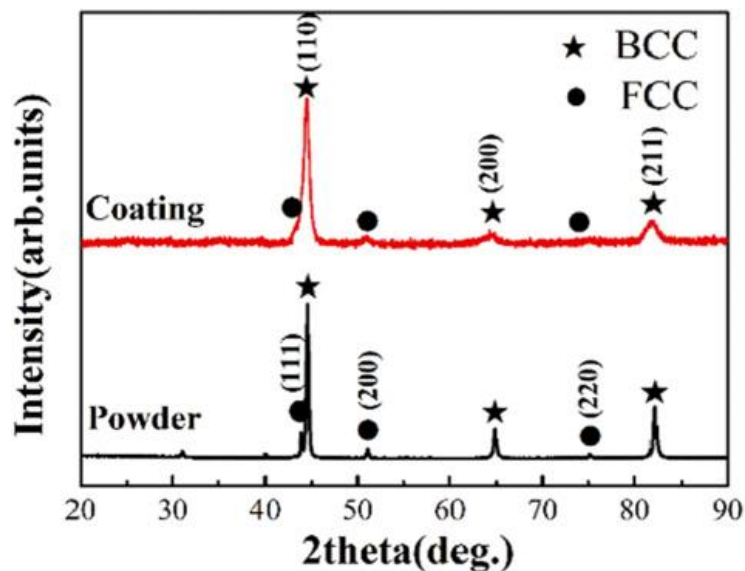


Εικόνα 19 - Εικόνες SEM επικαλύψεων **FeCoCrAlNiTi_x** HEA σε επίπεδο διατομής: (a) Ti05 HEA- (b) Ti10 HEA- (c) Ti15 HEA- (d) Ti20 HEA [29]



Εικόνα 20 - Φάσματα XRD των επικαλύψεων FeCoCrAlNiTi_x HEA [29]

Τέλος, ο Zheng Wei και οι συνεργάτες του μελέτησαν το σύστημα **AlCoCrFeNi** ως προς τη σπληαίωση και διάβρωση αφού εναποτέθηκε σε ανοξειδωτο χάλυβα με την τεχνική του θερμικού ψεκασμού, σε διαφορετικά διαλύματα [30]. Ως προς τη μικροδομή βρήκαν ότι η επικάλυψη του συστήματος **AlCoCrFeNi** αποτελούνταν από BCC (πλούσια σε Al) που ήταν και η κύρια φάση αλλά και FCC (φτωχή σε Al) φάση [30]. Στην Εικόνα 21 παρουσιάζονται τα φάσματα περίθλασης ακτίνων-Χ της σκόνης και της επικάλυψης.



Εικόνα 21 - Μοτίβα XRD της σκόνης HEA και της επικάλυψης [30]

3.4 Ιδιότητες των HEAs

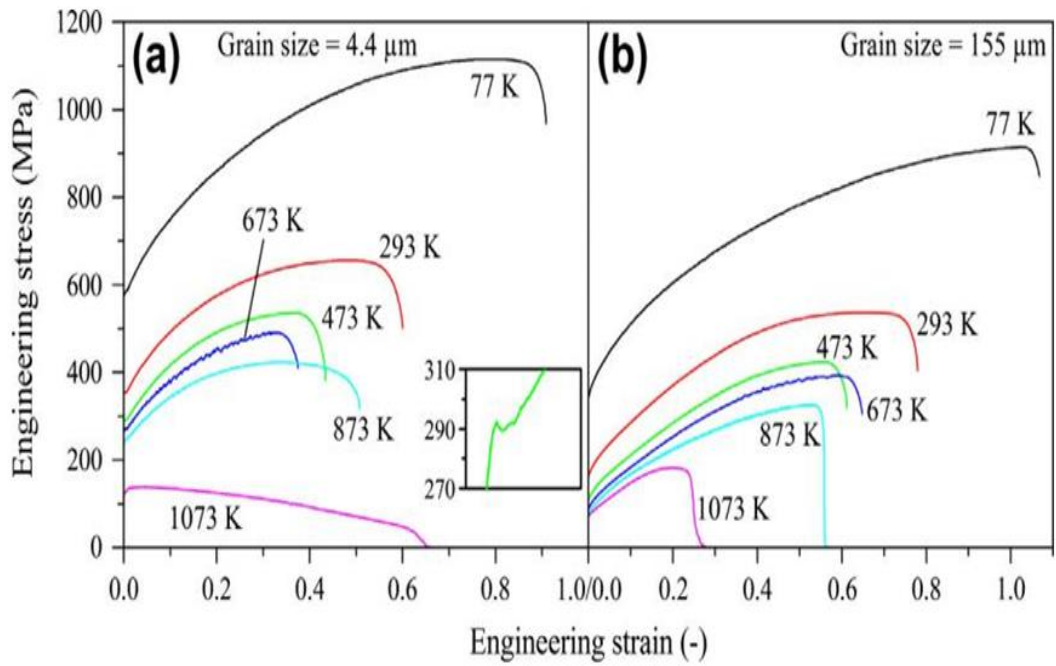
Τα κράματα τα οποία είναι ανώτερα σε δομή αποτελούν ένα μεγάλο πεδίο ερευνητικής δραστηριότητας των επιστημόνων αφού παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλή ζήτηση για εφαρμογές όπως σε πυρηνικά εργοστάσια, στη βιομηχανία παραγωγής στροβιλομηχανών αλλά και την αεροδιαστημική [13]. Για το λόγο αυτό και οι ιδιότητες τις οποίες παρουσιάζουν μας ενδιαφέρουν άμεσα.

Στην περίπτωση του συστήματος **Al_{0.1}CoCrFeNi** που μελετήθηκε από τους επιστήμονες συγκρίνοντάς το με χάλυβα **SS316L** και από την Εικόνα 22 που εμπεριέχονται διάφορες μηχανικές και φυσικές ιδιότητες βλέπουμε ότι η σκληρότητα και το μέτρο ελαστικότητας του HEA έχουν χαμηλότερες τιμές από αυτές του χάλυβα **SS316L**. Συγκεκριμένα η σκληρότητα ήταν χαμηλότερη για το HEA λόγω του μεγάλου μεγέθους των κόκκων του (Εικόνα 22) [27]. Ωστόσο, το σημαντικά μεγάλο μέγεθος κόκκων και η ήπια τάση πλέγματος του HEA λόγω του χαμηλού κλάσματος Al, οδήγησαν σε υψηλή ολκιμότητα, όπως φαίνεται από τις τιμές των τάσεων θραύσης (critical fracture strain, ϵ_f) στην Εικόνα 22 [27].

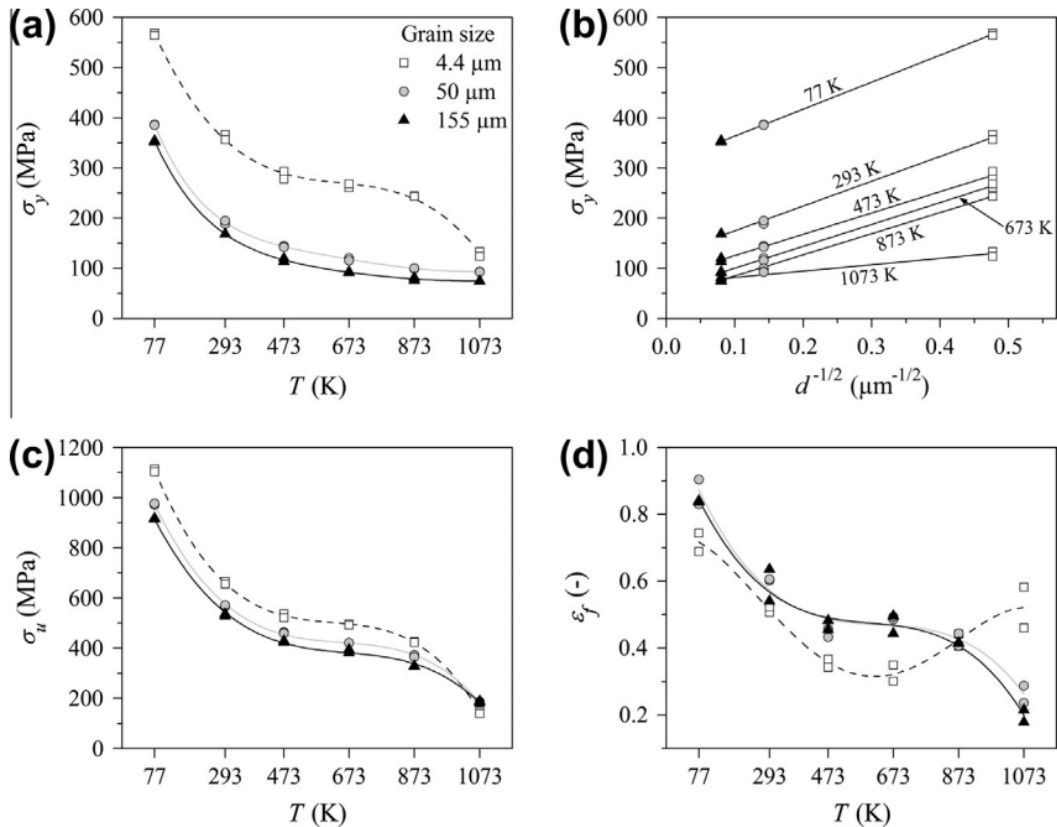
Materials	Density (g/cc)	Hardness H (H _v)	Elastic modulus E (Gpa)	Yield strength σ_y (Mpa)	Ultimate strength, σ_u (Mpa)	Critical fracture strain, ϵ_f
Al _{0.1} CrCoFeNi HEA	7.45	150	186	160	389	0.58
SS316L steel	7.87	226	210	290	580	0.35

Εικόνα 22 - Μηχανικές και φυσικές ιδιότητες του κράματος υψηλής εντροπίας Al_{0.1}CrCoFeNi και του ανοξείδωτου χάλυβα SS316L [27]

Για το ισοατομικό κράμα **CoCrFeMnNi** υψηλής εντροπίας και μελετώντας το σε 3 διαφορετικά μεγέθη κόκκων 4,4 μ m, 55 μ m και 155 μ m ως προς τις εφελκυστικές του ιδιότητες συναρτήσει της θερμοκρασίας διαπιστώθηκε ότι μέχρι τις θερμοκρασίες των 600 βαθμών κελσίου το όριο διαρροής και η αντοχή σε εφελκυσμό αυξήθηκε [19]. Επίσης παρατηρήθηκε από τους επιστήμονες ότι και για τα τρία μεγέθη κόκκων με την μείωση της θερμοκρασίας το όριο διαρροής και η αντοχή σε εφελκυσμό αυξανόταν, κάτι που δεν παρατηρείται συνήθως σε καθαρά μέταλλα με μικροδομή FCC όπως έχει και το συγκεκριμένο σύστημα [19].



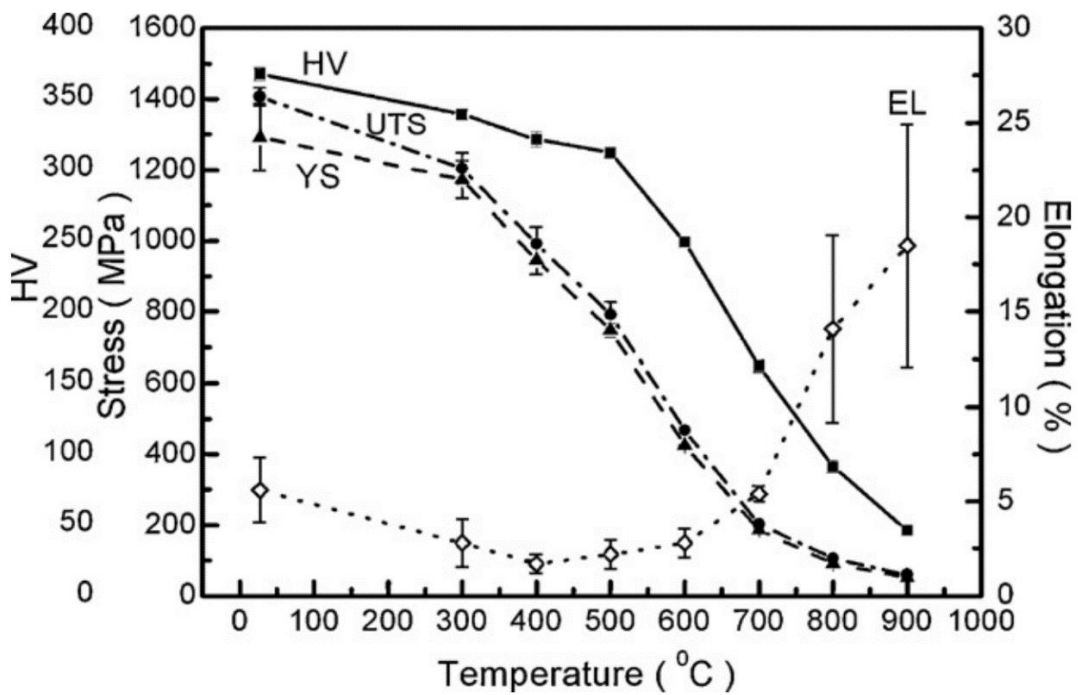
Εικόνα 23 - Αντιπροσωπευτικές καμπύλες μηχανικής τάσης-παραμόρφωσης του κράματος CoCrFeMnNi στις έξι θερμοκρασίες δοκιμής για το (α) λεπτόκοκκο (μέγεθος κόκκων 4,4 μm) και b) χονδροκόκκο (μέγεθος κόκκων 155 μm) υλικά. Το ένθετο στο (α) δείχνει μια μικρή πτώση φορτίου μετά την υποχώρηση για ένα λεπτόκοκκο δείγμα που δοκιμάστηκε σε 473 K [19]



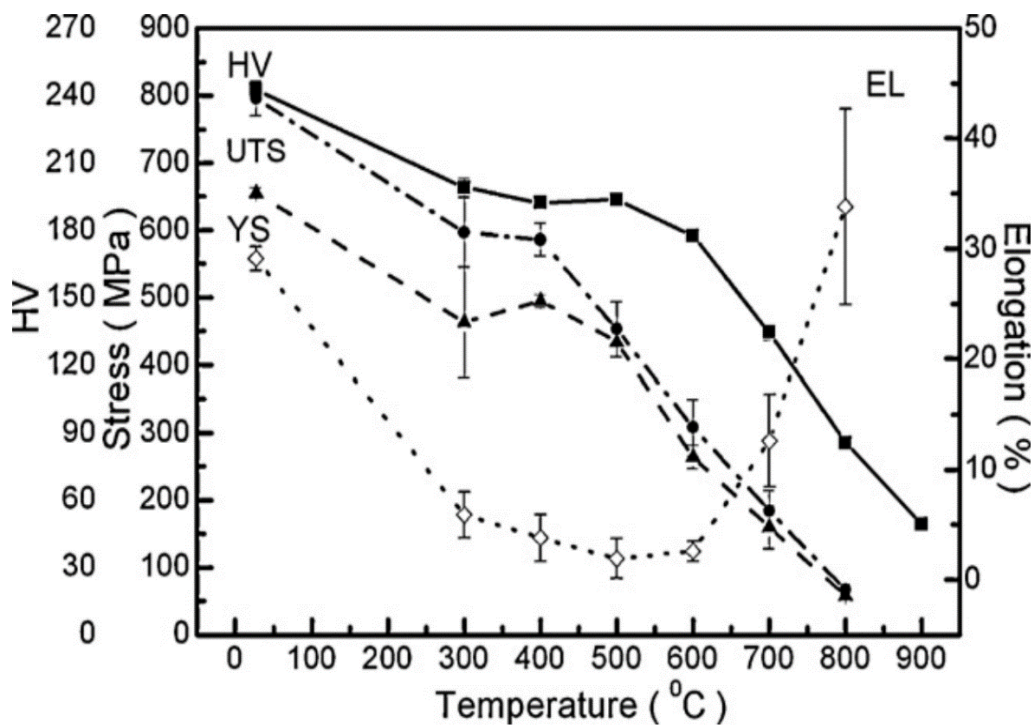
Εικόνα 24 - Εξάρτηση από τη θερμοκρασία και το μέγεθος των κόκκων (a, b) του ορίου διαρροής 0,2% (σ_y), (c) της αντοχής σε εφελκυσμό (σ_u) και (d) της επιμήκυνσης σε θραύση (ϵ_f) για το κράμα CoCrFeMnNi [19]

Το σύστημα **Al_{0.5}CoCrCuFeNi** που μελετήθηκε ως προς την επίδραση πάλι όπως το παραπάνω της θερμοκρασίας πάνω στις μηχανικές ιδιότητες σε διαφορετικές καταστάσεις κατεργασίας παρουσιάζει ιδιαίτερο ενδιαφέρον. Συγκεκριμένα παρατήρησαν ότι το παρόν κράμα παρείχε καλύτερο συνδυασμό αντοχής και ολκιμότητας, γεγονός που υποδηλώνει ότι ο μηχανισμός ενδοτράχυνσης του παρόντος κράματος δεν έβλαψε την ολκιμότητα, όπως συμβαίνει με τα περισσότερα συμβατικά κράματα [18]. Συγκρίνοντας λοιπόν το συγκεκριμένο σύστημα σε κατάσταση θερμοκρασίας δωματίου με ανοξειδωτο χάλυβα ψυχρής έλασης **304** και με τα κατεργασμένα κράματα **Ti-6Al-4V** εν θερμώ, είδαν ότι οι τιμές των ορίων διαρροής, της αντοχής τους στον εφελκυσμό, της επιμήκυνσης και της θερμής σκληρότητας έλασης ήταν πολύ κοντά [18].

Στη συνέχεια θέτοντας το κράμα σε ψυχρή έλαση και ανόπτηση στους 900 °C παρατήρησαν ότι υπερέιχε στην αντοχή και επιμήκυνση, των χαλύβων 304 και των κραμάτων **Ti-6Al-4V** [18]. Έτσι συμπεραίνεται ότι είναι ένα σύστημα που παρουσιάζει εξαιρετικές μηχανικές ιδιότητες και χρήζει ιδιαίτερου ενδιαφέροντος αφού το καθιστά υποψήφιο για πολλές μηχανολογικές εφαρμογές στο μέλλον. Στις Εικόνες 25 και 26 βλέπουμε τη θερμοκρασία συναρτήσει της σκληρότητας και της επιμήκυνσης στις δυο κατεργασίες μορφοποίησης.



Εικόνα 25 - Σκληρότητα, αντοχή και επιμήκυνση σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για τα δείγματα έλασης [18]

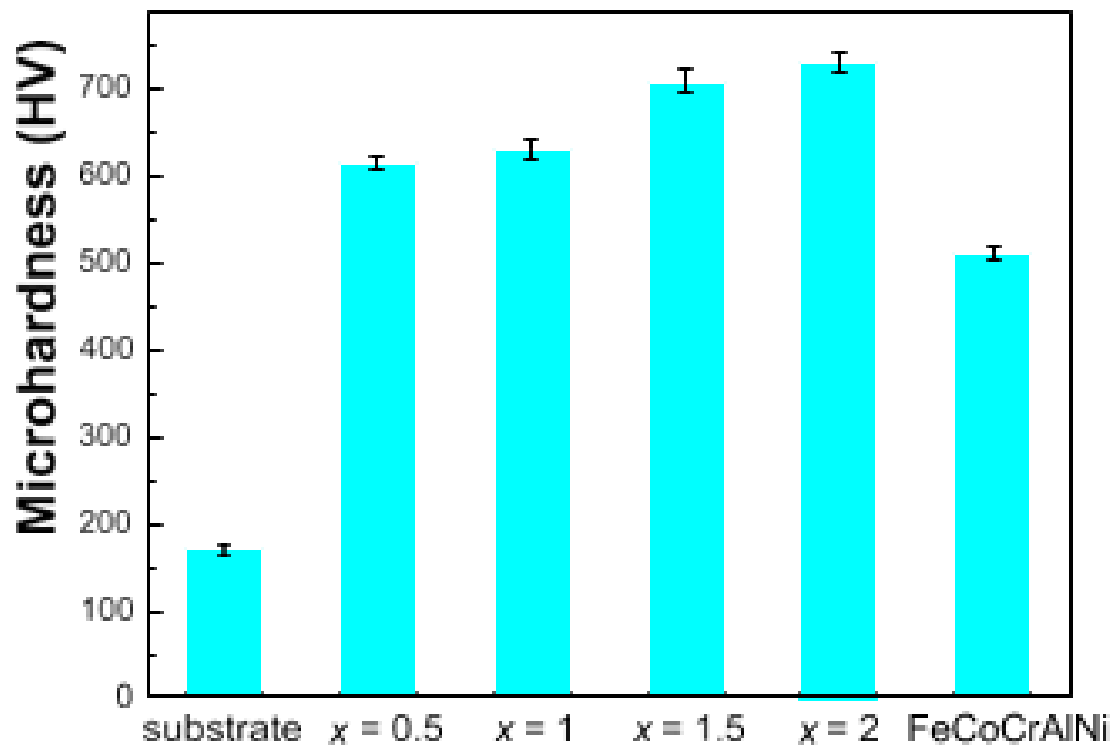


Εικόνα 26 - Σκληρότητα, αντοχή και επιμήκυνση σε συνάρτηση με τη θερμοκρασία για δείγματα που έχουν υποστεί ανόπτηση [18]

Τα συστήματα **CoCrFeNiTiMo** και **(TiZrNbHfTa)N,(TiZrNbHfTa)C** που χρησιμοποιήθηκαν αυτή τη φορά ως επικαλύψεις σε υπόστρωμα **Ti-6Al-4V** βρέθηκε να έχουν ιδιαίτερα υψηλές τιμές σκληρότητας . Συγκεκριμένα το **CoCrFeNiTiMo** επειδή εμφάνισε τη φάση **Co₂Mo₃** στη μικροδομή του (Εικόνα 17), αποτέλεσε καθοριστικό παράγοντα για να έχει υψηλές τιμές σκληρότητας που ήταν της τάξης των **13.3 ± 0.7 GPa** κατά τους επιστήμονες, αλλά και αναλογία σκληρότητας ελαστικότητας (H/E ratio) σε υψηλό επίπεδο (0,081), μεγαλύτερο από αυτό του υποστρώματος (0.061) καθιστώντας το σαν μια πολύ καλή λύση για αντιδιαβρωτικές εφαρμογές, αφού από μόνη της η σκληρότητα δεν αποτελεί κριτήριο για την αντίσταση στη διάβρωση [28].

Τα επόμενα δύο συστήματα εμφάνισαν ακόμη πιο υψηλές τιμές σκληρότητας που ήταν της τάξης των **30 GPa** περίπου καθιστώντας τα κατάλληλα ως επικάλυψη σε υπόστρωμα **Ti-6Al-4V** ενισχύοντάς το σε μεγάλο βαθμό, κάτι που είναι θεμιτό, ιδιαίτερα όταν αναφερόμαστε σε υποψήφια υλικά για βιοϊατρικές εφαρμογές [21].

Επιπλέον για το σύστημα **FeCoCrAlNiTi_x** που χρησιμοποιήθηκε και αυτό πάλι σαν επικάλυψη, όμως σε ανοξείδωτο χάλυβα **304** με διαφορετικές αναλογίες τιτανίου, μελετήθηκε ως προς τη μικροσκληρότητα με τιμές της κλίμακας Vickers. Εκεί συμπέραναν ότι η μικροσκληρότητα των επικαλύψεων HEA μπορεί να φθάσει τα 615-730 HV (Εικόνα 27), οι τιμές αυτές ήταν τουλάχιστον 3,6 φορές μεγαλύτερες από εκείνες του 304 υποστρώματος από ανοξείδωτο χάλυβα (170 HV) [29]. Στην Εικόνα 27 παρουσιάζονται οι τιμές μικροσκληρότητας για τις διαφορετικές τιμές αναλογίας τιτανίου του HEA αλλά και του υποστρώματος.



Εικόνα 27 - Μεταβολή της μικροσκληρότητας των επικαλύψεων FeCoCrAlNiTi_x HEA σε συνάρτηση με την περιεκτικότητα σε Ti [29]

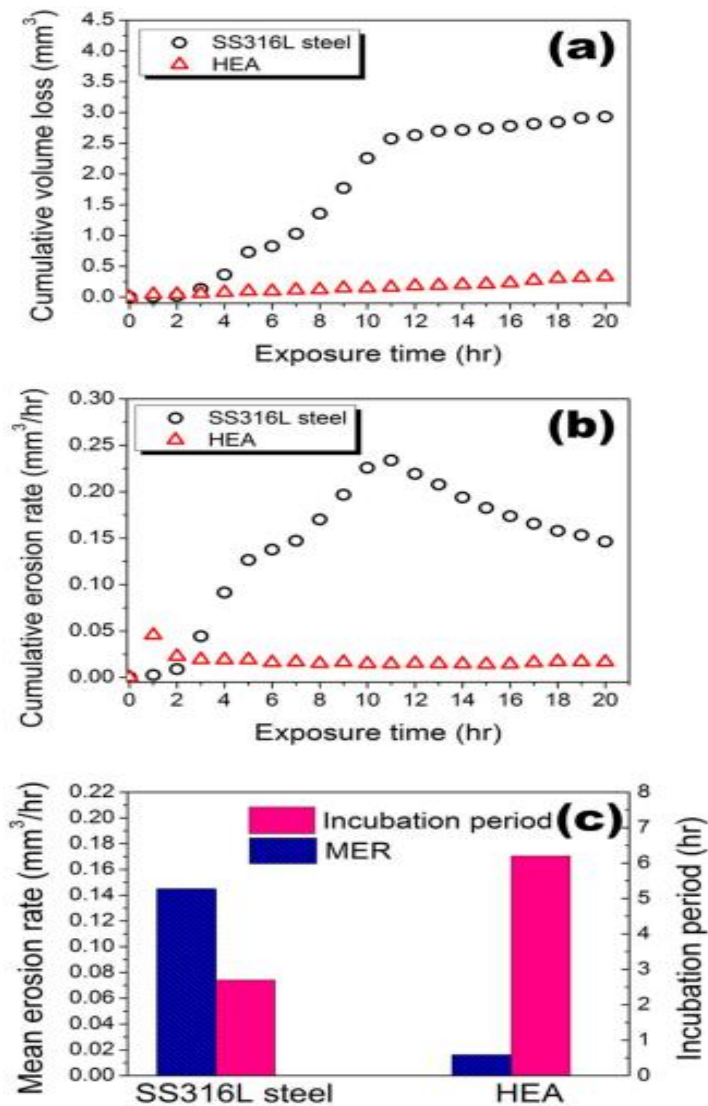
Τέλος, η τελευταία επικάλυψη που θα αναφερθεί είναι η **AlCoCrFeNi** που εναποτέθηκε σε χάλυβα **06Cr13Ni5Mo** με τη μέθοδο θερμικού ψεκασμού HVOF. Οι ερευνητές βρήκαν ότι και αυτή έχει πολύ μεγαλύτερη μικροσκληρότητα από το υλικό υποστρώματος, όπως αυτή της προηγούμενης παραγράφου, αλλά αυτή τη φορά κατά δύο φορές μεγαλύτερη στην κλίμακα Vickers, συν ότι συνέκριναν και την αντίσταση σε πλαστική παραμόρφωση της επικάλυψης και του υποστρώματος, καταλήγοντας στο συμπέρασμα ότι η επικάλυψη HEA διέθετε μεγαλύτερη αντίσταση [30].

3.5 Συμπεριφορά κατά τη λειτουργία

Παρακάτω θα αναφερθούν τα χαρακτηριστικά της συμπεριφοράς κατά τη λειτουργία μερικών εκ των συστημάτων HEAs του Πίνακα 1 και πιο ειδικά για την αντίσταση που παρουσίασαν στη διάβρωση, στη σπηλαιώση αλλά και στα τριβολογικά τους δεδομένα.

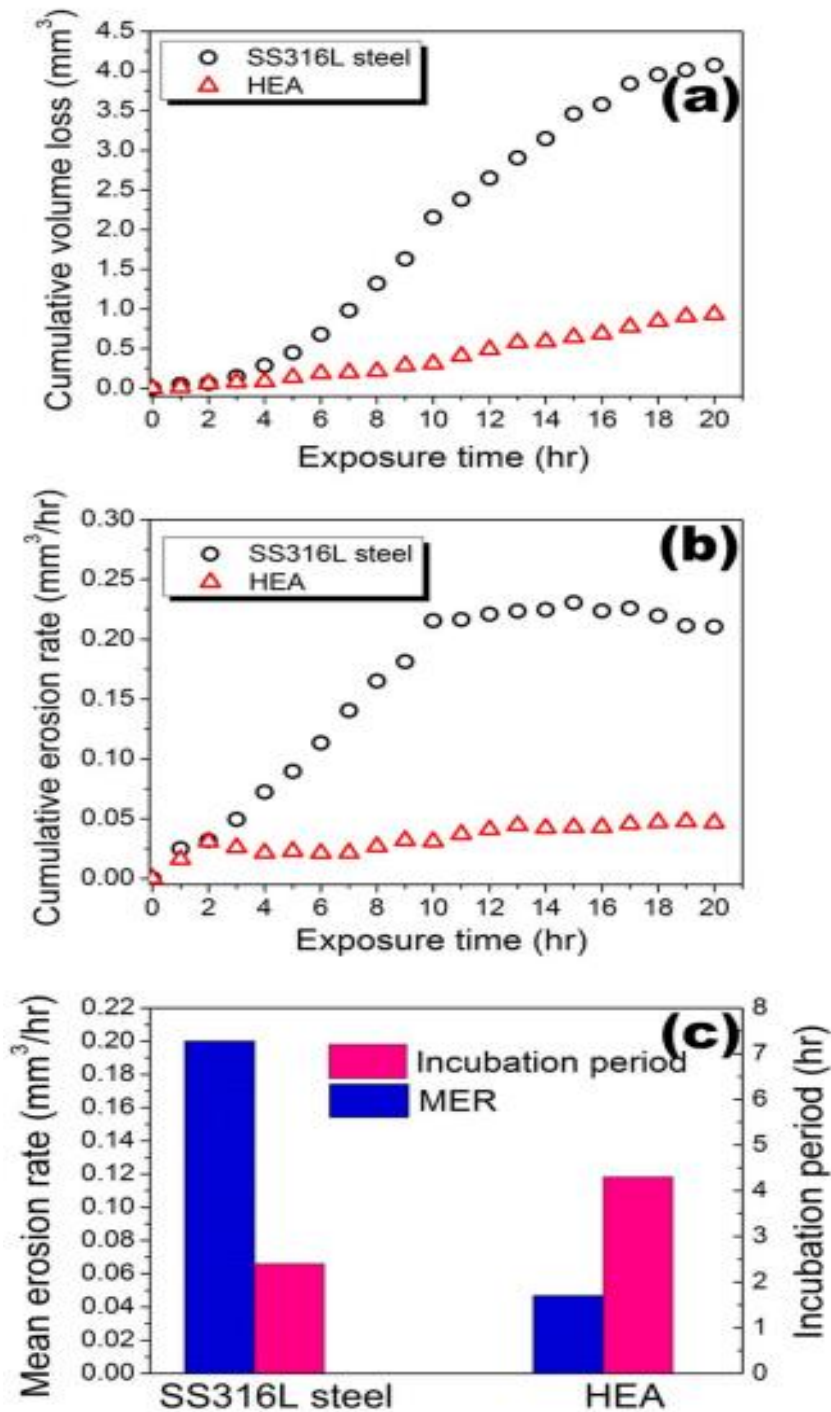
Αρχικά θα αναφερθεί η συμπεριφορά που διαπίστωσαν οι ερευνητές του συστήματος **Al0.1CrCoFeNi** όπου ως προς στην αντοχή στη διάβρωση το **Al0.1CoCrFeNi** παρουσιάζει χαμηλότερη πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης, υψηλή αντίσταση σε διάτρηση και δυνατότητα προστασίας σε σύγκριση με τον χάλυβα **SS316L**. Το **Al0.1CoCrFeNi** δεν παρουσιάζει ενδείξεις διακοκκώδους διάβρωσης, πιθανότατα λόγω της απουσίας δευτερογενών ιζημάτων, ενώ έχει την ιδιότητα σχηματισμού μιας σταθερής παθητικής μεμβράνης, η οποία το οδηγεί σε μια πολύ χαμηλότερου ρυθμού διάβρωση σε σχέση με αυτή του χάλυβα **SS316L** [27].

Ως προς την αντοχή στη σπηλαιώση, το **Al0.1CoCrFeNi** παρουσιάζει εξαιρετικά υψηλή αντοχή στη διάβρωση της σπηλαιώσης σε σύγκριση με τον χάλυβα **SS316L**. Επιπλέον, παρουσιάζει μεγαλύτερη περίοδο επώασης (2.3 φορές υψηλότερη) και χαμηλότερο ρυθμό διάβρωσης (σχεδόν 1/4) σε σύγκριση με τον χάλυβα **SS316L**. Υπό τη δοκιμή καθαρής διάβρωσης με σπηλαιώση σε απιονισμένο νερό, το **Al0.1CoCrFeNi** εμφανίζει σημαντικά υψηλότερη αντοχή στη διάβρωση από το **SS316L**, όπως φαίνεται στην Εικόνα 28 [27].



Εικόνα 28 - (α) Σωρευτική απώλεια όγκου, (β) αθροιστικός ρυθμός διάβρωσης ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης και (γ) μέσος ρυθμός διάβρωσης και περίοδος επώασης για το κράμα υψηλής εντροπίας Al0.1CrCoFeNi και τον ανοξείδωτο χάλυβα SS316L που υποβλήθηκε σε δοκιμή διάβρωσης λόγω σπηλαίωσης σε αποσταγμένο νερό [27]

Η ανώτερη αντοχή στη διάβρωση σπηλαίωσης αποδίδεται στην υψηλή συμπεριφορά σκλήρυνσης, η οποία ενισχύει την αντοχή του στην πλαστική παραμόρφωση και την αργή αφαίρεση του στρώματος που έχει σκληρυνθεί, λόγω της καλύτερης αντοχής στη διάβρωση. Η ευαισθησία υψηλού ρυθμού παραμόρφωσης και ο ρυθμός σκλήρυνσης του Al0.1CoCrFeNi σε μεγαλύτερο εύρος τάσης ροής συμβάλουν στην αντοχή στη διάβρωση λόγω σπηλαίωσης [27]. Τέλος, υπό συνθήκες διάβρωσης με σπηλαίωση σε απιονισμένο νερό που περιέχει 3,5 wt% NaCl, το Al0.1CoCrFeNi παρουσιάζει σημαντική αντίσταση στη συνεργιστική υποβάθμιση διάβρωσης σε σύγκριση με το SS316L . Το Al0.1CoCrFeNi παρουσιάζει μεγαλύτερη περίοδο επώασης και χαμηλότερο μέσο ρυθμό διάβρωσης σε σύγκριση με SS316L [27].

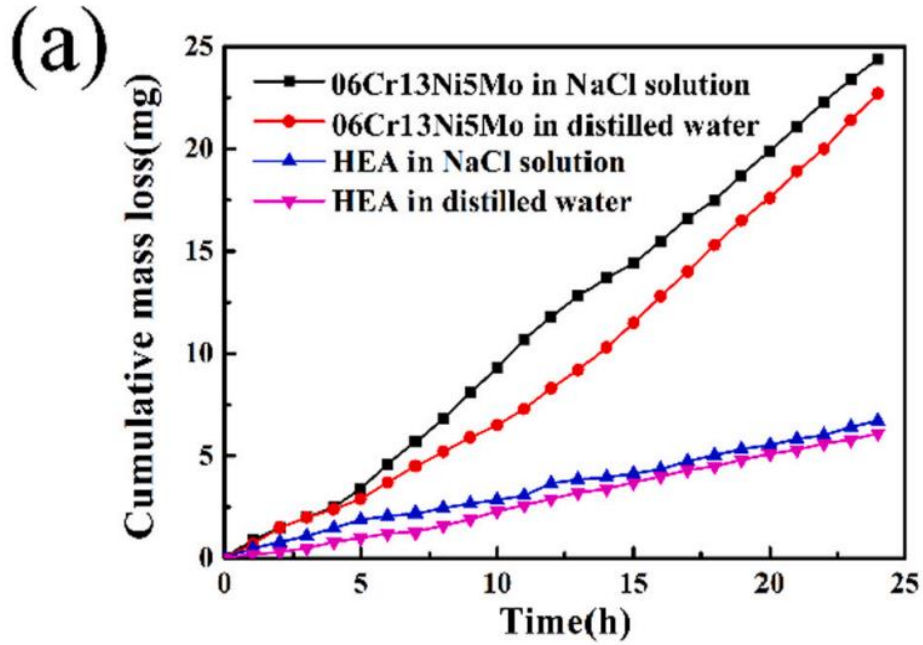


Εικόνα 29 - α) Σωρευτική απώλεια όγκου, (β) αθροιστικός ρυθμός διάβρωσης ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης και (γ) μέσος ρυθμός διάβρωσης και περίοδος επώασης για το κράμα υψηλής εντροπίας Al_{0.1}CrCoFeNi (HEA) και τον ανοξείδωτο χάλυβα SS316L που υποβλήθηκε σε δοκιμή διάβρωσης λόγω σπηλαιώσης σε απεσταγμένο νερό που περιέχει 3,5 wt% NaCl [27]

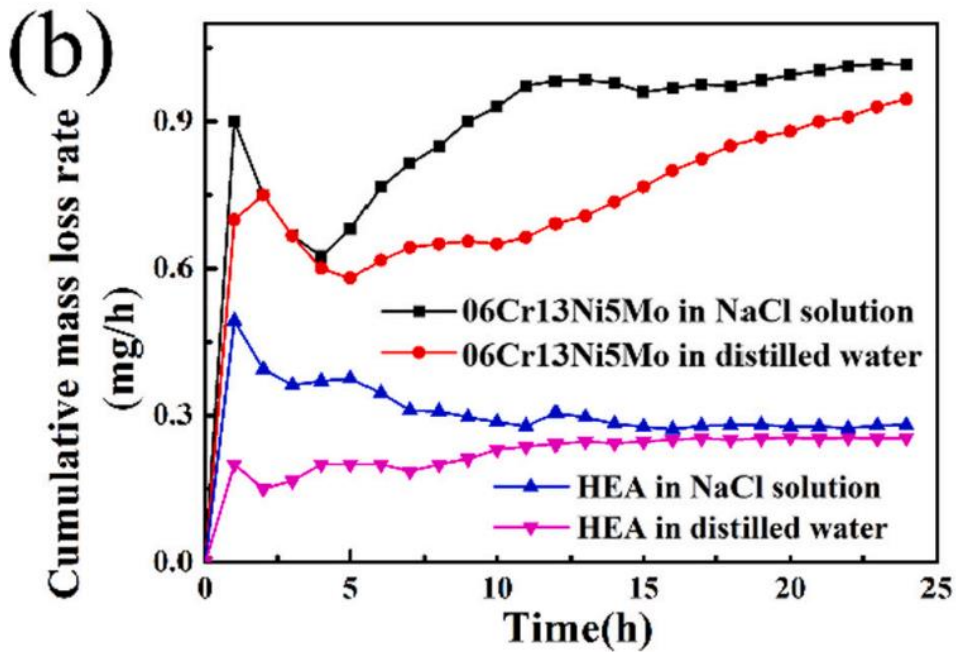
Ως προς τα τριβολογικά δεδομένα, ο μέσος ρυθμός διάβρωσης του **Al_{0.1}CoCrFeNi**, υπό συνθήκες διάβρωσης με σπηλαιώση, είναι στα 0,0166 mm³/h με τον αντίστοιχο μέσο ρυθμό διάβρωσης του χάλυβα **SS316L** να είναι στα 0,1464 mm³/h, αντίστοιχα. Η σωρευτική απώλεια όγκου του **Al_{0.1}CoCrFeNi**, μετά από 20 ώρες δοκιμής ήταν μόνο το 25% αυτής που

παρατηρήθηκε για τον χάλυβα **SS316**, με αποτέλεσμα την τετραπλάσια αντίσταση υπό συνθήκες διάβρωσης. Το **Al0.1CoCrFeNi**, παρουσιάζει ένα στάδιο επιβράδυνσης σε συνθήκες διάβρωσης, ενώ ο χάλυβας **SS316L** παρουσιάζει στάδιο επιβράδυνσης μόνο σε συνθήκες καθαρής διάβρωσης. Το **Al0.1CoCrFeNi** παρουσιάζει εξαιρετική αντοχή στη διάβρωση και τη διάβρωση λόγω σπηλαιώσης, που αποδίδεται στην υψηλή συμπεριφορά σκλήρυνσης και την καλύτερη αντοχή στη διάβρωση, γεγονός που το καθιστά ένα πολλά υποσχόμενο δομικό υλικό για την προστασία από τη διάβρωση και τη διάβρωση λόγω σπηλαιώσης [27].

Ένα ακόμη παρόμοιο σύστημα που μελετήθηκε από άλλους ερευνητές ήταν το σύστημα **AlCoCrFeNi** αλλά αυτή τη φορά σε σύγκριση με τον χάλυβα **06Cr13Ni5Mo** όπου εναποτέθηκε ως επικάλυψη με την τεχνική του θερμικού ψεκασμού και εξετάστηκε εντός απιονισμένου νερού και διάλυμα χλωριούχου νατρίου 3.5 wt% [30]. Τα αποτελέσματα της πειραματικής διαδικασίας, η οποία έγινε με συσκευή υπερήχων και εφαρμόζοντας το πρότυπο ASTM G32-10, ήταν ότι η συσσωρευτική απώλεια μάζας του χάλυβα **06Cr13Ni5Mo** σε απιονισμένο νερό αλλά και στο χλωριούχο νάτριο ήταν 3.5 φορές μεγαλύτερη του HEA μετά διάβρωση 24 ωρών [30]. Αντίστοιχα ο αθροιστικός ρυθμός απώλειας μάζας συναρτήσει του χρόνου έκθεσης του χάλυβα και της επικάλυψης HEA ήταν στο διάλυμα NaCl 3,5 wt % και 1,017 mg/h 0,280 mg/h αντίστοιχα, ενώ στο απιονισμένο νερό 0,946 mg/h και 0,254 mg/h αντίστοιχα πάλι [30]. Το γεγονός αυτό αποδίδεται στις πολύ καλές μηχανικές ιδιότητες του HEA.



Εικόνα 30 - Αθροιστική απώλεια μάζας ως συνάρτηση του χρόνου έκθεσης του χάλυβα 06Cr13Ni5Mo και της επικάλυψης HEA [30]



Εικόνα 31 - Αθροιστικός ρυθμός απώλειας μάζας ως συνάρτησι του χρόνου έκθεσης του χάλυβα 06Cr13Ni5Mo και της επικάλυψης HEA [30]

Στη μελέτη του Wu και των συνεργατών του μελετήθηκε η επίδραση της περιεκτικότητας σε Ti στις ιδιότητες και τη συμπεριφορά των επικαλύψεων του **FeCoCrAlNiTi_x** [29]. Όσον αφορά την αντοχή στη διάβρωση των επικαλύψεων **FeCoCrAlNiTi_x**, μελετήθηκαν οι καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε διάλυμα NaCl 3,5 wt % [29]. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αύξηση της περιεκτικότητας σε Ti στην επικάλυψη σε περισσότερο από 16,7% συμβάλλει στον σχηματισμό μιας παθητικής μεμβράνης, η οποία παρείχε ικανοποιητική προστασία στην επικάλυψη από το διαβρωτικό διάλυμα NaCl [29]. Ωστόσο, η αντίσταση στη διάβρωση του **FeCoCrAlNiTi_x** επιδεινώθηκε όταν αυξήθηκε η περιεκτικότητα σε Ti στην επικάλυψη σε περισσότερο από 16,7% [29].

Η συμπεριφορά διάβρωσης της σπηλαιώσης των επικαλύψεων του κράματος **FeCoCrAlNiTi_x** μελετήθηκε με μέτρηση της σωρευτικής απώλειας μάζας και αντοχής στη διάβρωση σε απεσταγμένο νερό και διάλυμα NaCl 3,5% wt. Τα αποτελέσματα έδειξαν ότι η αντοχή στη διάβρωση της σπηλαιώσης αυξήθηκε με την προσθήκη περιεκτικότητας Ti, φτάνοντας την καλύτερη απόδοση για το Ti20 μεταξύ των δειγμάτων που δοκιμάστηκαν σε απεσταγμένο νερό. Αντίθετα, το Ti20 έδειξε τη χειρότερη αντοχή στη διάβρωση λόγω σπηλαιώσης μεταξύ των δειγμάτων που δοκιμάστηκαν σε διάλυμα NaCl 3,5%. Ο Wu και οι συνεργάτες του, πρότειναν ότι οι διαφορετικές συμπεριφορές διάβρωσης λόγω σπηλαιώσης σε διάλυμα NaCl 3,5% και απεσταγμένο νερό θα μπορούσαν να αποδοθούν στη επίδραση μεταξύ της διάβρωσης με σπηλαιώση και των διεργασιών διάβρωσης [29].

Για την κατανόηση των μηχανισμών βλάβης και τριβολογικών ιδιοτήτων του **FeCoCrAlNiTi_x**, τα αποτελέσματα της μελέτης του Wu και των συνεργατών του, έδειξαν ότι η αύξηση της αντοχής στη διάβρωση λόγω σπηλαιώσης οφείλεται στο γεγονός ότι οι διαμεταλλικές φάσεις Ti2Ni και NiAl, όντας ομοιόμορφα κατανομημένες στις επικαλύψεις, αυξάνουν την αντοχή στη διάβρωση και παρέχουν ένα αποτέλεσμα αγκύρωσης στα στερεά διαλύματα, που εμποδίζουν τη δημιουργία πυρήνων και τη διάδοση των ρωγμών [29].

Τέλος, η επίστρωση **CoCrFeNiTiMo** διαθέτει υψηλή αντοχή στη διάβρωση σε διάλυμα NaCl 3,5% λόγω του μοναδικού συνδυασμού εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων και υψηλής αντοχής στη διάβρωση. Η παθητική μεμβράνη που αναπτύσσει στην επίστρωση **CoCrFeNiTiMo** είναι πιο ελαστική και προστατευτική από αυτή που σχηματίζεται στο μη επικαλυμμένο κράμα αλουμινίου **Ti-6Al-4 V** [28].

Στη μελέτη του Jiang Xu και των συνεργατών του αναφέρεται ότι η επίστρωση **CoCrFeNiTiMo** υπέστη πολύ λιγότερο σοβαρή βλάβη από διάβρωση λόγω σπηλαιώσης σε διάλυμα NaCl 3,5% σε σχέση με το **Ti-6Al-4 V** σύμφωνα με τα αποτελέσματα των ηλεκτροχημικών μετρήσεων και την αθροιστική απώλεια βάρους [28]. Η φάση **Co2Mo3** στην επίστρωση **CoCrFeNiTiMo** παρουσιάζει μορφολογία που μοιάζει με λωρίδα και κατανέμεται ομοιόμορφα στη μήτρα, γεγονός που αυξάνει τη σκληρότητα, την αναλογία και την τιμή της επικάλυψης **CoCrFeNiTiMo** [28]. Οι δοκιμές εσοχής Scratch και Vickers υποδεικνύουν ότι η επίστρωση **CoCrFeNiTiMo** έχει υψηλή φέρουσα ικανότητα και υψηλή τιμή

κατωφλίου για το σχηματισμό ρωγμών, η οποία παρέχει επαρκή αντοχή στη φθορά από τριβή για εφαρμογές που περιλαμβάνουν συνθήκες βαρέως φορτίου. Η διάβρωση με σπηλαίωση με υπερήχους καθιστά την επιφάνεια του δείγματος πιο ηλεκτροχημικά ενεργή και διεγείρει τόσο τις ανοδικές όσο και τις καθοδικές αντιδράσεις. Σε δεδομένο χρόνο σπηλαίωσης, η επίστρωση **CoCrFeNiTiMo** παρουσιάζει αξιοσημείωτη αντοχή στη διάβρωση λόγω σπηλαίωσης [28].

Ως προς τα τριβολογικά δεδομένα του κράματος **CoCrFeNiTiMo**, τα αποτελέσματα της μελέτης αυτής υποδεικνύουν ότι η παρουσία της φάσης **Co₂Mo₃** αυξάνει τη σκληρότητα, την αναλογία και την τιμή της επικάλυψης **CoCrFeNiTiMo** [28].

4. Πειραματικό μέρος

4.1 Πειραματικά δοκίμια

Το δοκίμιο που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα στην παρούσα εργασία ήταν κοινός ανθρακούχος χάλυβας St37-2 με αριθμό K_01 τετραγωνικού σχήματος με χημική σύσταση:

Steel grade	Carbon, %	Silicon, %	Manganese, %	Phosphorus, %	Sulfur, %	Nitrogen, %
ST37-2	0.20	0.35	0.75	0.050	0.050	0.011

Διαστάσεις :

Πάχος d(mm)	Ακμή l(mm)
3	50

Η μάζα του μετρήθηκε με ζυγό τύπου Precisa 4000C ακριβείας δυο δεκαδικών του γραμμαρίου και βρέθηκε ότι είναι $m = 57,23 \text{ gr} \pm 0,01 \text{ gr}$.

Χρησιμοποιήθηκαν άλλα 3 δοκίμια προς μελέτη που ήταν 2 στον αριθμό το ισοατομικό High entropy alloy Cantor: **CoCrNiFeMn** με κωδικούς K_02, K_04 και ένα Vcantor: **CoCrNiFeMnV0.8** με κωδικό K_03 τα οποία είχαν υπόστρωμα κοινού ανθρακούχου χάλυβα **St37-2** και είχαν εναποτεθεί με την τεχνική θερμικού ψεκασμού HVOF και APS. Με διαστάσεις ίδιες με αυτές του υποστρώματος και σε αυτά. Η αρχική τους μάζα μετρήθηκε με ζυγό τύπου Precisa 4000C ακριβείας δυο δεκαδικών του γραμμαρίου και βρέθηκε ότι είναι για το K_02 $m = 61,05 \text{ gr} \pm 0,01 \text{ gr}$, για το K_03 $m = 61,43 \text{ gr} \pm 0,01 \text{ gr}$ και για το K_04 $m = 60,95 \text{ gr} \pm 0,01 \text{ gr}$

Πίνακας 2 - Στοιχεία δοκιμών πειράματος

Spec. No	Description
K_01	Carbon steel substrate
K_02	JP5000/ CANTOR
K_03	JP5000/ VCANTOR
K_04	Plasma/ CANTOR

4.2 Εργαστηριακή διάταξη σπηλαίωσης (Cavitation erosion)

Η διάταξη που χρησιμοποιήθηκε ώστε να γίνουν οι δοκιμές μηχανικής διάβρωσης-σπηλαίωσης ήταν της εταιρείας Hielscher και μοντέλο UIP1000hdT.

Για τις δοκιμές εφαρμόστηκε το πρότυπο ASTM G32-09 standard (Standard Test Method for Cavitation Erosion Using Vibratory Apparatus) [39] και τα εγχειρίδια χρήσης που συνόδευαν τη διάταξη UIP500hdT- UI4000hdT Operation Manual [40], Operation Software Manual [41], Operation Manual Web-Interface [42].

Τα δοκίμια προς διερεύνηση είχαν τοποθετηθεί εντός του πάτου του δοχείου και σταθεροποιηθεί με τη βοήθεια άλλου δοκιμίου χάλυβα που ήταν διαμορφωμένο στο κέντρο του στις κατάλληλες διαστάσεις ώστε να υποδέχεται τα εξεταζόμενα δοκίμια αφού οι ήδη υπάρχουσες τρύπες με τους ανοξειδωτους κοχλίες δε μπορούσαν να τα σταθεροποιήσουν εντός του δοχείου λόγω διαστάσεων. Η απόσταση που είχαν από το horn tip της διάταξης ήταν 1 mm το οποίο είχε διάμετρο 22 ± 0.5 mm.

Επίσης το δοχείο γεμίστηκε με απιονισμένο νερό το οποίο μέσω ψυχτικής μηχανής διατηρούσε σταθερή θερμοκρασία στους 20 ± 2 °C όπου διαπιστωνόταν μέσω θερμοζεύγους. Η γεννήτρια συχνοτήτων είχε ρυθμιστεί στα 20 ± 0.5 kHz με Peak to Peak Amplitude πάλμωση κεφαλής $25 \mu\text{m} \pm 5\%$.



Εικόνα 32 - Πειραματική συσκευή μηχανικής διάβρωσης – σπηλαίωσης UIP1000hdT



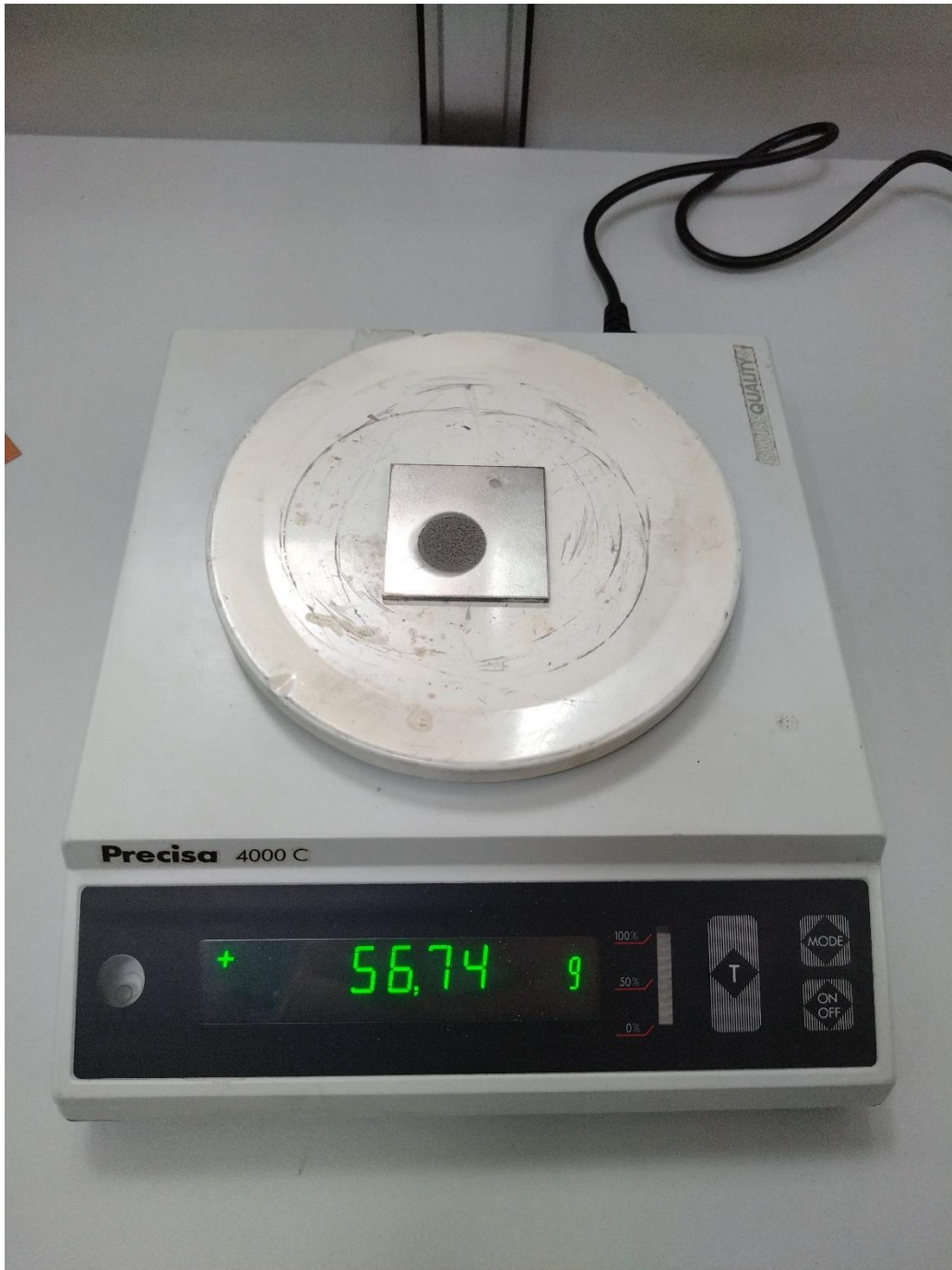
Εικόνα 33 - Κεφαλή-Horn tip



Εικόνα 34 - Συσσκευή ρύθμισης παραμέτρων για τη δοκιμή μηχανικής διάβρωσης - σπηλαίωσης

4.3 Τεχνικές διάγνωσης

Ο ζυγός που χρησιμοποιήθηκε για τον προσδιορισμό της μάζας των δοκιμίων προς εξέταση και του υποστρώματος ήταν τύπου Precisa 4000C με ακρίβεια δύο δεκαδικών ψηφίων.



Εικόνα 35 - Ζυγός Precisa 4000C

Τα δοκίμια φωτογραφήθηκαν με τη βοήθεια κάμερας κινητού τηλεφώνου πριν τη δοκιμή τους και στη συνέχεια φωτογραφήθηκαν οι επιφάνειες τους μέσω του στερεοσκοπίου MEIJI TECHNO και του προγράμματος rixel fox της κάμερας αυτού, με μεγέθυνση $\times 2$, $\times 3.5$ και $\times 4.5$ για τη διευκόλυνση προσδιορισμού ύπαρξης πόρων και των ορίων των κόκκων της επιφάνειάς τους.



Εικόνα 36 - Στερεοσκόπιο MEIJI TECHNO



Εικόνα 37 - Στερεοσκόπιο ΜΕΙJI TECNO και monitor αποτύπωσης μικροδομής

5. Αποτελέσματα και αξιολόγηση

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα των δοκιμών που πραγματοποιήθηκαν στην παραπάνω διάταξη μηχανικής διάβρωσης-σπηλαίωσης που έγιναν στα προαναφερθέντα δοκίμια.

Πίνακας 3 - Μετρηθείσα τελική μάζα δοκιμίων μετά από καταπόνηση σε μηχανική διάβρωση-σπηλαίωση σε διάστημα 5 ωρών

t(hr)	Μάζα(gr)			
	Carbon steel substrate(gr)	Plasma/CANTOR(gr)	HVOF JP5000/VCANTOR(gr)	HVOF JP5000/CANTOR(gr)
0	57,23	60,95	61,43	61,05
1	57,23	60,84	61,41	61,02
2	57,2	60,76	61,39	60,99
3	57,1	60,69	61,37	60,96
4	56,98	60,65	61,36	60,94
5	56,89	60,54	61,33	60,93

Πίνακας 4 - Αθροιστική απώλεια μάζας δοκιμίων μετά από καταπόνηση σε μηχανική διάβρωση-σπηλαίωση

t (hr)	Αθροιστική απώλεια μάζας(gr)			
	Carbon steel substrate(gr)	Plasma/CANTOR(gr)	HVOF JP5000/VCANTOR(gr)	HVOF JP5000/CANTOR(gr)
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,00	0,11	0,02	0,03
2	0,03	0,19	0,04	0,06
3	0,13	0,26	0,06	0,09
4	0,25	0,30	0,07	0,11
5	0,34	0,41	0,10	0,12

Πίνακας 5 - Ρυθμός απώλειας μάζας δοκιμίων μετά από δοκιμή σε μηχανική διάβρωση-σπηλαίωση ανά ώρα για 5 ώρες στο σύνολο

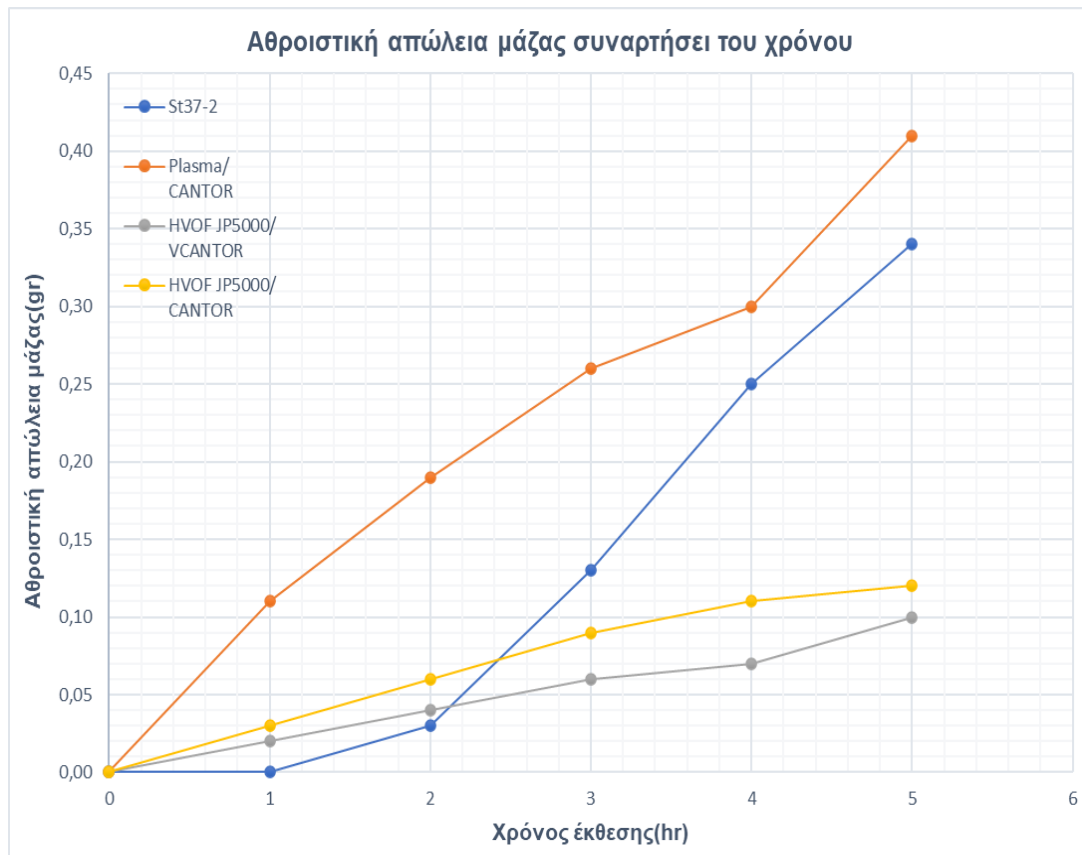
t (hr)	Ρυθμός απώλειας μάζας(gr/hr)			
	Carbon steel substrate(gr/hr)	Plasma/CANTOR(gr/hr)	HVOF JP5000/VCANTOR(gr/hr)	HVOF JP5000/CANTOR(gr/hr)
0	0,00	0,00	0,00	0,00
1	0,00	0,11	0,02	0,03
2	0,03	0,08	0,02	0,03
3	0,10	0,07	0,02	0,03
4	0,12	0,04	0,01	0,02
5	0,09	0,11	0,03	0,01

Πίνακας 6 - Μέσος ρυθμός απώλειας μάζας για τις 5 ώρες δοκιμής σε μηχανική διάβρωση-σπηλαίωση

Μέσος ρυθμός απώλειας μάζας(mg/hr)			
Carbon steel substrate(mg/hr)	Plasma/CANTOR(mg/hr)	HVOF JP5000/VCANTOR(mg/hr)	HVOF JP5000/CANTOR(mg/hr)
68	82	20	24

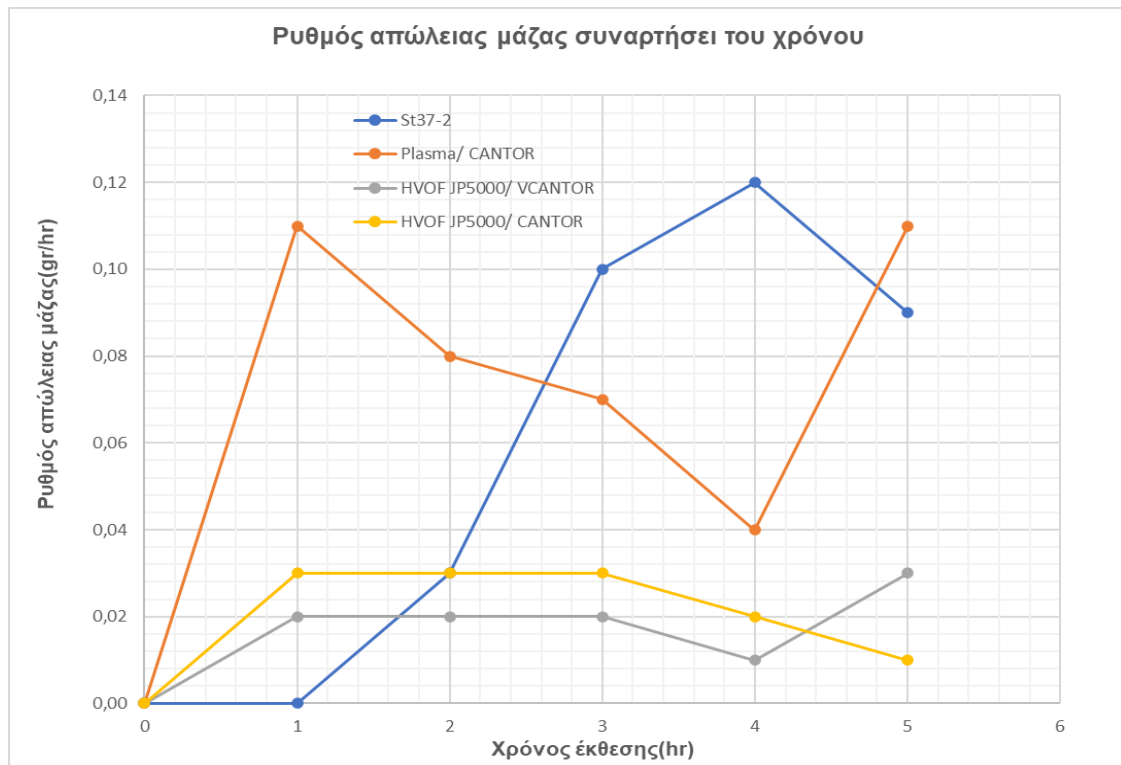
Πίνακας 7 - Ποσοστιαία απώλεια μάζας σε σχέση με την αρχική για τις 5 ώρες δοκιμής σε μηχανική διάβρωση-σπηλαίωση

t(hr)	Ποσοστιαία απώλεια μάζας σε διάστημα 5 ωρών			
	Carbon steel substrate	Plasma/CANTOR	HVOF JP5000/VCANTOR	HVOF JP5000/CANTOR
5	0,59%	0,67%	0,16%	0,20%



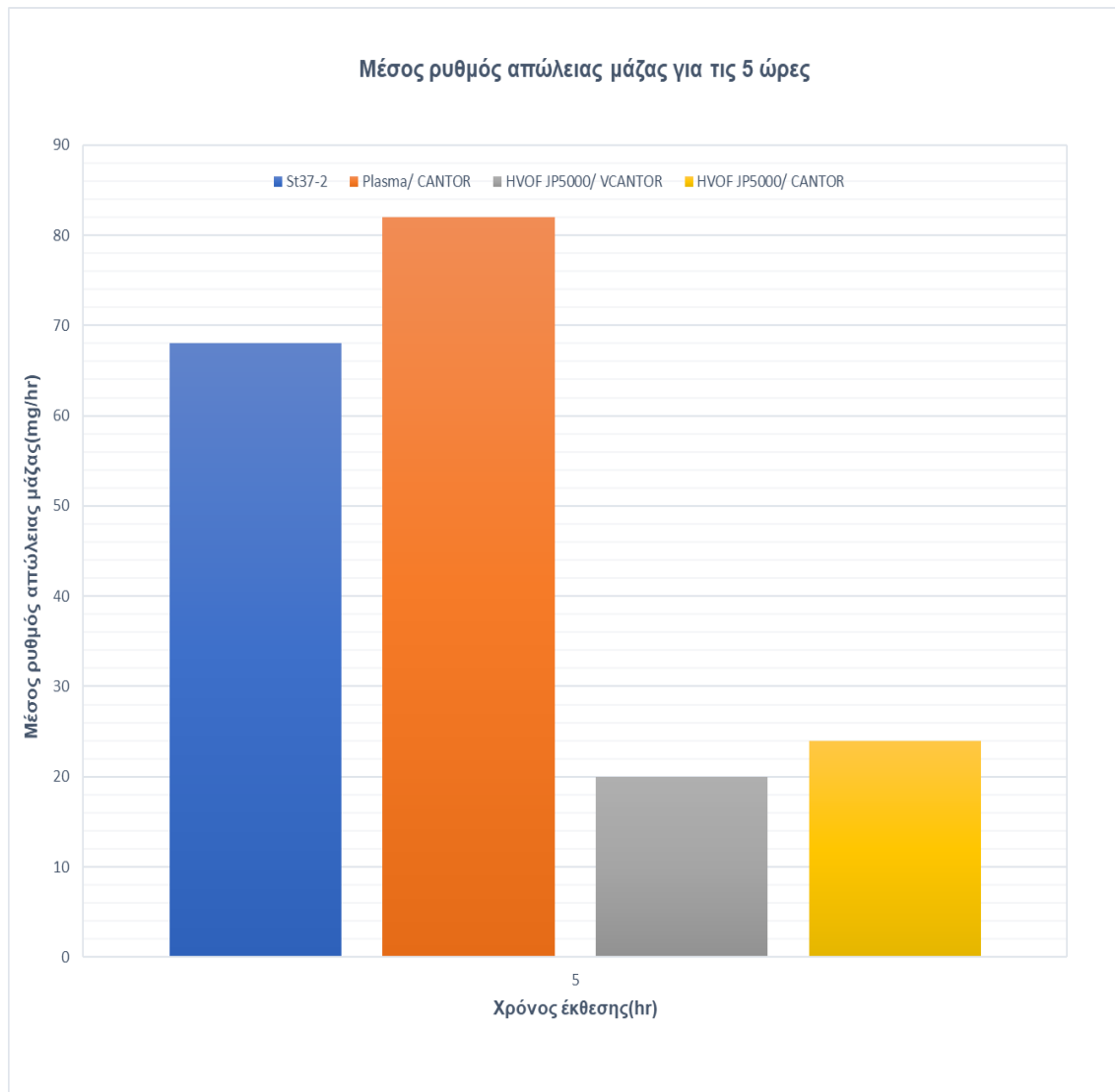
Εικόνα 38 - Διάγραμμα αθροιστικής απώλειας μάζας συναρτήσει του χρόνου δοκιμής σε μηχανική διάβρωση-σπηλαιώση για 5 ώρες

Στην εικόνα 38 απεικονίζεται το διάγραμμα που αποτυπώνεται η αθροιστική απώλεια μάζας συναρτήσει του χρόνου που βρίσκεται το κάθε δοκίμιο υπό καταπόνηση μηχανικής διάβρωσης σπηλαιώσης. Παρατηρείται ότι το δοκίμιο Plasma/ CANTOR έχει χάσει την περισσότερη μάζα από όλα τα δοκίμια αθροιστικά. Επίσης το υπόστρωμα χάλυβα που εξετάστηκε μεμονωμένα έχασε και αυτό αρκετή μάζα μετά την πρώτη ώρα. Από την άλλη τα άλλα δύο δοκίμια JP5000/ CANTOR και JP5000/ VCANTOR έχουν αρκετά μικρότερες τιμές αθροιστικής απώλειας μάζας.



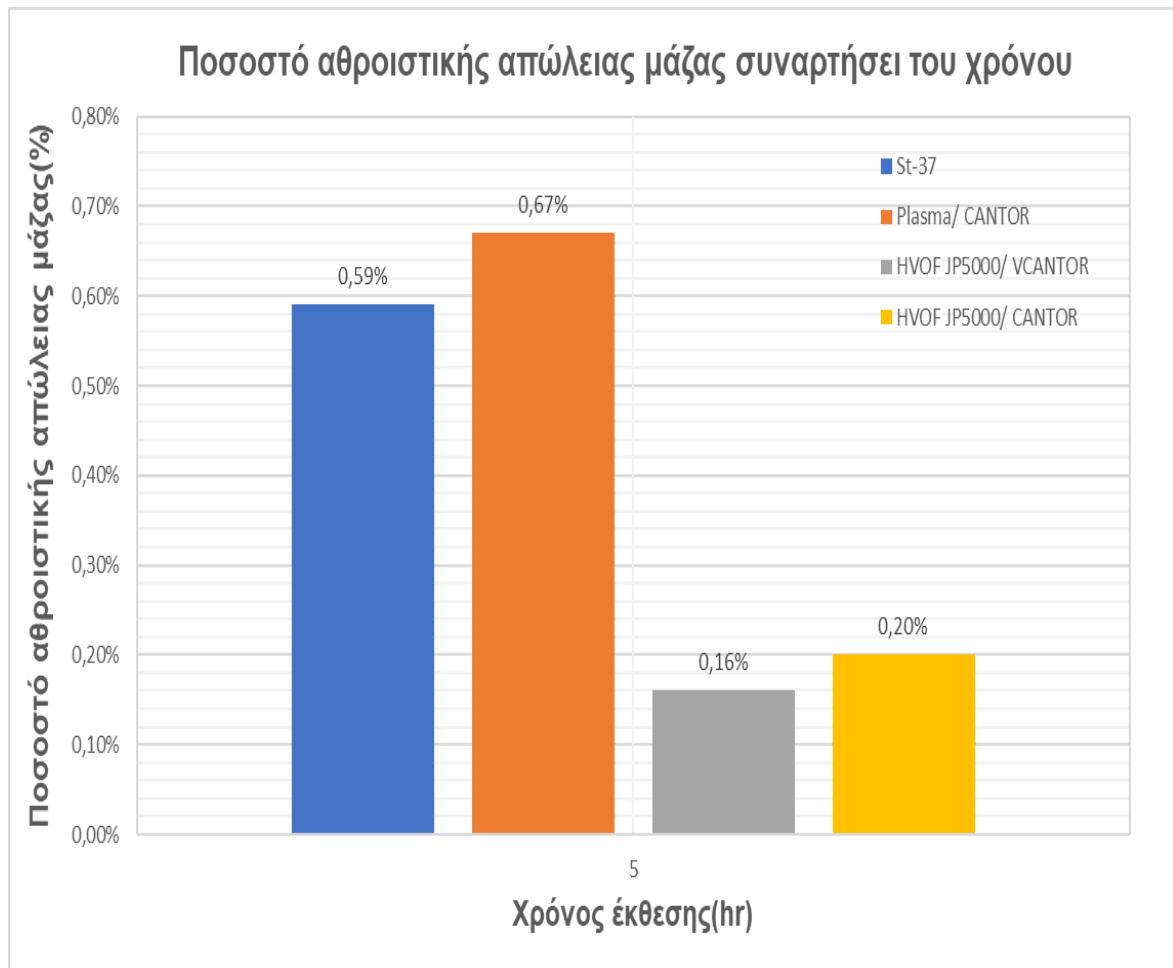
Εικόνα 39 - Διάγραμμα απώλειας μάζας δοκιμίων για κάθε μία ώρα καταπόνησης σε μηχανική διάβρωση-σπηλαιώση για 5 ώρες

Στην εικόνα 39 που απεικονίζεται ο ρυθμός απώλειας μάζας των δοκιμίων για κάθε μία ώρα διεξαγωγής του πειράματος ξεχωριστά. Παρατηρείται στο δοκίμιο Plasma/ CANTOR την πρώτη ώρα να έχει έναν ιδιαίτερα υψηλό ρυθμό φθοράς ο οποίος φθίνει μέχρι την τέταρτη ώρα αλλά παραδόξως μεταξύ 4^{ης} και 5^{ης} ώρας αυξάνεται ραγδαία. Το υπόστρωμα χάλυβα από την άλλη μεριά μέχρι την 4^η ώρα διαγράφει αρκετά αυξητική πορεία, αλλά μεταξύ 4^{ης} και 5^{ης} ώρας ο ρυθμός φθοράς μειώνεται. Τέλος τα δύο δοκίμια JP5000/ CANTOR και JP5000/ VCANTOR παρουσιάζουν παρόμοιες τιμές στο ρυθμό φθοράς οι οποίες είναι αρκετά χαμηλότερες από τα άλλα δύο δοκίμια και με τη μόνη διαφορά να υφίσταται μεταξύ 4^{ης} και 5^{ης} ώρας στο JP5000/ VCANTOR όπου αυξάνεται απότομα ο ρυθμός απώλειας μάζας του.



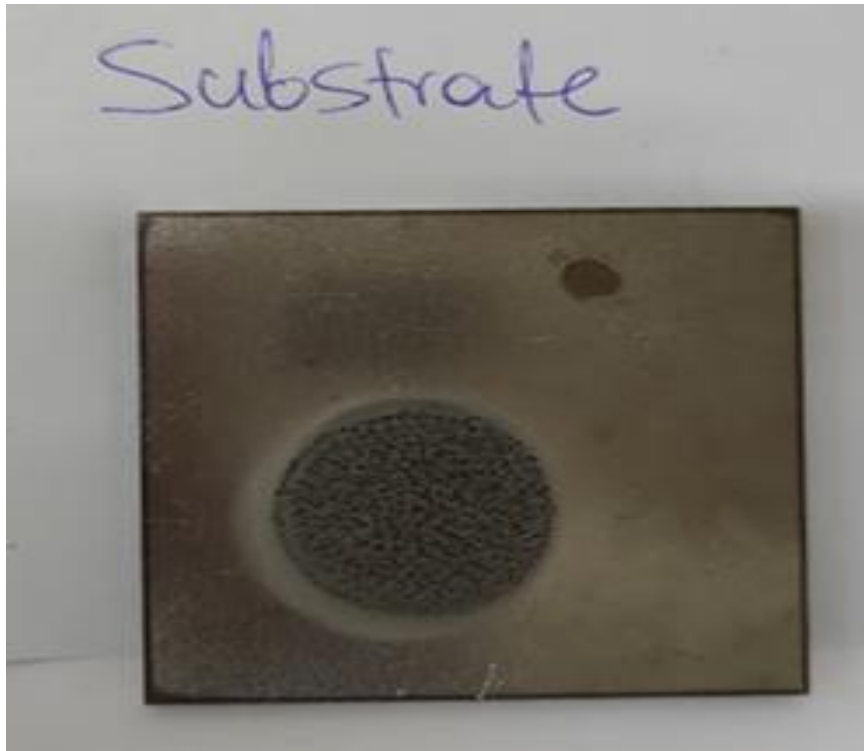
Εικόνα 40 - Ιστόγραμμα μέσου ρυθμού απώλειας μάζας για τις 5 ώρες καταπόνησης σε μηχανική διάβρωση-σπηλαίωση των δοκιμίων

Στο παραπάνω ιστόγραμμα απεικονίζονται οι μέσες τιμές ρυθμού απώλειας μάζας κατά τη διεξαγωγή του πειράματος. Παρατηρείται ότι το υπόστρωμα St37-2 αλλά και το δοκίμιο PLASMA/ CANTOR παρουσιάζουν ιδιαίτερα υψηλές τιμές μέσου ρυθμού απώλειας μάζας της τάξης των 68 mg/hr και 82 mg/hr αντίστοιχα κάτι που αιτιολογεί και τις υψηλές τιμές αθροιστικής απώλειας μάζας και των δύο. Από την άλλη τα υπόλοιπα δύο δοκίμια παρουσιάζουν αρκετά χαμηλότερες τιμές για το JP5000/ VCANTOR να είναι τα 20 mg/hr και για το JP5000/ CANTOR να είναι τα 24 mg/hr .



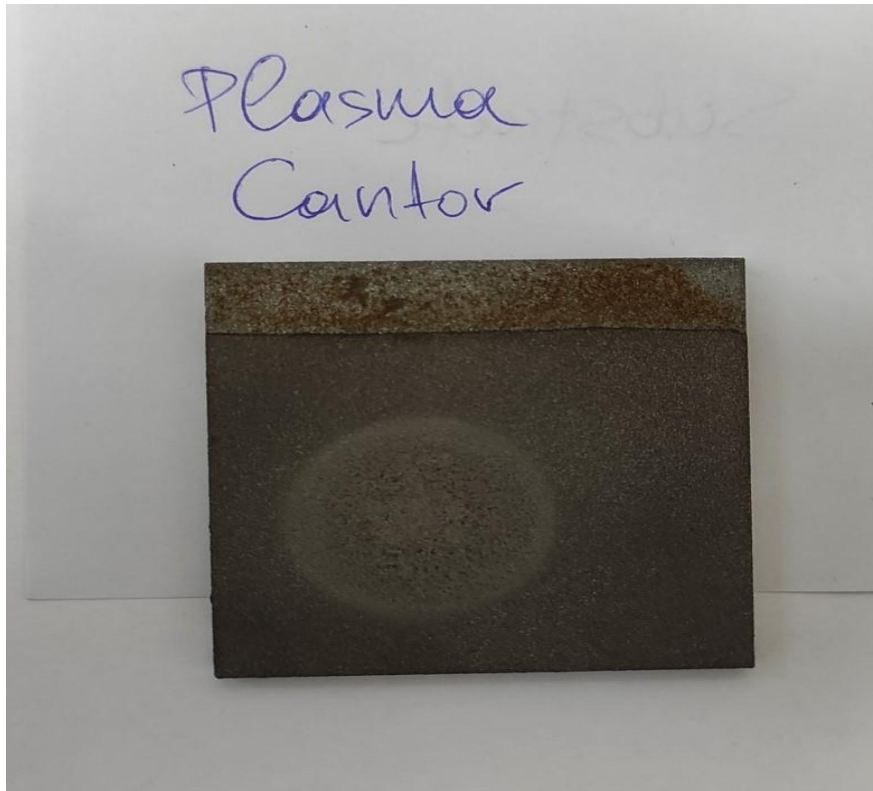
Εικόνα 41 - Ιστόγραμμα ποσοστού αθροιστικής απώλειας μάζας για τις 5 ώρες καταπόνησης σε μηχανική διάβρωση-σπηλαίωση των δοκιμίων

Στο παραπάνω ιστόγραμμα απεικονίζονται τα ποσοστά αθροιστικής απώλειας μάζας σε σχέση με την αρχική μετρηθήσα μετά από 5 ώρες δοκιμής σε μηχανική διάβρωση-σπηλαίωση για το κάθε δοκίμιο. Αρχικά παρατηρούμε ότι και στα τέσσερα δοκίμια η αθροιστική απώλεια μάζας σε ποσοστά δε ξεπερνούσε το 1% σε κανένα από τα 4 δοκίμια. Παρ'όλα αυτά παρατηρείται η εμφανής διαφορά στα ποσοστά μεταξύ των δοκιμίων που εναποτέθηκαν οι επικαλύψεις HEAs με την τεχνική HVOF. Επίσης μέγιστο ποσοστό αθροιστικής απώλειας παρουσίασε το δοκίμιο Plasma/ CANTOR με 0.67% με το υπόστρωμα χάλυβα να ακολουθεί με 0.59% και τα δοκίμια με πολύ μικρότερες απώλειες 0.16% και 0.20% για το HVOF JP5000/ VCANTOR και HVOF JP5000/ CANTOR αντίστοιχα.



Εικόνα 42 - Μακρογραφία του δοκιμίου χάλυβα με spec.No:K_01 μετά από καταπόνηση σε μηχανική διάβρωση-σπηλαιώση για 7 ώρες

Στην εικόνα 42 παρουσιάζεται σε μακρογραφία η μορφολογία του δοκιμίου χάλυβα St37-2 που υποβλήθηκε σε δοκιμή μηχανικής διάβρωσης-σπηλαιώσης για 7 ώρες. Στην παρούσα μακρογραφία παρατηρείται η ιδιαίτερα σημαντική διαφορά στα επίπεδα βλάβης σε μακροκλίμακα. Εμφανείς είναι οι μεγάλες και βαθιές μακροσκοπικές κοιλότητες που σχηματίστηκαν στο συγκεκριμένο δοκίμιο επί του σημείου που απείχε 1mm το horn tip της εργαστηριακής συσκευής διαμέτρου 22mm. Το συγκεκριμένο δοκίμιο παρουσίασε έναν όλκιμο τρόπο αφαίρεσης υλικού με σημάδια πλαστικών παραμορφώσεων και κόπωσης καθιστώντας την επιφάνειά του ιδιαίτερα υποβαθμισμένη μετά την δοκιμή.

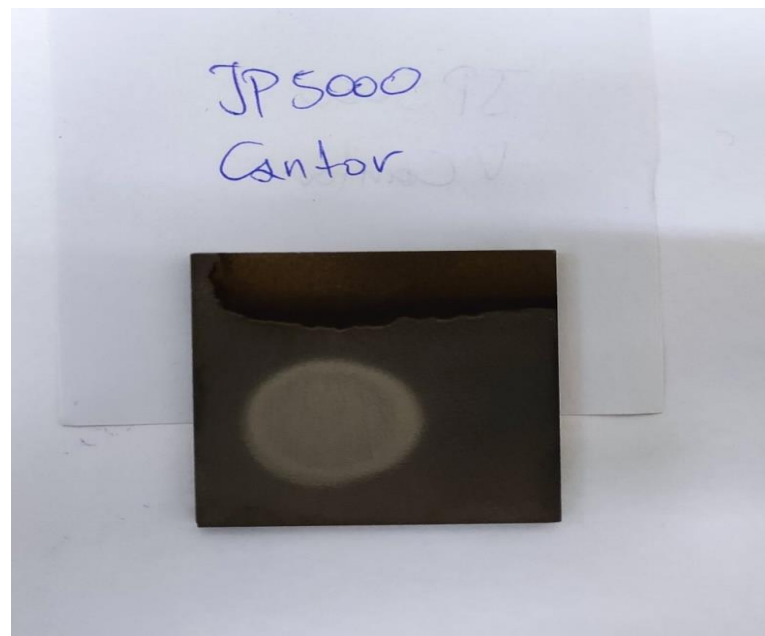


Εικόνα 43 - Μακρογραφία του δοκιμίου HEA spec.No:K_04 μετά από καταπόνηση σε μηχανική διάβρωση σπηλαιώση για 5 ώρες

Στην εικόνα 43 παρουσιάζεται σε μακρογραφία η μορφολογία του δοκιμίου Plasma/ CANTOR με υπόστρωμα χάλυβα St37-2 και επικάλυψη του ισοατομικού HEA CoCrNiFeMn που εναποτέθηκε με τη μέθοδο του Air Plasma Spraying μετά από 5 ώρες δοκιμής σε μηχανική διάβρωση-σπηλαιώση. Στην παρούσα μακρογραφία παρατηρείται πάλι ιδιαίτερα σημαντική διαφορά στα επίπεδα βλάβης σε μακροκλίμακα. Εμφανείς είναι οι βαθιές και μέτριου μεγέθους μακροσκοπικές κοιλότητες αλλά σε μικρότερο βάθος και πυκνότητα μεταξύ τους σε σχέση με το υπόστρωμα της Εικόνας 42. Τέλος η επιφάνεια του εμφανίζει και σε αυτό το δοκίμιο όλκιμο τρόπο αφαίρεσης υλικού με σημάδια πλαστικών παραμορφώσεων και κόπωσης χαρακτηρίζοντας την επιφάνειά του υποβαθμισμένη.



Εικόνα 44 - Μακρογραφία του δοκιμίου HEA με spec.No:K_03 μετά από καταπόνηση σε μηχανική διάβρωση-σπηλαιώση για 5 ώρες



Εικόνα 45 - Μακρογραφία δοκιμίου HEA με spec.No:K_02 μετά από καταπόνηση σε μηχανική διάβρωση-σπηλαιώση για 5 ώρες

Στις εικόνες 44 και 45 παρουσιάζονται σε μακρογραφία οι επιφάνειες των δοκιμίων JP5000/ VCANTOR και JP5000/ CANTOR που εναποτέθηκαν ως επικάλυψη με τη μέθοδο θερμικού ψεκασμού HVOF τα ισοατομικά συστήματα HEAs CoCrNiFeMnV0.8 και CoCrNiFeMn αντίστοιχα σε υπόστρωμα χάλυβα St37-2. Μετά από 5 ώρες δοκιμής σε μηχανική διάβρωση-σπηλαιώση παρατηρείται σε μακροκλίμακα σημαντική διαφορά βλάβης και των δύο δοκιμίων. Παρόλα αυτά συγκριτικά με τα δύο προηγούμενα δοκίμια είναι απαλλαγμένα από μακροσκοπικές κοιλότητες κάτι που αιτιολογείται και από τη πολύ μικρότερη απώλεια μάζας που παρουσίασαν στο διάστημα 5 ωρών που και δοκιμάστηκαν, και μόνο το δοκίμιο JP5000/ VCANTOR έχει κάποιες μικροσκοπικές οπές αλλά σε πολύ πρώιμο στάδιο.

6. Συμπεράσματα

6.1. Συμπεράσματα μετά από καταπόνηση σε μηχανική διάβρωση-σπηλαιώση

Στην παρούσα πειραματική διερεύνηση που εξέτασε την φθορά μεταλλικών επικαλύψεων HEA's ένα από τα κύρια συμπεράσματα είναι ότι και τα τέσσερα δοκίμια παρουσίασαν απώλεια μάζας άρα και φθορές επί των επιφανειών τους υποβαθμίζοντάς τες αισθητά. Γεγονός όμως αποτελεί ότι όλα τα δοκίμια δεν συμπεριφέρθηκαν με τον ίδιο τρόπο.

Πιο συγκεκριμένα το υπόστρωμα χάλυβα St37-2 με Spec.No:K_01 εξεταζόμενο μεμονωμένα παρουσίασε υψηλό μέσο ρυθμό απώλειας μάζας της τάξης των 68 mg/hr αλλά και το μέγιστο ρυθμό απώλειας μάζας ανά ώρα μεταξύ 3^{ης} και 4^{ης} ώρας υπό δοκιμή που ήταν της τάξης των 0.12 gr/hr και με μία μακρογραφία επιφανείας μετά από 7 ώρες δοκιμών η οποία ήταν ιδιαίτερα υποβαθμισμένη με βαθιές κοιλοότητες.

Ενδιαφέρον παρουσιάζει το δοκίμιο Plasma/ CANTOR με Spec.No:K_04 που παρότι είχε μεταλλική επικάλυψη HEA είχε το μέγιστο μέσο ρυθμό απώλειας μάζας που ήταν της τάξης των 82 mg/hr και το μέγιστο ποσοστό απώλειας μάζας σε σχέση με την αρχική του προ του πειράματος που ήταν της τάξης του 0.59% και με μακρογραφία επιφανείας πολύ πιο υποβαθμισμένη σε σχέση με τα δοκίμια K_02 και K_03 που είχαν και αυτά μεταλλική επικάλυψη HEA.

Εν αντιθέσει με το K_01 και K_04 τα δοκίμια K_02 και K_03 παρουσίασαν τις μικρότερες φθορές. Ειδικότερα η αθροιστική απώλεια μάζας τους ήταν πολύ μικρότερη και της τάξης των 0.10 gr για το K_03 και των 0.12 gr για το K_02 τιμές οι οποίες είναι 3 έως 4 φορές μικρότερες συγκριτικά με τα άλλα δύο δοκίμια. Επίσης, επόμενο ακόλουθο είναι και ο μέσος ρυθμός απώλειας μάζας να είναι και αυτός πολύ μικρότερος. Οι δε μακρογραφίες των δοκιμίων αυτών αποτύπωσαν πολύ λιγότερο υποβαθμισμένες επιφάνειες.

Εν κατακλείδι, το συμπέρασμα που βγαίνει από τις παραπάνω δοκιμές είναι ότι τα δοκίμια K_02 και K_03 επέδειξαν ιδιαίτερως μεγαλύτερη αντίσταση ως προς τη φθορά σε μηχανική διάβρωση-σπηλαιώση κυρίως λόγω των επικαλύψεων HEAs αλλά και από τα πειραματικά δεδομένα που επεξεργάστηκαν φάνηκε να διαδραματίζει κυρίαρχο ρόλο η τεχνική εναπόθεσης της επικάλυψης που σε αυτή την περίπτωση ήταν η HVOF. Έτσι καθίστανται υποψήφια για αντιδιαβρωτικές εφαρμογές στο μέλλον αλλά χρήζει περαιτέρω μελέτης.

6.2 Προτάσεις για περαιτέρω έρευνα

Στη συγκεκριμένη διπλωματική εργασία αποδόθηκαν συμπεράσματα βάσει της συμπεριφοράς δοκιμίων με μεταλλική επικάλυψη high entropy alloys σε φθορά μηχανικής διάβρωσης-σπηλαιώσης. Ειδικότερα σε μετέπειτα πειραματικές διερευνήσεις θα μπορούσε να υλοποιηθούν πειράματα για μεγαλύτερο χρονικό διάστημα όπως σε 20 ώρες που πολλοί ερευνητές έπραξαν στη βιβλιογραφία που ανασκοπήθηκε. Αυτό θα ήταν πολύ χρήσιμο καθώς θα μπορούσε να φανεί ο μεγάλος χρόνος επώασης που εμφανίζουν τα δοκίμια με επικαλύψεις HEA's ως προς τις απώλειες μάζας καθώς πολλά συστήματα HEA's θα χαρακτηριζόντουσαν με μεγαλύτερη σαφήνεια και θα υπήρχε καλύτερη σύγκριση με δοκίμια χαλύβων χωρίς επικάλυψη αλλά και μεταξύ τους. Επιπλέον θα μπορούσαν να συγκριθούν πειραματικά και με διαφορετικά υποστρώματα όπως με υπόστρωμα ανοξειδωτού χάλυβα SS316L και άλλων συναφών. Τέλος ενδιαφέρον θα παρουσίαζε η συμπεριφορά τους εντός διαφορετικών διαλυμάτων πέραν του απιονισμένου νερού που τελέστηκαν τα πειράματα της συγκεκριμένης εργασίας όπως σε διαλύματα χλωριούχου νατρίου , χλωριούχου καλίου , νιτρικού οξέος, οξικού οξέος αλλά και κιτρικού οξέος που θα επιτάχυναν το ρυθμό φθοράς των δοκιμίων προς εξέταση περισσότερο.

Βιβλιογραφία

1. Ψυλλάκη Π. Π., & Νικολακόπουλος Π. (2021), Μηχανική Επιφανειών και Εφαρμογές: Τριβολογία, Στοιχεία Μηχανών και Επιφανειακές Κατεργασίες, Εκδόσεις Τζιόλα.
2. Askeland, D. R., & Wright, W. J. (2014). *The Science and Engineering of Materials 7th Edition*.
3. William D. Callister JR., David G. Rethwisch (2019). *Materials science and Engineering (SI Version)*. 9th Edition.
4. Łatka, L. Thermal barrier coatings manufactured by suspension plasma spraying—A review. *Adv. Mat. Sci.* **18**, (2018), 95–117.
5. Łatka, L.; Szala, M.; Macek, W.; Branco, R. Mechanical Properties and Sliding Wear Resistance of Suspension Plasma Sprayed YSZ Coatings. *Adv. Sci. Technol. Res. J.*, **14**, (2020), 307–314.
6. Han, Y.; Zhu, Z.; Zhang, B.; Chu, Y.; Zhang, Y.; Fan, J. Effects of process parameters of vacuum pre-oxidation on the microstructural evolution of CoCrAlY coating deposited by HVOF. *J. Alloys Compd.* **735**, (2018), 547–559.
7. Davis, J.R. *Handbook of Thermal Spray Technology*; ASM International: Russell Township, OH, USA, 2004.
8. Szala, M.; Walczak, M.; Swietlicki, A. Effect of Microstructure and Hardness on Cavitation Erosion and Dry Sliding Wear of HVOF Deposited CoNiCrAlY, NiCoCrAlY and NiCrMoNbTa Coatings. *Materials* **15**, (2022), 93.
- 9.<http://triblab.mech.uniwa.gr/files/Heat%20Treatments/Part%20A%20Surface%20Engineering.pdf> (02/03/2023)
- 10.http://triblab.mech.uniwa.gr/files/Welding/Lab/CH7_2_Thermal_Spraying.pdf (05/10/2022)
- 11.http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=thermal_barrier_coatings&s=aps%20thermal%20spray
12. D.B. Miracle, O.N. Senkov, A critical review of high entropy alloys and related concepts, *Acta Materialia* **122**, (2017) , 448e511.
13. Yong Zhang, Ting Ting Zuo, Zhi Tang, Michael C. Gao, Karin A. Dahmen, Peter K. Liaw, Zhao Ping Lu, Microstructures and properties of high-entropy alloys, *Progress in Materials Science* **61**, (2014) , 1-93.
14. Y.F. Ye, Q. Wang, J. Lu, C.T. Liu, Y. Yang, High-entropy alloy: challenges and prospects, **19**, (2016), 6
15. Jien-Wei Yeh, “Recent Progress in High-entropy Alloys”, *Annales De Chimie – Science des Materiaux*, **31**, (2006), 633-648.
16. Ming-Hung Tsai, Jien-Wei Yeh, High-Entropy Alloys: A Critical Review, **2**, (2014), 3.

17. Ashok Meghwal , Aamey Anupam , B. S. Murty , Christopher C. Berndt , Ravi Sankar Kottada , Andrew Siao Ming Ang , Thermal Spray High-Entropy Alloy Coatings: A Review, **29**, (2020), 857–893.
18. Che-Wei Tsai , Ming-Hung Tsai , Jien-Wei Yeh, Chih-Chao Yang , Effect of temperature on mechanical properties of Al_{0.5}CoCrCuFeNi wrought alloy, **490**, (2010) 160-165.
19. F. Otto, A. Dlouhy, Ch. Somsen , H. Bei , G. Eggeler , E.P. George : The influences of temperature and microstructure on the tensile properties of a CoCrFeMnNi high-entropy alloy, **61**, (2013), 5743-5755.
20. Bin Liu , Jingshi Wang , Yong Liu , Qihong Fang , Yuan Wu , Shiqi Chen , C.T. Liu , Microstructure and mechanical properties of equimolar FeCoCrNi high entropy alloy prepared via powder extrusion , **75**, (2016), 25-30.
21. V. Braic, M. Balaceanu, M. Braic , A. Vladescu , S. Panseri , A. Russo , Characterization of multi-principal-element (TiZrNbHfTa)N and (TiZrNbHfTa)C coatings for biomedical applications , **10**, (2012), 197–205.
22. S. Zhang , C.L. Wu , C.H. Zhang , M. Guan , J.Z. Tan , Laser surface alloying of FeCoCrAlNi high-entropy alloy on 304 stainless steel to enhance corrosion and cavitation erosion resistance , **84**, (2016), 23-31.
23. Shin-Tsung Chen, Wei-Yeh Tang, Yen-Fu Kuo, Sheng-Yao Chen, Chun-Huei Tsau, Tao-Tsung Shun, Jien-Wei Yeh , Microstructure and properties of age-hardenable Al_xCrFe_{1.5}MnNi_{0.5} alloys , **527**, (2010), 5818–5825.
24. <https://www.sciencedirect.com/topics/earth-and-planetary-sciences/arc-melting> (26/02/2023)
25. Farhad Saba, Elmira Kabiri, Jalil Vahdati Khaki, Mohsen Haddad Sabzevar , Fabrication of nanocrystalline TiC coating on AISI D2 steel substrate via high-energy mechanical alloying of Ti and C , **288**, (2016), 76-86.
26. Rui Feng, Michael C. Gao, Chuan Zhang, Wei Guo, Jonathan D. Poplawsky, Fan Zhang, Jeffrey A. Hawk, Joerg C. Neumeier, Yang Ren, Peter K. Liaw, Phase stability and transformation in a light-weight high-entropy alloy, **146**, (2018), 280-293.
27. R.B. Nair, H.S. Arora , Sundeep Mukherjee , S. Singh , H. Singh , H.S. Grewal , Exceptionally high cavitation erosion and corrosion resistance of a high entropy alloy , **41**, (2018), 252-260.
28. Jiang Xu, Shuang Peng , Zhengyang Li , Shuyun Jiang , Zong-Han Xie , Paul Munroe , Hong Lu , Remarkable cavitation erosion–corrosion resistance of CoCrFeNiTiMo high-entropy alloy coatings , **190**, (2021), 109663.
29. C.L. Wu , S. Zhang , C.H. Zhang , H. Zhang , S.Y. Dong , Phase evolution and cavitation erosion-corrosion behavior of FeCoCrAlNiTi_x high entropy alloy coatings on 304 stainless steel by laser surface alloying , **698**, (2017), 761-770.
30. Zheng Wei , Yuping Wu , Sheng Hong , Jiangbo Cheng , Lei Qiao , Jie Cheng , Shuaishuai Zhu , Ultrasonic cavitation erosion behaviors of high-velocity oxygen-fuel (HVOF) sprayed AlCoCrFeNi high-entropy alloy coating in different solutions , **409**, (2021), 126899.

31. https://www.researchgate.net/figure/Figure-H6-Thermal-spray-process-Source-MBE-International-2015_fig58_326723342 (02/03/2023)
32. https://en.wikipedia.org/wiki/Thermal_spraying (25/02/2023)
33. <https://www.plakart.pro/en/technologies/detonation-spraying-d-gun/> (25/02/2023)
34. https://www.researchgate.net/figure/Schematic-of-Jet-Kote-II-R-high-velocity-oxy-fuel-HVOF-thermal-spray-gun-and-three_fig1_288227111 (20/02/2023)
35. http://www.substech.com/dokuwiki/doku.php?id=thermal_barrier_coatings&s=aps%20thermal%20spray (25/02/2023)
36. https://www.researchgate.net/figure/a-The-ratio-between-the-entropy-of-mixing-and-the-number-of-elements-in-a-completely_fig9_366120431 (26/02/2023)
37. https://www.researchgate.net/figure/The-illustrations-of-A-a-perfect-BCC-lattice-in-pure-metals-and-B-a-distorted-BCC_fig1_326577922 (22/02/2023)
38. https://www.researchgate.net/figure/Different-types-of-ball-mill-attribution-mill-horizontal-mill-planetary-mill-and-the_fig1_236894793 (26/02/2023)
39. <https://standards.globalspec.com/std/3836015/astm-g32-09> (14/12/2022)
40. UIP500hdT- UI4000hdT Operation Manual
UIP1000hdT - Powerful and Versatile Homogenizer (hielscher.com) (14/12/2022)
41. Operation Software Manual
UIP1000hdT - Powerful and Versatile Homogenizer (hielscher.com) (14/12/2022)
42. Operation Manual Web-Interface
UIP1000hdT - Powerful and Versatile Homogenizer (hielscher.com) (14/12/2023)