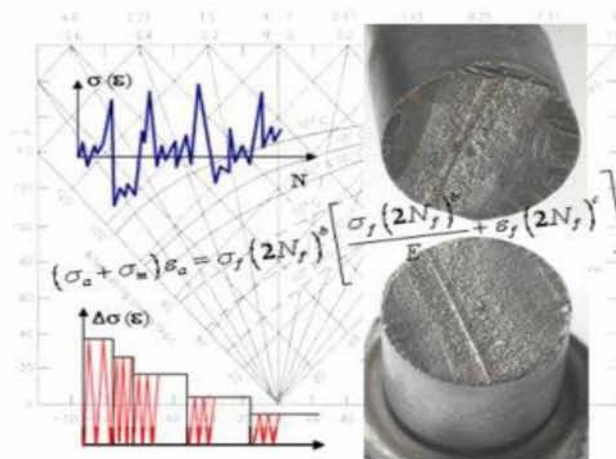


ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ



Μεταπτυχιακή Εργασία

Επίδραση  
Διάβρωσης στην Ολιγοκυκλική Συμπεριφορά Κόπωσης Κράματος  
Μαγνησίου AZ31 με Επικάλυψη CrO<sub>3</sub>



Υπό

**ΣΤΕΦΑΝΟ.Ι.ΚΡΥΟΒΡΥΣΑΝΑΚΗ**

Διπλωματούχου Μηχανολόγου Μηχανικού, ΕΜΠ 2012

**Επιβλέπων:** Δρ Αλέξανδρος Κερμανίδης  
Επίκουρος Καθηγητής Μηχανικής Συμπεριφοράς Μεταλλικών Υλικών

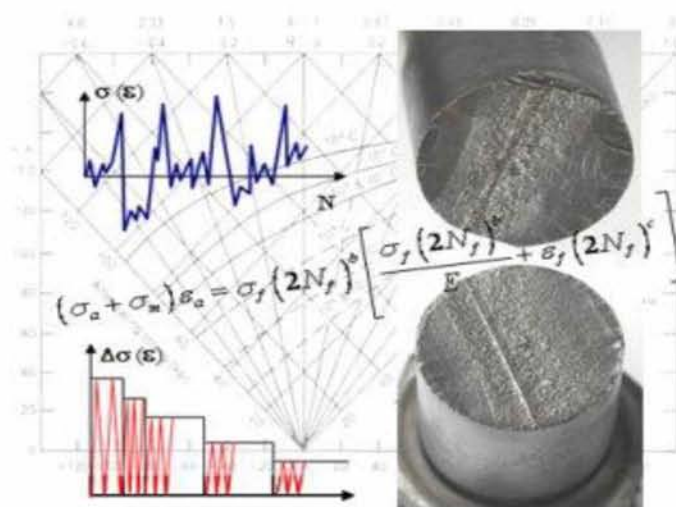
*Βόλος, Ιούλιος 2014*

ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΘΕΣΣΑΛΙΑΣ  
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ  
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΟΛΟΓΩΝ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ

Μεταπτυχιακή Εργασία

Επίδραση

Διάβρωσης στην Ολιγοκυκλική Συμπεριφορά Κόπωσης Κράματος  
Μαγνησίου AZ31 με Επικάλυψη CrO<sub>3</sub>



ΥΠΟ

**ΣΤΕΦΑΝΟ.Ι.ΚΡΥΟΒΡΥΣΑΝΑΚΗ**

Διπλωματούχου Μηχανολόγου Μηχανικού, ΕΜΠ 2012

**Επιβλέπων:** Δρ Αλέξανδρος Κερμανίδης  
Επικουρος Καθηγητής Μηχανικής Συμπεριφοράς Μεταλλικών Υλικών

*Βόλος, Ιούλιος 2014*

**Εγκρίθηκε**  
**από τα μέλη της παρακάτω Τριμελούς Εξεταστικής Επιτροπής:**

**Πρώτος Εξεταστής  
(επιβλέπων)**

Δρ. Αλέξης Κερμανίδη  
Επίκουρος Καθηγητής  
Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών  
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.

**Δεύτερος Εξεταστής**

Δρ. Γρηγόρης Χαιδεμενόπουλος  
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,  
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.

**Τρίτος Εξεταστής**

Δρ. Σπύρος Καραμάνος  
Καθηγητής, Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών,  
Πανεπιστήμιο Θεσσαλίας.

## ΠΡΟΛΟΓΟΣ

---

Η παρούσα μεταπτυχιακή εργασία με τίτλο «Επίδραση της Διάβρωσης στην Ολιγοκυκλική Συμπεριφορά Κράματος Μαγνησίου AZ 31 με CrO<sub>3</sub>» αποτελεί την συνέχεια των προπτυχιακών μου σπουδών μετά την αποφοίτηση μου από την σχολή των Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στον τομέα των κατασκευαστών. Η παραπάνω εργασία πραγματοποιήθηκε στο Εργαστήριο της Μηχανικής & Αντοχής των Υλικών σε συνεργασία με το Εργαστήριο Υλικών του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας και τα Τμήματα Δυναμικών Συγκροτημάτων του 307 Τεχνικού Συγκροτήματος Αεροπορικού Υλικού (307 ΤΣΥΑΥ) και Αντοχής Υλικών του 304 Προκεχωρημένου Εργοστάσιου Βάσης (304 ΠΕΒ) του Στρατού Ξηράς, των οποίων η συνδρομή ήταν καθοριστική για την ολοκλήρωση της εργασίας αυτής.

Από την θέση αυτή θα ήθελα να εκφράσω πρωτίστως τις βαθύτατες ευχαριστίες μου προς τον επιβλέποντα καθηγητή μου Δρ. Αλέξη Κερμανίδη του οποίου οι συμβουλές και η καθοδήγηση ήταν καταλυτική, καθώς επίσης για την εμπιστοσύνη που μου επέδειξε με την ανάληψη της επίβλεψης μου και την ανάθεση της συγκεκριμένης μεταπτυχιακής εργασίας. Επιπρόσθετα δεν θα μπορούσα να παραλείψω τον Καθηγητή κ. Γρηγόρη Χαιδεμενόπουλο για την πολύτιμη βοήθεια του και την αμέριστη συμπαράσταση του αλλά και τον Καθηγητή κ. Καραμάνο Σπυρίδων, ο οποίος με βοήθησε στην επιτυχή ολοκλήρωση της εργασίας αυτής αλλά και γενικότερα στην απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης.

Επιπρόσθετα θα ήθελα να ευχαριστήσω τους υποψήφιους διδάκτορες Ανδρέα Τζαμτζή και Πέτρο Χριστοδούλου του Εργαστηρίου της Μηχανικής & Αντοχής των Υλικών του Τμήματος Μηχανολόγων Μηχανικών του Πανεπιστημίου Θεσσαλίας, οι οποίοι με κατεύθυναν και με συμβούλευαν στην διεξαγωγή των πειραμάτων που απαιτήθηκαν.

Τέλος, δεν θα ήθελα να παραβλέψω την καθοριστική συμβολή της συζύγου μου για την παρότρυνση της να εγγραφώ στο συγκεκριμένο Μεταπτυχιακό, αλλά και για την ηθική συμπαράσταση και εμπύχωσή της σε όλες της δύσκολες στιγμές, καθώς επίσης και την οικογένεια μου που με προίκισε με τα απαραίτητα εφόδια για να ξεπερνάω κάθε δύσκολο εμπόδιο που εμφανιζόταν στο δύσκολο δρόμο της μάθησης. Ως ελάχιστο δείγμα ευγνωμοσύνης, τους αφιερώνω την εργασία αυτή.

Στέφανος Κρουοβρυσανάκης.

**Επίδραση  
Διάβρωσης στην Ολιγοκυκλική Κόπωση Κράματος Μαγνησίου AZ31  
με Επικάλυψη CrO<sub>3</sub>**

**Στέφανος .Ι. Κρυοβρυσανάκης  
Διπλωματούχος Μηχανολόγος Μηχανικός, Ε.Μ.Π 2009**

**ΠΕΡΙΛΗΨΗ**

---

Στην παρούσα εργασία μελετάται η επίδραση της διάβρωσης στην ολιγοκυκλική συμπεριφορά κόπωσης κράματος μαγνησίου AZ 31 με και χωρίς την παρουσία της προστατευτικής επικάλυψης CrO<sub>3</sub>, που χρησιμοποιείται ευρέως στην αεροπορική βιομηχανία. Η κυκλική συμπεριφορά του κράματος AZ31 εξετάστηκε για εύρη πλάτους παραμόρφωσης (strain amplitude) από 0.3 -1% με λόγο παραμόρφωσης (strain ratio) R=-1.

Για την διάβρωση του υλικού, χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία της επιταχυνόμενης διάβρωσης με εμβάπτιση του κράματος σε διάλυμα NaCl 3.5 % για διαφορετικούς χρόνους διάβρωσης. Στην συνέχεια , έγιναν δοκιμές κόπωσης σε αδιάβρωτα και σε προ-διαβρωμένα δοκίμια. Με βάση τα αποτελέσματα κόπωσης αποτιμήθηκαν τα διαγράμματα κυκλικής εξάρτησης τάσης-παραμόρφωσης και εκτιμήθηκαν η επίδραση της διάβρωσης στον βαθμό εργοσκήρυνσης του κράματος AZ 31 και η επίδραση της επικάλυψης στην συμπεριφορά του υλικού.

## ABSTRACT

---

In this paper was studied the effect of corrosion on low cycle fatigue behavior of magnesium alloy AZ 31 with and without the presence of the protective coating CrO<sub>3</sub>, which is widely used in the aviation industry. The cyclical behavior of AZ31 alloy tested for wide ranges of deformation (strain amplitude) of 0.3% -1 and deformation ratio (strain ratio)  $R = -1$ .

For the corrosion of the material, was used the methodology of accelerated corrosion of the alloy by immersion in a solution of NaCl 3.5% for different erosion times. Then, several fatigue tests have been performed in uncorroded and pre-corroded samples. Based on the results of fatigue, was examined the diagrams of cyclic stress-strain and on the same time was evaluated the effect of corrosion to AZ 31 alloy and also the effect of the coating on the material behavior.

**ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΠΙΝΑΚΩΝ**

<b>Πίνακας 1.1:</b> Φυσικές ιδιότητες του μαγνησίου.....	14
<b>Πίνακας 1.2:</b> Επίδραση προσμείξεων στην κραματοποίηση κραμάτων μαγνησίου .....	15
<b>Πίνακας 1.3:</b> Κράματα μαγνησίου διαμόρφωσης και χύτευση.....	16
<b>Πίνακας 1.4:</b> Χαρακτηριστικά και χρήσεις των πιο κοινών κραμάτων μαγνησίου.....	16
<b>Πίνακας 3.1:</b> Ρυθμός διάβρωσης κράματος AZ31 μετά από 2-5 χρόνια έκθεση σε παραθαλάσσια, βιομηχανική περιοχή και τέλος αστική περιοχή.....	31
<b>Πίνακας 3.2:</b> Χημικές χρωμικές επικαλύψεις για κράματα μαγνησίου.....	43
<b>Πίνακας 3.3:</b> Επικαλύψεις ανοδίου.....	45
<b>Πίνακας 4.1:</b> Χημική σύσταση κράματος μαγνησίου AZ31 (%).....	47
<b>Πίνακας 4.2:</b> Παράμετροι διάβρωσης, γεωμετρία δοκιμών και αποτελέσματα απώλειας βάρους.....	50
<b>Πίνακας 4.3</b> Χαρακτηρισμός Τρημάτων.....	51
<b>Πίνακας 4.4 :</b> Αποτίμηση διάβρωσης.....	53
<b>Πίνακας 5.1:</b> Συνθήκες πειράματος και αποτελέσματα δοκιμών ολιγοκυκλικής κόπωσης κράματος AZ 31 χωρίς επικάλυψη.....	60
<b>Πίνακας 5.2 :</b> Ποσοστό διάρκεια ζωής που αντιστοιχεί στην φάση έναρξης ρωγμής.....	65
<b>Πίνακας 5.3:</b> Συνθήκες πειράματος και αποτελέσματα δοκιμών ολιγοκυκλικής κόπωσης κράματος AZ 31 με επικάλυψη.....	65
<b>Πίνακας 5. 4:</b> Ποσοστό διάρκεια ζωής που αντιστοιχεί στην φάση έναρξης ρωγμής.....	69
<b>Πίνακας 5.5:</b> Συνθήκες πειράματος και αποτελέσματα δοκιμών ολιγοκυκλικής διαβρωμένου κράματος AZ 31 χωρίς επικάλυψη.....	71
<b>Πίνακας 5. 6:</b> Ποσοστό διάρκεια ζωής που αντιστοιχεί στην φάση έναρξης ρωγμής.....	74
<b>Πίνακας 5.7:</b> Συνθήκες πειράματος και αποτελέσματα δοκιμών ολιγοκυκλικής κόπωσης Προ-διαβρωμένου κράματος AZ 31 με επικάλυψη CrO <sub>3</sub> .....	77
<b>Πίνακας 5. 8:</b> Ποσοστό διάρκειας ζωής που αντιστοιχεί στην φάση έναρξης ρωγμής.....	81

**ΕΥΡΕΤΗΡΙΟ ΣΧΕΔΙΩΝ**

<b>Σχήμα 1.1:</b> Κέλυφος συστήματος μετάδοσης.....	18
<b>Σχήμα 1.2:</b> Σύστημα μετάδοσης.....	18
<b>Σχήμα 1.3:</b> Κέλυφος συστήματος μετάδοσης .....	18
<b>Σχήμα 1.4:</b> Μηχανισμός Ε/Π.....	19
<b>Σχήμα 1.5:</b> (α) Κέλυφος αεροσυμπιεστή Ε/Π (β) Κέλυφος κιβώτιου μετάδοσης κίνησης..	19
<b>Σχήμα 1.6:</b> Δομικό εξάρτημα Ε/Π.....	19
<b>Σχήμα 2.1:</b> Πιθανά συστήματα ολίσθησης σε θερμοκρασίες δωματίου.....	23
<b>Σχήμα 2.2:</b> Κρυσταλλογραφικά στοιχεία διδυμίας τύπου {10 <sub>1</sub> 2}10 <sub>1</sub> 1.....	23
<b>Σχήμα 2.3:</b> Σχηματική απεικόνιση των πιθανών συστημάτων ολίσθησης για τα κράματα μαγνησίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.....	25
<b>Σχήμα 2.4:</b> Σύγκριση της συμπεριφοράς κόπωσης των ελατών κραμάτων αλουμινίου και μαγνησίου.....	27
<b>Σχήμα 3.1:</b> Γαλβανική σειρά μετάλλων.....	30
<b>Σχήμα 3.2:</b> Δυναμικό διάβρωσης μετάλλων σε αραιό διάλυμα χλωριούχου νατρίου.....	30
<b>Σχήμα 3.3:</b> Ρυθμός οξειδωσης του μαγνησίου στον υγρό αέρα.....	31
<b>Σχήμα 3.4:</b> Ρυθμοί διάβρωσης κράματος Mg και Al σε δοκιμασία αλατονέφωσης.....	32
<b>Σχήμα 3.5:</b> Ρυθμοί διάβρωσης AZ91 κράματος σε σχέση με το περιεχόμενο.....	33
<b>Σχήμα 3.6:</b> Διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα μαγνησίου – νερού.....	33
<b>Σχήμα 3.7:</b> Ανοδική και καθοδική αντίδραση.....	34
<b>Σχήμα 3.8:</b> Γαλβανική Διάβρωση.....	34
<b>Σχήμα 3.9:</b> Διάβρωση λόγω σχεδιασμού.....	35
<b>Σχήμα 3.10:</b> Μηχανισμός εργοδιάβρωσης (SCC).....	36
<b>Σχήμα 3.11:</b> Η συνεχής διάδοση της ρωγμής από ανοδική διάλυση στη ρωγμή.....	36
<b>Σχήμα 3.12:</b> Ασυνεχής διάδοση της ρωγμής από μια σειρά μηχανικών θραύσεων στη ρωγμή.....	37
<b>Σχήμα 3.13:</b> Εργοδιάβρωση Κραμάτων Μαγνησίου σε αεροπορικό εξάρτημα.....	37
<b>Σχήμα 3.14:</b> Ενδοκρυσταλλική διάβρωση.....	38
<b>Σχήμα 3.15:</b> Ενδοκρυσταλλική διάβρωση.....	38
<b>Σχήμα 3.16:</b> Pitting Corrosion σε κράμα Mg ZE 41.....	38
<b>Σχήμα 3.17 :</b> Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας της τρηματικής διάβρωσης .....	39
<b>Σχήμα 3.18:</b> Διάβρωση τριβής (Fretting corrosion).....	39
<b>Σχήμα 3.19:</b> Τριχοειδής διάβρωση .....	39
<b>Σχήμα 3.20:</b> Θερμική Διάβρωση σε στρόβιλο.....	40
<b>Σχήμα 3.21 :</b> Αποφλοίωση κράματος Mg.....	40
<b>Σχήμα 3.22:</b> Τυπικά συστήματα προστασίας κραμάτων μαγνησίου.....	41



<b>Σχήμα 3.23:</b> Συστήματα προστασίας ανάλογα επίπεδο συντήρησης κραμάτων Mg [61]...	42
<b>Σχήμα 3.24:</b> Απεικόνιση χρωμικών επικαλυψεων σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.....	43
<b>Σχήμα 3.25:</b> Καμπύλες πόλωσης απλής ,διπλής επινικέλωσης (α) και (β) σύνθετης με TiO <sub>2</sub> .....	45
<b>Σχήμα 3.26:</b> Αποϊκόνιση επιφάνειας ανοδίωσης σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο.....	46
<b>Σχήμα 3.27:</b> Συσκευή ψεκασμού πλάσματος .....	47
<b>Σχήμα 3.28:</b> Λειτουργία ψεκασμού πλάσματος.....	47
<b>Σχήμα 4.1:</b> Εμβάπτιση δοκιμίων σε NaCl 3,5%.....	48
<b>Σχήμα 4.2:</b> Συσκευή ελέγχου λυγισμού και επιμηκυνσιόμετρο.....	48
<b>Σχήμα 4.3:</b> Διάγραμμα Ροής Ενεργειών Πειράματος Κόπωσης.....	51
<b>Σχήμα 4.4:</b> Εμβάπτιση δοκιμίων.....	52
<b>Σχήμα 4.5 :</b> Διαστάσεις δοκιμίου χαρακτηρισμού διάβρωσης.....	53
<b>Σχήμα 4.6:</b> Μακροσκοπικός έλεγχος της επιφάνειας των δοκιμίων για διάφορους χρόνους έκθεσης στο διάλυμα διάβρωσης.....	53
<b>Σχήμα 4.7:</b> Εξέλιξη σημειακής διάβρωσης (βάθους και επιφάνειας τρημάτων) με το χρόνο διάβρωσης.....	54
<b>Σχήμα 4.8 :</b> Εξέλιξη μέγιστου βάθους τρήματος με το χρόνο διάβρωσης.....	54
<b>Σχήμα 4.9:</b> Εξέλιξη πυκνότητας τρημάτων με το χρόνο διάβρωσης.....	55
<b>Σχήμα 4.10:</b> Απώλεια μάζας με χρόνο διάβρωσης.....	55
<b>Σχήμα 4.11 (α),(β):</b> Επιστρώσεις πριν την διάβρωση βαφής.....	55
<b>Σχήμα 4.12 (α),(β):</b> Σημειακή προσβολή της επικάλυψης μετά από χρόνο διάβρωσης 8 ωρών. ....	56
<b>Σχήμα 5.1:</b> Δοκίμιο Κοπώσεως.....	57
<b>Σχήμα 5.2:</b> Διάγραμμα ροής ενεργειών πειραμάτων κόπωσης.....	58
<b>Σχήμα 5.3:</b> Πειραματική διάταξη δοκιμής ολιγοκυκλικής κόπωσης .....	59
<b>Σχήμα 5.4:</b> Καμπύλη ολιγοκυκλικής κόπωσης αδιάβρωτου AZ 31.....	60
<b>Σχήμα 5.5:</b> Βρόγχος υστέρησης αδιάβρωτου κράματος μαγνησίου σε εύρος 0.6%.....	61
<b>Σχήμα 5.6:</b> Καμπύλη κυκλικής συμπεριφοράς σ-ε υλικού.....	62
<b>Σχήμα 5.7:</b> Μεταβολή της μέγιστης τάσης με τους κύκλους για διάφορα εύρη παραμόρφωσης.....	62
<b>Σχήμα 5.8:</b> Μεταβολή μέγιστης και ελάχιστης τάσης με τους κύκλους για διάφορα εύρη παραμόρφωσης (α) 0,3%,(β) 0,4%, (γ) 0.6%, (δ) 0,8%, (ε) 1%.....	63
<b>Σχήμα 5.9:</b> Καμπύλη ολιγοκυκλικής κόπωσης αδιάβρωτου AZ 31 με επικάλυψη.....	66
<b>Σχήμα 5.10:</b> Καμπύλη κυκλικής συμπεριφοράς σ-ε υλικού.....	66
<b>Σχήμα 5.11:</b> Βρόγχος υστέρησης αδιάβρωτου κράματος μαγνησίου με επικάλυψη σε εύρος 0.6%.....	67
<b>Σχήμα 5.12:</b> Μεταβολή της μέγιστης τάσης με τους κύκλους για διάφορα εύρη παραμόρφωσης.....	68

<b>Σχήμα 5.13:</b> Μεταβολή μέγιστης και ελάχιστης τάσης με τους κύκλους για διάφορα εύρη παραμόρφωσης (α) 0,3%, (β) 0,4%, (γ) 0,6%, (δ) 0,8%, (ε) 1%.....	68
<b>Σχήμα 5.14:</b> Καμπύλες ολιγοκυκλικής κόπωσης κράματος AZ 31 με και χωρίς επικάλυψη.....	70
<b>Σχήμα 5.15:</b> Δοκίμιο κόπωσης κράματος AZ31 μετά από έκθεση σε διάλυμα NaCl 3,5%.....	70
<b>Σχήμα 5.16:</b> Καμπύλη ολιγοκυκλικής κόπωσης αδιάβρωτου AZ 31 με επικάλυψη.....	72
<b>Σχήμα 5.17:</b> Βρόγχος υστέρησης διαβρωμένου κράματος μαγνησίου σε εύρος 0.6%.....	72
<b>Σχήμα 5.18:</b> Καμπύλη κυκλικής συμπεριφοράς σ-ε υλικού.....	73
<b>Σχήμα 5.19:</b> Μεταβολή της μέγιστης τάσης με τους κύκλους για διάφορα εύρη παραμόρφωσης (α)0.3% (β) 0,4% ,(γ) 0,6%, (δ) 0,8%,(ε) 1%.....	74
<b>Σχήμα 5.20:</b> Καμπύλη ολιγοκυκλικής κόπωσης προ-διαβρωμένου κράματος AZ 31 χωρίς επικάλυψη και αδιάβρωτου AZ 31 με και χωρίς επικάλυψη.....	75
<b>Σχήμα 5.21:</b> Επικαλυμμένο δοκίμιο κόπωσης.....	76
<b>Σχήμα 5.22:</b> Καμπύλη ολιγοκυκλικής κόπωσης προ-διαβρωμένου AZ 31 με επικάλυψη.....	76
<b>Σχήμα 5.23:</b> Βρόγχοι υστέρησης διαβρωμένου κράματος μαγνησίου σε εύρος 0.6% στους 3 και 315 κύκλους.....	77
<b>Σχήμα 5.24:</b> Καμπύλη κυκλικής συμπεριφοράς σ-ε υλικού.....	77
<b>Σχήμα 5.25:</b> Μεταβολή της μέγιστης τάσης με τους κύκλους για διάφορα εύρη παραμόρφωσης (α) 0.3% (β) 0,4% ,(γ) 0,6%, (δ) 0,8%,(ε) 1%.....	78
<b>Σχήμα 5.26:</b> Μέγιστη και ελάχιστη τάση έναντι των αριθμών κύκλων σε διαφορετικά πλάτη πλαστικής παραμόρφωσης (α) 0,4%, (β) 0.6%, (γ) 0,8%, (δ) 1%.....	79
<b>Σχήμα 5.27:</b> Καμπύλη ολιγοκυκλικής κόπωσης προ-διαβρωμένου και αδιάβρωτου AZ 31 με και χωρίς επικάλυψη.....	80
<b>Σχήμα 5.28:</b> Μεταβολή της μέγιστης τάσης με τους κύκλους για 0.8% εύρος Παραμόρφωσης.....	81
<b>Σχήμα 5.29:</b> Συγκριτική καμπύλη κυκλικής συμπεριφοράς σ-ε υλικού.....	81

## Π Ε Ρ Ι Ε Χ Ο Μ Ε Ν Α

	<b>ΕΙΣΑΓΩΓΗ</b>	
	Γενικά	10
	Δομή της μεταπτυχιακής εργασία	11
<b>1</b>	<b>ΟΝΟΜΑΤΟΛΟΓΙΑ ΚΑΙ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ</b>	
<b>1.1</b>	Χαρακτηριστικά μαγνησίου	13
<b>1.2</b>	Μαγνήσιο και προσμείξεις	14
<b>1.3</b>	Κράματα μαγνησίου διαμόρφωσης και χύτευσης	15
<b>1.4</b>	Χρήση κραμάτων μαγνησίου στην αεροναυπηγική	17
<b>1.4.1</b>	Κράμα AZ 91/92	17
<b>1.4.2</b>	Κράμα ZE 41	18
<b>1.4.3</b>	Κράμα QE 22	18
<b>1.4.4</b>	Κράμα WE 43	18
<b>1.4.5</b>	Κράμα Electron 21	19
<b>1.4.6</b>	Κράμα HK 31	19
<b>1.4.7</b>	Κράμα AZ 31	20
<b>2</b>	<b>ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΟΥ</b>	
<b>2.1</b>	Διδυμιακή παραμόρφωση	21
<b>2.2</b>	Μηχανισμοί παραμόρφωσης κραμάτων μαγνησίου	23
<b>2.3</b>	Κόπωση κραμάτων μαγνησίου	25
<b>3</b>	<b>ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ</b>	
<b>3.1</b>	Εισαγωγή	28
<b>3.2</b>	Περιβαλλοντικά μέσα διάβρωσης	29
<b>3.3</b>	Διάβρωση κραμάτων μαγνησίου σε ατμοσφαιρικές συνθήκες	30
<b>3.4</b>	Επίδραση στην διάβρωση υδάτινου περιβάλλοντος	30
<b>3.5</b>	Κυριότερα είδη διάβρωσης κραμάτων μαγνησίου	33
<b>3.5.1</b>	Γαλβανική διάβρωση	33
<b>3.5.2</b>	Μηχανική διάβρωση	34

<b>3.5.3</b>	Περικρυσταλλική διάβρωση	36
<b>3.5.4</b>	Τρηματική διάβρωση	37
<b>3.6</b>	Άλλες μορφές διάβρωσης	38
<b>3.7</b>	Επίδραση διάβρωσης στην μηχανική συμπεριφορά των κραμάτων μαγνησίου	39
<b>3.8</b>	Προστασία αεροπορικών κραμάτων μαγνησίου	40
<b>3.9</b>	Επικαλύψεις αεροπορικών κραμάτων μαγνησίου	40
<b>3.10</b>	Χημικές επικαλύψεις	41
<b>3.11</b>	Μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση με νικέλιο	44
<b>3.12</b>	Χρήση συνθέτων μη ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων (Composite coating)	44
<b>3.13</b>	Ηλεκτροχημικές επικαλύψεις	45
<b>3.14</b>	Μέθοδοι θερμικού ψεκασμού	46
<b>4.</b>	<b>ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ AZ 31</b>	
<b>4.1</b>	Υλικά	47
<b>4.2</b>	Έκθεση σε εργαστηριακό διαβρωτικό περιβάλλον	47
<b>4.3</b>	Χαρακτηρισμός βλάβης διάβρωσης σε κράματος 31 χωρίς επικάλυψη	48
<b>4.3</b>	Χαρακτηρισμός βλάβης διάβρωσης κράματος AZ 31 με επικάλυψη CrO <sub>3</sub>	54
<b>5</b>	<b>ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΚΥΚΛΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΑΣΗΣ-ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΚΡΑΜΑΤΟΣ AZ 31</b>	
<b>5.1</b>	Δοκιμές Κόπωσης	57
<b>5.2</b>	Ολιγοκυκλική κόπωση κράματος μαγνησίου AZ31 (χωρίς διάβρωση)	58
<b>5.3</b>	Μηχανική συμπεριφορά κράματος μαγνησίου με προστατευτική επικάλυψη.	65
<b>5.4</b>	Ολιγοκυκλική συμπεριφορά κόπωσης προ-διαβρωμένου κράματος μαγνησίου AZ 31.	70
<b>5.5</b>	Μηχανική συμπεριφορά προ-διαβρωμένου κράματος μαγνησίου με επικάλυψη	75
<b>6</b>	<b>ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ</b>	
<b>6.1</b>	Συμπεράσματα	82
<b>6.2</b>	Θέματα προς διερεύνηση	83
<b>7</b>	<b>ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ</b>	85

## ΕΙΣΑΓΩΓΗ

---

### Γενικά

Ένα από τα βασικότερα προβλήματα της αεροπορικής βιομηχανίας είναι η μείωση του βάρους των αεροχημάτων, προκειμένου να επιτευχθεί αύξηση του ωφέλιμου φορτίου και παράλληλα μείωση των περιβαλλοντικών επιπτώσεων μέσω της μείωσης εκπομπής ρύπων. Στο πλαίσιο αυτό έχουν προταθεί και ερευνώνται, ή ήδη βρίσκονται σε εφαρμογή, λύσεις όπως η χρήση νέων αρχών σχεδιασμού, όπως είναι η φιλοσοφία σχεδιασμού με ανοχή στη βλάβη, η χρήση των “ολοκληρωτικών” δομών (integral structures) σε αντικατάσταση των υπάρχουσών “διαφορικών” δομών (differential structures), η χρήση ενισχυμένων με ίνες σύνθετων υλικών πολυμερικής μήτρας, τα οποία παρουσιάζουν εξαιρετικές ειδικές ιδιότητες, η χρήση πολυστρωματικών μεταλλικών υλικών (π.χ. GLARE) κλπ. Ως μια εναλλακτική λύση θεωρείται και η αξιοποίηση ελαφρύτερων δομικών μεταλλικών υλικών, τα οποία θα μπορούσαν να αντικαταστήσουν τα ευρέως χρησιμοποιούμενα κράματα αλουμινίου στις αεροπορικές δομές.

Στο πλαίσιο αυτό, της αξιοποίησης ελαφρύτερων μεταλλικών υλικών, εντάσσονται τα κράματα μαγνησίου. Το πλεονέκτημα χρήσης τέτοιων κραμάτων μαγνησίου είναι το ελαφρύ βάρος, σχεδόν 2/3 από εκείνων των κραμάτων αλουμινίου και το υψηλό ποσοστό αντοχής προς βάρος. Παρ' όλα αυτά, μέχρι σήμερα η χρήση των κραμάτων μαγνησίου, και ειδικότερα των ελατών προϊόντων, είναι εξαιρετικά περιορισμένη κυρίως λόγω της υψηλής διαβρωτικότητάς τους και δευτερευόντως λόγω της υποδεέστερης αντοχής τους σε σύγκριση με τα ευρέως χρησιμοποιούμενα κράματα αλουμινίου. Παράλληλα απαιτείται εκτενέστερη γνώση για την μηχανική συμπεριφορά τους σε συνδυασμό με την υποβάθμιση των ιδιοτήτων λόγω διάβρωσης.

Περιοχές αεροπορικών δομών, που αποτελούν υψηλά καταπονούμενα μέρη της κατασκευής, όπως περιοχές συνδέσμων με ηλώσεις, συγκολλήσεις κτλ, λόγω της συγκέντρωσης τάσεων από την παρουσία γεωμετρικών ασυνεχειών, απαιτούν ιδιαίτερη προσοχή στον σχεδιασμό. Αφενός γύρω από τέτοιες περιοχές συσσωρεύονται τοπικά πλαστικές παραμορφώσεις από εξωτερικά φορτία αφετέρου είναι πιθανές εστίες συσσώρευσης υγρασίας που σε συνδυασμό με ενδεχόμενη επιφανειακή φθορά του προστατευτικού στρώματος υλικού από μηχανικές τάσεις, μπορεί να οδηγήσει σε διάβρωση. Το διαβρωμένο υλικό έχει μειωμένη ικανότητα αντίστασης στην συσσώρευση βλάβης σε

κυκλικά φορτία, λόγω της τοπικής υποβάθμισης των ιδιοτήτων του κυρίως λόγω της δημιουργίας επιφανειακών εγκοπών που επιταχύνουν την δημιουργία και εξέλιξη ρωγμών σε κόπωση. Για τον λόγο αυτό η μελέτη της ταυτόχρονης επίδρασης βλάβης διάβρωσης με κυκλική φορτία στην πλαστική περιοχή έχει ιδιαίτερο ενδιαφέρον.

Συγκεκριμένα μελετάται η υποβάθμιση της μηχανικής αντοχής των κραμάτων αυτών υπό την επίδραση της διάβρωσης. Ειδικότερα για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκε η μεθοδολογία της επιταχυνθείσας διάβρωσης και συγκεκριμένα της εμβάπτισης μέσα σε διάλυμα από NaCl 3.5 % σε επτά (7) διαφορετικούς χρόνους (2,4,6,8,24,48,72 ωρών), σε πρώτη φάση σε 14 μεταλλογραφικά δοκίμια διαστάσεων 3.5 X 3.5 cm καθώς επίσης σε τέσσερα δοκίμια ίδιων διαστάσεων σε τέσσερις διαφορετικούς χρόνους (2,4,6,8 ωρών) με επικάλυψη από CrO<sub>3</sub>, προκειμένου να γίνει μια πρώτη αποτίμηση της διάβρωσης.

Έπειτα, εξετάστηκε η μηχανική συμπεριφορά δοκιμίων κόπωσης και συγκεκριμένα στην περιοχή της ολιγοκυκλικής κόπωσης (LCF) τόσο σε αδιάβρωτα όσο και σε προ-διαβρωμένα δοκίμια σε δύο διαφορετικούς χρόνους εμβάπτισης 8 και 24 ωρών.

Η μελέτη κραμάτων Μαγνησίου σε διαβρωτικό περιβάλλον είναι εκτενής στην βιβλιογραφία [1,2,3,4] όπου έχει παρατηρηθεί ότι το Μαγνήσιο εμφανίζει μειωμένη αντίσταση στην διάβρωση [9,10,11,12,13,14,15,16]. Συνδυαστικά το φαινόμενο της υπάρχουσας βλάβης από διάβρωσης με την παρουσία κυκλικών φορτίων σε κράματα Μαγνησίου έχει μελετηθεί κυρίως στην πολυκυκλική περιοχή κόπωσης [16], όπου βρέθηκε το όριο κόπωσης του υλικού υποβαθμίζεται δραστικά από την παρουσία φθοράς διάβρωσης. Για την ολιγοκυκλική περιοχή κόπωσης, η υπάρχουσα βλάβη από διάβρωση σε κράματα Μαγνησίου δεν έχει μελετηθεί επαρκώς.

Στην εργασία αυτή μελετάται η επίδραση προϋπαρχούσης βλάβης διάβρωσης στην ολιγοκυκλική συμπεριφορά κόπωσης κράματος μαγνησίου AZ 31. Διερευνάται κατά πόσο η παρουσία προστατευτικής επικάλυψης CrO<sub>3</sub> στην επιφάνεια του υλικού εμποδίζει την εμφάνιση και εξέλιξη φθοράς διάβρωσης και έτσι ενισχύει την συμπεριφορά του κράματος σε κυκλικά φορτία. Τα αποτελέσματα συγκρίνονται με την συμπεριφορά αδιάβρωτου κράματος μαγνησίου.

### **Δομή της Μεταπτυχιακής Εργασίας.**

Η παρούσα εργασία αποτελείται από έξι κεφάλαια τα οποία περιλαμβάνουν τα παρακάτω:

Στην εισαγωγή παρουσιάζεται το αντικείμενο της εργασίας και επίσης γίνεται μια βιβλιογραφική ανασκόπηση για την υπάρχουσα ερευνητική δραστηριότητα στην διάβρωση και κόπωση κραμάτων μαγνησίου

Στο πρώτο κεφάλαιο περιγράφεται συνοπτικά η ονοματολογία, οι χρήσεις των κραμάτων μαγνησίου με έμφαση στην αεροναυπηγική, οι μηχανικές και οι φυσικοχημικές ιδιότητες τους και αναλύονται οι σπουδαιότερες μορφές διάβρωσης των κραμάτων αυτών.

Στο δεύτερο κεφάλαιο περιγράφονται οι μηχανικές ιδιότητες του μαγνησίου και των κραμάτων αυτού.

Στο τρίτο κεφάλαιο περιγράφονται οι σπουδαιότερες μορφές διάβρωσης των αεροπορικών κραμάτων μαγνησίου καθώς επίσης και οι βασικές αρχές και μέθοδοι προστασίας των κραμάτων αυτών που εφαρμόζονται στην αεροναυπηγική τεχνολογία.

Στο τέταρτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα υλικά, όργανα συσκευές που χρησιμοποιήθηκαν στην πειραματική διαδικασία και περιγράφεται η μεθοδολογία διεξαγωγής των πειραμάτων. Επιπρόσθετα γίνεται ο χαρακτηρισμός της διάβρωσης σε εργαστηριακό περιβάλλον του κράματος AZ 31 και παρουσιάζονται αποτελέσματα έκθεσης σε διαβρωτικό περιβάλλον υλικού με επικάλυψη και χωρίς επικάλυψη.

Σο πέμπτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αποτελέσματα της ολιγοκυκλικής κόπωσης κράματος μαγνησίου AZ 31 σε διαβρωμένο και αδιάβρωτο υλικό και μελετάται η επίδραση της παρουσίας επικάλυψης  $\text{CrO}_3$  στην συμπεριφορά του υλικού.

Στο έκτο κεφάλαιο παρατίθενται τα σπουδαιότερα συμπεράσματα της εργασίας, ενώ προτείνονται μελλοντικά θέματα προς περαιτέρω διερεύνηση.

# ΒΑΣΙΚΑ ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΤΙΚΑ ΚΑΙ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ

---

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται οι βασικοί τύποι κραμάτων μαγνησίου που χρησιμοποιούνται στην αεροναυπηγική, καθώς επίσης και ο τρόπος ονοματολογίας τους. Επιπρόσθετα περιγράφονται οι μηχανισμοί παραμόρφωσης των κραμάτων αυτών και τα χαρακτηριστικά μηχανική τους αντοχή.

### 1.1 Χαρακτηριστικά Μαγνησίου

Το μαγνήσιο είναι ένα δισθενές μέταλλο με λευκή-ασημένια απόχρωση. Είναι το όγδοο από τα πιο άφθονα στοιχεία και το έκτο από τα πιο άφθονα μέταλλα. Το ατομικό του βάρος είναι 24,3050, ο ατομικός αριθμός του 12 και το ειδικό βάρος του καθαρού μετάλλου 1,738 στους 20°C. Η κρυσταλλική του δομή είναι πυκνή εξαγωνική. Έχει σημείο τήξης 650°C και βρασμού 1107°C. Η ειδική θερμότητα στους 20°C είναι 1030Kj/Kg C και η θερμική αγωγιμότητα στους ίδιους βαθμούς ανέρχεται 157,5 W/mC. Το ηλεκτροχημικό ισοδύναμο είναι 0,126mg/C. Το πρότυπο δυναμικό του ηλεκτροδίου  $E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}} = -2,37\text{V}$  ενώ σε 3% χλωριούχο θείο είναι -1,63V. Το μαγνήσιο είναι ένα πολύ ελαφρό μέταλλο, με μεγάλη μηχανική αντοχή προς το βάρος. Είναι ελατό αλλά ελάχιστο όλκιμο λόγω της μικρής συνεκτικότητάς του. Έχει μεγάλη τάση να αντιδρά με το  $\text{O}_2$  με το οποίο και αναφλέγεται. Γενικά είναι πολύ ισχυρό αναγωγικό στοιχείο, έχει καλή αντοχή στη διάβρωση σε ατμοσφαιρικές συνθήκες (στον αέρα), αλλά το προστατευτικό οξειδίο που δημιουργείται στην επιφάνεια είναι ασταθές, κυρίως κάτω από την παρουσία αλάτων. Η ικανότητα παραμόρφωσής του εν ψυχρώ (έλαση, διέλαση) είναι σχετικά μειωμένη σε σχέση με άλλα μέταλλα (πχ αλουμίνιο). Σε υψηλότερες θερμοκρασίες (>300°C) το μαγνήσιο εμφανίζει μεγαλύτερη πλαστικότητα. Όταν θερμανθεί στον αέρα σε υψηλή θερμοκρασία (800°C) καίγεται, παράγοντας εκτυφλωτική λάμψη για αυτό το λόγο παλαιότερα, οι φωτογράφοι χρησιμοποιούσαν σκόνη μαγνησίου για την παραγωγή φλας.



**Πίνακας 1.1:** Φυσικές ιδιότητες του μαγνησίου [17]

<i>Physical properties of magnesium:</i>	
mp	650°C±2
hp	1107°C±10
Latent heat of fusion	0.37 MJ/kg
Latent heat of evaporation	5.25 MJ/kg
Heat of combustion	25.1 MJ/kg
Specific heat	
at 20°C	1030 J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
at 600°C	1178 J kg <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Electrical resistivity	
at 20°C	4.45 mΩ/cm
Thermal conductivity	
at 25°C	155 W m <sup>-1</sup> K <sup>-1</sup>
Linear coefficient of thermal expansion	
at 20°C	25.2x10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
at 20-300°C	27-28x10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup>
Density (solid)	
at 20°C	1738 g/cm <sup>3</sup>
at 600°C	1622 g/cm <sup>3</sup>
Density above 650°C (liquid), g/cm <sup>3</sup>	1.834-2.647x10 <sup>-4</sup> T
Standard redox potential	-2.372 V

## 1.2 Μαγνήσιο και προσμίξεις

Για μηχανολογικούς σκοπούς σπάνια το μαγνήσιο χρησιμοποιείται ως καθαρό μέταλλο. Μέχρι και το 2003 χρησιμοποιούνταν μόνο ως πρόσμιξη. Μετέπειτα ξεκίνησε να χρησιμοποιείται ως βασικό μέταλλο με κύριες προσμίξεις το αλουμίνιο και τον ψευδάργυρο.

Τα κυριότερα κράματα μαγνησίου είναι τα ακόλουθα:

- Κράματα Mg-Al-Zn. Οι προσθήκες Al και Zn οδηγούν σε σκλήρυνση του κράματος (με κατακρήμνιση).

- Κράματα Mg-Zr-Th. Η προσθήκη ζirkονίου (Zr) βοηθά στη μείωση του μεγέθους των κόκκων, ενώ η προσθήκη θορίου (Th), καθώς και σπανίων γαιών (Rareearth) (Ce, La), βοηθάει στην καλύτερη συμπεριφορά των κραμάτων σε ερπυσμό. Ιδιαίτερα τα κράματα μαγνησίου με θόριο δεν βρίσκονται σε ευρεία εφαρμογή λόγω των τοξικών ιδιοτήτων του θορίου. Τέτοια κράματα όπως το HK 31, χρησιμοποιήθηκαν την δεκαετία του 1960-70 κυρίως για στρατιωτικούς σκοπούς και συγκεκριμένα σε κελύφη συμπιεστών αεροκινητήρων.

Από τα πρωταρχικά στοιχεία που χρησιμοποιούνται για την κραματοποίηση του μαγνησίου είναι το αλουμίνιο. Βελτιώνει την αντοχή και την αντίσταση στην διάβρωση, μειώνει το σημείο τήξης, ενώ μία ακόμη ιδιότητά του είναι να προκαλεί μικροπορώδες. Σε κράματα που περιέχουν πάνω από 6% κατά βάρος αλουμίνιο σχηματίζεται η μεσομεταλλική φάση Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>.

Γενικότερα αυτά τα κράματα είναι κατεργάσιμα εν θερμώ με συνέπεια να βελτιώνονται οι μηχανικές τους ιδιότητες. Αλουμίνιο με περιεκτικότητα μεγαλύτερη του 1,5% μειώνει την ευπάθεια από την ψαθυρή διάβρωση των κραμάτων μαγνησίου. Ένα άλλο στοιχείο που χρησιμοποιείται είναι ο Ζη σε συνδυασμό με το αλουμίνιο. Λόγω του χαμηλού σημείου τήξης μειώνει την περιοχή τήξης, από την άλλη όμως προκαλεί προβλήματα στερεοποίησης. Με ποσοστό άνω του 1% μπορεί να οδηγήσει σε προβλήματα συσσωμάτωσης και να δημιουργηθούν ρωγμές (hot cracking problems), οι οποίες κυρίως οφείλονται στο ότι δεν έχει στερεοποιηθεί καλά το υλικό. Ενώ με ποσοστό άνω του 2% προκαλεί ρωγμές κατά την διάρκεια της συγκόλλησης με άλλα μέταλλα. Το ζirkόνιο Zr βελτιώνει την δομή του κόκκου σε κράματα μαγνησίου που δεν περιέχουν Al, Mn, Sn, Sb, Ni, Fe, Co, Si ή προσμίξεις από C, N, O, H. Επιπλέον δεν επιτρέπει την υπερμεγένθυση του κόκκου κατά την θερμική επεξεργασία. Είναι επιθυμητή η μικρή διάσταση των κόκκων διότι έτσι το μέταλλο ή κράμα έχει καλύτερες ιδιότητες. Εκτός αυτών χρησιμοποιούνται και άλλα στοιχεία για βελτίωση των ιδιοτήτων του κράματος. Ενδεικτικός είναι παρακάτω πίνακας 1.2 στον οποίο φαίνονται οι θετικές και αρνητικές συνέπειες προσθήκης κάθε στοιχείου.

**Πίνακας 1.2:** Επίδραση προσμίξεων στην κραματοποίηση κραμάτων μαγνησίου [18]

Element	Notation	Positive influences	Negative Influence
Aluminium	A	mechanical properties, hardness, corrosion resistance, castability	Porosity, stress corrosion cracking susceptibility
Zinc	Z	Tensile strength, corrosion resistance	-
Copper	C	Ultimate strain	Tensile and compressive strength, corrosion resistance
Yttrium	W	Tensile strength, corrosion resistance, castability.	Liability of cracks
Strontium	J	Mechanical properties, grain refinement	-
Zirconium	K	Tensile strength, ductility, grain refinement	Ultimate strain
Manganese	M	Tensile strength, ductility, corrosion resistance	-
Calcium	X	Creep resistance, grain refinement, castability	Liability of cracks
Rare earths	E	Reduces porosity, high temperature strength and creep resistance.	-
Silicon	S	Compressive strength, hardness	Ultimate strain, castability

### 1.3 Κράματα Μαγνησίου Διαμόρφωσης και Χύτευσης

Σημαντική παρατήρηση είναι η κατηγοριοποίηση των κραμάτων μαγνησίου. Όπως και στα άλλα βιομηχανικά κράματα, έτσι και στα κράματα μαγνησίου υπάρχουν δύο βασικές κατηγορίες: τα **κράματα διαμόρφωσης** και τα **κράματα χύτευσης**. Η τήξη του μαγνησίου κατά τη χύτευση παρουσιάζει δυσκολίες, επειδή το μαγνήσιο καίγεται σε υψηλές

θερμοκρασίες. Η προσθήκη θείου προστατεύει το μαγνήσιο, επειδή καίγεται και δημιουργεί αέριο διοξείδιο του θείου. Πολλά από τα χυτά κράματα υποβάλλονται σε θερμική επεξεργασία για να βελτιώσουν τις ιδιότητες τους, ενώ τα κατεργασμένα σε μία σειρά επεξεργασιών. Στον παρακάτω πίνακα 1.3 παρουσιάζονται τα πιο κοινά χυτά και διαμόρφωσης κράματα Μαγνησίου με τις αντίστοιχες προσμίξεις τους που υπάρχουν στο εμπόριο. Στον πίνακα 1.4 αναφέρονται χαρακτηριστικά και τυπικές χρήσεις των εμπορικότερων χυτών και κατεργασμένων κραμάτων μαγνησίου.

**Πίνακας 1.3:** Κράματα μαγνησίου διαμόρφωσης και χύτευση [19]

Designation	% Composition (remainder magnesium)								
	Al	Zn	Zr	Th	Rare earth metals	Fractionated rare earth metals	Be	Mn	Ag
Casting alloys	Z5Z	-	4-5	0-7	-	-	-	-	-
	RZ5	-	4-0	0-7	-	1-2	-	-	-
	TZ6	-	5-5	0-7	1-8	-	-	-	-
	MSR A	-	-	0-6	-	-	1-7	-	2-5
	MSR B	-	-	0-6	-	-	2-5	-	2-5
	ZRE1	-	2-2	0-6	-	2-7	-	-	-
	ZT1	-	2-2	0-7	3-0	-	-	-	-
	MTZ	-	-	0-7	3-0	-	-	-	-
	A8	8-0	0-5	-	-	-	-	-	0-3
	AZ91	9-5	0-5	-	-	-	-	-	0-3
	AZ91X	9-4	0-4	-	-	-	-	0-0015	0-3
	C	7-5-9-5	0-3-1-5	-	-	-	-	-	0-15 (min)
	AZG	6-0	3-0	-	-	-	-	-	0-3
	ZE63	-	6-0	0-6	-	2-5	-	-	-
	Wrought alloys	ZW3	-	3-0	0-6	-	-	-	-
ZW1		-	1-3	0-6	-	-	-	-	-
ZW6		-	5-5	0-6	-	-	-	-	-
ZTY		-	0-5	0-6	0-75	-	-	-	-
AM503		-	-	-	-	-	-	-	1-5
AZ31		3-0	1-0	-	-	-	-	-	0-3
AZM		6-0	1-0	-	-	-	-	-	0-3
AZ855		8-0	0-4	-	-	-	-	-	0-3
ZM21		-	2-0	-	-	-	-	-	1-0
ZM61		-	6-0	-	-	-	-	-	1-0

**Πίνακας 1.4:** Χαρακτηριστικά και χρήσεις των πιο κοινών κραμάτων μαγνησίου[19]

Cast Alloys	
AM60A/B	<i>high-pressure die-casting alloy with outstanding ductility in the -F condition; used for fans and automobile wheels</i>
AS41A	<i>die-casting alloy with good creep properties up to 150°C; used for automobile parts</i>
AZ81A AZ91C/E ZE41A	<i>general-purpose sand and permanent mold-casting alloy used for aircraft parts, machinery components, gearboxes</i>
AZ91B/D	<i>general-purpose die-casting alloy for automobile and computer parts, chain saws, sporting goods, cameras, projectors, and household equipment and appliances</i>
EZ33A	<i>high-temperature alloy for sand and permanent mold casting; excellent castability; creep resistant up to 250°C and pressure-tight; used in aerospace and military applications</i>
Wrought Alloys	
AZ31B/C	<i>moderate strength general-purpose alloy used for luggage, ladders, hand trucks, bakery racks, and concrete tools</i>
AZ61A AZ80A ZK60A	<i>higher strength alloys used in batteries, military components, shelters, tent poles, and tennis racquets</i>
HK31A	<i>elevated-temperature alloy used in aerospace and military applications</i>

Συγκρινόμενα με τα χυτά προϊόντα, τα ελατά κράματα μαγνησίου παρουσιάζουν καλύτερες μηχανικές ιδιότητες, τόσο σε ψευδοστατικά φορτία [8] όσο και σε φορτία κόπωσης [9]. Η χαμηλή διαμορφωσιμότητα σε θερμοκρασίες δωματίου [10], το υψηλό κόστος παραγωγής σε υψηλές θερμοκρασίες, η περιορισμένη αντίσταση στη διάβρωση [1], [11] και η ελλιπής γνώση του μηχανισμού κόπωσης [9], [12] αποτελούν την αιτία για τη μέχρι σήμερα περιορισμένη χρήση των ελατών κραμάτων μαγνησίου, όπως για παράδειγμα τα κράματα AZ31 και AZ61, στην αυτοκινητοβιομηχανία και την αεροπορική βιομηχανία.

Η οικογένεια AZ με χαμηλό περιεχόμενο ψευδαργύρου και διαφορετικά επίπεδα αλουμινίου στο κράμα και έτσι αποκτά αντοχή και ολκιμότητα. Η αύξηση στο περιεχόμενο του αλουμινίου στο κράμα προκαλεί μια αύξηση στη δευτερεύουσα φάση του περιεχομένου Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> με άμεση συνέπεια την αύξηση των επιπέδων αντοχής και ταυτόχρονη μείωση της ολκιμότητας. Σε κατεργασμένα τεμάχια τα πιο κοινά κράματα είναι AZ31, AZ61 και AZ80. Για ελάσεις συνήθως προτιμάται κράμα με μαγγάνιο. Ενώ στα χυτά κράματα της σειράς AZ είναι το AZ91 και της σειράς AM είναι το AM50, AM 60. Επιπροσθέτως όμως των συμβατικών κραμάτων δημιουργούνται μεταλλικές μήτρες σύνθετων υλικών με μέταλλο βάσης το μαγνήσιο, γνωστά και ως MMC (Metal Matrix Monolithic). Τα συγκεκριμένα θεωρούνται ότι έχουν υψηλότερη αντοχή από τα μονολιθικά κράματα μαγνησίου. Χαρακτηριστικό είναι ότι η σταθερά ελαστικότητας αυξάνεται κατά πολύ, ώστε μειώνοντας το βάρος κατά 50% μπορούμε να διατηρήσουμε την ακαμψία της μεταλλικής κατασκευής. Ο ρυθμός διάβρωσης ερπυσμού μειώνεται έως και 100 φορές και η αντοχή του υλικού μπορεί να συγκριθεί και με αυτή των χαλύβων.

#### **1.4 Χρήσεις Κραμάτων Μαγνησίου στην Αεροναυπηγική**

Παρακάτω αναφέρονται παραδείγματα των πιο διαδεδομένων κραμάτων μαγνησίου που χρησιμοποιούνται στην αεροναυπηγική .

##### **1.4.1 Κράμα AZ 91/92**

AZ91 κράμα είναι ένα κράμα μαγνησίου, στο οποίο προστίθενται περίπου 9% αλουμίνιο και 1% ψευδάργυρο, προκειμένου να βελτιωθεί η αντοχή στη διάβρωση. Το κράμα αυτό αποτελεί ένα από τα πιο διαδεδομένα κράματα στην αεροναυπηγική λόγω των καλών ιδιοτήτων που παρουσιάζει από πλευράς αντοχής στη διάβρωση, της διαμορφωσιμότητάς του, της μηχανικής καταπόνησης αλλά και της αντοχής του στην θερμοκρασία. Το Boeing 727 διαθέτει 1200 μέρη από κράματα μαγνησίου (AZ 91/92/82) όπως κιβώτια ταχυτήτων, κινητήρας, κουφώματα, ενεργοποιητές, συστήματα παραγωγής ενέργειας, τροχοί καθώς και άλλα εξαρτήματα της δομής του αεροσκάφους.

### 1.4.2 Κράμα ZE 41

Το συγκεκριμένο κράμα, αποτελεί ένα από τα πιο διαδεδομένα κράματα στην αεροναυπηγική μαζί με το AZ 91. Ιδιαίτερα μεγάλη εφαρμογή έχει στα ελικόπτερα κυρίως στα κιβώτια ταχυτήτων, αλλά και στο συμπιεστή εξαιτίας των καλών αντιδιαβρωτικών και μηχανικών ιδιοτήτων του σε θερμοκρασίες μέχρι και 150°C αλλά και των καλών ιδιοτήτων χύτευσης (castability).



Σχήμα 1.1: Κέλυφος συστήματος μετάδοσης



Σχήμα 1.2: Σύστημα μετάδοσης

### 1.4.3 Κράμα QE 22

Τα κράματα αυτά αναπτύχθηκαν για να παρέχουν αυξημένες μηχανικές ιδιότητες, αλλά κυρίως αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες. Αυτό επιτυγχάνεται λόγω της περιεκτικότητάς τους σε άργυρο (Ag), αλλά και σπάνιων γαιών (RE). Ωστόσο ενώ τα στοιχεία αυτά βελτιώνουν την αντοχή του κράματος σε υψηλές θερμοκρασίες, σύμφωνα με μελέτες, από την άλλη πλευρά μειώνουν την αντοχή σε διάβρωση. Η παρουσία του ζirkονίου αντί για αλουμίνιο βοηθάει στην εκλέπτυνση των κόκκων. Τα κράματα αυτά χρησιμοποιούνται σε κέλυφος αεροσυμπιεστών, κιβώτιων μετάδοσης.

#### Χημική σύσταση κράματος QE22

Copper	0.07
Magnesium	Balance
Rare Earth	2
Ag	2.5
Zirconium	0.6



Σχήμα 1.3: Κέλυφος συστήματος μετάδοσης

### 1.4.4 Κράμα WE 43

Το κράμα αυτό μαγνησίου είναι ένα ισχυρό κράμα χύτευσης, το οποίο αναπτύχθηκε για χρήση μέχρι και 300°C. Το κράμα αυτό διατηρεί τις καλές μηχανικές και αντιδιαβρωτικές του ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες χωρίς την προσθήκη θορίου ή ατσαλιού και παραμένει σταθερό για μακροχρόνια έκθεση σε θερμοκρασία άνω των 250°C. Λόγω της καλής συμπεριφοράς που εμφανίζει στις υψηλές θερμοκρασίες χρησιμοποιείται στην αεροναυπηγική, κυρίως σε συστήματα μετάδοσης κίνησης των ελικοπτέρων.

### 1.4.5 Κράμα Electron 21

Το συγκεκριμένο κράμα αποτελεί κράμα χύτευσης, το οποίο έχει πολύ καλές μηχανικές και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες σε θερμοκρασίες μέχρι και 300°C. Αναπτύχθηκε για χρήση στην αεροναυπηγική και τον μηχανοκίνητο αθλητισμό για να παρέχει υψηλές μηχανικές ιδιότητες και βελτιωμένη αντοχή στην διάβρωση σε συνδυασμό με καλές ιδιότητες χύτευσης. Το παραπάνω κράμα έχει επιλεγθεί από την Boeing για την κατασκευή απαρτίων του συγκεκριμένου μαχητικού ελικοπτέρου, όπως το κέλυφος του συστήματος μετάδοσης και άλλων συστημάτων πλοήγησης. Θεωρείται το καλύτερο κράμα όσον αφορά τις μηχανικές και αντιδιαβρωτικές του ιδιότητες (10-30 mpy) καθώς επίσης στην αντοχή του σε συνθήκες κόπωσης, γι' αυτό αποτελεί και το μόνο κράμα το οποίο καλύπτει τις προδιαγραφές τυποποίησης ECSS-Q-ST-70-36C για την αξιοπιστία των υλικών που χρησιμοποιούνται στην αεροδιαστημική όσον αφορά την αντοχή σε έναρξη ρωγμής (Stress Corrosion Cracking).

#### Χημική σύσταση κράματος QE22

Gadolinium	0.07
Magnesium	Balance
Rare Earth	2
Neodymium	2.6-3.1
Zinc	0.2-0.5
Zirconium	Saturated



Σχήμα 1.4: Μηχανισμός Ε/Π

### 1.4.6 Κράμα ΗΚ 31

Τα κράματα αυτά μαγνησίου όπως ειπώθηκε και παραπάνω χρησιμοποιήθηκαν ευρέως για στρατιωτικές εφαρμογές κυρίως όπως σε κέλυφος αεροσυμπιεστών Εικόνα 1.5, κιβώτιων μετάδοσης ισχύος. Ο λόγος ήταν εξαιτίας του θορίου που περιέχουν, το οποίο παρέχει στο μαγνήσιο βελτιωμένες ιδιότητες σε ερπυσμό. Ωστόσο λόγω των επιβλαβών ιδιοτήτων του θορίου που περιέχουν, έχει περιοριστεί έως και απαγορευτεί η χρήση τους σε στρατιωτικές και λοιπές εφαρμογές. Στις παρακάτω εικόνες παρουσιάζονται δυο τέτοιες εφαρμογές από κράμα ΗΚ 31.



(α)



(β)

Σχήμα 1.5: (α) Κέλυφος αεροσυμπιεστή Ε/Π (β) Κέλυφος κιβώτιου μετάδοσης κίνησης

### 1.4.7 Κράμα AZ 31

Τα κράματα αυτά αποτελούν με βεβαιότητα τα πιο ευρέως χρησιμοποιούμενα κράματα μαγνησίου. Χρησιμοποιούνται ως εναλλακτική λύση αντί για αλουμίνιο εξαιτίας της μεγάλης αντοχής τους προς βάρος, ωστόσο μεγάλη προσοχή πρέπει να δίνεται κατά την κατεργασία του καθώς η σκόνη του είναι εύφλεκτη. Καλύτερα αποτελέσματα για την κατεργασία του παρέχονται μετά την προθέρμανση τους στους 260°C. Χρησιμοποιείται ευρέως σε στρατιωτικές εφαρμογές όπου απαιτείται υψηλή αντοχή προς βάρος, όπως σε δομικά μέρη ατράκτων ελικοπτέρων αλλά και σε άλλα εξαρτήματα (Εικόνα 1.6). Το βασικό μειονέκτημα όπως και στα περισσότερα κράματα μαγνησίου είναι η μειωμένη αντίσταση στην διάβρωση γι' αυτό ιδιαίτερη προσοχή πρέπει να δίνεται κατά την αντιδιαβρωτική προστασία των παραπάνω κραμάτων. Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται η χημική σύσταση των κραμάτων αυτών, τα οποία αποτελούν και το αντικείμενο μελέτης της παρούσας εργασίας.

#### Χημική Σύσταση Κράματος AZ 31

Aluminum	2.5 - 3.5
Copper	0.05 max
Iron	0.005 max
Magnesium	Balance
Manganese	0.2 min
Nickel	0.005 max
Silicon	0.1 max
Zinc	0.6 - 1.4



**Σχήμα 1.6:** Δομικό εξάρτημα Ε/Π

# ΜΗΧΑΝΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ ΚΑΙ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΤΟΥ

---

Στο κεφάλαιο αυτό περιγράφονται οι μηχανικές ιδιότητες του μαγνησίου και των κραμάτων του καθώς επίσης γίνεται μι σύντομη βιβλιογραφική ανασκόπηση σχετικά με την μέχρι τώρα έρευνα που έχει γίνει όσον αφορά στην συμπεριφορά κόπωσης των κραμάτων αυτών.

### 2.1 Διδυμιακή Παραμόρφωση

Η απόκριση των μετάλλων και των κεραμικών υλικών σε μηχανικές καταπονήσεις μπορούν να παράγουν τους παρακάτω μηχανισμούς παραμόρφωσης: α. Ολίσθηση (slip), β. Διδυμιακή παραμόρφωση (twinning) και γ. Μαρτενσιτικούς μετασχηματισμούς φάσης (martensitic transformations). Η παραμόρφωση λόγω ολίσθησης είναι ανομοιογενής και οφείλεται στην επίπεδη διάτμηση. Στην ολίσθηση, η πλαστική παραμόρφωση πραγματοποιείται με ολίσθηση των αταξιών στο επίπεδο ολίσθησης. Σε αντίθεση με την ολίσθηση, η διδυμιακή παραμόρφωση πραγματοποιείται με συνεργατική μετατόπιση ατόμων, όπου κάθε άτομο μετακινείται κατά ένα κλάσμα της ενδοατομικής απόστασης. Το αποτέλεσμα είναι μια ομοιογενής διάτμηση (homogeneous shear) του κρυστάλλου. Η κρυσταλλική δομή των διδυμιών που δημιουργούνται είναι πανομοιότυπη με αυτή της αρχικής μήτρας, αλλά με διαφορετικό προσανατολισμό [20]. Η συνολική συνεισφορά των διδυμιών στη συνολική παραμόρφωση είναι μικρή και περιορισμένη [21]. Μια κατάσταση διδυμιακής παραμόρφωσης ενεργοποιείται είτε κάτω από εφελκυσμό είτε κάτω από θλίψη (όχι και τα δύο), εξαρτώμενη από την ατομική δομή.

Παραμόρφωση με διδυμίες είναι ο δεύτερος πιο σημαντικός μηχανισμός πλαστικής παραμόρφωσης των μετάλλων μετά την ολίσθηση, αν και δεν είναι τόσο κοινός όσο η ολίσθηση, αυτός ο μηχανισμός της πλαστικής παραμόρφωσης είναι ο βασικός μηχανισμός για μέταλλα με πυκνή εξαγωνική δομή (HCP) όπως Ζη, Mg που συμπεριφέρονται με αυτόν τον τρόπο, όταν παραμορφώνεται σε θερμοκρασίες περιβάλλοντος, ενώ τα BCC μέταλλα, όπως ο σίδηρος δείχνουν αυτή η συμπεριφορά, όταν παραμορφώνεται σε θερμοκρασίες χαμηλότερες του περιβάλλοντος. Η παραμόρφωση με διδυμίες μπορεί να έχει δύο συνέπειες για την εξέλιξη της πλαστικής παραμόρφωσης :

1. Υποδιαίρει τους κόκκους και κατά συνέπεια αυξάνει τα εμπόδια και τον ρυθμό εργοσκλήρυνσης.



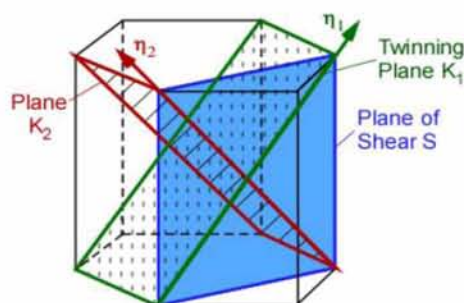
2. Συμβάλλει στην πλαστική παραμόρφωση λόγω της διδυμιακής διάτμησης, η οποία επάγει μία μείωση στο ρυθμό σκλήρυνσης.

Ήταν ο Taylor, μετά από τον von Mises, ο οποίος επεσήμανε, ότι ένα πολυκρυσταλλικό υλικό για να είναι σε θέση να υποβληθεί σε γενική ομοιογενή παραμόρφωση χωρίς να παράγει ρωγμές, απαιτούνται πέντε ανεξάρτητα συστήματα ολίσθησης. Τα δυο πιο κοινά διανύσματα Burgers σε μέταλλα με HCP κρυσταλλική δομή είναι το  $c$ , και  $c + a$ , με τα πιθανά συστήματα ολίσθησης που φαίνεται στα παρακάτω σχήματα 2.1.

Διάνυσμα Burgers	Επίπεδο ολίσθησης	Διεύθυνση ολίσθησης	# συστημάτων ολίσθησης	
			Συνολικά	Ανεξάρτητα
$\langle a \rangle$	Βασικό {0001}	$\langle 11\text{-}20 \rangle$	3	2
$\langle a \rangle$	Πρισματικό {10-10}	$\langle 11\text{-}20 \rangle$	3	2
$\langle a \rangle$	Πυραμιδικό {10-11}	$\langle 11\text{-}20 \rangle$	6	4
$\langle c+a \rangle$	Πυραμιδικό {11-22}	$\langle \text{-}1\text{-}123 \rangle$	6	5

**Σχήμα 2.1:** Πιθανά συστήματα ολίσθησης σε θερμοκρασίες δωματίου [16]

Στα μέταλλα με πυκνή εξαγωνική δομή εμφανίζονται συνήθως τέσσερις καταστάσεις διδυμιακής παραμόρφωσης,  $\{10\bar{1}2\}10\bar{1}1$ ,  $\{10\bar{1}1\}10\bar{1}2$ ,  $\{11\bar{2}2\}11\bar{2}3$  και  $\{1121\}\{1\bar{1}26\}$  [19]. Η πιο σημαντική από αυτές είναι η  $\{10\bar{1}2\}10\bar{1}1$ . Η διάτμηση των διδυμιών αυτού του τύπου αλλάζει πρόσημο στην τιμή  $c/a = \sqrt{3}$  (όπου τα  $c$  και  $a$  αντιστοιχούν στις παραμέτρους του πλέγματος) στην οποία το επίπεδο διάτμησης γίνεται τετράγωνο έτσι ώστε να ισχύει  $\gamma = 0$ . Στην περίπτωση αυτή δεν είναι δυνατός ο σχηματισμός κανενός τύπου διδυμίας [21,22]. Η «θλιπτική» διδυμία ενεργοποιείται αν  $c/a > \sqrt{3}$ , ενώ αντίθετα η «εφελκυστική» διδυμία ενεργοποιείται αν  $c/a < \sqrt{3}$ , όπως ισχύει στην περίπτωση του μαγνησίου.



**Σχήμα 2.2:** Κρυσταλλογραφικά στοιχεία διδυμίας τύπου  $\{10\bar{1}2\}10\bar{1}1$

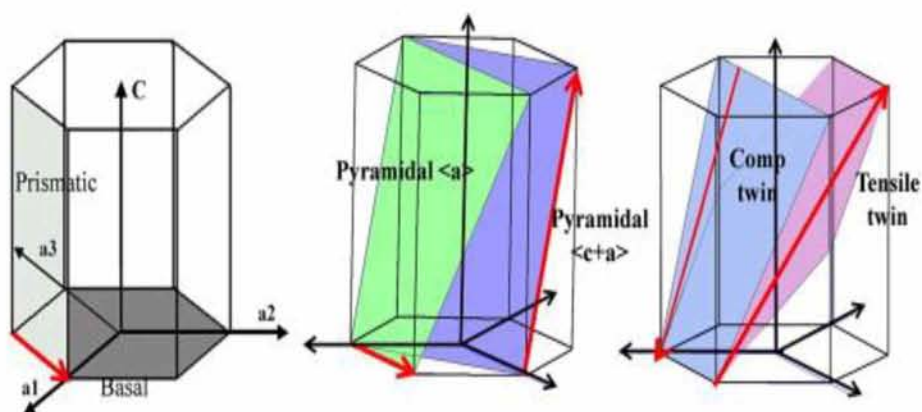
## 2.2 Μηχανισμός Παραμόρφωσης Κραμάτων Μαγνησίου

Τα Κράματα μαγνησίου είναι ελκυστικά υλικά λόγω των εξαιρετικών μηχανικών ιδιοτήτων τους, όπως υψηλή ειδική αντοχή και ακαμψία, τα οποία τα καθιστούν πιθανούς υποψηφίους για δομικά στοιχεία στην αυτοκινητοβιομηχανία και αεροδιαστημική βιομηχανία. Ωστόσο, η κακή ικανότητα διαμόρφωσής τους εν ψυχρώ περιορίζει τις διαρθρωτικές εφαρμογές τους. Ο λόγος είναι ότι εξαιτίας της πυκνής εξαγωνικής δομής τους (HCP) δεν διαθέτουν πέντε ανεξάρτητα ισοδύναμα συστήματα ολίσθησης σε θερμοκρασία δωματίου, που απαιτούνται για την αυθαίρετη πλαστική παραμόρφωση παγοκρυστάλλων, σύμφωνα με το κριτήριο von Misses [20]. Από την άλλη πλευρά, ο μηχανισμός διδυμίας διαδραματίζει σημαντικό ρόλο στην πλαστική παραμόρφωση των κραμάτων μαγνησίου. Για μέταλλα με  $c/a$  αναλογία μικρότερη από  $\sqrt{3}$  (όπου τα  $a$  και  $c$  είναι οι σταθερές πλέγματος σε εξαγωνικό πλέγματα) (π.χ. μαγνήσιο), κατά κανόνα μόνο το  $\{10\bar{1}2\} \langle 10\bar{1}1 \rangle$  επίπεδο διδυμίας ενεργοποιείται. Η παραμόρφωση με διδυμίες έχει μελετηθεί ευρέως σε μαγνήσιο και τα κράματά του. Παράγοντες, όπως η αρχική υφή, το μέγεθος των κόκκων, ο ρυθμός παραμόρφωσης και η θερμοκρασία, έχουν μεγάλη επιρροή στη συμπεριφορά του μηχανισμού. Για παράδειγμα οι διδυμίες συχνά έχουν την τάση να λειτουργούν σε μεγάλες κόκκους από ό, τι σε μικρούς κόκκους και είναι ευκολότερο να λάβουν χώρα σε χαμηλή θερμοκρασία [20,22].

Σύμφωνα με μετρήσεις σε μονοκρυστάλλους Mg, η κρίσιμη διαμητική τάση κραμάτων Mg είναι ιδιαίτερα ανισότροπη σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Η βασική  $\langle a \rangle$  ολίσθηση είναι περίπου 1/100 από εκείνη των άλλων συστημάτων ολίσθησης σε θερμοκρασία δωματίου. Αυτό υποδεικνύει ότι η βασική  $\langle a \rangle$  ολίσθηση συμβαίνει με σημαντική ευκολία σε σύγκριση με τα άλλα συστήματα ολίσθησης. Η περιορισμένη όμως ολίσθηση στο βασικό επίπεδο παρέχει μόνο δύο ανεξάρτητα συστήματα ολίσθησης και έχει θεωρηθεί ως μια σημαντική αιτία για την κακή ολκιμότητα των κραμάτων Mg. Παρά την εξαιρετικά ανισότροπη φύση της πλαστικής παραμόρφωσης, εμπορικά κράματα του πολυκρυσταλλικού Mg δείχνουν λογικά καλή ολκιμότητα εφελκυσμού σε θερμοκρασία δωματίου. Αν και η ολκιμότητα εφελκυσμού μπορεί να βελτιωθεί με εκλέπτυνση των κόκκων, καταστροφική αστοχία συμβαίνει με πολύ μικρό τοπικό σχηματισμό "λαιμού" necking. Ο εύθραυστος χαρακτήρας αυτός έχει αποδοθεί από ορισμένους μελετητές στις διδυμίες. Στην περίπτωση μονοκρυστάλλου Mg, κυριαρχεί ο μηχανισμός της βασικής ολίσθησης αταξιών σε θερμοκρασία δωματίου. Ωστόσο, η κατάσταση είναι διαφορετική σε πολυκρυσταλλικά Mg, λόγω του περιορισμού των γειτονικών κόκκων.

Εάν μόνο η βασική ολίσθηση εμφανίζεται σε πολυκρυστάλλους, μόνο δύο ανεξάρτητα συστήματα ολίσθησης είναι διαθέσιμα από τα αναγκαία πέντε, και αυτό προκαλεί ασυμβατότητα στα όρια των κόκκων. Όταν τα όρια των κόκκων είναι αρκετά ισχυρά, στα οποία φαίνεται να είναι η περίπτωση για τα περισσότερα κράματα Mg,

επιπλέον τάση προκύπτει προς διατήρηση της συμβατότητας παραμόρφωσης στα όρια των κόκκων. Αυτή η τάση συμβατότητας δίνει αφορμή για την ενεργοποίηση της μη βασικής ολίσθησης, καθώς και των δίδυμίων. Ο συνδυασμός βασικής και πρισματικής ολίσθησης παρέχει μόνο τέσσερα ανεξάρτητα συστήματα ολίσθησης, αριθμός ίδιος με αυτόν που παρέχει από μόνη της η πυραμιδική ολίσθηση. Ωστόσο, η πυραμιδική  $\langle c+a \rangle$  ολίσθηση είναι δύσκολο να ενεργοποιηθεί σε χαμηλές θερμοκρασίες εξαιτίας της υψηλής τιμής της κρίσιμης διατμητικής τάσης που κατέχει [24,25,28]. Η ενεργοποίηση της δίδυμιακής παραμόρφωσης μπορεί να παρέχει το απαιτούμενο πέμπτο ανεξάρτητο σύστημα για ομοιογενή πλαστική παραμόρφωση.



**Σχήμα 2.3:** Σχηματική απεικόνιση των πιθανών συστημάτων ολίσθησης για τα κράματα μαγνησίου σε θερμοκρασία περιβάλλοντος

Τα ελάσματα των κραμάτων μαγνησίου AZ31 και AZ61 συνήθως παρουσιάζουν πολύ ισχυρή βασική ή σχεδόν βασική υφή η οποία δημιουργείται κατά τη διαδικασία της έλασης [24, 25, 29], με αποτέλεσμα ο  $c$ -άξονας του κρυσταλλικού πλέγματος να είναι κάθετος στη διεύθυνση της έλασης. Ενδεχόμενη ανόπτηση δεν την εξαλείφει ή την αποδυναμώνει, αλλά σε ορισμένες περιπτώσεις, την ισχυροποιεί [30]. Μια κατάσταση καταπόνησης η οποία προκαλεί εφελκυσμό κατά το πάχος του ελάσματος θα ενεργοποιήσει τη δίδυμιακή παραμόρφωση σε χαμηλή τάση, ενώ μια κατάσταση καταπόνησης η οποία προκαλεί θλίψη κατά το πάχος του ελάσματος δεν ενεργοποιεί δίδυμιακή παραμόρφωση [24, 29, 31, 32]. Αντίθετα, η εφαρμογή θλιπτικής τάσης στο επίπεδο του ελάσματος ενεργοποιεί τη δίδυμιακή παραμόρφωση, ενώ η εφαρμογή εφελκυστικής τάσης να μην την ενεργοποιεί, αλλά όχι σε μεγάλο βαθμό. Φυσικά, τοπικές ανομοιογένειες από τις αντιδράσεις μεταξύ γειτονικών κόκκων μπορούν να ενεργοποιήσουν περιορισμένη δίδυμιακή παραμόρφωση, ειδικά λόγω του περιορισμένου αριθμού ανεξάρτητων συστημάτων ολίσθησης, όπως επίσης και λόγω του προσανατολισμού ορισμένων κόκκων που δεν ανήκουν στην κυρίαρχη βασική υφή.

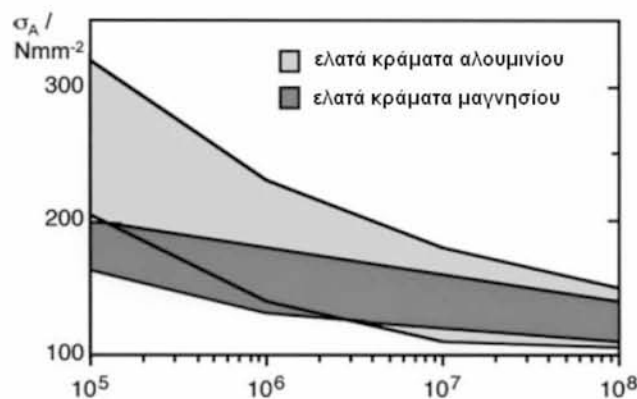
### 2.3 Κόπωση Κραμάτων Μαγνησίου

Αρκετή έρευνα έχει διεξαχθεί στον τομέα της μελέτης της μικροδομής των κραμάτων μαγνησίου και της επίδρασης των διδυμιών στις μηχανικές ιδιότητες των κραμάτων μαγνησίου. Ωστόσο δεν είναι εξίσου σημαντική η έρευνα που αφορά την συμπεριφορά στην κόπωση των κραμάτων αυτών ή οι μέχρι τώρα έρευνες που έχουν γίνει και τα διαθέσιμα στοιχεία που υπάρχουν αφορούν παλαιές μελέτες. Στο σημείο αυτό θα πρέπει να τονιστεί ότι ο μηχανισμός κόπωσης των κραμάτων μαγνησίου δεν έχει γίνει ακόμα πλήρως κατανοητός. Ιδιαίτερης επιστημονικής και τεχνολογικής σημασίας για τη βελτίωση της συμπεριφοράς των κραμάτων μαγνησίου κάτω από φορτία κόπωσης είναι η πλήρης κατανόηση του ρόλου των μηχανισμών παραμόρφωσης στο αρχικό στάδιο της διαδικασίας συσσώρευσης βλάβης κόπωσης, μέχρι την εμφάνιση των μικρορωγμών. Κάνοντας μια βιβλιογραφική ανασκόπηση συνοψίζονται τα παρακάτω :

- Σε όλες αυτές τις μελέτες, αναδείχθηκε η χαρακτηριστική ήπια μετάβαση των καμπυλών S-N από την περιοχή της ολιγοκυκλικής στην περιοχή της πολυκυκλικής κόπωσης. Για την περίπτωση του κράματος AZ31 [39,40] αποδείχθηκε ότι οι ρωγμές κόπωσης ξεκινούσαν σε πολύ αρχικό στάδιο της διαδικασίας συσσώρευσης βλάβης κόπωσης, ανεξάρτητα από το επίπεδο φόρτισης. Όπως έχει αναφερθεί, αυτές οι ρωγμές κόπωσης ξεκινούν συνήθως από τις διεπιφάνειες της μήτρας μαγνησίου με τις υπάρχουσες ενδομεταλλικές φάσεις. Το γεγονός αυτό έχει ως αποτέλεσμα η διάρκεια ζωής σε κόπωση του υλικού να είναι σχεδόν ίση με τη διάρκεια της φάσης που αντιστοιχεί στη διάδοση της ρωγμής.

- Από τις παραπάνω μελέτες φαίνεται καθαρά ότι τα συγκεκριμένα υλικά παρουσιάζουν σημαντικά μικρότερη αντίσταση στη διάδοση ρωγμής κόπωσης όταν συγκρίνονται τόσο με τα ευρέως χρησιμοποιούμενα κράματα αλουμινίου, όσο και με κλασικά κράματα τιτανίου που έχουν την ίδια κρυσταλλική δομή με το μαγνήσιο (πυκνή εξαγωνική).

- Στην εργασία [41] μελετήθηκε η επίδραση του ποσοστού του μαγγανίου (Mn) στο κράμα AZ61. Η αντοχή κόπωσης του κράματος με μεγαλύτερο ποσοστό μαγγανίου (0.4%) ήταν χαμηλότερη σε σχέση με το κράμα χαμηλότερης περιεκτικότητας (0.164%). Σύμφωνα με την εργασία αυτή πιθανή αιτία αυτού είναι ότι οι ενδομεταλλικές φάσεις Al-Mn που παρατηρήθηκαν στο κράμα υψηλότερης περιεκτικότητας δρουν ως σημεία συγκέντρωσης τάσεων, διευκολύνοντας κατά αυτό τον τρόπο την εκκίνηση της ρωγμής κόπωσης. Στο παρακάτω σχήμα παρουσιάζεται η συμπεριφορά κόπωσης των ελατών κραμάτων μαγνησίου υπό την μορφή καμπυλών S-N σε σύγκριση με τα ελατά κράματα αλουμινίου [9]. Χαρακτηριστικό στην καμπύλη αυτή είναι η διαφορά στη μετάβαση από την περιοχή της ολιγοκυκλικής στην περιοχή της πολυκυκλικής κόπωσης.



**Σχήμα 2.4:** Σύγκριση της συμπεριφοράς κόπωσης των ελατών κραμάτων αλουμινίου και μαγνησίου.

- Επιπρόσθετα στις εργασίες [53,54] μελετήθηκε η επίδραση του ρυθμού παραμόρφωσης καθώς επίσης του λόγου παραμόρφωσης R στην ολιγοκυκλική συμπεριφορά κατεργασμένου κράματος μαγνησίου AZ 31, με τα αποτελέσματα να καταλήγουν στο συμπέρασμα ότι σε όλες τις περιπτώσεις υπάρχει σκλήρυνση του υλικού με το φαινόμενο να είναι εντονότερο σε χαμηλούς λόγους και σε υψηλούς ρυθμούς παραμόρφωσης. Αυτό οφείλεται κυρίως στην εμφάνιση των διδυμιών κατά την φάση της συμπίεσης οι οποίες δρουν ως εμπόδιο στην κίνηση των αταξιών με αποτέλεσμα την σκλήρυνση των υλικών. Η έναρξη της ρωγμής ξεκινάει από την επιφάνεια λόγω του μεγάλου μεγέθους των κόκκων του υλικού με το στάδιο της διάδοσης της ρωγμής να αυξάνεται με την μείωση του λόγου παραμόρφωσης R και την αύξηση του ρυθμού παραμόρφωσης.
- Στην εργασία [54] αναφέρεται ότι τα ελατά κράματα μαγνησίου AZ παραμορφώνονται ασύμμετρα τόσο σε θλιπτικά όσο και σε εφελκυστικά φορτία καθώς επίσης συμπεριφέρονται ψευδο ελαστικά κατά την φάση της αποφόρτισης και να χρειάζονται αρκετοί κύκλοι για την σταθεροποίηση του βρόγχου. Σε αντίθεση με τα κυβικά μέταλλα, τα οποία παρουσιάζουν συμμετρικούς βρόγχους υστέρησης και παρουσιάζουν ελαστική συμπεριφορά κατά την φάση της αποφόρτισης. Έτσι στην εργασία αυτή συστήνεται στην σχέση Manson–Coffin να χρησιμοποιείται το μέγιστο πλάτος παραμόρφωσης για τον ακριβή υπολογισμό της διάρκειας ζωής.
- Στην εργασία [16] μελετήθηκε η επίδραση της διάβρωσης στην πολυκυκλική συμπεριφορά κόπωσης κράματος μαγνησίου AZ31 και AZ 61 λαμβάνοντας υπόψη τους μηχανισμούς παραμόρφωσης, συσσώρευσης βλάβης και αστοχίας που λαμβάνουν χώρα στη μικροδομή των υλικών με ιδιαίτερη βαρύτητα στη συμπεριφορά κόπωσης του κράματος AZ31.
- Τέλος στην εργασία [64] μελετήθηκε η συμπεριφορά στην ολιγοκυκλική κόπωση κράματος μαγνησίου AZ 31, όπου παρατηρήθηκε το διαφορετικό όριο διαρροής σε

εφελκυσμό και θλίψη και ασυμμετρία του βρόγχου υστέρησης καθώς επίσης και κυκλική εργοσκήρυνση κυρίως κατά το στάδιο του εφελκυσμού αυξανομένης με αύξηση του πλάτους παραμόρφωσης.

# ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΚΑΙ ΜΕΘΟΔΟΙ ΠΡΟΣΤΑΣΙΑΣ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ

---

Στο κεφάλαιο αυτό αναφέρονται οι σημαντικότερες μορφές της διάβρωσης που παρουσιάζονται στα κράματα μαγνησίου, καθώς επίσης και οι μέθοδοι που χρησιμοποιούνται τόσο στην βιομηχανία όσο και στην αεροναυπηγική για την προστασίας του από την διάβρωση.

### 3.1 Εισαγωγή

Ένα από τα μεγάλα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν τα κράματα μαγνησίου και κατά συνέπεια κάνουν την χρήση τους λιγότερο ελκυστική, είναι η μειωμένη αντίσταση που παρουσιάζουν στην διάβρωση, δεδομένου ότι το μαγνήσιο κατέχει το δραστικό ανοδικό άκρο της γαλβανικής σειράς των μετάλλων, με τιμή ηλεκτροστατικού δυναμικού ίση με  $-2.37V$  (Σχήμα 3.1). Η μειωμένη αντίσταση στη διάβρωση των περισσοτέρων κραμάτων μαγνησίου οφείλεται κυρίως σε δύο παραμέτρους. Πρώτον, στην ύπαρξη εσωτερικής γαλβανικής διάβρωσης, και δεύτερον, στο ημι-παθητικό φιλμ υδροξειδίου του μαγνησίου  $[Mg(OH)_2]$  που σχηματίζεται στην επιφάνεια του υλικού. Αυτό το φιλμ υδροξειδίου είναι λιγότερο ευσταθές από τα παθητικά φιλμ που σχηματίζονται σε άλλα μέταλλα όπως το αλουμίνιο με αποτέλεσμα να παρέχει μόνο περιορισμένη αντίσταση στη ανάπτυξη τρημματικής διάβρωσης (pitting corrosion) στα κράματα μαγνησίου.

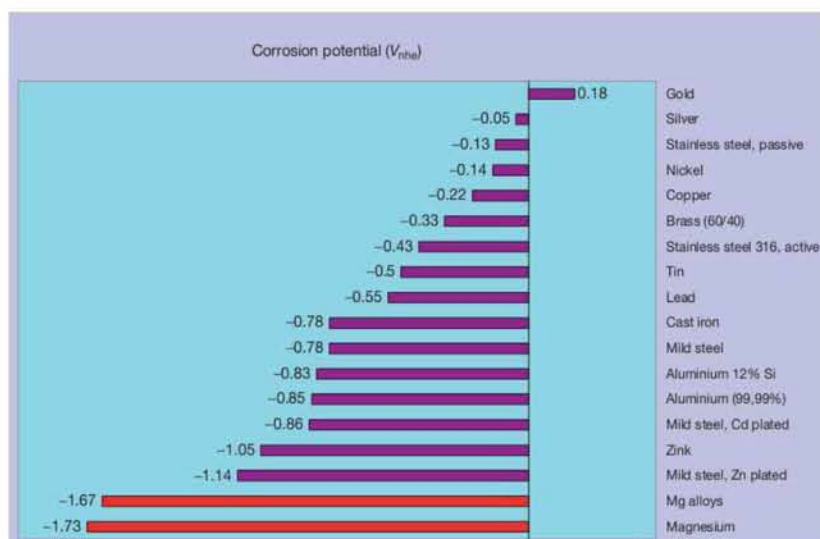
Τα πρώτα κράματα μαγνησίου υφίσταντο πολύ γρήγορη επίθεση σε συνθήκες υψηλής υγρασίας κυρίως λόγω της παρουσίας των βαρέων μετάλλων δηλαδή του σιδήρου, του νικελίου και του χαλκού. Αυτά τα βαρέα στοιχεία ή οι φάσεις που δημιουργούν στο κράμα δρουν σαν στιγμιαίες κάθοδοι παρουσία διαβρωτικού μέσου. Κατ' αυτό τον τρόπο δημιουργούν μικρο-κελιά με την ανοδική μήτρα μαγνησίου. Τα κράματα υψηλής καθαρότητας (high-purity) έχουν αναπτυχθεί σχετικά πρόσφατα. Σε αυτά τα κράματα η περιεκτικότητα των βαρέων μετάλλων είναι ελεγχόμενη και συγκρατείται σε επίπεδα κάτω από μια κρίσιμη συγκέντρωση. Ως αποτέλεσμα, αυτά τα κράματα παρουσιάζουν καλύτερη αντίσταση σε διαλύματα αλάτων συγκριτικά με τα κοινά κράματα.

Electrode	Electrode reaction	$E^{\circ}/V$
Au Gold	$Au^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Au$	+1.43
Ag Silver	$Ag^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Ag$	+0.80
Cu Copper	$Cu^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cu$	+0.34
H Hydrogen	$H^{+} + e^{-} \rightleftharpoons H$	0
Pb Lead	$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb$	-0.13
Sn Tin	$Sn^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Sn$	-0.14
Ni Nickel	$Ni^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ni$	-0.25
Cd Cadmium	$Cd^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Cd$	-0.40
Fe Iron	$Fe^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Fe$	-0.44
Zn Zinc	$Zn^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Zn$	-0.76
Ti Titanium	$Ti^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Ti$	-1.63
Al Aluminium	$Al^{3+} + 3e^{-} \rightleftharpoons Al$	-1.66
Mg Magnesium	$Mg^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Mg$	-2.37
Na Sodium	$Na^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Na$	-2.71
K Potassium	$K^{+} + e^{-} \rightleftharpoons K$	-2.93
Li Lithium	$Li^{+} + e^{-} \rightleftharpoons Li$	-3.05

Σχήμα 3.1: Γαλβανική σειρά μετάλλων [7]

### 3.2. Περιβαλλοντικά μέσα διάβρωσης

Όπως όλα τα μέταλλα, έτσι και το μαγνήσιο απαιτεί μεγάλα ποσά ενέργειας να εξορυχτεί. Το μαγνήσιο έχει την τάση να επιστρέφει στην σταθερή του κατάσταση, αντιδρώντας με άλλα στοιχεία του περιβάλλοντος, κυρίως το οξυγόνο και το νερό [16], [18]. Το δυναμικό διάβρωσης του Mg είναι όπως αναφέρθηκε ελαφρώς πιο αρνητικό από -1,5 V δηλαδή στο -1,7 σε αραιό διάλυμα χλωριούχου νατρίου ή ουδέτερο διάλυμα λόγω της πόλωσης του σχηματιζόμενου  $Mg(OH)_2$  που σχηματίζεται και η τιμή του κυμαίνεται στο -2,37V σε θερμοκρασία 25°C όταν πρόκειται για γυμνό μαγνήσιο που έρχεται σε επαφή με διάλυμα με δισθενή ιόντα μαγνησίου. Πρόκειται για το πιο ενεργό υλικό στην ηλεκτροχημική σειρά.



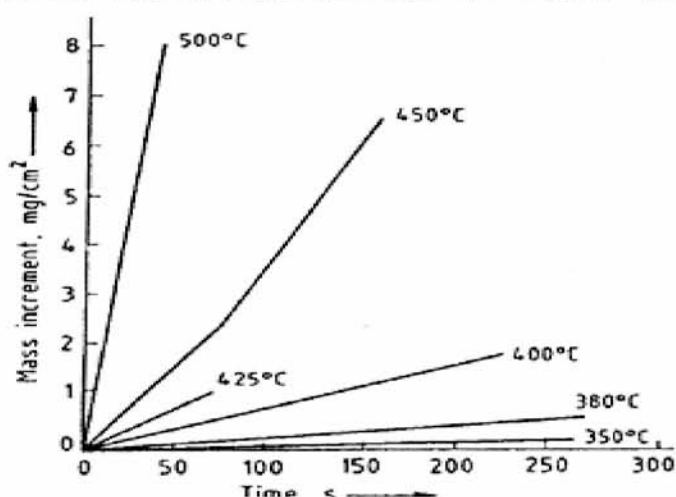
Σχήμα 3.2: Δυναμικό διάβρωσης μετάλλων σε αραιό διάλυμα χλωριούχου νατρίου [7]



Το μαγνήσιο που εκτίθεται στον αέρα αναπτύσσει ένα γκρι προστατευτικό φιλμ που μπορεί να λειτουργήσει σαν σημαντικό αντιδιαβρωτικό μέσο όταν το μαγνήσιο το εκθέσουμε σε αστική και πολύ περισσότερο σε βιομηχανική και παραθαλάσσια ατμόσφαιρα. Σε υδάτινο περιβάλλον σχηματίζει μια προστατευτική μεμβράνη η οποία το προστατεύει από το αλκαλικό περιβάλλον και τα φτωχά ρυθμιστικά διαλύματα. Αυτό μπορεί να προκαλείται από τον σχηματισμό του οξειδίου του μαγνησίου κατά την διάβρωση και μπορεί να αυξήσει το pH.

### 3.3. Διάβρωση κραμάτων μαγνησίου σε ατμοσφαιρικές συνθήκες.

Σε περιβάλλον κανονικής ατμόσφαιρας το επίπεδο της διάβρωσης είναι ασήμαντο. Με την αύξηση της σχετικής υγρασίας του αέρα η διάβρωση αυξάνεται. Σε χαμηλά επίπεδα υγρασίας το μαγνήσιο αντιδρά με το οξυγόνο του αέρα και σχηματίζει το οξείδιο του μαγνησίου. Το προστατευτικό φιλμ οξειδίου του μαγνησίου που σχηματίζεται προσφέρει σε ικανοποιητικό βαθμό προστασία απέναντι σε αστικό και βιομηχανικό περιβάλλον. Γενικότερα η διάβρωση των κραμάτων μαγνησίου σε κανονικές ατμοσφαιρικές συνθήκες είναι μια προσέγγιση του αρχικού σχηματισμού της σκουριάς σε μαλακό χάλυβα. Η αντίσταση στη διάβρωση των κραμάτων μαγνησίου, συμπεριλαμβανομένου και του διαβρωτικού αερίου χλώριου είναι αρκετά καλή, αρκεί να είναι στεγνά. Έστω και μικρή ποσότητα υγρασίας τα μετατρέπει σε όξινα και τότε είναι διαβρωτικά. Η παρουσία του οξυγόνου στην ατμόσφαιρα επηρεάζουν την οξείδωση του κράματος, η οποία λαμβάνει ταχύτερους ρυθμούς με την αύξηση της θερμοκρασίας.



Σχήμα 3.3: Ρυθμός οξείδωσης του μαγνησίου στον υγρό αέρα

### 3.4. Επίδραση υδάτινου περιβάλλοντος

Απροστάτευτα κομμάτια μαγνησίου εκτεθειμένα κοντά σε ακτή εμφανίζουν μία θαμπή επιφάνεια, ελαφρώς τραχεία χωρίς ίχνη διάβρωσης. Αυτή η εμφάνιση έρχεται σε αντίθεση με αυτή με τα ογκώδη μέταλλα από το ίδιο υλικό, το οποίο στις ίδιες συνθήκες εμφανίζει ένα γκρι χρώμα με ίχνη άσπρης σκόνης. Ο ρυθμός διάβρωσης σε επικαλυμμένα δοκίμια

τα οποία είναι αρκετό καιρό εκτεθειμένα ώστε το χρώμα να έχει απομακρυνθεί, είναι μεγαλύτερος από ότι σε αυτά που δεν προστατεύθηκαν καθόλου. Αυτό οφείλεται στο κατεστραμμένο χρώμα που λειτουργεί πλέον σαν σφουγγάρι και κατακρατεί περισσότερο νερό. Στον παρακάτω Πίνακα δίνονται πληροφορίες για τους ρυθμούς διάβρωσης του κράματος μαγνησίου AZ31 σε διάφορες συνθήκες, ενώ στο Σχήμα 3.4 παρουσιάζονται ρυθμοί διάβρωσης των σπουδαιότερων κραμάτων μαγνησίου μετά από την διαδικασία της αλατονέφωσης.

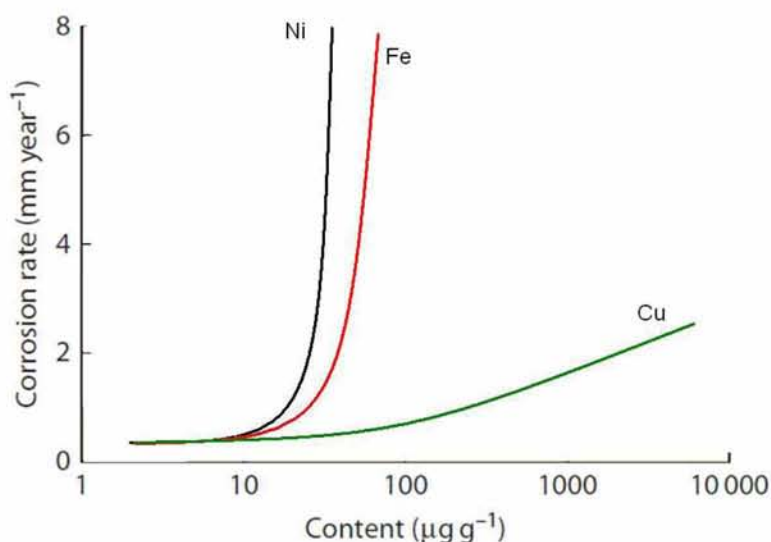
**Πίνακας 3.1:** Ρυθμός διάβρωσης κράματος AZ31 μετά από 2-5 χρόνια έκθεση σε παραθαλάσσια, βιομηχανική περιοχή και τέλος αστική περιοχή [61]

Material	Corrosion Rate, (μm/year)	Tensile Strength Loss (after 2-5 years, %)
Marine atmosphere		
Al alloy 2024	2.0	2.5
Mg alloy AZ31	18.0	7.4
Low C steel (0.27% C)	150.0	75.4
Industrial atmosphere		
Al alloy 2024	2.0	1.5
Mg alloy AZ31	27.7	11.2
Low C steel (0.27% C)	25.4	11.9
Rural atmosphere		
Al alloy 2024	0.1	0.4
Mg alloy AZ31	13.0	5.9
Low C steel (0.27% C)	15.0	7.5



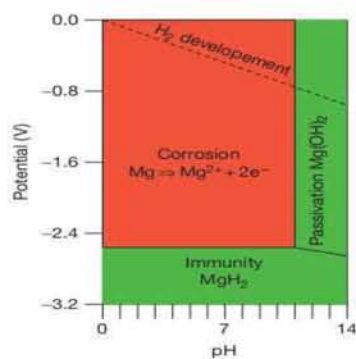
**Σχήμα 3.4:** Ρυθμοί διάβρωσης κράματος Mg και Al σε δοκιμασία αλατονέφωσης [61]

Γενικά το περιεχόμενο των κρίσιμων προσμίξεων (νικέλιο, σίδηρος, χαλκός) καθορίζει την καθαρότητα αλλά και την αντοχή στην διάβρωση των κραμάτων μαγνησίου ιδιαίτερα σε υδατικά χλωριούχα διαλύματα. Στο παρακάτω σχήμα παριστάνεται γραφικά ο ρυθμός διάβρωσης κράματος AZ 91 σε σχέση με το περιεχόμενο των προσμείξεων του.



**Σχήμα 3.5:** Ρυθμοί διάβρωσης AZ91 κράματος σε σχέση με το περιεχόμενο Fe, Ni, Cu

Πάντως η αντοχή των κραμάτων αυξάνει με αυξανόμενο το ποσοστό αλουμινίου που εμπεριέχεται.. Το διαλυμένο οξυγόνο είτε σε νερό είτε σε διαλύματα άλατος δεν έχει κάποια επιβαρυντική επίδραση, εν αντίθεση όμως με την ατμοσφαιρική διάβρωση που αποτελεί σημαντικό παράγοντα. Σε θαλάσσιο και βιομηχανικό περιβάλλον το προστατευτικό φιλμ θα καταστραφεί από τα θειικά, νιτρικά και χλωριούχα και έτσι θα προκληθεί διάβρωση. Σε αλκαλικά διαλύματα τα κράματα μαγνησίου δεν διαβρώνονται αφού η σταθερότητα του στρώματος  $Mg(OH)_2$  είναι δεδομένη για αυτές τις τιμές του pH (>11). Από την άλλη, όλα τα οξέα είναι επικίνδυνα για διάβρωση αφού διαλύουν το μαγνήσιο. Οι οργανικές ενώσεις (αλειφατικές και αρωματικών υδρογονανθράκων, κετόνες) έχουν μικρή επίδραση στη διάβρωση των κραμάτων μαγνησίου. Στα υδατικά διαλύματα η διαδικασία προκαλεί μια έντονη διάβρωση. Όσον αφορά το pH το διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα μαγνησίου – νερού φαίνεται παρακάτω.



**Σχήμα 3.6:** Διάγραμμα Pourbaix για το σύστημα μαγνησίου – νερού [22]

Το παραπάνω διάγραμμα πληροφορεί ότι το μαγνήσιο στις τιμές του pH 0 -11 υφίσταται ενεργή διάλυση και το υδροξείδιο του μαγνησίου είναι σταθερό πάνω από pH 11. Παθητικοποίηση στην διάβρωση είναι μία κατάσταση κατά την οποία η διάβρωση δεν

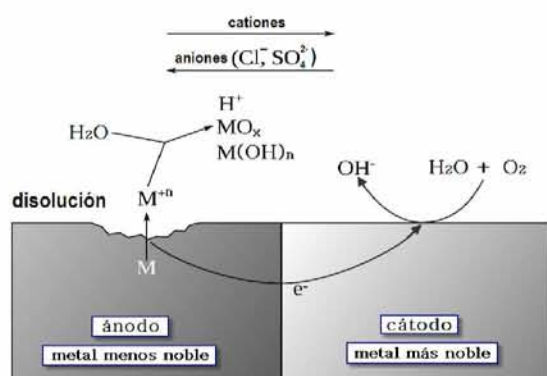
λαμβάνει χώρα, γεγονός που οφείλεται στην θερμοδυναμική. Αυτή συμβαίνει κάτω από το  $-2,5V$  λόγω του χαμηλού αρνητικού δυναμικού του μαγνησίου. Πάντως ο χαμηλός ρυθμός διάβρωσης σε καλά ασφαλισμένους όγκους νερού οφείλεται στην μικρή διαλυτότητα του  $Mg(OH)_2$  ενώ η τιμή του pH 10 διαμορφώνεται ταχέως εξαιτίας της διάλυσης του μαγνησίου.

### 3.5. Κυριότερα είδη διάβρωσης κραμάτων μαγνησίου

#### 3.5.1 Γαλβανική διάβρωση

Η γαλβανική διάβρωση είναι μία ηλεκτροχημική διάβρωση κατά την οποία δύο αγωγοί διαφορετικής ηλεκτροθετικότητας, οι οποίοι βρίσκονται σε ένα ηλεκτρολύτη, ένας από τους δύο τείνει να διαβρωθεί περισσότερο από τον άλλο με αποτέλεσμα να προστατεύει τον τελευταίο. Βασικός παράγοντας για να υπάρχει διάβρωση είναι ο ηλεκτρολύτης να περιέχει οξειδωτικό παράγοντα. Αναλυτικότερα υπάρχουν 4 απαιτήσεις:

- Μία άνοδος που για την περίπτωση του μαγνησίου είναι πάντα αυτό γιατί είναι το ανοδικότερο όλων.
- Μία κάθοδος, το μέταλλο που θα έρθει σε επαφή με το μαγνήσιο μέσα σε ηλεκτρολύτη.
- Παρουσία μεταλλικού αγωγού που να συνδέει απευθείας την άνοδο με την κάθοδο.
- Παρουσία ηλεκτρολύτη όπως το θαλασσινό νερό το οποίο θα φέρει σε επαφή τα δύο μέταλλα. Η έλλειψη οποιουδήποτε από τα παραπάνω καθιστά μη εκτελέσιμη την διαδικασία της διάβρωσης. Η σοβαρότητα της διάβρωσης άπτεται στην τιμή του ρεύματος που θα διαπεράσει και αποκαλείται γαλβανικό ρεύμα.



Σχήμα 3.7: Ανοδική και καθοδική αντίδραση



Σχήμα 3.8: Γαλβανική Διάβρωση

Ένας τρόπος να ελεγχθεί η διάβρωση είναι να ελαχιστοποιήσουμε την διαφορά δυναμικού μεταξύ των δύο μετάλλων. Το μαγνήσιο επιδεικνύει ελάχιστη έως και καθόλου ανοδική πόλωση, και τα καθοδικά μέταλλα πρέπει να επιλέγονται με κριτήριο τη συμβατότητα στο περιβάλλον. Λόγω της φύσης των κραμάτων μαγνησίου με πολύ ενεργό δυναμικό διάβρωσης, η διάβρωση είναι επιταχυνόμενη, όταν έρχεται σε επαφή με άλλα

μέταλλα, οφειλόμενη στο γαλβανικό στοιχείο που σχηματίζεται. Παρ' όλα αυτά για κατασκευαστικές εφαρμογές σε επιθετικό διαβρωτικό περιβάλλον απαιτείται και μία επιπρόσθετη κάλυψη και η λήψη σχεδιαστικών μέτρων, ώστε να αντιμετωπιστεί καλύτερα το φαινόμενο [3 ,13]. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται ο σωστός και ο λανθασμένος τρόπος σχεδιασμού μηχανολογικού εξαρτήματος.



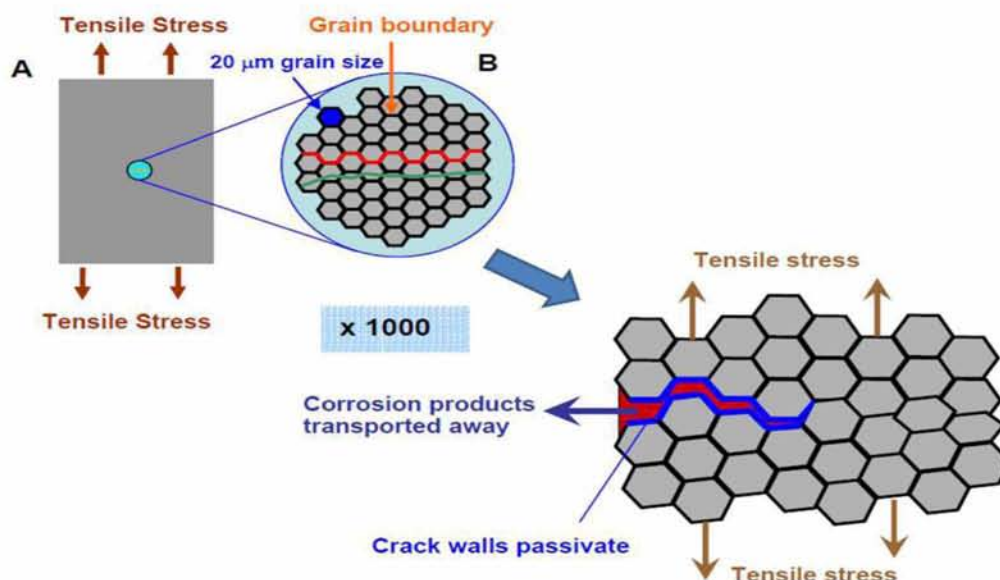
**Σχήμα 3.9:** Διάβρωση λόγω σχεδιασμού

Η συμβατότητα του κράματος μαγνησίου με το μέταλλο που θα έρθει σε επαφή σε μία κατασκευή σε ένα δεδομένο διαβρωτικό χώρο καθορίζεται από την διαφορά δυναμικού του ζεύγους και την αντίσταση πόλωσης. Επιθυμητό είναι το πρώτο να είναι όσο μικρότερο γίνεται και το δεύτερο όσο μεγαλύτερο. Τα κράματα του αλουμινίου σειράς 5XXX, 6XXX είναι τα πιο συμβατά υλικά εξαιτίας της μικρής διαφοράς δυναμικού με το κράμα μαγνησίου, εν συγκρίσει με άλλα μέταλλα. Μέταλλα όπως χάλυβες, νικέλιο και κράματα αλουμινίου που περιέχουν χαλκό δεν θα πρέπει να συνδέονται με κράματα μαγνησίου.

### 3.5.2 Εργοδιάβρωση (stress corrosion cracking)

Όταν γίνεται αναφορά στην υποβοηθούμενη περιβαλλοντική διάβρωση ουσιαστικά γίνεται αναφορά όταν προκαλείται φθορά από στατικά ή δυναμικά φορτία με σημαντική συμμετοχή του περιβαλλοντικού μέσου. Στη στατική κατάσταση η φθορά επηρεάζεται από την διάλυση του κράματος, γνωστή και ως SCC (Stress Corrosion Cracking) η οποία προκαλείται από το παγιδευμένο ή παραγόμενο υδρογόνο που βρίσκεται στη ρωγμή. Η φθορά αυτή που προκαλείται είναι περικρυσταλλική η ενδοκρυσταλλική θραύση του μετάλλου η οποία οφείλεται στο συνδυασμό εφαρμοσμένων φορτίων ή παραμενοουσών τάσεων, λόγω της κατεργασίας του μετάλλου (θερμική επεξεργασία, έλαση, διέλαση, τοποθέτηση συνδέσμων). Η μηχανική διάβρωση, ο μηχανισμός της οποίας περιγράφεται στο Σχήμα 3.10, είναι μία επικίνδυνη μορφή διάβρωσης που όπως αναφέρθηκε οδηγεί σε καταστροφή του υλικού, είναι μια απρόβλεπτη κατάσταση και αποτελεί την πιο κρίσιμη μορφή διάβρωσης στα αεροπορικά υλικά, καθώς συμβάλει στην απώλεια της ικανότητας μεταφοράς φορτίου. Ο μόνος τρόπος για την αντιμετώπιση της διάβρωσης αυτής είναι η

επιλογή κατάλληλων υλικών που δεν είναι ευαίσθητα σε SCC στην τάση σχεδιασμού ή έχουν δομή του κόκκου που δεν είναι ευαίσθητη στην αποφλοίωση.



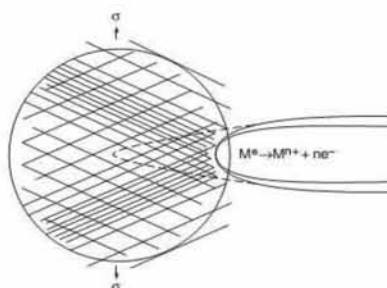
**Σχήμα 3.10:** Μηχανισμός εργοδιάβρωσης (SCC)

Όπως στα κοινά μέταλλα, έτσι και στα κράματα μαγνησίου μπορεί να μην είναι ορατά τα σημάδια της, αλλά το κράμα εμφανίζει υψηλή τοπική διάβρωση που θα εξελιχθεί. Ιδιαίτερα τα κράματα μαγνησίου επηρεάζονται έντονα από την υγρασία, μειώνοντας δραματικά την αντοχή τους. Η περιεκτικότητα σε αλουμίνιο βελτιώνει την συμπεριφορά του κράματος απέναντι σε αυτού του είδους την διάβρωση. Ειδικότερα περί στο 2,5%-8% ποσοστό περιεκτικότητας αλουμίνιου έχει την βέλτιστη συμπεριφορά το κράμα. Μεγαλύτερο ποσοστό αποτυγχάνει ακόμη και σε συνθήκες που το διαβρωτικό μέσο είναι το αποσταγμένο νερό. Ο μηχανισμός διάδοσης της μηχανικής διάβρωσης του κράματος μαγνησίου έχει δύο τρόπους:

• **Η συνεχής διάδοση της ρωγμής από ανοδική διάλυση στη ρωγμή**

Ο μηχανισμός διάλυσης είναι:

- Επιλεκτική επίθεση
- Γαλβανική διάβρωση από διάλυση του προστατευτικού φιλμ
- Δημιουργία ρωγμής σαν μια ομοιόμορφη σήραγγα

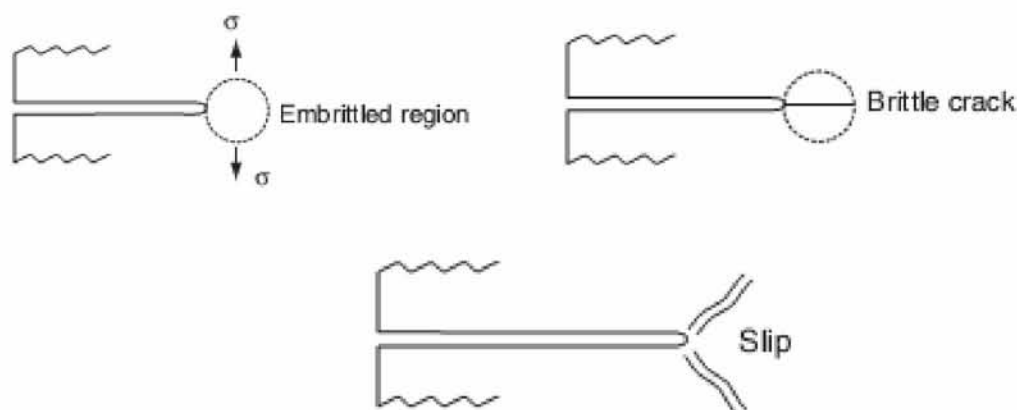


**Σχήμα 3.11:** Η συνεχής διάδοση της ρωγμής από ανοδική διάλυση στη ρωγμή

### • Ασυνεχής διάδοση της ρωγμής από μια σειρά μηχανικών θραύσεων στη ρωγμή

Ο μηχανισμός διάλυσης είναι:

- Θραύση και αυλάκωση
- Θραύση με υδρογόνο



**Σχήμα 3.12:** Ασυνεχής διάδοση της ρωγμής από μια σειρά μηχανικών θραύσεων στη ρωγμή



(A)

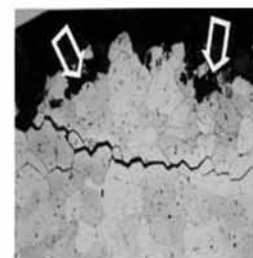
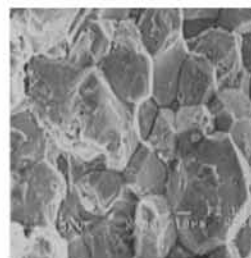
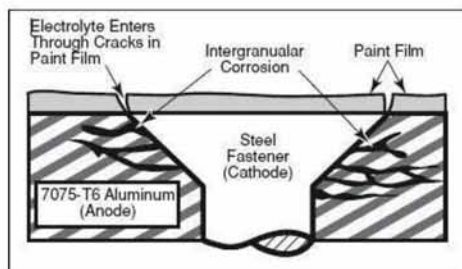


(B)

**Σχήμα 3.13:** Εργοδιάβρωση Κραμάτων Μαγνησίου σε αεροπορικό εξάρτημα

### 3.5.3 Περικρυσταλλική διάβρωση

Η πραγματική περικρυσταλλική διάβρωση των κραμάτων μαγνησίου δεν συμβαίνει για το λόγο ότι τα συστατικά των ορίων των κόκκων είναι καθοδικά ως προς το σώμα του κόκκου. Άρα η διάβρωση θα συγκεντρώνεται αρχικά στους κόκκους και τα συστατικά των ορίων των κόκκων δε θα φέρουν αντίσταση στην διάβρωση, αλλά θα λάβει χώρα καθοδική προστασία από τους γειτονικούς κόκκους. Σπάνια αναφέρονται παραδείγματα τα οποία σκοπό έχουν να δείξουν ανάπτυξη της διάβρωσης στα όρια των κόκκων αλλά αυτή δεν είναι περικρυσταλλική διάβρωση, αλλά ενδοκρυσταλλική, γιατί η διάβρωση παρατηρείται στον ίδιο τον κόκκο και όχι στα όρια του. Επειδή τα όρια των κόκκων είναι καθοδικά ως προς τον ίδιο τον κόκκο, η διάβρωση αρχίζει στην περιοχή του ανοδικού κόκκου παρακείμενα στα όρια μέχρι να αποκοπεί και φύγει από το πλέγμα. Η ουσιαστική διαφορά από την περικρυσταλλική διάβρωση είναι ότι αυτή θα εξελιχθεί δια μέσου των κόκκων και όχι περιμετρικά αυτών, δηλαδή στα όρια τους.

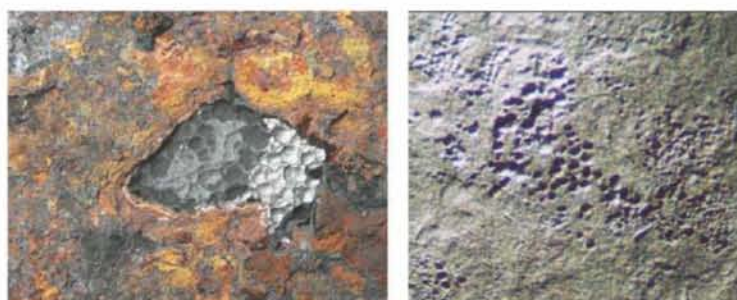


Σχήμα 3.14: Ενδοκρυσταλλική διάβρωση

Σχήμα 3.15: Ενδοκρυσταλλική διάβρωση

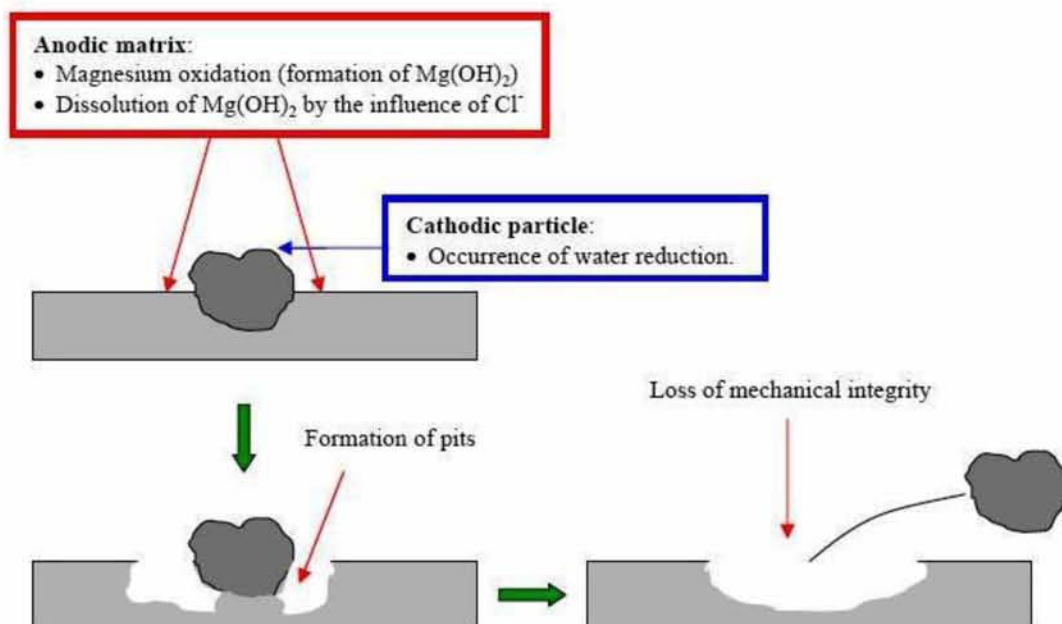
### 3.5.4 Τρηματική διάβρωση (Pitting Corrosion)

Είναι μια μορφή διάβρωσης με εξαιρετικά εντοπισμένη επίθεση που οδηγεί σε οπές στο μέταλλο. Οι οπές αυτές μπορούν να απομονωθούν ή είναι τόσο κοντά μεταξύ τους ώστε να μοιάζουν με μια τραχιά επιφάνεια. Οι οπές είναι συχνά δύσκολο να ανιχνευθούν, λόγω του μικρού μεγέθους τους και επειδή μπορεί να έχουν καλυφθεί με προϊόντα διάβρωσης. Οι κηλίδες αυτές είναι συνήθως αισθητές σαν ένα υπόλειμμα λευκής ή γκρι πούδρας, παρόμοιο με τη σκόνη. Οι περισσότερες κηλίδες αναπτύσσονται προς τα κάτω (προς την κατεύθυνση της βαρύτητας) από μια οριζόντια επιφάνεια. Η μορφή διάβρωσης αυτής προκαλείται κυρίως από ηλεκτρολύτες που περιέχουν χλωρίδια ή χλώριο που περιέχει ιόντα όπως το αλατόνερο. Επιπρόσθετα η τρηματική διάβρωση προκαλείται εξαιτίας της επίδρασης των ακαθαρσιών. Ιδιαίτερα ο σίδηρος και το νικέλιο αποτελούν τα πιο επιβλαβή στοιχεία για το μαγνήσιο για αυτό απαιτείται μεγάλη προσοχή όσον αφορά την περιεκτικότητά τους. Στο σχήμα 3.17 φαίνεται η επίδραση αυτή των ακαθαρσιών σε κράμα μαγνησίου AZ 31.



Σχήμα 3.16: Pitting Corrosion σε κράμα Mg ZE 41





**Σχήμα 3.17 :** Σχηματική αναπαράσταση της διαδικασίας της τρηματικής διάβρωσης

### 3.6 Άλλες μορφές διάβρωσης

Εκτός τις παραπάνω μορφές διάβρωσης που εμφανίζουν επί το πλείστον τα αεροπορικά κράματα μαγνησίου υπάρχουν και άλλα είδη τα οποία συνοπτικά αναφέρονται παρακάτω:

- α. Διάβρωση χαραγής (crevice corrosion)
- β. Διάβρωση ροής (Erosion Corrosion)
  - (1). Σπηλαιώση (σπηλαιώδης μηχανική διάβρωση).
  - (2). Διάβρωση τριβής (fretting corrosion).
- γ. Τριχοειδής διάβρωση
- δ. Θερμική διάβρωση (Hot Corrosion)
- ε. Διάβρωση αποφλοιώσης (Exfoliation Corrosion)



**Σχήμα 3.18:** Διάβρωση τριβής (Fretting corrosion)



**Σχήμα 3.19:** Τριχοειδής διάβρωση



**Σχήμα 3.20:** Θερμική Διάβρωση σε στρόβιλο. **Σχήμα 3.21:** Αποφλοίωση κράματος Mg

### 3.7 Επίδραση της διάβρωσης στην μηχανική συμπεριφορά των κραμάτων μαγνησίου

Τα μέταλλα που λειτουργούν σε αεροναυπηγικές εφαρμογές λειτουργούν σε διαβρωτικά περιβάλλοντα άλλοτε ήπια και άλλες φορές επιθετικά. Σημαντική είναι επομένως η μελέτη της υποβάθμισης της μηχανικής τους συμπεριφοράς τους λόγω διάβρωσης.

Τα αποτελέσματα της εργασίας [45], κάνοντας χρήση δοκιμών εμβάπτισης, ηλεκτροχημικών μετρήσεων και μικρο-αναλυτικών μεθόδων, έδειξαν ότι η εκκίνηση της βλάβης διάβρωσης περιορίζεται σε σημεία της μικροδομής του κράματος AZ91 που σχετίζονται με τη ενδομεταλλική β-φάση ( $Mg_{17}Al_{12}$ ). Η διάβρωση διαδίδεται από αυτά τα σημεία υπό τη μορφή τριχοειδούς διάβρωσης (filiform corrosion) για μια μικρή χρονική περίοδο και στη συνέχεια υπό τη μορφή τρημάτων (pitting corrosion).

Στις εργασίες [46,47,] μελετήθηκε η επίδραση της μικροδομής στη συμπεριφορά διάβρωσης του κράματος AZ91 σε διάλυμα άλατος περιεκτικότητας 3.5%. Τα αποτελέσματα που προέκυψαν ανέδειξαν ότι το μέγεθος και η κατανομή της β-φάσης στη μικροδομή έχουν σημαντική επίδραση στη συμπεριφορά του υλικού. Πιο αναλυτικά, αποδείχτηκε ότι η εκκίνηση της βλάβης διάβρωσης γίνεται σε περιοχές στις οποίες η συγκέντρωση του αλουμινίου είναι μικρότερη από 8%, ενώ ταυτόχρονα η διάχυση του υδρογόνου λαμβάνει χώρα επιλεκτικά στη β-φάση. Επιπλέον, προέκυψε ότι η επιφάνεια (skin) του κράματος παρουσιάζει σημαντικά καλύτερη αντίσταση στη διάβρωση σε σχέση με το εσωτερικό λόγω του υψηλότερου ποσοστού και της πιο ομοιόμορφης κατανομής της β-φάσης.

Στην εργασία [48] μελετούνται η συμπεριφορά εργοδιάβρωσης και η συμπεριφορά εφελκυσμού μετά από έκθεση σε υδατικό διάλυμα NaCl ελάσματος μαγνησίου AZ31. Τα αποτελέσματα δείχνουν ότι το κράμα είναι έχει καλή συμπεριφορά στην εργοδιάβρωση σε υδατικά διαλύματα διαφορετικής περιεκτικότητας σε άλας.

Στις εργασίες [49,50] εκτιμήθηκε η συμπεριφορά κόπωσης του κράματος AZ31 παρουσία υδατικού διαλύματος NaCl. Στο αρχικό στάδιο της διαδικασίας κόπωσης παρατηρήθηκε εκκίνηση τριμμάτων διάβρωσης λόγω της επιλεκτικής διάλυσης της β-φάσης, τα οποία μεγάλωναν λόγω της κυκλικής φόρτισης. Όταν το βάθος αυτών των τρημμάτων έφτανε μια κρίσιμη τιμή, υπήρχε εκκίνηση ρωγμών κόπωσης στο άκρο αυτών των τρημμάτων. Ως αποτέλεσμα, η διάρκεια ζωής σε κόπωση μειώθηκε δραστικά σε σχέση με τη συμπεριφορά του υλικού σε κανονικές συνθήκες.

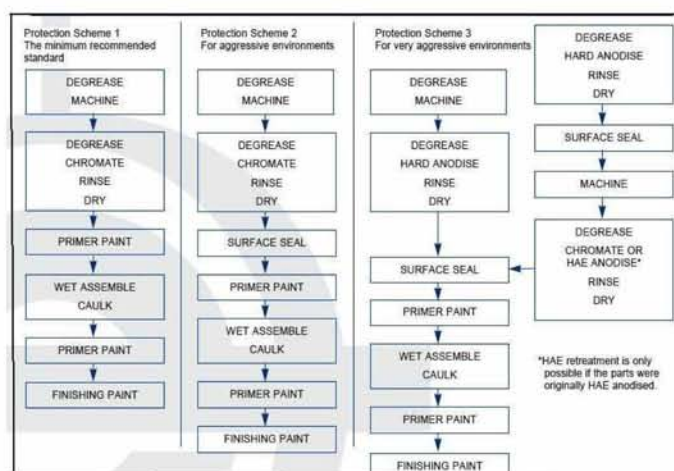
Τέλος στην εργασία [60] μελετήθηκε η επίδραση της διάβρωσης στην συμπεριφορά τόσο σε εφελκυσμό όσο και σε πολυκυκλική κόπωση σε προηγμένα κράματα μαγνησίου της σειράς AZ όπου παρατηρήθηκε δραστική μείωση της διάρκειας ζωής τους που έφθανε έως και το 60%.

### 3.8 Γενικότερα περί προστασίας αεροπορικών κραμάτων μαγνησίου.

Υπάρχουν τέσσερις κύριες αρχές προστασίας της επιφάνειας που πρέπει να λαμβάνονται υπόψη προκειμένου να γίνεται πλήρης η εκμετάλλευση της αντοχής του υλικού κατά την διάρκεια της ζωής του.

#### α . Επιλογή ενός κατάλληλου συστήματος προστασίας

Η προστασία που δίνεται σε ένα συγκεκριμένο εξάρτημα πρέπει να μελετηθεί πολύ σοβαρά καθώς η επιλογή ενός σύνθετου πλαισίου προστασίας μπορεί να κοστίζει. Ομοίως η επιλογή ενός ανεπαρκούς πλαισίου προστασίας θα οδηγήσει σε πρόωρη με υψηλό κόστος συντήρησης. Στο λειτουργικό περιβάλλον ενός εξαρτήματος συνυπολογίζονται όλες οι συνθήκες που επικρατούν σε όλες τις στιγμές της ζωής του πχ. η συνεχής λειτουργία ή περιοδική σε περιβάλλον διάβρωσης κλπ. Έχοντας υπόψη τα παραπάνω τα κάτωθι τρία συστήματα προστασίας παρέχονται σαν ενδείξεις της αναγκαίας προστασίας κραμάτων μαγνησίου για στρατιωτικές κυρίως εφαρμογές που επιχειρούν σε μέτρια, ήπια και επιθετικά διαβρωτικά περιβάλλοντα.

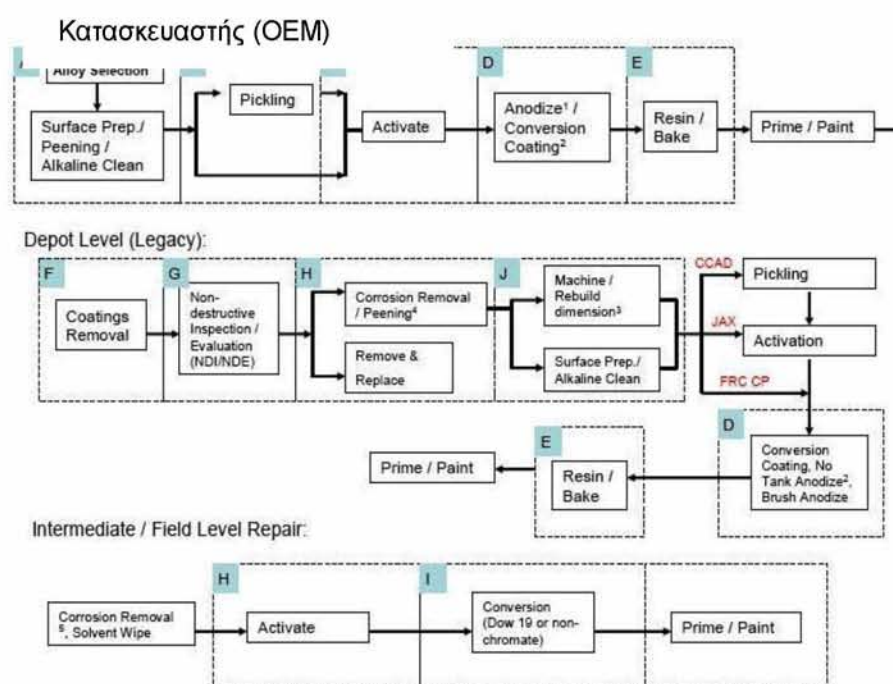


Σχήμα 3.22: Τυπικά συστήματα προστασίας κραμάτων μαγνησίου [61]

Οι παρακάτω τεχνικές είναι διαθέσιμες για την προστασία της επιφάνειας του μαγνησίου και των κραμάτων του:

- Χημικές επικαλύψεις
  - \_ Χρωμάτωση
  - \_ Φωσφάτωση
  - \_ Μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση
- Ηλεκτροχημικές επικαλύψεις
  - \_ Ανοδίωση
  - \_ Ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση (Zn, Cu, Ni, Cr)
  - \_ Ηλεκτρολυτική οξείδωση πλάσματος
- Φυσικές τεχνικές
  - \_ Θερμικό ψεκασμό
- Μη μεταλλικές επικαλύψεις
  - \_ πολυμερείς επικαλύψεις
  - \_ κέρωμα
  - \_ γυάλισμα
  - \_ βαφές

Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται η διαδικασία που ακολουθείται για την προστασία από διάβρωση των κραμάτων μαγνησίου στην αεροπορική βιομηχανία σε επίπεδο κατασκευαστή (OEM), σε επίπεδο εργοστασιακής συντήρησης (DEPOT) και σε επίπεδο ενδιάμεσης συντήρησης (Intermediate).



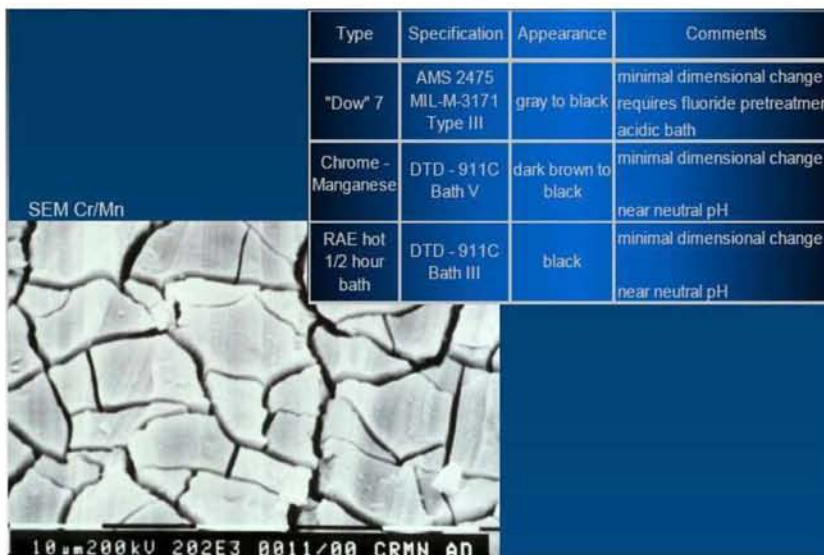
**Σχήμα 3.23:** Συστήματα προστασίας ανάλογα επίπεδο συντήρησης κραμάτων Mg [61]

Πριν όμως την επιλογή του συστήματος επικάλυψης που θα εφαρμοστεί αλλά και το είδος της επικάλυψης, απαιτείται μια σειρά ενεργειών και προετοιμασίας (Pretreatment) του υλικού προκειμένου να υποδεχτεί την επίστρωση. Αυτό επιβάλλει τον καθαρισμό της επιφάνειας με διάφορους τρόπους είτε χημικούς είτε μηχανικούς για την απομάκρυνση ακαθαρσιών ή τυχόν προϊόντων διάβρωσης και έπειτα την απολίπανση (Pickling) για την απομάκρυνση οξειδώσεων. Ειδικότερα για τα κράματα μαγνησίου η διαδικασία καθαρισμού αναφέρεται αναλυτικά στην προδιαγραφή AMS-MIL-3171[62].

### 3.9 Χημικές επικαλύψεις

Η χρωμίωση είναι μια γνωστή επεξεργασία προστασία επιφάνειας για το αλουμίνιο, ψευδάργυρο και μαγνήσιο κατά την οποία αναπτύσσεται ένα πολύ λεπτό στρώμα (1μm). Στον Πίνακα που ακολουθεί παρουσιάζονται οι σημαντικότερες επικαλύψεις που έχουν ως βάση το χρώμιο [13]. Η επικάλυψη αυτή μπορεί να χρησιμοποιηθεί ώστε να αποτρέψει την ζημία από διάβρωση εξαρτημάτων κραμάτων μαγνησίου κατά την διάρκεια της εναποθήκευσης και μεταφοράς. Η πρόσφυση στις οργανικές επικαλύψεις βελτιώνεται πολύ μετά από αυτού του τύπου την επεξεργασία, ωστόσο δεν θα πρέπει να χρησιμοποιείται ως προστατευτικό τέλειωμα της επιφάνειας (finishing). Στην εικόνα που ακολουθεί φαίνεται ενδεικτικά στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο οι επιφάνειες τέτοιων επικαλύψεων με τα χαρακτηριστικά τους. Η θεραπεία χρωμικού οξέος ή Dow 1 καταλήγουν σε απώλεια διαστάσεων περίπου 0.025mm και επομένως δε μπορούν να χρησιμοποιηθούν σε λεπτά εξαρτήματα. Η μερική αποκατάσταση της επιφάνειας μπορεί να γίνει με την μορφή ρετουσαρίσματος (touch up) σε μικρές περιοχές των εξαρτημάτων όπου έχει αλλοιωθεί η αντιδιαβρωτική προστασία τους με βελτιωμένα διαλύματα Dow 19, επικάλυψη η οποία αποτελεί και αντικείμενο της παρούσας εργασίας.

Type	Specification	Appearance	Comments
"Dow" 7	AMS 2475 MIL-M-3171 Type III	gray to black	minimal dimensional change requires fluoride pretreatment acidic bath
SEM Cr/Mn Chrome - Manganese	DTD - 911C Bath V	dark brown to black	minimal dimensional change near neutral pH
RAE hot 1/2 hour bath	DTD - 911C Bath III	black	minimal dimensional change near neutral pH



**Σχήμα 3.24:** Απεικόνιση χρωμικών επικαλυψεων σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο

Παρόλα αυτά η χρήση χημικών περιορίστηκε λόγω περιβαλλοντικών κανονισμών από την Ευρώπη το 2003. Νέες εναλλακτικές χρωμικές διαδικασίες βασιζόμενες στο υπερμαγγανικό φώσφορο ή στο φθοριούχο ζirkόνιο έχουν προταθεί. Επίσης αποπειράθηκαν με εναλλακτικές μη χρωμικές μετατροπές επικαλύψεων βασιζόμενες στα αλκαλικά διαλύματα υπερμαγγανικού καλίου (MAGPASS-COAT) και διαλυμάτων τα οποία περιέχουν βανάδιο, μολυβδαίνιο και βολφράμιο. Εφόσον αυτές οι μετατροπές επικαλύψεων εμπεριέχουν ιδιότητες καλής πρόσφυσης έγιναν κάποιες προσπάθειες να παραχθούν μη χρωμικές επικαλύψεις στους ηλεκτρολύτες οι οποίοι βασίζονται σε άλατα διοξειδίου του κασσιτέρου και σπάνιων γαιών. Η σύνθεση των διαλυμάτων μετατροπής χρωμικού ποικίλλει ευρέως ανάλογα με το υλικό που πρόκειται να επικαλυφθεί και το επιθυμητό αποτέλεσμα. Οι επιστρώσεις αυτές είναι μαλακές και ζελατινώδεις αρχικά, αλλά σκληραίνουν και γίνονται υδρόφοβες καθώς γερνούν. Το πάχος του επιστρώματος κυμαίνεται από μερικά νανόμετρα έως μερικά μικρόμετρα. Η σκληρότητα μπορεί να επιταχυνθεί με θέρμανση έως 70°C, αλλά οι υψηλότερες θερμοκρασίες θα βλάψουν βαθμιαία την επικάλυψη με την πάροδο του χρόνου.

**Πίνακας 3.2:** Χημικές χρωμικές επικαλύψεις για κράματα μαγνησίου

Name	Bath Composition	Procedure	Container	Resulting Appearance	Control
Chrome Manganese	10% Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O 5% MnSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O 5% MgSO <sub>4</sub> ·7H <sub>2</sub> O in water.	2 hours immersion at room temperature. (Proportionately less at higher temperatures). Rinse and dry.	Steel or Aluminium.	Dark brown to black.	Working range of pH is 4–6. Maintained within the range by additions of H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> or CrO <sub>3</sub> .
Hot Half Hour Bath. (R.A.E. Bath).	3% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 1.5% (NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> 1.5% Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O 0.27–0.43% NH <sub>4</sub> OH (SG.880) in water.	30 mins immersion in boiling solution. Rinse in warm water and dry.	Steel or Aluminium.	Brown to black.	Controlled by pH:- Alloy pH .880 NH <sub>4</sub> OH Mg–Zr 5.90–6.00 0.27% Mg–Al 5.90–6.05 0.27% Mg–Mn 6.05–6.18 0.34–0.4% Mg–Zn–Mn 6.00–6.10 0.34%
Acid Chromate (Dow 1)	15% Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O 25% HNO <sub>3</sub> (SG. 1.42).	10 secs to 2 mins immersion at room temperature – Drain 5–15 seconds, rinse in cold or luke warm water and dry.	Stainless Steel or Aluminium.	Golden yellow often with iridescence.	Controlled by specific gravity 1.20–1.24. Rejuvenated by nitric acid additions.
Dow 7	a. 20% HF (60%) b. 12–18% Na <sub>2</sub> Cr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O 0.25% MgF <sub>2</sub> or CaF <sub>2</sub> .	½–5 mins immersion in bath (a) at room temp. Rinse thoroughly then 30–45 mins immersion in bath (b) at boiling point. Rinse and dry.	a. Polythene or Synthetic Rubber. b. Steel or Aluminium.	Light to dark brown.	Bath (a) by analysis. Bath (b) by analysis plus control of pH between 4.1 and 5.5.
Dow 19 Touch Up	1% CrO <sub>3</sub> 0.5% CaSO <sub>4</sub> in water.	Apply by swab for 1–3 mins. Rinse and dry.		Light to dark brown.	
Alocrom1200 Touch Up.	3% Alocrom 1200 in water. (ICI product).	Apply by swab for 2–3 mins. Rinse and dry.		Brassy.	

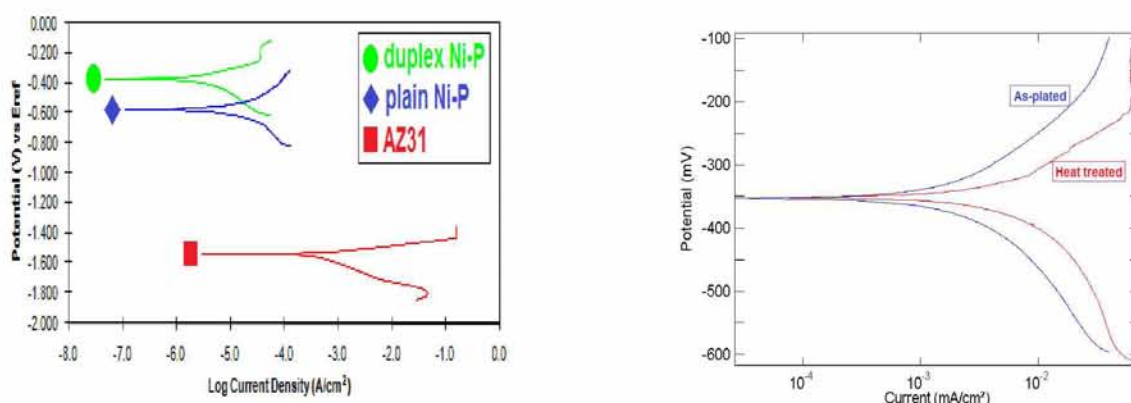
### 3.10 Μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση με νικέλιο

Στα κράματα μαγνησίου δεν υπάρχει μεγάλη χρήση της μη ηλεκτρολυτικής επιμετάλλωσης κυρίως λόγω της μεγάλης διαφοράς του συντελεστή θερμικής διαστολής. Ωστόσο εργαστηριακές μελέτες [14,15,17,63], έχουν δείξει μεγάλη αντοχή στην διάβρωση μειώνοντας τον ρυθμό διάβρωσης μέχρι και 60% σε σχέση με άλλες μεθόδους όπως τον θερμικό ψεκασμό.

Τα επιστρώματα μη ηλεκτρολυτικού νικελίου δημιουργούνται μέσω μιας αυτοκαταλυόμενης χημικής αναγωγής των ιόντων νικελίου από το υδατικό διάλυμα χωρίς να απαιτείται ροή ηλεκτρικού ρεύματος. Η επινικέλωση είναι μία επιμετάλλωση με λιγότερο πορώδες επιφανειακό στρώμα και μεγαλύτερη σκληρότητα (480HVN), λόγω του φωσφόρου που ενσωματώνεται στη δομή. Ένα βασικό στοιχείο επίσης είναι η φύση του υποστρώματος που διαφοροποιείται από το καθαρό μαγνήσιο και μεταξύ των κραμάτων μαγνησίου. Η απόθεση εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από την καλή προετοιμασία του δοκιμίου ώστε να αυξηθεί η τραχύτητα του και κατά συνέπεια η πρόσφυση στην επιφάνειά του, καθώς η διαδικασία της επιμετάλλωσης επηρεάζεται από την μικροδομή του υποστρώματος. Ειδικότερα το AZ31 διαθέτει καλή μικροδομή υποστρώματος και παρέχει περιοχές πυρήνων που ευνοούν τη μη ηλεκτρολυτική απόθεση του νικελίου οδηγώντας σε υψηλούς ρυθμούς απόθεσης και χαμηλότερη τραχύτητα εν αντιθέσει με τα άλλα κράματα μαγνησίου.

### 3.11 Χρήση συνθέτων μη ηλεκτρολυτικών επικαλύψεων (Composite coating)

Για την καλύτερη συμπεριφορά των επινικελωμένων κραμάτων μαγνησίου έναντι της διάβρωσης γίνεται χρήση σύνθετων επικαλύψεων. Η κατάλληλη χρήση του οξειδίου τιτανίου και ζirkονίου έχει δείξει σε εργαστηριακές μελέτες [14,15,17] ότι μπορεί να προσδώσει καλύτερες μηχανικές και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες. Τα νέα χαρακτηριστικά της επιφάνειας είναι μεγαλύτερη σκληρότητα και λείανση της ενώ ταυτόχρονα προσδίδει μεγαλύτερη αντοχή στην θερμική διάβρωση.



**Σχήμα 3.25:** Καμπύλες πόλωσης απλής, διπλής επινικέλωσης (α) και (β) σύνθετης με TiO<sub>2</sub>

### 3.12 Ηλεκτροχημικές επικαλύψεις

Η κατεργασία ανοδίωσης του μαγνησίου και των κραμάτων του είναι μία χρήσιμη τεχνική επιφανειακής κατεργασίας για τον σχηματισμό προστατευτικών επικαλύψεων, για τη βελτίωση των αντιδιαβρωτικών του ιδιοτήτων και την αντίσταση στη φθορά καθώς και για την ενίσχυση της ικανότητας πρόσφυσης της επιφάνειας. Η διαδικασία ανοδίωσης υπήρξε μια ευρέως αποδεκτή λύση για την επιφανειακή προστασία των ελαφρών μετάλλων, ειδικά του αλουμίνιου. Τα ανοδικά επιστρώματα που σχηματίζονται δεν είναι μόνο ανθεκτικά στη φθορά, αλλά προσφέρουν ένα πορώδες πρότυπο για περαιτέρω θεραπείες, όπως η σφράγιση (sealing), βαφή (dyeing) και το τελικό βάψιμο (finishing paint) [13]. Έχει αναφερθεί ότι η ανοδική επικάλυψη οξειδίου μπορεί να έχει υψηλό πορώδες μέχρι 40%. Αυτό έχει ως αποτέλεσμα η αντοχή στη διάβρωση του επιχρίσματος οξειδίου επί κράματος μαγνησίου να μειώνεται με την αύξηση του πορώδους. Ιδιαίτερα για κράματα μαγνησίου που περιέχουν θόριο όπως HK 31, ύτριο και σπάνιες γαίες όπως ELEKTRON WE43 και WE54 δεν ανταποκρίνεται σε συγκεκριμένες χημικές μετατροπές που προαναφέρθηκαν. Στις περιπτώσεις αυτές χρησιμοποιούνται προστασίες ανοδίωσης (HAE, Dow 17) με χαρακτηριστικά που αναφέρονται στον παρακάτω Πίνακα.

**Πίνακας 3.3:** Επικαλύψεις ανοδίωσης [61]

Name	Bath Composition	Container	Temp (°C)	Typical Current Density (amps/m <sup>2</sup> )	Approximate Treatment Time (mins)	Maximum Voltage	Resulting Appearance
HAE	12% KOH 1.0% Al 3.5% KF 3.5% Na <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> ·12H <sub>2</sub> O 2.0% K <sub>2</sub> MnO <sub>4</sub>	Mild Steel (Preferably Rubber or Plastic Coated).	Room (30°C max).	600	60	90	Dark brown
Dow 17	24% NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub> 10% NaCr <sub>2</sub> O <sub>7</sub> ·2H <sub>2</sub> O 9.0% H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> (85%)	Mild Steel (Preferably Rubber or Plastic Coated).	70–80°C.	350	20	90	Dark green

SEM thick HAE	Type	Specification	Appearance	Comments
	"Dow" 17	AMS 2478 AMS 2479 MIL-M-45202	Green	Moderate hardness Good throwing power Chrome containing
	HAE	AMS 2476 MIL-M-45202	Brown	High hardness Moderate throwing power Non-Chrome
	Tagnite	AMS 2466	White	High hardness Good throwing power Non-Chrome Corrosion resistant
	Magoxid (Kepla)		White	High hardness Good throwing power Non-Chrome Corrosion resistant

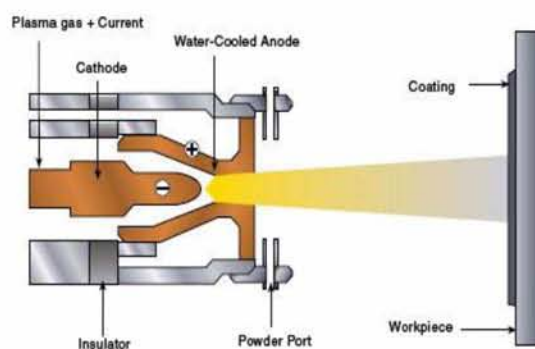


**Σχήμα 3.26:** Αποϊκόνιση επιφάνειας ανοδίσωσης σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο**3.13 Μέθοδοι θερμικού ψεκασμού**

Θερμικός ψεκασμός (Thermal Sprayed) είναι τεχνικές διαδικασίες ψεκασμού στις οποίες λιωμένα (ή θερμαινόμενα) υλικά ψεκάζονται πάνω σε μια επιφάνεια. Η "πρώτη ύλη" θερμαίνεται με ηλεκτρικό (πλάσμα ή τόξου) ή με χημικά μέσα (καύση της φλόγας). Ο θερμικός ψεκασμός μπορεί να παρέχει επιστρώσεις πάχους από 20 μικρόμετρα και άνω, ανάλογα με τη διαδικασία και τις πρώτες ύλες, σε μια μεγάλη περιοχή με υψηλό ποσοστό απόθεσης σε σύγκριση με άλλες διαδικασίες όπως η επίστρωση με ηλεκτρόλυση. Υλικά επικάλυψης για θερμικό ψεκασμό περιλαμβάνουν μέταλλα, κράματα, κεραμικά, πλαστικά και σύνθετα υλικά. Οι μέθοδοι όμως αυτοί εξαιτίας του υψηλού κόστους αλλά ακριβού και ειδικού εξοπλισμού αποφεύγονται και χρησιμοποιούνται σε ειδικές περιπτώσεις.

Διακρίνονται διάφορες παραλλαγές του θερμικού ψεκασμού:

- Ψεκασμός πλάσματος
- Έκρηξη ψεκασμού
- Τόξο ψεκασμού
- Φλόγα ψεκασμού
- Υψηλής ταχύτητας ψεκασμός επίστρωσης (τεχνική HVOF)
- Θερμός ψεκασμός
- Ψυχρός ψεκασμός



**Σχήμα 3.27:** Συσσκευή ψεκασμού πλάσματος **Σχήμα 3.28:** Λειτουργία ψεκασμού πλάσματος

### ΧΑΡΑΚΤΗΡΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ AZ 31

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται περιγραφή της διαδικασίας που ακολουθήθηκε για την χαρακτηρισμό της βλάβης της διάβρωσης σε απροστάτευτο κράμα μαγνησίου AZ 31 και μελέτη της επίδρασης της προστατευτικής επικάλυψης CrO<sub>3</sub> στην φθορά διάβρωσης.

#### 4.1 Υλικά

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε ελατό κράμα μαγνησίου της οικογενείας AZ και συγκεκριμένα το AZ 31 με την χημική σύσταση που φαίνεται στον Πίνακα 4.1 ονομαστικού πάχους 2 mm. Το υλικό χαρακτηρίζεται υψηλής καθαρότητας (high purity – hr) καθώς η συγκέντρωση των βαρέων κραματικών στοιχείων (Fe, Cu και Ni) βρίσκεται κάτω από ένα ορισμένο ποσοστό περιεκτικότητας στο κράμα.

**Πίνακας 4.1:** Χημική σύσταση κράματος μαγνησίου AZ31 (%)

Al	Zn	Mn	Fe	Ni	Cu	Si	Mg
3,06	0,25	0,25	0,003	<0,001	<0,001	-	Το Υπόλοιπο

#### 4.2 Έκθεση σε εργαστηριακό διαβρωτικό περιβάλλον.

Το κράμα μαγνησίου AZ31 εκτέθηκε σε εργαστηριακό περιβάλλον διάβρωσης με χρήση της μεθόδου εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5% περιεκτικότητα κατ' όγκο. Τα δοκίμια εμβάπτιστηκαν σε διάλυμα NaCl 3,5% σε κατάλληλο κλειστό δοχείο για την αποφυγή της εξάτμισης (Σχήμα 4.1).

Πριν την εμβάπτιση, η επιφάνεια των δοκιμίων υποβλήθηκε σε χημικό καθαρισμό για την απαλοιφή ακαθαρσιών. Για το σκοπό αυτό χρησιμοποιήθηκαν δύο διαλύματα καθαρισμού. Το πρώτο ήταν διάλυμα νιτρικού οξέως (HNO<sub>3</sub>) 10% περιεκτικότητας κατ' όγκο και αιθανόλης 90% για ένα λεπτό. Αμέσως μετά, τα δοκίμια εμβάπτιστηκαν για άλλο ένα λεπτό σε διάλυμα καυστικού νατρίου (NaOH) 10% περιεκτικότητας κατ' όγκο και αποσταγμένου νερού 90%. Μετά το καθαρισμό τα δοκίμια στεγνώνονταν ζυγίζονταν και εμβάπτιζονταν στο διάλυμα διάβρωσης. Μετά την έκθεση ακολουθούσε καθαρισμός των δοκιμίων και στέγνωμα. Για τον καθαρισμό των δοκιμίων από τα προϊόντα της διάβρωσης

δεν ακολουθήθηκε η διαδικασία που περιγράφεται στην προδιαγραφή ASTM G1 [59], που προβλέπει χρήση του τριοξειδίου του χρωμίου ως μέσο καθαρισμού.



Σχήμα 4.1: Εμβάπτιση δοκιμίων σε NaCl 3,5%

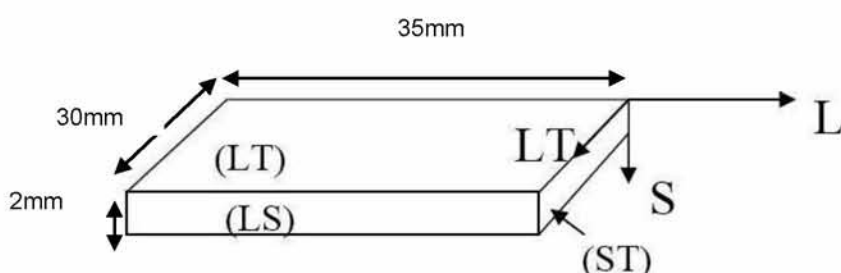
### 4.3 Χαρακτηρισμός βλάβης διάβρωσης σε κράμα μαγνησίου AZ 31 χωρίς προστατευτική επικάλυψη

Συνολικά 16 δοκίμια διαστάσεων 30 mm X 35mm (Σχήμα 4.2) εμβάπτιστηκαν σε διάλυμα NaCl 3.5% για 7 διαφορετικούς χρόνους έκθεσης (2,4,6,8,24,48,72 ώρες) όπως φαίνεται και στον παρακάτω Πίνακα 4.2. Μετά την έκθεση πραγματοποιήθηκε στα δοκίμια έλεγχος με στερεοσκόπιο και με οπτικό μικροσκόπιο προκειμένου να προσδιοριστούν τα παρακάτω:

**A) Το βάθος της διαβρωτικής προσβολής (pit depth):** Οι μετρήσεις μέγιστου και μέσου βάθους τρημάτων (pits) προέκυψαν σαν μέσοι όροι μέτρησης από 5 τρήματα ανά χρόνο έκθεσης σύμφωνα με την προδιαγραφή ASTM G46 [58].

**B) Η πυκνότητα των αναπτυσσόμενων τρημάτων (pitting density):** Η πυκνότητα τρημάτων υπολογίστηκε ως ο αριθμός τρημάτων ανά μονάδα επιφάνειας. Η επιφάνεια των δοκιμίων του Σχήματος 4.2 χωρίστηκε σε τετράγωνα διαστάσεων 15X15 mm και προσδιορίστηκε η μέση πυκνότητα σύμφωνα με την προδιαγραφή ASTM G46 [58].

**Γ) Μέτρηση pH:** Με χρήση φύλλων μέτρηση Ph μετρήθηκε το Ph του διαλύματος κάθε δυο ώρες, προκειμένου να προσδιοριστεί η επίδραση του στο ρυθμό διάβρωσης.



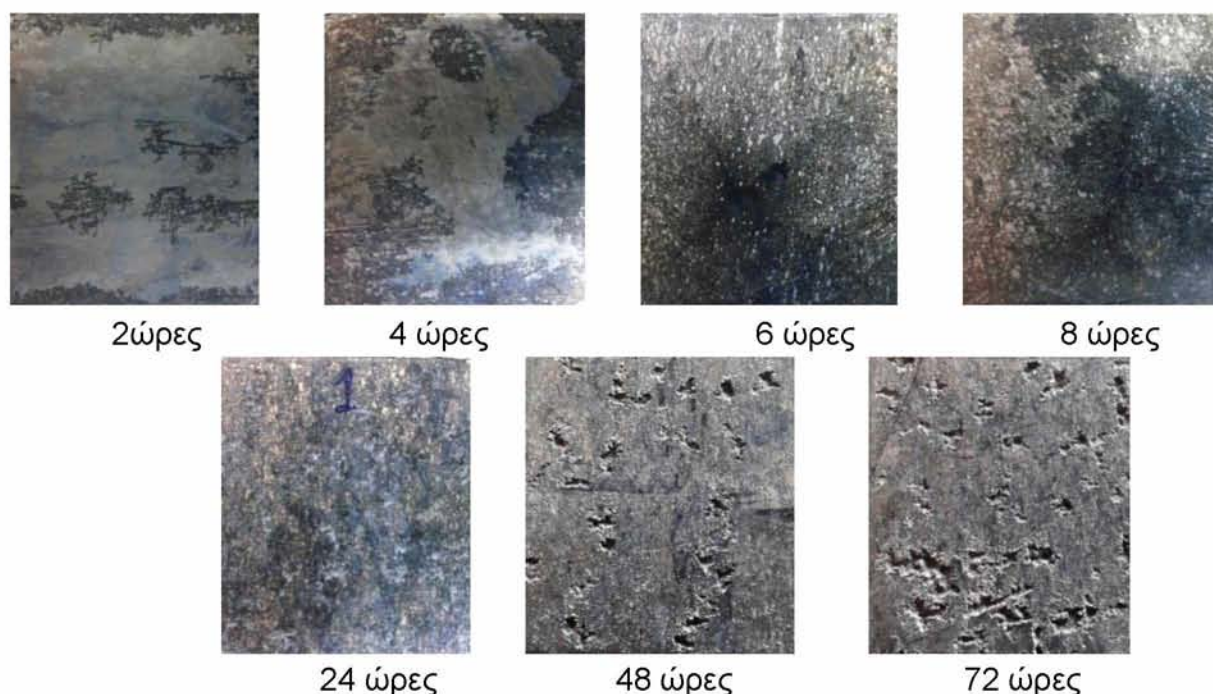
Σχήμα 4.2 : Διαστάσεις δοκιμίου χαρακτηρισμού διάβρωσης

Στον παρακάτω Πίνακα 4.2 φαίνονται συγκεντρωτικά οι παράμετροι διάβρωσης, η γεωμετρία και η απώλεια βάρους των δοκιμίων καθώς επίσης το pH του διαλύματος διάβρωσης.

**Πίνακας 4.2:** Παράμετροι διάβρωσης, γεωμετρία δοκιμίων και αποτελέσματα απώλειας βάρους

ΜΕΤΡΗΣΗ ΠΑΧΟΥΣ ΔΟΚΙΜΙΩΝ			ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ			ΜΕΤΑΒΟΛΗ Ph	
ΔΟΚΙΜΙΟ	ΠΑΧΟΣ (mm)	ΜΑΖΑ ΠΡΙΝ ΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (gr)	ΔΙΑΡΚΕΙΑ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ (ώρες)	ΜΑΖΑ ΜΕΤΑ ΤΗΝ ΔΙΑΒΡΩΣΗ (gr)	ΑΠΩΛΕΙΑ ΒΑΡΟΥΣ (gr)	ΧΡΟΝΙΚΗ ΣΤΙΓΜΗ ΜΕΤΡΗΣΗΣ (ώρες)	Ph
Σ1	2±0.05	3,405	2	3,390	0,015	0	5,5
Σ2	2±0.05	3,413	2	3,390	0,023	2	7
Σ3	2±0.05	3,046	4	3,010	0,036		
Σ4	2±0.05	3,071	4	3,025	0,046	4	8,5
Σ5	2±0.05	3,136	6	3,060	0,076		
Σ6	2±0.05	3,106	6	3,050	0,056	6	9,5
Σ7	2±0.05	3,476	8	3,384	0,092		
Σ8	2±0.05	3,299	8	3,203	0,096	8	9,5
Σ9	2±0.05	3,903	24	3,608	0,295	24	10
Σ10	2±0.05	3,959	24	3,700	0,259		
Σ11	2±0.05	4,575	48	4,179	0,396	48	10
Σ12	2±0.05	4,218	48	3,853	0,365		
Σ13	2±0.05	4,539	72	4,141	0,398	72	10
Σ14	2±0.05	4,919	72	4,46	0,459		

Στις εικόνες που ακολουθούν φαίνεται η επιφάνεια των δοκιμών μετά από διάβρωση σε διάφορους χρόνους έκθεσης στο διάλυμα. Η βλάβη διάβρωσης ξεκινά από μικρούς χρόνους έκθεσης (δύο ώρες) και πολύ νωρίς και εξελίσσεται σε έντονη σημειακή διάβρωση μέχρι και τις 72 ώρες έκθεσης. Μετά από 72 ώρες έκθεσης το δοκίμιο εμφανίζει αρκετά μεγάλα τρήματα που συνενώνονται και δημιουργούν μεγαλύτερες εστίες βλάβης. Μεταξύ 4-6 ώρες διάβρωσης η μεταβολή δεν είναι τόσο σημαντική λόγω της δημιουργίας του οξειδίου του Μαγνησίου, το οποίο δρα προστατευτικά στην περαιτέρω διάβρωση. Η αύξηση του pH οφείλεται στην διάλυση του οξειδίου του Μαγνησίου που κάνει το διάλυμα πιο αλκαλικό.



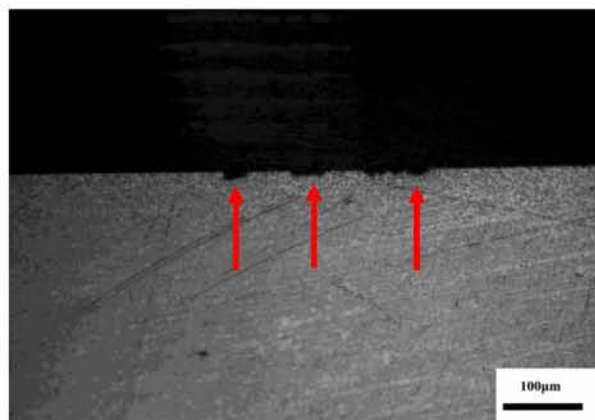
**Σχήμα 4.3:** Μακροσκοπικός έλεγχος της επιφάνειας των δοκιμίων για διάφορους χρόνους έκθεσης στο διάλυμα διάβρωσης

Ο τύπος των τρημάτων κατηγοριοποιήθηκε σύμφωνα με την προδιαγραφή ASTM G46 [58] και τα αποτελέσματα που προέκυψαν συνοψίζονται στον παρακάτω Πίνακα 4.3.

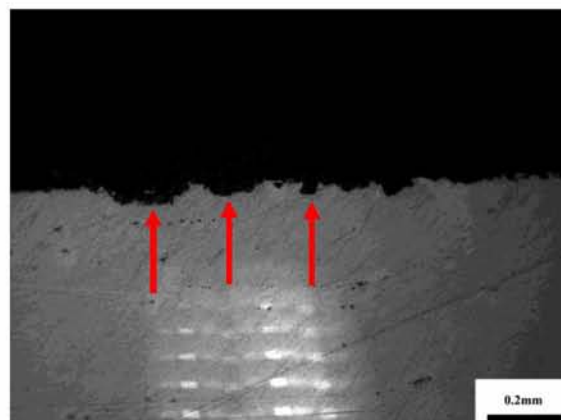
**Πίνακας 4.3** Χαρακτηρισμός Τρημάτων

A/A	Χρόνος παραμονής στο διάλυμα (ώρες)	Χαρακτηρισμός τρημάτων
1	-	Μη-διαβρωμένο
2	2	Πλατειά και ρηχά (wide, shallow)
3	4	Πλατειά και ρηχά (wide, shallow)
4	6	Κυρίως πλατεία και ρηχά (wide, shallow)
5	8	Ευρεία και μερικά υποσκαμμένα (undercutting)
6	24	Αρκετά ευρεία και υποσκαμμένα (undercutting)
7	48	Αρκετά ευρεία και υποσκαμμένα (undercutting)
8	72	Μερικά ήταν διαμπερή

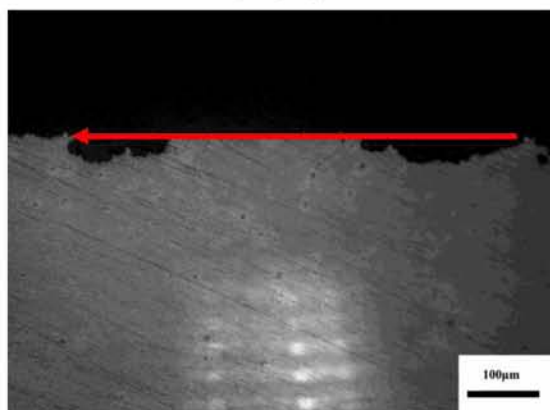
Στις μικρογραφίες του Σχήματος 4.4 που ακολουθεί, παρουσιάζονται διάφοροι τύποι των τρημάτων σε εγκάρσιες τομές δοκιμίων μετά από μεταλλογραφικό έλεγχο για 2,4,6,8,24,48 ώρες εμφάνισης σε διάλυμα NaCl 3,5%. Όπως προκύπτει από τις μεταλλογραφίες το βάθος και η επιφάνεια τρημάτων αυξάνει με τον χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό διάλυμα. Ο κυρίαρχος μηχανισμός είναι η ανάπτυξη πλατειών και ρηχών τρημάτων η επιφάνεια των οποίων διευρύνεται με την αύξηση του χρόνου παραμονής στο διάλυμα. Κύριο χαρακτηριστικό σε μεγάλους χρόνους διάβρωσης είναι η δημιουργία υποσκάπτων τρημάτων (undercutting) .



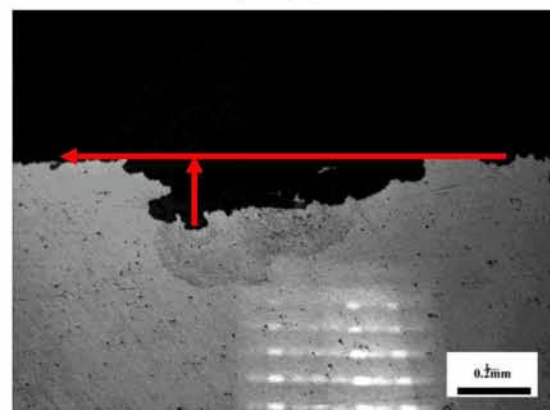
(2 ώρες)



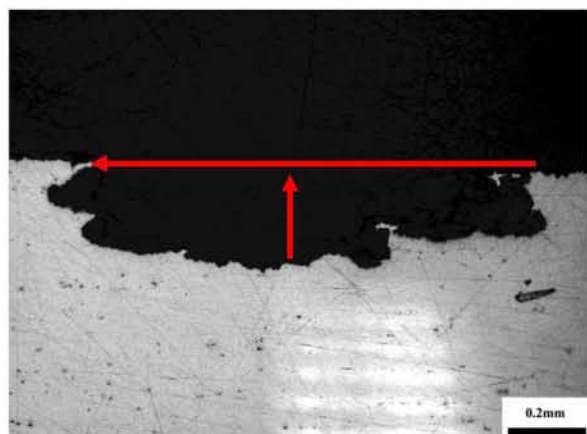
(4 ώρες)



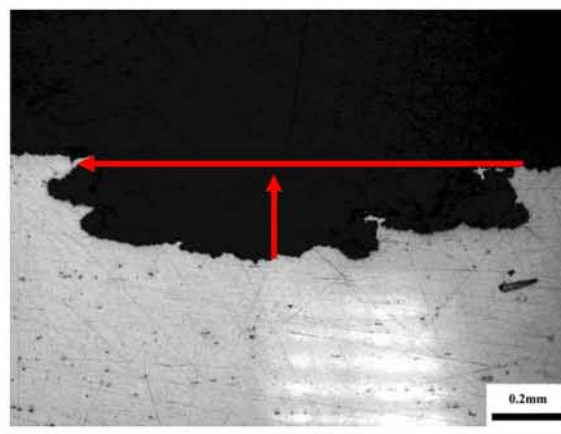
(6 ώρες)



(8 ώρες)



(24 ώρες)



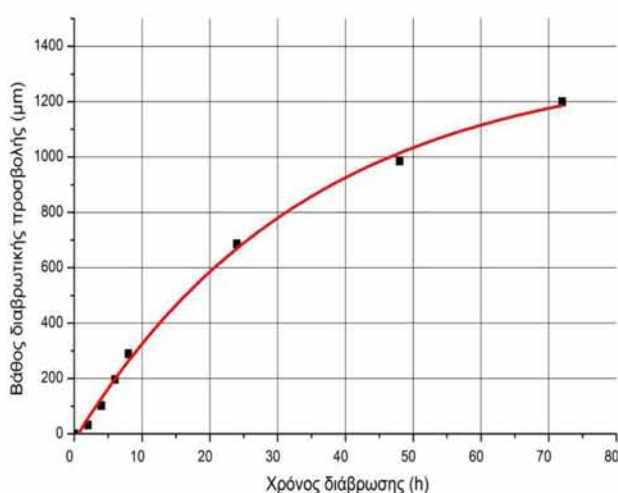
(48 ώρες)

**Σχήμα 4.4:** Εξέλιξη σημειακής διάβρωσης (βάθους και επιφάνειας τρημάτων) με το χρόνο διάβρωσης

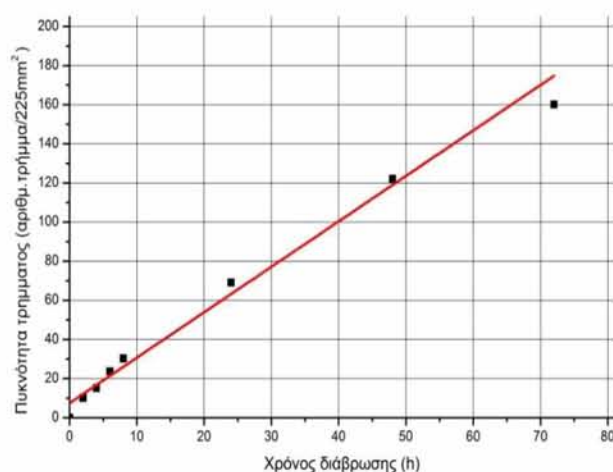
Η εξάρτηση της πυκνότητας και του βάθους των τρημάτων με το χρόνο έκθεσης στο διαβρωτικό περιβάλλον παρατίθενται στα διαγράμματα του Σχήματος 4.5 και 4.6 και στον Πίνακα 4.4. Η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε περιγράφεται στην προδιαγραφή ASTM G46 και συγκεκριμένα χρησιμοποιήθηκε η μέθοδος με χρήση μικροσκοπίου, όπου για την μέτρηση του βάθους των τρημάτων έγιναν εγκάρσιες τομές στις περιοχές που ήταν εντονότερη η διάβρωση.

**Πίνακας 4.4 :** Αποτίμηση διάβρωσης

Α/Α	Χρόνος παραμονής στο διάλυμα (ώρες)	Βάθος Προσβολής (μm)			Παράγοντας τρηματικής διάβρωσης (Μέγιστη/Μέση τιμή)	Πυκνότητα Τρημάτων αριθ.δειγ./225mm <sup>2</sup>	
		Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση	Μέγιστη Τιμή		Μέση Τιμή	Τυπική Απόκλιση
1	0	-	-	-	-	-	-
2	2	17	3	32	1.88	10	6.12
3	4	56	8	102	1.82	15	4.19
4	6	96	15	196	2.04	23	5.15
5	8	196	22	289	1.47	30	4.32
6	24	382	39	686	1.79	69	7.97
7	48	566	56	986	1.78	122	9.23
8	72	836	49	1200	1.43	165	15.35

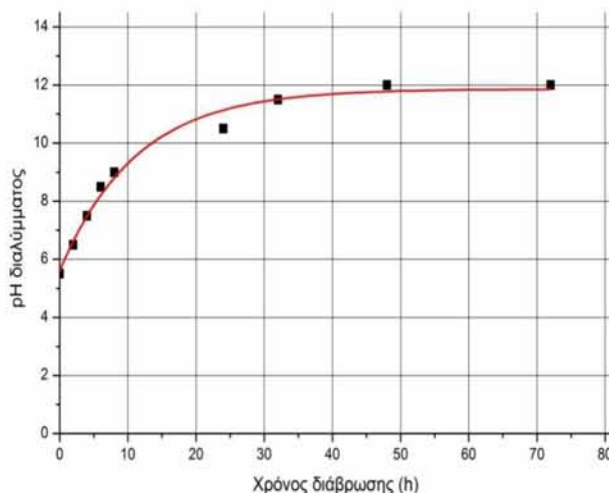
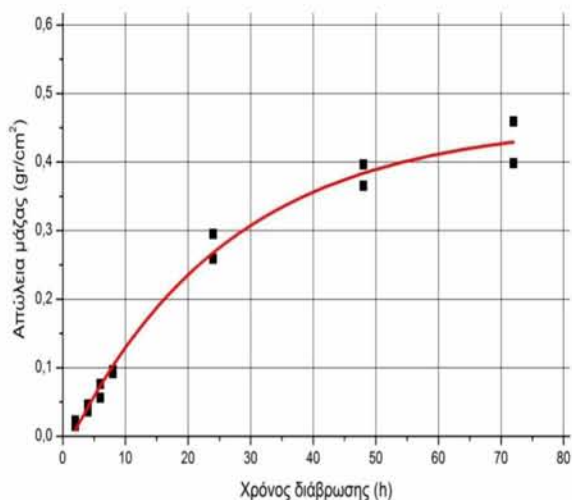


**Σχήμα 4.5 :** Εξέλιξη μέγιστου βάθους τρήματος με το χρόνο διάβρωσης



**Σχήμα 4.6:** Εξέλιξη πυκνότητας τρήματος με το χρόνο διάβρωσης





**Σχήμα 4.7:** Απώλεια μάζας με χρόνο διάβρωσης **Σχήμα 4.8:** Εξέλιξη pH με χρόνο διάβρωσης

Ο ρυθμός διάβρωσης του κράματος AZ 31 που υπολογίσθηκε στην παρούσα εργασία και αφορά τον ρυθμό αύξησης του βάθους προσβολής υπολογίστηκε περίπου 2,56 mm/year. Από έρευνα στην βιβλιογραφία [56] ο ρυθμός αυτός κυμαίνεται από 0,22-3,5 mm/year ενώ στις εργασίες [14,15,17] έχει βρεθεί μέχρι και 7,5 mm/year με χρήση της διαδικασίας με το πείραμα Tafel. Επιπρόσθετα στον Πίνακα 3.1 του τρίτου κεφαλαίου παρουσιάζονται ενδεικτικές τιμές ρυθμού διάβρωσης κράματος AZ 31 μετά από 2-5 χρόνια έκθεση σε παραθαλάσσια, βιομηχανική περιοχή και τέλος σε αστική περιοχή.

#### 4.4 Χαρακτηρισμός βλάβης διάβρωσης κράματος AZ 31 με επικάλυψη CrO<sub>3</sub>

Η παραπάνω διαδικασία χρησιμοποιήθηκε και για τον χαρακτηρισμό της διάβρωσης σε διάλυμα NaCl 3,5% για 4 διαφορετικούς χρόνους (2,4,6,8 ώρες) σε 4 δοκίμια με προστατευτική επικάλυψη CrO<sub>3</sub>. Στην προκειμένη περίπτωση χρησιμοποιήθηκε η επικάλυψη με την εμπορική ονομασία DOW #19 που περιγράφεται στην στρατιωτική προδιαγραφή AMS-MIL-3171C και χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα στις αεροπορικές εφαρμογές. Η επικάλυψη αυτή μπορεί να παρέχει βελτιωμένη προστασία από την διάβρωση και βελτιώνει την πρόσφυση βαφής. Χρησιμοποιείται κατά κύριο λόγο για την επισκευή μικρών περιοχών από μαγνήσιο όπως κιβώτια μετάδοσης ισχύς, κέλυφος συμπιεστών και τοποθετείται πάνω στην επιφάνεια με πινέλο ή βούρτσα. Στην παρούσα εργασία το διάλυμα παρασκευάστηκε όπως παρακάτω:

- α. Σε δοχείο από ανοξείδωτο χάλυβα περιεκτικότητας 4 lt προστέθηκαν 2 lt από αποσταγμένο νερό.
- β. Στην συνέχεια προστέθηκαν 37,8 gr από χρωμικό οξύ (A-A-55827) στο νερό.
- γ. Έπειτα προστέθηκαν 28,3 gr από θειικό ασβέστιο (O-D-210).
- δ. Έγινε συμπλήρωση με απιονισμένο νερό ώστε ο συνολικός όγκος να γίνει 4 λίτρα.

Η επικάλυψη τοποθετήθηκε σε δοκίμια που υπέστησαν κατάλληλη προετοιμασία η οποία περιλάμβανε καθαρισμό για την απομάκρυνση υπολειμμάτων και ακαθαρσιών με χαρτιά από 800-2400 grit και στην συνέχεια καθαρισμό με ακετόνη. Η επικάλυψη τοποθετούνταν με πινέλο στην επιφάνεια του δείγματος και αφήνονταν να στεγνώσει. Στη συνέχεια γινόταν τοποθέτηση εποξικού ασταριού (epoxy primer) και τέλος βαφή (οργανική βαφή) από πολυουρεθάνη χρώματος μαύρου, όπως φαίνεται και στο Σχήμα 4.10.

Παρότι δεν έχει γίνει αρκετή έρευνα στην αντοχή τους σε διάβρωση, επικαλύψεων από πολυμερικές ενώσεις [18], η χρήση τους οδηγεί στην δημιουργία πυκνού και μη πορώδους φιλμ με μεταβλητό πάχος και υψηλή υδροφοβικότητα, με αποτέλεσμα να παρέχουν προστατευτικές επικαλύψεις φραγμού έναντι νερό και υδρατμών. Επιπλέον, τα πολυμερή μπορούν να εφαρμοστούν σε διαφορετικές στρώσεις επιτρέποντας έτσι την πολυστρωματικότητα του υλικού και δίνουν την δυνατότητα να ελεγχθεί το τελικό χρώμα επίστρωσης με την προσθήκη χρωστικών ουσιών, μια πολύ σημαντική πτυχή για την αισθητική εμφάνιση του επικαλυμμένου υλικού, ειδικά για εμπορικούς σκοπούς. Άλλο πλεονέκτημα των πολυμερών επικαλύψεων είναι η ευκολία των μεθόδων επίστρωσης, δεδομένου ότι η απλή διαδικασία εμβάπτισης-ξήρανσης μπορεί να παρέχει παχιά και προστατευτικά επιχρίσματα με ελάχιστη κατανάλωση της ενέργειας.

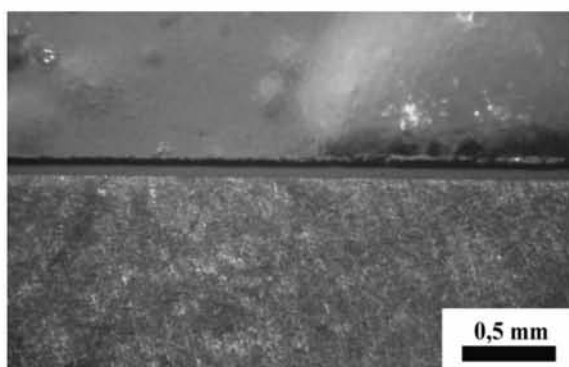


**Σχήμα 4.9:** Δοκίμιο πριν την βαφή



**Σχήμα 4.10:** Δοκίμιο με επικάλυψη

Στις εικόνες του Σχήματος 4.11 (α),(β) φαίνονται οι στρώσεις βαφής στην επιφάνεια του κράματος όπου φαίνεται η επικάλυψη να έχει ομοιογενή πρόσφυση χωρίς οπές ή αποκολλήσεις. Το μέγιστο πάχος της επικάλυψης από πολυουρεθάνη μετρήθηκε με την βοήθεια του οπτικού μικροσκοπίου στα 36  $\mu\text{m}$  και το δεύτερο στρώμα από αστάρι στα 57  $\mu\text{m}$  πάχος. Η μηχανική αντοχή της επικάλυψης δεν εξετάστηκε στην παρούσα εργασία.



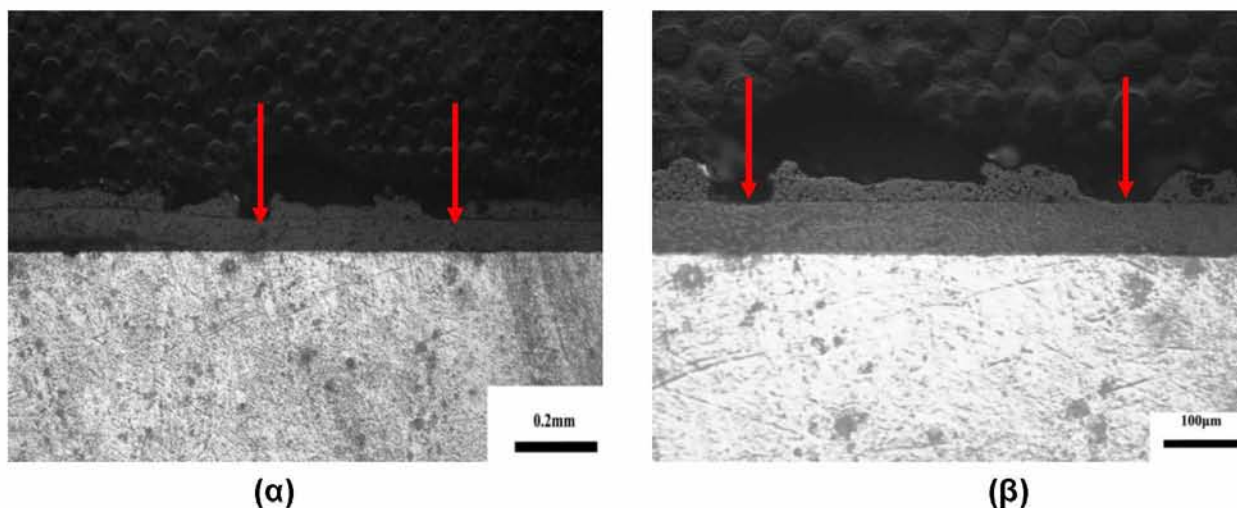
(α)



(β)

**Σχήμα 4.11 (α),(β):** Επίστρώσεις πριν την διάβρωση βαφής

Στις εικόνες του Σχήματος 4.12 (α),(β) που ακολουθούν δίνονται μικρογραφίες της επιφάνειας των δοκιμίων μετά από 8 ώρες εμβάπτισης σε διάλυμα NaCl 3,5%. Παρατηρείται ότι, η επικάλυψη παρέχει προστασία ,καθώς δεν υπάρχει την εμφάνιση διακριτών τρημάτων στην επιφάνεια του υλικού. Υπάρχει μια μικρή προσβολή της προστατευτικής επικάλυψης από οργανική βαφή (πολυουρεθάνη) όπου μετρήθηκαν οπές μεγέθους ίσου με του πάχους της επικάλυψης (36 μm). Η παρατηρηθείσα βλάβη δεν έχει εισχωρήσει περαιτέρω στην δεύτερη στρώση από αστάρι και στο μέταλλο. Ωστόσο, η παραπάνω βλάβη αν και σε μικροσκοπική κλίμακα μπορεί να συνεισφέρει στην επιτάχυνση της έναρξης ρωγμής κατά την κόπωση του υλικού.



**Σχήμα 4.12 (α),(β):** Σημειακή προσβολή της επικάλυψης μετά από χρόνο διάβρωσης 8 ωρών

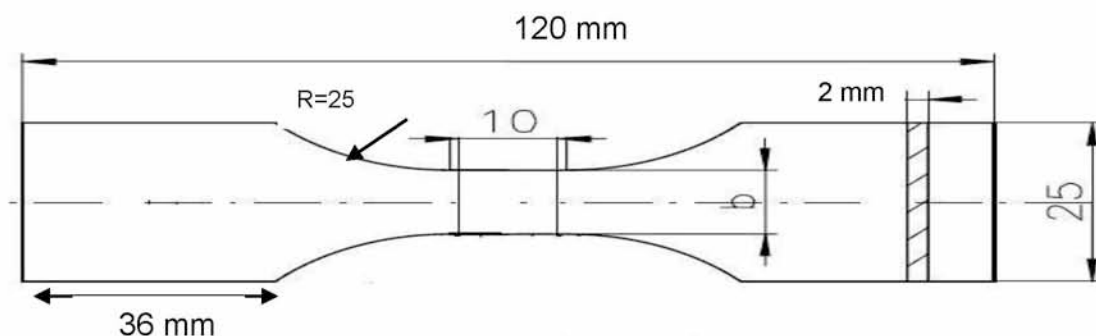
## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5

# ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΤΗΝ ΚΥΚΛΙΚΗ ΣΥΜΠΕΡΙΦΟΡΑ ΤΑΣΗΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ ΚΡΑΜΑΤΟΣ AZ 31

Στο κεφάλαιο αυτό μελετάται η επίδραση της διάβρωσης στην συμπεριφορά ολιγοκυκλικής κόπωσης κράματος μαγνησίου AZ 31. Μελετάται αδιάβρωτο υλικό, ενώ εξετάζεται η επίδραση της προστατευτικής επικάλυψης  $\text{CrO}_3$  στην συμπεριφορά κόπωσης του υλικού. Η μηχανική συμπεριφορά σε κυκλικά φορτία μελετήθηκαν για χρόνο διάβρωσης 8 ώρες σε διάλυμα  $\text{NaCl}$  3,5%, με βάση τα αποτελέσματα του χαρακτηρισμού διάβρωσης που αναλύθηκαν στο 4<sup>ο</sup> κεφάλαιο.

### 5.1 Δοκιμές Κόπωσης

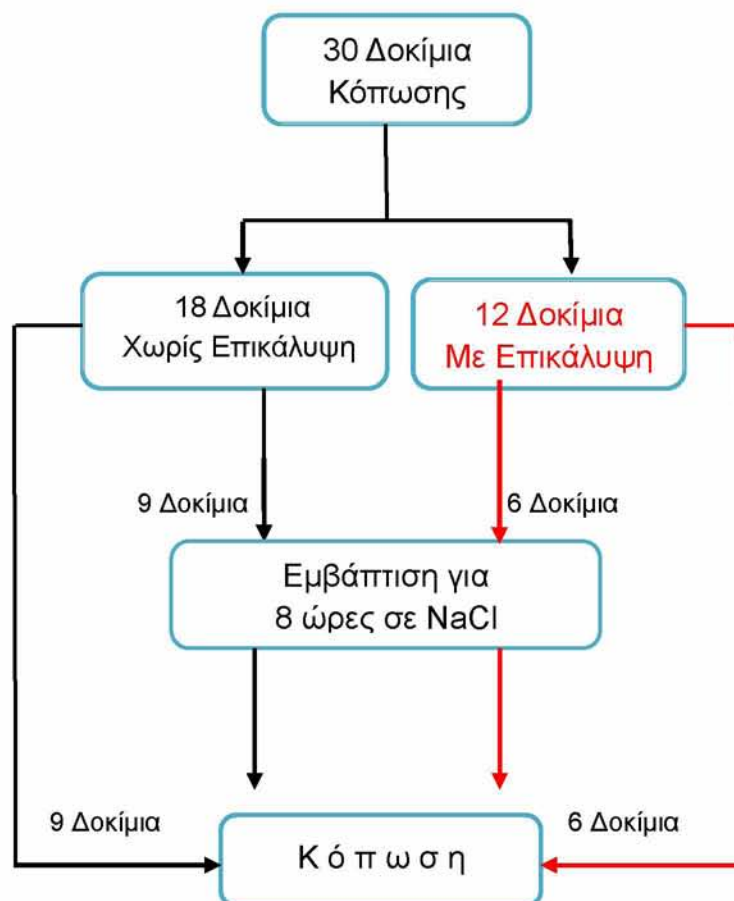
Η διαδικασία της κόπωσης διεξάχθηκε στην περιοχή της ολιγοκυκλικής κόπωσης προκειμένου να αξιολογηθεί η συμπεριφορά του κράματος στην συγκεκριμένη περιοχή. Για την διαδικασία της δοκιμής κατασκευάστηκαν δοκίμια σύμφωνα με την προδιαγραφή SEP 1240 [57]. Τα δοκίμια κόπηκαν κατά μήκος της διεύθυνσης της έλασης L με την γεωμετρία που φαίνεται στο παρακάτω σχήμα.



Σχήμα 5.1: Δοκίμιο Κοπώσεως

Για τη διεξαγωγή των δοκιμών χρησιμοποιήθηκε η σερβουδραυλική μηχανή γενικών δοκιμών τύπου Instron του εργαστηρίου με ικανότητα εφαρμογής φορτίου 100 KN. Οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με σταθερό εύρος παραμόρφωσης και λόγο παραμόρφωσης  $R=-1$ , όπου ελέγχθηκαν συνολικά 5 διαφορετικά εύρη παραμόρφωσης (0,3 % ,0,4% ,0,6% ,0,8% ,1%). Για την επιλογή της συχνότητας παραμόρφωσης καθώς επίσης την αποτίμηση των αποτελεσμάτων ακολουθήθηκε η διαδικασία που αναγράφεται στην SEP 1240 [57]. Για την αποφυγή φαινόμενων λυγισμού (buckling) κατά την φάση του κύκλου φόρτισης σε θλίψη χρησιμοποιήθηκε ειδική συσκευή αποφυγής λυγισμού Σχήμα 5.3.

Ειδικότερα στο διάγραμμα ροής του Σχήματος 5.2 παρουσιάζεται η μεθοδολογία που ακολουθήθηκε στην πειραματική μελέτη.



Σχήμα 5.2: Διάγραμμα Ροής Ενεργειών Πειράματος Κόπωσης

## 5.2 Ολιγοκυκλική κόπωση κράματος μαγνησίου AZ31 (χωρίς διάβρωση)

Για την εξαγωγή των καμπύλων εύρους παραμόρφωσης-κύκλων ( $\epsilon$ -N) χρησιμοποιήθηκαν δοκίμια με γεωμετρία του Σχήματος 5.1 κομμένα κατά την διεύθυνση της έλασης L και με βάση την προδιαγραφή SEP 1240 [57]. Συνολικά εφαρμόστηκαν πέντε διαφορετικά εύρη παραμόρφωσης από 0,3-1% με λόγο παραμόρφωσης  $R=-1$ . Για τις δοκιμές κόπωσης ακολουθήθηκε η παρακάτω πειραματική διαδικασία:

α. Προετοιμασία των δοκιμίων που περιλάμβανε μηχανικό καθαρισμό τους με χαρτιά από 1000-2400 grit για την απομάκρυνση της τραχύτητας και τυχόν επιφανειακών ακαθαρσιών.

β. Μέτρηση της γεωμετρικών χαρακτηριστικών των δοκιμίων και εύρεση του άξονα συμμετρίας για την σωστή τοποθέτηση του δοκιμίου στην μηχανή κόπωσης.

γ. Χρήση ειδικής συσκευής για την αποφυγή φαινομένων λυγίσου κατά την θλιπτική κυκλική φόρτιση. Στην διεπιφάνεια επαφής μεταξύ δοκιμίου και συσκευής ταινία από Teflon (PTFE) πάχους 0,5 mm και στις δύο πλευρές, προκειμένου να μην παρεμποδίζεται η παραμόρφωση (Σχήμα 5.3).

δ. Τοποθέτηση του επιμηκυσιόμετρου στο μήκος αναφοράς (gauge length) των δοκιμίων (Σχήμα 5.3).

ε. Εισαγωγή των δεδομένων στο λογισμικό εφαρμογής μηχανικών δοκιμών(εύρος παραμόρφωσης, συχνότητα, μέση παραμόρφωση, λόγος παραμόρφωσης).

Για την εύρεση του  $\epsilon_{a,p}$  (πλαστική παραμόρφωση) χρησιμοποιήθηκε η παρακάτω

$$\text{εξίσωση: } \underline{\epsilon_{a,p} = \epsilon_{a,t} - \epsilon_{a,e}} \quad (1)$$

Όπου :  $\epsilon_{a,t}$ = ολική παραμόρφωση

$\epsilon_{a,e} = \sigma_a / E$ , ελαστική παραμόρφωση όπου

$E$ = μέτρο ελαστικότητας κράματος μαγνησίου  $E=45 \text{ GPa}$  και

$\sigma_a$  (MPa) λαμβάνεται η σταθεροποιημένη τιμή της τάσης του βρόγχου υστέρησης πριν την θραύση του δοκιμίου για κάθε δοκιμή. Ειδικότερα και όσον αφορά την επιλογή της συχνότητας , αυτή επιλέχθηκε σύμφωνα με την προδιαγραφή SEP1240 και συγκεκριμένα:

- Πάνω από : 1.000 cycles =  $0.1 \text{ s}^{-1}$
- 1000– 10.000 cycles =  $0.1 - 0.5 \text{ s}^{-1}$
- 10 000 – 100.000 cycles =  $0.5 - 3 \text{ s}^{-1}$
- 100 000 – 500.000 cycles = max.  $5 \text{ s}^{-1}$
- 500 000 – 1.000.000 cycles = max.  $10 \text{ s}^{-1}$



**Σχήμα 5.3:** Πειραματική διάταξη δοκιμής ολιγοκυκλικής κόπωσης

Τα συγκεντρωτικά αποτελέσματα των πειραμάτων παρουσιάζονται στον παρακάτω πίνακα

**Πινάκας 5.1:** Συνθήκες πειράματος και αποτελέσματα δοκιμών ολιγοκυκλικής κόπωσης κράματος AZ 31 χωρίς επικάλυψη

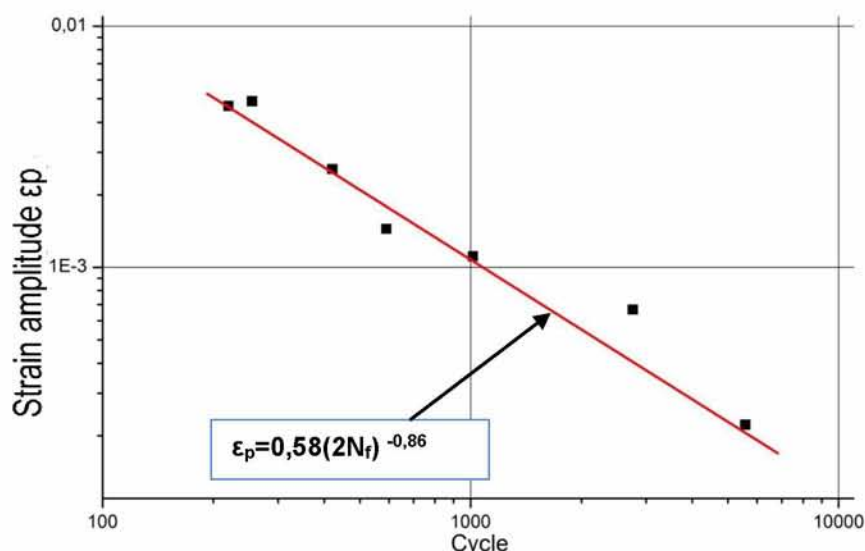
A/A	ΕΥΡΟΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ (%)	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ (Hz)	$\epsilon_{a,t}$	$\sigma_{\text{sat}}$ (MPa)	$\epsilon_{a,e}$	$\epsilon_{a,p}$	ΚΥΚΛΟΙ ΑΣΤΟΧΙΑΣ (N)
1	0,3	0,3	0,003	125	0,00278	0,00022	5580
2	0,4	0,3	0,004	145	0,00322	0,00078	3015
3	0,6	0,3	0,006	205	0,00456	0,00144	590
4	0,6	0,3	0,006	220	0,00489	0,00111	1015
5	0,8	0,1	0,008	245	0,00544	0,00256	421
6	1	0,1	0,01	240	0,00533	0,00467	220
7	1	0,1	0,01	230	0,00511	0,00489	255

Στο σχήμα 5.4 παρουσιάζεται η καμπύλη  $\epsilon$ -N για το κράμα AZ 31 χωρίς διάβρωση. Από τα πειραματικά σημεία προσδιορίστηκαν οι συντελεστές της εξίσωσης Manson-Coffin

$\epsilon_{a,p} = \epsilon_f' (2N_f)^c$  και συγκεκριμένα με τιμές:

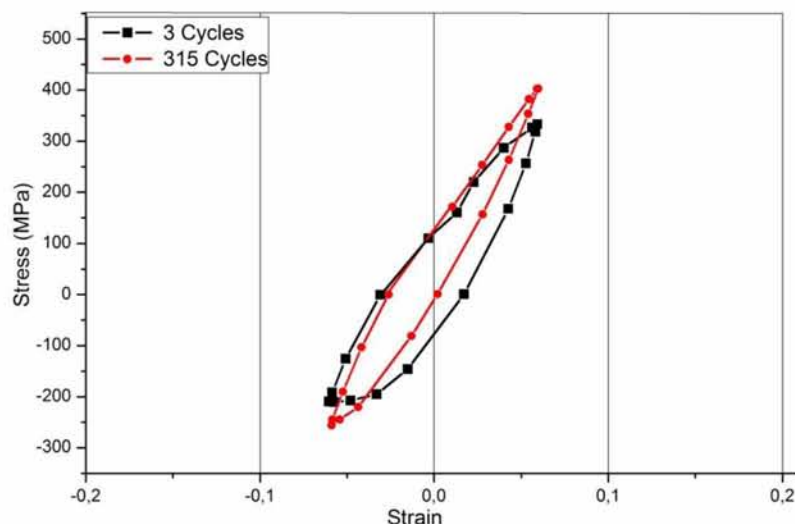
- $c = -0,86$  και
- $\epsilon_f' = 0,58$

Μετά την εισαγωγή των συντελεστών η εξίσωση γίνεται:  $\epsilon_{a,p} = 0,58 (2N_f)^{-0,86}$  όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα 5.4. Από την έρευνα στην βιβλιογραφία βρέθηκαν τιμές του συντελεστή  $c$  για ελατά κράματα μαγνησίου σε εύρος τιμών από 0,4-0,89 [54,55,59]. Η τιμή που προσδιορίστηκε με βάση τα πειράματα του πίνακα 5.1 πλησιάζει το άνω όριο τιμών της βιβλιογραφίας. Με χρήση περισσότερων πειραμάτων εκτιμάται ότι η τιμή του  $c$  μπορεί να μειωθεί περισσότερο.



**Σχήμα 5.4:** Καμπύλη ολιγοκυκλικής κόπωσης αδιάβρωτου AZ 31

Στο παρακάτω σχήμα 5.5 παρουσιάζεται ο βρόγχος υστέρησης σε εύρος παραμόρφωσης 0,6 % στους πρώτους 3 κύκλους και στους 315 που είναι και ο σταθεροποιημένος βρόγχος για αδιάβρωτο κράμα μαγνησίου AZ 31.



**Σχήμα 5.5:** Βρόγχος υστέρησης αδιάβρωτου κράματος μαγνησίου σε εύρος 0.6%

Παρατηρείται ασυμμετρία του βρόγχου υστέρησης σε εφελκυσμό-θλίψη καθώς επίσης το διαφορετικό όριο διαρροής τους, κάτι που έχει παρατηρηθεί και στις εργασίες [54,59] και έχει αποδοθεί στην ευκολία ενεργοποίησης των διδυμιών κατά την θλίψη [56]. Επιπρόσθετα το μικρότερο όριο διαρροής του υλικού στην περίπτωση της θλίψης επιβεβαιώνεται και από τα διαγράμματα του Σχήματος 5.7. Επίσης φαίνεται από το παραπάνω διάγραμμα η αύξηση της εφελκυστικής τάσης με την αύξηση των κύκλων ενώ η θλιπτική τάση σχεδόν παραμένει η ίδια, φαινόμενο το οποίο έχει παρατηρηθεί και στην εργασία [64]. Αυτό σημαίνει ότι η κυκλική εργοσκληρυνση δημιουργείται κυρίως κατά το στάδιο του εφελκυσμού κατά την κυκλική παραμόρφωση ,λόγω τις αλληλεπίδρασης μεταξύ των αταξιών.

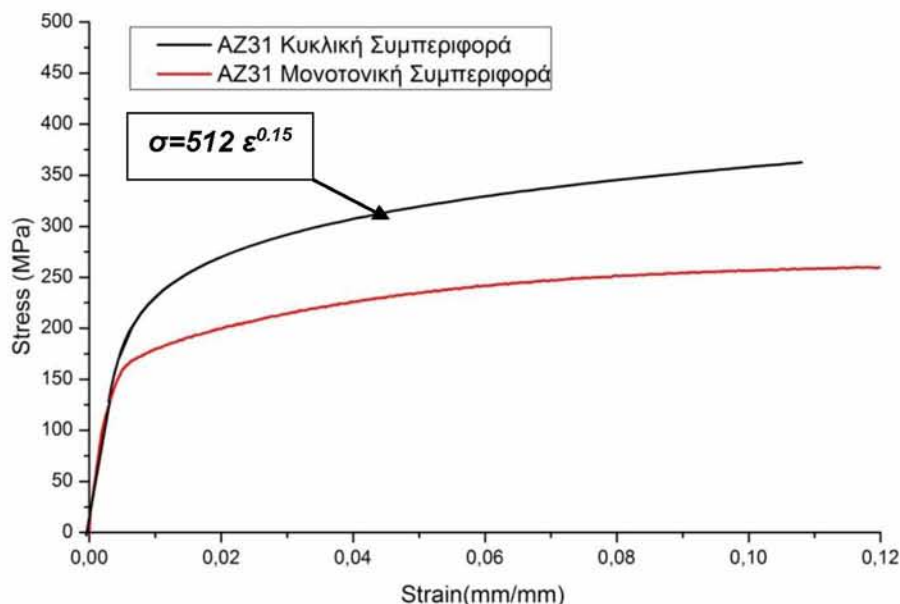
Από τα δεδομένα  $\sigma_{max}, \epsilon_{max}$  των σταθεροποιημένων βρόγχων κατασκευάστηκε το διάγραμμα κυκλικής συμπεριφοράς  $\sigma$ - $\epsilon$  (cyclic stress-strain curve) του κράματος AZ 31, που παρουσιάζεται στο σχήμα 5.6 και συγκρίνεται με το αντίστοιχο μονοτονικό. Η καμπύλη κυκλικής συμπεριφοράς προσεγγίστηκε με την εμπειρική συνάρτηση Remberg –στην μορφή  $\epsilon = \sigma/E + (\sigma/K)^{1/n}$  όπου:

- $K$ = Ο συντελεστής κυκλικής αντοχής του κράματος AZ 31.
- $n$ = Ο εκθέτης κυκλικής εργοσκληρυνσης

Με την παραπάνω ανάλυση προέκυψε η προσεγγιστική συνάρτηση στην παρακάτω μορφή :  $\epsilon = \sigma/E + (\sigma/501)^{1/0.15}$ .

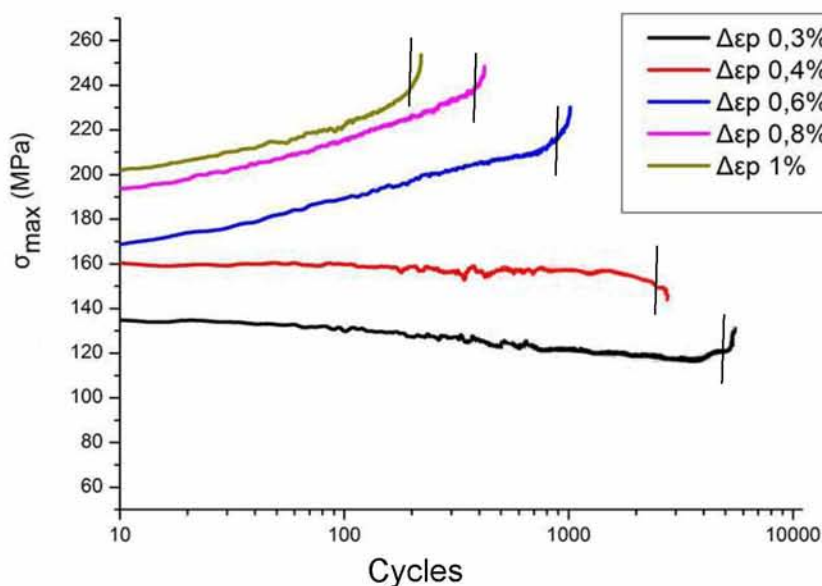
Τα αποτελέσματα είναι σε καλή συμφωνία με την εργασία [59] όπου οι αντίστοιχοι συντελεστές υπολογίσθηκαν  $n=0.15$  και  $K=436$ .





**Σχήμα 5.6:** Καμπύλη κυκλικής συμπεριφοράς σ-ε υλικού.

Από τα παραπάνω διάγραμμα προκύπτει ότι το κράμα AZ 31 υφίσταται κυκλική εργοσκλήρυνση. Η μεταβολή της μέγιστης τάσης σε σχέση με τους κύκλους καταπόνησης παρουσιάζεται στο σχήμα 5.7 για όλα τα εύρη παραμόρφωσης όπου φαίνονται και τα σημεία έναρξης της ρωγμής.

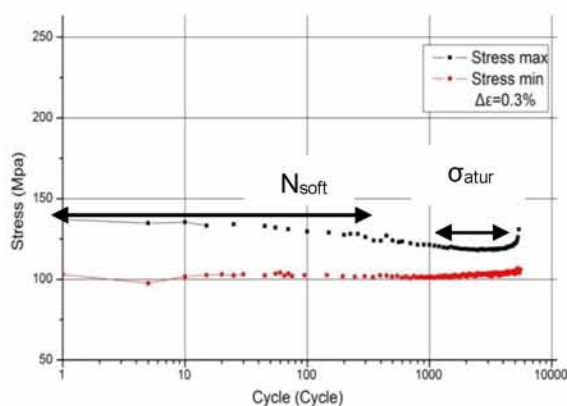


**Σχήμα 5.7:** Μεταβολή της μέγιστης τάσης με τους κύκλους για διάφορα εύρη παραμόρφωσης

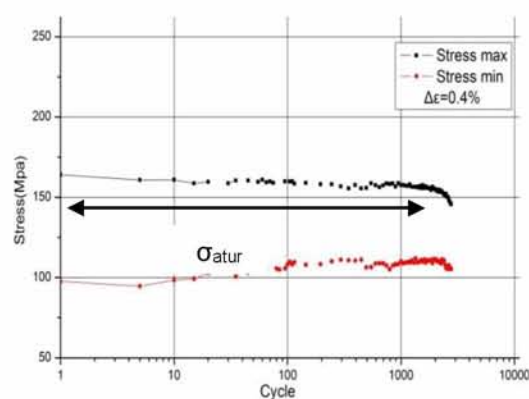
Παρατηρείται ότι το υλικό εμφανίζει κυκλική εργοσκλήρυνση του, η οποία είναι εντονότερη όσο αυξάνεται το εύρος της πλαστικής παραμόρφωσης. Λόγω ότι η υψηλή

τάση προκαλεί βλάβη στο υλικό, σε υψηλές παραμορφώσεις όπου εμφανίζεται και η μεγαλύτερη τάση παρατηρείται και η μικρότερη διάρκεια ζωής. Σε πλάτος 0,3 και 0,4 % (Σχήμα 5.8 α, β) δεν εμφανίστηκε κυκλική εργοσκληρυνση (hardening) και οι τάσεις βρίσκονται κάτω από το όριο διαρροής του (155 MPa) υλικού. Το φαινόμενο της μη εμφάνισης κυκλικής εργοσκληρυνση σε εύρος παραμόρφωσης  $0.4\% <$  παρατηρήθηκε και στην εργασία [64] και αποδόθηκε στην ολίσθηση των ορίων των κόκκων (Grain Boundaries Sliding) και στην ανελαστικότητα τους σε χαμηλά πλάτη παραμόρφωσης αντί της ολίσθησης των αταξιών. Σε εύρος παραμόρφωσης 0.3% (Σχήμα 5.8α), το υλικό δείχνει να υφίσταται μια μικρή κυκλική εξασθένηση. Το φαινόμενο αυτό δεν μελετήθηκε στην εργασία αυτή και χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση. Η απότομη αύξηση ή μείωση της τάσης που παρατηρείται πριν την τελική θραύση του δοκιμίου, οφείλεται στην έναρξη ρωγμής η οποία δημιουργείται εκτός ή εντός της περιοχής μέτρησης του επιμηκυσιόμετρου.

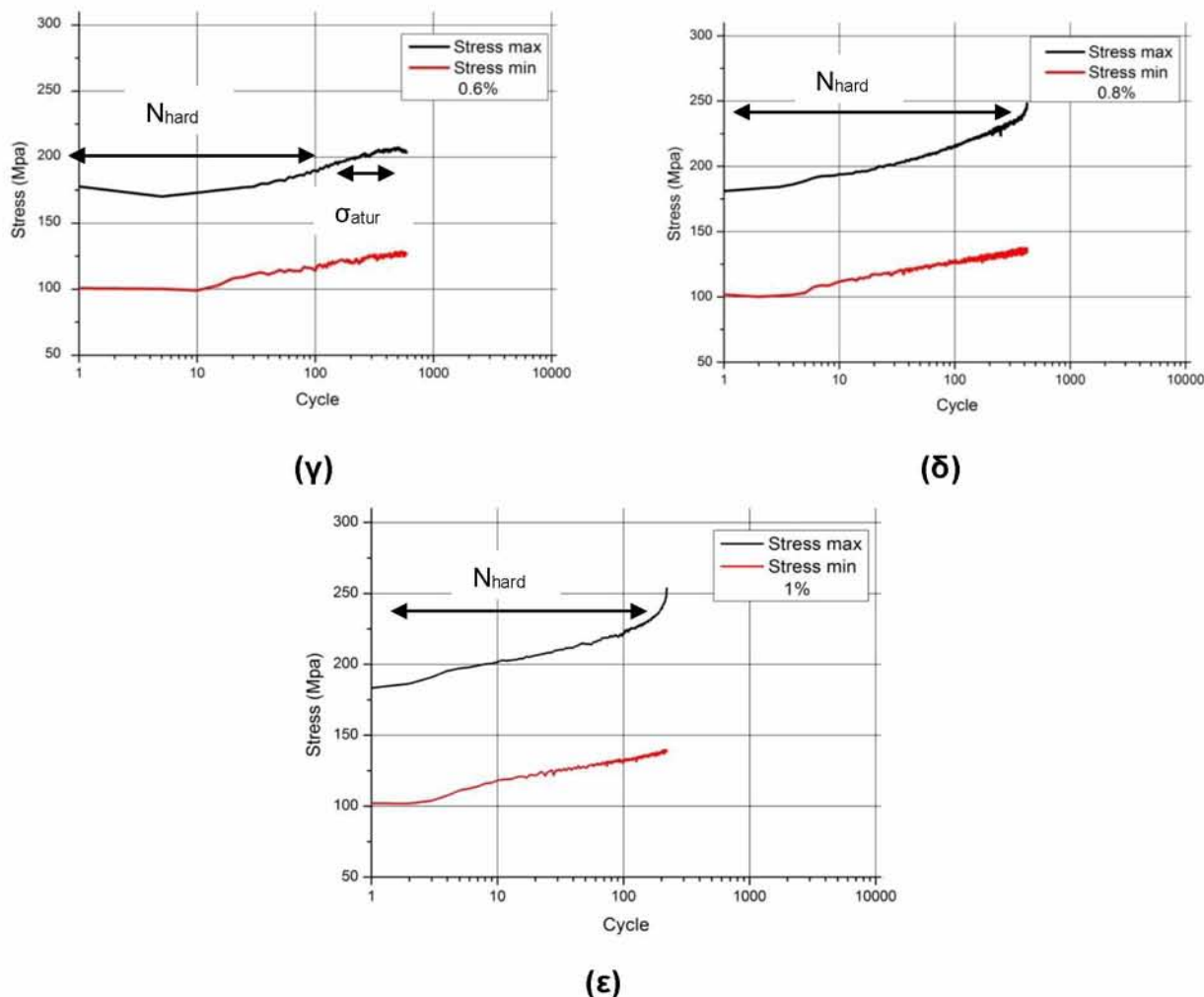
Στην περίπτωση που η ρωγή δημιουργείται εντός της περιοχής μέτρησης τότε η τάση πέφτει λόγω δημιουργίας ρήγματος μέχρι την τελική θραύση, καθώς λόγω του ανοίγματος της ρωγμής απαιτείται μικρότερη τάση για δεδομένο εύρος παραμόρφωσης. Στα διαγράμματα του Σχήματος 5.8 φαίνεται συγκριτικά η μεταβολή της μέγιστης εφελκυστικής και θλιπτικής τάσης σε σχέση με τους κύκλους ζωής, όπου φαίνεται αναλυτικά το εύρος της σκλήρυνσης ( $N_{har}$ ) και της περιοχής σταθεροποίησης της τάσης ( $\sigma_{sat}$ ) μέχρι το σημείο θραύσης του δοκιμίου για κάθε εύρος παραμόρφωσης ξεχωριστά. Η περιοχή της σταθεροποιημένης τιμής της μέγιστης τάσης λήφθηκε το όριο του αριθμού κύκλων μετά το οποίο η μεταβολή της μέγιστης τάσης δεν υπερβαίνει το 3%, ενώ η περίοδος για την έναρξη ρωγμής θεωρήθηκε ο αριθμός κύκλων που η τάση μειώνεται ή αυξάνεται περισσότερο από το 10% της σταθεροποιημένης τιμής.



(α)



(β)



**Σχήμα 5.8:** Μεταβολή μέγιστης και ελάχιστης τάσης με τους κύκλους για διάφορα εύρη παραμόρφωσης (α) 0,3%,(β) 0,4%, (γ) 0.6%, (δ) 0,8%, (ε) 1%

Χαρακτηριστικό είναι από τα παραπάνω διαγράμματα η μικρότερη τάση που απαιτείται στην περίπτωση της θλίψης για δεδομένο πλάτος παραμόρφωσης σε σχέση με τον εφελκυσμό. Η συμπεριφορά αυτή έχει αποδοθεί στην ενεργοποίηση των διδυμιών οι οποίες ενεργοποιούνται σε μικρότερη τάση από ότι στην περίπτωση του εφελκυσμού [54,55,64].

Η εργοσκλήρυνση είναι ένα φαινόμενο που προκύπτει από τις αλληλεπιδράσεις μεταξύ των αταξιών που εμποδίζουν την παραπέρα κίνηση των γραμμοαταξιών. Οι διδυμίες και τα σωματίδια μπορούν να λειτουργήσουν ως εμπόδια στην ελεύθερη κυκλοφορία των αταξιών και να προκαλέσουν με αυτό τον τρόπο την κράτυνση του υλικού [54,55].

Ο λόγος παραμόρφωσης  $R$  στην εργασία αυτή διατηρήθηκε σταθερός σε όλα τα εύρη παραμόρφωσης και ίσος με  $R=-1$  χωρίς να εξεταστεί η επίδραση του στην ολιγοκυκλική κόπωση του υλικού. Ωστόσο από έρευνα στην βιβλιογραφία [55] αναφέρεται ότι μεγαλύτερη κυκλική σκλήρυνση παρατηρείται σε χαμηλούς λόγους παραμόρφωσης από ότι σε υψηλούς. Αυτό σχετίζεται με την δημιουργία των διδυμιών (twinning) κατά την φάση

της συμπίεσης και της “αποφόρτισης” των διδυμιών (de-twinning) κατά τον εφελκυσμό. Η παραμένουσες διδυμίες δημιουργούν εμπόδιο στην κίνηση των αταξιών και η συσσώρευση τους αυτή προκαλεί την αύξηση της σκληρότητας κατά την διάρκεια της κυκλικής φόρτισης. Λόγω του de-twinning των κόκκων έχει σαν αποτέλεσμα να περιορίζεται η ολίσθηση στο βασικό επίπεδο με αποτέλεσμα να αυξάνεται η σκληρότητα [64].

Από τα αποτελέσματα των σχημάτων 5.7 και 5.8 και σύμφωνα με την προδιαγραφή SEP 1240 ο αριθμός κύκλων που η τάση μειώνεται η αυξάνεται περίπου 10% της αρχικής τιμής μπορεί να θεωρηθεί ως η περίοδος για την έναρξη της ρωγμής. Χρησιμοποιώντας την παραπάνω θεώρηση στον παρακάτω πίνακα 5.2 δίνονται η διάρκεια ζωής που αντιστοιχεί στην έναρξη ρωγμής για κάθε εύρος παραμόρφωσης.

**Πίνακας 5.2 :** Ποσοστό διάρκεια ζωής που αντιστοιχεί στην φάση έναρξης ρωγμής

A/A	ΠΛΑΤΟΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ (%)	N έναρξης Ρωγμής	ΠΟΣΟΣΤΟ ΕΠΙ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ Nf
1	0.3	5430	89%
2	0.4	2910	93%
3	0.6	620	61%
4	0.8	380	90%
5	1	205	92%

### 5.3 Μηχανική συμπεριφορά κράματος μαγνησίου με προστατευτική επικάλυψη.

Το μαγνήσιο λόγω της μικρής αντοχής του στην διάβρωση δεν χρησιμοποιείται σε εφαρμογές χωρίς την παρουσία προστατευτικής επικάλυψης. Στην παρούσα για το αεροπορικό κράμα μαγνησίου AZ 31 χρησιμοποιήθηκε η επικάλυψη με την εμπορική ονομασία DOW #19 που περιγράφεται στην στρατιωτική προδιαγραφή [62] και χρησιμοποιείται σε μεγάλη κλίμακα στις αεροπορικές εφαρμογές. Τα αποτελέσματα ολιγοκυκλικής κόπωσης για αδιάβρωτο κράμα AZ 31 με προστατευτική επικάλυψη CrO<sub>3</sub> παρουσιάζονται στον πίνακα 5.3.

**Πινάκας 5.3:** Συνθήκες πειράματος και αποτελέσματα δοκιμών ολιγοκυκλικής κόπωσης κράματος AZ 31 με επικάλυψη

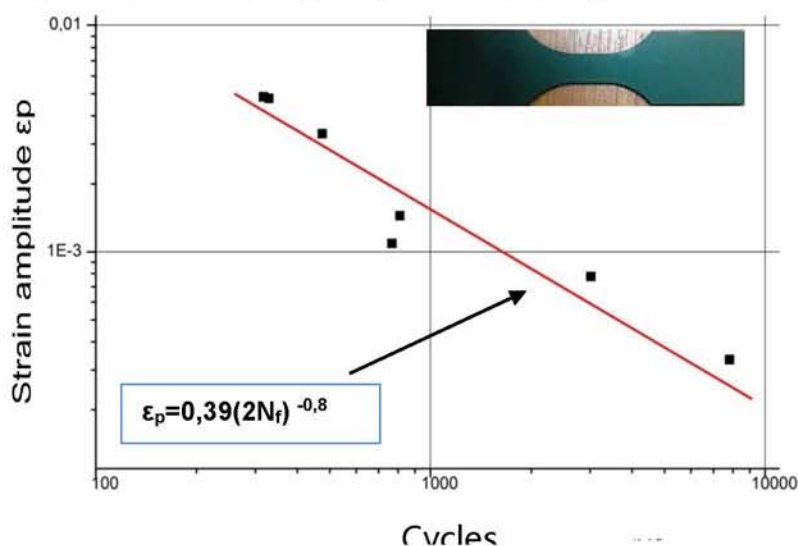
A/A	ΕΥΡΟΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ (%)	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ (Hz)	$\epsilon_{a,t}$	$\sigma_{\text{sat}}$ (MPa)	$\epsilon_{a,e}$	$\epsilon_{a,p}$	ΚΥΚΛΟΙ ΑΣΤΟΧΙΑΣ (N)
1	0,3	0,3	0,003	120	0,00267	0,000333	7015

2	0,4	0,3	0,004	145	0,00322	0,000777	3015
3	0,6	0,3	0,006	221	0,00491	0,00109	768
4	0,6	0,3	0,006	205	0,00456	0,00144	810
5	0,8	0,1	0,008	210	0,00467	0,00333	475
6	1	0,1	0,01	235	0,00522	0,00478	329
7	1	0,1	0,01	232	0,00516	0,00484	317

Στο σχήμα 5.9 παρουσιάζεται η καμπύλη  $\varepsilon$ -N για το κράμα AZ 31 χωρίς διάβρωση. Από τα πειραματικά σημεία προσδιορίστηκαν οι συντελεστές της εξίσωσης Manson-Coffin  $\varepsilon_{a,p} = \varepsilon_f' (2N_f)^c$  και συγκεκριμένα με τιμές:

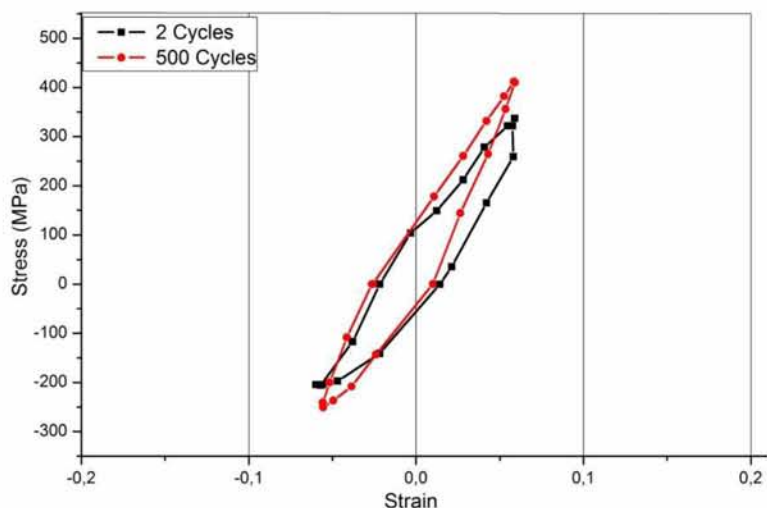
- $c = -0,8$  και
- $\varepsilon_f' = 0,39$

Μετά την εισαγωγή των συντελεστών η εξίσωση γίνεται:  $\varepsilon_{a,p} = 0,39 (2N_f)^{-0,8}$  όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα. Από την έρευνα στην βιβλιογραφία βρέθηκαν τιμές του συντελεστή  $c$  για ελατά κράματα μαγνησίου σε εύρος τιμών από 0,4-0,89 [54,55,59]. Η τιμή που προσδιορίστηκε με βάση τα πειράματα του πίνακα 5.3 πλησιάζει το άνω όριο τιμών της βιβλιογραφίας για τα κράματα αυτά, ωστόσο για την περίπτωση αυτή που εξετάζεται δεν βρέθηκε στην βιβλιογραφία σχετική σύγκριση.



**Σχήμα 5.9:** Καμπύλη ολιγοκυκλικής κόπωσης αδιάβρωτου AZ 31 με επικάλυψη

Στο παρακάτω σχήμα 5.10 παρουσιάζεται ο βρόγχος υστέρησης για παραμόρφωση 0.6% στους πρώτους δύο κύκλους και στους 500 που αποτελούν και το σταθεροποιημένο βρόγχο, χωρίς να παρουσιάζει ουσιαστικές διαφορές με την περίπτωση του αδιάβρωτου κράματος μαγνησίου.



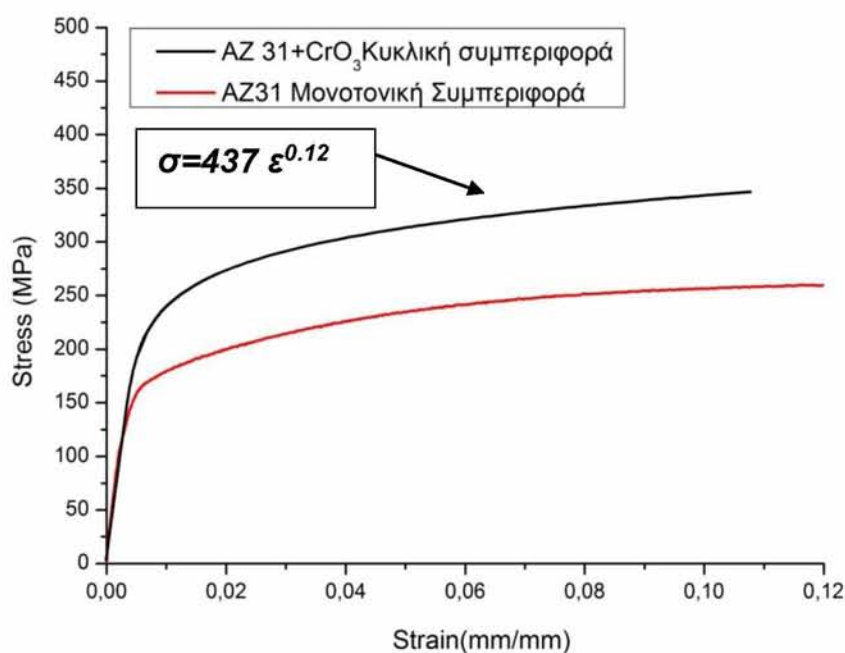
**Σχήμα 5.10:** Βρόγχος υστέρησης αδιάβρωτου κράματος μαγνησίου με επικάλυψη σε εύρος 0.6%

Από τα δεδομένα  $\sigma_{\max}, \varepsilon_{\max}$  των σταθεροποιημένων βρόγχων κατασκευάστηκε το διάγραμμα κυκλικής συμπεριφοράς  $\sigma$ - $\varepsilon$  (cyclic stress-strain curve) του κράματος AZ 31 με επικάλυψη, που παρουσιάζεται στο παρακάτω σχήμα 5.11 και συγκρίνεται με το αντίστοιχο μονοτονικό. Η καμπύλη κυκλικής συμπεριφοράς προσεγγίστηκε με την εμπειρική συνάρτηση Remberg –στην μορφή  $\varepsilon = \sigma/E + (\sigma/K)^{1/n}$  όπου:

- $K=457$  και
- $n=0.12$ .

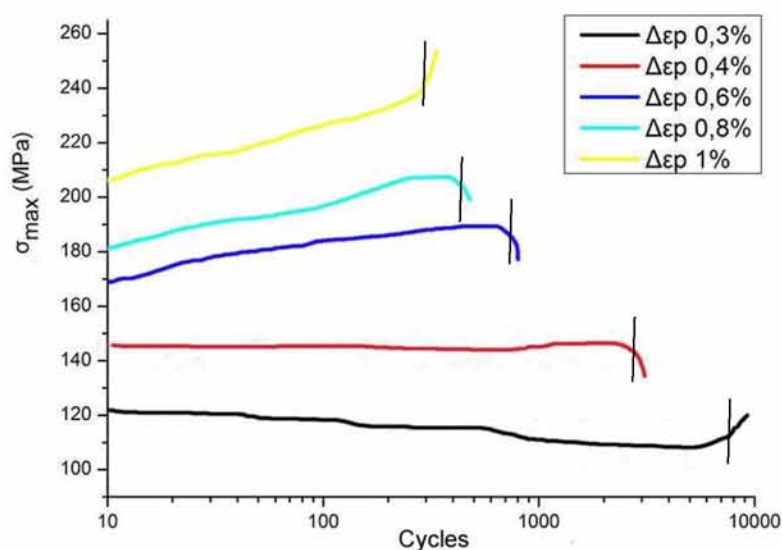
Με την παραπάνω ανάλυση προέκυψε η προσεγγιστική συνάρτηση στην παρακάτω μορφή :  $\varepsilon = \sigma/E + (\sigma/457)^{1/0.12}$  όπου:

Για την σύγκριση των αποτελεσμάτων αυτών δεν βρέθηκε στην βιβλιογραφία σχετική εργασία.



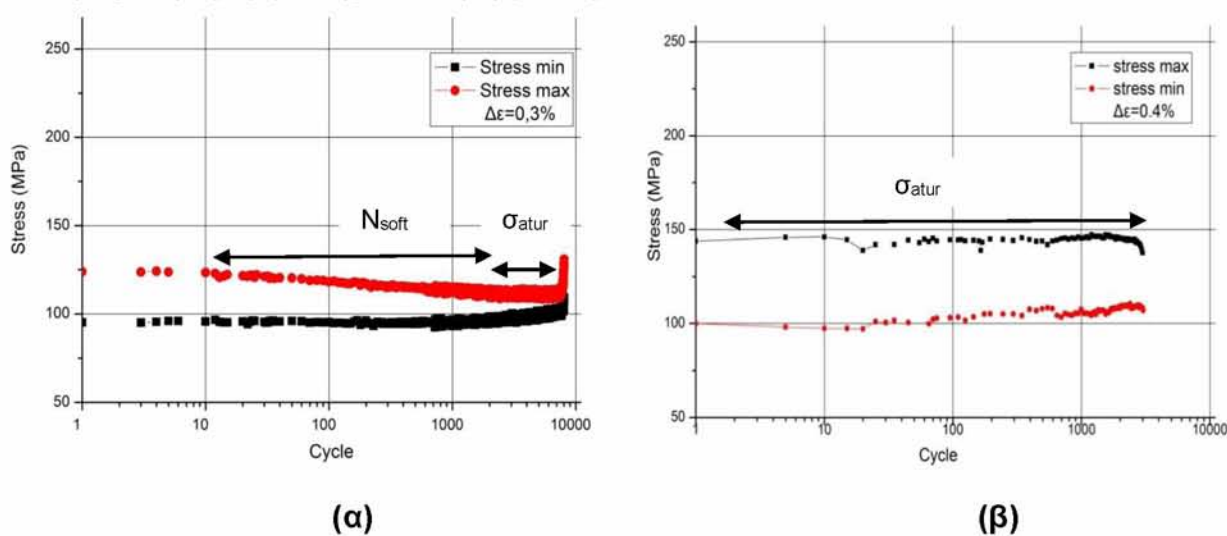
**Σχήμα 5.11:** Καμπύλη κυκλικής συμπεριφοράς  $\sigma$ - $\varepsilon$  υλικού.

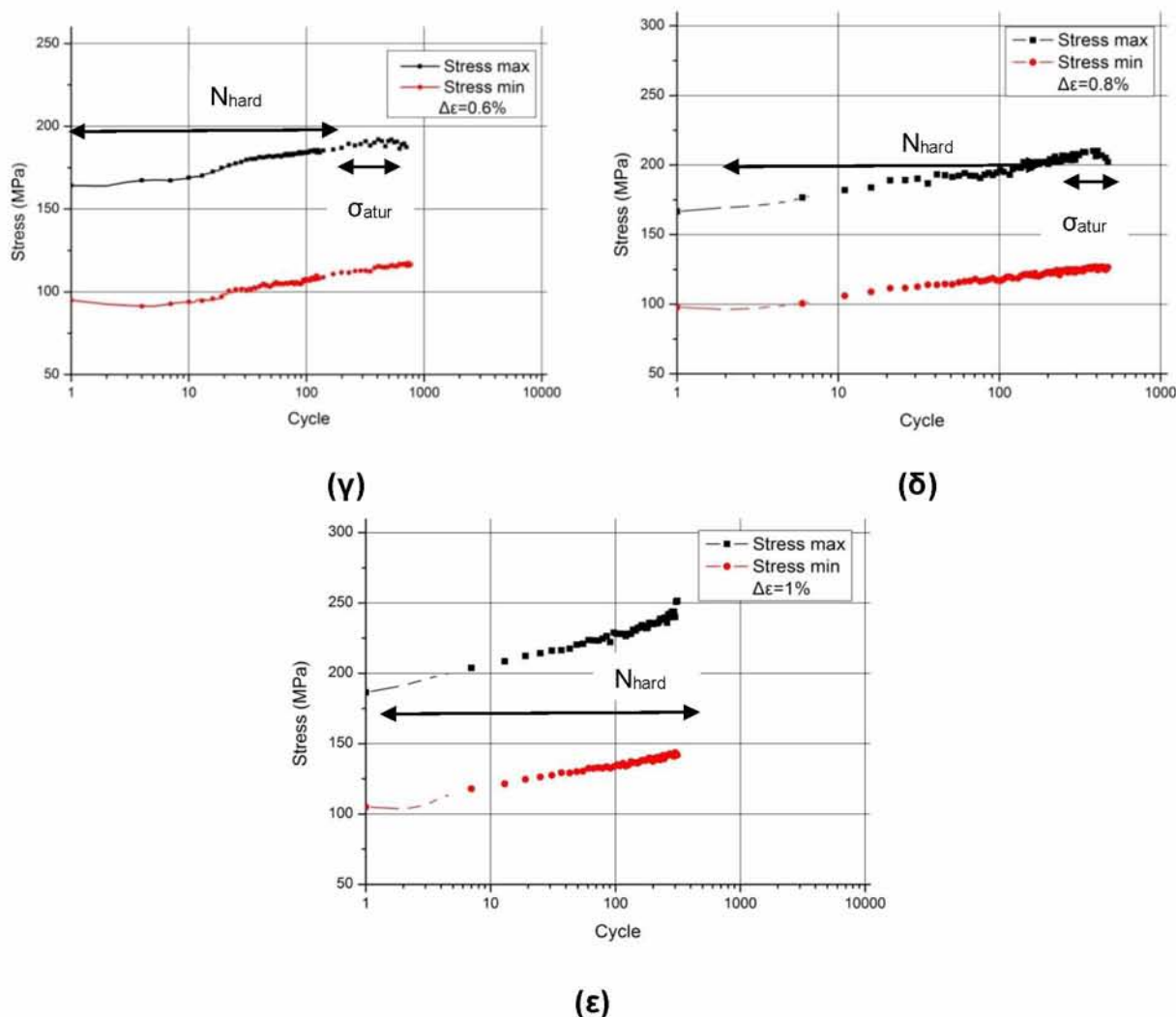
Η μεταβολή της μέγιστης τάσης σε σχέση με τους κύκλους καταπόνησης παρουσιάζεται στο σχήμα 5.12 για όλα τα εύρη παραμόρφωσης καθώς επίσης και το σημείο έναρξης της ρωγμής.



**Σχήμα 5.12:** Μεταβολή της μέγιστης τάσης με τους κύκλους για διάφορα εύρη παραμόρφωσης

Παρακάτω απεικονίζεται η μέγιστη και ελάχιστη τάση σε σχέση με την διάρκεια ζωής για κάθε εύρος παραμόρφωσης που εφαρμόστηκε.





**Σχήμα 5.13:** Μεταβολή μέγιστης και ελάχιστης τάσης με τους κύκλους για διάφορα εύρη παραμόρφωσης (α) 0,3%,(β) 0,4%, (γ) 0,6%, (δ) 0,8%, (ε) 1%

Χαρακτηριστικό είναι από τα παραπάνω διαγράμματα η μικρότερη τάση που απαιτείται στην περίπτωση της θλίψης για δεδομένο πλάτος παραμόρφωσης σε σχέση με τον εφελκυσμό. Παρατηρείται κυκλική σκλήρυνση του υλικού η οποία είναι εντονότερη με την αύξηση του πλάτους της πλαστικής παραμόρφωσης ενώ σε μικρά πλάτη όπως στην περίπτωση του 0,4% (Σχήμα 5.13β) το φαινόμενο αυτό δεν υφίσταται. Όπως και στην περίπτωση του υλικού χωρίς επικάλυψη το υλικό με επικάλυψη δείχνει να υφίσταται μια μικρή κυκλική εξασθένιση σε εύρος παραμόρφωσης 0.3% (Σχήμα 5.13α). Το φαινόμενο αυτό δεν μελετήθηκε στην παρούσα εργασία και χρειάζεται περαιτέρω διερεύνηση.

Το εύρος της τάσης στο οποίο παρατηρείται η κυκλική σκλήρυνση κυμαίνεται από 160-210 MPa και παρατηρείται από τους πρώτους 10 κύκλους και έπειτα αυξάνεται βαθμιαία μέχρι την τελική θραύση του υλικού.

Από τα αποτελέσματα των σχημάτων 5.12 και 5.13 και σύμφωνα με την προδιαγραφή SEP 1240 σχετικά με την διάρκεια έναρξης της ρωγμής, στον παρακάτω πίνακα 5.4



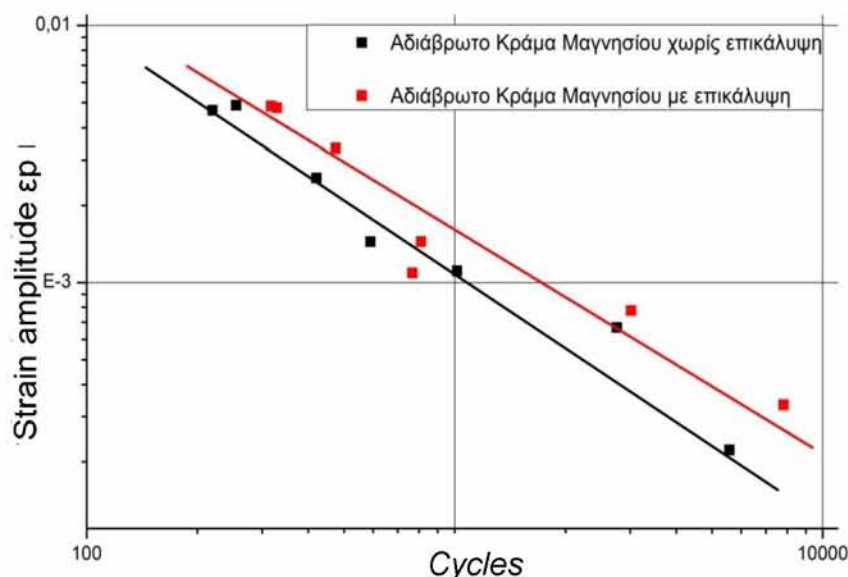
δίνονται η διάρκεια ζωής που αντιστοιχεί στην έναρξη ρωγμής για κάθε εύρος παραμόρφωσης.

**Πίνακας 5. 4:** Ποσοστό διάρκεια ζωής που αντιστοιχεί στην φάση έναρξης ρωγμής

A/A	ΠΛΑΤΟΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ (%)	Νέαρξης Ρωγμής	ΠΟΣΟΣΤΟ ΕΠΙ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ Nf
1	0.3	6710	92.6
2	0.4	2820	93,5
3	0.6	725	94,4
4	0.8	495	72
5	1	325	74

Με την ανάλυση των παραπάνω αποτελεσμάτων προκύπτει ότι η παρουσία επικάλυψης δεν δείχνει να έχει ουσιαστική επίδραση στην συμπεριφορά ολιγοκυκλικής κόπωσης του κράματος AZ 31.

Στο σχήμα 5.14 συγκρίνεται η ολιγοκυκλική διάρκεια ζωής σε κόπωση συμπεριφορά για το κράμα AZ 31 με και χωρίς προστατευτική επικάλυψη (αδιάβρωτων δοκιμίων με επικάλυψη και χωρίς επικάλυψη).



**Σχήμα 5.14:** Καμπύλες ολιγοκυκλικής κόπωσης κράματος AZ 31 με και χωρίς επικάλυψη

Η διάρκεια ζωής στο υλικό χωρίς επικάλυψη φαίνεται να είναι ελαφρά υποβαθμισμένη σε σχέση με το προστατευμένο κράμα. Η εξήγηση μπορεί να αναζητηθεί στην επιφανειακή κατεργασία για την δημιουργία του προστατευτικού στρώματος επικάλυψης που αφενός εξομαλύνει την επιφανειακή τραχύτητα και αφετέρου μπορεί να εισάγει μικρής κλίμακας θλιπτικές τάσεις που καθυστερούν την έναρξη της διάδοσης της ρωγμής.

#### 5.4 Ολιγοκυκλική συμπεριφορά κόπωσης προ-διαβρωμένου κράματος μαγνησίου AZ 31.

Για την μελέτη επίδραση της διάβρωσης στην ολιγοκυκλική κόπωση χρησιμοποιήθηκαν 9 δοκίμια κόπωσης τα οποία εμβαπτίστηκαν σε διάλυμα NaCl 3,5% για 8 ώρες αφού πρώτα είχαν υποστεί την διαδικασία καθαρισμού πριν και μετά την διάβρωση που περιγράφεται αναλυτικά στην παράγραφο 4.5. Στο σχήμα 5.15 φαίνεται δοκίμιο κόπωσης μετά από έκθεση σε διαβρωτικό διάλυμα.



**Σχήμα 5.15:** Δοκίμιο κόπωσης κράματος AZ31 μετά από έκθεση σε διάλυμα NaCl 3,5%  
Τα αποτελέσματα ολιγοκυκλικής κόπωσης για διαβρωμένο κράμα AZ 31 χωρίς προστατευτική επικάλυψη CrO<sub>3</sub> παρουσιάζονται στον πίνακα 5.5.

**Πινάκας 5.5:** Συνθήκες πειράματος και αποτελέσματα δοκιμών ολιγοκυκλικής κόπωσης διαβρωμένου κράματος AZ 31 χωρίς επικάλυψη

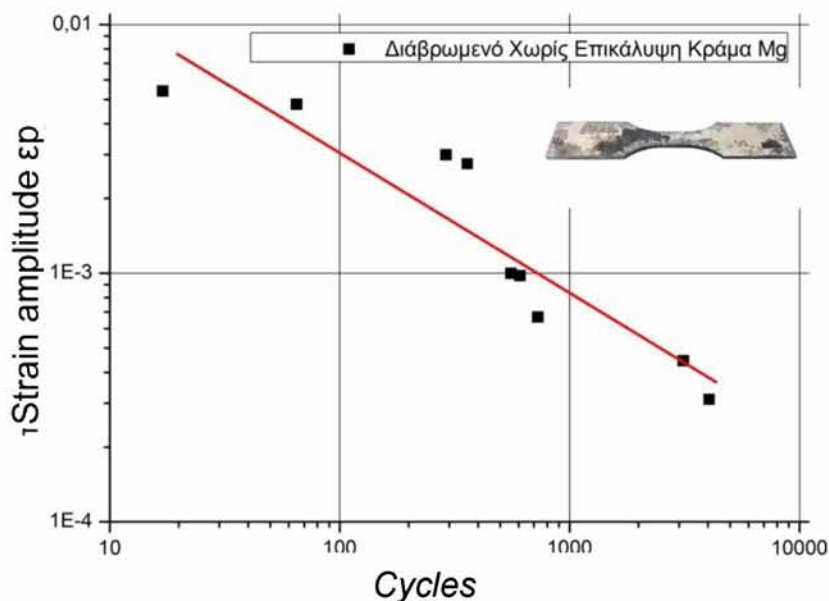
A/A	ΕΥΡΟΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ (%)	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ (Hz)	$\epsilon_{a,t}$	$\sigma_{\text{sat}}$ (MPa)	$\epsilon_{a,e}$	$\epsilon_{a,p}$	ΚΥΚΛΟΙ ΑΣΤΟΧΙΑΣ (N)
1	0,3	0,3	0,003	121	0,00269	0,00031	2920
2	0,3	0,3	0,003	119	0,00265	0,00035	2760
3	0,4	0,1	0,004	150	0,00333	0,00066	730
4	0,6	0,1	0,006	215	0,005	0,001	558
5	0,6	0,1	0,006	216	0,00502	0,00097	610
6	0,8	0,1	0,008	225	0,005	0,003	290
7	0,8	0,1	0,008	226	0,00524	0,00276	360
8	1	0,1	0,01	235	0,00522	0,00478	75
9	1	0,1	0,01	237	0,0046	0,0054	17

Στο σχήμα 5.16 παρουσιάζεται η καμπύλη  $\epsilon$ -N για το διαβρωμένο κράμα AZ 31. Από τα πειραματικά σημεία προσδιορίστηκαν οι συντελεστές της εξίσωσης Manson-Coffin

$\epsilon_{a,p} = \epsilon_f' (2Ni)^c$  και συγκεκριμένα με τιμές:

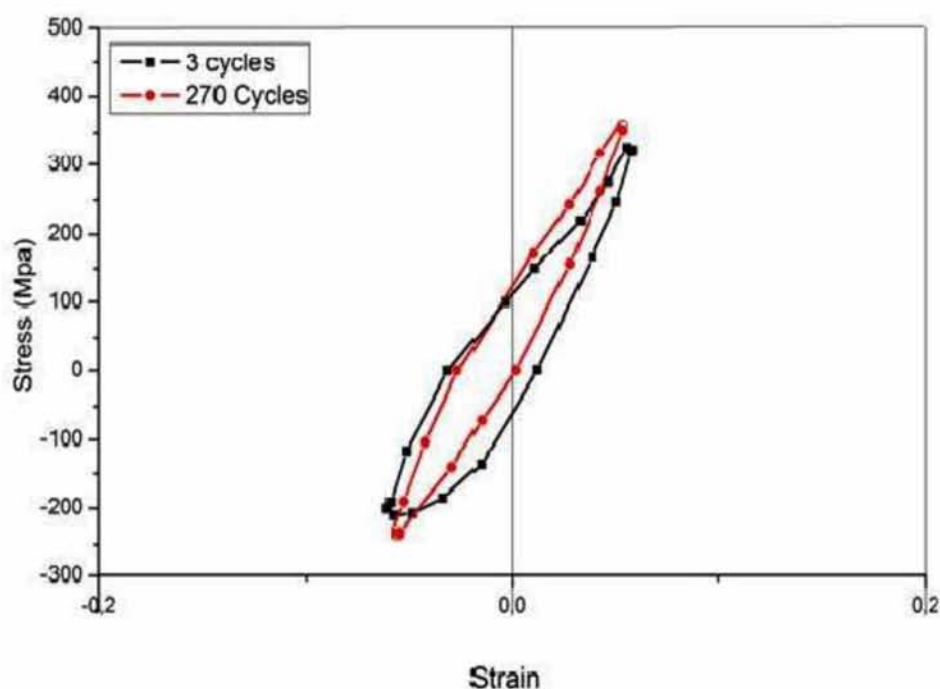
- $c = -0,6$  και
- $\epsilon_f' = 0,05$

Μετά την εισαγωγή των συντελεστών η εξίσωση γίνεται:  $\epsilon_{a,p} = 0,05 (2Nf)^{-0,6}$  όπως φαίνεται και στο παρακάτω διάγραμμα. Από την έρευνα στην βιβλιογραφία δεν βρέθηκαν τιμές του συντελεστής  $c$  για ελατά διαβρωμένα κράματα μαγνησίου. Ωστόσο, η τιμή του συντελεστή  $c$  που προσδιορίστηκε με βάση τα πειράματα του πίνακα 5.5 είναι εντός του όριο τιμών της βιβλιογραφίας για τα ελατά κράματα μαγνησίου AZ 31.



**Σχήμα 5.16:** Καμπύλη ολιγοκυκλικής κόπωσης διαβρωμένου AZ 31 με επικάλυψη

Στο παρακάτω σχήμα 5.17 παρουσιάζονται ο βρόγχος υστέρησης στους 270 κύκλους και στους 3 κύκλους, σε εύρος παραμόρφωσης 0,6 % για διαβρωμένο κράμα μαγνησίου AZ 31.



**Σχήμα 5.17:** Βρόγχοι υστέρησης διαβρωμένου κράματος μαγνησίου σε εύρος 0.6%

Παρατηρείται και εδώ η ασυμμετρία του βρόγχου υστέρησης εφελκυσμού-θλίψης καθώς επίσης το διαφορετικό όριο διαρροής. Επιπρόσθετα ο βαθμός εργοσκλήρυνσης είναι μικρότερος στην περίπτωση αυτή σε σύγκριση με το αδιάβρωτο μαγνήσιο και αυτό φαίνεται από την μικρότερη τιμή της εφελκυστικής τάσης στο σταθεροποιημένο βρόγχο υστέρησης του σχήματος 5.17. Η παρουσία των εγκοπών λόγω διάβρωσης διευρύνονται με την αύξηση της τάσης και επιτείνουν την θραύση του δοκιμίου ιδιαίτερα σε μεγάλες παραμορφώσεις λόγω μεγαλύτερων εφελκυστικών τάσεων.

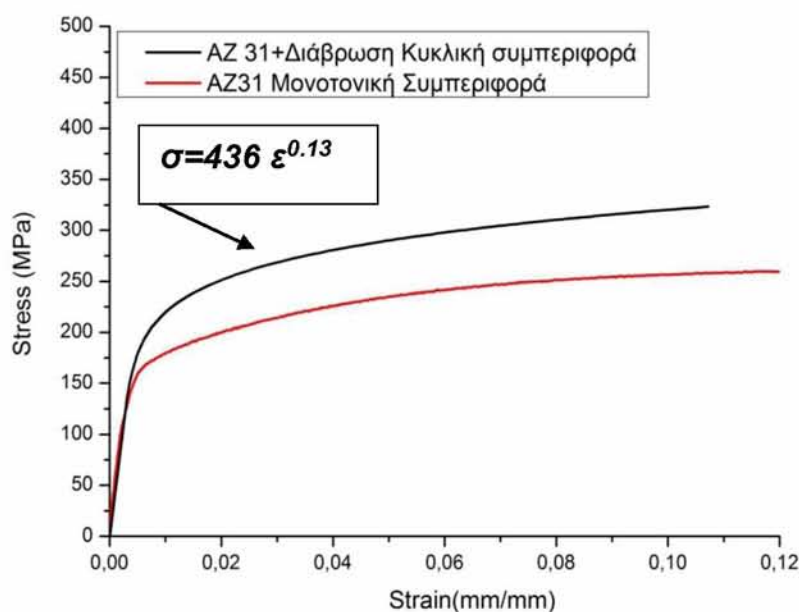
Από τα παραπάνω δεδομένα κατασκευάστηκε το διάγραμμα κυκλικής συμπεριφοράς  $\sigma$ - $\epsilon$  (cyclic stress-strain curve) του διαβρωμένου κράματος AZ 31 χωρίς επικάλυψη, που παρουσιάζεται στο σχήμα 5.18 και συγκρίνεται με το αντίστοιχο μονοτονικό. Η καμπύλη κυκλικής συμπεριφοράς  $\sigma$ - $\epsilon$  προσεγγίστηκε με την εμπειρική σχέση Ramberg –Osgood στην μορφή  $\epsilon = \sigma/E + (\sigma/K)^{1/n}$  όπου οι συντελεστές βρέθηκαν πειραματικά να έχουν τιμές:

- $K=436$  και
- $n=0.13$

Η προσεγγιστική συνάρτηση που προέκυψε με την παραπάνω ανάλυση είναι της μορφής:

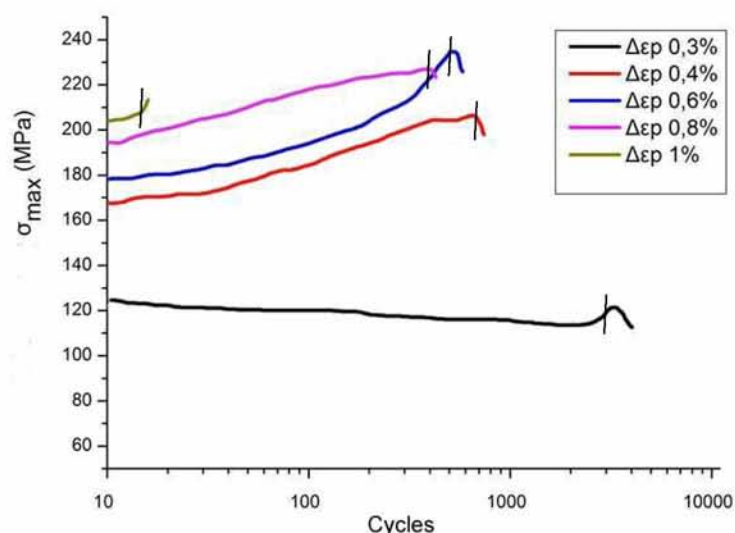
$$\epsilon = \sigma/E + (\sigma/436)^{1/0.13}$$

Ομοίως και στην περίπτωση αυτή δεν βρέθηκε στην βιβλιογραφία σχετική εργασία για την σύγκριση των παραπάνω συντελεστών.



**Σχήμα 5.18:** Καμπύλη κυκλικής συμπεριφοράς  $\sigma$ - $\epsilon$  υλικού.

Η μεταβολή της μέγιστης τάσης σε σχέση με τους κύκλους καταπόνησης καθώς και το σημείο έναρξης της ρωγμής, παρουσιάζεται στο σχήμα 5.19 για κάθε εύρος παραμόρφωσης που εφαρμόστηκε.



**Σχήμα 5.19:** Μεταβολή της μέγιστης τάσης με τους κύκλους για διάφορα εύρη παραμόρφωσης (α)0,3% (β) 0,4% ,(γ) 0,6%, (δ) 0,8%,(ε) 1%

Η κυκλική σκλήρυνση του υλικού προκύπτει για πλάτη πλαστικής παραμόρφωσης  $>0,3\%$  (Σχήμα 5.19). Επίσης και στην περίπτωση του διαβρωμένου υλικού η συμπεριφορά σε εύρος παραμόρφωσης έδειξε μια μικρή κυκλική εξασθένηση. Η διάβρωση δεν είναι ομοιόμορφη σε όλη την επιφάνεια των δοκιμίων όπως φαίνεται στο σχήμα 5.15, με αποτέλεσμα να υπάρξουν δοκίμια τα οποία στην ενεργό διατομή να έχουν εμφανή τρίμματα ενώ αλλά να μην παρουσιάζουν, δίνοντας έτσι διαφορετικά αποτελέσματα διάρκειας ζωής για την ίδια παραμόρφωση, λόγω της ύπαρξης τρήματος και την ευκολία έναρξης ρωγμής. Λόγω της αύξησης της τάσης σε μεγάλες παραμορφώσεις έχει σαν αποτέλεσμα την μικρότερη διάρκεια ζωής, γι αυτό σε μεγάλες παραμορφώσεις έχουμε την μικρότερη διάρκεια ζωής.

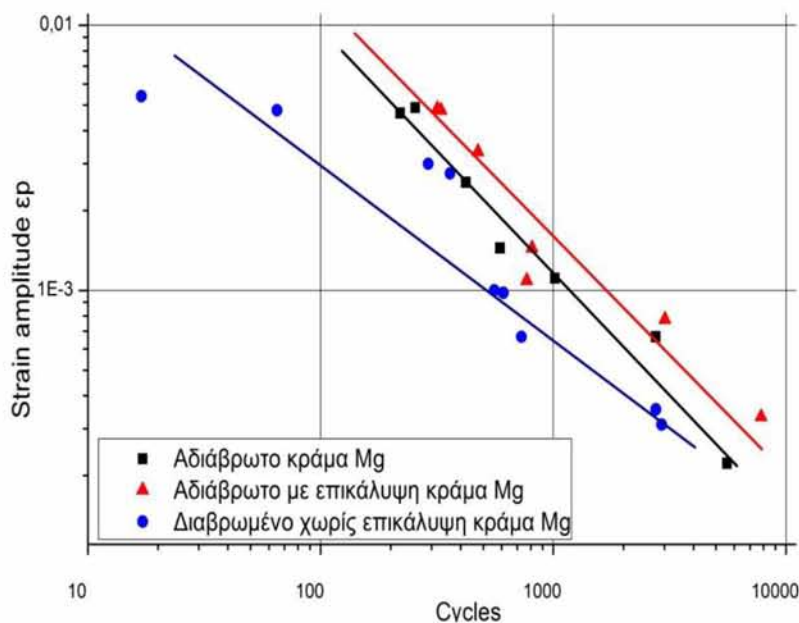
Παρατηρείται και εδώ απότομη αύξηση και μείωση της τάσης πριν την τελική θραύση του δοκιμίου για τους λόγους που αναφέρθηκαν στην παράγραφο 5.2. Χρησιμοποιώντας την θεώρηση που αναφέρεται την SEP 1240 και περιγράφηκε στην προηγούμενη παράγραφο, σχετικά με την περίοδο έναρξης ρωγμής, στον παρακάτω πίνακα 5.6 δίνονται η διάρκεια ζωής που αντιστοιχεί στην έναρξη ρωγμής για κάθε εύρος παραμόρφωσης.

**Πίνακας 5. 6:** Ποσοστό διάρκεια ζωής που αντιστοιχεί στην φάση έναρξης ρωγμής

A/A	ΠΛΑΤΟΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ (%)	Νέναρξης Ρωγμής	ΠΟΣΟΣΤΟ ΕΠΙ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ Nf (%)
1	0.3	2680	92
2	0.4	620	85

3	0.6	490	88
4	0.8	255	87
5	1	65	86

Στο σχήμα 5.20 συγκρίνονται τα αποτελέσματα των δοκιμών για το αδιάβρωτο κράμα AZ 31 με και χωρίς επικάλυψη καθώς και με το προ-διαβρωμένο κράμα AZ 31 χωρίς επικάλυψη.



**Σχήμα 5.20:** Καμπύλη ολιγοκυκλικής κόπωσης προ-διαβρωμένου κράματος AZ 31 χωρίς επικάλυψη και αδιάβρωτου AZ 31 με και χωρίς επικάλυψη

Παρατηρείται από το παραπάνω σχήμα, μια αισθητή μείωση της διάρκειας ζωής του διαβρωμένου σε σχέση με τα αδιάβρωτο υλικό (τόσο με επικάλυψη όσο και χωρίς επικάλυψη) η οποία φθάνει μέχρι και 35% σε σχέση με το αδιάβρωτο και 47% σε σχέση με την περίπτωση της επικάλυψης ιδιαίτερα σε μεγάλα εύρη πλαστικής παραμόρφωσης.

Στον πίνακα 5.7 δίνονται τα ποσοστά διάρκειας ζωής που αντιστοιχούν στην έναρξη ρωγμής κόπωσης για το διαβρωμένο υλικό. Συγκριτικά με τα αποτελέσματα για το αδιάβρωτο υλικό το ποσοστό αυτό φαίνεται να μειώνεται στην περίπτωση της διάβρωσης. Ο προφανής λόγος είναι ότι η ύπαρξη τρημάτων οδηγεί σε επιτάχυνση της έναρξης της ρωγμής κόπωσης τα οποία διευρύνονται κατά την διάρκεια της κυκλικής φόρτισης και οδηγούν σε πρόωρη θραύση το δοκίμιο.

### 5.5 Μηχανική συμπεριφορά προ-διαβρωμένου κράματος μαγνησίου με επικάλυψη

Τα αποτελέσματα ολιγοκυκλικής κόπωσης για διαβρωμένο κράμα AZ 31 με προστατευτική επικάλυψη  $\text{CrO}_3$  παρουσιάζονται στον πίνακα 5.7.



Σχήμα 5.21: Επικαλυμμένο δοκίμιο κόπωσης

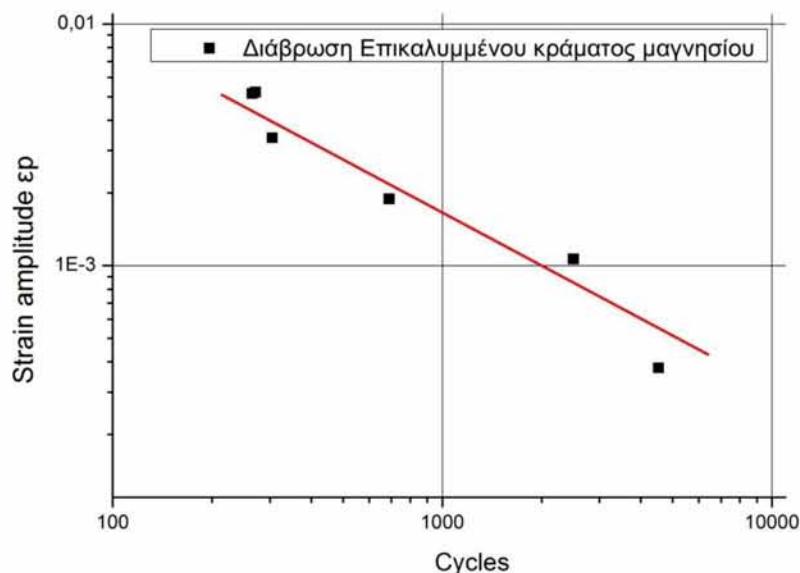
Πινάκας 5.7: Συνθήκες πειράματος και αποτελέσματα δοκιμών ολιγοκυκλικής κόπωσης Προ-διαβρωμένου κράματος AZ 31 με επικάλυψη CrO<sub>3</sub>

A/A	ΕΥΡΟΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ (%)	ΣΥΧΝΟΤΗΤΑ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ (Hz)	$\epsilon_{a,t}$	$\sigma_{satu}$ (MPa)	$\epsilon_{a,e}$	$\epsilon_{a,p}$	ΚΥΚΛΟΙ ΑΣΤΟΧΙΑΣ Nf
1	0.3	0.3	0.003	118	0,00262	0,00038	4530
2	0.4	0.3	0.004	132	0,00293	0,00107	2500
3	0.6	0.1	0.006	185	0,00411	0,00189	690
4	0.8	0.1	0.008	208	0,00462	0,00338	310
5	1	0.1	0.01	218	0,00484	0,00516	265
6	1	0.1	0.01	215	0,00478	0,00522	271

Από τα πειραματικά σημεία προσδιορίστηκαν οι συντελεστές της εξίσωσης Manson-Coffin  $\epsilon_{a,p} = \epsilon_f' (2Nf)^c$  και συγκεκριμένα με τιμές:

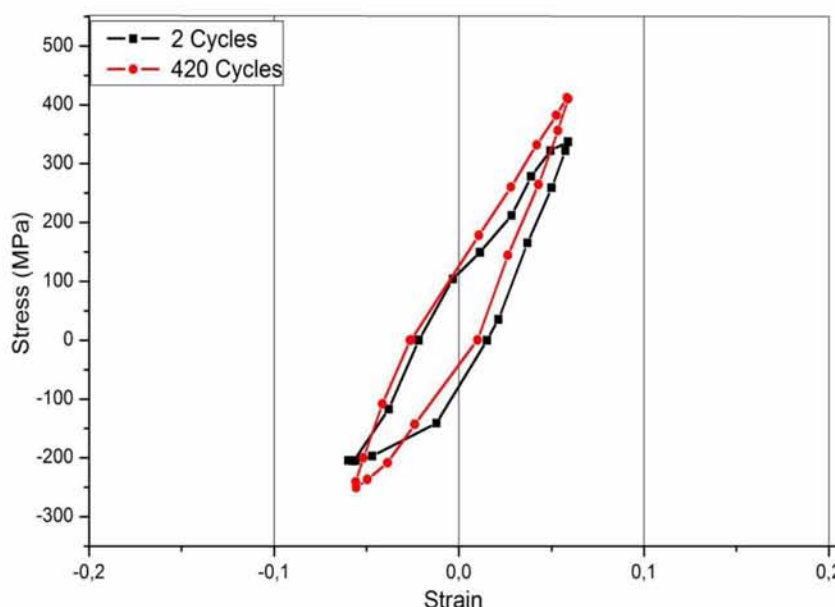
- $c = -0,74$  και
- $\epsilon_f' = 0,30$

Μετά την εισαγωγή των συντελεστών η εξίσωση γίνεται:  $\epsilon_{a,p} = 0,30 (2Nf)^{-0,74}$  όπως φαίνεται και στο διάγραμμα του σχήματος 5.20.



Σχήμα 5.22: Καμπύλη ολιγοκυκλικής κόπωσης προ-διαβρωμένου AZ 31 με επικάλυψη

Στο παρακάτω σχήμα 5.23 φαίνεται ο βρόγχος υστέρησης για πλάτος παραμόρφωσης 0.6% στους 2 και 420 κύκλους αντίστοιχα.

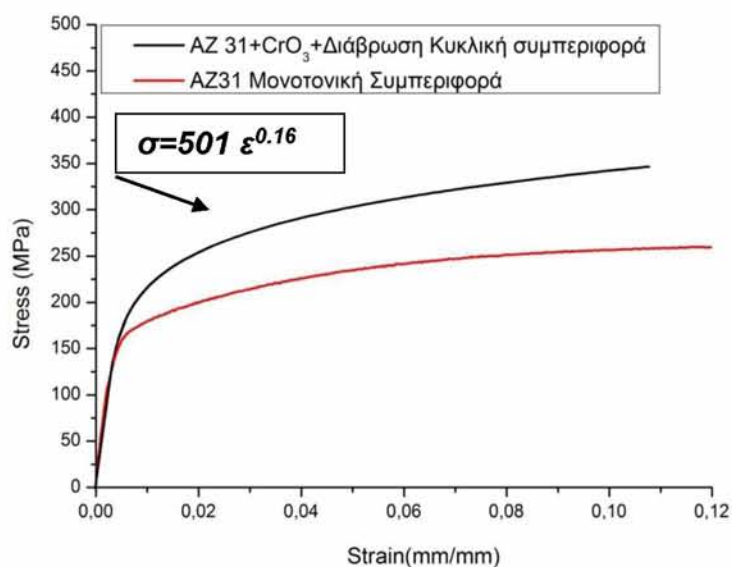


**Σχήμα 5.23:** Βρόγχοι υστέρησης διαβρωμένου κράματος μαγνησίου σε εύρος 0.6%

Με χρήση των  $\sigma_{max}, \epsilon_{max}$  κατασκευάσθηκε το διάγραμμα κυκλικής συμπεριφοράς  $\sigma$ - $\epsilon$  (cyclic stress-strain curve) του προ-διαβρωμένου κράματος AZ 31 με επικάλυψη, που παρουσιάζεται στο σχήμα 5.24 και συγκρίνεται με το αντίστοιχο μονοτονικό. Η καμπύλη κυκλικής συμπεριφοράς  $\epsilon = \sigma/E + (\sigma/K)^{1/n}$  μετά τον προσδιορισμό των συντελεστών  $K, n$  βάση της εμπειρική σχέση Ramberg –Osgood γίνεται με αντικατάσταση :

$$\epsilon = \sigma/E + (\sigma/504)^{1/0.16}$$

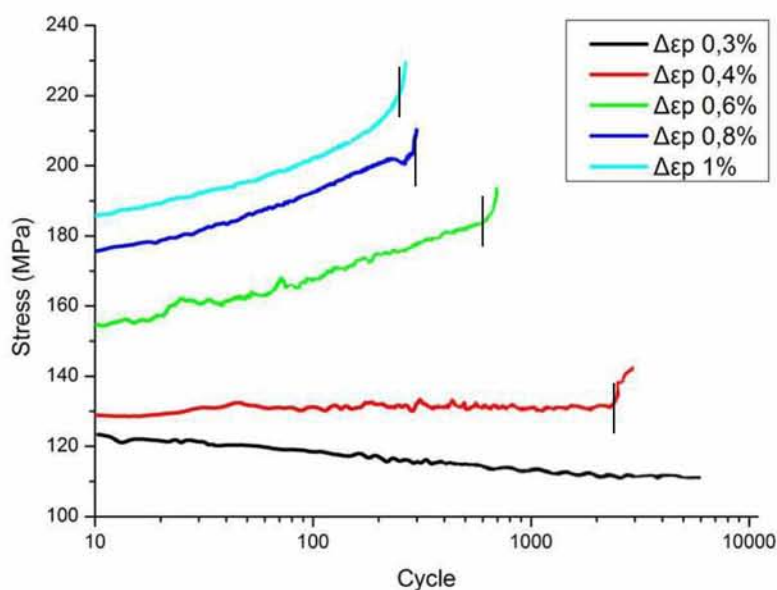
Ομοίως και στην περίπτωση αυτή δεν βρέθηκαν τιμές στην βιβλιογραφία, τόσο του συντελεστή  $c$  όσο και των συντελεστών  $n, K$  για διαβρωμένα κράματα μαγνησίου AZ 31 με επικάλυψη από  $CrO_3$ .



**Σχήμα 5.24:** Καμπύλη κυκλικής συμπεριφοράς  $\sigma$ - $\epsilon$  υλικού.

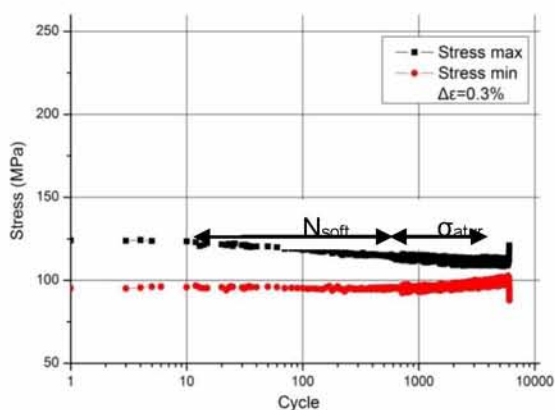


Η μεταβολή της μέγιστης τάσης σε σχέση με τους κύκλους καταπόνησης παρουσιάζεται στο σχήμα 5.25 για όλα τα εύρη παραμόρφωσης.

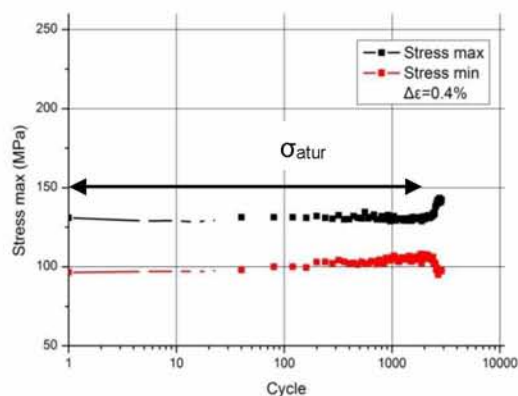


**Σχήμα 5.25:** Μεταβολή της μέγιστης τάσης με τους κύκλους για διάφορα εύρη παραμόρφωσης (α) 0.3% (β) 0,4% , (γ) 0,6%, (δ) 0,8%, (ε) 1%

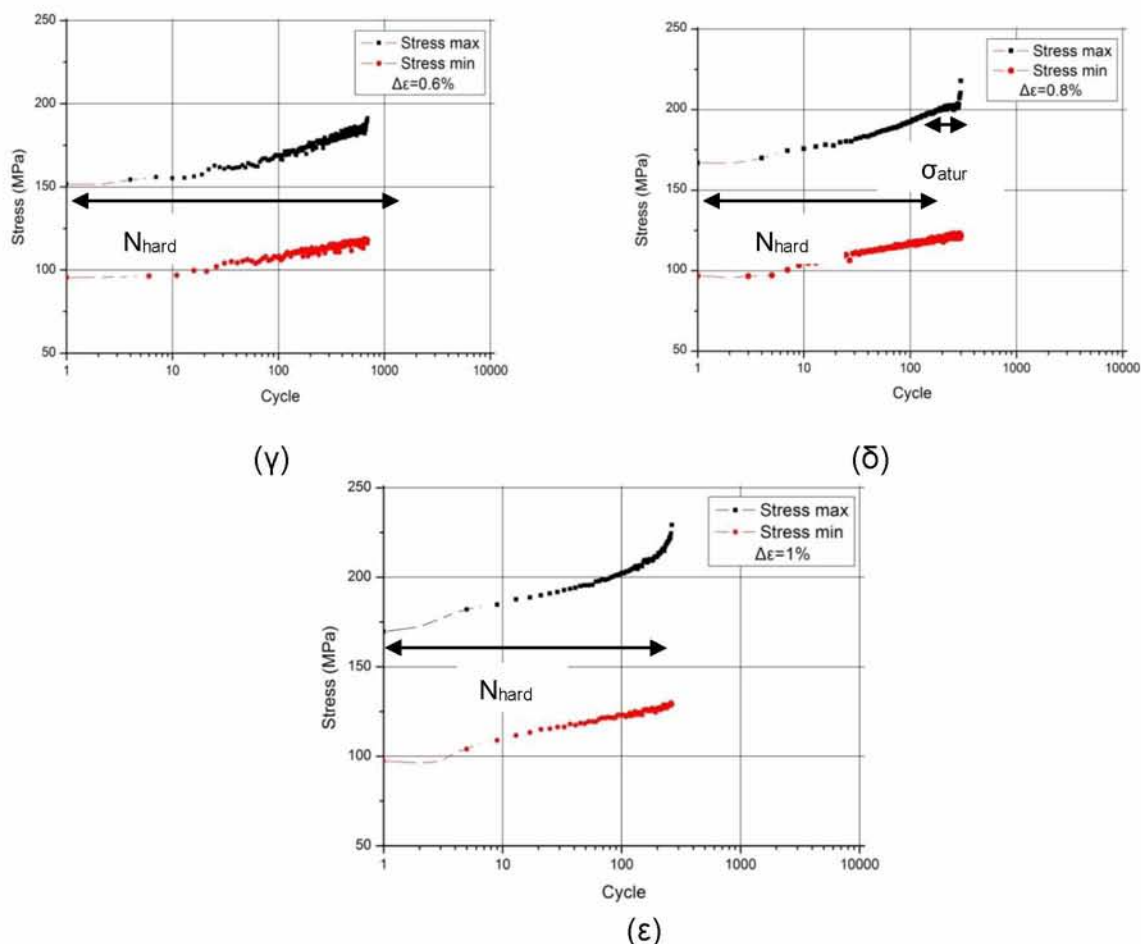
Παρακάτω απεικονίζεται η μέγιστη και ελάχιστη τάση σε σχέση με την διάρκεια ζωής για κάθε εύρος παραμόρφωσης που εφαρμόστηκε.



(α)



(β)



**Σχήμα 5.26:** Μέγιστη και ελάχιστη τάση έναντι των αριθμών κύκλων σε διαφορετικά πλάτη πλαστικής παραμόρφωσης (α) 0,4%, (β) 0.6%, (γ) 0,8%, (δ) 1%

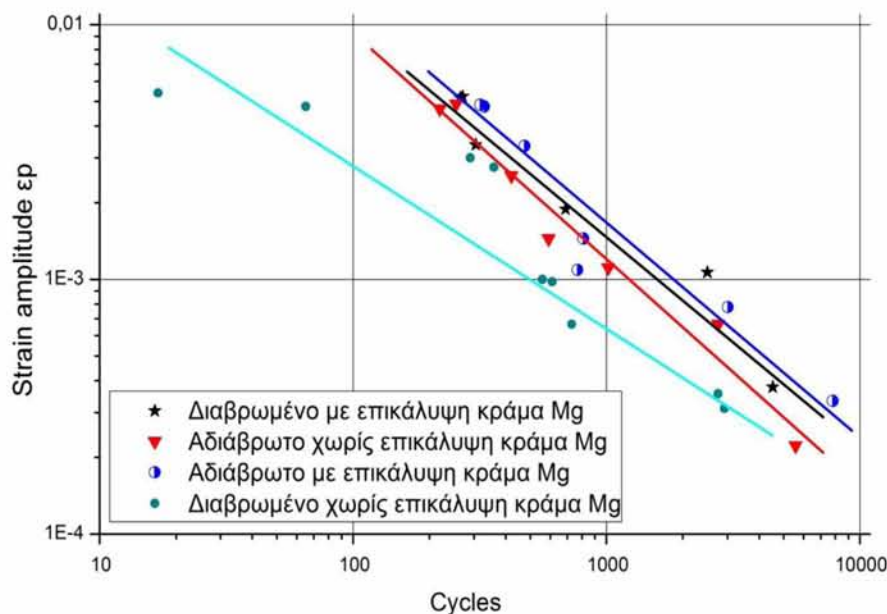
Ομοίως και στην περίπτωση αυτή, η κυκλική σκλήρυνση του υλικού είναι εντονότερη με την αύξηση του πλάτους της πλαστικής παραμόρφωσης, ενώ σε μικρά πλάτη 0,4% < (Σχήμα 5.26α,β) δεν παρατηρούνται ουσιαστικές μεταβολές είτε σε κυκλική σκλήρυνση είτε σε κυκλική εξασθένιση του υλικού.

Χρησιμοποιώντας την θεώρηση σχετικά με την περίοδο έναρξης της ρωγμής στον παρακάτω πίνακα 5.8 δίνονται η διάρκεια ζωής που αντιστοιχεί στην έναρξη ρωγμής για κάθε εύρος παραμόρφωσης.

**Πίνακας 5. 8:** Ποσοστό διάρκειας ζωής που αντιστοιχεί στην φάση έναρξης ρωγμής

A/A	ΠΛΑΤΟΣ ΠΑΡΑΜΟΡΦΩΣΗΣ (%)	Νέναρξης Ρωγμής	ΠΟΣΟΣΤΟ ΕΠΙ ΣΥΝΟΛΙΚΟΥ Νf (%)
1	0.3	4230	93
2	0.4	2370	94
3	0.6	655	93
4	0.8	265	85
5	1	225	85

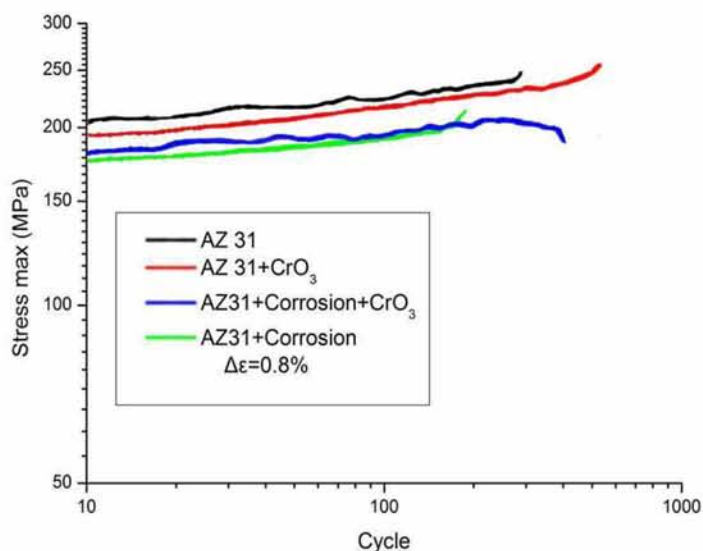
Στο σχήμα 5.27 προ-διαβρωμένου και αδιάβρωτου υλικού συγκρίνεται η ολιγοκυκλική συμπεριφορά κόπωσης του κράματος AZ 31 με και χωρίς προστατευτική επικάλυψη



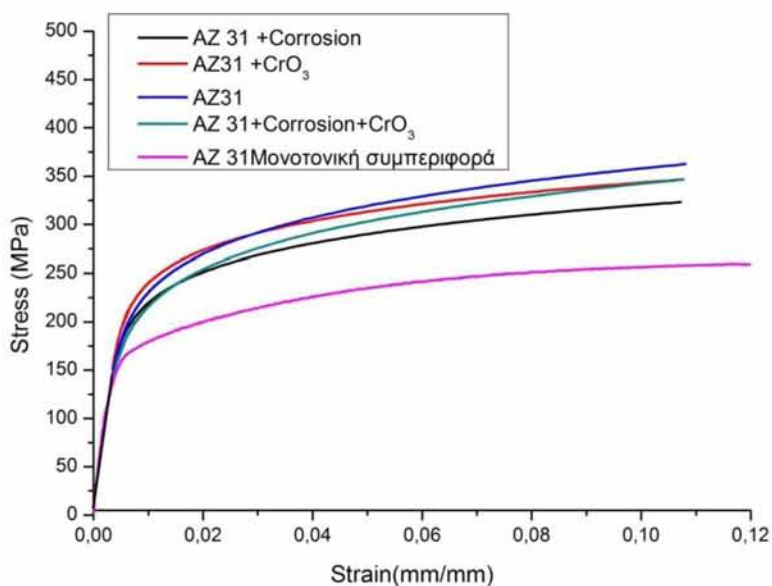
**Σχήμα 5.27:** Καμπύλη ολιγοκυκλικής κόπωσης προ-διαβρωμένου και αδιάβρωτου AZ 31 με και χωρίς επικάλυψη

Από τις παραπάνω καμπύλες προκύπτει υποβάθμιση της συμπεριφοράς του διαβρωμένου υλικού σε σχέση με το αδιάβρωτο κράμα AZ 31. Η υποβάθμιση οφείλεται στην παρουσία τρημάτων διάβρωσης που ενισχύουν την πρόωρη δημιουργία ρήγματος σε κυκλική φόρτιση. Η παρουσία επικάλυψης παρέχει σημαντική προστασία σε διάβρωση του κράματος καθιστώντας ουσιαστικά ανύπαρκτη την επίδραση της διάβρωσης στην διάρκεια ζωής του υλικού, ενώ φαίνεται να οδηγεί σε μια μικρή βελτίωση της συμπεριφοράς του σε σχέση με το αδιάβρωτο κράμα. Η τελευταία παρατήρηση χρειάζεται επιβεβαίωση με περισσότερες πειραματικές μετρήσεις καθώς οι διαφορές είναι μικρές.

Η επίδραση της διάβρωσης φαίνεται και στην συμπεριφορά κυκλικής εργοσκήρυσης του κράματος, όπως προκύπτει από τα Σχήματα 5.28 και 5.29. Η παρουσία βλάβης διάβρωσης μειώνει την ικανότητα κυκλικής εργοσκήρυσης (αύξηση του αρχικού ορίου διαρροής) όπως φαίνεται στα διαγράμματα του σχήματος 5.29, όπου οι καμπύλες για το αδιάβρωτο υλικό βρίσκονται πάνω από τις αντίστοιχες καμπύλες των διαβρωμένου κράματος. Αντίθετα μέσα στο ίδιο ιστορικό κυκλικής καταπόνησης η αύξηση της μέγιστης τάσης δεν φαίνεται να επηρεάζεται σημαντικά από την διάβρωση. Στο ίδιο αποτέλεσμα καταλήγει κανείς εάν εξετάσει τις καμπύλες κυκλικής μεταβολής  $\sigma$ - $\epsilon$  (όπου περιλαμβάνει περισσότερα εύρη πλαστικής παραμόρφωσης) και οι καμπύλες του αδιάβρωτου υλικού βρίσκονται πάνω από αυτές του διαβρωμένου.



**Σχήμα 5.28:** Μεταβολή της μέγιστης τάσης με τους κύκλους για 0.8% εύρος παραμόρφωσης



**Σχήμα 5.29:** Συγκριτική καμπύλη κυκλικής συμπεριφοράς σ-ε υλικού.

---

## ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6

### ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

---

#### 6.1 Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία μελετήθηκε η επίδραση διάβρωσης στην συμπεριφορά σε ολιγοκυκλική κόπωση του κράματος AZ 31. Επιπρόσθετα η συμπεριφορά που παρέχει έναντι διάβρωσης η επικάλυψη CrO<sub>3</sub> στο κράμα AZ 31 και η επίδραση της στη μηχανική συμπεριφορά του κράματος. Τα βασικότερα συμπεράσματα που προέκυψαν από την μελέτη είναι :

- Το κράμα AZ 31 έχει μειωμένη αντίσταση σε διάβρωση (διάλυμα 3.5% NaCl) με δημιουργία σημειακής διάβρωσης (τρημάτων) από μικρούς χρόνους έκθεσης.
- Η επικάλυψη CrO<sub>3</sub>, δρά προστατευτικά στο κράμα AZ 31 σε περιβάλλον διαλύματος 3.5% NaCl. Η βλάβη διάβρωσης που δημιουργείται είναι μικροσκοπικά τρήματα στην επιφάνεια επικάλυψης μετά από μεγάλους χρόνους έκθεσης επίδραση των 8 ωρών της εμβάπτισης σε δοκίμια με την επικάλυψη με γεγονός που υποδηλώνει την αυξημένη προστασία της επικάλυψης αυτής έναντι στην διάβρωση.
- Σε κυκλική φόρτιση, τα τρήματα διάβρωσης δρουν ως προϋπάρχουσες ρωγμές επιταχύνοντας έτσι τη φάση δημιουργίας των μικρορωγμών με σημαντική μείωση της διάρκειας ζωής του.
- Το κράμα AZ 31 παρουσιάζει εργοσκλήρυνση κατά την κυκλική φόρτιση. Ο βαθμός κυκλικής εργοσκλήρυνσης είναι μεγαλύτερος στο αδιάβρωτο από ότι στο διαβρωμένο κράμα AZ 31 που σημαίνει ότι οι εγκοπές διάβρωσης και δημιουργία ρωγμών καθιστούν το κράμα αδύνατο να συσσωρεύσει βλάβη υπό την μορφή μικροπλαστικότητας στον ίδιο βαθμό με το αδιάβρωτο υλικό.
- Διαφορετικό όριο διαρροής εφελκυσμού και θλίψης καθώς επίσης μεγαλύτερος βαθμός εργοσκλήρυνσης κατά το στάδιο του εφελκυσμού ενώ κατά το στάδιο της θλίψης δεν φαίνεται να μεταβάλλεται σημαντικά.
- Η παρουσία επικάλυψης βελτιώνει την συμπεριφορά του υλικού σε ολιγοκυκλική κόπωση αυξάνοντας την διάρκεια ζωής του υλικού.

## 6.2 Θέματα προς Διερεύνηση

Προτείνονται για μελλοντική έρευνα τα κάτωθι:

- Μελέτη επίδρασης της φυσικής διάβρωσης των κραμάτων μαγνησίου στην ολιγοκυκλική κόπωση και σύγκριση με πειράματα διάβρωσης.
- Περαιτέρω μελέτη της επίδρασης της επικάλυψης στην ολιγοκυκλική συμπεριφορά των κραμάτων μαγνησίου με την διεξαγωγή περισσότερων πειραμάτων καθώς επίσης την εξέταση περισσότερων χρόνων διάβρωσης.
- Μελέτη επιφανειών θραύσης για τον προσδιορισμό ψαθυρών ή όλκιμων χαρακτηριστικών στην συμπεριφορά θραύσης για αδιάβρωτα και διαβρωμένα δοκίμια.
- Μελέτη της επίδρασης μηχανισμών παραμόρφωσης (διδυμιών) στην συμπεριφορά κυκλικής εργοσκλήρυνσης του υλικού.

---

## BIBΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

---

- [1]. David Hawke, Amax Magnesium, William Unsworth, Zames Hillis, Dow Chemical Company. Corrosion of Magnesium and Magnesium alloys
- [2]. Magnesium in Aerospace. [www.magnesium-elektron.com](http://www.magnesium-elektron.com)
- [3]. Magnesium Alloys in Aerospace Applications, Past Concerns, Current Solutions Magnesium
- [4]. David Tawil, Magnesium electron. The principles of magnesium corrosion
- [5]. Βιβλίο Δ. Υφαντή Διάβρωση-εισαγωγή στη φθορά των υλικών
- [6]. Ξύστρα Αλεξάνδρα, ΕΜΠ Διάβρωση Αεροπλάνων
- [7]. Dr Alp Manaybasi, Vice President of technology from metalast Int.Inc  
Improvement of corrosion resistance of magnesium by anodizing in alkaline electrolytes
- [8] C.J. Bettles and M.A. Gibson. Current wrought magnesium alloys: strengths and weaknesses. *Journal of Materials*, 57: pp 46, 2005.
- [9] C. Potzies and K.U. Kainer. Fatigue of Magnesium Alloys. *Advanced Engineering Materials Reviews*, 6: pp 281, 2004.
- [10]. William C. Nickerson, Steven A. Brown, Coatings and Processes for magnesium components
- [11] G. Song, A. Atrens and M. Dargusch. Influence of microstructure on the corrosion of die cast AZ91D. *Corrosion Science*, 41: pp 249, 1999.
- [12] O. Lunder, J. Lein, S. Hesjevik, T. Aune and K. Nisancioglu. Corrosion morphologies on magnesium alloy AZ91. *Werkstoffe und Korrosion*, 45: pp 331, 1994.
- [13] Z.Y. Nan, S. Ishihara and T. Goshima. Corrosion fatigue behaviour of extruded magnesium alloy AZ31 in sodium chloride solution. *International Journal of Fatigue*, in press, 2007.
- [14] E. Georgiza, J. Novakovic, S. Kriovrisanakis, Ch. Pantoudis, P. Vassiliou  
DUPLEX ELECTROLESS NI-P COMPOSITE COATINGS WITH TiO<sub>2</sub> AND ZrO<sub>2</sub> ON AZ31 MAGNESIUM ALLOY. School of Chemical Engineering, National Technical University of Athens, Greece, Iroon Polytechniou Str, GR- 157 80, Athens, Greece.
- [15] Στέφανος Κρυοβρυσανάκης .Διάβρωση Αεροπορικών Κραμάτων Μαγνησίου. Διπλωματική Εργασία, Σχολή Μηχανολόγων Μηχανικών, ΕΜΠ 2009.
- [16] Διδακτορική Διατριβή ,Μηχανική συμπεριφορά προηγμένων κραμάτων μαγνησίου Απόστολος Ν. Χάμος.
- [17] Χρήστος Παντούδης, Διπλωματική Εργασία Μελέτη Διάβρωση Κραμάτων Μαγνησίου-Ηλεκτροχημική και Γαλβανική Διάβρωση σε Θαλάσσιο Περιβάλλον, ΕΜΠ 2009

- [18] Corrosion protection of magnesium AZ31 alloy sheets by polymer coatings, Vorgelegt von, MSc-Chemiker, Thiago Ferreira da Conceição, Aus Brasilien, Berlin 2011
- [19] C.S. Roberts. Magnesium and Its alloys. New York and London: John Wiley, 1960.
- [20] Χαϊδεμενόπουλος Γ.Ν. Φυσική Μεταλλουργία. Εκδόσεις Τζιόλα, Θεσσαλονίκη, 2007
- [21] R.H. Richman. The diversity of twinning in body-centered cubic structures. In Deformation Twinning, R.E. Reed-Hill et al., editors. Gordon and Breach Science Publisher, 1964.
- [22] A.H. Cottrell and B.A. Bilby. Mechanisms for the growth of deformation twins in crystals. Philosophical Magazine, 42: pp 573, 1951
- [23] D. Beckett from MacDermid, plc., Birmingham, UK Y. Liu from Mac Dermid, plc., Birmingham, UK D. Hawthorne from MacDermid, plc., Birmingham, UK . Investigation of the blackening process of electroless Nickel Phosphorous coatings and their properties.
- [24] S.R. Agnew, M.H. Yoo and C.N. Tome. Application of texture simulation to understanding mechanical behavior of Mg and solid solution alloys containing Li or Y. Acta Materialia, 49: pp 4277, 2001.
- [25] M.H. Yoo. Slip, twinning and fracture in hexagonal close-packed metals. Metallurgical Transactions, 12A: pp 409, 1981.
- [26] S. Kleiner and P.J. Uggowitzer. Mechanical anisotropy of extruded Mg-6% Al-1%Zn alloy. Materials Science and Engineering A, 379: pp 258, 2004.
- [27] X.Y. Lou, M. Li, R.K. Boger, S.R. Agnew and R.H. Wagoner. Hardening evolution of AZ31B Mg sheet. International Journal of Plasticity, 23: pp 44, 2007.
- [28] M.H. Yoo, J.R. Morris and K.M. Ho. Non-basal deformation modes of HCP metals and alloys: role of dislocation source and mobility. Metallurgical and Materials Transactions A, 33: pp 813, 2002.
- [29] A. Styczynski, C. Hartig and J. Bohlen. Cold rolling textures in AZ31 wrought magnesium alloy. Scripta Materialia, 50: pp 943, 2004.
- [30] S.R. Agnew and O. Duygulu. Plastic anisotropy and the role of non-basal slip in magnesium alloy AZ31B. International Journal of Plasticity, 21: pp 1161, 2005.
- [31] S.R. Agnew and O. Duygulu. A mechanistic understanding of the formability of magnesium: examining the role of temperature on the deformation mechanisms. Materials Science Forum, 419: pp 177, 2003.
- [32] A. Staroselsky and L. Anand. A constitutive model for hcp materials deforming by slip and twinning: application to magnesium alloys AZ31B. International Journal of Plasticity, 19: pp 1843, 2003.
- [33] J. Koike, T. Kobayashi, T. Mukai, H. Watanabe, M. Suzuki, K. Maruyama and K. Higashi. The activity of non-basal slip systems and dynamic recovery at room temperature in fine-grained AZ31B magnesium alloys. Acta Materialia, 51: pp 2055, 2003.
- [34] M.R. Barnett. Twinning and the ductility of magnesium alloys Part I: “Tension” twins. Materials Science and Engineering A, 464: pp 1, 2007.



- [35] T. Murai, S. Matsuoka, S. Miyamoto and Y. Oki. Effects of extrusion conditions on microstructure and mechanical properties of AZ31B magnesium alloy extrusions. *Journal of Materials Processing Technology*, 141: pp 207, 2003.
- [36] T.C. Chang, J.Y. Wang, C.M. O and S. Lee. Grain refining of magnesium alloy AZ31 by rolling. *Journal of Materials Processing Technology*, 140: pp 588, 2003.
- [37] M. Marya, L.G. Hector, R. Verma and W. Tong. Microstructural effects of AZ31 magnesium alloy on its tensile deformation and failure behaviors. *Materials Science and Engineering A*, 418: pp 341, 2006.
- [38] W.J. Kim, S.I. Hong, Y.S. Kim, S.H. Min, H.T. Jeong and J.D. Lee. Texture development and its effect on mechanical properties of an AZ61 Mg alloy fabricated by equal channel angular pressing. *Acta Materialia*, 51: pp 3293, 2003.
- [39] K. Tokaji, M. Kamakura, Y. Ishiizumi and N. Hasegawa. Fatigue behavior and fracture mechanism of a rolled AZ31 magnesium alloy. *International Journal of Fatigue*, 26: pp 1217, 2004.
- [40] S. Ishihara, Z. Nan and T. Goshima. Effect of microstructure on the fatigue behavior of AZ31 magnesium alloy. *Materials Science and Engineering A*, 468-470: pp 214, 2007.
- [41] Z.B. Sajuri, Y. Miyashita, Y. Hosokai and Y. Mutoh. Effects of Mn content and texture on fatigue properties of as-cast and extruded AZ61 magnesium alloys. *International Journal of Mechanical Sciences*, 48: pp 198, 2006.
- [42] T.S. Shih, W.S. Liu and Y.J. Chen. Fatigue of as-extruded AZ61A magnesium alloy. *Materials Science and Engineering A*, 325: pp 152, 2002.
- [43] G.L. Makar, J. Kruger and A. Joshi. In *Advances in Magnesium Alloys and Composites* (Eds: H.G. Paris and W.H. Hunt). International Magnesium Association and the Non-Ferrous Metals Committee, TMS, Phoenix, Arizona, pp 105, 1998.
- [45] Elke Hombergsmeier EADS Deutschland Innovation Works. Magnesium for aerospace applications
- [46] O. Lunder, J. Lein, S. Hesjevik, T. Aune and K. Nisancioglu. Corrosion morphologies on magnesium alloy AZ91. *Werkstoffe und Korrosion*, 45: pp 331, 1994.
- [47] R. Ambat, N.N. Aung and W. Zhou. Evaluation of microstructural effects on corrosion behaviour of AZ91D magnesium alloy. *Corrosion Science*, 42: pp 1433, 2000.
- [48] C. Blawert, W. Dietzel and A. Atrens. A study on stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of AZ31 magnesium alloy. *Materials Science and Engineering A*, 399: pp 308, 2005.
- [49] Z.Y. Nan, S. Ishihara and T. Goshima. Corrosion fatigue behaviour of extruded magnesium alloy AZ31 in sodium chloride solution. *International Journal of Fatigue*, in press, 2007.
- [50] Y. Unigovski, A. Eliezer, E. Abramov, Y. Snir and E.M. Gutman. Corrosion fatigue of extruded magnesium alloys. *Materials Science and Engineering A*, 360: pp 132, 2003.

- [51] Y. Unigovski, A. Eliezer, E. Abramov, Y. Snir and E.M. Gutman. Corrosion fatigue of extruded magnesium alloys. *Materials Science and Engineering A*, 360: pp 132, 2003
- [52] G.I. Taylor. Plastic strain in metals. *Journal of the Institute of Metals*, 62: pp 307, 1938.
- [53] Hui Zhao, Zhanghons Huang, Jianzhong Cui Sharma A.K,Suresh M.R, Narayanamurthy Electroless nickel plating on magnesium alloys, Sahu, ISRO satellite Centre, Bangalore India
- [54] Evaluation of low cycle fatigue life in AZ31 magnesium alloy S. Hasegawa \*, Y. Tsuchida, H. Yano, M. Matsui
- [55] Effect of strain ratio and strain rate on low cycle fatigue behavior of AZ31 wrought magnesium alloy S. Beguma, D.L. Chena,\*, S. Xub, Alan A. Luoc
- [56] Electrochemical Estimation of the Corrosion Rate of Magnesium/Aluminium Alloys, A. Pardo,S. Feliu Jr., M. C. Merino,R. Arrabal, and E. Matykina
- [57] SEP1240 1.Ausgabe1st Edition, July 2006
- [58] ASTM G46 Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion.
- [59] Low cycle fatigue properties and cyclic deformation behavior of extruded AZ31 magnesium alloy S. KWON1,K.SONG2,K.S.SHIN2,S.I.KWUN
- [60] S. Mahajan and D.F. Williams. Deformation twinning in metals and alloys. *International Metallurgical Reviews*, 18: pp 43, 1973
- [61] Magnesium Electron Service and Innovatin for Magnesium, Surface Treatment for Magnesium Alloys In aerospace and Defence.
- [62] AMS-MIL-3171, Στρατιωτική προδιαγραφή για επικαλύψεις και προστασία κραμάτων Μαγνησίου
- [63] Π. Βασιλείου, Κ. Κόλλια, Κ. Σαμαρά (Μη ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις ) Ε.Μ.Π, Αθήνα 2005.
- [64] Low cycle fatigue properties and cyclic deformation behavior of as-extruded AZ31 magnesium alloy, S. KWON1, K. SONG2, K. S. SHIN2, S. I. KWUN1 Received 23 September 2009; accepted 30 January 2010.