Εθνικό Μετσοβίο Πολύτεχνειο



Σχολή Μηχανολογών Μηχανικών Τομέας Μηχανολογικών Κατασκευών και Αυτοματού Ελεγχού

# Μελέτη Διάβρωσης Αεροπορικών Κινητήρων

# Κραμάτων Μαγνησίου.

# ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

# ΚΡΥΟΒΡΥΣΑΝΑΚΗΣ ΣΤΕΦΑΝΟΣ



Αθήνα, Σεπτέμβριος 2012

# Εθνικό Μετσοβίο Πολύτεχνειο

# Σχολή Μηχανολογών Μηχανικών Τομέας Μηχανολογικών Κατασκευών και Αυτοματού Ελεγχού

# Μελέτη Διάβρωσης Αεροπορικών Κινητήρων

# Κραμάτων Μαγνησίου.

# ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

## $KPYOBPY\Sigma ANAKH\Sigma\ \Sigma TE\Phi ANO\Sigma$



**Επιβλέποντες:** α. Δρ. Κωστόπουλος Θεόδωρος, Καθηγητής Μηχ. Μηχ/νων Ε.Μ.Π β. Δρ. Βασιλείου Παναγιώτα, Καθηγήτρια Χημ. Μηχ/νων Ε.Μ.Π

Αθήνα, Σεπτέμβριος 2012

# προλογος

Η παρούσα διπλωματική εργασία με τίτλο «Διάβρωση Αεροπορικών Κινητήρων Κραμάτων Μαγνησίου» αποτελεί το τελευταίο στάδιο για την ολοκλήρωση των προπτυχιακών μου σπουδών στην σχολή των Μηχανολόγων Μηχανικών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου στον τομέα των κατασκευαστών. Λόγω της ιδιαιτερότητας της συγκεκριμένης εργασίας απαιτήθηκε η συμβολή της Σχολής των Χημικών Μηχανικών και συγκεκριμένα του εργαστηρίου Φυσικοχημείας και Εφαρμοσμένης Ηλεκτροχημείας της Δρ. Βασιλείου Παναγιώτας, υπό την καθοδήγηση της οποίας εκπονήθηκε η εν λόγω διπλωματική εργασία.

Από την θέση αυτή θα ήθελα να εκφράσω τις βαθύτατες ευχαριστίες μου προς την Δρ. Βασιλείου Παναγιώτα χωρίς την οποία θα ήταν αδύνατη η ολοκλήρωση της εργασίας αυτής. Επιπρόσθετα την υποψήφια διδάκτορα Έλσα Γεώργιζα, η οποία με κατεύθυνε και με συμβούλευε στην διεξαγωγή και ολοκλήρωση των πειραμάτων σε ένα πρωτόγνωρο για μένα τομέα καθώς επίσης και την μεταδιδακτορική ερευνήτρια Jelica Novakovic, phD. Επίσης θα ήθελα ιδιαίτερα να ευχαριστήσω τον επιβλέποντα καθηγητή κ. Κωστόπουλο Θεόδωρο που με εμπιστεύτηκε στην ανάθεση της συγκεκριμένης διπλωματικής εργασίας. Τέλος δεν θα ήθελα να παραλείψω και την συμβολή της αρραβωνιαστικιάς μου για τη συμπαράσταση και εμψύχωσή της σε όλες της δύσκολες στιγμές, αλλά και τους συναδέλφους μου Ευστάθιο, Δημήτρη και Χρήστο που όλα αυτά τα χρόνια συμπορευτήκαμε και συνεργαστήκαμε, ξεπερνώντας κάθε δύσκολο εμπόδιο που εμφανιζόταν στο δύσκολο δρόμο της φοίτησής μας στο Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο.

# ΣΚΟΠΟΣ

Κύριος σκοπός της παρακάτω εργασίας είναι η μελέτη διάβρωσης των αεροπορικών κινητήρων, με ιδιαίτερη έμφαση στα κράματα μαγνησίου. Επιπρόσθετα γίνεται ιδιαίτερη μνεία στις μεθόδους και τα συστήματα που εφαρμόζονται στην προστασία των παραπάνω κινητήρων από τη διάβρωση, με την χρήση επικαλύψεων και κατάλληλων επιστρώσεων ενώ ταυτόχρονα γίνεται σύγκριση ως προς την αντοχή στην διάβρωση συγκεκριμένων κραμάτων μαγνησίου που χρησιμοποιούνται στην αεροναυπηγική.

Συγκεκριμένα μελετάται ο αεροπορικός κινητήρας T -55 L -712 όσον αφορά την διάβρωση και την αποφλοίωση της προστατευτικής επικάλυψης στο εσωτερικό του κελύφους του συμπιεστή, καθώς επίσης και τις πιθανές αιτίες αυτής. Επιπρόσθετα επιχειρείται στο εργαστήριο μονοστρωματική, διστρωματική απλή και σύνθετη επινικέλωση, με τη χρήση κεραμικών στοιχείων (τιτανίας και ζιρκονίας), σε δοκίμια κράματος μαγνησίου AZ 31, ως αντιδιαβρωτική προστασία με τη μέθοδο της μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης (elecktroless Nickel-Plating). Παράλληλα εξετάζεται η συμπεριφορά της παραπάνω επικάλυψης για κάθε κατηγορία επινικέλωσης στην θερμική καταπόνηση.

# Δομή της Διπλωματικής.

Η παρούσα διπλωματική αποτελείται από δυο μέρη: α. το θεωρητικό και β. το πειραματικό τα οποία είναι δομημένα ως εξής:

#### Α. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο πρώτο κεφάλαιο γίνεται μια αναφορά γενικά στην διάβρωση, τις μορφές με τις οποίες εμφανίζεται και τις αιτίες που την δημιουργούν αλλά και την επιταχύνουν με αντιπροσωπευτικά παραδείγματα και εικόνες για κάθε είδος διάβρωσης.

Στο δεύτερο κεφάλαιο γίνεται μια ιστορική ανασκόπηση στους αεροπορικούς κινητήρες, τα είδη τους, τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που παρουσιάζουν καθώς επίσης και μια σύντομη περιγραφή του τρόπου λειτουργίας τους, παραθέτοντας παραδείγματα για κάθε είδος κινητήρα.

Στο τρίτο κεφάλαιο γίνεται εισαγωγή στην διάβρωση των αεροπορικών κινητήρων, τα είδη διάβρωσης που εμφανίζουν καθώς επίσης και τα σημεία στα οποία εμφανίζεται αυτή.

Στο τέταρτο κεφάλαιο μελετάται ο κινητήρας Τ -55-712 L όσον αφορά τη διάβρωσή του και τις πιθανές αιτίες αυτής.

Στο πέμπτο κεφάλαιο γίνεται εισαγωγή στο μαγνήσιο και τα κράματα αυτού, χαρακτηριστικά και ιδιότητες που παρουσιάζουν, ονοματολογία των κραμάτων και αναφορά στην αντοχή και στα αίτια της διάβρωσης που εμφανίζουν.

Στο έκτο κεφάλαιο παρουσιάζονται τα αεροπορικά κράματα μαγνησίου με παραδείγματα, όπως αυτά έχουν χρησιμοποιηθεί σε αεροπορικούς κινητήρες και επίσης γίνεται μια σύγκριση μεταξύ τους ως προς την αντοχή στην διάβρωση και τους τρόπους δημιουργίας της.

Στο έβδομο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στις μεθόδους προστασίας των κραμάτων αυτών και τους τρόπους επικάλυψής τους όπως εφαρμόζονται στην αεροναυπηγική.

Στο όγδοο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στην επινικέλωση ως μέθοδος επικάλυψης και συγκεκριμένα στην electroless Ni- Plating solution, η οποία αποτελεί και το αντικείμενο της πειραματικής εφαρμογής.

#### Β. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Στο ένατο κεφάλαιο γίνεται αναφορά στα όργανα τα οποία χρησιμοποιήθηκαν για την εκτέλεση των πειραμάτων και συγκριμένα της επινικέλωσης καθώς επίσης και της μελέτης της αποφλοιωμένης επικάλυψης του κινητήρα T -55 L-712.

Στο δέκατο κεφάλαιο γίνεται η περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας και επεξηγούνται τα στάδια της επινικέλωσης.

Στο ενδέκατο κεφάλαιο παρατίθενται τα πειραματικά αποτελέσματα της μεθόδου αυτής και γίνεται ταυτόχρονα σύγκριση και σχολιασμός των αποτελεσμάτων.

Στο δωδέκατο κεφάλαιο γίνεται η μελέτη της αποφλοιωμένης επικάλυψης του κινητήρα T 55 L-712.

Τέλος στο δέκατο τρίτο κεφάλαιο γίνεται ανακεφαλαίωση και σχολιασμός των παραπάνω πειραματικών αποτελεσμάτων και γενικότερα των αεροπορικών κραμάτων μαγνησίου.

# Abstract

The main purpose of the following work is to study corrosion of aircraft engines with special emphasis to the magnesium alloys. Additionally there is a special reference to methods and systems used to protect these engines from corrosion, by the use of appropriate coatings. Coatings are compared in terms of corrosion resistance of certain magnesium alloys used in aeronautics.

Specifically there is a study on the air engine T-55-L-712 regarding corrosion and peeling of the protective coating inside of the shell of the compressor, and also the possible causes of it. Additionally there was made an attempt in the laboratory to achieve monolayer, two layer simple and complex nickel, with the use of ceramic components (titanium and zirconium), in a magnesium alloy AZ 31, as corrosion protection by the method elecktroless Nickel-Plating. At the same time the behaviour of these coatings is examined for every category of elecktroless Nickel-Plating in heat stress.

# **1.** $\Delta$ IABP $\Omega\Sigma$ H

<ul> <li>1.1 Ορισμός της Διάβρωσης</li> <li>1.2 Συρτάματα Διάβρωσης</li> </ul>	9
<b>1.2</b> Διαβοωτικό Πεοιβάλλου	9
1.3.1 Χαρακτηριστικά Διαβοωτικού Περιβάλλοντος	9
1.4 Σημασία Διάβοωσης	11
<b>1.5.</b> Τύποι $\Delta$ ιάβοωσης-Μορφολογία	11
<b>1.6</b> Λιάβοωση Χωρίς Μηγανική Καταπόνηση	12
<b>1.6.1</b> Xnuikή Διάβοωση	12
1.6.2 Γαλβανική Διάβοωση	13
1.6.3 Ηλεκτροχημική Διάβρωση	13
1.6.4 Διάβρωση με μηγανισμό υδρογόνου	14
1.6.5 Διάβρωση με μηχανισμό οξυγόνου	15
1.6.6 Εκλεκτική διάβρωση – αποσάθρωση ορίων των κόκκων	15
1.7 Διάβρωση από μηχανικά αίτια στο διαβρωτικό περιβάλλον	17
1.7.1 Ρευστομηχανική	17
1.7.2 Μηχανική σπηλαιώδης διάβρωση	17
1.7.3 Διάβρωση από μηχανική καταπόνηση	18
1.8 Άλλα αίτια διάβρωσης	19
2.ΑΕΡΟΠΟΡΙΚΟΙ ΚΙΝΗΤΗΡΕΣ	20
2.1 Ιστορική εξέλιξη	20
2.2  Aovéc Asoogtooblikov (gas turbine)	23
<b>2.3</b> Λειτουονία του Αεροστοοβίλου (gas turbine)	24
2.4 Οι τύποι του αεριοστρόβιλου	24
2.4.1 Στροβιλοαντιδραστήρας (turbojet engine)	24
<b>2.4.2</b> Ελικοστρόβιλος (turboprop engine)	25
<b>2.4.3</b> Αξονοστρόβιλος (turboshaft engine)	26
2.4.4 Στροβιλοανεμιστήρας (turbofan engine)	27
2.4.5 Στροβιλο-αθόδυλος (turboramjet)	28
2.4.6 Πυραυλοστρόβιλος (turborocket)	28
2.5 Χρήσεις των κινητήρων αεριώθησης	29
3.ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΑΕΡΟΠΟΡΙΚΩΝ ΚΙΝΗΤΗΡΩΝ	
	30
3.2 Μορφές διάβοωσης	31
<b>3.2</b> Μορφες σταρρωσης <b>3.3</b> Παράγοντες διάβρω $\sigma$ nς ηλικών αεροναμ $\pi$ ηνικής	31
34 K $1000$ K $100$	35
4 KINHTHPAΣ T-55 L-712	55
4.1 Περιγραφή ελικοπτέρου CH-47D	36
<b>4.2</b> Περιγραφή κινητήρα Τ-55 L- 712	38
4.3 Διάβρωση κινητήρα	40
5.ΚΡΑΜΑΤΑ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ	• -
5.1 Το Μαγνήσιο	46
5.2 Αντοχή στην διάβρωση	47
5.3 Αιτίες διάβρωσης	49
5.4 Περιβαλλοντικοί παράγοντες	51
<b>6.</b> ΚΡΑΜΑΤΑ ΜΑΙ ΝΗΣΙΟΥ ΣΤΗΝ ΑΕΡΟΝΑΥΙΙΗΙ ΙΚΗ $(1, 1)$	
6.1 Ιστορικη αναδρομη	54

6.2 Χρήση κραμάτων μαγνησίου	55
621 Koáug AZ 91/92 E	55
6.2.2 K oáug 7F41	56
623 Koáug OF 22	57
624 K oáug E733A	58
625 K oána WEA3	50 58
62.6 K anu Floatron 21	50
6.2.0  Kpupu Electron 21	59 50
6.3  Artia otappool	59 (0
$(2.2)  A_{1}(0, z, z, z)  A_{2}(z, $	00 (1
<b>6.3.2</b> Διαβρωση λογώ σχεδιασμού και τροπού συναρμογής	61
6.4 Συγκριση κραματών μαγνησιού ως προς την διαβρώση	62
6.5 Αναφλεξιμοτητα	64
7.ΕΠΙΣΤΡΩΣΕΙΣ ΑΕΡΟΠΟΡΙΚΩΝ ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΜΑΓΝΗΣΙΟΥ	
7.1 Στάδια προετοιμασίας	67
7.2 Μέθοδοι Προστασίας κραμάτων μαγνησίου	69
7.3 Μέθοδοι θερμικού ψεκασμού	75
7.3.1 Ψεκασμός πλάσματος	76
7.3.2 Θερμικός εκρηκτικός ψεκασμός	77
7.3.3 Ψεκασμός τόξου	78
7.3.4 Τεχνική ψεκασμού HVOF	78
7.3.5 Ψυχρός ψεκασμός	79
7.3.6 Θερμός ψεκασμός	79
7.3.7 Κενός ψεκασμός πλάσματος	79
7.4 Επιστοώσεις Αλουμινίου με θεομικό ψεκασμό	80
8. ΕΠΙΝΙΚΕΛΩΣΗ ΩΣ ΜΕΘΟΛΩΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ	00
8.1 Γενικά για την επινικέλωση	82
8.2 Αντίσταση στην διάβρωση	83
8.3 Πλεονεκτήματα - μειονεκτήματα	83
8.4 Συστατικά λουτρού μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης	84
8.4 Τύποι επινικέλωσης	85
ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ	
9.ΟΡΓΑΝΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	
01 Προιγογικά οργάγκαι	00
9.1 HEPTYPAUTO OPYAVOV	89
9.1.1 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM)	89
<b>9.1.2</b> URTIKO HIKPOGKORIO <b>9.1.2</b> NRD (K. D. A.K. DIFER A CTION)	90
9.1.3 XRD (X-RAY DIFFRACTION)	91
9.1.4 Συσκευή TAFEL	94
9.1.5 Σκληρόμετρο VICKERS	96
<b>9.1.6</b> Τραχύμετρο	98
10.ΠΕΡΙΓΡΑΦΗ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	
10.1 Διεξανωνή πειοαμάτων	97
10.2 Διαδικασία επινικέλωσης	98
11.ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ ΠΕΙΡΑΜΑΤΟΣ	70
11.1 Μονοστοωματική επικάλωψη. Ιη κατηγορία	101
11.1.1 Οπτικό μικοοσκόπιο	101
1112 Aνάληση με SFM	101 102
11 1 3 Δνάλυση με XRD	102
1114 Ανάληση μετα FFI	103
11.1.5 $\Theta$ court is the formula of	103
<b>ΙΙ.Ι.</b> Ο Οσμμική καταπονήση	105

- 11.1.5 Θερμική καταπόνηση 11.2 Διστρωματική απλή επινικέλωση, 2η κατηγορία

11.2.1 Οπτικό μικροσκόπιο	109
<b>11.2.2</b> Ανάλυση με SEM	109
11.2.3 Ανάλυση με XRD	110
11.2.4 Ανάλυση μεΤΑFEL	110
11.3 Διστρωματική επικάλυψη με TiO2, 3η κατηγορία	111
11.3.1 Οπτικό μικροσκόπιο	115
<b>11.3.2</b> Ανάλυση με SEM	112
11.3.3 Ανάλυση με XRD	113
11.3.4 Ανάλυση μεΤΑFEL	114
11.4 Διστρωματική επικάλυψη με ZiO <sub>2</sub> , 4 <sup>η</sup> κατηγορία	114
11.4.1 Οπτικό μικροσκόπιο	118
11.4.2 Ανάλυση με XRD	115
<b>11.4.3</b> Ανάλυση TAFEL	115
11.4.4 Θερμική καταπόνηση	116
<b>11.5</b> Μελέτη δοκιμίου με ηλεκτροστατική βαφή, 5 <sup>η</sup> κατηγορία	118
12. ΜΕΛΕΤΗ ΑΠΟΦΛΟΙΩΣΗΣ ΕΠΙΚΑΛΥΨΗΣ ΚΙΝΗΤΗΡΑ Τ 55 L-712	
12.1 Εισαγωγή	126
12.2 Μελέτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο	127
12.3 Ανάλυση με XRD	136
13. ΑΝΑΚΕΦΑΛΑΙΩΣΗ-ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ	138
14. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ	142

# 1. Διάβρωση

#### 1.1 Ορισμός της Διάβρωσης

Με τον όρο «διάβρωση» (corrosion) εννοούμε την καταστροφή, φθορά ή και λειτουργική αχρήστευση ενός υλικού εξαιτίας χημικής ή ηλεκτροχημικής ή μηχανικής δράσης του υλικού με το περιβάλλον του. Ο όρος δεν είναι μονοσήμαντος και αναφέρεται τόσο στο φαινόμενο της δράσης όσο και στο αποτέλεσμά της. Ο ορισμός που δόθηκε είναι πολύ γενικός. Συνήθως «διάβρωση» χρησιμοποιείται για μεταλλικά υλικά (καθαρά μέταλλα ή κράματα). Τελευταία όμως χρησιμοποιείται και για τα πολυμερή ή και τα σύνθετα υλικά. Η από οποιαδήποτε αιτία φθορά ή αχρήστευση υλικών όπως το ξύλο, τα κεραμικά, το δέρμα, τα υφάσματα δεν χαρακτηρίζεται ως «διάβρωση».

#### 1.2 Συστήματα Διάβρωσης

Το υλικό και το περιβάλλον ή το διαβρωτικό μέσο αποτελούν ένα σύστημα διάβρωσης. Στη βιβλιογραφία υπάρχει πλήθος χαρακτηρισμών του διαβρωτικού συστήματος και κατά συνέπεια της διάβρωσης, π.χ. με κριτήριο :

• το διαβρωτικό περιβάλλον (ατμοσφαιρική διάβρωση, βιολογική διάβρωση)

• το υλικό (διάβρωση σιδήρου, αλουμινίου)

 τη μορφολογία της προσβολής (ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση, τοπική, με μορφή οπής, σπηλαιώδης)

 τις ηλεκτροχημικές δράσεις μεταξύ υλικού και περιβάλλοντος (διάβρωση με μηχανισμό οξυγόνου, διάβρωση με μηχανισμό υδρογόνου)

την επιπλέον ύπαρξη μηχανικών τάσεων στο σύστημα ή την παρουσία εσωτερικών τάσεων στο υλικό που οδηγεί σε ρωγμές (διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση) κ.ο.κ.

## 1.3 Διαβρωτικό Περιβάλλον

Στην πράξη υπάρχει τεράστια ποικιλία διαβρωτικού περιβάλλοντος και στις τρεις καταστάσεις της ύλης, όπως: σε αέρια μορφή με ή χωρίς παρουσία υγρασίας (ατμοσφαιρική διάβρωση, διάβρωση σε ξηρή ατμόσφαιρα-απουσία υγρασίας -dry corrosion- διάβρωση από καυσαέρια), σε υγρή μορφή (θαλασσινό, φυσικό, ύδρευσης, αποχέτευσης, βιομηχανικό νερό, χημικά υγρά, βιολογικά υγρά π.χ. σάλιο στη στοματική κοιλότητα, κ.α.) και σε στερεά μορφή (έδαφος, σκυρόδεμα).

## 1.3.1 Χαρακτηριστικά Διαβρωτικού Περιβάλλοντος

Σε κάθε περίπτωση το διαβρωτικό σύστημα είναι ετερογενές και η διάβρωση εμφανίζεται στη διεπιφάνεια. Επομένως ο κατεξοχήν κρίσιμος παράγων στη εξέλιξη του φαινομένου από πλευράς

υλικού είναι η επιφανειακή του κατάσταση.

#### Με κριτήριο το υλικό

Παράμετροι που επηρεάζουν κατά περίπτωση τη διάβρωση είναι :

• η χημική σύστασή του

• η δομή του (π.χ. κρυσταλλογραφία, μέγεθος κόκκων – grain size)

 η μέθοδος και οι συνθήκες χύτευσης (π.χ. χρόνος απόψυξης, ανόπτηση – annealing, Gluehen, ανακρυστάλλωση – recrystallization)

• οι μηχανικές κατεργασίες (π.χ. σφυρηλάτηση – forging, εν ψυχρώ κατεργασία – cold working)

η τελική επεξεργασία της επιφάνειας (π.χ. λείανση- grinding, στίλβωση-polishing

#### Με κριτήριο το διαβρωτικό περιβάλλον

Οι παράμετροι της διάβρωσης είναι πολλές, εκτός των καθαρά χημικών, φυσικών ή ηλεκτροχημικών όπως το pH (όξινο, ουδέτερο, αλκαλικό), το είδος των εν διαλύσει ιόντων (π.χ. Cl., SO4 2-, HCO3 -, NH4+), η αγωγιμότητα του διαβρωτικού μέσου, η παρουσία ή όχι διαλυμένου οξυγόνου, η θερμοκρασία. Η διάβρωση επηρεάζεται και από παραμέτρους όπως η ακινησία ή η ροή του διαβρωτικού μέσου, η μηχανική καταπόνηση μόνιμη ή περιοδική που επιβάλλεται στο υλικό από το περιβάλλον, η παρουσία ζώντων οργανισμών (π.χ. μάκρο-οργανισμοί στο θαλάσσιο περιβάλλον, βακτηρίδια στο έδαφος) κ.α. Συνήθως υπάρχει επαλληλία των προηγούμενων παραμέτρων στα συστήματα διάβρωσης. Στην πράξη μπορούν να συνυπάρχουν δύο ή και τρεις μηχανισμοί διάβρωσης που δρουν άμεσα ή έμμεσα με αποτέλεσμα η διάγνωση των αιτίων της διάβρωσης να είναι εξαιρετικά δύσκολη σε ορισμένες περιπτώσεις.

Κοινό χαρακτηριστικό όλων των μορφών διάβρωσης είναι η επιφανειακή αλλοίωση των υλικών με επιπτώσεις που η βαρύτητά τους εξαρτάται από τις απαιτήσεις λειτουργίας του υλικού. Η επιφανειακή αλλοίωση οφείλεται στα προϊόντα διάβρωσης που είναι το αποτέλεσμα χημικής ή ηλεκτροχημικής δράσης μεταξύ υλικού και περιβάλλοντος. Τα προϊόντα της διάβρωσης είτε συσσωρεύονται στην επιφάνεια καλύπτοντάς την τοπικά ή σε όλη την έκταση της, είτε διαφεύγουν προς το διαβρωτικό περιβάλλον, χωρίς να αποκλείονται και τα δύο. Σε κάθε πάντως περίπτωση τα προϊόντα αυτά είναι χημικώς διάφορα u945 από ότι το μέταλλο ή το κράμα. Έτσι εξηγείται και ο ορισμός της διάβρωσης από πολλούς συγγραφείς ως «απώλεια υλικού». Το μέταλλο ή τα συστατικά του κράματος βρίσκονται σε μηδενική οξειδωτική βαθμίδα (Meo), ενώ τα προϊόντα διάβρωσης σε υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα (Men+). Τα προϊόντα της διάβρωσης από χημική άποψη είναι οξείδια, υδροξείδια ή άλατα και εξαρτώνται από τη χημική σύσταση κυρίως του υλικού αλλά και του διαβρωτικού περιβάλλοντος. Στα κράματα ιδίως λόγω των πολλών συστατικών τους απαιτείται συστηματική χημική ανάλυση για τη διευκρίνιση της σύστασής τους.

Η οξείδωση των μετάλλων, δηλαδή η τάση τους να δώσουν ηλεκτρόνια είναι δράση αυθόρμητη, αλλά και συνυφασμένη με αντίστοιχη αναγωγική δράση. Επομένως η προστασία από τη διάβρωση στοχεύει στην ανάσχεση των οξειδοαναγωγικών αυτών δράσεων του διαβρωτικού συστήματος με την καταλληλότερη κατά περίπτωση μέθοδο.

#### 1.4 Σημασία Διάβρωσης

Οι επιπτώσεις της διάβρωσης από οικονομική άποψη είναι προφανείς. Αρκεί να αναφερθεί η πλέον γνωστή περίπτωση διάβρωσης στην πράξη, το σκούριασμα του σιδήρου με προϊόν τη σκουριά. Υπολογίζεται ότι το 1/4 περίπου της παγκόσμιας παραγωγής σιδήρου και χάλυβα καταστρέφεται από τη διάβρωση. Η τεράστια αυτή απώλεια θα μπορούσε να αποφευχθεί σε σημαντική έκταση (25-30% περίπου) αν αξιοποιούνταν κατάλληλα οι υπάρχουσες επιστημονικές γνώσεις προστασίας. Σήμερα η διάβρωση και η προστασία τείνουν να εξελιχθούν σε αυτόνομους επιστημονικούς κλάδους. Η διάβρωση και η προστασία, όπως πολλοί σύγχρονοι επιστημονικοί κλάδοι, έχουν τις ρίζες τους στις κλασικές επιστήμες της χημείας, φυσικοχημείας (και ιδιαίτερα της ηλεκτροχημείας) της μεταλλογνωσίας/μεταλλουργίας και δέχονται ισχυρές επιδράσεις από την επιστήμη των υλικών, τη γημεία των πολυμερών και τη φυσική των επιφανειών. Συνεπώς το γνωστικό αντικείμενο τους είναι σε μεγάλο βαθμό διεπιστημονικό. Τα προηγούμενα εξηγούν επίσης τη διασπορά των πηγών πληροφόρησης για θέματα διάβρωσης και προστασίας σε διάφορους επιστημονικούς κλάδους. Πάντως τη τελευταία εικοσαετία, η διάβρωση και προστασία τείνει να ενταχθεί διεθνώς στο ευρύτερο επιστημονικό πεδίο της Επιστήμης και Τεχνικής των Υλικών (Material Science and Engineering). Τέλος, πρέπει να τονιστεί ο έντονα πειραματικός χαρακτήρας του αντικειμένου τόσο στον έλεγχο της αντοχής σε διάβρωση των υλικών σε δεδομένο διαβρωτικό περιβάλλον όσο και στις μεθόδους προστασίας.

#### 1.5. Τύποι Διάβρωσης-Μορφολογία

Δεν υπάρχει ενιαία συστηματική κατάταξη των τύπων της διάβρωσης στη βιβλιογραφία, διότι δεν χρησιμοποιούνται πάντοτε τα ίδια κριτήρια κατάταξης. Στο DIN 50900 γίνεται η γενική διάκριση μεταξύ διάβρωσης με και χωρίς μηχανική καταπόνηση. Η διάβρωση χωρίς μηχανική καταπόνηση υποδιαιρείται σε 18 τύπους ενώ με μηχανική καταπόνηση σε 6 τύπους. Σε γενικές γραμμές με κριτήριο τη γεωμετρική κατανομή της διάβρωσης στην επιφάνεια χωρίς μηχανική καταπόνηση διακρίνουμε 2 τύπους, **την ομοιόμορφη ή γενική** ( uniform, general corrosion) αν η επιφάνεια του μετάλλου καλύπτεται από ομοιόμορφο στρώμα διάβρωσης, όπως π.χ. στην αμαύρωση (tarnishing) ή η μεταλλική επιφάνεια διαλύεται ομοιόμορφα (ταχύτητα διάβρωσης σταθερή σε όλη την επιφάνεια) όπως π.χ. κατά τη διάλυση μετάλλων σε οξέα, και **την τοπική διάβρωση** (localized corrosion), όταν η προσβολή είναι εντοπισμένη σε ορισμένες περιοχές της επιφανείας, δηλαδή υπάρχουν διαφορετικές ταχύτητες διάβρωσης στην επιφάνεια. Εδώ η προσβολή μπορεί να εξειδικευθεί ανάλογα με τη μορφή (ρωγμές, cracks, Risse, αβαθείς οπές/ κοιλότητες) ή την έκτασή της, οπότε διακρίνουμε διάβρωση με βελονισμούς ή σημειακή ή με οπές, όπως π.χ. στον ανοξείδωτο χάλυβα παρουσία χλωριόντων, διάβρωση νηματοειδή (filiform corrosion ) όπως π.χ. κάτω από λεπτούς υμένες χρωμάτων σε βαμμένα φύλλα αλουμινίου ή και χάλυβα κ.ο.κ. Η τοπική διάβρωση είναι γενικά ο συνήθης τύπος διάβρωσης στις βαμμένες επιφάνειες.

Η σημαντικότερη μορφή διάβρωσης που εμφανίζεται σε προστατευμένες επιφανειακά μεταλλικές κατασκευές είναι η τοπική, π.χ. σε θερμοσίφωνες ή θερμοδοχεία προστατευμένα με επισμάλτωση. Η τοπική διάβρωση παρατηρείται εξαιτίας ατελειών (π.χ. πόρων) της προστατευτικής επικάλυψης, σε υπόγειες σωληνώσεις (αερίων, υγρών καυσίμων) εξαιτίας ελαττωμάτων της επένδυσης (ασφαλτούχα υλικά, linings). Επίσης έχουν παρατηρηθεί τοπικές διαβρώσεις, που εξαρτώνται από τη διαβρωτικότητα του εδάφους. Τοπικές διαβρώσεις έχουν συχνά διαπιστωθεί στις υδραυλικές εγκαταστάσεις οικιών, στις σωληνώσεις/συνδέσεις των ηλιακών θερμοσιφώνων, στα δίκτυα θερμού/ ψυχρού βιομηχανικού νερού, σε εξοπλισμό χημικών βιομηχανιών όπως μεταλλάκτης θερμότητας κλπ. Σε αντίθεση με την ομοιόμορφη διάβρωση, στην τοπική διάβρωση δεν έχει σημασία η συνολική απώλεια του υλικού, αλλά παράμετροι όπως ο αριθμός οπών ανά μονάδα επιφανείας, βάθος και σχήμα οπής ή ρωγμής, κ.λπ. Η τοπική διάβρωση είναι ιδιαίτερα επικίνδυνη για σημαντικά κατασκευαστικά Υλικά, όπως ο σίδηρος, ανοξείδωτος ή όχι και το αλουμίνιο, διότι μπορεί να οδηγήσει σε καταστροφή ή σε αχρήστευση μιας κατασκευής π.χ. τρύπημα μιας σωλήνωσης ή μιας δεξαμενής. Η οικονομική ζημιά που προκύπτει από τη διάβρωση στις περιπτώσεις αυτές είναι σημαντική και αφορά τη δαπάνη αντικατάστασης του υλικού, έξοδα τοποθέτησης και απώλεια παραγωγικού χρόνου (αν η βλάβη συμβεί σε παραγωγική μονάδα). Για τους λόγους αυτούς η προστασία από τη διάβρωση δεν πρέπει να

θεωρείται πολυτέλεια

#### 1.6 Διάβρωση Χωρίς Μηχανική Καταπόνηση

#### 1.6.1 ΧημικήΔιάβρωση

Μέταλλα τα οποία στην ηλεκτροχημική σειρά χαρακτηρίζονται με αρνητικό δυναμικό διαλύονται στα οξέα με έκλυση αερίου υδρογόνου π.χ.  $Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + H_2$ . Από την εξίσωση φαίνεται ότι ηλεκτρόνια αποσπώνται από το μέταλλο και προσλαμβάνονται από τα H+.

Fe → Fe<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup> και 2H<sup>+</sup> + 2e<sup>-</sup> → H<sub>2</sub>. Το μέταλλο διαλύεται υπό μορφή ιόντων που μεταβαίνουν στο διάλυμα. Χαρακτηριστικό της μορφής αυτής της διάβρωσης είναι ότι η οξειδοαναγωγική δράση τελείται σε ένα κλειστό χημικό σύστημα και τα ηλεκτρόνια δεν οδεύουν μέσα στο μέταλλο. Ο Fe χαρακτηρίζεται εδώ ως μικτό ηλεκτρόδιο διότι σ' αυτό εξελίσσονται δύο ηλεκτροδιακές δράσεις και κατ' αναλογία το δυναμικό του ως μικτό (mixed potential, Mischpotential). Η χημική διάβρωση μπορεί να εξελιχθεί και σε ηλεκτροχημική αναλόγως των συνθηκών. Τα αποτελέσματα της χημικής διάβρωσης είναι συνήθως μια ομοιόμορφη διάλυση της επιφάνειας του μετάλλου.



Εικόνα1.1 : Χημική διάβρωση

#### 1.6.2 Γαλβανική Διάβρωση

Όταν δύο διαφορετικά μέταλλα βρίσκονται σε αγώγιμη επαφή μεταξύ τους σε διαβρωτικό περιβάλλον τότε διαβρώνεται σχεδόν αποκλειστικά το αγενέστερο μέταλλο. Η μορφή αυτή διάβρωσης είναι καθαρά ηλεκτροχημική και ονομάζεται γαλβανική (corrosion, couple action, galvanische Korrosion) ή επαφής (galvanic contact corrosion, Kontaktkorrosion). Το αγενέστερο μέταλλο μεταβαίνει υπό μορφή ιόντων στο περιβάλλον ενώ τα ηλεκτρόνια που ελευθερώνονται καταναλίσκονται στην επιφάνεια π.χ από υδρογονοϊόντα του ηλεκτρολύτη ή διαλυμένο οξυγόνο. Στο σχήμα φαίνεται η περίπτωση της διάβρωσης επαφής σε όξινο περιβάλλον.





Εικόνα 1.2 : Γαλβανική διάβρωση

## 1.6.3 Ηλεκτροχημική Διάβρωση

Σχήμα 1.1: Γαλβανική διάβρωση

Τόσο η χημική όσο και η γαλβανική διάβρωση που εξετάστηκε προηγουμένως ερμηνεύονται σχετικώς εύκολα. Δυσχερέστερη είναι η ερμηνεία της κλασικής «ηλεκτροχημικής» διάβρωσης όπου ένα εξωτερικά τουλάχιστον ομογενές μέταλλο ή κράμα βρίσκεται σε επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον. Το είδος αυτό της διάβρωσης είναι σύνηθες στην υγρή ατμόσφαιρα, στο νερό, στη θάλασσα και διαλύματα ηλεκτρολυτών. Η φύση της είναι κατά βάση ηλεκτροχημική και ερμηνεύεται με τη δημιουργία θέσεων διαφορετικού δυναμικού στην επιφάνεια του μετάλλου ή κράματος.



Εικόνα1.3 : Ηλεκτροχημική διάβρωση

#### 1.6.4 Διάβρωση με μηχανισμό υδρογόνου

Στη διάβρωση του τύπου αυτού εξετάζεται με λεπτομέρεια η εξέλιξη της καθοδικής δράσης  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ . Το σχήμα βέβαια της αντίδρασης όπως δόθηκε είναι πολύ απλουστευμένο γιατί το ιόν του υδρογόνου σε υδατικό διάλυμα βρίσκεται στη μορφή του υδροξονίου.

 $H^+ + H_2O \rightarrow H_3O^+$ υδροξόνιο. Ο συνολικός μηχανισμός της δράσης είναι γνωστός στην ηλεκτροχημεία ως μηχανισμός Volmer-Tafel. [Kaesche ].

#### 1.6.5 Διάβρωση με μηχανισμό οξυγόνου

Όταν το διαβρωτικό περιβάλλον περιέχει επαρκές οξυγόνο σε διαλυμένη μορφή είναι δυνατές οι ακόλουθες δράσεις:  $O_2+4H$  + 4  $e^+ \rightarrow 2$  H<sub>2</sub>0 όξινο διάλυμα 1) και  $O_2$  + 4 $e^-$  + 2H<sub>2</sub>  $O \rightarrow 4OH$ ουδέτερο ή αλκαλικό διάλυμα (2). Κατά την εξέλιξη της διάβρωσης το διάλυμα γίνεται αλκαλικό. Η διάβρωση με την μηχανισμό οξυγόνου είναι δυνατόν να παρατηρηθεί σε επιφάνεια Fe<sup>2+</sup> με ανίχνευση των Fe<sup>2+</sup> και OH<sup>-</sup>. Τα μεν OH<sup>-</sup> ανιχνεύονται με δείκτη φαινολοφθαλεΐνης, η οποία στην αλκαλική περιοχή έχει κόκκινο χρώμα ενώ τα ιόντα του σιδήρου Fe<sup>2+</sup> με το διάλυμα του σύμπλοκου άλατος K<sub>3</sub>Fe(CN)<sub>6</sub> οπότε σχηματίζεται χαρακτηριστικό μπλε χρώμα (μπλε του Turnbull).

#### 1.6.6 Εκλεκτική διάβρωση – αποσάθρωση ορίων των κόκκων

Σε ορισμένα πολυφασικά κράματα όπως τα κράματα του χαλκού (ορείχαλκος, brass, Messinng, μπρούντζος, bronze) παρατηρείται εκλεκτική διάλυση επιμέρους συστατικών συνήθως των αγενέστερων, οπότε τα ευγενέστερα συστατικά παραμένουν ως πορώδης σκελετός. Το είδος αυτό χαρακτηρίζεται ως εκλεκτική διάβρωση (selective corrosion, selektive Korrosion). Ένα από τα γνωστότερα παραδείγματα αυτής της μορφής διάβρωσης είναι η αποψευδαργύρωση (dezincification, Entzinkung) του ορειχάλκου (Cu-Zn) όπου παρατηρείται εκλεκτικά η διάλυση του ψευδαργύρου. Στις θέσεις όπου εκλεκτικά διαλύεται ο ψευδάργυρος αποτίθεται ο χαλκός σε σπογγώδη μορφή με αποτέλεσμα ο ορείχαλκος να χάσει την αντοχή του. Μια γνωστή επίσης περίπτωση είναι η αποκαλούμενη σπογγίωση (graphitic corrosion, Spongiose) του φαιού χυτοσιδήρου (grey cast iron,

Gusseisen). Ο χυτοσίδηρος προσβάλλεται εκλεκτικά με διάλυση του φερρίτη και του περλίτη. Διατηρείται η αρχική μορφή του αντικειμένου, όχι όμως η μηχανική του αντοχή. Μορφή επίσης εκλεκτικής διάβρωσης με μεγάλη πρακτική σημασία μπορεί να θεωρηθεί και η περικρυσταλλική διάβρωση ή αποσάθρωση των ορίων των κόκκων (grain disintegration, Kornzerfall). Τα τεχνικά υλικά (μέταλλα, κράματα) είναι πολυκρυσταλλικά, δηλαδή αποτελούνται από πολλούς μικρούς κρυσταλλίτες – κόκκους που δομούν τελικά το υλικό. Στην περικρυσταλλική διάβρωση αν και η απώλεια υλικού είναι σχετικά μικρή, οι κρύσταλλοι χάνουν τη συνοχή τους με αποτέλεσμα την επιφανειακή αποσάθρωση του υλικού. Αυτή μορφή διάβρωσης είναι χαρακτηριστική στους ωστενιτικούς χάλυβες χρωμίου/ νικελίου.

Η ερμηνεία του φαινομένου στηρίζεται στη δημιουργία τοπικών γαλβανικών στοιχείων, επειδή η συγκέντρωση χρωμίου στα όρια των κόκκων είναι μικρότερη από ότι στο εσωτερικό τους, με αποτέλεσμα τα όρια των κόκκων να καθίστανται ανοδικά (διάλυση), ενώ το εσωτερικό των κόκκων να είναι καθοδικό. Η χημική σύνθεση του κράματος, οι συνθήκες χύτευσης και οι θερμικές κατεργασίες (ανόπτηση) είναι οι κρίσιμοι παράγοντες για την αντιμετώπιση αυτής της

μορφής διάβρωσης στα κράματα. Η αποσάθρωση των κόκκων μπορεί να είναι εκτός από περικρυσταλλική (intergranular corrosion, interkristalline Korrosion) και ενδοκρυσταλλική

(transgranular corrosion, transkristalline Korrosion), όπως φαίνεται στο Σχήμα 1.2 (I) και (II).





Σχήμα 1.2 : (Ι) Περικρυσταλλική διάβρωση και (ΙΙ) Ενδοκρυσταλλική διάβρωση



Εικόνα 1.4: Περικρυσταλλική διάβρωση





Περικρυσταλλική διάβρωση έχει επίσης παρατηρηθεί σε ευαισθητοποιημένους χρωμιομαγγανιούχους χάλυβες, υπό εφελκυστική μηχανική καταπόνηση, σε σχεδόν ουδέτερο νερό. Το ίδιο φαινόμενο αναφέρεται βιβλιογραφικά και για κράματα αλουμινίου.

#### 1.7 Διάβρωση από μηχανικά αίτια στο διαβρωτικό περιβάλλον

#### 1.7.1 Ρευστομηχανική

Η διάβρωση αυτή εμφανίζεται σε μεταλλικά υλικά, όπου το διαβρωτικό περιβάλλον είναι υγρό σε κίνηση και μάλιστα σε τυρβώδη ροή (turbulent flow, Turbulenz). Παρατηρείται συχνά σε κράματα Fe εξαιτίας της ροής με αποτέλεσμα την περαιτέρω προσβολή της επιφάνειας



Σχήμα 1.3: Ρευστομηχανική διάβρωση (λόγω ροής του διαβρωτικού μέσου)

Η μορφή αυτή διάβρωσης μπορεί να εμφανιστεί σε μεταλλικές σωληνώσεις νερού (νερό ύδρευσης, θέρμανσης, ψύξης, κ.α.) όπου τα προϊόντα της διάβρωσης εμπλέκονται συχνά με αποθέσεις αλάτων από το νερό ή σε μεταλλικά υλικά εκτεθειμένα στη ροή υγρών (π.χ. σε δικλείδες/βάνες ύδρευσης). Στην φωτογραφία που ακολουθεί (Εικόνα 1.6) φαίνεται η ρευστομηχανική διάβρωση σωλήνωσης.



Εικόνα 1.6 : Ρευστομηχανική διάβρωση σωλήνα ΕΥΔΑΠ

#### 1.7.2 Μηχανική σπηλαιώδης διάβρωση

Όπως και η ρευστομηχανική διάβρωση έτσι και η σπηλαιώδης, ο μηχανισμός της οποίας φαίνεται στο παρακάτω σχήμα, οφείλεται σε μηχανικά αίτια. Η ορολογία της προέκυψε από τη μορφή προσβολής (σπηλαιώδης, cavitation, Kavitation). Συνήθως εμφανίζεται σε τουρμπίνες, έλικες πλοίων, πτερύγια αντλιών κ.λπ. . Ως προς την ερμηνεία του φαινομένου έχουν διατυπωθεί δύο απόψεις:

Σύμφωνα με την πρώτη η διάβρωση με ποικίλη μορφολογία (εσοχή, σπήλαια, κρατήρες) αποδίδεται σε τοπική εξάχνωση υλικού λόγω υποπίεσης. Στα σημεία που δημιουργείται υποπίεση έχει ως αποτέλεσμα την εκλεκτική εξάχνωση μετάλλου από τα ενεργά κέντρα (aktive Zentren) της επιφανείας. Κατά την δεύτερη άποψη το φαινόμενο αποδίδεται στη δημιουργία στο ταχύτατα ρέον νερό



φυσαλίδων που περιέχουν οξυγόνο (από το εν διαλύσει νερό) και υδρατμό σε πολύ χαμηλή πίεση. Η ρήξη των φυσαλίδων συνοδεύεται από ισχυρότατες πιέσεις που μηχανικά αποκολλούν το υλικό στην επιφάνεια (εξάρσεις). Υπέρ της δεύτερης άποψης συνηγορεί το γεγονός ότι παρεμφερείς μορφές αποκολλήσεων έχουν παρατηρηθεί και σε μη μεταλλικά υλικά. Αν και το φαινόμενο αποδίδεται και στις δύο περιπτώσεις σε μηχανικά αίτια, δεν πρέπει να αγνοηθεί το γεγονός ότι οι προστατευτικές επιφανειακές στοιβάδες προϊόντων διάβρωσης, λόγω των

μεταβολών της πίεσης, τείνουν ευκολότερα να αποκολληθούν από τη μεταλλική επιφάνεια και κατά συνέπεια να επιταχυνθεί η φθορά του υλικού. Πάντως στην φθορά του υλικού η συμβολή του μηγανικού παράγοντα είναι πολύ μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή του ηλεκτροχημικού.



Σχήμα 1.4: Μηχανισμός δημιουργίας σπηλαίωσης



Εικόνα1.7 : Σπηλαίωση σε προπέλα

#### 1.7.3 Διάβρωση από μηχανική καταπόνηση

Είναι από παλαιά γνωστό ότι, μεταλλικά εξαρτήματα που εκτίθενται σε μηχανικές τάσεις είναι επιρρεπή στη διάβρωση. Εξάλλου αργότερα έγινε κατανοητό ότι κρυσταλλικές ατέλειες δομής έχουν την τάση να οδεύουν προς την επιφάνεια του κρυστάλλου. Η επιβολή μηχανικών τάσεων αυξάνει κατά πολύ τον αριθμό των κρυσταλλικών ατελειών δομής στην επιφάνεια και επομένως διευκολύνεται η ανοδική επιφανειακή διάλυση που τελικά οδηγεί στη δημιουργία ρηγματώσεων. Όπως υποδηλώνει ο όρος πρόκειται για διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση που προκύπτει από συνδυασμένη δράση χημικών ή ηλεκτροχημικών διαβρωτικών παραγόντων και μηχανικών τάσεων, που προϋπάρχουν στο υλικό ή επιβάλλονται εξωτερικά. Η έναρξη της διάβρωσης μπορεί να έχει αίτια είτε μηχανικά τα οποία στη συνέχεια προκαλούν την ηλεκτροχημική δράση, είτε ηλεκτροχημικά που αρχικά επηρεάζουν τη μηχανική αντοχή του υλικού, το οποίο στη συνέχεια διαβρώται υπό την επίδραση πρόσθετων μηχανικών τάσεων. Ασχέτως μηχανισμού εμφανίζονται τελικά στο υλικό ρηγματώσεις (cracks, Risse) που αναπτύσσονται καθέτως προς τη διεύθυνση των μηχανικών τάσεων. Το φαινόμενο εμφανίζεται σε ποικιλία μεταλλοκραμάτων (αλουμίνιο –χάλυβας). Μια ιδιαίτερη αλλά σπάνια περίπτωση αποτελεί ο ορείχαλκος (κράμα Cu-Zn), ο οποίος μπορεί να υποστεί διάβρωση η οποία χαρακτηρίζεται ως εποχιακή. Ρηγματώσεις μπορούν να εμφανισθούν σε μεταλλικά υλικά από συνδυασμό ρηγμάτωση (season cracking) με κύρια παράμετρο την εποχιακή μεταβολή της υγρασίας εφελκυστικών τάσεων σε περιβάλλον με υδρόθειο και νερό. Οι ρηγματώσεις αυτές μπορεί να οδηγήσουν σε ψαθυρή θραύση του υλικού. Η μορφή αυτή διάβρωσης χαρακτηρίζεται ως διάβρωση υπό μηχανική καταπόνηση σε θειούχο περιβάλλον.





Εικόνα 1.8 : Διάβρωση λόγω μηχανικής καταπόνησης (I) , (II)

# 1.8. Άλλα είδη διάβρωσης

Εκτός των ήδη αναφερθέντων υπάρχουν ακόμη και τα εξής είδη διάβρωσης:

# Διάβρωση μέσω ρευμάτων διαφυγής

Η περίπτωση αυτή διάβρωσης μπορεί να παρατηρηθεί σε οποιαδήποτε μεταλλική κατασκευή ή σωλήνωση υπόγεια ή όχι που γειτνιάζει με γειωμένες πηγές συνεχούς ρεύματος. Τα ρεύματα διαφυγής εισέρχονται από μια περιοχή της μεταλλικής κατασκευής και εξέρχονται από μια άλλη με αποτέλεσμα τη δημιουργία ανοδικών και καθοδικών περιοχών. Στις ανοδικές περιοχές η διάβρωση είναι έντονη και μπορεί να οδηγήσει στην αχρήστευση της εγκατάστασης ή της σωλήνωσης. Διαβρώσεις του τύπου αυτού έχουν παρατηρηθεί σε σωληνώσεις που γειτνιάζουν με μεταλλικές κατασκευές καθοδικά προστατευμένες. Αντίστοιχη περίπτωση προς τη διάβρωση μέσω ρευμάτων διαφυγής μπορεί να εμφανιστεί στις οικιακές υδραυλικές εγκαταστάσεις. Παλαιότερα συνηθίζονταν οι οικιακές ηλεκτρικές

συσκευές να γειώνονται μέσω του υδραυλικού δικτύου. Εννοείται ότι και τώρα οι συσκευές πρέπει να γειώνονται για λόγους ασφαλείας αλλά ανεξάρτητα από το υδραυλικά δίκτυο.

#### Θερμογαλβανική διάβρωση

Η μορφή αυτή διάβρωσης είναι παρόμοια προς τη γαλβανική διάβρωση. Το γαλβανικό στοιχείο δημιουργείται από θερμοκρασιακή διαφορά, εξαιτίας ανομοιόμορφης θέρμανσης ή ψύξης μεταλλικών επιφανειών.

#### Βιολογική διάβρωση

Έχουν διαπιστωθεί στην πράξη περιπτώσεις όπου βιολογικοί παράγοντες έχουν έμμεση επίδραση στο σύστημα της διάβρωσης. Σε υπόγειες μεταλλικές σωληνώσεις ή κατασκευές παρατηρήθηκε αύξηση της ταχύτητας της διάβρωσης μέσω επέμβασης αναερόβιων βακτηριδίων στο έδαφος που ανάγουν θειικά ανιόντα του συστήματος προς θειούχα Το υδρογόνο της ως άνω αντίδρασης προέρχεται από την καθοδική αντίδραση της αναγωγής Η+ ή κυτταρίνη ή σάκχαρα ή ακόμα και άλλες οργανικές ενώσεις που βρίσκονται στο έδαφος. Το αποτέλεσμα των δράσεων αυτών είναι η επιτάχυνση της ανοδικής δράσης (διάβρωση). Ο τύπος αυτός της διάβρωσης χαρακτηρίζεται ως βιολογική διάβρωση. Περίπτωση επιτάχυνσης της διάβρωσης εξαιτίας της παρουσίας θειοναγωγικών βακίλων διαπιστώθηκε σε υπόγειο αρδευτικό έργο στη βορειοδυτική Ελλάδα. Διαβρώθηκαν σε σύντομο γρονικό διάστημα οι κογλίες (μπουλόνια) που είγαν γρησιμοποιηθεί στους μεταλλικούς συνδέσμους αμιαντοτσιμεντοσωλήνων. Οι κοχλίες/μπουλόνια ήταν χαλύβδινοι και είχαν επιψευδαργυρωθεί ή και επικαδμιωθεί. Η παρουσία των θειοαναγωγικών βακίλων ανιχνεύθηκε μέσω κατάλληλου αντιδραστηρίου. Παρεμφερείς επιδράσεις έχουν αναφερθεί σε σωληνώσεις μεταφοράς πετρελαίου ή και στο έδαφος πετρελαιοπηγών με αερόβια βακτηρίδια που προκαλούν οξείδωση θειούχων ενώσεων ή στοιχειακού θείου δηλαδή μετατροπή τους σε θειϊκές. Οι βάκιλοι αυτοί ονομάζονται θειοοξειδωτικοί. Η δράση αυτή ευνοείται σε χαμηλό pH προκαλώντας υψηλή συγκέντρωση θειικού οξέος. Έχει επίσης παρατηρηθεί σε αγωγούς αποβλήτων (περιέχουν οργανικές ενώσεις που διασπώνται, παράγοντας θειούχες) δημιουργία όξινου διαβρωτικού περιβάλλοντος το οποίο προσβάλλει τους τσιμεντοσωλήνες.[1]

# 2. Αεροπορικοί Κινητήρες

Στο παρόν κεφάλαιο γίνεται αρχικά μια ιστορική αναδρομή της εξέλιξης των αεροπορικών κινητήρων μέχρι σήμερα. Περιγράφεται συνοπτικά ο τρόπος λειτουργίας τους καθώς επίσης τα πλεονεκτήματα και μειονεκτήματα που παρουσιάζουν. Η λειτουργία των αεροπορικών κινητήρων βασίζεται στην αρχή της αεριώθησης μια έννοια η οποία όπως θα δούμε παρακάτω ήταν γνωστή από την αρχαιότητα. Ανατρέχοντας την Ιστορία δε μπορεί να εντοπισθεί ποιος ήταν εκείνος στον οποίο ανήκει το προνόμιο της ανακάλυψης της αρχής της αεριώθησης (jet propulsion). Ο όρος *Jet* **Propulsion** είναι η κίνηση που παράγεται από τη διέλευση εκτόξευσης των υγρών (π.χ. αέρας ή νερό) προς την αντίθετη κατεύθυνση απο την κατεύθυνση της κίνησης. Με τη διατήρηση της ορμής, το κινούμενο σώμα ωθείται προς την αντίθετη κατεύθυνση με την εκτόξευση.

# 2.1 Ιστορική Εξέλιξη

Ο Έλληνας επιστήμονας Ήρωνας, που έζησε στην Αλεξάνδρεια τον 1ο αιώνα μ.Χ., λαμβάνει πολλές φορές την τιμή να αναφέρεται ως εκείνος που πραγματοποίησε την πρώτη εφαρμογή της αεριώθησης. Ο Ήρωνας επινόησε και κατασκεύασε μία μηχανή, γνωστή ως μηχανή του Ήρωνα ή αιολοπύλη (Hero's aeolipile), η οποία θεωρείται πρόδρομος των αεριοστρόβιλων κινητήρων. Πιθανώς να είχε τη μορφή που φαίνεται στα Σχήματα 2.1, 2.2. Ένα κλειστό δοχείο με νερό θερμαινόταν ώστε να παραχθεί ατμός. Αυτός μεταφερόταν μέσω δύο κάθετων σωλήνων σε μία σφαίρα, η οποία έφερε αυλούς στη διεύθυνση της ακτίνας της. Καθώς η σφαίρα γέμιζε με ατμό, περιστρεφόταν και ο ατμός εύρισκε οδό διαφυγής από τους ακτινικούς αυλούς.



Σχήμα 2.1 Μηχανή του Ήρωνα



Σχήμα 2.2 Μηχανή του Ήρωνα

Στην Κίνα, τον 8ο αιώνα μ.Χ. χρησιμοποιούσαν βεγγαλικά, η λειτουργία των οποίων στηρίζεται στο γνωστό ως τρίτο νόμο του Νεύτωνα: **«Σε κάθε δράση αντιστοιχεί μία ίση και αντίθετη, σε φορά, αντίδραση»**. Το 1232 στην Κίνα χρησιμοποιήθηκε για πρώτη φορά ένα όπλο που ονομαζόταν «Βέλος του ιπτάμενου πυρός» που προωθούταν με πυρίτιδα. Το 1505 μ.Χ. ο Ιταλός Leonardo Da Vinci σχεδίασε μία μηχανή, η οποία χρησιμοποιήθηκε αργότερα για το ψήσιμο φαγητού μέσα σε καμίνι. Το 1629 ο Ιταλός μηχανικός Govanni Branca σχεδίασε τον πρώτο, ουσιαστικά, στρόβιλο. Ατμός, παραγόμενος σε θερμαινόμενο δοχείο, περιέστρεφε δίσκο που έφερε κοιλότητες στην περιφέρειά του. Η περιστροφή του δίσκου μεταφερόταν μέσω συστήματος γραναζιών σε άλλον άξονα Σχήμα 2.3.



Σχήμα 2.3 Στρόβιλος του Branca

Ο Ισαάκ Νεύτων, βασισμένος στον τρίτο νόμο του, σχεδίασε το 1687 ένα όχημα το οποίο κινούταν με ώθηση παραγόμενη από ατμό Σχήμα 2.4. Το μειονέκτημα ήταν ότι το όχημα διέθετε πολύ μικρή ισχύ. Ο σχεδιασμός παρόμοιου οχήματος χρεώνεται και στον Ολλανδό Willem Jako Gravesande.



Σχήμα 2.4 αυτοκινούμενο όχημα του Newton

Το 1791 ο Άγγλος John Barber σχεδίασε ένα σύστημα το οποίο λειτουργούσε με το θερμοδυναμικό κύκλο του σύγχρονου αεριοστρόβιλου κινητήρα . Το 1808 ο Άγγλος John Bumbell κατασκεύασε έναν αεριοστρόβιλο παρόμοιο με τους σημερινούς, με χωρίς σταθερά πτερύγια. Αρκετές ομοιότητες με τους αεριοστρόβιλους της εποχής μας παρουσίαζε και ο κινητήρας που κατασκεύασε το 1837 ο Γάλλος Bresson.

Το 1850 ο Fernihough επινόησε τον πρώτο αεριοστρόβιλο κινητήρα που είχε τη δυνατότητα να χρησιμοποιεί ως εργαζόμενα μέσα ατμό ή αέρα. Η κατασκευή του πρώτου αεριοστρόβιλου που λειτούργησε με αέρα, ξεφεύγοντας από τη χρήση του ατμού, ανήκει στον F. Stoltz, το 1872. Το 1900 ο Sanford Moss κατέθεσε αρκετές νέες ιδέες πάνω στη λειτουργία των αεριοστροβίλων Σχήμα 2.5. Αργότερα, δουλεύοντας για την General Electric εφάρμοσε τις ιδέες του πάνω στη σχεδίαση των στρόβιλο-υπερπληρωτών (turbo-superchargers), βασιζόμενος σε κάποιες ιδέες του Γάλλου μηχανικού Rateau. Οι κατασκευές του Moss επηρέασαν το μηχανικό Frank Whittle ο οποίος το 1930 κατοχύρωσε την κατασκευή που θεωρείται ο πρώτος επιτυχημένος αεριοστρόβιλος κινητήρας για την κίνηση αεροσκάφους Σχήμα 2.6. Παράλληλα, ο Γερμανός μηχανικός Hans Von Ohain σχεδίασε και κατασκεύασε έναν κινητήρα αεριώθησης (jet engine) Σχήμα 2.7. Ο οποίος δοκιμάστηκε, με επιτυχία, στις 27 Αυγούστου 1939 στο αεροσκάφος Heinkel He-178. Αυτή αναγνωρίζεται, πρακτικά, ως η πρώτη πτήση αεριωθούμενου αεροσκάφους.



2.5 Ο κινητήρας του Sanford Moss



Σχήμα 2.6 Ο κινητήρας του Whittle

Σχήμα



Σχήμα 2.7 Ο κινητήρας του von Ohain

Στην Αμερική, ήταν μόλις τον Οκτώβριο του 1942 όταν ένα αεροσκάφος χρησιμοποίησε με επιτυχία κινητήρα αεριώθησης (δύο, για την ακρίβεια). Αυτός ήταν ο GE-1A της General Electric, του οποίου η ανάπτυξη βασίστηκε σε σχέδια του Frank Whittle και χρησιμοποιήθηκε στο αεροσκάφος Bell XP-59 «Airacomet». Στην εποχή μας τα επιβατικά, εμπορικά και στρατιωτικά αεροσκάφη χρησιμοποιούν στην πλειοψηφία τους κινητήρες αεριώθησης. Ένα σημαντικό βήμα προόδου ήταν η σχεδίαση και η κατασκευή κινητήρων αεριώθησης που έχουν την ικανότητα να κινούν ένα αεροσκάφος με ταχύτητα μεγαλύτερη από αυτήν του ήχου. Το μαχητικό SR-71 Blackbird πετά με ταχύτητα πέντε φορές μεγαλύτερη από αυτήν του ήχου.

# 2.2 Αρχές Αεροστροβίλου (Gas Turbine)

Ο αεριοστρόβιλος θεωρείται ως ο πιο αποτελεσματικός κινητήρας αεριώθησης που βρίσκεται σε χρήση στην εποχή μας. Χρησιμοποιείται σε αεροσκάφη επιβατικά, εμπορικά και στρατιωτικά. Τα βασικά του μέρη είναι ο συμπιεστής, ο θάλαμος καύσης, ο στρόβιλος και το ακροφύσιο εξαγωγής, όπως φαίνεται στα Σχήματα 2.8, 2.9.



Σχήμα 2. 8 Τα βασικά μέρη του αεριοστρόβιλου



Σχήμα 2. 9 Τα βασικά μέρη του αεριοστρόβιλου

## 2.3 Λειτουργία του Αεροστροβίλου (gas turbine)

Γενικά, ο συμπιεστής αποτελεί το ψυχρό τμήμα του κινητήρα και ο θάλαμος καύσης με το στρόβιλο, το θερμό τμήμα. Μία μάζα αέρα οδηγείται από το τμήμα εισαγωγής στο συμπιεστή. Εκεί συμπιέζεται και οδηγείται στο θάλαμο καύσης. Αναμιγνύεται με το εγχυόμενο καύσιμο και επιτυγχάνεται καύση. Τα παραγόμενα θερμά καυσαέρια εκτονώνονται και οδηγούνται προς την εξαγωγή. Στη διαδρομή αυτήν προκαλούν την περιστροφή του στροβίλου ο οποίος συνδέεται με το συμπιεστή με κοινό άξονα. Στη συνέχεια, τα καυσαέρια συνεχίζουν την εκτόνωσή τους και περνώντας από το ακροφύσιο εξόδου, εξέρχονται από τον κινητήρα έχοντας πολύ μεγαλύτερη ταχύτητα από αυτήν της εισερχόμενης μάζας αέρα. Η διαφορά αυτή μεταξύ των δύο ταχυτήτων προκαλεί την παραγόμενη ώση. Ανάλογα με τον τύπο του αεριοστρόβιλου, χρησιμοποιούνται περισσότεροι από ένας στρόβιλοι. Ο καθένας συνδέεται με τον αντίστοιχο συμπιεστή μέσω ξεχωριστού άξονα. Στην περίπτωση που χρησιμοποιούνται δύο ή τρεις συμπιεστές και στρόβιλοι, αυτοί συνδέονται με συγκεντρικούς άξονες. Οι αεριοστρόβιλοι δηλαδή μπορούν να κατηγοριοποιηθούν, ανάλογα με τον αριθμό των αξόνων τους σε: αεριοστρόβιλους απλού, διπλού και τριπλού άξονα ή τυμπάνου.

Στον αεριοστρόβιλο, η παραγωγή ισχύος είναι ανάλογη του ποσού της θερμότητας που εκλύεται κατά την καύση. Η θερμότητα αυτή δε μπορεί να μετρηθεί αλλά υπολογίζεται από τρεις άλλες, γνωστές παραμέτρους: τη θερμοκρασία, τη μάζα (ή το βάρος) και την ειδική θερμότητα. Η αύξηση της θερμοκρασίας καύσης οδηγεί σε μεγαλύτερη εκτόνωση των καυσαερίων. Το αποτέλεσμα είναι η παραγωγή μεγαλύτερης ποσότητας ώσης. Όμως, παρουσιάζεται ο περιορισμός της αντοχής των υλικών κατασκευής του θαλάμου καύσης και του στροβίλου.

#### 2.4 Οι τύποι του αεριοστρόβιλου

Ο αεριοστρόβιλος κινητήρας διακρίνεται σε τέσσερις διαφορετικούς τύπους. Όλοι αποτελούνται από τα βασικά μέρη που αναφέρθηκαν παραπάνω. Οι διαφορές τους βρίσκονται στον τύπο και τη διάταξη των βασικών αυτών μερών.

## 2.4.1 Στροβιλοαντιδραστήρας (turbojet engine)

Ο στροβιλοαντιδραστήρας (Σχήμα 2.10) αποτελεί την απλούστερη μορφή αεριοστρόβιλου κινητήρα. Χρησιμοποιεί τη ροή των καυσαερίων που σχηματίζεται στο ακροφύσιο εξαγωγής ως το μοναδικό μέσο παραγωγής ώσης για την κίνηση του αεροσκάφους. Η παραγωγή ώσης επιτυγχάνεται με την επιτάχυνση μικρών, σχετικά, μαζών αέρα σε υψηλές ταχύτητες. Ένα σχετικό μειονέκτημα του στροβιλοαντιδραστήρα είναι ότι στις χαμηλές ταχύτητες πτήσης η παραγόμενη ώση είναι αναλογικά μικρή. Ο λόγος είναι ότι απαιτείται ικανοποιητική πίεση εισαγωγής αέρα (ram effect) στο συμπιεστή και, τελικά, ταχύτητα. Για το λόγο αυτό ένας στροβιλοαντιδραστήρας χρειάζεται μεγάλο διάδρομο απογείωσης ώστε να αυξηθεί ικανοποιητικά η πίεση εισαγωγής και συνεπώς, η ώση κατά την απογείωση του αεροσκάφους. Επίσης, η αυξημένη κατανάλωση καυσίμου αποτελεί ένα χαρακτηριστικό μειονέκτημα του στροβιλοαντιδραστήρα.





Σχήμα 2.10 Στροβιλοαντιδραστήρας (turbojet engine)

Σχήμα 2.11 Στροβιλοαντιδραστήρας (turbojet engine)

## 2.4.2 Ελικοστρόβιλος (turboprop engine)

Ο κινητήρας αυτός (Σχήμα 2.12) έχει ευρεία εφαρμογή. Ουσιαστικά, είναι όμοιος με το στροβιλοαντιδραστήρα με τη διαφορά ότι χρησιμοποιείται ένα σύστημα γραναζιών ως μειωτήρας στροφών για τη μετάδοση κίνησης σε έναν έλικα. Στον ελικοστρόβιλο, σχεδόν όλη η ενέργεια των καυσαερίων χρησιμοποιείται για την κίνηση του έλικα. Για το λόγο αυτό, η προσφερόμενη από τα καυσαέρια ώση είναι πολύ μικρή. Πιο συγκεκριμένα, η ενέργεια των καυσαερίων ενός ελικοστρόβιλου κινητήρα αποδίδεται -σε ποσοστό έως 90%- ως ισχύς στον άξονα που κινεί τον έλικα. Μόνο το υπόλοιπο 10% της ενέργειας των καυσαερίων παρέχεται υπό μορφή ώσης.



Σχήμα 2.12 Ελικοστρόβιλος (turboprop engine)

Σε ορισμένους ελικοστρόβιλους χρησιμοποιείται ξεχωριστός στρόβιλος για την κίνηση του έλικα. Αυτός ονομάζεται ελεύθερος στρόβιλος (free turbine ή power turbine) και είναι συνδεδεμένος με ξεχωριστό άξονα με το μειωτήρα στροφών (Σχήμα 2.13). Τα άλλα μέρη του κινητήρα (συμπιεστής, θάλαμος καύσης και στρόβιλος καυσαερίων - gas turbine) λειτουργούν για να παρέχουν καυσαέρια με υψηλή ενέργεια για την περιστροφή του ελεύθερου στροβίλου. Σε άλλους ελικοστρόβιλους δεν υπάρχει ξεχωριστός ελεύθερος στρόβιλος και η κίνηση του έλικα επιτυγχάνεται με την εκμετάλλευση μέρους της ενέργειας των καυσαερίων που εκτονώνονται σε στρόβιλο, ο οποίος κινεί και το συμπιεστή. Το μεγάλο πλεονέκτημα του ελικοστρόβιλου κινητήρα είναι ότι επιτυγχάνει την καλύτερη ειδική κατανάλωση καυσίμου συγκριτικά με οποιονδήποτε αεριοστρόβιλο κινητήρα άλλου τύπου. Η συμβολή του έλικα επιτρέπει την επιτάχυνση μεγάλων μαζών αέρα σε μικρές, σχετικά, ταχύτητες. Η παραγόμενη ώση είναι μεγάλη και το αεροσκάφος έχει ικανοποιητικά χαρακτηριστικά στην απογείωση (μικρός διάδρομος) και στην άνοδο. Επιπλέον, η απόδοσή του είναι ικανοποιητική ακόμη και σε σχετικά μεγάλα ύψη πτήσεων (6.000 m). Τα παραπάνω πλεονεκτήματα μειώνονται όταν αυξάνεται η ταχύτητα (άνω των 650km/h) και το ύψος της πτήσης (άνω των 7.000 m). Ακόμη, ένα μειονέκτημα του ελικοστρόβιλου κινητήρα είναι η πολυπλοκότητα της κατασκευής του, που κάποιες φορές, επιφέρει προβλήματα και στη συντήρησή του.



Σχήμα 2.13:Ελεύθερος στρόβιλος

# 2.4.3 Αξονοστρόβιλος (turboshaft engine)

Αυτός ο τύπος αεριοστρόβιλου (Σχήμα 2.14) παρέχει ισχύ σχεδόν αποκλειστικά στον άξονά του, ενώ ελάχιστη είναι η παραγωγή ώσης.



Σχήμα 2.14 Αξονοστρόβιλος (turboshaft engine)

Όπως γίνεται εύκολα αντιληπτό, η ομοιότητα με τον ελικοστρόβιλο είναι μεγάλη. Στην περίπτωση που ο ελεύθερος στρόβιλος του ελικοστρόβιλου κινητήρα δε συνδέεται με έλικα αεροσκάφους, αλλά με τον άξονα του στροφείου ενός ελικοπτέρου, τότε έχουμε τον αξονοστρόβιλο. Επίσης, ο κινητήρας αυτός χρησιμοποιείται, σε κάποιες περιπτώσεις, και ως εναλλακτικό μέσο παροχής ισχύος (Auxiliary Power Unit, APU) σε ένα αεροσκάφος. Βέβαια, ξεχωριστά από τις αεροπορικές εφαρμογές, ο ελεύθερος στρόβιλος μπορεί να συνδεθεί και με τον άξονα στροφείου πλοίου, αυτοκινήτου, ηλεκτρογεννήτριας. Η έξοδος του αξονοστρόβιλου ορίζεται από την παραγόμενη ισχύ στον άξονα (αξονική ισχύς) του ελεύθερου στροβίλου.

#### 2.4.4 Στροβιλοανεμιστήρας (turbofan engine)

Η παραλλαγή αυτή του στροβιλοαντιδραστήρα (φαίνεται σε τομή στο Σχήμα 2.15) αποτελεί μία από τις σπουδαιότερες τεχνικές εξελίξεις του αεριοστρόβιλου.



Σχήμα 2.15 Στροβιλοανεμιστήρας (turbofan engine)

Ο κινητήρας αυτός συνδυάζει τα τεχνικά χαρακτηριστικά του στροβιλοαντιδραστήρα και ελικοστρόβιλου. Ο στροβιλοανεμιστήρας επιταχύνει μικρότερη μάζα αέρα από τον ελικοστρόβιλο, αλλά μεγαλύτερη από το στροβιλοαντιδραστήρα. Αναπτύσσει μεγάλες ταχύτητες πτήσης και σε μεγάλα ύψη (όπως ο στροβιλοαντιδραστήρας), ενώ παράλληλα, δεν απαιτεί μεγάλο διάδρομο για την απογείωση (όπως και ο ελικοστρόβιλος). Επιπρόσθετα, ο περιορισμός της ταχύτητας πτήσης του ελικοστρόβιλου σε τιμές 550 έως 650km/h δεν ισχύει. Τα πτερύγια του ανεμιστήρα σε αυτήν την περίπτωση είναι σχεδιασμένα με τρόπο τέτοιο ώστε να μην επηρεάζονται ιδιαίτερα από την ταχύτητα του αεροσκάφους. Σημαντικά πλεονεκτήματα, επίσης, θεωρούνται η αυξημένη παροχή ισχύος ανά μονάδα βάρους, η καλή ειδική κατανάλωση καυσίμου και μειωμένος θόρυβος κατά την απογείωση και την προσγείωση. Ουσιαστικά, ο στροβιλοανεμιστήρας είναι ένας ελικοστρόβιλος με τον έλικα–δηλαδή τον ανεμιστήρα (fan) – μέσα στον κινητήρα.

# 2.4.5 Στροβιλο-αθόδυλος (turboramjet)

Αποτελεί συνδυασμό του στροβιλοαντιδραστήρα και του αθόδυλου. Ο κινητήρας διαθέτει αγωγό μεταβλητού ανοίγματος εισαγωγής, μετακαυστήρα και ακροφύσιο μεταβλητής διατομής, εκτός από τη διάταξη του στροβιλοαντιδραστήρα (Σχήμα 2.16). Κατά την απογείωση και την προσγείωση ο κινητήρας λειτουργεί ως στροβιλοαντιδραστήρας με μετακαυστήρα. Σε ταχύτητες έως και τριπλάσιες της ταχύτητας του ήχου (Mach 3), όπου ο στροβιλοαντιδραστήρας έχει καλή απόδοση, ο στροβιλοαντιδραστήρας λειτουργεί χωρίς τη βοήθεια του μετακαυστήρα. Όταν η ταχύτητα υπερβεί το Mach 3, ο στροβιλοαντιδραστήρας σταματά να λειτουργεί, η ροή του αέρα κατευθύνεται στο μετακαυστήρα και η λειτουργία του κινητήρα είναι αυτή του αθόδυλου.



Σχήμα 2.16 Στροβιλο-αθόδυλος (turboramjet)

# 2.4.6 Πυραυλοστρόβιλος (turborocket)

Αποτελεί εναλλακτική λύση του στροβιλο-αθόδυλου. Μεταφέρει υγρό οξυγόνο σε φιάλες για την καύση, οπότε και δε χρησιμοποιεί ατμοσφαιρικό αέρα. Ο κινητήρας αποτελείται από έναν πολυβάθμιο στρόβιλο, ο οποίος δίνει κίνηση σε ένα συμπιεστή χαμηλής πίεσης (Σχήμα 2.17). Ο στρόβιλος κινείται από τα καυσαέρια της καύσης κηροζίνης και υγρού οξυγόνου σε θάλαμο καύσης, όπως στους πυραύλους. Βασικό πλεονέκτημα του πυραυλο-στρόβιλου είναι ο μικρός όγκος και το μικρό του βάρος. Παρουσιάζει όμως ιδιαίτερα υψηλή ειδική κατανάλωση καυσίμου. Χρησιμοποιείται όταν απαιτείται πτήση μικρής διάρκειας σε πολύ μεγάλα ύψη (έως 30.000 m) ώστε να μην απαιτηθεί κατανάλωση τεράστιας ποσότητας προωθητικής ύλης, όπως στους πυραύλους.



Σχήμα 2.17 Πυραυλοστρόβιλος (turborocket)

#### 2.5 Χρήσεις των κινητήρων αεριώθησης

Η θεαματική εξέλιξη των κινητήρων αεριώθησης μετά το Β΄ Παγκόσμιο Πόλεμο, έχει επιβάλλει τη χρήση τους σχεδόν σε όλους τους τομείς των αεροπορικών πτήσεων. Στις καθημερινές εφαρμογές, οι αεριοστρόβιλοι έχουν τη μεγαλύτερη χρήση. Όπως αναφέρθηκε προηγουμένως, κάθε τύπος τους συγκεντρώνει ορισμένα λειτουργικά χαρακτηριστικά που τον καθιστούν κατάλληλο για τη χρήση συγκεκριμένων τύπων αεροσκαφών. Οι ελικοστρόβιλοι συνδυάζουν μικρό βάρος και υψηλή απόδοση, επιτυγχάνοντας πολύ καλή ειδική κατανάλωση καυσίμου. Χρησιμοποιούνται για την κίνηση μεταφορικών αεροσκαφών, μέσης και μεγάλης εμβέλειας, σε υψηλές υποηχητικές ταχύτητες. Το ανώτατο όριο της ταχύτητάς τους καθορίζεται από την απόδοση του έλικα. Οι στροβιλοαντιδραστήρες και οι στροβιλοανεμιστήρες χρησιμοποιούνται στα αεροσκάφη που απαιτούν διηχητικές και υπερηχητικές ταχύτητες.

Σε μικρότερες ταχύτητες χρησιμοποιούνται στροβιλοανεμιστήρες, οι οποίοι παρουσιάζουν τα πλεονεκτήματα των ελικοστροβίλων, χωρίς να περιορίζονται λειτουργικά από το σχεδιασμό του έλικα. Πολύ διαδεδομένη, επίσης, είναι η χρήση αεροστροβίλων για την κίνηση ελικοπτέρων. Απαιτείται, βέβαια, ένα πολύπλοκο σύστημα μετάδοσης της κίνησης και υποπολλαπλασιασμού των στροφών του κινητήρα για την κανονική λειτουργία του έλικα. Σε αρκετές περιπτώσεις, όπως το μικρό μήκος διαδρόμου απογείωσης, οι υψηλές θερμοκρασίες περιβάλλοντος ή η ανάγκη ελιγμών, καθιστούν απαραίτητη την επιπρόσθετη ώση του κινητήρα, πέρα από τα όρια της κανονικής λειτουργίας του. Η μεγαλύτερη ώση θα μπορούσε να ληφθεί από ισχυρότερους κινητήρες, αλλά το συνεπαγόμενο πρόσθετο βάρος δεν θα δικαιολογούσε το βραχύ χρονικό διάστημα για το οποίο αυτή θα ήταν αναγκαία.

Μια πολύ αποτελεσματική και ευρέως διαδεδομένη μέθοδος αύξησης της ώσης είναι η 'μετάκαυση' (afterburner) που επιτρέπει στην ώση να αυξηθεί έως και 90%! Με εξαίρεση τα Concorde, οι μετακαυστήρες χρησιμοποιούνται σήμερα μόνο σε στρατιωτικά υπερηχητικά αεροσκάφη λόγω του αυξημένου θορύβου και της υπερβολικής κατανάλωσης καυσίμου που συνεπάγονται (συχνά διπλάσια από την απαιτούμενη). Η μετάκαυση βασίζεται στο γεγονός ότι το θερμό αέριο που εξέρχεται από τον στρόβιλο περιέχει ακόμα επαρκείς ποσότητες οξυγόνου που επιτρέπουν μια δεύτερη καύση αν υπάρξει μια νέα έκχυση καυσίμου, η οποία μάλιστα θα έχει το πλεονέκτημα ότι δεν θα εμποδίζεται πια από το άνω θερμοκρασιακό όριο των πτερυγίων του στροβίλου. Θερμαίνοντας εκ νέου τα καυσαέρια, η ροή αποκτά ένα υψηλότερο ενεργειακό επίπεδο που θα είναι διαθέσιμο για εκτόνωση στο ακροφύσιο, με το αέριο να φθάνει σε μια θερμοκρασία της τάξης των 1500-1900<sup>0</sup>C. Το αποτέλεσμα είναι η μεγαλύτερη ταχύτητα εξόδου, μια προϋπόθεση για την επίτευξη μεγαλύτερης ώσης, σύμφωνα με το θεώρημα της ορμής. Η ενίσχυση είναι ανάλογη προς την τετραγωνική ρίζα του λόγου των απολύτων θερμοκρασιών εισόδου-εξόδου από το μετακαυστήρα. Έτσι αν το αέριο παρέχεται από τον στρόβιλο με θερμοκρασία 700<sup>0</sup>C (973K) και καταλήγει στο ακροφύσιο με θερμοκρασία τος είναι 42,4%.[2]

# 3. Διάβρωση Αεροπορικών Κινητήρων

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται διάφορες μορφές διάβρωσης που εμφανίζονται στους αεροπορικούς κινητήρες, όπως περιγράφηκαν στο κεφάλαιο 2. Παραθέτονται συγκεκριμένα παραδείγματα μορφών διάβρωσης, όπως έχουν παρατηρηθεί στην αεροναυπηγική.

## 3.1 Εισαγωγή

Η εκλογή των υλικών που θα χρησιμοποιηθεί στην αεροναυπηγική παίζει πρωταρχικό ρόλο στην προστασία, αλλά και στον έλεγχο της διάβρωσης όπως έχει τονιστεί και στο κεφάλαιο 1. Το πλέον χρησιμοποιούμενο υλικό είναι το αλουμίνιο, το οποίο όμως όπως και τα κράματα του καθαρού χάλυβα, είναι επιρρεπές στην διάβρωση. Τα κράματα του αλουμινίου αυξάνουν την αντοχή στην διάβρωση με μηχανική καταπόνηση και στην διάβρωση εξάνθησης, γι'αυτό χρησιμοποιούνται ευρέως στην κατασκευή της ατράκτου. Τα κράματα τιτανίου χρησιμοποιούνται σε έντονα διαβρωτικά περιβάλλοντα του αεροσκάφους όπως στο πάτωμα της εισόδου στην τουαλέτα, στην κουζίνα. Ο χάλυβας χρησιμοποιείται ιδιαίτερα σε μέρη που υφίσταται ισχυρή μηχανική καταπόνηση, όπως οι τροχοί προσγείωσης. Επιπρόσθετα η χρήση των κραμάτων μαγνησίου είναι συνεχώς αυξανόμενη λόγω των σπουδαίων ιδιοτήτων που εμφανίζουν, ωστόσο το ενδιαφέρον επικεντρώνεται στις μεθόδους επικάλυψης και προστασίας τους, λόγω της ευαισθησίας τους στη διάβρωση.

# 3.2 Μορφές Διάβρωσης

Για να πραγματοποιηθεί η διάβρωση πρέπει να ικανοποιούνται ταυτόχρονα οι παρακάτω προϋποθέσεις:

Α. Παρουσία ανόδου και καθόδου. Αυτό συμβαίνει όταν δύο ανόμοια μέταλλά δημιουργούν διαφορά δυναμικού.

Β. Παρουσία μεταλλικού αγωγού που συνδέει την άνοδο και την κάθοδο.

Γ. Παρουσία ηλεκτρολύτη, π.χ νερό.

Αν και η πλήρης εξάλειψη των παραπάνω συνθηκών είναι αδύνατη, ωστόσο είναι δυνατόν ο έλεγχος της παρουσίας του νερού στο περιβάλλον (βροχή, θάλασσα, υγρασία). Η σπουδαιότερη μορφή διάβρωσης που εμφανίζεται στα αεροσκάφη είναι η διάβρωση χαραγής (crevice corrosion), η οποία εμφανίζεται οποτεδήποτε παγιδεύεται νερό ανάμεσα σε δύο επιφάνειες, όπως σε χαλαρή μπογιά ή σε μη αεροστεγώς σφραγισμένη άρθρωση. Μπορεί γρήγορα να εξελιχθεί σε διάβρωση με βελονισμούς ή εξάνθησης, αναλόγως του κράματος που προσβάλλεται αλλά και της μορφής του. Όπως φαίνεται παρακάτω τα ιόντα του CL του θαλασσίου νερού είναι κύρια αιτία της διάβρωσης χαραγής δημιουργώντας ένα όξινο περιβάλλον και ο καλύτερος τρόπος αντιμετώπισης είναι η απομάκρυνση

του νερού αυτού.



Σχήμα 3.1: Μηχανισμος Διάβρωσης



Εικόνα: Διάβρωση χαραγής σε πάνελ αεροσκάσφους

Επιπρόσθετα δύο καταστροφικές μορφές διάβρωσες είναι η διάβρωση από μηχανική καταπόνηση (stress corrosion cracking) και η διάβρωση εξάνθησης (exfoliation corrosion). Η πρώτη εξελίσσεται ταχύτατα στα κράματα αλουμινίου ακολουθώντας τα όρια των κόκκων και η δεύτερη, η οποία εξελίσσεται επίσης κατά μήκος των ορίων των κόκκων, έχει ως αποτέλεσμα τον διαχωρισμό τους. Και στις δυο περιπτώσεις όπως φαίνεται στις παρακάτω εικόνες, είναι η απώλεια της αντοχής σε φορτίο.



Εικόνα 3.1: Διάβρωση εξάνθησης πτερυγίου



Εικόνα 3.2: Διάβρωση από μηχανική καταπόνηση

Η διάβρωση με βελονισμού (pitting corrosion) έχει ως αποτέλεσμα την τοπική απώλεια υλικού και παρά το γεγονός της μικρής ποσότητας του μετάλλου που αποβάλλεται, είναι δυνατόν να οδηγήσει σε πιθανή αστοχία του υλικού. Στην εικόνα 3.3 φαίνεται ο μηχανισμός δημιουργίας της διάβρωσης με βελονισμό και πώς αυτή εμφανίζεται (εικόνα 3.4).



Σχήμα 3.2 : Μηχανισμός Διάβρωσης με βελονισμό



Εικόνα 3.3: Διάβρωσης με βελονισμό - 32 -

Η ομοιόμορφη ή γενική διάβρωση είναι η λιγότερο καταστρεπτική διότι ΄΄καταναλώνει΄΄ ομοιόμορφα το μέταλλο και με πολύ αργό ρυθμό. Παρόλα αυτά πρέπει να δοθεί ιδιαίτερη προσοχή διότι μπορεί να επηρεάσει τη δομή του προσβαλλόμενου μετάλλου.



Εικόνα 3.4: Ομοιόμορφη διάβρωση

Τέλος συναντάται και η γαλβανική διάβρωση, η οποία παρατηρείται όταν δυο ανόμοια μέταλλα συνδέονται αγώγιμα μεταξύ τους και το σημείο επαφής καλύπτεται από κάποιο ηλεκτρολύτη.



Εικόνα 3.5: Γαλβανική διάβρωση

# 3.3 Παράγοντες διάβρωσης υλικών αεροναυπηγικής.

Οι κύριοι παράγοντες που δρουν διαβρωτικά στα υλικά που χρησιμοποιούνται στην αεροναυπηγική είναι τα οξέα τα άλατα και τα αλκάλια σε συνδυασμό με το κλίμα και το σχήμα του μετάλλου. Όσον αφορά τα οξέα τα πλέον επικίνδυνα είναι το υδροφθόριο, υδροχλωρικό, νιτρικό και υδροβρωμικό οξύ. Τα αλκάλια δεν θεωρούνται τόσο επικίνδυνα σε σχέση με τα οξέα, ωστόσο πολλά κράματα μαγνησίου – αλουμινίου που χρησιμοποιούνται ευρέως στην αεροναυπηγική είναι ιδιαίτερα ευπαθή στην προσβολή από αλκαλικά διαλύματα, όπως καυστική σόδα, ποτάσα και τα ασβεστούχα διαλύματα. Η ικανότητα των αλάτων να προωθούν τη διάβρωση είναι ιδιαίτερα γνωστή, ωστόσο αυτό που τα κάνει να είναι επιβλαβή είναι ότι δρουν σαν ηλεκτρολύτες. Τα κράματα αλουμινίου και μαγνησίου διαβρώνονται ταχέως σε θαλάσσιο περιβάλλον σε αντίθεση με τους ανοξείδωτους χάλυβες και γι'αυτό επιπρόσθετα μέτρα προστασίας είναι απαραίτητο να λαμβάνονται. Εκτός όμως από τους παραπάνω

παράγοντες υπάρχουν και άλλοι επιπλέον, οι οποίοι καθορίζουν όχι μόνο τον τύπο, αλλά και την ταχύτητα διάβρωσης. Μερικοί από τους παράγοντες αυτούς είναι οι παρακάτω:

## Το κλίμα

Η επίδραση του ατμοσφαιρικού αέρα στη διάβρωση των αεροσκαφών είναι μεγάλη, καθώς αυτός εμπεριέχει οξυγόνο και υγρασία, παράγοντες που δρουν διαβρωτικά. Ιδιαίτερα σημαντική είναι η επίδραση της ατμόσφαιρας στα σιδηρούχα κράματα, όπου το υψηλό ποσοστό υγρασίας επιταχύνει την διάβρωση. Επιπλέον στην ατμόσφαιρα υπάρχουν και άλλα αέρια διαβρωτικά, με σπουδαιότερα τα θειούχα που σε συνδυασμό με την υγρασία προκαλούν εκτεταμένη χημική προσβολή των συνήθη αεροπορικών κραμάτων, ιδιαίτερα στο μέρος του κινητήρα όπου υπάρχουν σε μεγαλύτερο ποσοστό, λόγω της διαρροής καυσαερίου πλούσιου σε θειούχα αέρια. Το θαλάσσιο περιβάλλον είναι ιδιαίτερα επιβλαβές καθώς εμπεριέχει χλωρίδια σε μορφή άλατος ή σε σταγονίδια κορεσμένου νερού. Ακόμα και το νερό είναι έντονα διαβρωτικό, λόγω της περιεκτικότητάς του σε φθοριόντα και χλωριόντα που περιέχει. Επιπρόσθετα η θερμοκρασία αποτελεί καταλυτικό παράγοντα για την ανάπτυξη και την επέκταση της διάβρωσης, καθώς σε συνδυασμό με τα παραπάνω και αυξανομένης της θερμοκρασίας, επιταχύνεται η ηλεκτροχημική διάβρωση.

## Το σχήμα και το μέγεθος

Η επίδραση του σχήματος και του μεγέθους των μετάλλων και των κραμάτων που χρησιμοποιούνται διαδραματίζει επίσης σημαντικό παράγοντα διάβρωσης. Τα παχύτερα προσβάλλονται περισσότερο από ότι τα λεπτότερα καθώς υφίστανται μεγαλύτερες μεταβολές των φυσικών τους χαρακτηριστικών. Όταν ένα υλικό υποστεί μηχανική και χημική κατεργασία, μετά την θερμική κατεργασία τα χονδρά τμήματά του εμφανίζουν διαφορετικές ιδιότητες από ότι τα λεπτά. Ο καλύτερος τρόπος ελέγχου τους είναι ο προσδιορισμός των κρισίμων που καθορίζουν την αντοχή και συνεκτικότητά τους και στη συνέχεια η εφαρμογή προγράμματος αντιδιαβρωτικής προστασίας.

## Ξένα σώματα

Εκτός τους παραπάνω παράγοντες υπάρχουν στην ατμόσφαιρα και διάφορα άλλα σώματα, τα λεγόμενα ξένα, τα οποία είναι δύσκολο να τα ελέγξουμε και προσκολλώνται πάνω στις μεταλλικές επιφάνειες. Ιδιαίτερα επιβλαβές είναι για τα στρατιωτικά αεροσκάφη που επιχειρούν σε δύσκολα και διαβρωτικά περιβάλλοντα με πληθώρα τέτοιων σωματιδίων. Σε αυτά περιλαμβάνονται σκόνες από ατμόσφαιρα, υγρά, λάδια κατάλοιπα των καυσαερίων, κατάλοιπα από συγκολλήσεις κλπ, τα οποία επιτείνουν μερικές φορές τη διάβρωση και θα πρέπει να αφαιρούνται επιμελώς.

# 3.4 Κυριότερα μέρη εμφάνισης διάβρωσης.

Υπάρχουν διάφορα μέρη, τα οποία είναι επιρρεπή στη διάβρωση έναντι άλλων. Αυτά είναι:

• Έλικες

Οι έλικες των αεροσκαφών, αλλά και έλικες που χρησιμοποιούνται σε άλλες εφαρμογές τις



Εικόνα 4.6:Ελικας

ελικές που χρησιμοποιουνται σε αλλές εφαρμογές τις περισσότερες φορές πάσχουν από καθαρά μηχανικής φύσης διάβρωση, τη λεγόμενη σπηλαιώδη διάβρωση. Η εμφάνισή της οφείλεται στην υποπίεση που δημιουργείται κατά την περιστροφή των πτερυγίων της έλικας, που αυτή με την σειρά της δημιουργεί την εκλεκτική εξάχνωση μετάλλου όποτε δημιουργούνται εσοχές, σπήλαια στο μέταλλο.

### Μετωπικές περιοχές κινητήρα και ψυκτικές επιφάνειες

Πρόκειται για περιοχές οι οποίες προσβάλλονται μόνιμα από ακαθαρσίες, χαλίκια, βροχές τα οποία τείνουν να αφαιρέσουν την προστατευτική επικάλυψη. Ιδιαίτερη προσοχή χρειάζεται στα πτερύγια ψύξης του κινητήρα και ιδιαίτερα στα σημεία που διέρχεται ο αέρας καθώς είναι δυνατή η συγκέντρωση άλατος, το οποίο διαβρώνει την περιοχή.

#### • Περιοχές εξωτερικών επικαλύψεων

Οι περιοχές αυτές παρόλο που είναι ορατές για επιθεώρηση απαιτούν μεγάλη προσοχή ανάλογα με το υλικό και τη διαμόρφωσή του. Οι εξωτερικές επιφάνειες από μαγνήσιο δεν διαβρώνονται έντονα, εφόσον οι προστατευτικές επικαλύψεις και οι μονώσεις συντηρούνται σωστά. Διάβρωση επίσης συναντάται και στα σημεία συγκολλήσεως των μετάλλων λόγω συσσωρεύσεως διαβρωτικών στοιχείων στις χαραμάδες που δημιουργούν οι συναρμογές των υλικών. Άλλα σημεία είναι:

- Νεροπαγίδες
- Σύστημα προσγειώσεως και υποδοχής τροχών
- Χώροι κατάλοιπων
- Περιοχή εξαγωγή καυσαερίων
- Θάλαμοι συσσωρευτών και τρύπες εξαερισμού [3]
# 4. Διάβρωση κινητήρα T-55L-712

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μία σύντομη περιγραφή του ελικοπτέρου και του υπό μελέτη κινητήρα όσον αφορά τα τεχνικά χαρακτηριστικά, τη λειτουργία του καθώς επίσης και τα υλικά από τα οποία αποτελούνται τα επί μέρους συγκροτήματα που τον απαρτίζουν. Επιπρόσθετα μελετάται η διάβρωση του κινητήρα αυτού.

## 4.1 Περιγραφή Ελικοπτέρου CH-47D

Το ελικόπτερο CH-47D Chinook (Εικόνα 4.7, 4.8) εκτελεί μεταφορές προσωπικού, πυροβολικού, εφοδίων και άλλου στρατιωτικού εξοπλισμού. Σε ειδικές διαμορφώσεις μπορεί επίσης να χρησιμοποιηθεί για αεροδιακομιδές τραυματιών, αποστολές έρευνας και διάσωσης, μεταφοράς αλεξιπτωτιστών και αντιπυρικής ασφάλειας. 163 CH-47D έλαβαν μέρος κατά τη διάρκεια του πρώτου πολέμου στο Ιράκ, ενώ περισσότερα από 1.000 ελικόπτερα υπηρετούν σε πολλές γώρες παγκοσμίως. Πάνω από 480 έχουν παραδοθεί στον αμερικανικό στρατό και στην αμερικανική εθνοφυλακή, ενώ στους χρήστες του περιλαμβάνονται η Αργεντινή, η Αυστραλία, ο Καναδάς, η Ιαπωνία, η Νορβηγία, η Ισπανία, η Μεγάλη Βρετανία, η Αίγυπτος, το Ιράν, η Λιβύη, το Μαρόκο και φυσικά η Ελλάδα από το 1984. Τα Chinook έγουν ένα τριπλό σύστημα εξωτερικής ανάρτησης φορτίου που παρέγει σταθερότητα κατά τη μεταφορά ενός μεγάλου φορτίου, αλλά και περισσοτέρων μικρότερων. Μεγάλα εξωτερικά φορτία όπως συστήματα πυροβολικού των 155 mm μπορούν να μεταφερθούν με ταχύτητες που φθάνουν τα 260 χ.α.ω, ενώ αξίζει να σημειωθεί ότι το κεντρικό άγκιστρο μπορεί να χρησιμοποιηθεί για τη μεταφορά έως 12 τόνων και τα δύο δευτερεύοντα για 7,5 τόνους έκαστο. Ο θάλαμος επιβατών/φορτίου έχει όγκο 42 τετραγωνικών μέτρων και επιφάνεια 21 τετραγωνικών μέτρων, που μπορούν να χρησιμοποιηθούν για τη μεταφορά 2 Hammer ή 1 Hammer και ενός συστήματος πυροβολικού 105 mm. μαζί με το πλήρωμά του. Ο θάλαμος μπορεί να μεταφέρει 33 έως 50 πλήρως εξοπλισμένους στρατιώτες ανάλογα με τη διαμόρφωση των θέσεων, ενώ σε διαμόρφωση ασθενοφόρου μπορεί να εξοπλιστεί με 24 φορία.

Η απόφαση για την αγορά των αρχικών Chinook CH-47C πάρθηκε το 1980 μετά από επίδειξη του ελικοπτέρου στην Ελλάδα, προκειμένου να ενισχυθεί η δυνατότητα ταχείας ενίσχυσης των φρουρών των νησιών του Αιγαίου. Η σχετική παραγγελία για 10 ελικόπτερα δόθηκε το 1981 στην ιταλική εταιρεία Meridionali, ενώ τα πρώτα Chinook ήρθαν στην Ελλάδα το 1983. Το 1984 σημειώθηκε το πρώτο ατύχημα με Chinook, όταν το ελικόπτερο με κωδικό ΕΣ-006 είχε "βαριά προσγείωση" στη Σάμο κατά τη μεταφορά ενός ραντάρ. Το ελικόπτερο εκείνο μετατράπηκε σε ανταλλακτικά ενώ τα υπόλοιπα εννέα ελικόπτερα αναβαθμίστηκαν κατά την περίοδο 1992-94. Το 1990-1991 πάρθηκε η

απόφαση εκσυγχρονισμού των Chinook στο επίπεδο "CH-47D", κάτι που έκαναν και άλλες χώρες που χρησιμοποιούσαν αυτόν τον τύπο. Τα ελικόπτερα που ανέλαβε να εκσυγχρονίσει η Boeing επέστρεψαν στην Ελλάδα την περίοδο 1994-96 και το πρόγραμμα αναβάθμισης (κόστους 150.000.000 δολαρίων) περιέλαβε νέες πτέρυγες στα στροφεία από ενισχυμένες ίνες γυαλιού, ισχυρότερους κινητήρες T-55-L-712, αναβαθμισμένο σύστημα μετάδοσης βαθμονομημένο στους 7.500 ίππους, το οποίο μπορεί να λειτουργεί για 30 περίπου λεπτά χωρίς καθόλου λιπαντικό, επανασχεδιασμένο πιλοτήριο με καλύτερη εργονομία, βελτιωμένο ηλεκτρικό σύστημα και νέο βαθμιδωτό υδραυλικό σύστημα το οποίο περιορίζει σημαντικά τις σωληνώσεις και τα σημεία διαρροών, δυνατότητα εγκατάστασης διοπτρών νυχτερινής σκόπευσης-παρατήρησης, προηγμένο σύστημα ελέγχου της πτήσεως, σύγχρονα ηλεκτρονικά όργανα πτήσης, καθώς και μια βοηθητική πηγή ισχύος η οποία εξυπηρετεί τη λειτουργία των υδραυλικών και ηλεκτρικών συστημάτων στο έδαφος. Σε σχέση με το παρελθόν, οι βελτιώσεις που προέκυψαν ήταν:

- Δομική ενίσχυση για μεταφορά 50 ανδρών
- Νέες, μεγάλες δεξαμενές που διπλασιάζουν την αυτονομία
- Μέσο Χρόνο Μεταξύ Γενικών Επισκευών (MTBO) 2.400 ωρών
- Μείωση εξόδων συντήρησης κατά 25%
- Μείωση χρόνου ανεφοδιασμού από 32 λεπτά στα 10
- Αύξηση αξιοπλοΐας από 2 μποφόρ στα 7
- Αύξηση ωφέλιμου φορτίου κατά 1.500 λίβρες [14]

Συνολικό Μήκος/Υψος	30,18/5,78 μ
Διάμετρος στροφείων	18,29 μ
Βάρος (κενό)	10,614 τόνοι
Βάρος (μέγιστο)	24,494 τόνοι
Χωρητικότητα θαλάμου	41,74 τ.μ.
Ταχύτητα	315 km/h
Αυτονομία	5 ώρες και 30 λεπτά

Πλήρωμα

 Κινητήρας
 2 Textron Lycoming T55-L-712 των 3.750 hp

4

Πίνακας 4.1:Ττεχνικά χαρακτηριστικά



Εικόνα 4.1:Μεταφορά οχήματος



Εικόνα 4.2: Αιώρηση πάνω από θάλασσα



Εικόνα 4.3: Δασοπυρόσβεση



Εικόνα 4.4: Αποβίβαση καταδρομέων

## 4.3Κινητήρας T-55L-712

Ο παραπάνω κινητήρας (Σχήμα 4.6) είναι ένας στροβιλοκινητήρας της κατηγορίας turboshaft όπως έχει αναλυθεί στο κεφάλαιο των αεροπορικών κινητήρων. Ο κινητήρας αυτός αποτελείται από τρία βασικά τμήματα: τον συμπιεστή compression section, το θάλαμο καύσης combustor section και το στρόβιλο turbine section (Σκαρίφημα 4.1). Τα τμήματα αυτά σχεδιάζονται για να σχηματίσουν μια αντίστροφη δακτυλιοειδής διαδρομή ροής του αέρα και των υπέρθερμων αεριών. Τα στροφεία του συμπιεστή είναι άμεσα συνδεδεμένα με την τουρμπίνα παραγωγής αερίου (N1) μέσω του άξονα (compressor shaft) όπως φαίνεται στο σκαρίφημα όπου αποτελεί το αεριογόνο τμήμα του κινητήρα και ο στρόβιλος ισχύος (N2) αποτελεί το τμήμα εκείνο του κινητήρα όπου παρέχει την ισχύ στον άξονα όπου είναι συνδεμένο το στροφείο μέσω του κιβωτίου ταχυτήτων. Ο άξονας αυτός (integral shaft) βρίσκεται στο εμπρός μέρος του κινητήρα και έχει την ίδια ταχύτητα με τον στρόβιλο ισχύος [15].



Σχήμα 4.6: Κινητήρας Τ55L-712



Σκαρίφημα 4.1: Κινητήρα T55L-712

Καθώς ο ρότορας του συμπιεστή περιστρέφεται από το σύστημα εκκίνησης, αέρας εισέρχεται στο τμήμα εισόδου (inlet housing) και κατευθύνεται στο τμήμα του συμπιεστή ο οποίος είναι ένα επτάβάθμιος αξονικός συμπιεστής και συμπιέζεται (Σκαρίφημα 4.2). Ο πεπιεσμένος αέρας διέρχεται από τον διαχύτη για να ελαττώσει περαιτέρω την ταχύτητα του και εισέρχεται στο θάλαμο καύσης. Ένα μέρος του αέρα αυτού αναμιγνύεται με καύσιμο και δύο ακροφύσια εκκίνησης (starter fuel nozzles) χρησιμοποιούνται για την ανάφλεξη του μίγματος. Τέσσερις αναφλεκτήρες παρέχουν την σπίθα για την έναρξη της ανάφλεξης. Αυτό έχει σαν συνέπεια την παραγωγή θερμών αερίων τα οποία στην συνέχεια εκτονώνονται στο τμήμα του στροβίλου. Κάποια ενέργεια από τα θερμά καυσαέρια στρέφουν δύο δίσκους του στροβίλου (gas producer turbine discs) όπου κινούν το συμπιεστή (αεριογόνο τμήμα),τα δε υπόλοιπα θερμά καυσαέρια στρέφουν τους άλλους δύο δίσκους του στροβίλου ισχύος (power turbine discs) και οδηγούν τον άξονα εξόδου (output shaft). Όταν ο κινητήρας αποκτήσει ορισμένη ταχύτητα, το σύστημα ελέγχου καυσίμου και ο διαχωριστής ροής επιτρέπουν το καύσιμο να ρέει από 28 κύρια ακροφύσια καυσίμου (main fuel nozzle). Αυτά τα ακροφύσια επιτρέπουν το καύσιμο να ρέει μέσα στον θάλαμο καύσης, όπου αναφλέγεται το καύσιμο από την ήδη υπάρχουσα καύση που υπάρχει από την εκκίνηση. Στην εικόνα 4.11 φαίνεται το μέρος του ελικοπτέρου στο οποίο είναι τοποθετημένος ο ένας εκ των δύο κινητήρων [15],[16]



Σκαρίφημα 4.2: Κινητήρα T55L-712





## 4.4 Διάβρωση κινητήρα

Για την μελέτη της διάβρωσης του παραπάνω κινητήρα έκτος από την λειτουργία του, θα πρέπει να είναι γνωστά και τα υλικά με τα οποία είναι κατασκευασμένα τα επί μέρους τμήματα. Στο Σκαρίφημα 4.3 φαίνονται τα υλικά από τα οποία αποτελούνται τα επί μέρους εξαρτήματα του κινητήρα και συγκεκριμένα στο τμήμα του συμπιεστή, ο οποίος αποτελεί και αντικείμενο μελέτης της παρούσας διπλωματικής.

Το τμήμα του συμπιεστή αποτελείται από το άνω και κάτω κέλυφος, το οποίο είναι κατασκευασμένο από χύτευση κράματος μαγνησίου σε καλούπι από άμμο. Οι επτά ρότορες του συμπιεστή αποτελούνται από ατσάλι με τιτάνιο καθώς επίσης και οι στάτορες του συμπιεστή.



Σκαρίφημα 4.3: Απάρτια τμήματος συμπιεστή

- **1** upper and lower housing assembly: κράμα μαγνησίου-θορίου
  - seven stage axial compressor: ατσάλι με τιτάνιο
- 3

2

seven stator assemblies: ατσάλι με τιτάνιο

4

steel inserts: ατσάλι

centrifugal compressor: φυγοκεντρικός συμπιεστής

Ο εντοπισμός του κράματος, από το οποίο αποτελείται ο εν λόγω κινητήρας, ήταν μια επίπονη διαδικασία λόγω της ιδιαιτερότητας του συγκεκριμένου κινητήρα καθώς πρόκειται για στρατιωτικού τύπου ελικοπτέρου. Κάνοντας ουσιαστικά reverse engineering και σε συνδυασμό με την βιβλιογραφία αλλά και τις αναλύσεις που έγιναν, προέκυψε το κράμα μαγνησίου που χρησιμοποιείται στον συγκεκριμένο τύπο κινητήρα. Το κράμα μαγνησίου από το οποίο αποτελείται βρέθηκε να περιέχει θόριο (Th), το οποίο είναι ραδιενεργό υλικό. Ο λόγος χρησιμοποιήσής του είναι να βελτιώσει την αντοχή του κράματος σε ερπυσμό. Στον πίνακα του κεφαλαίου 5 φαίνονται τα κράματα μαγνησίου που χρησιμοποιούν θόριο και προσεγγίζουν το χρησιμοποιούμενο για τον συγκριμένο κινητήρα κράμα

Υπάρχουν τρεις χαρακτηριστικές συνθέσεις για κραμάτων αυτών:

- α) μαγνησίου-θορίου-ζιρκονίου
- β) μαγνησίου-ψευδαργύρου-θορίου-ζιρκονίου
- γ) μαγνησίου-αργύρου-θορίου-σπάνιων γαιών- ζιρκονίου

Τα κράματα μαγνησίου-θορίου παρουσιάζουν αξιοσημείωτες ιδιότητες που περιλαμβάνουν κράματα υψηλής αντοχής, αντοχή ερπυσμού σε υψηλές θερμοκρασίες και μικρό βάρος. Για παράδειγμα, το κράμα που έγει οριστεί ως ΗΚ31Α πλησιάζει καλύτερα το υπό εξέταση κράμα μαγνησίου και περιέχει 3% του θορίου και ζιρκονίου 0,7%, όπως φαίνεται και στον πίνακα του κεφαλαίου 5. Το γράμμα «Η» αναφέρεται στην παρουσία του θορίου και το «Κ» αναφέρεται στην παρουσία του ζιρκονίου. Έχει καλή χυτευσιμότητα, είναι ανεχτικό στην πίεση, και διαθέτει αντοχή ερπυσμού έως 350 βαθμούς Κελσίου (μια αρκετά υψηλή τιμή). Το κράμα μαγνησίου-θορίου έχει μια ποικιλία από εφαρμογές (π.γ. σε πυραύλους, διαστημικά ογήματα, δεξαμενές), αλλά η κύρια γρήση του είναι στην κατασκευή μερών αεροσκαφών, ειδικά κινητήρων. Σύμφωνα με το NUREG-1717, η μέση περιεκτικότητα σε θόριο αυτών των κραμάτων ήταν περίπου 1,7%. Υπάρχει μια γενική τάση απομάκρυνσης από τη χρήση αυτού του υλικού. Το ραδιενεργό περιεγόμενό του μπορεί να είναι αρκετά υψηλό ώστε οι ειδικές διαδικασίες που απαιτούνται κατά το γειρισμό και τη διάθεση του το καθιστούν ακριβό. Από το 1973 έως το 1983, περίπου 4000 έως 5000 kg οξειδίου του θορίου έχουν χρησιμοποιηθεί ετησίως σε κράματα για την αεροναυπηγική βιομηγανία. Το 1991, αναφέρθηκαν μόνο 500 κιλά το χρόνο για την χρήση του σε όλες τις μεταλλουργικές εφαρμογές, όχι μόνο για την αεροδιαστημική βιομηγανία και μέγρι το 1993 ο αριθμός αυτός μειώθηκε σε 100 kg ανά έτος [17].

Έχει παρατηρηθεί από αρμόδια τμήματα συντηρήσεως ελικοπτέρων ότι, οι παραπάνω κινητήρες εμφανίζουν εκτεταμένη διάβρωση τόσο στο εσωτερικό τους όσο και στην εξωτερική τους επιφάνεια. Μέχρι σε ένα ορισμένο σημείο η διάβρωση αυτή είναι εντός επιτρεπτών ορίων, ωστόσο υπάρχουν περιπτώσεις όπου η διάβρωση είναι αρκετά σημαντική και απαιτείται περαιτέρω μελέτη και προσοχή. Η διάβρωση αυτή έχει να κάνει με πολλούς παράγοντες όπως: με τις συνθήκες λειτουργίας του ελικοπτέρου, το περιβάλλον που επιχειρεί αλλά και συντηρείται, τη συντήρησή του, την παλαιότητά του, την κόπωση των υλικών από τους συχνούς κύκλους φόρτισης του, αλλά και τη φυσιολογική τάση ιδιαίτερα του μαγνησίου να διαβρώνεται εύκολα, όπως έχει τονιστεί και στα προηγούμενα κεφάλαια. Στις παρακάτω εικόνες παρατηρείται η διάβρωση που εμφανίζει το κέλυφος του συμπιεστή τόσο στο εσωτερικό του όσο και στην εξωτερική επιφάνεια. Ιδιαίτερο ενδιαφέρον παρουσιάζει η αποφλοίωση στο τμήμα εκείνο πριν την είσοδο στην 1<sup>η</sup> βαθμίδα του συμπιεστή όπου παρατηρείται η αποφλοίωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας του κράματος μαγνησίου. Τα είδη της διάβρωσης πριν την είσοδο στην 1<sup>π</sup> βαθμίδα του συμπιεστή όπου παρατηρείται η αποφλοίωση της αντιδιαβρωτικής προστασίας του κράματος μαγνησίου. Τα είδη της διάβρωσης που παρουσιάζει ο συγκεκριμένος κινητήρας δε διαφέρουν από αυτά τα οποία έχουν περιγραφεί στα προηγούμενα κεφάλαια, όπως φαίνεται και στις παρακάτω εικόνες με ιδιαίτερη εμφάνιση αυτής της γαλβανικής διάβρωσης και της διάβρωσης χαραγής.

- 42 -



Εικόνα 4.12: Διάβρωση χαραγής



Εικόνα 4.13: Διάβρωση χαραγής



Εικόνα 4.14: Γαλβανική Διάβρωση



Εικόνα 4.16: Διάβρωση χαραγής



Εικόνα 4.18 : Διάβρωση στο εσωτερικό



Εικόνα 4.15: Γαλβανική διάβρωση



Εικόνα 4.17: Διάβρωση χαραγής



Εικόνα 4.19 : Διάβρωση εξωτερικής επικάλυψης

Λόγω των πολλών διαμορφώσεων και οπών που εμφανίζει το παραπάνω κέλυφος εγκλωβίζονται μέσα σε αυτά ακαθαρσίες και συσσωρεύονται υδρατμοί με αποτέλεσμα τη διάβρωση χαραγής, η οποία καταλήγει σε διάβρωση με βελονισμό (pitting corrosion).

Παρατηρείται επίσης και από τις παραπάνω εικόνες ότι έχει αποχωρήσει σε ορισμένα σημεία η αντιδιαβρωτική προστασία της επιφάνειας και συγκεκριμένα η προστατευτική βαφή ιδιαίτερα στο σημείο όπου είναι πλησιέστερα στο θάλαμο καύσης, λόγω της υψηλότερης θερμοκρασίας στο σημείο αυτό. Αυτό το γκρι χρώμα που παρατηρούμε στην εικόνα 4.19, μπορεί να εναποτεθεί με διαφόρους μεθόδους και με διάφορες διαδικασίες, όπως αναλύθηκε στο κεφάλαιο με τις επικαλύψεις των αεροπορικών υλικών.

Στο συγκεκριμένο απάρτιο έχει εφαρμοστεί η **HAE SOLUTION** πριν από την τελική βαφή της επιφάνειας, χαρακτηριστικά της οποίας φαίνονται στον πίνακα του κεφαλαίου 7. Στην περίπτωση αυτή τα τεχνικά εγχειρίδια υποδεικνύουν τρόπους αποκατάστασης της επιφάνειας στην περίπτωση απαρτίων που έχουν επεξεργαστεί με τη μέθοδο αυτή. Παρατηρείται επίσης διάβρωση μεταξύ της επιφάνειας του κελύφους και του ασφαλιστικού σύρματος που συγκρατεί τα πτερύγια του συμπιεστή, όπως φαίνεται στις παραπάνω εικόνες. Αυτή η περίπτωση είναι γαλβανική διάβρωση και οφείλεται στο διαφορετικό δυναμικό που παρουσιάζει το ατσάλινο σύρμα με την επιφάνεια του μαγνησίου .Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί η σημασία που διαδραματίζει η ψύξη του κινητήρα καθώς το 30% του αέρα χρησιμοποιείται για την ψύξη του, διαφορετικά τα προβλήματα διάβρωσης είναι έντονα ιδιαίτερα στο μέρος που υπάρχει το μαγνήσιο όπου όπως είναι γνωστό η αντοχή του στην θερμοκρασία δεν είναι σημαντική. Επιπρόσθετα καθοριστικό ρόλο διαδραματίζει ο τρόπος αλλά και η συχνότητα πλύσεων των εν λόγω κινητήρων με την χρήση των κατάλληλων μέσων, όπως προβλέπονται από τον κατασκευαστή για την απομάκρυνση στοιχείων που επιταχύνουν τη διάβρωση. Επιπρόσθετα θα πρέπει να μελετηθεί η συμβατότητα των χρησιμοποιούμενων μετάλλων που απαρτίζουν τον κινητήρα ως προς τον συντελεστή θερμικής διαστολής.

Συγκεκριμένα (Mg=26-27·10<sup>-6</sup> cm/°K , Al=22-23<sup>-</sup> 10<sup>-6</sup> cm/°K, Ti=7.5·10<sup>-6</sup> cm/°K, Ni=13-14·10<sup>-6</sup> cm/°K, Xάλυβας=13-14·10<sup>-6</sup> cm/°K), πράγμα που συνεπάγεται τη δημιουργία ρωγμών στην επιφάνεια της επικάλυψης σε περίπτωση θερμικών αλλαγών πάνω από τα επιτρεπτά για τον κατασκευαστή όρια.

Παρατηρείται επίσης στις παραπάνω εικόνες διάβρωση που δημιουργείται από επικαθήσεις ξένων σωματιδίων καθώς το συγκεκριμένο ελικόπτερο επιχειρεί σε έντονα διαβρωτικά και ακάθαρτα περιβάλλοντα, όπως θαλάσσια καθώς και πάνω από πυρκαγιές. Η διάβρωση αυτή επιτείνεται από την εισχώρηση μικρών σωματιδίων που δεν κατακρατούνται από τα φίλτρα και τους φυγοκεντρικούς συλλέκτες και χτυπούν πάνω στα μέταλλα, δημιουργώντας έτσι μικρές τρυπίτσες (pitting corossion) που μπορεί να οδηγήσουν και στην απόξεση της προστατευτικής επικάλυψης.

Ακόμα παρατηρείται διάβρωση που οφείλεται κατά κύριο λόγο στον εγκλωβισμό στις οπές του κινητήρα ακαθαρσιών, υδρατμών με αποτέλεσμα τη δημιουργία γαλβανικού στοιχείου και την εμφάνιση της διάβρωσης.

# 5. Κράματα Μαγνησίου (Mg)

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται μνεία για το μαγνήσιο και τα κράματα του, όπως αυτά εμφανίζονται στην βιομηχανία,τα πλεονεκτήματα και τα μειονεκτήματα που παρουσιάζουν, ο τρόπος ονοματολογίας τους και ταυτόχρονα γίνεται μια πρώτη προσέγγιση στη διάβρωση των κραμάτων μαγνησίου.

## 5.1 Τι είναι το Μαγνήσιο (Mg)

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. Τα τεχνικά χαρακτηριστικά του φαίνονται στον παρακάτω πίνακα.

Ατομικό Βάρος	24.32
Ειδικό Βάρος καθαρού μετάλλου	1.738 στους 20° C
Κρυσταλική Δομή	Εξαγωνικό
Σημείο τήξης	650 ° C
Σημείο Βρασμού	1107 ° C
Ειδική θερμότητα	1.030 kJ/kg $^{\rm o}$ C στους 20 $^{\rm o}$ C
Θερμική αγωγιμότητα	157.5 W/m $^{\rm o}$ C stoug 20 $^{\rm o}$ C
Ηλεκτροχημικό Ισοδύναμο	$0.126$ mg/ $^{\rm o}$ C

Πίνακας.5.1 : Χαρακτηριστικά Μαγνησίου

Για μηχανολογικούς σκοπούς το μαγνήσιο σπάνια χρησιμοποιείται χωρίς την πρόσμειξη και άλλων στοιχείων. Μικρό ποσοστό από αλουμίνιο Al, Zn ψευδάργυρου κλπ όπως φαίνεται στον πίνακα 5.2 προστίθενται προκειμένου να βελτιώσουν τις μηχανικές και άλλες ιδιότητές του.

Οι εφαρμογές των κραμάτων μαγνησίου είναι πολλές και ποικίλες, ωστόσο το ελαφρύ βάρος τους, σχεδόν 2/3 από εκείνων των κραμάτων αλουμινίου και το υψηλό ποσοστό αντοχής προς βάρος, έχει σαν αποτέλεσμα να αποτελεί ιδιαίτερο ενδιαφέρον στην αεροναυπηγική και στη βιομηχανία όπλων, καθώς επίσης στην αυτοκινητοβιομηχανία όπου εξαιτίας του βάρους του, καθιστάται ελκυστικό. Άλλοι παράγοντες που πρέπει να επισημανθούν είναι η υψηλή ακαμψία προς βάρος, η εύκολη κατεργασιμότητα, οι καλές ιδιότητες χύτευσης και η υψηλή ικανότητα απόσβεσης κραδασμών.

Η σύνθεση των πιο κοινών κραμάτων μαγνησίου που χρησιμοποιούνται στην Μεγάλη Βρετανία και την Αμερική δίνονται στον πίνακα 5.2 και 5.3 αντίστοιχα. Σε πολλά από τα χυτά κράματα μαγνησίου εφαρμόζονται απλές θερμικές επεξεργασίες για να βελτιώσουν τις ιδιότητές τους, ενώ τα σφυρήλατα κράματα μπορεί να αποκτηθούν από μια σειρά κραμάτων μετάλλων.

		% Composition (remainder magnesium)								
Designation		Al	Zn	Zr	Th	Rare earth metals	Fractionated rare earth metals	Be	Mn	Ag
Casting aloys	ZSZ	-	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	-
	С	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	-

Π 50	o ′	1 0	,	,
$\Pi \eta \alpha \kappa \alpha c. 5.2$ :	Ονομαστική	συνθεση	κραματων	μαγνησιου
	- · · · · · · · · · · · · · · · · · · ·			

Wrought alloys		Cast alloys			
British designation	American designation (ASTM)	British designation	American designation (ASTM)		
7.W6	ZK60A	Z5Z	ZK51A		
AM503	MIA	RZ5	ZE41A		
AZM	AZ61A	TZ6	ZH62A		
A7855	AZ80A	MSR	QE22A		
7M21	ZM21	ZRE1	EZ33A		
ZM61	ZM61	ZT1	HZ32A		
2.11101		MTZ	HK31A		
		A8	AZ81A		
		AZ91	AZ91		
		<b>ZE63</b>	<b>ZE63</b>		

Πινακας.5.3: Ισοδύναμη Αμερικάνικη και Βρετανική ονομασία κραμάτων μαγνησίου

## 5.2 Αντοχή στην διάβρωση

Η αντοχή στη διάβρωση του μαγνησίου και των κραμάτων αυτού εξαρτάται από πολλούς από τους ίδιους παράγοντες που είναι κρίσιμη και για άλλα μέταλλα. Ωστόσο λόγω της ηλεκτροχημικής του συμπεριφοράς όπως φαίνεται στον πίνακα 5.4, η σχετική σημασία ορισμένων παραγόντων ενισχύεται σημαντικά.

Ele	ctrode	Electrode reaction	$E^0/V$
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
н	Hydrogen	$H^+ + e^- \rightleftharpoons H$	0
Pb	Lead	$Pb^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons Pb$	-0.13
Sn	Tin	$\operatorname{Sn}^{2+} + 2e^{-} \rightleftharpoons \operatorname{Sn}$	-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
К	Potassium	$K^+ + e^- \rightleftharpoons K$	-2.93
Li	Lithium	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3.05

#### Πίνακας 5. 4 Ηλεκτροχημική σειρά

Τα κράματα μαγνησίου δε χρησιμοποιούνται ευρέως για δομικούς σκοπούς και δε διαμορφώνονται εν ψυχρώ λόγω της εξαγωνικής δομής τους. Κατά συνέπεια, η αντίσταση στη διάβρωση των κραμάτων μαγνησίου είναι πρωταρχικό μέλημα. Δύο βασικά συστήματα κραμάτων μαγνησίου είναι στην διάθεση του σχεδιαστή. Το πρώτο περιλαμβάνει τα κράματα που περιέχουν 2 έως 10% **AI**, σε συνδυασμό με μικρές προσθήκες του ψευδαργύρου και μαγγανίου. Αυτά τα κράματα είναι ευρέως διαθέσιμα σε χαμηλό κόστος και οι μηχανικές τους ιδιότητες είναι καλές έως 95 - 120 ° C. Πέρα από αυτό, οι ιδιότητες επιδεινώνονται ραγδαία όσο αυξάνεται η θερμοκρασία.

Το δεύτερο σύστημα αποτελείται από κράμα μαγνησίου με διάφορα στοιχεία (σπάνιων γαιών, ψευδάργυρου, θορίου, αργύρου κλπ) εκτός από το αλουμίνιο, που περιέχουν όλα ένα μικρό αλλά αποτελεσματικό σε περιεκτικότητα ποσοστό ζιρκονίου που προσδίδει μια λεπτή δομή κόκκων και επομένως βελτιωμένες μηχανικές ιδιότητες. Αυτά τα κράματα έχουν γενικά πολύ καλύτερες ιδιότητες σε υψηλές θερμοκρασίες, αλλά οι δαπανηρές προσθήκες τους, σε συνδυασμό με την απαιτούμενη εξειδικευμένη τεχνολογία παραγωγής, έχει ως αποτέλεσμα σημαντικά υψηλότερο κόστος. Στον πίνακα 5.5 φαίνονται οι συνθέσεις των πιο κοινών διαθέσιμων κραμάτων για τα παραπάνω συστήματα που αναφέρθηκαν.

	Element, %(a)							
Alloy	Al	Zn	Mn	Ag	Zr	Th	Re	form(b)
AM60	6		0.2			,		
AZ31	3	1	0.2					w
AZ61	6	1	0.2			••••	•••	W
AZ63	6	3	0.2			•••	• • •	Ċ
AZ80	8	0.5	0.2					CW
AZ91	9	1	0.2			•••		C, w
EZ33		2.5			0.5		25	C
ZM21		2	1		0.5		2.5	U
HK31		0.1	•		0.5	3.0		W UV
HZ32		2	••••	•••	0.5	2	• • •	C, W
OE22			•••	25	0.5	2 🔺		C
OH21			• • •	2.5	0.5	• ; •	2	C
ZE41		4 5	• • •	2.5	0.5	•	1	C
ZE63		5.5	• • •		0.5		1.5	C
ZK40.		4.0	• • •		0.5		2.5	С
7K60	• • •	4.0	• • •	• • •	0.5	• • •	· · ·	C, W
	•••	0.0			0.5			C, W

Πίνακας 5.5 Τυπικά συστήματα κραμάτων μαγνησίου και ονομαστικές συνθέσεις τους.

Χημική Σύνθεση: Έξι από τα στοιχεία που περιλαμβάνονται παραπάνω (αλουμίνιο, μαγγάνιο, νάτριο, πυρίτιο, κασσίτερος και μόλυβδος), καθώς και θόριο, ζιρκόνιο, βηρύλλιο, δημήτριο, είναι γνωστό ότι έχουν μικρή ή καμία επίδραση στη βασική διάβρωση του καθαρού μαγνησίου από αλμυρό νερό. Τέσσερα στοιχεία (κάδμιο, ψευδάργυρος, ασβέστιο και άργυρος) προκαλούν ήπια έως μέτρια επιτάχυνση για τα ποσοστά διάβρωσης, ενώ τέσσερα άλλα (σίδηρος, νικέλιο, χαλκός και κοβάλτιο) έχουν εξαιρετικά αρνητικές επιπτώσεις λόγω της χαμηλής διαλυτότητάς τους. Η ανοχή σιδήρου για τα κράματα μαγνησίου-αλουμινίου εξαρτάται από το μαγγάνιο το οποίο βοηθά στην συγκολλησιμότητα, γεγονός που είχε προταθεί πριν πολλά χρόνια, αλλά μόλις πρόσφατα αποδείχθηκε. Θα πρέπει επίσης να σημειωθεί ότι, η ανοχή του νικελίου εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από τη μορφή χύτευσης. Ο ψευδάργυρος χρησιμοποιείται για τη βελτίωση της αντοχής των κραμάτων μαγνησίου-αλουμινίου από όλα τα παραπάνω συστατικά, ωστόσο χρησιμοποιείται σε περιορισμένο ποσοστό από 1%-3%, λόγω των αρνητικών του συνεπειών στην συρρίκνωση του πορώδους και στην επιτάχυνση του φαινομένου της διάβρωσης. Από τις σπάνιες γαίες, θόριο και κράματα ψευδαργύρου που περιέχουν ζιρκόνιο, η κανονική αντίσταση στη διάβρωση σε αλατόνερο είναι μέτρια μειωμένη σε σύγκριση με υψηλής περιεκτικότητας κράματα μαγνησίου-αλουμινίου. Το ζιρκόνιο σε αυτή την περίπτωση είναι αποτελεσματικό, διότι χρησιμεύει σαν συστατικό διάλυσης των ιζημάτων σιδήρου των κραμάτων μαγνησίου πριν από την διαμόρφωση τους, ενώ βοηθά στη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων του κράματος. Επίσης η προσθήκη θορίου σε μικρές ποσότητες 1-3% βοηθά στην αντοχή του κράματος σε ερπυσμό μέχρι και 300° C.

## 5.3 Αιτίες διάβρωσης.

Συνήθως οι αιτίες αναφέρονται σε γαλβανική προσβολή, μόλυνση από βαρέα μέταλλα, υπολείμματα ψηγματοβολής, εγκλείσεις σύντηκτων. Τα χαρακτηριστικά των παραπάνω αναλύονται παρακάτω.

### • Γαλβανική Προσβολή

Σοβαρά προβλήματα γαλβανικής διάβρωσης εμφανίζονται κυρίως σε υγρά αλατούχα περιβάλλοντα για τους λόγους που περιγράφηκαν προηγουμένως. Τα κράματα μαγνησίου είναι ιδιαίτερα ευαίσθητα σε γαλβανική διάβρωση, που παρατηρείται συνήθως ως ιδιαίτερα εντοπισμένη διάβρωση του μαγνησίου γειτονικά της καθόδου. Οι κάθοδοι μπορεί να είναι εξωτερικές όπως μέταλλα σε επαφή με μαγνήσιο, ή μπορεί να είναι εσωτερικές ως δεύτερη φάση ή φάσεις ακαθαρσίας. Μέταλλα όπως Νi, Fe και Cu αποτελούν αποτελεσματικές καθόδους για το μαγνήσιο, γι' αυτό το λόγο απαιτείται ένα ελάχιστο ποσοστό περιεκτικότητάς τους, διαφορετικά θα προκληθεί σοβαρή γαλβανική διάβρωση. Μέταλλα που συνδυάζουν ένα δραστικό δυναμικό διάβρωσης, όπως AI, Zη, Cd, και Sn, είναι πολύ λιγότερο επιζήμια. Ο γαλβανικός ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται από τους ακόλουθους παράγοντες: υψηλή αγωγιμότητα του μέσου, μεγάλη αναλογία περιοχής της καθόδου και καθόδου, χαμηλή πόλωση της ανόδου και καθόδου, μεγάλη αναλογία περιοχής της στη διάβρωση των κραμάτων μαγνησίου έχουν επιτευχθεί με τη μείωση των εσωτερικών ρευμάτων διάβρωσης διαμέσου αυστηρών περιορισμών σχετικά με τις κρίσιμες προσμίζεις νικελίου, σιδήρου και χαλκού καθώς και με την αναλογία σιδήρου-μαγνησίου.

#### • Μόλυνση από βαρέα μέταλλα (Heavy metal contamination)

Συχνά καταλήγει σε pitting attack (διάβρωση με βελονισμούς) η οποία δε σχετίζεται με συνδέσεις ή ανόμοιες προσκολλήσεις μετάλλων. Το ποσοστό της προσβολής σε άβαφες επιφάνειες θα είναι ουσιαστικά αμετάβλητο από την κατάσταση της επιφάνειας, ήτοι πρόσφατα λειασμένες ή επεξεργασμένες, διατηρημένες σε οξύ ή που να έχουν υποστεί επεξεργασία με χρώμιο. Μεγάλη περιεκτικότητα σε βαρέα μέταλλα έχει ως αποτέλεσμα την επιτάχυνση του φαινομένου της διάβρωσης.

### Blast residues (υπολείμματα ψηγματοβολής)

Μπορούν να προκαλέσουν διάβρωση με βελονισμούς (pitting attack) σε αλμυρό περιβάλλον. Δείγματα καθαρισμένα με οξύ (2% θειικό οξύ) θα παρουσιάσουν πολύ πιο βελτιωμένη απόδοση σε βύθιση σε αλατόνερο ή σε δοκιμές με αλατονέφωση, εξαιτίας της μετακίνησης του μολύνοντος υλικού. Ανάλυση δειγμάτων με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο και ανάλυση ενεργών ακτινών Χ που έχουν καθαριστεί με χρωμικό οξύ, μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να επιβεβαιώσουν και να αναγνωρίσουν την παρουσία του μολύνοντος υλικού το οποίο είναι συνήθως ο σίδηρος ή το διοξείδιο του πυριτίου.

### 4.4 Περιβαλλοντικοί Παράγοντες

Ατμόσφαιρα. Ένα καθαρό, απροστάτευτο κράμα μαγνησίου που εκτίθενται σε εσωτερική ή

- 50 -

εξωτερική ατμόσφαιρα απαλλαγμένη από άλατα θα αναπτύξει ένα γκρι φιλμ που προστατεύει το μέταλλο από τη διάβρωση, ενώ προκαλεί μόνο αμελητέες απώλειες σε μηχανικές ιδιότητες.

Χλωριούχα, θειικά και ξένα υλικά που συγκρατούν υγρασία στην επιφάνεια τους μπορεί να προωθήσουν διάβρωση και σκασίματα σε ορισμένα κράματα μετάλλων, εκτός εάν η επιφάνεια προστατεύεται από ορθή εφαρμογή επιχρισμάτων. Το επιφανειακό στρώμα που συνήθως δημιουργείται σε κράματα μαγνησίου που εκτίθενται στην ατμόσφαιρα δίνει περιορισμένη προστασία από περαιτέρω επιθέσεις. Απροστάτευτο μαγνήσιο και εξαρτήματα από κράμα μαγνησίου είναι ανθεκτικά στις αγροτικές ατμόσφαιρες και μετρίως ανθεκτικά σε βιομηχανικές και ήπια θαλάσσιες ατμόσφαιρες, υπό την προϋπόθεση ότι δεν περιέχουν ενώσεις ή εσοχές που εγκλωβίζουν το νερό σε συνδυασμό με ενεργό γαλβανικό ζευγάρι.

Η διάβρωση των κραμάτων μαγνησίου αυξάνεται με τη σχετική υγρασία. Σε ποσοστό 9,5% υγρασίας, ούτε το καθαρό μαγνήσιο, ούτε κανένα από τα κράματα του δεν εμφανίζουν ενδείξεις διάβρωσης στην επιφάνεια μετά από 18 μήνες. Σε ποσοστό υγρασίας 30%, μόνο μικρής κλίμακας διάβρωση μπορεί να συμβεί. Σε ποσοστό υγρασίας 80%, η επιφάνεια μπορεί να εμφανίζει σημαντική διάβρωση. Στο θαλάσσιο περιβάλλον με σταγονίδια NaCl, τα κράματα μαγνησίου απαιτούν καλή προστασία για αύξηση του χρόνου ζωής τους.

Πόσιμο νερό. Σε στάσιμο αποσταγμένο νερό σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, τα κράματα μαγνησίου σχηματίζουν γρήγορα ένα προστατευτικό φιλμ που εμποδίζει την περαιτέρω διάβρωση. Μικρές ποσότητες διαλυμένων αλάτων στο νερό, κυρίως χλωριούχα άλατα ή βαρέα μέταλλα, θα σπάσουν το προστατευτικό φιλμ σε τοπικό επίπεδο, κάτι που συνήθως οδηγεί σε σκασίματα. Το διαλυμένο οξυγόνο δεν παίζει πρωτεύοντα ρόλο στη διάβρωση του μαγνησίου σε διαλύματα είτε γλυκού νερού ή φυσιολογικού ορού. Η διάβρωση των κραμάτων μαγνησίου με καθαρό νερό αυξάνει σημαντικά με τη θερμοκρασία.

Άλατα. Σοβαρή διάβρωση μπορεί να συμβεί σε ουδέτερα διαλύματα αλάτων βαρέων μετάλλων, όπως ο χαλκός, ο σίδηρος και το νικέλιο. Η διάβρωση εμφανίζεται όταν τα βαρέα μέταλλα, τα βασικά άλατα ή και τα δύο, επικαθίσουν πάνω στην επιφάνεια, έτσι ώστε να διαμορφωθούν ενεργοί κάθοδοι στην ανοδική επιφάνεια μαγνήσιο. Διαλύματα χλωριούχων είναι διαβρωτικά, διότι ακόμη και σε μικρές ποσότητες, μπορούν να σπάσουν το προστατευτικό φιλμ πάνω στο μαγνήσιο. Διαλύματα φθοριούχων θα σχηματίσουν αδιάλυτες ενώσεις φθοριούχου μαγνησίου και ως εκ τούτου δεν είναι αισθητές διαβρωτικά. Οξειδωτικά άλατα, ειδικά εκείνα που περιέχουν χλώριο ή θείο, είναι πιο διαβρωτικά από μη οξειδωτικά άλατα, αλλά χρωμικά, βαναδικά, φωσφορικά και πολλά άλλα δημιουργούν ένα προστατευτικό επίστρωμα και έτσι καθυστερούν τη διάβρωση, αλλά όχι σε υψηλές θερμοκρασίες.

Οξέα και αλκάλια. Το μαγνήσιο υφίσταται γρήγορη επίθεση από όλα τα ανόργανα οξέα, εκτός από το υδροφθορικό οξύ (HF) και το H<sub>2</sub>KPO<sub>4</sub>. Το υδροφθορικό οξύ δεν προσβάλει το μαγνήσιο σε

σημαντικό βαθμό, επειδή δημιουργεί μια αδιάλυτη, προστατευτική μεμβράνη φθοριούχου μαγνησίου, όμως σκασίματα μπορούν να αναπτυχθούν σε χαμηλές συγκεντρώσεις οξέος. Το καθαρό H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> προσβάλει το μαγνήσιο και τα κράματα του σε πολύ χαμηλό ρυθμό, ωστόσο ίχνη ιόντων χλωρίου σε όξινο περιβάλλον αυξάνουν σημαντικά αυτόν τον ρυθμό. Ένα διάλυμα 20% H<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> που βράζει σε νερό χρησιμοποιείται ευρέως για να απομακρύνει προϊόντα διάβρωσης από την επιφάνεια των κραμάτων μαγνησίου, χωρίς να προσβάλει τη βάση του μετάλλου. Το μαγνήσιο αντιστέκεται σε αλκαλικό διάλυμα και ένα καυστικό διάλυμα 10% NaOH χρησιμοποιείται ευρέως για καθάρισμα σε θερμοκρασίες έως το σημείο βράσεως.

Οι οργανικές ενώσεις. Αλειφατικοί και αρωματικοί υδρογονάνθρακες, κετόνες, αιθέρες, γλυκόλες και ανώτερες αλκοόλες δεν προκαλούν διάβρωση στο μαγνήσιο και τα κράματά του. Η αιθανόλη προκαλεί μικρή επίθεση, αλλά η άνυδρη μεθανόλη προσβάλει σοβαρά το μαγνήσιο, το ποσοστό δε, της προσβολής αυτής μειώνεται από την παρουσία του νερού. Καθαρές αλογονούχες οργανικές ενώσεις δεν επιτίθενται στο μαγνήσιο σε θερμοκρασία περιβάλλοντος. Σε υψηλές θερμοκρασίες ή εάν το νερό είναι παρόν, μπορεί να προκαλέσουν σοβαρή διάβρωση, ιδιαίτερα εάν αυτές οι ενώσεις έχουν όξινα προϊόντα.

Αέρια. Άνυδρο γλώριο, ιώδιο, βρώμιο και φθόριο προκαλούν λίγη ή και καμία διάβρωση του μαγνησίου σε θερμοκρασία δωματίου ή σε ελαφρώς αυξημένη θερμοκρασία. Ακόμα και όταν περιέχει 0,02% H<sub>2</sub>O, το βρώμιο δεν προκαλεί επιπλέον επίθεση σε θερμοκρασία βρασμού του (58° C) από ό, τι σε θερμοκρασία δωματίου. Η παρουσία μιας μικρής ποσότητας νερού προκαλεί έντονη επίθεση από το χλώριο, κάποια επίθεση από το ιώδιο και το βρώμιο, και αμελητέα επίθεση από άτομα φθορίου. Το υγρό χλώριο, ιώδιο ή βρώμιο κάτω από το σημείο δρόσου οποιασδήποτε υδατικής φάσης προκαλεί εκτεταμένη προσβολή του μαγνησίου. Ξηρό, αέριο διοξείδιο του θείου δεν προκαλεί προσβολή σε κανονικές συνθήκες. Αν ατμός νερού είναι παρόν μπορεί να συμβεί μερική διάβρωση. Υγρό (κάτω από το σημείο δρόσου) αέριο διοξειδίου του θείου είναι πολύ διαβρωτικό για το μαγνήσιο λόγω της δημιουργίας θειούχων και θειικών οξέων. Η αμμωνία υγρή ή ξερή δεν προκαλεί προσβολή σε κανονικές θερμοκρασίες. Ξηρό, αέριο διοξείδιο του θείου ή αμμωνία δεν προκαλούν προσβολή σε κανονικές θερμοκρασίες, ενώ μπορεί να συμβεί μερική διάβρωση σε συνδυασμό με την παρουσία νερού. Ο ρυθμός οξείδωσης του μαγνησίου σε οξυγόνο αυξάνεται με τη θερμοκρασία και σε υψηλή θερμοκρασία που πλησιάζει το σημείο τήξης, ο ρυθμός οξείδωσης είναι γραμμική συνάρτηση του χρόνου. Δημήτριο, λαθάνιο, ασβέστιο, βηρύλλιο στο μέταλλο μειώνουν το ρυθμό οξείδωσης κάτω από εκείνο του καθαρού μαγνησίου. Προσθήκη βηρυλλίου έχει τα πιο εντυπωσιακά αποτελέσματα προστατεύοντας μερικά κράματα σε θερμοκρασίες έως το σημείο τήξης σε εκτεταμένες περιόδους χρόνου. Δομικές εφαρμογές των κραμάτων μαγνησίου σε υψηλή θερμοκρασία περιορίζονται συνήθως λόγω της τάσης τους για ερπυσμό παρά από την οξείδωση.

•

**Έδαφος.** Τα κράματα μαγνησίου έχουν καλή αντοχή στη διάβρωση σε πυλό ή σε μη αλατούχα αμμώδη εδάφη, αλλά έχουν μικρή αντίσταση σε αλατούχα αμμώδη εδάφη.

# 6. Κράματα Μαγνησίου στην Αεροναυπηγική

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά στη χρήση του μαγνησίου στην αεροναυπηγική και αναφέρονται τα μέρη των αεροσκαφών όπου χρησιμοποιείται. Παρατίθενται παραδείγματα σχετικά με τα είδη των κραμάτων που χρησιμοποιούνταν από το παρελθόν μέχρι και σήμερα και μελετάται η αντοχή των παραπάνω κραμάτων ως προς την διάβρωση αλλά και την αναφλεξιμότητά τους. Επιπρόσθετα γίνεται μια σύγκριση μεταξύ τους με βάση την αντοχή τους στη διάβρωση και τη μηχανική καταπόνησή τους.

### 6.1 Ιστορική αναδρομή

Ιστορικά, το μαγνήσιο ήταν ένα από τα κύρια μέταλλα κατασκευής. Οι Γερμανοί επινόησαν τον όρο «Elektron» για τα κράματα μαγνησίου που χρησιμοποιείται μέχρι και σήμερα. Λόγω των κινδύνων που υπάρχουν σε τμήματα αεροσκαφών κραμάτων μαγνησίου σε περίπτωση πυρκαγιάς, η εφαρμογή του μαγνησίου στην εμπορική αεροδιαστημική βιομηχανία είναι γενικά περιορισμένη στα σχετικά στοιχεία του κινητήρα.

δοκιμή νέων κραμάτων μαγνησίου κυρίως Elektron 21, ο Η ανάπτυξη και οποίος έχει υποστεί επιτυχώς εκτεταμένες αεροδιαστημικές δοκιμές έχει ως αποτέλεσμα τη χρήση του και σε εσωτερικά απάρτια του κινητήρα, αλλά και σε εξωτερικά εξαρτήματα της ατράκτου. Η αεροδιαστημική βιομηχανία έχει αναγνωρίσει προ πολλού το πλεονέκτημα να κερδίσει από τη μείωση του βάρους με τη χρήση υψηλής απόδοσης χυτών και σφυρήλατων κραμάτων μαγνησίου για την παραγωγή κρίσιμων εξαρτημάτων. Τα κράματα μαγνησίου χρησιμοποιούνται ευρέως στο κέλυφος των κιβωτίων μετάδοσης των ελικοπτέρων, αλλά και στο κέλυφος των συμπιεστών των στρατιωτικών ελικοπτέρων καθώς και σε άλλα σημεία των αεροσκαφών προκειμένου να ελαχιστοποιήσουν το βάρος. Παρακάτω παρατίθενται παραδείγματα χρήσης των κραμάτων μαγνησίου σε διάφορα τμήματα των αεροσκαφών. Στο Convair B-36 (1948-1954) χρησιμοποιήθηκαν 4 τόνοι κραμάτων μαγνησίου που αποτελεί το 10% του δομικού του βάρους. Εξοικονομήθηκαν 1900 λίβρες και η εμβέλεια του αυξήθηκε κατά 190 km.



Εικόνα 6.1: Convair XC -99



Εικόνα 6.2 : Convair B-36

Το B-52 που ήταν στην υπηρεσία σχεδόν για 52 χρόνια περιείχε απάρτια που αποτελούνταν από μαγνήσιο, πολλά εκ των οποίων άντεξαν πέραν της αρχικής προσχεδιασμένης διάρκειας ζωής τους. Παρακάτω βλέπουμε ένα από τα χιλιάδες απάρτια του αεροσκάφους που χρησιμοποιεί κράματα μαγνησίου, συγκεκριμένα στο σύστημα προσγείωσης.



Εικόνα 6.3 : B-52 (Κράμα μαγνησίου σε εφαρμογή σε συστήματα πέδησης)

### 6.2 Χρήση κραμάτων μαγνησίου

Παρακάτω αναφέρεται με παραδείγματα η χρήση των πιο διαδεδομένων κραμάτων μαγνησίου στην αεροναυπηγική με την κωδική ονομασία που περιγράφτηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο.

### 6.2.1 Κράμα AZ 91/92 E

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.

To Boeing 727 που φαίνεται στην παρακάτω εικόνα διαθέτει 1200 μέρη από κράματα μαγνησίου (AZ 91/92/82) όπως κιβώτια ταχυτήτων, κινητήρας, κουφώματα, ενεργοποιειτές, συστήματα παραγωγής ενέργειας, τροχοί καθώς και άλλα εξαρτήματα της δομής του αεροσκάφους.



Εικόνα 6.4: Boeing 727



Εικόνα 6.5 : Κράμα ΑΖ92



Εικόνα 6.6: Κράμα ΑΖ91 Ε



Εικόνα 6.7 : Κράμα ΑΖ 91 Ε

## 6.2.2 Κράμα ZE 41

Το συγκεκριμένο κράμα, η χημική σύσταση του οποίου αναφέρθηκε στο προηγούμενο κεφάλαιο, 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. Επιπρόσθετα εμφανίζει αρκετά καλές ιδιότητες χύτευσης (castability).



Εικόνα 6.8: Sikorsky CH 53D



Εικόνα 6.9 : Κέλυφος συστήματος μετάδοσης



Εικόνα 6.10: Sikorsky UH 60 (Blackhawk)



Εικόνα 6.12: CH-47D(Chinook)



Εικόνα 6.14 : AH-64C





Eικόνα 6.16 : Boeing 6.2.4 Κράμα ΕΖ 33Α



Εικόνα 6.11: Σύστημα μετάδοσης



Εικόνα 6.13: Απάρτιο συστήματος μετάδοσης



Εικόνα 6.15 : Σύστημα μετάδοσης



Εικόνα 6.17: Κέλυφος συστήματος μετάδοσης





Εικόνα 6.18 : Roles Royse RB 211 κιβώτια ταχυτήτων

## 6.2.5 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.



Εικόνα 6.19 : MD 500/600



Εικόνα 6.21 : F -22A 6.2.6 Κράμα Electron 21



Εικόνα 6.20: Κιβώτιο ταχυτήτων



Εικόνα 6.22 : Κιβώτιο ταχυτήτων

Το συγκεκριμένο κράμα αποτελεί κράμα χύτευσης, το οποίο έχει πολύ καλές μηχανικές και αντιδιαβρωτικές ιδιότητες σε θερμοκρασίες μέχρι και 200°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 επιλεχθεί από την Boeing για την κατασκευή απαρτίων του συγκεκριμένου μαχητικού ελικοπτέρου, όπως το κέλυφος του συστήματος μετάδοσης και άλλων συστημάτων πλοήγησης.



Εικόνα 5.26 : Boeing AH-64 D Apache

### 6.3 Αίτια διάβρωσης

Παραπάνω αναφέρθηκε η χρήση των κραμάτων μαγνησίου σε διάφορα μέρη ποικίλων αεροσκαφών και ελικοπτέρων. Τα κράματα αυτά παρουσιάζουν διαφορετικές ιδιότητες και χρησιμοποιούνται ανάλογα με το σκοπό για τον οποίο προορίζονται. Κάποια από αυτά παρουσιάζουν βελτιωμένες αντιδιαβρωτικές και μηχανικές ιδιότητες καθώς επίσης και αντοχή σε υψηλές θερμοκρασίες σε συνδυασμό με καλές ιδιότητες χύτευσης, όπως το κράμα WE43. Ιδιαίτερα στην αεροναυπηγική όπου απαιτείται μεγάλη ασφάλεια, η βελτίωση των ιδιοτήτων των κραμάτων αυτών είναι επιτακτική ανάγκη κυρίως όσον αφορά την προστασία τους από την διάβρωση, καθώς το μαγνήσιο έχει μεγάλη ευαισθησία στη διάβρωση.

Όλα τα παραπάνω κράματα μαγνησίου χρησιμοποιούνται στην κατασκευή συστημάτων μετάδοσης κυρίως των ελικοπτέρων καθώς και σε κιβώτια ταχυτήτων (ΕΖ33). Επιπρόσθετα, κράματα με αυξημένες μηχανικές ιδιότητες όπως το WE43 και Electron 21 χρησιμοποιούνται και σε συστήματα αεροκινητήρων, λόγω του πλεονεκτήματος όσον αφορά τις μηχανικές ιδιότητες που εμφανίζουν σε σχέση με το ZE 41. Παρακάτω θα γίνει μια σύγκριση των πιο ευρέων χρησιμοποιούμενων κραμάτων στην αεροναυπηγική και θα δοθούν παραδείγματα όσον αφορά τη συμπεριφορά τους στη διάβρωση.

Παρακάτω αναφέρονται τα πιο συνήθη κράματα μαγνησίου που χρησιμοποιούνται σήμερα και η χρονολογική εξέλιξή τους. Κάθε ένα από τα παραπάνω κράματα παρουσιάζει διαφορετικές ιδιότητες,

Al -Zn –Mn	Zn -RE –Zr	Ag -RE –Zr	Y -RE –Zr	Nd -Gd -Zn -Zr
AZ81 AZ91 AZ92	EZ33 ZE41 ZE63	QE22 Q21	WE43 WE54	Elektron21 (EV31)
Al -Zn –Mn	από το 1930-1980			>
Zn	-RE –Zr τέλη 19	40-τέλη 1960		
	Ag -RE –Zr	αρχές 1960		
		Y-RE–Zr τέ	λη 1980 -	
		Elektron	21 (EV31) αρχές 1	990

ωστόσο όλα έχουν την τάση να διαβρώνονται σχετικά εύκολα με αποτέλεσμα η χρήση τους να καθίσταται ιδιαίτερα δύσκολη και περιορισμένη.



## 6.3.1 Γαλβανική Διάβρωση

Μια από τις κύριες διαβρώσεις που υφίστανται τα παραπάνω κράματα και είναι ιδιαίτερα εμφανής στους αεροπορικούς κινητήρες και όχι μόνο, είναι η γαλβανική διάβρωση, ο μηχανισμός δημιουργίας της οποίας έχει αναφερθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο. Στις παρακάτω εικόνες φαίνονται παραδείγματα γαλβανικής διάβρωσης σε μαγνήσιο ύστερα από αλατονέφωση σε διάστημα μερικών ημερών, επιβεβαιώνοντας έτσι την επιτάχυνση της διάβρωσης των κραμάτων μαγνησίου.



Εικόνα 6.27: Αλατονέφωση 3,5ημερών



Εικόνα 6.28: Αλατονέφωση 2,5 ημερών

## 6.3.2 Διάβρωση λόγω του σχεδιασμού και τρόπου συναρμογής

Ένας σημαντικός παράγοντας όπως έχει ήδη τονισθεί σε προηγούμενο κεφάλαιο για την εμφάνιση αλλά και την επιτάχυνση της διάβρωσης είναι ο σχεδιασμός των εξαρτημάτων. Πολύπλοκα εξαρτήματα με μεγάλες κατασκευαστικές εσοχές και πληθώρα κοιλοτήτων έχουν ως αποτέλεσμα την παγίδευση είτε ακαθαρσιών είτε υγρασίας, ιδιαίτερα στους αεροπορικούς κινητήρες, όπου προβλέπονται πλύσεις του συμπιεστή για την απομάκρυνση σκόνης, άλατος και οτιδήποτε μπορεί να επηρεάσει την απόδοση του συμπιεστή και κατά συνέπεια του κινητήρα. Η παγίδευση αυτή, κυρίως νερού, στις κοιλότητες αυτές, όπως φαίνεται χαρακτηριστικά στην παρακάτω εικόνα δημιουργεί προβλήματα διάβρωσης, οπότε απαιτείται λεπτομερής σχεδιασμός προκειμένου να αποφεύγονται τέτοια φαινόμενα.



Σχήμα 6.2: Διάβρωση λόγω σχεδιασμού

Παρακάτω παρατίθεται γαλβανική διάβρωση κράματος μαγνησίου AZ91 D ύστερα από αλατονέφωση με ανόμοιους συνδέσμους.



Διάγραμμα 6.1: Γαλβανική διάβρωση κράματος AZ91 D με ανόμοιους συνδετήρες.

Παρατηρούμε ότι ανάλογα με το μέταλλο από το οποίο αποτελείται το μπουλόνι, η σύνδεση έχει διαφορετική επίδραση στην γαλβανική διάβρωση οπότε ιδιαίτερη σημασία θα πρέπει να δίνεται στο παραπάνω για την σωστή επιλογή του κατάλληλου μπουλονιού, βίδας, συνδετήρα. Γενικά το αλουμίνιο αποτελεί το πιο διαδεδομένο μέταλλο για την προστασία των κραμάτων μαγνησίου, ωστόσο υπάρχουν και άλλα υλικά που σε συνδυασμό με την μέθοδο επίστρωσης αυξάνουν σημαντικά την προστασία των κραμάτων μαγνησίου έναντι της διάβρωσης.

Επίσης καθοριστικό ρόλο στην εμφάνιση της γαλβανικής διάβρωσης, εκτός από τα μέταλλα που θα επιλεγούν να τοποθετηθούν, διαδραματίζει και ο τρόπος συναρμολόγησής τους με τη χρήση κατάλληλων στοιχείων στην ένωση των δύο ανόμοιων μετάλλων. Παρακάτω φαίνονται τέτοια παραδείγματα σωστής και λανθασμένης συναρμολόγησης όπου τα προβλήματα διάβρωσης είναι ιδιαιτέρα εμφανή.





Εικόνα 6.29: Σωστή συναρμολόγηση

Εικόνα 6.30: Λανθασμένη συναρμολόγηση

## 6.4 Σύγκριση κραμάτων μαγνησίου στη διάβρωση

Στον παρακάτω πίνακα φαίνεται ο ρυθμός διάβρωσης τυπικών κραμάτων μαγνησίου σε ήπια έως σοβαρά διαβρωτικά περιβάλλοντα και στο επόμενο γράφημα φαίνεται η διάβρωση δυαδικών κραμάτων μαγνησίου. Θα πρέπει να τονισθεί ότι διάρκεια έκθεσης 30 χρόνων περίπου σε βιομηχανικό περιβάλλον αντιστοιχεί σε 10 ημέρες σε αλατονέφωση.

Environment	Corrosion Rate (mpy)
ASTM B117 Salt Fog*	160-800
3% NaCl Immersion	80-400
RAE Intermittent Seawater Spray	0.8-1.6
Industrial Atmospheric	0.08-0.16







Παρακάτω παραθέτονται δυο γραφήματα που αφορούν τη διάβρωση κραμάτων μαγνησίου καθώς και τη σύγκρισή τους με αντίστοιχα κράματα αλουμινίου ως προς την συμπεριφορά τους στη διάβρωση σύμφωνα με την μέθοδο ASTM B117 αλατονέφωσης σε mpy (mils penetration per year).



## Γράφημα 6.6: Σύγκριση κραμάτων μαγνησίου

Επίσης παραθέτονται παραδείγματα κραμάτων μαγνησίου που χρησιμοποιούνται στην αεροναυπηγική ως προς την συμπεριφορά τους στη διάβρωση μετά από αλατονέφωση 10 ημερών σύμφωνα με την μέθοδο ASTM B117. Από τις εικόνες αυτές παρατηρούνται εμφανείς διαφορές ως προς την αντοχή στην διάβρωση που εμφανίζουν τα παρακάτω κράματα, με το κράμα AZ 91 και WE 43 να εμφανίζουν καλύτερη συμπεριφορά ως προς την διάβρωση σε σχέση με τα υπόλοιπα, γι' αυτό άλλωστε χρησιμοποιούνται και στην κατασκευή απαρτίων των ελικοπτέρων και όχι μόνο.



Εικόνα 6.31:

Σύγκριση κραμάτων μαγνησίου μετά από αλατονέφωση με την μέθοδο ASTM B117

Παρακάτω παρουσιάζεται η σύγκριση κραμάτων μαγνησίου και συγκεκριμένα των WE 43 και ZE 41 μετά από 30 ημέρες σε αλατονέφωση, τα οποία έχουν μια ελαφριά επίστρωση που αποκτήθηκε σύμφωνα με την DOW 17 διαδικασία, η οποία θα αναλυθεί σε επόμενο κεφάλαιο σχετικά με τις επιστρώσεις των κραμάτων και τη διαδικασία ενεργοποίησης και παθητικοποίησής τους πριν το βάψιμο. Παρατηρείται ότι έχει αυξηθεί αισθητά η αντοχή των κραμάτων αυτών ως προς τη διάβρωση με την χρήση της λεπτής επίστρωσης και ιδιαίτερα για το WE 43, το οποίο έχει και υψηλότερη



αντιδιαβρωτική συμπεριφορά ωστόσο το υψηλό κόστος κατασκευής το καθιστά απαγορευτικό για χρήση στην αεροναυπηγική. Ωστόσο χρησιμοποιείται στην αεροδιαστημική όπου το βάρος αποτελεί ένα από τα προβλήματα που πρέπει να λύσουν οι μηχανικοί αδιαφορώντας καμία φορά για το κόστος.

Protection-Thin Dow 17, Surface Seal, Primer, Top Coat.

Εικόνα 6.32 : Σύγκριση κραμάτων ως προς τη διάβρωση.

### 6.5 Αναφλεξιμότητα (Flammability)

Σημαντικός επίσης παράγοντας αξιοπιστίας ως προς την χρήση των κραμάτων μαγνησίου στους αεροπορικούς κινητήρες και όχι μόνο, αποτελεί η λεγόμενη αναφλεξιμότητα, δηλαδή πόσο εύκολα θα καούν ή θα πάρουν φωτιά προκαλώντας έτσι πυρκαγιά ή καύση. Πρωταρχικό μέλημα των κατασκευαστών αποτελεί, εκτός από τις υψηλές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες που πρέπει να συγκεντρώνουν, η πολύ καλή συμπεριφορά στις υψηλές θερμοκρασίες ιδιαίτερα όταν χρησιμοποιούνται σε μέρη του κινητήρα. Επίσης σε περίπτωση ατυχήματος, είναι σημαντικό να μην φλέγονται εύκολα για ευνόητους λόγους. Για το λόγο αυτό υπάρχουν τα λεγόμενα Flammability test προκειμένου να ποσοτικοποιηθεί κατά κάποιο τρόπο η δυσκολία που παρουσιάζουν τα υλικά στο να αναφλεγούν. Το καθαρό μαγνήσιο όπως φαίνεται στον πίνακα χαρακτηριστικών του τήκεται στους 650°C. Παρατηρούμε ότι η θερμοκρασία αυτή δεν είναι υψηλή και γι' αυτό πολλές φορές σκόνη μαγνησίου χρησιμοποιείται στις φωτοβολίδες.

Παρακάτω παρουσιάζονται ενδεικτικά τεστ αναφλεξημότητας (Flammability Tests) για τα ευρέως χρησιμοποιούμενα κράματα μαγνησίου ώστε να γίνει πιο κατανοητός ο παράγοντας αναφλεξημότητα (Flammability). Παρακάτω παρουσιάζεται η δοκιμή για το κράμα Electron 21, όπου φαίνεται ότι στους 1000 °C έχει αναφλεγεί.





Παρακάτω φαίνεται ο χρόνος έναρξης σε λεπτά (mins) της φλόγας διαφόρων κραμάτων μαγνησίου



Γράφημα 6.8 :Χρόνος έναρξης φλόγας σε λεπτά στους 1000 °C

Θα πρέπει να τονιστεί ότι το στερεό μαγνήσιο δεν καίγεται εύκολα, ενώ το κράμα AZ 31 καίγεται καθώς λειώνει. Αντίθετα, τα κράματα WE 43 και Electron δεν καίγονται όταν λειώνουν ή αυτοαναφλέγονται. Παρακάτω παρουσιάζεται η συμπεριφορά κραμάτων μαγνησίου και συγκεκριμένα του AZ91 και του WE 43.



Γράφημα 6.9: Συμπεριφορά αναφλεξημότητας AZ91 και του WE 43

## 7.Επιστρώσεις Κραμάτων Μαγνησίου.

Στο κεφάλαιο αυτό γίνεται αναφορά σχετικά με τις μεθόδους που χρησιμοποιούνται στις επιστρώσεις των κραμάτων μαγνησίου για την προστασία τους από την διάβρωση. Ιδιαίτερη έμφαση δίδεται στη μέθοδο θερμικού ψεκασμού (Thermal sprayed) που εφαρμόζεται ευρέως στην αεροπορική και όχι μόνο βιομηχανία, καθώς επίσης και στην προετοιμασία που γίνεται πριν το τελικό βάψιμο. Επιπλέον γίνεται μια σύντομη περιγραφή των μεθόδων που χρησιμοποιούνται σήμερα καθώς επίσης και αναφορά στα στάδια που ακολουθούνται στην αεροναυπηγική μέχρι την τελική επικάλυψη του τεμαχίου.

### 7.1 Στάδια προετοιμασίας «pretreatment»

Όπως έχει τονιστεί στα παραπάνω κεφάλαια, το Mg και τα κράματα του είναι ευοίωνα υλικά με ευρεία εφαρμογή στην βιομηχανία, καθώς το ελαφρύ βάρος τους μπορεί να χρησιμοποιηθεί προς μεγάλο όφελος, να συνεισφέρουν στην εξοικονόμηση ενέργειας και να έχουν μειωμένη περιβαλλοντική επίδραση. Ωστόσο η χρήση των κραμάτων αυτών περιορίζεται από την χαμηλή αντοχή στη διάβρωση και αντοχή στην φθορά. Γι' αυτό το λόγο η προστασία από τη διάβρωση των κραμάτων μαγνησίου προκάλεσε μεγάλο ενδιαφέρουν τα τελευταία χρόνια. Ορισμένες διαδικασίες όπως anodizing, χημική μετατροπή, μη ηλεκτρολυτικές μέθοδοι, διαδικασίες απόθεσης αέριας φάσης μπορούν να χρησιμοποιηθούν για να εναποθέσουν στην επιφάνεια ένα προστατευτικό στρώμα. Ωστόσο πριν από το τελικό βάψιμο που αναγκαιεί ώστε το τεμάχιο να αποκτήσει μια ανθεκτική επίστρωση απαιτείται μια προεργασία, η οποία είναι γνωστή ως**«pretreatment».** 

Η διαδικασία αυτή έχει διάφορα στάδια προκειμένου να απομακρυνθούν από την επιφάνεια του τεμαχίου ακαθαρσίες, λίπη, οργανικές ενώσεις και οξείδια, η παρουσία των οποίων δυσχεραίνει την επικάθηση του προστατευτικού στρώματος. Υπάρχουν διάφορα είδη και μέθοδοι που εφαρμόζονται ανάλογα με το σκοπό και τη χρήση του κάθε κράματος. Στο διάγραμμα 6.1 παρουσιάζεται η αντοχή στη διάβρωση δειγμάτων τα οποία έχουν υποστεί διαφορετικά «pretreatment» σε σχέση με το απροστάτευτο δείγμα. Από το παρακάτω διάγραμμα είναι εμφανής η βελτίωση της αντοχής στην διάβρωση των δειγμάτων που έχουν υποστεί αποξείδωση (acid pickling) και ακόμα πιο εμφανής όσον αφορά αυτά που έχουν υποστεί αποξείδωση (acid pickling) και ταυτόχρονα έχουν μια λεπτή επίστρωση.



Διάγραμμα 7.1: Αντιδιαβρωτική απόδοση δειγμάτων με διαφορετικό Pre-treatment

 a) απροστάτευτο δείγμα, b) μετά απο acid pickling and c) μετά από acid pickling και επίστρωση από κολλοειδές gel.

Ο ρυθμός διάβρωσης σε αυτό που έχει υποστεί αποξείδωση σε σχέση με αυτό που δεν έχει υποστεί έχει μειωθεί περίπου δέκα φορές. Ιδιαίτερα όταν συνδυάζεται η αποξείδωση με μία επίστρωση τότε η βελτίωση της αντοχής στην διάβρωση αυξάνεται μέχρι και 60%, όπως φαίνεται στο παραπάνω διάγραμμα.

Στο παρακάτω διάγραμμα παρουσιάζεται η συμπεριφορά ως προς την διάβρωση δειγμάτων κράματος AZ 31 τα οποία έχουν υποστεί επεξεργασία με υδροφθορικό οξύ.



Διάγραμμα 7.2: Διάβρωση HF-pretreated Mg AZ31 μετά την επικάλυψη α) χωρίς, β)με αναστολέα διάβρωσης

Τριαιθυλοφωσφορικό και 1,2,4-τριαζόλιο αποδεικνύεται ότι είναι αποτελεσματικοί αναστολείς, μειώνοντας το ρυθμό διάβρωσης κατά ένα συντελεστή 1,7 και 3,3 αντίστοιχα.

### 7.2 Μέθοδοι προστασίας κραμάτων μαγνησίου

Μεταξύ των τυπικών τεχνικών που εφαρμόζονται για την επίστρωση των κραμάτων μαγνησίου είναι η ηλεκτρόλυση (electroplating) με κράματα όπως ο ψευδάργυρος, το νικέλιο και το χρώμιο και διεργασίες ανοδίωσης, όπως DOW 17, HAE και Tagnite που είναι ευρέως δημοφιλείς για την επιφανειακή επεξεργασία των κραμάτων μαγνησίου. Ωστόσο, αυτές οι τεχνικές είτε έχουν ως αποτέλεσμα μια καλή επιφάνεια βαφής είτε ενσωματώνονται επιβλαβή φθορίδια, χρωμικά και φωσφορικά, υποβαθμίζοντας την επίστρωση. Παρά το γεγονός ότι οι μέθοδοι που αφορούν CVD (χημική εναπόθεση ατμών), PVD (φυσική εναπόθεση ατμών) και τεχνικές ψεκασμού πλάσματος είναι υποσχόμενες, ωστόσο δεν έχουν βρει ευρεία εφαρμογή λόγω της υψηλής εκκίνησης και του κόστους συντήρησης.

Ιδιαίτερα στα κράματα που χρησιμοποιούνται στην αεροναυπηγική, οι προδιαγραφές είναι αυστηρότερες και εφαρμόζονται συγκεκριμένες μέθοδοι και τεχνολογίες όσον αφορά την προστασία τους από τη διάβρωση. Στα παρακάτω διαγράμματα παρουσιάζεται η διαδικασία που ακολουθείται για την προστασία από διάβρωση των κραμάτων μαγνησίου σε ήπια, εκτεταμένα και σε πιο εκτεταμένα διαβρωτικά περιβάλλοντα.



- 69 -

Διάγραμμα 7.3: Συστήματα προστασίας κραμάτων Mg σε ήπια (A) και εκτεταμένα (B) διαβρωτικά περιβάλλοντα.

Παρατηρείται από το παραπάνω διάγραμμα ότι απαιτείται μια σειρά ενεργειών προκειμένου το τελικό τεμάχιο να αποκτήσει μια ανθεκτική προς τη διάβρωση επίστρωση. Ιδιαίτερα σε πιο εκτεταμένα διαβρωτικά περιβάλλοντα με μεγάλο ρίσκο στην θραύση και στις ρωγμές, όπως στην περίπτωση αεροπορικών εφαρμογών εφαρμόζονται πιο αυστηρές προδιαγραφές, όπως φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.





Παρατηρείται από τα επί μέρους στάδια ότι πριν το τελικό βάψιμο ώστε το τελικό προϊόν να αποκτήσει τρεις επιστρώσεις, απαιτείται μια προετοιμασία του κράματος προκειμένου να απομακρυνθούν ανεπιθύμητες προσμείξεις και στοιχεία και μετέπειτα να ακολουθήσει η ενεργοποίηση και παθητικοποίησή του. Συνήθως για την ενεργοποίηση και παθητικοποίησή του κράματος εφαρμόζονται δύο μέθοδοι: i) Chromate treatment και ii) Anodic treatment με κάθε μια να παρουσιάζει διαφορετικά χαρακτηριστικά και κρυσταλλική δομή όπως φαίνονται στους παρακάτω πίνακες.

### i) Chromate treatment

Χρωμική επίστρωση μετατροπής είναι ένας τύπος επίστρωσης που χρησιμοποιείται για την παθητικοποίηση του αλουμίνιου, ψευδάργυρου, καδμίου, χαλκού, αργύρου, μαγνησίου και κραμάτων κασσίτερου. Κατά κύριο λόγο χρησιμοποιείται ως αναστολέας διάβρωσης, αστάρι, αλλά και ως διακοσμητικό φινίρισμα. Η μέθοδος ονομάζεται έτσι λόγω των χρωμικών που βρέθηκαν στο χρωμικό οξύ που χρησιμοποιείται στο λουτρό, πιο γνωστό ως το εξασθενές χρώμιο. Αυτός ο τύπος λουτρού εξακολουθεί να είναι ευρέως χρησιμοποιούμενος, ωστόσο το εξασθενές χρώμιο είναι τοξικό και κατά συνέπεια αποφεύγεται η χρήση του. Επιστρώσεις μετατροπής με χρωμικά είναι κοινά σε αντικείμενα καθημερινής χρήσης, εργαλεία και συνήθως έχουν ένα διακριτικό κίτρινο χρώμα.[20]

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.

Σκλήρυνση μπορεί να επιταχυνθεί με θέρμανση έως 70°C, αλλά οι υψηλότερες θερμοκρασίες θα βλάψουν βαθμιαία την επικάλυψη με την πάροδο του χρόνου.

	Туре	Specification	Appearance	Comments
SEM Cr/Mn	"Dow" 7	AMS 2475 MIL-M-3171 Type III	gray to black	minimal dimensional change requires fluoride pretreatment acidic bath
	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
FIF	F	4		
10 um 200 kU 202E3 0011	200 CR	MN AD		

Πίνακας 7.1 : Chromate treatment

#### ii) Anodic treatment (Ανοδίωση)

Η κατεργασία ανοδίωσης του μαγνησίου και των κραμάτων του είναι μία χρήσιμη τεχνική επιφανειακής κατεργασίας για τον σχηματισμό προστατευτικών επικαλύψεων, για τη βελτίωση των αντι-διαβρωτικών του ιδιοτήτων και την αντίσταση στη φθορά καθώς και για την ενίσχυση των ικανοτήτων 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)

Ανοδίωση της επιφάνειας ενός κράματος μπορεί να γίνεται και μέσω ρεύματος ή τάσης ελέγχου. Κατά την ανοδίωση των κραμάτων μαγνησίου, για κάθε συνδυασμό της συνθέσεως και της θερμοκρασίας λουτρού, υπάρχει μια μέγιστη τάση που μπορεί να υποστηριχθεί πριν συμβεί διάσπαση. 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. Συνεπώς, είναι κρίσιμη η μείωση του πορώδους της επικάλυψης, προκειμένου να βελτιωθεί η αντι-διαβρωτική επίδοση. Είναι επίσης σημαντικό να
αναπτυχθεί μια ανοδίωση, η οποία να μην περιέχει επικίνδυνες φθοριούχες ενώσεις όπως χρωμικά άλατα και φωσφορικά άλατα, λόγω των περιβαλλοντικών περιορισμών[4].



Πίνακας 7.2: Anodic treatment

Συγκεκριμένα οι μέθοδοι Dow 17 και HAE εφαρμόζονται συχνότερα στην αεροπορική βιομηχανία με χαρακτηριστικά επιφάνειας όπως φαίνονται στους παραπάνω πίνακες, ωστόσο νέες θεραπείες όπως Tagnite, MagOxid και Keronite άρχισαν να εμφανίζονται. Οι διαδικασίες αυτές εφαρμόζονται πριν από το τελικό βάψιμο και αποτελούν απαραίτητη διαδικασία για την καλή προετοιμασία του τεμαχίου.

Η σωστή και η επιμελής εφαρμογή των παραπάνω είναι απαραίτητη προϋπόθεση για την ορθή εφαρμογή του τελικού βαψίματος που θα γίνει στο τέλος. Σε περίπτωση κακής χρήσης των παραπάνω διαδικασιών τότε παρατηρούνται προβλήματα διάβρωσης όπως φαίνονται και στην παρακάτω εικόνα. Συγκεκριμένα σε περίπτωση κάποιας ρωγμής στην επιφάνεια της επίστρωσης θυσιάζεται το anodic film με αποτέλεσμα να μην εισχωρεί περαιτέρω στο μαγνήσιο προστατεύοντας το με αυτόν τον τρόπο.



Εικόνα 7.1 : Εσφαλμένη τοποθέτηση του Anodic treatment

Ένα από τα βασικά στάδια της παραπάνω διαδικασίας αποτελεί το Surface sealing, όπου γενικά σφραγίζονται με αυτόν τον τρόπο οποιαδήποτε ελαττώματα που δεν καλύφθηκαν με την Ανοδική προστασία. Τα στάδια που πρέπει να ακολουθηθούν προκειμένου να αποκτηθούν τρεις επιστρώσεις πάχους περίπου 0.001΄΄ φαίνεται στο παρακάτω διάγραμμα.





Με την διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται η διόρθωση τυχόν ρηγμάτων ή ατελειών που δεν καλύφθηκαν με την ανοδική προστασία. Στις παρακάτω εικόνες που ακολουθούν φαίνεται χαρακτηριστικά οι στρώσεις που επιτυγχάνονται με την διαδικασία αυτή. Στην πρώτη εικόνα βλέπουμε την διατομή ύστερα από εφαρμογή της μεθόδου Dow 17 και έπειτα εφαρμογή ασταρίου από χρώμιο και στην δεύτερη εικόνα έχει γίνει surface sealer ύστερα από ανοδίωση του με την Dow 17 μέθοδο.



Εικόνα 7.2: Διατομή Dow 17 plus με αστάρι χρωμίου



Εικόνα 7.3: Διατομή Dow 17 plus με εφαρμογή surface sealer

Από τις παραπάνω εικόνες προκύπτει ότι με τις στρώσεις αυτές που δημιουργούνται ύστερα από την διαδικασία αυτή επιτυγχάνεται μεγαλύτερη προστασία του κράματος μαγνησίου σε περίπτωση ατελειών ή κακής εφαρμογής της ανοδίωσης. Τα στρώματα αυτά σφραγίζουν πόρους που δεν έχουν καλυφθεί με την προηγούμενη διαδικασία του Pretreatment.

Γενικά στην αεροναυπηγική και ιδιαίτερα σε κράματα μαγνησίου που χρησιμοποιούνται σε μέρη κινητήρων ή σε κιβώτια μετάδοσης κίνησης χρησιμοποιείται η μέθοδος της ανοδίωσης και συγκεκριμένα της ΗΑΕ λόγω των καλύτερων αντοχών που προσδίδει στο κράμα ως προς την διάβρωση. Στα παρακάτω διαγράμματα (A,B) φαίνεται αντίστοιχα η σύγκριση των μεθόδων αυτών δηλαδή της i) Chromate treatment και ii) Anodic treatment ύστερα από ψεκασμό με 5% περιεκτικότητα σε αλάτι όπου εύκολα διακρίνεται το σημείο όπου ξεκινάει η διάβρωση.[9]



Διάγραμμα 7.6: (A)



#### 7.3. Μέθοδοι θερμικού ψεκασμού

Παραπάνω έγινε μια αναφορά στις μεθόδους προετοιμασίας που εφαρμόζονται πριν το τελικό βάψιμο. Μεταξύ των διαδικασιών απόθεσης αέριας φάσης υπάρχει η μέθοδος του θερμικού ψεκασμού (Thermal Sprayed) που προσφέρει μια ποικιλία από λειτουργικές επιστρώσεις σχεδιασμένες για ειδικό περιβάλλον. Για παράδειγμα η διαδικασία TS χρησιμοποιείται ευρέως στην αυτοκινητοβιομηχανία για την παραγωγή επιστρώσεων σε κιβώτια ταχυτήτων, σε εξαρτήματα μετάδοσης κίνησης όπως σε δακτυλίους συγχρονισμού, διακλαδώσεις κ.α. Επίσης μεγάλη εφαρμογή έχει και στην αεροναυπηγική με τα τελευταία χρόνια να εφαρμόζεται όλο και περισσότερο για την προστασία των κραμάτων.

Θερμικός ψεκασμός (Thermal Sprayed) είναι τεχνικές διαδικασίες ψεκασμού στις οποίες λιωμένα (ή θερμαινόμενα) υλικά ψεκάζονται πάνω σε μια επιφάνεια. Η "πρώτη ύλη" (πρόδρομος επίστρωση) θερμαίνεται με ηλεκτρικό (πλάσμα ή τόξου) ή χημικά μέσα (καύση της φλόγας).Ο θερμικός ψεκασμός μπορεί να παρέχει πάχους επιστρώσεις (εύρος πάχος περίπου 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. Τροφοδοτούνται σε σκόνη ή σε μορφή σύρματος, που θερμαίνεται σε λειωμένη ή ημιλειωμένη κατάσταση και επιταχύνονται προς υποστρώματα με τη μορφή μικρού μεγέθους σωματιδίων. Καύση ή ηλεκτρική εκκένωση τόξου χρησιμοποιείται συνήθως ως πηγή ενέργειας για θερμικό ψεκασμό. Οι επιστρώσεις γίνονται από τη συσσώρευση πολλών σωματιδίων που ψεκάζονται με ταχύτητα. Η επιφάνεια δεν μπορεί να ζεσταθεί πολύ, επιτρέποντας την επικάλυψη των εύφλεκτων ουσιών. Η ποιότητα επίστρωσης εκτιμάται συνήθως από τη μέτρηση του πορώδους, μακρο και μικροσκληρότητα, αντοχή συγκόλλησης και τραχύτητα της επιφάνειας. Γενικά, η ποιότητα επικάλυψης αυξάνει με την αύξηση της ταχύτητας των σωματιδίων.

Διακρίνονται διάφορες παραλλαγές του θερμικού ψεκασμού:

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

Στις κλασσικές διαδικασίες (που αναπτύχθηκαν μεταξύ 1910 και 1920) αλλά εξακολουθούν να χρησιμοποιούνται ευρέως, όπως η φλόγα ψεκασμού και σύρμα τόξου ψεκασμού, οι ταχύτητες των σωματιδίων είναι γενικά χαμηλές (<150 m/s).Ο ψεκασμός πλάσματος, που αναπτύχθηκε στη δεκαετία του 1970, χρησιμοποιεί ένα υψηλής θερμοκρασίας εκτόξευσης πλάσμα που δημιουργείται κατά την έξοδο από τόξο με συνήθεις θερμοκρασίες> 1500 K, η οποία καθιστά δυνατό το ψεκασμό πυρίμαχων υλικών, όπως τα οξείδια, μολυβδαίνιο κλπ. Ένα τυπικό σύστημα θερμικού ψεκασμού αποτελείται από τα ακόλουθα:

Πιστόλι ψεκασμού - συσκευή πυρήνα που εκτελεί την τήξη και την επιτάχυνση των σωματιδίων που θα εκτεθούν.

 Τροφοδότης για τον εφοδιασμό της σκόνης ή σύρμα ή υγρό που θα εφοδιάσει το πιστόλι ψεκασμού.

- Μέσα προμήθειας αέρια ή υγρά για την παραγωγή της φλόγας ή πλάσματος τζετ, κλπ.
- Ρομπότ για το χειρισμό του πιστολιού ή των υποστρωμάτων που θα επικαλυφθούν.
- Τροφοδοσία συχνά αυτόνομα για το πιστόλι ψεκασμού.

Έλεγχος της διαδικασίας - είτε ολοκληρωμένος είτε μεμονωμένα για κάθε ένα από τα παραπάνω.

## 7.3.1 Ψεκασμός Πλάσματος

Είναι μια διαδικασία όπου ένα τόξο υψηλής έντασης που ρίχνεται από ένα ηλεκτρόδιο ανόδου και μέσω του οποίου εισάγεται ένα μίγμα αερίων (αζώτου και υδρογόνου, ή αργού και υδρογόνο ή ήλιο) προκαλεί τον ιονισμό των αερίων, δημιουργώντας έτσι εξαιρετικά υψηλές θερμοκρασίες. Τα μέταλλα, κεραμικά ή κεραμομεταλλουργικές συνθέσεις σε μορφή σκόνης ψεκάζονται σε αυτό το ρεύμα των θερμών αερίων και αμέσως μετατρέπονται σε λιωμένη κατάσταση. Κάτω από την υψηλή ταχύτητα, αυτά τα λιωμένα υλικά κινούνται επάνω σε ένα υπόστρωμα, προκαλώντας επιστρώσεις με εξαιρετική πρόσφυση.



Εικόνα 6.1: Συσκευή ψεκασμού πλάσματος



Σχήμα 6.2 : Ψεκασμός Πλάσματος

## Πλεονεκτήματα

• Το υπόστρωμα δεν θερμαίνεται πέραν των 250°F. Έτσι καμία παραμόρφωση δεν λαμβάνει χώρα καθώς γίνεται η επικάλυψη.

• Υποστρώματα μπορεί να είναι οποιαδήποτε υλικό, όπως κάθε είδους μέταλλο, κεραμικά, μερικά πλαστικά, ακόμα έχει γίνει εφαρμογή και σε ξύλο με καλά αποτελέσματα.

• Οι επιστρώσεις που μπορούν να εφαρμοστούν είναι απεριόριστες. Μέταλλα, κεραμικά, κεραμομεταλλουργικές συνθέσεις και πυρίμαχα υλικά μπορεί να ψεκαστούν.

Τα παρακάτω είναι μερικές εφαρμογές στις οποίες μπορεί να εξυπηρετήσει η παραπάνω μέθοδος:

- Διάσωση φθαρμένων εξαρτημάτων
- Αντίσταση στη φθορά
- Αντοχή στη διάβρωση
- Αντοχή σε τριβή
- Αντοχή στη θερμότητα
- Ηλεκτρική Αντίσταση
- Ηλεκτρική αγωγιμότητα

## 7.3.2 Detonation Thermal Spraying Process (Θερμικός εκρηκτικός ψεκασμός)

Το όπλο εκτόνωσης αποτελείται βασικά από ένα μεγάλο υδρόψυκτο βαρέλι με βαλβίδες εισαγωγής για αέρια και σκόνη. Το οξυγόνο και το καύσιμο (ασετιλίνη το πιο συνηθισμένο) τροφοδοτείται στο βαρέλι μαζί με την κατηγορία της σκόνης. Ένας σπινθήρας χρησιμοποιείται για την ανάφλεξη του μείγματος αερίων και η συνακόλουθη έκρηξη θερμαίνει και επιταχύνει τη σκόνη με υπερηχητική ταχύτητα στο βαρέλι. Παλμός αζώτου χρησιμοποιείται για να εξαγνίσει το βαρέλι μετά από κάθε έκρηξη. Αυτή η διαδικασία επαναλαμβάνεται πολλές φορές το δευτερόλεπτο. Η υψηλή κινητική ενέργεια των θερμών σωματιδίων της σκόνης σε συνδυασμό με την επιφάνεια του υποστρώματος έχει σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία μιας πολύ πυκνής και ισχυρής επίστρωσης.



Σχήμα 6.3: Διαδικασία ψεκασμού

## 7.3.3 Wire arc spray (Ψεκασμός τόξου)

Σύρμα ψεκασμού τόξου είναι μια μορφή θερμικού ψεκασμού, όπου δύο μεταλλικά σύρματα τροφοδοτούν ανεξάρτητα ένα πιστόλι ψεκασμού. Η θερμότητα από αυτό το τόξο λιώνει το εισερχόμενο καλώδιο, το οποίο στη συνέχεια παρασύρεται στο ρεύμα αέρα από το πιστόλι. Αυτή η λιωμένη πρώτη ύλη παρασυρμένη στη συνέχεια κατατίθεται επάνω σε ένα υπόστρωμα. Η διαδικασία αυτή συνήθως χρησιμοποιείται για βαρέα μεταλλικά επιχρισμάτων.



Σχήμα 6.4: Διαδικασία ψεκασμού

## 7.3.4 Τεχνική HVOF (High velocity oxygen fuel)

Η τεχνική HVOF αναπτύχθηκε για την παραγωγή υψηλής ποιότητας μετάλλου, καρβιδίων και διαφόρων άλλων ειδικών επιστρώσεων. Μια ολοκληρωμένη σειρά από σκόνες είναι διαθέσιμες, οι οποίες είναι ειδικά σχεδιασμένες για εφαρμογή με το σύστημα τεχνικής HVOF. Η εμπορευματοποίηση αυτής της τεχνολογίας επικάλυψης προσφέρει πλέον στη βιομηχανία τη δυνατότητα να πάρει μοναδικές ιδιότητες επικάλυψης και επεκτείνει το φάσμα των εφαρμογών της που στο παρελθόν θα μπορούσε να πραγματοποιηθεί μόνο σε μη βιομηχανικές διεργασίες επίστρωσης.



Σχήμα 6.4: Διαδικασία ψεκασμού

#### 7.3.5 Ψυχρός ψεκασμός

Στη δεκαετία του 1990 εισάγεται η διαδικασία του ψυχρού ψεκασμού . Στον κρύο ψεκασμό τα σωματίδια επιταχύνονται σε πολύ υψηλές ταχύτητες από το φέρον αέριο ωθούμενο από ένα συγκλίνων-αποκλίνων ακροφύσιο τύπου Λαβάλ . Κατά την κρούση τα στερεά σωματίδια με αρκετή κινητική ενέργεια παραμορφώνεται πλαστικά στο υπόστρωμα έτσι διαμορφώσει μια επίστρωση. Η κρίσιμη ταχύτητα που απαιτείται για να σχηματίσει συγκόλληση εξαρτάται από τις ιδιότητες των υλικών, το μέγεθος και τη θερμοκρασία της σκόνης. Τα μαλακά μέταλλα όπως ο Cu και Al έιναι καταλληλότερα για αυτή την μέθοδο, αλλά επικάλυψη από άλλα υλικά (W, Ta, Ti, MCrAlY, WC-Co, κλπ) έχει επίσης χρησιμοποιηθεί.

#### 7.3.6 Θερμός ψεκασμός

Είναι μια τροποποιημένη διαδικασία με αυτή της HVOF στον οποίο η θερμοκρασία των αερίων καύσης μειώνεται με την ανάμιξη του αζώτου με την καύση φυσικού αερίου, φέρνοντας έτσι πιο κοντά τη διαδικασία αυτή με εκείνη του κρύου ψεκασμού. Το προκύπτον αέριο περιέχει υδρατμούς, υδρογονάνθρακες που δεν αντέδρασαν και οξυγόνο, και ως εκ τούτου η μέθοδος αυτή έιναι πιο ΄΄βρώμικη΄΄ από το κρύο ψεκασμό. Ωστόσο, έχει μια υψηλή απόδοση επίστρωσης. Από την άλλη πλευρά οι χαμηλότερες θερμοκρασίες του θερμού ψεκασμού μειώνουν τις αντιδράσεις τήξης και τη χημική σκόνη, σε σύγκριση με τεχνικής HVOF. Αυτό το πλεονέκτημα είναι ιδιαίτερα σημαντικο για υλικά επικάλυψης όπως Τι, πλαστικά, μεταλλικά και τα γυαλιά, που οξειδώνονται γρήγορα η επίδεινώνονται σε υψηλές θερμοκρασίες.

#### 7.3.7 Κενός ψεκασμός πλάσματος, Vacuum plasma spraying (VPS)

Κενός ψεκασμός πλάσματος (VPS) είναι η ο ψεκασμός από μέταλλο ή κεραμική σκόνη σε ένα καυτό πλάσμα αερίου που λιώνει και προβάλλει τα λιωμένα σταγονίδια με μεγάλη ταχύτητα επάνω σε ένα υπόστρωμα για να διαμορφώσει μια επίστρωση. Μετά την εκκένωση ο θάλαμος είναι πλήρης με αδρανές αέριο που διατηρείται σε χαμηλή πίεση (~ 100mbar) κατά τη διάρκεια του ψεκασμού, ώστε

να επιτρέψει επιστρώσεις των υλικών που αντιδρούν να παραχθούν χωρίς οξείδωση. Οι υψηλές ταχύτητες των σταγονιδίων που εκπίπτουν και η χαμηλή οξείδωση, επιτρέπει έτσι ~ 100% πυκνές επιστρώσεις. Κενός ψεκασμός πλάσματος είναι καλύτερα να προτιμάται από τον ατμοσφαιρικό ψεκασμό πλάσματος (APS) ιδιαίτερα σε επιρρεπή σε οξείδωση υλικά, όπως κράματα τιτανίου.



Εικόνα 6.7: Θάλαμος ψεκασμού



Εικόνα 6.8: Συσκευή ψεκασμού

#### 7.4 Επιστρώσεις Αλουμινίου (Al) με θερμικό ψεκασμό

Το αλουμίνιο χρησιμοποιείται ευρέως στη δημιουργία προστατευτικών επιστρώσεων στα κράματα μαγνησίου με την μέθοδο TS αλλά και με άλλες μεθόδους, όπως αναφέρθηκε παραπάνω με την ηλεκτρόλυση. Ευρεία εφαρμογή έχει στα κράματα μαγνησίου που χρησιμοποιούνται στην αεροναυπηγική για τη βελτίωση της αντιδιαβρωτικής τους προστασίας. Το Al χρησιμοποιείται κυρίως λόγω της συμβατότητας που έχει με το με το μαγνήσιο όσον αφορά τον θερμικό συντελεστή διαστολής και συγκεκριμένα (Mg=26-27·10<sup>-6</sup>cm/°K,Al=22-23·10<sup>-6</sup>cm/°K,Ti=7.5·10<sup>-6</sup>cm/°K,Ni=13-14·10<sup>-6</sup>cm/°K,Xάλυβας=13-14·10<sup>-6</sup>cm/°K) καθώς επίσης λόγω τού κοντινού ηλεκτροχημικού δυναμικού -2,37 E/V και -1,66 °E/V.

Συνήθως αποφεύγεται σε υψηλές θερμοκρασίες να χρησιμοποιούμαι μέταλλα όπου έχουν αρκετά μεγάλη διαφορά του θερμικού συντελεστή διαστολή διότι έτσι υπάρχει κίνδυνος αποκόλλησης της προστατευτικής επίστρωσης από το κράμα. Οι επιστρώσεις αυτές επικάθονται πάνω στο κράμα μαγνησίου χρησιμοποιώντας διάφορους διόδους. Για παράδειγμα τα επιστρώματα που είναι πλούσια σε Al μπορούν να αποκτηθούν με χρωματισμό και θέρμανση στους 400 °C. Αν και οι επιστρώσεις δεν είναι και πολύ ομοιόμορφες όπως φαίνονται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο ,ωστόσο το Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub> που σχηματίζεται βελτιώνει αισθητά την σκληρότητα και την αντοχή στην διάβρωση του κράματος μαγνησίου. Αυτή η διαδικασία είναι σε συμφωνία με το γεγονός ότι το αλουμίνιο παράγει μια σημαντική βελτίωση της αντίστασης στην διάβρωση των Mg/Al συστημάτων με την δημιουργία

επιστρώσεων που βασίζονται στο αλουμίνιο που εφαρμόζονται στα κράματα μαγνησίου και στην αποτίμηση της διαβρωτικής συμπεριφοράς οι μελέτες είναι σχετικά ανεπαρκείς. Γενικά οι επιστρώσεις που παράγονται με την TS διαδικασία είναι αρκετά ομοιόμορφες ως προς την πυκνότητα και δεν επιδεικνύουν αλλαγές φάσης με σεβασμό στην αρχική σκόνη, το οποίο είναι επωφελές για την πραγματοποίηση συγκεκριμένου ελέγχου σε επιθυμητές ιδιότητες π.χ αντοχή στη διάβρωση. Αν και οι επιστρώσεις Al-TS μπορούν να επιδράσουν αλληλεπιδρόμενες αντιδράσεις με την επιφάνεια του μαγνησίου κατά την διάρκεια της διαδικασίας, η σύνθεση της επίστρωσης μπορεί να ελεγχθεί και στην περίπτωση υψηλού επιπέδου παρουσίας πόρων ,οι επιστρώσεις μπορούν να ενισχυθούν με μεθόδους μετά –κατεργασίας όπως με επίδραση κρύα πίεσης με πρέσες επιδίδοντας πιο επίπεδες επιφάνειες και πιο ομογενοποιημένα και συμπαγή επιστρώματα αλουμινίου. Με την εφαρμογή της μετά-κατεργασίας αυτής Al-TS-CP μπορεί νε επιτευχθεί μέχρι κι 17% μείωση της πυκνότητας και του πορώδες σε σχέση μόνο με την Al-TS καθώς έχει επίσης παρατηρηθεί ότι βελτιώνει τους χημικούς δεσμούς της επίστρωσης [ 5 ].

## 8.Επινικέλωση

Στο κεφάλαιο αυτό μελετάται η μέθοδος της επινικέλωσης ως μέθοδος προστασίας από την διάβρωση και συγκεκριμένα της μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης ως μέθοδος προστασίας των κραμάτων μαγνησίου όπου αποτελεί και το αντικείμενο μελέτης του πειραματικού μέρους

#### 8.1 Γενικά για την επινικέλωση

Electroless νικελίου (EN) επιμετάλλωση είναι μια διαδικασία χημικής αναγωγής που εξαρτάται από την καταλυτική διαδικασία αναγωγής των ιόντων νικελίου σε ένα υδατικό διάλυμα (που περιέχει ένα χημικό αναγωγικό παράγοντα) και την επακόλουθη απόθεση του μετάλλου νικελίου χωρίς τη χρήση της ηλεκτρικής ενέργειας. Λόγω της εξαιρετικής του αντοχής στη διάβρωση και την υψηλή σκληρότητα, η μέθοδος βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε στοιχεία όπως βαλβίδες, μέρη της αντλίας κλπ., για να ενισχυθεί η διάρκεια ζωής των συστατικών που εκτίθενται σε ακραίες συνθήκες, ιδιαίτερα στον τομέα πετρελαίου και πλοίων. Με σωστή ακολουθία προκατεργασίας και ακριβή έλεγχο της διαδικασίας, μπορεί να επιτευχθεί καλή πρόσφυση και εξαιρετική επίδοση στην αντιδιαβρωτική προστασία ενώ με κατάλληλη θερμική επεξεργασία η σκληρότητα μπορεί να φθάσει έως και τα 1000 vhn. Επιπρόσθετα επειδή ο συνδυασμός αυτός είναι εκ φύσεως λιπαντικός η επινικέλωση μπορεί να χρησιμοποιηθεί με επιτυχία όπου απαιτείται υψηλή αντοχή σε φθορά και τριβή.

Κατά τη διαδικασία επιμετάλλωσης ΕΝ, η κινητήρια δύναμη για την αναγωγή μεταλλικών ιόντων νικελίου και απόθεση τους παρέχεται από ένα χημικό αναγωγικό παράγοντα σε διάλυμα. Αυτό το δυναμικό είναι ουσιαστικά σταθερό σε όλα τα σημεία της επιφάνειας του συστατικού, με την προϋπόθεση η ανάδευση να είναι επαρκής για να εξασφαλιστεί μια ομοιόμορφη συγκέντρωση των ιόντων μετάλλου και αναγωγικού μέσου. Electroless καταθέσεις είναι επομένως πολύ ομοιόμορφες σε πάχος σε όλο το σχήμα και το μέγεθος του εξαρτήματος. Η διαδικασία αυτή προσφέρει σαφή πλεονεκτήματα στην επιμετάλλωση αντικειμένων με ακανόνιστο σχήμα, που εμφανίζουν τρύπες, εσοχές, σε εσωτερικές επιφάνειες, βαλβίδες ή εξαρτήματα με σπείρωμα (εικόνα 8.1,8.2) [21].

Η ποσότητα του φωσφόρου που εναποτίθεται μαζί με το νικέλιο ,κυμαίνεται μεταξύ 3%και 12%,ανάλογα μ την μορφή το pH και την ηλικία του λουτρού επινικέλωσης. Η διαδικασία επινικέλωσης είναι αυτοκαταλυόμενη. Μόλις σχηματιστεί ένα στρώμα νικελίου στην επιφάνεια του δοκιμίου, τότε αυτό και κάθε άλλο που σχηματίζεται στη συνέχεια δρα ως καταλύτης ο οποίος προκαλεί τη συνέχεια της αντίδρασης. Τυπικά η εναπόθεση συμβαίνει σε θερμοκρασίες από 60-90° C και pH διαλύματος 4,5-7,0.Το πάχος της επινικέλωσης είναι συναρτήσει του χρόνου, με συνήθεις τιμές ρυθμού εναπόθεσης από 10-20μm/h.

Η μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση γίνεται με βύθιση του δοκιμίου σε δοχεία επεξεργασίας. Ο εξοπλισμός που μπορεί να χρησιμοποιηθεί είναι ένα απλό ποτήρι ζέσεως, μια πλαστική δεξαμενή ή ένα δοχείο με ένα θερμαντήρα και ένα ρυθμιστή της θερμοκρασίας. Όλος ο εξοπλισμός πρέπει να είναι καθαρισμένος και να παρουσιάζει μια παθητι και αντιοξειδωτική επιφάνεια στο διάλυμα.

#### 8.2 Αντίσταση στην διάβρωση

Το μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο ,που εναποτίθεται είναι ένα καθοδικό μη αυτοθυσιαζόμενο μεταλλικό επίστρωμα. Εμποδίζει την επαφή μεταξύ του υποστρώματος και του περιβάλλοντος. Σ' αυτό το είδος του επιστρώματος επιταχύνεται η διάβρωση όπου υπάρχουν μικρά κενά ή στις περιοχές γαλβανικών επαφών. Είναι απαραίτητο να διασφαλιστεί η πλήρης επικάλυψη της επιφάνεια, για να περιοριστεί η διάβρωση στις πορώδες περιοχές. Η συνολική ένταση της διάβρωσης του μετάλλου του υποστρώματος μπορεί θεωρητικά να μειωθεί όσο επιθυμούμε, αυξάνοντας το πάχος του επιστρώματος. Το ελάχιστο επιτρεπόμενο πάχος που συνιστάται σ ε αντιδιαβρωστικές εφαρμογές είναι 75μm και επιπλέον το δοκίμιο θα πρέπει να περισσότερα είδη περιβάλλοντος. Έχουν άριστη αντοχή σε αλατόνερο ,θαλασσινό περιβάλλον, διαλύματα με αλάτι, φυσικό νερά συμπιεσμένο ατμό ,σε περιβάλλον χημικής επεξεργασίας και σε ατμοσφαιρικό περιβάλλον, διαλύματος αμμωνίας, οργανικών και αναγωγικών οξέων, ενώ έχουν χαμηλή αντίσταση σε ισχυρά οξειδωτικά μέσα, όπως είναι το νιτρικό οξύ.

#### 8.3 Πλεονεκτήματα-Μειονεκτήματα

α) Τα πλεονεκτήματα περιλαμβάνουν:

• Ομοιομορφία της επίστρωσης, ακόμη και για πολύπλοκα σχήματα.

 Οι επιστρώσεις είναι συχνά λιγότερο πορώδης και έτσι παρέχουν καλύτερη προστασία κατά την διάβρωση φραγμού σε χαλύβδινα υποστρώματα, πολύ ανώτερη από εκείνη των ηλεκτρολυτικά νικελίου και χρωμίου.

- Μπορούν να επιστρώνονται με μηδενική θλιπτική τάση.
- Οι επιστρώσεις έχουν έμφυτη ολισθηρότητα και μη-ενοχλητικά χαρακτηριστικά, σε αντίθεση με το ηλεκτρολυτικό νικέλιο.
- Καταθέσεις έχουν καλή διαβροχή σε λάδια
- Δεν χρησιμοποιεί ηλεκτρική ενέργεια και εξελιγμένες ιδιοσκευές.

β) Τα Μειονεκτήματα περιλαμβάνουν:

- Διάρκεια ζωής των χημικών ουσιών είναι περιορισμένη.
- Απόβλητα κόστος θεραπείας είναι πολύ υψηλό λόγω της ταχείας ανανέωσης χημικών.

Κάθε τύπος ηλεκτρόλυση νικελίου έχει επίσης ιδιαίτερα πλεονεκτήματα, ανάλογα με την εφαρμογή και τον τύπο του κράματος νικελίου.

#### 8.4 Συστατικά λουτρού μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης

Η μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση είναι αδιαμφισβήτητα η πιο σημαντική καταλυτική διαδικασία επιμετάλλωσης σε χρήση σήμερα. Οι χημικές και φυσικές ιδιότητες μιας ΕΝ επικάλυψης εξαρτώνται από την σύνθεση της η οποία κτ επέκταση εξαρτάται από την σύσταση και τις συνθήκες λειτουργίας του χρησιμοποιούμενου λουτρού. Τυπικά τα συστατικά ενός διαλύματος μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης είναι:

**α. Μια πηγή ιόντων νικελίου.** Η προτιμώμενη πηγή κατιόντων νικελίου είναι το θεϊκό νικέλιο NiSO<sub>4</sub>. Αλατα νικελίου όπως το χλωριούχο νικέλιο και οξικό νικέλιο έχουν περιορισμένες εφαρμογές.

**β. Ένας αναγωγικός παράγοντας.** Τέσσερις αναγωγικοί παράγοντες χρησιμοποιούνται στην αναγωγή νικελίου από υδατικά διαλύματα, το υποφωσφωρόδες νάτριο NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O,το βορουδριδιο του νατρίου NaBH<sub>4</sub>, το διμεθυλαμινο-βοράνιο (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>NHBH<sub>3</sub> και η υδραζίνη N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>.H<sub>2</sub>O.Συγκεκρημένα στην παρακάτω εφαρμογή του πειραματικού μέρους θα χρησιμοποιηθεί ο πρώτος αναγωγικός παράγοντας το υποφωσφωρόδες νάτριο NaH<sub>2</sub>PO<sub>2</sub>·H<sub>2</sub>O.

γ. Κατάλληλοι Συμπλοκοποιητες. Τρείς είναι οι κύριες λειτουργίες των συμπλοκοποιητών στα λουτρά ΕΝ απόθεσης:

- Ασκούν ρυθμιστική δράση, που εμποδίζει την γρήγορη μείωση του pH του διαλύματος
- Εμποδίζουν τον σχηματισμό αλάτων νικελίου π.χ. βασικά η φωσφορώδη άλατα
- Μειώνουν την συγκέντρωση των ελεύθερων ιόντων νικελίου.

Οι συμπλοκοποιητές επηρεάζουν επίσης και την αντίδραση απόθεσης και επομένως και το λαμβανόμενο απόθεμα νικελίου.

**δ. Σταθεροποιητές/αναστολείς.** Οι χημικές ενώσεις που ονομάζονται σταθεροποιητές μπορούν να εμποδίσουν την ομογενή αντίδραση που οδηγεί στην αποσύνθεση του λουτρού. Η αποσύνθεση του λουτρού συνήθως έπεται της αύξησης της ποσότητας του εκλυόμενου αερίου υδρογόνου και της εμφάνισης λεπτόκοκκου μαύρου ιζήματος στο κυρίως διάλυμα Για να είναι αποτελεσματική η χρήση των σταθεροποιητών θα πρέπει να εξασφαλίζεται η συμβατότητα του χρησιμοποιούμενου σταθεροποιητή με την συγκεκριμένη διεργασία, για την αποφυγή καταστολής της καταλυτικής δραστικότητας μέσω της αλληλεπίδρασης του μα κάποιο άλλο πρόσθετο που υπάρχει στο διάλυμα. Επίσης εάν χρησιμοποιούνται δυο θα πρέπει η δράση του ενός να μην αναστέλλει την αποδοτικότατα του άλλου. Γνωστοί σταθεροποιητές είναι η θειουρία και ο μόλυβδος.

**ε. Ενέργεια.** Οι καταλυτικές αντιδράσεις όπως η μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση απαιτούν ενέργεια προκειμένου να διεξαχθούν .Η ενέργεια αυτή παρέχεται με την μορφή της θερμότητας. Η θερμοκρασία αποτελεί το μέτρο του ενεργειακού περιεχομένου του λουτρού [23].

#### 8.5 Τύποι επινικέλωσης

#### Μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση με χαμηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο (1-3%P)

Χαμηλή επεξεργασία φωσφόρου εφαρμόζεται για επικαλύψεις με σκληρότητα μέχρι 60 Rockwell C. Αυτός ο τύπος προσφέρει ένα πολύ ομοιόμορφο πάχος μέσα σε πολύπλοκες συνθέσεις. Είναι επίσης εξαιρετικός για αντοχή στη διάβρωση σε αλκαλικό περιβάλλον και εμφανίζει καλές ιδιότητες συγκολησυμότητας.

#### Μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση με μεσαία περιεκτικότητα σε φώσφορο (6-8 % P)

Ο τύπος αυτός της επινικέλωσης είναι ο πιο ευρέως χρησιμοποιούμενους στην βιομηχανία και χαρακτηρίζεται από υψηλή ταχύτητα αποθέσεις του νικελίου πάνω στην επιφάνεια.

#### Μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση με υψηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο (10-13% P)

Υψηλή Φώσφορου ηλεκτρόλυση νικελίου προσφέρει μεγάλη αντοχή στη διάβρωση, καθιστώντας το ιδανικό για τα βιομηχανικά πρότυπα που χρήζουν προστασίας από εξαιρετικά διαβρωτικά όξινα περιβάλλοντα, όπως γεωτρήσεων και εξόρυξης άνθρακα. Με σκληρότητα που κυμαίνεται έως και 600 VPN, ο τύπος αυτός εξασφαλίζει πολύ μικρό πορώδες της επιφάνειας, όπου μια μονοστρωματική, λεπτή επικάλυψη.

Η επιλογή ενός συγκεκριμένου τύπου επιμετάλλωσης γίνεται σύμφωνα με τη φύση της εφαρμογής, συγκεκριμένα όπου είναι επιθυμητή η υψηλή σκληρότητα και χαμηλός συντελεστής τριβής είναι προτιμώμενο η χρήση χαμηλού φωσφόρου ΕΝ (1-3% Ρ). Για γενικές εφαρμογές όπου ένα φωτεινό φινίρισμα απαιτείται και οι συνθήκες λειτουργίας δεν είναι πολύ διαβρωτικές, χρησιμοποιείται μεσαίου φωσφόρου (6-8% P) ΕΝ π.χ.. κύλινδρος του εκτυπωτή του υπολογιστή, εξαρτήματα μηχανών. Στην περίπτωση που οι συνθήκες χρήσης είναι έντονα διαβρωτικές απαιτείται η χρήση υψηλού φωσφόρου ΕΝ (12-13% Ρ). Η υψηλή φωσφόρου ΕΝ είναι άμορφη στη φύση και είναι συμπιεστή σε αντίθεση με το χαμηλής και μεσαίας φωσφόρου ΕΝ οποία είναι κρυσταλλική και εφελκυστική. Η σωστή ακολουθία της διαδικασίας και τη διατήρηση των σωστών παραμέτρων λειτουργίας βοηθά στο να διασφαλιστεί μια σχεδόν μη πορώδη κατάθεση της επινικέλωσης με υψηλό φώσφορο οποία η βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε τομείς όπως τα εξαρτήματα βαλβίδων, την αεροδιαστημική, τη βιομηγανία πετρελαίου και φυσικού αερίου, χημικές βιομηγανίες κλπ. Με τη σωστή διαδικασία λειτουργίας, οι επινικελώσεις με υψηλές περιεκτικότητες φωσφόρου δεν θα παρουσιάσουν καμία κηλίδα σκουριάς, ακόμη και μετά από 1000 ώρες από την έκθεση αλατονέφωσης για ένα πάχος επιμετάλλωσης των 40-50 μm Παρακάτω φαίνεται σχηματικά μια τυπική τέτοια διαδικασία.

- 85 -



Διάγραμμα 8.1: Βήματα της μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης.



Εικόνα 8.1: Κύλινδρος μετά από επινικέλωση



Εικόνα 8.2: Επινικελωμένα εξαρτήματα

Στις μηχανές αεροσκαφών (εικόνα 8.3) ,οι έλικες της τουρμπίνας ή του συμπιεστή καλύπτονται με μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο για την προστασία από το διαβρωτικό περιβάλλον στο οποίο εκτίθενται. Το πάχος της επικάλυψης γι αυτή την εφαρμογή έιναι 1-3mils μη ηλεκτρολυτικού νικελίου υψηλού ποσοστού σε φώσφορο και οδηγεί σε 25% σε αύξηση της αντοχής σε κόπωση σε σχέση με το σκληρό χρώμιο. Το αλουμίνιο χρησιμοποιείται κατά κόρον στην αεροναυπηγική και η μη ηλεκτρολυτική του επινικέλωση του προσδίδει πρόσθετα χαρακτηριστικά όπως, σκληρότητα αντοχή στην διάβρωση και ικανότητα συγκόλλησης. Ο συνδυασμός των ιδιοτήτων του αλουμινίου και εκείνα του μη ηλεκτρολυτικού νικελίου χρησιμοποιούνται στις κεφαλές πιστονιών και στους κύριους άξονες των μηχανών των αεροσκαφών με εύκολη συντήρησης



Εικόνα 8.3:Επινικέλωση σε απαρτία του κινητήρα.

Απαιτήσεις για μη ηλεκτρολυτική επιμετάλλωση νικελίου στην αεροναυπηγική βιομηχανία δεν περιορίζονται μόνο σε εξαρτήματα του κινητήρα. Οι επιστρώσεις βοηθούν στην προστασία σε συναρμογές, όπως σε συστήματα προσγείωσης κ.α για την προστασία από τη διάβρωση και τη φθορά.

## Εθνικό Μετσοβίο Πολυτεχνείο

Σχολή Μηχανολογών Μηχανικών Τομέας Μηχανολογικών Κατασκευών και Αυτοματού Ελεγχου

Μελέτη Διάβρωσης Αεροπορικών Κινητήρων

Κραμάτων Μαγνησίου.

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΚΡΥΟΒΡΥΣΑΝΑΚΗΣ ΣΤΕΦΑΝΟΣ

## ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

- Α. Επινικέλωση
- **Β.** Μελέτη αποφλοίωσης επικάλυψης κινητήρα Τ 55 L-712)







**B.** 

# 9. Όργανα Πειράματος

Για την εκπόνηση της διπλωματικής εργασίας προκειμένου να διαπιστωθεί το κράμα μαγνησίου που φέρει ο εν λόγω κινητήρας, αλλά και να εντοπιστούν προϊόντα της διάβρωσης ακόμα και ρωγμές που μπορούν να έχουν δημιουργηθεί, χρησιμοποιήθηκαν μια σειρά από όργανα τα οποία θα αναλυθούν στην συνέχεια. Η συμβολή των οργάνων αυτών ήταν καθοριστική στην διεξαγωγή κρίσιμων συμπερασμάτων για τα πιθανά αίτια δημιουργίας της διάβρωσης καθώς επίσης στην μετέπειτα διαδικασίας της επινικέλωσης που αναφέρεται στο επόμενο κεφάλαιο.

## 9.1 Περιγραφή οργάνων

Τα όργανα που χρησιμοποιήθηκαν είναι τα παρακάτω και για τα οποία ακολουθεί μια σύντομη περιγραφή.

- ✓ Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM)
- Οπτικό μικροσκόπιο
- ✓ XRD
- ✓ TAFEL
- ✓ Σκληρόμετρο VICKERS
- Τραχύμετρο

## 9.1.1 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM)

## <u>Αρχή της μεθόδου</u>

Το μικροσκόπιο αυτό (Εικόνα 9.1) λειτουργεί σύμφωνα με την αρχή της ηλεκτρονικής σάρωσης .Η μέθοδος στηρίζεται στην αλληλεπίδραση δέσμης ηλεκτρονίων υψηλής ενέργειας με πολύ μικρό μήκος κύματος ( $\approx 0,1$  nm) με το υπό εξέταση δείγμα. Η δέσμη ηλεκτρονίων παράγεται μέσω θερμικής εκπομπής από θερμαινόμενο νήμα βολφραμίου και κατόπιν επιταχύνεται από σταθερή τάση 1 – 50 kV αποκτώντας συγκεκριμένο μήκος κύματος. Στη συνέχεια εστιάζεται από μαγνητικούς φακούς σε δέσμη πολύ μικρής διαμέτρου, η οποία σαρώνεται με τη βοήθεια επιπλέον πηνίων εκτροπής στην επιφάνεια του δείγματος. Η όλη διάταξη βρίσκεται σε υψηλό κενό.

Τα πρωτογενή ηλεκτρόνια αλληλεπιδρούν με το δείγμα και παράγονται:

I) Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (backscattered), που προέρχονται από ελαστικές συγκρούσεις των πρωτογενών ηλεκτρονίων και των ατόμων της επιφάνειας του δείγματος (βάθους έως 100 nm).

**Π**) Δευτερογενή ηλεκτρόνια (secondary), χαμηλής ενέργειας  $\approx 50$  eV που προέρχονται από τις ανελαστικές κρούσεις (ιονισμό) των ατόμων του δείγματος από τα πρωτογενή ηλεκτρόνια.

III) Ακτίνες του δοκιμίου μέχρι βάθους 1 μm. Με φασματογράφο ακτίνων-Χ καταγράφεται το γαρακτηριστικό φάσμα του δείγματος, ενώ μπορούν -Χ, που παράγονται από το επιφανειακό στρώμα να απεικονιστούν στην οθόνη οι ακτίνες-Χ από συγκεκριμένο στοιχείο του δείγματος ως φωτεινά σημεία στην εξεταζόμενη περιοχή δίνοντας την τοπική συγκέντρωση του στοιχείου αυτού (element mapping).

#### Διάταξη ηλεκτρονικού μικροσκοπίου

Στην παρούσα εργασία χρησιμοποιήθηκε το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π., SEM-EDAX, FEI QUANTA 2000.





Εικόνα 9.1 : Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο SEM

Σχήμα 9.1: Αρχή λειτουργίας SEM

## 9.1.2 Οπτικό μικροσκόπιο

Λέγεται και σύνθετο μικροσκόπιο (Εικόνα 9.2) γιατί το ουσιαστικό στοιχείο του είναι ένα σύστημα φακών. Εφευρέθηκε από τους Ολλανδούς αδελφούς Johan και Zaccharias Jansen, εμπόρους και ερασιτέχνες κατασκευαστές οπτικών, το 1590. Κατανοήθηκε η σημασία του και χρησιμοποιήθηκε αποτελεσματικά γύρω στο τέλος του δέκατου έβδομου αιώνα, όταν ο Άγγλος επιστήμονας Robert Hooke το βελτίωσε. Έτσι παρατήρησε, απεικόνισε και αναγνώρισε φυτικά κύτταρα το 1665 στην κλασσική Micrografia του.

Επειδή το πιο σημαντικό τμήμα του σύνθετου μικροσκοπίου είναι το οπτικό σύστημα, δηλαδή ένα σύστημα από φακούς κατάλληλα διευθετημένους, οι ιδιότητες του οργάνου ταυτίζονται κατά κύριο λόγο με τις ιδιότητες των φακών που σχετίζονται με το φαινόμενο της διάθλασης του φωτός.

#### Οπτικό σύστημα

Το οπτικό τμήμα αποτελείται από δύο συγκλίνοντα ομοαξονικά συστήματα φακών που αποτελούν τον αντικειμενικό και τον προσοφθάλμιο φακό. Ο πρώτος έχει μικρή εστιακή απόσταση. Το αντικείμενο τοποθετείται λίγο πέρα από την εστία του φακού και έτσι σχηματίζεται είδωλο πραγματικό και ανεστραμμένο. Ο δεύτερος είναι ο φακός με τον οποίο ο παρατηρητής βλέπει το αντικείμενο και χρησιμεύει για να μεγεθύνει την πραγματική εικόνα που δίνει ο αντικειμενικός. Η απόσταση μεταξύ των δύο φακών πρέπει να είναι μεγαλύτερη από το άθροισμα των εστιακών τους αποστάσεων, ώστε το είδωλο του αντικειμενικού να σχηματίζεται ανάμεσα στο οπτικό κέντρο και την κύρια εστία του προσοφθάλμιου. Κατά συνέπεια προκύπτει φανταστικό είδωλο, μεγεθυσμένο, του πρώτου ειδώλου.

Τα δεδομένα αυτά υποδηλώνουν ότι το οπτικό μικροσκόπιο έχει πεπερασμένες δυνατότητες. Κατά συνέπεια η μεγαλύτερη διακριτική ικανότητα των οργάνων μικροσκοπίας εξασφαλίζεται με τη χρησιμοποίηση άλλων ακτινοβολιών με μικρότερο μήκος κύματος (π.χ. υπεριώδες, δέσμη ηλεκτρονίων κτλ). Η προϋπόθεση για την καλή λειτουργία του μικροσκοπίου, είναι η κατά το δυνατόν ευθύγραμμη διαδρομή, χωρίς εκτροπή, της φωτεινής δέσμης από κάποιο σημείο του αντικειμένου ως τον αντικειμενικό φακό. Αυτό σημαίνει ότι ο συμπυκνωτής, το περιβάλλον του αντικειμένου και ο αντικειμενικός φακός έχουν περίπου τον ίδιο δείκτη διάθλασης. Η αποτελεσματικότητα του μικροσκοπίου αυξάνεται παραπέρα με τη χρήση κατάλληλων φίλτρων

#### Διάταξη οπτικού μικροσκοπίου

Για τη διεξαγωγή της παρούσας εργασίας χρησιμοποιήθηκε το οπτικό μικροσκόπιο της Σχολής Χημικών Μηχανικών Leitz Aristomet εξοπλισμένο με ψηφιακή κάμερα Sony CCD-Hi Resolution video camera και συνδεδεμένο με ηλεκτρονικό υπολογιστή με το ανάλογο λογισμικό για την επεξεργασία των λαμβανόμενων φωτογραφιών. Παρόμοιο μικροσκόπιο φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 9.2. : Μικροσκόπιο Leitz Aristomet

#### 9.1.3 XRD (X-RAY DIFFRACTION)

<u>Αρχή της μεθόδου</u>

Η συσκευή X-RAY DIFFRACTION (Εικόνα 9.3) λειτουργεί σύμφωνα με την αρχή της περίθλασης. Η μέθοδος βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτινών-Χ, γνωστού μήκους κύματος λ, επάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξεταζόμενων ενώσεων και στη συνέχεια στον προσδιορισμό μέσω της αντίστοιχης γωνίας θ, των εσωτερικών διαστημάτων d των επιπέδων με εφαρμογή του τύπου του Bragg



Σχήμα 9.2. : Περίθλαση των ακτινών-Χ από ένα κρύσταλλο.

Τα προσδιορισθέντα d είναι χαρακτηριστικά για κάθε κρυσταλλική ένωση και με τον προσδιορισμό τους γίνεται αναγνώριση της ένωσης ή των ενώσεων που συνιστούν την εξεταζόμενη ουσία (ποιοτική ανάλυση).

Η ένταση της περιθλόμενης ακτινοβολίας σε κάθε γωνία θ είναι συνάρτηση της ποσότητας της κρυσταλλικής ένωσης. Έτσι, μπορεί να γίνει ποσοτική ανάλυση μιας ένωσης με κατάλληλη μέτρηση της έντασης της ακτινοβολίας σε επιλεγμένη γωνία θ.

#### Διάταξη περιθλασίμετρου ακτίνων-Χ

Σαν πηγή ακτινοβολίας ακτινών-Χ χρησιμοποιείται καθοδική λυχνία όπου η άνοδος (αντικάθοδος) αποτελείται από στοιχεία όπως Cu, Co, Fe, Cr, Ag, Mo. Η κάθοδος αποτελείται συνήθως από νήμα W. Η λυχνία είναι συνήθως λυχνία κενού ( $P < 10^{-6}$  mmHg). Προκειμένου η εκπεμπόμενη ακτινοβολία-Χ να είναι αυστηρά μονοχρωματική, χρησιμοποιείται κατάλληλο φίλτρο που επιτρέπει τη διέλευση της καθορισμένου μήκους κύματος ακτινοβολίας.

Ο ανιχνευτής, που είναι τελικός αποδέκτης της περιθλόμενης από το δείγμα ακτινοβολίας, είναι συνήθως μετρητής σπινθήρων (scintillation counter) και αποτελείται από ένα κρύσταλλο NaI ενεργοποιημένο με θάλιο. Ο άνω κρύσταλλος είναι τοποθετημένος στο παράθυρο ενός σωλήνα φωτοπολλαπλασιαστή για την ενίσχυση του δημιουργηθέντος σήματος.

Το δείγμα και ο ανιχνευτής κινούνται σε μια περιοχή 0-90° (συνήθως) και έχουν σχέση γωνιακών ταχυτήτων 1:2. Η παραγωγή των ακτινοδιαγραμμάτων γίνεται μέσω ηλεκτρονικού υπολογιστή και η αξιολόγησή τους μέσω του λογισμικού Diffrac. A.T. Search Program (Siemens).

Προκειμένου να γίνει σωστή εφαρμογή της μεθόδου τόσο στην ποιοτική όσο και στην ποσοτική ανάλυση ουσιών πρέπει να λαμβάνονται υπ' όψη διάφοροι παράγοντες, οι κυριότεροι των οποίων είναι οι εξής:

I) Επιλογή της λυχνίας. Ως γνωστόν η λυχνία χρησιμοποιείται σαν πηγή ακτινοβολίας-Χ χαρακτηριστικού μήκους κύματος. Η λήψη ενός ικανοποιητικού διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-Χ εξαρτάται κυρίως από την επιλογή της χαρακτηριστικής ακτινοβολίας Κα.

Φθορισμός προκαλείται όταν η προσπίπτουσα ακτινοβολία έχει μήκος κύματος λίγο μικρότερο από το οριακό μήκος κύματος απορρόφησης των στοιχείων του δείγματος. Στην ποιοτική ανάλυση προτιμώνται μικρού μήκους κύματος ακτινοβολίες (λυχνίες Ag ή Mo) για ανόργανα μεταλλικά υλικά που έχουν συνήθως μεγάλη συμμετρία και μικρό μέγεθος στοιχειώδους κρυστάλλου. Μέσου μήκους κύματος ακτινοβολία (Cu ή Co) χρησιμοποιείται για δομές με χαμηλότερη συμμετρία, για μίγματα ουσιών και για μεγαλύτερους στοιχειώδεις κρυστάλλους

Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν την επιλογή της λυχνίας είναι η διαχωριστότητα και η ευαισθησία. Όσο αυξάνει το λ αυξάνει και η διαχωριστότητα. Όσο όμως η γωνία πλησιάζει τις 90° τόσο παρατηρείται μικρότερη μεταβολή του d συναρτήσει του λ.

II) Το φίλτρο χρησιμοποιείται προκειμένου να υπάρχει αυστηρά καθορισμένη ποιότητα και ποσότητα μονοχρωματικής ακτινοβολίας από την πηγή (λυχνία). Η αρχή λειτουργίας του στηρίζεται στην ιδιότητα κάθε στοιχείου να απορροφά ακτινοβολίες με μήκος κύματος μεγαλύτερο του οριακού μήκους κύματος απορρόφησης του στοιχείου.

III) Η ευθυγράμμιση του οργάνου. Τα οπτικά τμήματα που συνιστούν το περιθλασίμετρο πρέπει να είναι πλήρως ευθυγραμμισμένα έτσι ώστε να επιτυγχάνεται περιθλώμενη δέσμη ορθής γωνίας και η μέγιστη δυνατή ένταση και διαχωριστότητα.

**IV**) Οι συνθήκες λειτουργίας του οργάνου. Η επιτυχημένη λειτουργία του περιθλασίμετρου εξαρτάται από τις επιλεγόμενες συνθήκες λειτουργίας του.

Στην παρούσα εργασία το κάθε δοκίμιο τοποθετείται χωρίς να υποστεί κάποια προετοιμασία στον ειδικό δίσκο και στη συνέχεια στο θάλαμο του μηχανήματος. Η γωνία επιλέγεται με βάση τα αναμενόμενα προϊόντα διάβρωσης και την αναμενόμενη απόστασή τους από την επιφάνεια του δοκιμίου καθώς μεγαλύτερη γωνία συνεπάγεται βαθύτερη διείσδυση των ακτινών Χ. Παρόμοια συσκευή με αυτή που χρησιμοποιήθηκε φαίνεται στην παρακάτω εικόνα.



Εικόνα 9.3 : Συσκευή XRD



Σχήμα 9.3 : Λειτουργία XRD

#### 9.1.4 Συσκευή TAFEL

Προκειμένου να γίνει μακροχρόνια πρόβλεψη του φαινομένου της διάβρωσης επινοήθηκε η μέθοδος των δυναμοστατικών - εντασιοστατικών καμπύλων πόλωσης. Η δυνατότητα αυτή παρέχεται με «ανοδική φόρτιση» του δοκιμίου, που επιταχύνει τη διάβρωση και σε σύντομο χρόνο προκύπτουν συμπεράσματα για μακροχρόνια έκθεση. Σύγχρονα με τις καμπύλες αυτές (Σχήμα 9.4), με καθοδική φόρτιση προκύπτουν δεδομένα για τη συμπεριφορά των δοκιμίων σε καθοδική φόρτιση, ενώ με ανοδική και καθοδική συνήθως φόρτιση μπορεί να προκύψουν στοιχεία για την ταχύτητα διάβρωσης.

Το δοκίμιο του μετάλλου τοποθετείται σε δοχείο με υγρό διαβρωτικό περιβάλλον. Στο ίδιο δοχείο τοποθετείται ένα βοηθητικό ηλεκτρόδιο συνήθως από λευκόχρυσο κι ένα ηλεκτρόδιο αναφοράς όπως ηλεκτρόδιο καλομέλανα. Με κατάλληλο ποτενσιοστάτη μπορούμε να πάρουμε τις λεγόμενες «δυναμοκινητικές ή εντασιοστατικές καμπύλες πόλωσης». Πρόκειται για καμπύλες δυναμοστατικές ή εντασιοστατικές καμπύλες πόλωσης γίνεται αυτόματα σύμφωνα με το πρόγραμμα, που καθορίζουμε εμείς. Με τη μέθοδο αυτή τα σφάλματα είναι μικρότερα, η αναπαραγώγιση καλύτερη και τα συμπεράσματα κοντύτερα στην πραγματικότητα σε σχέση με άλλες παρόμοιες μεθόδους.

Από τον τρόπο λήψης αυτών των καμπύλων δικαιολογείται και ο χαρακτηρισμός τους ως καμπύλων πόλωσης. Το δοκίμιο φορτίζεται θετικά ή αρνητικά, γίνεται δηλαδή είτε εντονότερος πόλος γαλβανικού στοιχείου (θετική φόρτιση ή ανοδική πόλωση) είτε γίνεται πόλος κελλιού ηλεκτρόλυσης (αρνητική φόρτιση ή καθοδική πόλωση).

Κατά την ανοδική φόρτιση επιτείνεται η διαβρωτική δράση, δηλαδή η οξείδωση (διάλυση→ απώλεια ηλεκτρονίων), ενώ κατά την καθοδική φόρτιση ανάγονται τα υδροξώνια προς υδρογόνο (πρόσληψη ηλεκτρονίων → αναγωγή). Στο σημείο τομής των δυο καμπύλων (ισορροπία) βρίσκεται το δυναμικό διάβρωσης, δηλαδή η διαφορά δυναμικού ανάμεσα στο δοκίμιο και στο διαβρωτικό περιβάλλον, και η ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Το δυναμικό διάβρωσης δεν έχει απόλυτη έννοια αλλά η σύγκριση της τιμής του για τα διάφορα δείγματα δίνει την ταξινόμηση των δειγμάτων ως προς την τάση τους να διαβρωθούν. Στο σημείο τομής των δυο καμπύλων προφανώς γίνεται ταυτόχρονα οξείδωση του μετάλλου και αναγωγή των υδροξωνίων με την ίδια ταχύτητα. Καθορίζονται οι καμπύλες (Σχήμα 9.4), ενώ οι πραγματικές προκύπτουν από την προέκταση των ευθύγραμμων τμημάτων τους, οπότε από την τομή τους προκύπτει η ένταση του ρεύματος διάβρωσης. Ανεξάρτητα από τη δυνατότητα, που προσφέρουν τέτοιες καμπύλες για τη σύγκριση της διαβρωτικότητας διαφόρων μετάλλων και κραμάτων, με αυτές μπορεί να υπολογίσει κανείς την απώλεια υλικού σε ορισμένο χρονικό διάστημα, δηλαδή την «ηλεκτροχημική ταχύτητα διάβρωσης». Για το σκοπό αυτό αρκεί η καθοδική φόρτιση του δοκιμίου ξεκινώντας από το δυναμικό διάβρωσης.



Σχήμα 9.4. : Καμπύλες πόλωσης.

Η μέθοδος «Tafel» βασίζεται στο γεγονός ότι μακριά από το δυναμικό διάβρωσης ισχύει ευθύγραμμη σχέση μεταξύ δυναμικών και λογαρίθμου της έντασης διάβρωσης, δηλαδή οι θεωρητικές καμπύλες πόλωσης ταυτίζονται με τις πειραματικές, οπότε με προέκτασή τους βρίσκεται η ένταση διάβρωσης: i<sub>διαβρ.</sub> Κατά κανόνα η απώλεια βάρους, που βρίσκεται με αυτόν τον τρόπο, διαφέρει πολύ από την απ' ευθείας μετρούμενη, την πραγματική απώλεια βάρους. Έτσι μόνο για να πάρει κανείς γρήγορα μια γενική, μη ακριβή όμως, εικόνα της ταχύτητας διάβρωσης μπορεί να χρησιμοποιήσει τη μέθοδο αυτή μετά από διόρθωση των τιμών με τη βοήθεια της πραγματικής απώλειας βάρους.

Με τη μέθοδο Tafel προσδιορίζεται για κάθε δοκίμιο:

- Η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης, i<sub>corr</sub> (Icorr)
- Το δυναμικό διάβρωσης, Ecorr
- Οι κλίσεις των πειραματικών ευθειών Tafel, BetaC και BetaA
- Ο ρυθμός διάβρωσης, CorrRate

Οι ηλεκτροχημικές μετρήσεις διάβρωσης πραγματοποιήθηκαν σε διάταξη της Σχολής Χημικών Μηχανικών Ε.Μ.Π (Εικόνα 9.4). Έγιναν σε ηλεκτροχημικό κελί τριών ηλεκτροδίων i) δοκίμιο (ηλεκτρόδιο εργασίας), ii) βοηθητικό ηλεκτρόδιο πλατίνας, iii) ηλεκτρόδιο αναφοράς κεκορεσμένου ηλεκτροδίου καλομέλανα (SCE), σε ηλεκτρολυτικό διάλυμα NaCl 0,1M. Τα τρία ηλεκτρόδια ήταν συνδεδεμένα με έναν ποτενσιοστάτη μέσω του οποίου επιβαλλόταν το δυναμικό, καθώς και ένα ηλεκτρονικό υπολογιστή εφοδιασμένο με κατάλληλη κάρτα με την οποία μετρούνταν το ρεύμα που διέρρεε το κύκλωμα και διέθετε εμπορικό λογισμικό για την αυτόματη απόκτηση και ανάλυση των δεδομένων (συσκευή ηλεκτροχημικής πόλωσης Gamry 100 CMS).



Εικόνα 9.4 : Διάταξη μεθόδου TAFEL analysis

## 9.1.5 Σκληρόμετρο VICKERS

Από τις αρχές του προηγούμενου αιώνα είναι αποδεδειγμένη η τεράστια σπουδαιότητα για την βιομηχανία μετάλλου και πλαστικού της μέτρησης της σκληρότητας ενός μεταλλικού ή πλαστικού δοκιμίου. Η σκληρομέτρηση δίνει αξιόπιστα συμπεράσματα σχετικά με τον έλεγχο των εισερχομένων, των πρώτων υλών, των ενδιάμεσων όπως και των τελικών προϊόντων και έτσι συμβάλει ουσιαστικά στον ολοκληρωμένο Ποιοτικό Έλεγχο και την Διασφάλιση Ποιότητας μιας επιχείρησης.

Αν και δεν υπάρχει συγκεκριμένος ορισμός της σκληρότητας, θα μπορούσε να δοθεί ο παρακάτω: Σκληρότητα ορίζεται η βαθμός αντίστασης ενός υλικού στην πλαστική παραμόρφωση που προκαλείται από την διείσδυση άλλων σωμάτων σε αυτό.

Τα αποτελέσματα της σκληρομέτρησης παρέχουν χρήσιμες πληροφορίες σχετικά με διάφορα θέματα που χαρακτηρίζουν τα υλικά όπως για παράδειγμα :

- Προσδιορισμός υλικού.
- Έλεγχος ορθής διαδικασίας θερμικής κατεργασίας.
- Έλεγχος ποιότητας επιφανειακών κατεργασιών
- Συμπεριφορά και αντοχή του υλικού κατά την διάρκεια του χρόνου.
- Συμπεριφορά του υλικού σε συνθήκες φθοράς και καταπόνησης.
- Έλεγχος μείωσης αντοχής μετά από θερμική κατεργασία
- Πληροφορίες σχετικά με αντοχή σε εφελκυσμό

Σε γενικές γραμμές η σκληρομέτρηση έχει τα ακόλουθα πλεονεκτήματα:

• Είναι μια γρήγορη, απλή, εύκολη και αξιόπιστη μέτρηση

 Δίνει στοιχεία σχετικά με τις μηχανικές ιδιότητες του υλικού και έτσι μπορεί να συσχετιστεί άμεσα με την αντοχή σε εφελκυσμό (Tensile Strength). Μεγαλύτερη σκληρότητα συνεπάγεται μεγαλύτερη αντοχή σε παραμόρφωση. • Είναι ένας Μη-Καταστροφικός έλεγχος.

Η σκληρότητα είναι ένα χαρακτηριστικό του υλικού και η τιμή της έχει άμεση σχέση με την μεθοδολογία που ακολουθήθηκε για την εύρεση της.

#### Μέθοδος Vickers

Η μέθοδος Vickers είναι παρεμφερής της μεθόδου Brinell. Θεωρείται ιδιαίτερα αξιόπιστη και χρησιμοποιείται σε περιπτώσεις όπου τα δοκίμια είναι λεπτά και από πολύ σκληρό υλικό όπως επίσης και αν έχουν δεχθεί οποιαδήποτε επιφανειακή θερμική κατεργασία και η επιφάνεια τους έχει καταστεί πολύ σκληρή. Βασίζεται στην αργή επιβολή ενός φορτίου, μέσω ενός αδαμάντινου διείσδυση, σε ένα δοκίμιο το οποίο έχει υποστεί πολύ καλή λείανση. Ο διεισδυτής έχει σχήμα κανονικής τετραγωνικής πυραμίδας με γωνία απέναντι εδρών 136<sup>°</sup>. Το φορτίο κυμαίνει από 1 έως 120 Kgr και ο χρόνος εφαρμογής του είναι περίπου 10-15 δευτερόλεπτα. Τα τυποποιημένα σκληρόμετρα Vickers έχουν σύστημα αυτόματης επιβολής και απελευθέρωσης του εκλεγόμενου κάθε φορά φορτίου. Η όλη διαδικασία φαίνεται στο Σχήμα 9.5. Η μέτρηση της σκληρότητας του δοκιμίου γίνεται από την μέτρηση των διαστάσεων του αποτυπώματος μέσω ενός ενσωματωμένου συστήματος φωτισμού και μεγεθυντικών φακών. Η τιμή της σκληρότητας κατά Vickers προκύπτει από την χρήση του τύπου HV=1,854 (F/D<sup>°</sup>). Όπου F είναι το φορτίο εφαρμογής (σε Kgr) και D<sup>°</sup> η επιφάνεια του αποτυπώματος (σε mm<sup>°</sup>).





Σχήμα 9.5. Διαδικασία μέτρησης

Εικόνα 9.5 : Οθόνη μέτρησης αποτυπώματος Vickers

Η σκληρότητα κατά Vickers δίνεται υπό την μορφή, για παράδειγμα 800HV/10 που δηλώνει σκληρότητα 800 Vickers με χρήση φορτίου 10Kgr. Μερικά από τα πλεονεκτήματα της μεθόδου αυτής είναι οι ιδιαίτερα αξιόπιστες μετρήσεις, η χρήση μόνο ενός τύπου διεισδυτή, η δυνατότητα μέτρησης σκληρών, μαλακών ακόμα και κεραμικών υλικών. Σαν μειονεκτήματα μπορούν να θεωρηθούν το μεγάλο κόστος αγοράς καθώς και η ανάγκη για πολύ καλή προετοιμασία – λείανση του δοκιμίου.

## 9.1.6 Τραχύμετρο

Τραχύτητα επιφάνειας χρησιμοποιείται για την περιγραφή των γεωμετρικών αποκλίσεων της επιφάνειας από την επιπεδότητα, οι οποίες οφείλονται: (α) Στη γεωμετρία (μακροσκοπική και μικροσκοπική) του κοπτικού άκρου ή του μέσου απόξεσης που προκαλεί αφαίρεση υλικού, κατά την κατεργασία της επιφάνειας (β) Στις συνθήκες λειτουργίας της επιφάνειας. Είναι προφανές ότι οι επιφάνειες συζευγμένων στοιχείων μηχανών που βρίσκονται σε σχετική κίνηση υφίστανται εκτράχυνση ή λείανση κατά τη λειτουργία τους, ενώ η δράση χημικών παραγόντων του περιβάλλοντος ενδέχεται να οδηγήσει σε διάβρωση της μεταλλικής επιφάνειας και σε δημιουργία, γενικά, εντονότερου ανάγλυφου. Για τις συνήθεις μηγανολογικές επιφάνειες είναι της τάξης του δεκάτου του χιλιοστού (2,0-100 μm). Για μικρότερων διαστάσεων γεωμετρικές αποκλίσεις, της τάξης του νανομέτρου (nm), χρησιμοποιείται ο όρος Μικρο- ή Νανο-τραχύτητα, για να αποδώσει αποκλίσεις σε ατομική κλίμακα. Η γνώση και ο έλεγχος της τραχύτητας μια επιφάνειας είναι πολύ σημαντικά στοιχεία, τόσο για την πρόβλεψη της διάρκειας ζωής μιας μεταλλικής κατασκευής, όσο και για το μηκαταστροφικό έλεγγό της κατά τη διάρκεια της λειτουργίας της. Είναι γνωστό ότι επιφανειακές εσογές -οι βυθίσεις δηλαδή του ανάγλυφου- αποτελούν σημεία έναρξης ρωμών, στην περίπτωση εναλλασσόμενων μηγανικών φορτίσεων (κόπωση) ή/και διάβρωσης, στην περίπτωση λειτουργίας σε χημικά επιβαρυμένο περιβάλλον.

Με τα τραχύμετρα λαμβάνουμε τις παρακάτω τιμές.

Ra: όπου είναι ο αριθμητικός μέσος από τις απόλυτες τιμές των αποστάσεων από την μέση γραμμή των κοιλάδων και των κορυφών.

Rt: είναι η απόσταση μεταξύ της υψηλότερης κορφής και της πιο βαθιάς.

Rz: όπου είναι ο αριθμητικός μέσος από τις διαφορές μεταξύ των πέντε πιο υψηλών κορυφών και των πέντε πιο χαμηλών.

# 10. Περιγραφή Πειράματος

Το κεφάλαιο αυτό αποτελεί το δεύτερο κεφάλαιο του πειραματικού μέρους στο οποίο περιγράφεται η διεξαγωγή του πειράματος που αφορά την επινικέλωση με την μέθοδο electroless Nickel Plating solution, που αναλύθηκε στο όγδοο κεφάλαιο, έντεκα δοκιμίων (Σ1-Σ12) κράματος μαγνησίου ΑΖ31. Τα δοκίμια αυτά χωρίστηκαν σε πέντε κατηγορίες ανάλογα με το είδος στρώσης της επινικέλωσης ως εξής:

α. Η πρώτη κατηγορία αφορά μονοστρωματική επινικέλωση (Σ1,Σ2,Σ4)

β. Η δεύτερη κατηγορία αφορά διστρωματική απλή επινικέλωση (Σ3)

γ. Η τρίτη κατηγορία αφορά διστρωματική επινικέλωση με οξείδιο του τιτανίου (Σ5c-Σ9c).

δ. Η τέταρτη κατηγορία αφορά διστρωματική επινικέλωση με οξείδιο του ζιρκονίου (Σ10c-Σ11c).

Ε. Η πέμπτη κατηγορία αφορά ηλεκτροστατική βαφή με πούδρα από πολυεστέρα (Σ12)

Για κάθε μία από τις παραπάνω κατηγορίες υπολογίστηκε το πάχος της κάθε επίστρωσης, έγιναν αναλύσεις τόσο σε οπτικό όσο και σε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, καθώς επίσης σε XRD και TAFEL, προκειμένου να μελετηθεί η αντοχή των παραπάνω δοκιμίων στη διάβρωση. Επιπρόσθετα εξετάσθηκε η αντοχή αντιπροσωπευτικών δοκιμίων κάθε κατηγορίας στην θερμική καταπόνηση. Τέλος μελετήθηκε η αποφλοίωση επικάλυψης αεροπορικού κινητήρα T-55 L-712.

## 10.1 Διεξαγωγή πειράματος

Τα δοκίμια που χρησιμοποιήθηκαν (Εικόνα 10.1) είναι από κράμα μαγνησίου AZ 31 με περιεκτικότητα 3% αλουμίνιο, 1% ψευδάργυρο, 0.2% μαγκανιού και το υπόλοιπο από μαγνήσιο και είναι προϊόν σφυρηλάτησης, διαστάσεων όπως φαίνονται στο παρακάτω Σκαρίφημα 10.1.





Εικόνα 10.1:Δοκίμια

Σκαρίφημα 10.1: Δοκίμιο

Συγκεκριμένα έγιναν τα παρακάτω βήματα:

## Βήμα 1°

- Ta  $\Sigma 1, \Sigma 2, \Sigma 4$  embaptistykan se loutró apó Ni (Loutró 1),  $\mathbf{1}^{\eta}$  katygría

- Το Σ3 εμβαπτίστηκε στο λουτρό 1 και έπειτα στο λουτρό 2,  $2^{\eta}$  κατηγορία
- Ta S5c-S9c súndeta me ofeídio tou titaníou (Loutró 3),  $3^{\eta}$  kathyoría
- Τα Σ10c-Σ11c σύνθετα με οξείδιο του ζιρκονίου (Λουτρό 4),  $4^{\eta}$  κατηγορία
- Στο Σ12 έγινε ηλεκτροστατική βαφή με πούδρα από πολυεστέρα, 5<sup>η</sup> κατηγορία

## Βήμα 2°

Έγινε μέτρηση της τραχύτητας και της σκληρότητας τους, τα αποτελέσματα των οποίων φαίνονται στους παρακάτω πίνακες 11.2 και 11.3 αντίστοιχα.

## Βήμα 3°

Χρήση οπτικού μικροσκοπίου, ηλεκτρονικού και XRD για την μελέτη της επιφάνειάς τους, αλλά και TAFELL ANALYSIS σε αντιπροσωπευτικά δοκίμια κάθε κατηγορίας πριν υποστούν θερμική φόρτιση.

## Βήμα 4°

Θερμική φόρτιση στα δοκίμια  $\Sigma1,$   $\Sigma2,$   $\Sigma9c,$   $\Sigma10c$  .

## Βήμα 5°

TAFELL ANALYSIS μετά από την θερμική τους φόρτιση, χρήση οπτικού μικροσκοπίου, ηλεκτρονικού και XRD για τον εντοπισμό τυχόν ρωγμών αλλά και μελέτη της συμπεριφοράς τους ως προς την διάβρωση μετά την θερμική καταπόνηση των παραπάνω δοκιμίων.

## Βήμα 6⁰

Σύγκριση των παραπάνω αποτελεσμάτων και εξαγωγή συμπερασμάτων.

Λεπτομέρειες για τα παραπάνω βήματα φαίνονται στις υποπαραγράφους που ακολουθούν.

## 10.2 Διαδικασία επινικέλωσης.

Σε όλα τα παραπάνω δοκίμια έγινε κατάλληλη προετοιμασία (pretreatment) πριν την τελική εμβάπτισή τους, τα στάδια της οποίας περιγράφονται παρακάτω:

- <u>Λείανση</u> σε κατάλληλη συσκευή με την χρήση διαδοχικά ανθρακοπυριτικών χαρτιών λείανσης P1000, P1500, P2000 για τον μηχανικό καθαρισμό της επιφάνειας από ανεπιθύμητα ξένα σώματα και κυρίως για την επίτευξη ομοιόμορφης επιφανειακής τραχύτητας. Στη συνέχεια ακολούθησε καλό πλύσιμο με σαπούνι και ξέπλυμα με απιονισμένο νερό.
- <u>Ζύγισμα</u> του δοκιμίου σε ηλεκτρονική ζυγαριά ακριβείας.
- Ακολούθησε <u>αλκαλικός καθαρισμός</u> υπό θερμό (60-70 °C), όπου σε ζεστό απιονισμένο νερό 100 ml προστέθηκαν 4,5gr NaOH και έγινε εμβάπτιση του δοκιμίου από 10-20min για την απομάκρυνση των οργανικών ενώσεων και έπειτα ακολούθησε καλό ξέπλυμα με απιονισμένο νερό.
- <u>Αποξείδωση (Acid Pickling)</u> για την απομάκρυνση των οξειδίων της επιφάνειας. Αυτό έγινε με εμβάπτυση του δοκιμίου σε διάλυμα από:

100 ml H2O+10 ml HNO3 (υιτρικό οξύ) + 12,5 gr CrO3 (οξείδιο του χρωμίου) διάρκειας αυστηρά 1 min. - 100 -

Θα πρέπει να τονιστεί ότι το οξείδιο του χρωμίου είναι καρκινογόνο, οπότε χρειάζεται ιδιαίτερη προσοχή. Μετά το 1 min τοποθετήθηκε σε απιονισμένο νερό προκειμένου να μην έρθει σε επαφή με την ατμόσφαιρα και ακολούθησε πολύ καλό ξέπλυμα με απιονισμένο νερό.

- <u>Fluoride Activation</u>: Έγινε η ενεργοποίηση και παθητικοποίησή του. Αυτό επιτυχάνθηκε με την εμβάπτισή του σε διάλυμα από 8,5 HF ml (υδροφθόριο) + 30 H20 ml διάρκειας 10 min. Με τη διαδικασία αυτή δημιουργείται στην επιφάνεια του δοκιμίου MgF2 (φθοριούχο μαγνήσιο), έτσι παθητικοποιείται η επιφάνεια και έχει σαν αποτέλεσμα κατά την επινικέλωση το νικέλιο να καταλαμβάνει τις θέσεις του MgF2 (φθοριούχο μαγνήσιο). Κατόπιν έγινε καλή πλύση με απιονισμένο νερό πριν την εμβάπτισή του στο λουτρό της επινικέλωσης. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι το HF είναι οξύ και πρέπει να τοποθετείται σε πλαστικό.
- Εμβάπτιση του δοκιμίου σε λουτρό επινικέλωσης (λουτρό1) για (2) ώρες για τα Σ1, Σ2, Σ4 και για (1) μια ώρα για τα Σ3, Σ5c, Σ6c, Σ7c, Σ8c, Σ9c, Σ10c, Σ11c.
  Το Σ3 έπειτα εμβαπτίστηκε για (1) μια ώρα στο (λουτρό2). Τα Σ5c, Σ6c, Σ7c, Σ8c, Σ9c εμβαπτίστηκαν για (1) μια ώρα στο (λουτρό3) με την προσθήκη οξειδίου του τιτανίου και τέλος τα Σ10c,Σ11c εμβαπτίστηκαν για (1) μια ώρα στο (λουτρό 4) με την προσθήκη οξειδίου του ζιρκονίου. Συγκεντρωτικά φαίνονται στον πινάκα 10.1. Μετά από κάθε εμβάπτιση μετράται το βάρος προκειμένου να υπολογισθεί το πάχος της επίστρωσης. Τα αποτελέσματα αυτά καθώς επίσης και όλα τα παραπάνω βήματα φαίνονται συγκεντρωτικά στον πίνακα 11.1 για κάθε δοκίμιο χωριστά.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι πριν από κάθε στάδιο και πριν το ξέπλυμα των δοκιμίων με νερό, γίνεται χρήση οινοπνεύματος ως διαβρέχτη, καθώς η μικρή επιφανειακή του τάση θα επιτρέψει την ομοιόμορφη διαβροχή των δοκιμίων από τα διαλύματα που ακολουθούν.

Συγκεκριμένα το δοκίμιο Σ5 (εικόνα 10.2) καταστράφηκε κατά την φάση της αποξείδωσής του, λόγω της παραμονής του σε πολύ πυκνό διάλυμα HCl. Η πυκνότητα των διαλυμάτων αποξείδωσης πρέπει να επιλέγεται πολύ προσεχτικά, έτσι ώστε ούτε να είναι πολλά αραιά και να μην φέρουν τα επιθυμητά αποτελέσματα, ούτε να είναι πολύ πυκνά και να οδηγούν σε καταστροφή των δοκιμίων.



Εικόνα 10.2: Δοκίμιο Σ5 μετά από την αποξείδωση

ΛΟΥΤΡΟ	ΛΟΥΤΡΟ 1	ΛΟΥΤΡΟ 2	ΛΟΥΤΡΟ 3	ΛΟΥΤΡΟ 4
ΔΙΑΡΚΕΙΑ				
Μια ώρα (1) h	$\Sigma$ 3, $\Sigma$ 5c, $\Sigma$ 6c, $\Sigma$ 7c,	Σ3	$\Sigma 5c, \Sigma 6c, \Sigma 7c, \Sigma 8c, \Sigma 9c$	Σ10c,Σ11c
	Σ8c,Σ9c,Σ10c,Σ1c1			
Δύο ώρες (2) h	Σ1,Σ2,Σ4	-	-	-

Πίνακας 10.1: Συγκεντρωτική κατάσταση εμβάπτισης δοκιμίων

Στους παρακάτω πίνακες 10.2, 10.3 φαίνονται οι περιεκτικότητες και τα συστατικά του κάθε λουτρού. Σημειώνεται ότι τα λουτρά 3 και 4 είναι όμοια με το λουτρό 2, με την διαφορά ότι εμπεριέχει οξείδιο του τιτανίου 1gr/L και ζιρκονίου1gr/L αντίστοιχα.

A/A	Χημικός τύπος	Περιγραφή	Ποσότητα	
1	NiSO <sub>4</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Θειικό νικέλιο	15 gr/L	
2	NaC <sub>2</sub> H <sub>3</sub> O <sub>2</sub>	Οξικό νάτριο	13 gr/L	
3	NH <sub>4</sub> HF <sub>2</sub>	Φθοριούχα αμμώνια	8,5 gr/L	
4	HF	Υδροφθόριο	10 ml	
5	NaH <sub>2</sub> PO <sub>2</sub>	Υποφωσφορώδες νάτριο	14 gr/L	
6	CH <sub>4</sub> N <sub>2</sub> S	Σταθεροποιητής (θειουρία)	1 mg	
Ρύθμιση ΡΗ=6.25 με την προσθήκη ποσότητα ΝαΟΗ και μετά ανάδευση.				

Πίνακας 10.2: Συστατικά Λουτρού 1

A/A	Χημικός τύπος	Περιγραφή	Ποσότητα		
1	NiSO <sub>4</sub> * 6 H <sub>2</sub> O	Θειικό νικέλιο	21gr/ L		
2	NaH2PO2	Φθοριούχα αμμώνια	24 gr/ L		
3		Γαλακτικό οξύ			
	CH <sub>3</sub> CH(OH)COOH	(Συμπολοκοποιητής)	23 ml		
4		Προπανικό οξύ			
	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	(Συμπολοκοποιητής)	3 ml		
5		Μόλυβδος			
	Pb <sup>+2</sup>	(Σταθεροποιητής)	2,5 ml		
Ρύθμιση ΡΗ=4.73 με την προσθήκη ποσότητας ΝαΟΗ και μετά ανάδευση.					
ĺ					

Πίνακας 10.3: Συστατικά Λουτρού 2

Από τα παραπάνω δυο λουτρά διαφέρει το pH του κάθε διαλύματος. Συγκεκριμένα για το 1° λουτρό όπου υπάρχει μεγαλύτερο pH, αυτό έχει ως αποτέλεσμα να επιτυγχάνεται μέση περιεκτικότητα σε φώσφορο, ενώ το 2° λουτρό που έχει μικρότερο pH επιτυγχάνεται υψηλότερο ποσοστό σε φώσφορο. Επίσης στο 2° λουτρό δεν υπάρχει το διφθοριούχο αμμώνιο (NH<sub>4</sub>HF<sub>2</sub>) και το υδροφθόριο (HF), τα οποία χρησιμοποιούνται για την σταθεροποίηση του φθοριούχου μαγνησίου MgF<sub>2</sub>. Υπάρχει ένα όριο κάτω απο το οποίο δεν θα πρέπει να πέφτει η τιμή του pH[23], περίπου 8.5.Για τιμές ανάμεσα σε 8.0 και 8.5 το διάλυμα θολώνει ως αποτέλεσμα τον σχηματισμού άλατος ή σύμπλοκο νικέλιου. Αν οι τιμές του pH είναι μικρές που οφείλονται στο σχηματισμό H<sup>+</sup> τότε έχει σαν αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού απόθεσης.

Τα αποτελέσματα των παραπάνω βημάτων παρουσιάζονται παρακάτω στο κεφάλαιο των πειραματικών αποτελεσμάτων και συγκεκριμένα στον πίνακα 11.1.

## Πειραματικά αποτελέσματα

Στο κεφάλαιο αυτό παρουσιάζονται αναλυτικά τα πειραματικά αποτελέσματα των παραπάνω κατηγοριών και ταυτόχρονα γίνεται ο σχολιασμός και η σύγκριση τους.

## 11.1 Μονοστρωματική επινικέλωση 1<sup>η</sup> κατηγορία

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν όπως έχει αναφερθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο, τα δοκίμια Σ1, Σ2, Σ4 με χαρακτηριστικά και συνθήκες επινικέλωσης, όπως φαίνονται στον συγκεντρωτικό πίνακα αποτελεσμάτων επινικέλωσης (Πίνακας 11.1). Όπως φαίνεται στον πίνακα 11.1 το πάχος της επίστρωσης είναι αρκετά καλό 31,314μm, 30,765 μm, 38,632 μm αντίστοιχα που δείχνει σε πρώτη φάση τη «λειτουργία» της επινικέλωσης. Προκειμένου όμως να διαπιστωθεί η ορθή επιμετάλλωση καθώς επίσης και η αντοχή τους στη διάβρωση έγιναν αναλύσεις με τα παρακάτω:

#### 11.1.1 Οπτικό μικροσκόπιο

Στο στάδιο αυτό μελετήθηκε η επιφάνεια που έχει σχηματιστεί με την χρήση του οπτικού και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε αντιπροσωπευτικά δείγματα και ελήφθησαν οι παρακάτω εικόνες. Η λήψη των εικόνων έγινε και στις δύο πλευρές του κάθε δοκιμίου σε μεγεθύνσεις X100, 200, 500, ωστόσο λόγω συντομίας παρατίθενται παρακάτω οι πιο αντιπροσωπευτικές του κάθε δείγματος.



Εικόνα 11.1: Δοκίμιο Σ1 Χ100



Εικόνα 11.3: Δοκίμιο Σ2 Χ100



Εικόνα 11.2: Δοκίμιο Σ1 Χ500



Εικόνα 11.4: Δοκίμιο Σ2 Χ500



Εικόνα 11.5: Δοκίμιο Σ4 Χ100



Εικόνα 11.6: Δοκίμιο Σ4 Χ500

Παρατηρείται από τις παραπάνω φωτογραφίες μια ομοιογενής στρώση, χωρίς να παρουσιάζει πορώδες που είναι και το ζητούμενο. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι η επινικέλωση ακολουθεί την ίδια υπάρχουσα τραχύτητα της αρχικής επιφάνειας. Οι μεγάλες φυσαλίδες που φαίνονται στις παραπάνω εικόνες είναι και αυτό νικέλιο. Γενικά κατά την μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση λαμβάνεται ένα μετασταθές υπεροκορεσμένο κράμα. Τα ελαφρώς κραματωμένα αποθέματα μη ηλεκτρολυτικού νικελίου είναι μικροκρυσταλλικά κυρίως έως 7% σε φώσφορο, ενώ άνω του ποσοστού αυτού χαρακτηρίζονται άμορφα.

#### 11.1.2 Ανάλυση με SEM (Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο)

Οι παρακάτω εικόνες είναι από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σε μεγεθύνσεις 1000, 800, 3000.



Εικόνα 11.7: Δοκίμιο Σ4Χ3000







Εικόνα 11.9: Δοκίμιο Σ4Χ1000

Παρατηρείται μια ομοιόμορφη και χωρίς πόρους επιφάνεια από νικέλιο που στην βιβλιογραφία συναντάται με τον όρο nodular structure η cauliflower structure (δομή κουνουπιδιού) λόγω της

μορφής που εμφανίζει. Οι γραμμές που φαίνονται δεν είναι ρωγμές, αλλά ο τρόπος ανάπτυξης της επινικέλωσης. Στην παρακάτω ανάλυση φαίνονται οι περιεκτικότητες των στοιχείων που αποτελούν την επικάλυψη αυτή και πιστοποιούν την ορθή επικάθηση των ιόντων νικελίου στην επιφάνεια του κράματος μαγνησίου.



Γράφημα 11.1: EDS ανάλυση δοκιμίου Σ4

## 11.1.3 Ανάλυση με XRD

Παρακάτω γίνεται η ανάλυση του δοκιμίου Σ0 στο οποίο δεν έχει γίνει επιμετάλλωση.



Οι κορυφές είναι από μαγνήσιο και ο λόγος που είναι κλειστές δείχνει την κρυσταλλικότητα της ένωσης. Λόγω ότι τα Σ1 ,Σ2, Σ4 παρουσιάζουν περίπου την ίδια XRD ανάλυση για λόγους

απλότητας και συντομίας παρουσιάζεται η ανάλυση για το δοκίμιο Σ4 σε σύγκριση με το Σ3 στην επόμενη παράγραφο.

### 11.1.4 Ανάλυση TAFEL

Στο σημείο αυτό με την ανάλυση TAFEL διαπιστώνεται η αντοχή των δοκιμίων σε διάβρωση σε σχέση πάντα με την περίπτωση του καθαρού κράματος AZ31 που δεν έχει υποστεί επινικέλωση. Από την ανάλυση αυτή λαμβάνονται αρκετά χρήσιμα συμπεράσματα σχετικά με την προστασία που παρέχει η επινικέλωση στο υπό εξέταση κράμα, ενώ επιπρόσθετα από τον ρυθμό διάβρωσης και με δεδομένο το πάχος της επικάλυψης μπορεί να υπολογιστεί σε πόσο χρονικό διάστημα θα έχει απομακρυνθεί η προστατευτική επικάλυψη.



Γράφημα 11.3: Ανάλυση TAFEL δοκιμίου Σ0

Παρατηρείται από το παραπάνω γράφημα 11.3 ότι το καθαρό μαγνήσιο είναι αρκετά ανοδικό με **Ecorr**=-1544.4mV. Αυτό σημαίνει ότι χωρίς προστασία διαβρώνεται έντονα, διαπίστωση που πιστοποιείται και από το ρυθμό διάβρωσης που είναι **7.826 mm/yr**, αρκετά μεγάλο ποσοστό ιδιαίτερα εάν πρόκειται για κράμα μαγνησίου με εφαρμογή σε αεροπορικά εξαρτήματα και όχι μόνο.

Λόγω της περίπου ίδιας TAFEL ανάλυσης για τα δοκίμια Σ1, Σ2, Σ4 παρουσιάζεται παρακάτω η ανάλυση για το δοκίμιο Σ4 για λόγους συντομίας με ενδιαφέροντα αποτελέσματα.


Γράφημα 11.4: Ανάλυση TAFEL δοκιμίου Σ4

Παρατηρείται στο παραπάνω γράφημα 11.4 η αύξηση της αντοχής στην διάβρωση και ταυτόχρονα η μείωση του ρυθμού της διάβρωσης σε σχέση πάντα με το απροστάτευτο κράμα μαγνησίου. Το δοκίμιο Σ4 παρουσιάζει μικρό ρυθμό διάβρωσης με μόλις 0.015 mm/yr. Η διαφορά με το απροστάτευτο κράμα μαγνησίου είναι αρκετά εμφανής και το νέο επινικελωμένο κράμα είναι πολύ λιγότερο ανοδικό, η μείωση είναι περίπου 98.8%.

Η παραπάνω επινικέλωση προστατεύει αρκετά καλά το κράμα μαγνησίου και φαίνεται ότι έχει επικαθήσει στην επιφάνεια ομοιόμορφα φράζοντας τυχόν πόρους της επιφάνειας. Τα αποτελέσματα είναι ιδιαίτερα σημαντικά, συγκρίνοντας τα με κράμα μαγνησίου AZ31 που έχει υποστεί θερμικό ψεκασμό και ταυτόχρονα ψυχρή επεξεργασία σε πρέσες για την μείωση του πορώδες όπου το Ecorr=-1100Mv [5] αρκετά πιο ανοδικό σε σχέση με το υπό εξέταση δοκίμιο Σ4, το οποίο παρουσιάζει επίσης καλύτερες αντιδιαβρωτικές ιδιότητες με δοκίμια που έχουν υποστεί ανοδίωση [ 12],[13].

Σε περίπτωση μη σωστής επικάθησης του νικελίου πάνω στο δοκίμιο αυτό θα ήταν εμφανές διότι κατά την διεξαγωγή του πειράματος παρατηρείται η δημιουργία φυσαλίδων γύρω από το δοκίμιο και συγκρεκριμένα από την εμβαπτισμένη μέσα στο αλατόνερο πλευρά του δοκιμίου, ενώ ταυτόχρονα λαμβάνεται μικρότερο **Ecorr** κατά αλγεβρική τιμή.

#### 11.1.5 Θερμική καταπόνηση δοκιμίων

Στην φάση αυτή θερμάνθηκαν τα δοκίμια Σ1, Σ2 στις παρακάτω συνθήκες, προκειμένου να διαπιστωθεί η αντοχή της επικάλυψης στην θερμική καταπόνηση.

- Το Σ1 υπέστη ομαλή θέρμανση στους 200°C για δύο ώρες και ομαλή ψύξη του
- Το Σ2 τοποθετήθηκε σε ειδικό κλίβανο όπου θερμάνθηκε απότομα ώστε να φθάσει την θερμοκρασία των 270°C μέσα σε 20 min και να ψυχθεί ομαλά.

#### i) Οπτικό μικροσκόπιο



Εικόνα 11.10: Δοκίμιο Σ1 Χ200 (ht)



Εικόνα 11.11: Δοκίμιο Σ2 Χ500 (ht)

Από τις παραπάνω εικόνες δεν παρατηρείται κάποια ρωγμή στην επιφάνεια του δοκιμίου λόγω της θέρμανσης και εξακολουθεί να παραμένει η στρώση ομοιόμορφη. Ωστόσο λόγω της θέρμανσης αναμένεται αύξηση της κρυσταλλικότητας και επομένως της σκληρότητας, πράγμα το οποίο πιστοποιείται εκτός από την σκληρομέτρησή τους και από την ανάλυση με XRD.



#### ii) Ανάλυση με XRD

Γράφημα 11.5: XRD Δοκιμίου Σ1-Σ2

Τα παραπάνω δοκίμια έχουν υποστεί θέρμανση στους 200°C και στους 270°C για τα δοκίμια Σ1, Σ2 αντίστοιχα. Αυτό φαίνεται και από το παραπάνω συγκριτικό γράφημα όπου οι κοφτές κορυφές υποδεικνύουν την κρυστάλλωση λόγω θέρμανσης και την παρουσία της δεύτερης κορυφής. Η θέρμανση βοηθάει στην απομάκρυνση των προσροφημένων H<sub>2</sub> και αυτό συντελεί στην ομαλότερη κρυστάλλωση, ωστόσο δεν παρατηρούνται σημαντικές διαφορές μεταξύ τους

#### iii) Ανάλυση TAFEL

Για να διαπιστωθεί αν τα δοκίμια αυτά υπέστησαν ρωγμές λόγω της θερμικής καταπόνησης θα γίνει TAFEL ανάλυση, οπότε η παρουσία ρωγμών θα γίνει αντιληπτή τόσο από τη παρουσία φυσαλίδων κατά την διεξαγωγή του πειράματος, όσο και με τα αποτελέσματα που ελήφθησαν με το πέρας της ανάλυσης, συγκρίνοντας τα με αυτά πριν υποστούν θερμική καταπόνηση. Παρακάτω στα Γραφήματα 11.6 και 11.7 φαίνονται τα αποτελέσματα της TAFEL ανάλυσης.



Γράφημα 11.6: Συγκριτική Ανάλυση TAFEL δοκιμίων Σ0-Σ1-Σ2

Κατά τη διεξαγωγή της ανάλυσης εμφανίστηκαν φυσαλίδες στην κάτω πλευρά που ήταν εμβαπτισμένη στο αλατόνερο και στα δύο δοκίμια με πιο έντονο το δοκίμιο Σ2. Αυτό σημαίνει ότι η θερμική καταπόνηση που υπέστησαν είχε σαν αποτέλεσμα τη δημιουργία ρωγμών μη εμφανών να διακριθούν από το οπτικό μικροσκόπιο. Απο τα αποτελέσματα που ελήφθησαν τα οποία φαίνονται στο παραπάνω γράφημα διαπιστώνεται η μείωση του **Ecorr** κατά αλγεβρική τιμή και κατά συνέπεια του Corr Rate και για τα δύο δοκίμια, με πιο εμφανές το Σ2 που υπέστη περισσότερη θερμική καταπόνηση και έχει φθάσει σε υψηλά ανοδικά επίπεδα σε σχέση με πριν τη θερμική του καταπόνηση. Η παρουσία ρωγμής λόγω της θερμικής καταπόνησης μπορεί να οφείλεται λόγω του διαφορετικού συντελεστή θερμικής διαστολής που είναι αρκετά διαφορετικός και συγκεκριμένα: (Mg=26-27cm<sup>-10<sup>-6</sup></sup>/K και για το Ni=13-14 cm<sup>-10<sup>-6</sup>/K</sub>) περίπου ο διπλάσιος. Αυτό σημαίνει ότι η χρήση του Ni πάνω στο Mg θα πρέπει να γίνεται με ιδιαίτερη προσοχή και να αποφεύγονται οι υψηλές θερμοκρασίες διότι αυτό θα οδηγήσει στην πιο εύκολη αποφλοίωση της επικάλυψης. Θα πρέπει να τονιστεί ότι ο θερμικός συντελεστής διαστολής είναι αυτός που οφείλεται για την δημιουργία εσωτερικών τάσεων κατά την διάρκεια της επινικέλωσης. Το συστατικό με τον μεγαλύτερο συντελεστή αναπτύσσει εφελκυστικές τάσεις ενώ το άλλο βρίσκεται σε κατάσταση θλίψης. Ιδιαίτερα σε υψηλές θερμοκρασίες αυτό είναι πιο έντονο με τον κίνδυνο εμφάνισης ρωγμών και αποφλοίωσης να είναι μεγαλύτερος.</sup>

#### 11.2 Διστρωματική επινικέλωση, 2<sup>η</sup> κατηγορία

Στην κατηγορία αυτή ανήκει όπως έχει αναφερθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο το δοκίμιο Σ3 με χαρακτηριστικά και συνθήκες επινικέλωσης, όπως φαίνονται στο συγκεντρωτικό πίνακα αποτελεσμάτων επινικέλωσης (Πίνακας 11.1). Όπως φαίνεται στον πίνακα 11.1 το τελικό πάχος της επίστρωσης μετά από τις δύο στρώσεις είναι αρκετά υψηλό 53,59 μm που δείχνει σε πρώτη φάση την ορθή «λειτουργία» της επινικέλωσης. Προκειμένου όμως να διαπιστωθεί η ποιότητα της επιμετάλλωσης καθώς επίσης και η αντοχή του συστήματος στη διάβρωση, έγιναν αναλύσεις με τα παρακάτω:

#### 11.2.1 Οπτικό μικροσκόπιο

Στο στάδιο αυτό μελετήθηκε η επιφάνεια που έχει σχηματιστεί με την χρήση του οπτικού και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε αντιπροσωπευτικά δείγματα και παρακάτω παρατίθενται οι εικόνες που ελήφθησαν. Η λήψη των εικόνων έγινε και στις δύο πλευρές του δοκιμίου σε μεγεθύνσεις X100, 200, 500. Ωστόσο λόγω συντομίας παρατίθενται παρακάτω οι πιο αντιπροσωπευτικές του κάθε δείγματος.



Εικόνα 11.12: Δοκίμιο Σ3 Χ200



Εικόνα 11.13: Δοκίμιο Σ3 Χ500.

Παρατηρείται από τις παραπάνω εικόνες ότι το νικέλιο έχει επικαθήσει ομοιόμορφα και η επιφάνεια δεν φαίνεται να παρουσιάζει πόρους.

#### 11.2.2 Ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM)

Παρακάτω φαίνεται στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο η δομή και η στοιχειακή ανάλυση της επινικέλωσης με χαρακτηριστικό το διπλάσιο σχεδόν ποσοστό φωσφόρου σε σχέση με τα προηγούμενα δοκίμια.



Εικόνα 11.14: Δοκίμιο Σ3Χ600



Εικόνα 11.15: Δοκίμιο Σ4 Χ800

Συγκρίνοντας τις παραπάνω εικόνες, φαίνεται η διαφορετική επιφάνεια, η οποία οφείλεται στο σχεδόν διπλάσιο ποσοστό του φωσφόρου που περιέχει το δοκίμιο Σ3 σε σχέση με αυτό του Σ4.



Γράφημα 11.8: EDS ανάλυση δοκιμίου Σ3

#### 11.2.3 Ανάλυση με XRD



Γράφημα 11.9: XRD Δοκιμίου Σ3-Σ4

Το Σ3 έχει μεγαλύτερο ποσοστό σε φώσφορο και αυτό φαίνεται και στο παραπάνω γράφημα 11.9, όπου η καμπύλη είναι πιο πεπλατυσμένη. Αυτό επίσης αποδεικνύει και τη μικρότερη κρυσταλλικότητα άρα και σκληρότητα, πράγμα που πιστοποιείται από τα αποτελέσματα μέτρησης της σκληρότητας που φαίνονται στον πίνακα 11.3. Το δοκίμιο Σ4 έχει μικρότερο ποσοστό σε φώσφορο (περίπου 7%) γι' αυτό και η καμπύλη έχει την παραπάνω μορφή. Όσο μεγαλύτερο ποσοστό φωσφόρου εμπεριέχεται, τόσο πιο άμορφη είναι η καμπύλη. Γενικά το μη ηλεκτρολυτικό νικέλιο θεωρείται άμορφο.

#### 11.2.4 Ανάλυση με TAFEL

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα της ανάλυσης TAFEL για το δοκίμιο Σ3. Για την καλύτερη εποπτεία και την δυνατότητα σύγκρισης των παραπάνω δύο κατηγοριών παρουσιάζεται συγκριτική ανάλυση των δοκιμίων Σ0-Σ3-Σ4. Έτσι μπορούν να συγκριθούν τα δοκίμια αυτά ως προς την αντοχή τους στην διάβρωση, ενώ παράλληλα μπορεί να διαπιστωθεί η βελτίωση που έχει υποστεί το απροστάτευτο κράμα μαγνησίου.



Γράφημα 11.10: Συγκριτική Ανάλυση TAFEL δοκιμίου Σ3-Σ4

Παρατηρείται στο παραπάνω συγκριτικό γράφημα 11.10 η αύξηση της αντοχής στην διάβρωση και ταυτόχρονα η μείωση του ρυθμού της διάβρωσης των δοκιμίων Σ3, Σ4 σε σχέση πάντα με το απροστάτευτο κράμα μαγνησίου. Τον μικρότερο ρυθμό διάβρωσης παρουσιάζει το δοκίμιο Σ4 με μόλις 0.015 mm/yr.

Η παραπάνω διστρωματική επινικέλωση προστατεύει αρκετά καλά το κράμα μαγνησίου και φαίνεται ότι έχει επικαθήσει στην επιφάνεια ομοιόμορφα φράζοντας τυχόν πόρους της επιφάνειας, κάνοντας το κράμα αρκετά καθοδικό που παρουσιάζει όπως φαίνεται και από τον συγκεντρωτικό πίνακα αποτελεσμάτων της TAFEL ανάλυσης το υψηλότερο κατά αλγεβρική τιμή **Ecorr.** 

#### 11.3 Διστρωματική επινικέλωση με οξείδιο του τιτανίου, 3<sup>η</sup> κατηγορία

Στην κατηγορία αυτή ανήκουν όπως έχει αναφερθεί στο προηγούμενο κεφάλαιο τα δοκίμια Σ5ς,-Σ9c με χαρακτηριστικά και συνθήκες επινικέλωσης όπως φαίνονται στον συγκεντρωτικό πίνακα αποτελεσμάτων επινικέλωσης (Πίνακας 11.1). Όπως φαίνεται στον πίνακα αυτό το τελικό πάχος της επίστρωσης μετά από τις δύο στρώσεις είναι αρκετά υψηλό. Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα των αναλύσεων που έγιναν, προκειμένου να διαπιστωθεί η ενσωμάτωση του κεραμικού στοιχείου και αν αυτό επηρεάζει την αντοχή του δοκιμίου στην διάβρωση, αλλά και τη θερμική καταπόνηση.

#### 11.3.1 Οπτικό μικροσκόπιο

Στο στάδιο αυτό μελετήθηκε η επιφάνεια που έχει σχηματιστεί με την χρήση του οπτικού και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε αντιπροσωπευτικά δείγματα και λήφθηκαν οι παρακάτω εικόνες. Η λήψη των εικόνων έγινε και στις δύο πλευρές του κάθε δοκιμίου σε μεγεθύνσεις X100, 200, 500. Ωστόσο λόγω συντομίας παρατίθενται παρακάτω οι πιο αντιπροσωπευτικές του κάθε δείγματος.





Εικόνα 11.17: Δοκίμιο Σ9c X 100 front



Εικόνα 11.16: Δοκίμιο Σ7c X 200 back



Εικόνα 11.18: Δοκίμιο Σ9c X 200 back

# 11.3.2 Ανάλυση με ηλεκτρονικό μικροσκόπιο (SEM)



Εικόνα 11.19: Σύγκριση δοκιμίων Σ3 Σ8c

Από την παραπάνω εικόνα φαίνεται η ενσωμάτωση της τιτανίας με τις γκρι περιοχές να είναι το νικέλιο-φώσφορος, ενώ οι σκούρες και ανοιχτόχρωμες κουκκίδες είναι αυτές της τιτανίας. Οι γκρι περιοχές είναι αυτές του δοκιμίου Σ3 ενώ οι σκούρες αυτές του δοκιμίου Σ8c λόγω της τιτανίας. Το

ίδιο επίσης αναμένεται για την ζιρκονία. Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα της στοιχειακής ανάλυσης που φαίνεται το ποσοστό ενσωμάτωσης της τιτανίας.



Γράφημα 11.11: EDS ανάλυση δοκιμίου Σ8c

Παρατηρείται στο παραπάνω γράφημα η παρουσία της τιτανίας και επίσης ένα υψηλό ποσοστό φωσφόρου.



# 11.3.3 Ανάλυση με XRD

Γράφημα 11.12: XRD Δοκιμίου Σ3-Σ9c

Η πρώτη κορυφή στο γράφημα 11.12 είναι του TiO<sub>2</sub> και η άλλη είναι της επινικέλωσης. Αποδεικνύεται παραπάνω η ενσωμάτωση της κεραμικής ένωσης.

#### 11.3.4 Ανάλυση TAFEL



Γράφημα 11.13: TAFEL Ανάλυση Δοκιμίου Σ9c

Παρατηρείται στο παραπάνω γράφημα το συγκεκριμένο δοκίμιο να παρουσιάζει εξίσου πολύ καλές αντιδιαβρωτικές ιδιότητες και μάλιστα με ένα πολύ χαμηλό ρυθμό διάβρωσης που κατατάσσεται ο δεύτερος καλύτερος μετά από το δοκίμιο Σ4. Επομένως η βελτίωση αυτή οφείλεται είτε στην επιπλέον στρώση μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης, είτε στην ενσωμάτωση των κεραμικών σωματιδίων.

#### 11.4 Διστρωματική επινικέλωση με οξείδιο του ζιρκονίου, 4<sup>η</sup> κατηγορία

Στο στάδιο αυτό μελετάται η επιφάνεια που έχει σχηματιστεί με την χρήση του οπτικού και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σε αντιπροσωπευτικά δείγματα και ελήφθησαν οι παρακάτω εικόνες. Η λήψη των εικόνων έγινε και στις δύο πλευρές του κάθε δοκιμίου σε μεγεθύνσεις X100, 200, 500. Ωστόσο λόγω συντομίας παρατίθενται παρακάτω οι πιο αντιπροσωπευτικές του κάθε δείγματος.

#### 11.4.1 Οπτικό μικροσκόπιο

Παρακάτω φαίνονται στο οπτικό μικροσκόπιο που διαπιστώνεται η ομοιόμορφη επινικέλωση.



Εικόνα 9.8: Δοκίμιο Σ10c X 200 front

11.4.2 Ανάλυση με XRD

Εικόνα 9.10: Δοκίμιο Σ10<br/>c X 200 back



Γράφημα 11.14: XRD Δοκιμίου Σ3-Σ10c

Στο παραπάνω γράφημα 11.14 οι πρώτες κορυφές είναι του ZrO<sub>2</sub> και η άλλη είναι της επινικέλωσης. Παρατηρείται και εδώ η καμπύλη του νικελίου να έχει την παραπάνω πεπλατυσμένη μορφή που οφείλεται στο μεγάλο ποσοστό φωσφόρου που περιέχει η επικάλυψη.

#### 11.4.3 Ανάλυση TAFEL

Παρακάτω στο γράφημα 11.15 φαίνονται τα αποτελέσματα της TAFEL ανάλυσης για τα δοκίμια Σ9c, Σ10c που αφορούν σύνθετα με δύο στρώσεις το μεν Σ9c έχει επιπλέον στρώση από TiO<sub>2</sub>, ενώ Σ10c έχει επιπλέον στρώση με ZiO<sub>2</sub>.



Παρατηρείται από το παραπάνω γράφημα 11.15 ότι και τα δύο δοκίμια παρουσιάζουν εξίσου την ίδια αρκετά καλή αντοχή προς την διάβρωση και έχουν σχεδόν τα ίδια Ecorr, Corr Rate όπως φαίνονται στον παραπάνω πίνακα με τα αποτελέσματα. Η βελτίωση της αντοχής είναι αρκετά υψηλή με τον ρυθμό διάβρωσης να μην ξεπερνάει τα 0.25 mm/year. Αυτό οφείλεται είτε στην επιπλέον στρώση μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης, είτε στην ενσωμάτωση των κεραμικών σωματιδίων. Επιπρόσθετα δεν θα πρέπει να αγνοηθεί και η παρουσία του φωσφόρου σε ποσοστά διπλάσια από ότι στην περίπτωση των δοκιμίων Σ1-Σ4.

#### 11.4.4 Θερμική καταπόνηση δοκιμίων

Στην φάση αυτή θερμανθήκαν τα δοκίμια Σ9c, Σ10c στους 200°C για δυο ώρες και ψήχθηκαν σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, προκειμένου να διαπιστωθεί η αντοχή της επικάλυψης στη θερμική καταπόνηση καθώς επίσης και την συνεισφορά των κεραμικών στοιχείων του τιτανίου και του ζιρκονίου στην αντοχή των δοκιμίων στην θερμοκρασία αυτή.

Από την ανάλυση στο οπτικό μικροσκόπιο δεν παρατηρήθηκε κάποια ρωγμή ή αποφλοίωση της επιφάνειας και οι εικόνες που λήφθηκαν δεν διαφέρουν με αυτές πριν την θέρμανση. Ωστόσο για τον πληρέστερο έλεγχο έγινε στα δοκίμια TAFEL ανάλυση, τα αποτελέσματα της οποίας παρουσιάζονται παρακάτω και συγκρίνονται με εκείνα πριν τη θέρμανση.

## i) Ανάλυση TAFEL



Γράφημα 11.16: Συγκριτική Ανάλυση TAFEL δοκιμίου Σ9c-Σ9cht



Γράφημα 11.17: Συγκριτική Ανάλυση TAFEL δοκιμίου Σ10c-Σ10cht

Από τα παραπάνω γραφήματα παρατηρούνται μικρές έως και αμελητέες διαφορές πριν και μετά τη θέρμανση και για τα δύο δοκίμια. Τα **Ecorr, Icorr, Corr Rate** έμειναν σχεδόν τα ίδια που σημαίνει ότι η θερμοκρασία αυτή δεν τα επηρέασε σε σχέση με τα δοκίμια Σ1, Σ2 όπου η μεταβολή

των παραμέτρων αυτών ήταν αισθητή. Αυτό οφείλεται είτε στην επιπλέον στρώση μη ηλεκτρολυτικής επινικέλωσης, είτε στην ενσωμάτωση των κεραμικών σωματιδίων.

Επιπρόσθετα επισημαίνεται ότι τα παραπάνω δοκίμια εμπεριέχουν περίπου το διπλάσιο ποσοστό σε φώσφορο σε σχέση με τα υπόλοιπα που όπως έχει τονιστεί στο κεφάλαιο της επινικέλωσης βοηθάει στην αντοχή στην διάβρωση ιδιαίτερα σε όξινο περιβάλλον. Η θέρμανση γενικά χρησιμοποιείται στην βελτίωση των αντιδιαβρωτικών ιδιοτήτων ιδιαίτερα κατά το στάδιο του surface sealing,όπως ειπώθηκε στο κεφάλαιο 7, διότι με αυτό τον τρόπο απομακρύνεται το προσροφημένο υδρογόνο, αλλά και η παρουσία τυχόν φυσαλίδων. Από τα αποτελέσματα της σκληρότητας που φαίνονται στον πίνακα 11.3 παρατηρείται αύξηση και της σκληρότητας όπως αναμενόταν λόγω της θέρμανσης, ωστόσο η τραχύτητα δεν παρουσίασε κάποια μεταβολή.

#### 11.5 Μελέτη δοκιμίου με ηλεκτροστατική βαφή, 5<sup>η</sup> κατηγορία

Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα της TAFEL ανάλυσης δοκιμίου που υπέστη ηλεκτροστατική βαφή με πούδρα πολυεστέρα κι έπειτα θέρμανση στους 180°C για 20 λεπτά.



Γράφημα 11.18: Ανάλυση TAFEL δοκιμίου Σ12

Από το παραπάνω γράφημα είναι φανερό ότι η συγκεκριμένη βαφή δεν προστατεύει αρκετά το κράμα καθώς παραμένει σε υψηλά ανοδικά επίπεδα, παρουσιάζοντας μεγάλο ρυθμό διάβρωσης σε σχέση με τα προηγούμενα δοκίμια.

Κατά τη εξέλιξη του πειράματος παρατηρήθηκαν φυσαλίδες στο διάλυμα του NaCl, γεγονός που σημαίνει ότι η επικάλυψη παρουσίαζε πόρους με αποτέλεσμα την εμφάνιση των φυσαλίδων αυτών και ταυτόχρονα την αύξηση του ρεύματος διάβρωσης. Οι απότομες κλίσεις που υποδεικνύονται με τα βέλη στην παραπάνω καμπύλη είναι περιοχές παθητικοποίησης, που σημαίνει ότι εκεί λόγω των οξειδίων που σχηματίζονται τοπικά, φράσουν για λίγο τους πόρους και σταματούν τη διάβρωση, με αποτέλεσμα να υπάρχουν αυτές οι περιοχές.

		PRETREATMENT					EN PLA	TING1		EN PLATING2				ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ		
ΔΟΚΙΜΙΟ	m1 (g)	C L	P I	A C	T	t	ph	m <sub>2</sub>	Δm1 (g)	T	t	Ηα	m₃ (g)	∆m₂ (g)	∆m⊤ (g)	EN PLATING1
		E A	С К	T I	(° C)	(min)	I.	(g)	Th₁ (μm)	(° C)	(min)	r		Th₂ (μm)	Th <sub>τ</sub> (μm)	EN PLATING2
Σ1 (1000_1500	4 6687	10 min	1	10	90° C	120	6.25	5 1304	0.4617							οινόπνευμα. χωρίς ανάδευση, φρέσκο ΗF
2000)	4.0007	65° C	min	min	(92.5°C)	120	5.79	5.1504	31.314							
Σ2 (1000, 1500	4 4760	10 min	1	10	90° C	90	6 25	1 0216	0.4486	οινόπνευμα, χωρ ανάδευση						
2000)	4.4700	63° C	min	min	(92.5°C)	50	0.25	4.9240	30.425							
Σ3	4 4150	.4159 10 min 1 68° C min	1	10	89° C	100	6.19	4.9192	0.5033	89° C	120	4 72	F 1012	0.2721	0.7754	οινόπνευμα, ανοξείδωτα, μαζί Σ4
(1000, 1500, 2000)	, 1500, 4.4159		min	in min	(92.5°C)	120			34.136	(92.5°C)	120	120 4.75	5.1515	18.454	52.59	πυκνό HCl, 20 sec
Σ4	F 0142	10 min	1	10	89° C	120	6 10	F F 620	0.5696	οινόπνευμα, ανοξείδω μαζί Σ3						οινόπνευμα, ανοξείδωτα, μαζί Σ3
(1000, 1500, 2000)	5.0142	68° C	min	min	(92.5°C)	120	6.19	5.5838	38.632							
Σ5c (1000, 1500,	5.0186	10 min	1	10	89° C	120	6.19	5.2144	0.1958	χωρίς οινόπνευμα, ΗF						χωρίς οινόπνευμα, ΗF
2000)		65°C	min	min	(92.5°C)				13.279			-				πυκνό HCl, 1 min, χάλασε
Σ6c		10 min	1	10	90° C	<u></u>	<i></i>		0.2976	90° C				0.1351	0.4327	οινόπνευμα, μαζί Σ7c
(1000, 1500, 2000)	4.7198	60° C	min	min	(92.5°C)	60	6.19	5.0174	20.184	(92.5°C)	60	4.73	5.1525	9.163	29.347	0.25 g TiO₂, μαζί Σ7c
Σ7c (1000, 1500	1 9500	00 10 min	n 1	10	90° C	60	6 10	F 2562	0.3062	90° C	60	4 72	3 5.3884	0.1322	0.4384	χωρίς οινόπνευμα, μαζί Σ6c
2000)	ч. <u>Э</u> ЭОО	60° C	min	min	(92.5°C)	00	0.15	J.2302	20.767	(92.5°C)	00	+.75		8.966	29.733	0.25 g TiO₂, μαζί Σ6c

Κεφάλαιο 11° Πειραματικά Αποτελέσματα																
		PRETREATMENT					EN PL	ATING1		EN PLATING2						ΠΑΡΑΤΗΡΗΣΕΙΣ
ΔΟΚΙΜΙΟ	m <sub>1</sub>	C L	P I	A C	Т ( <sup>о</sup> С)	t (min )	рН	m <sub>2</sub>	∆m₁ (g)	T ( <sup>o</sup> C)	t	рН	m₃ (g)	∆m₂ (g)	∆m⊤ (g)	EN PLATING1
	(g)	E A	С К	T I				(g)	Th₁ (μm)		)			Th₂ (μm)	Th <sub>τ</sub> (μm)	EN PLATING2
Σ8c	4 5700	10 min	1	10	90° C	<u> </u>	C 40 5 0000		0.4536	90° C			<b>- - - - - - - - - -</b>	0.1848	0.6384	οινόπνευμα,
(1000, 1500, 2000)	4.5792	60° C	min	min	(92.5°C)	60	6.19	5.0328	30.765	(92.5°C)	°C)	4.73	5.21/6	12.533	43.298	0.21 g TiO <sub>2</sub>
Σ9c	4 5 2 1 5	1 5215 10 min 1 10 90° C 60 610	4 0 6 9 1	0.4466	90° C	60	4.73	5.1544	0.1863	0.6329	οινόπνευμα, ΗF					
(1000, 1500, 2000)	4.5215	60° C	min	min (92.5°C) 60 6.19 4.9681 (92.5°C) $30.290$ (92.5°C)	(92.5°C)				12.635	42.925	0.21 g TiO <sub>2</sub>					
Σ10c	F 1401	10 min	1	10	90° C	60		F 6320	0.4745	90° C	с) <sup>60</sup>	4.73	3 5.8088	0.1852	0.6597	οινόπνευμα
(1000, 1500, 2000)	5.1491	80° C	min	min	(92.5°C)	60	6.19	5.0230	32.182	(92.5°C)				12.561	44.743	$0.25 \text{ g ZrO}_2$
Σ11c		10 min	1	10	90° C			6.19 5.5297	0.4538	90° C	60	4.77	5.7355	0.2058	0.6596	
(1000, 1500, 2000)	5.0759	0759 80° C mi	min	min min	(92.5°C)	60	6.19		30.778	(92.5°C)				13.958	44.736	0.22 g ZrO <sub>2</sub>
Σ12	10.475	ΗΛΕΚΤΡΟΣΤΑΤΙΚΗ ΒΑΦΗ (180°C για 20 λεπτά)				10.637	0.162 27.122						Πούδρα πολυεστέρα			

#### Σημείωση :

α. Σ1, Σ2, Σ4 μονοστρωματική επινικέλωση

β. Σ3 διστρωματική απλή επινικέλωση

γ. Σ5c -Σ9c διστρωματική επινικέλωση με οξείδιο του τιτανίου.

δ. Σ10c -Σ11c διστρωματική επινικέλωση με οξείδιο του ζιρκονίου.

ε. Σ12 ηλεκτροστατική βαφή με πούδρα από πολυεστέρα

Παρακάτω παρουσιάζονται τα μεγαλύτερα πάχη της επικάλυψης με αύξουσα σειρά:

 $\Sigma 3 > \Sigma 10c > \Sigma 11c > \Sigma 8c > \Sigma 9c > \Sigma 4 > \Sigma 1 > \Sigma 2 > \Sigma 7c > \Sigma 6c > \Sigma 1$ 

АПОТ.							
TAFEL	Ecorr	Icorr	BetaA	BetaC	Rp	Corr Rate	ΠΑΡ/ΣΕΙΣ
ΔΟΚΙΜΙΑ	(-mV)	(mA/cm <sup>2</sup> )	(mV/Decade)	(mV/Decade)	(Ohm cm2)	(mm/year)	
Σ0	1544.4	0.3528	39.2	131.3	37.19	7.826	
Σ1ht	818.1	0.1016	738.8	85303.28	3127	1.026	Ht(200° C)
Σ2ht	1134.4	0.1152	479.4		348.1	1.152	Ht(270 ° C)
Σ3	372.9	0.004270	114.4	243.7	8900	0.043	
Σ4	437.5	0.001514	119.1	138.7	18380	0.015	
Σ5		ΚΑΤΑΣΤ	ΡΑΦΗΚΕ ΣΤΗΝ	Ι ΦΑΣΗ ΤΗΣ ΑΙ	ΙΟΞΕΙΔΩΣΕΙ	Σ	
Σ9c	347.18	0.002423	62.968	183.75	8415.1	0.0243516	
Σ9cht	363,5	0,0057399	62.968	183.75	3552,4	0,0576856	Ht(200 ° C)
Σ10c	354.29	0.002191	62.968	183.75	9306.3	0.0220197	
Σ10cht	372,5	0,0038356	62.968	183.75	5316	0,0385483	Ht(200 ° C)
Σ12	1587,9	0,0951626	62,968	183,75	214,26	2,1735	

Πίνακας 11.2: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων TAFEL ανάλυσης

#### Σημείωση

Ht (Heat treatment): θερμική καταπόνηση.

#### Παρατήρηση

Παρατηρείται από τον παραπάνω πίνακα ότι την καλύτερη συμπεριφορά ως προς την διάβρωση την εμφανίζει το δοκίμιο Σ4 και έπονται τα Σ10c, Σ9c και Σ3 με μικρές έως και ανεπαίσθητες διαφορές.

Πίνακας11.3: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων σκληρότητας

ΔΟΚΙΜΙΑ	ΣΚΛΗΡΟΤ	HTA (VICKERS)	ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ ΠΛΕΥΡΑ Α	ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ ΠΛΕΥΡΑ Β	ΠΑΡ/ΣΕΙΣ
	ПЛЕУРА А	ПЛЕУРА В			
	1040	627	025 100	826-50	
$\nabla 1$	1032	927	925±106	830±39	
21	817	729			
	897	693			
	837	695			
	922	648			
52	788	740	028+72	000   100	Μετά από
22	1000	1010	928±73	888±188	θερμανση στους 270° C
	817	1100			0000,270 0
	915	940			
	765	573			
	782	588			
Σ3	673	603	699±74	705±159	
	601	595			
	673	IIAEYPA B         627         927         729         693         695         648         740         1010         1100         940         573         588         603         595         690         825         964         712         853         858         897         780         720         830         875         958         903         1000         943         920         940         930         940         958         903         1000         943         920         940         930         940         930         940         930         930         940         950         940         950         940         950         940			
Σ4	792	825			
	673	964			
	645	712		842±90	
	898	853			
	792	858			
	863	897			
20	827	780	050 6.27 4206	000 4.71 0561	
29c	830	720	859.6±37.4206	820.4±/1.8561	
	858	830			
	920	875			
	737	958			
<b>N10</b> -	750	903	044+27	748.00	
2100	853	1000	944±37	748±90	
	817	943			
	785	920			
$\Sigma 0$ a	1055	940			Μετά από
290	1068	890	1017+49	938+33	θερμανση στους 200°C
	989	930		700200	0.000,200 0
	948	980			
	1025	950			
	891	940			Μετά από
Σ10c	853	890	900±53	943±36	στους 200°C
2100	868	938			
	988	PAA     IIAEYPA B       627     927       729     693       693     695       648     740       1010     1010       1100     940       573     588       603     595       690     825       964     712       853     858       853     858       875     958       903     1000       943     920       940     943       950     940       890     930       930     940       890     930       950     940       890     930       956     956       958     956       938     956       938     956			
	900	989			

ΔΟΚΙΜΙΑ		Т	PAXY	THTA	<b>λ (μm</b> )				
	ПЛЕУРА А		]	ПЛЕҮРА	A B	ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ	ΜΕΣΟΣ ΟΡΟΣ		
	Ra	Rt	Rz	Ra	Rt	Rz	ΠΛΕΥΡΑ Α	ΠΛΕΥΡΑ Β	
	1.95	15.9	12.7	1.50	13.0	10.0	Ra=1.92 ±0.32879	Ra= 1.334 ±0.59765	
	1.43	15.7	8.8	0.66	8.4	5.8			
Σ1	1.84	19.1	11.3	1.46	25.5	10.6	Rt=22.54±7.91126	Rt=15.56±7.58044	
	2.33	32.5	16.3	0.87	9.4	6.8			
	2.05	29.5	16.8	2.18	21.5	14.2	Rz=13.18±3.38334	Rz=9.48±3.33647	
	2.27	21.5	15.0	1.77	24.7	13.0	Ra=2.42±0.19494	Ra=1.44±0.27982	
50	2.61	25.3	17.8	1.08	12.3	7.6			
Σ2	2.39	18.5	15.4	1.23	9.8	8.6	Rt=20.92±2.86391	Rt=16.22±5.74517	
	2.63	21.1	15.6	1.53	16.2	11.6	$D_{7} = 15.59 \pm 1.26921$	$\mathbf{P}_{7} = 10.1 \pm 2.10772$	
	2.20	18.2	14.1	1.59	18.1	9.7	KZ-13.36±1.30621	KZ-10.1±2.19775	
	2.22	20.0	14.2	1.11	9.6	6.5	Ra=2.454±0.21373	Ra=1.38±0.35078	
	2.37	17.6	13.8	1.00	11.6	7.0		Rt=15.6±4.36154	
Σ3	2.42	19.5	13.7	1.89	17.1	12.1	Rt=20.2±2.4259		
	2.80	19.7	15.5	1.50	16.7	10.2			
	2.46	24.2	14.8	1.40	20.3	9.9	Rz=14.4±0.84166	Rz=9.14±2.34585	
	2.06	16.1	13.4	1.47	13.1	9.1	Ra=2.712±0.74412	Ra=1.092±0.31396	
Σ4	3.19	22.0	1.77	0.89	8.4	6.7			
	3.63	38.9	25.0	1.38	19.8	9.2	Rt=24.98±9.71427	Rt=13.96±4.38668	
	2.81	30.8	19.7	0.76	16.6	6.2			
	1.87	17.1	12.2	0.96	11.9	7.0	Rz=14.414±8.7436	Rz=7,64±1.40819	
	2.19	20.7	14.3	1.58	14.1	10.0	Ra=2,184±0.1618	Ra=1.834±0.39947	
	2.37	23.6	15.2	2.04	16.3	12.2			
Σ6	2.29	18.2	15.8	1.26	11.7	8.4	Rt=20.08±3.59402	Rt=17.18±4.74257	
	1.95	14.9	11.9	2.08	20.3	14.4			
	2.12	23.0	15.2	2.21	23.5	16.2	Rz=14.48±1.53851	Rz=12.24±3.1667	
	3.01	25.5	17.5	1.16	12.3	8.2	Ra=3.842±0.6291	Ra=1.56±0.28373	
	4.17	30.6	22.7	1.77	14.4	11.4		Rt=16.1±5.70395	
Σ8	3.33	23.5	18.7	1.85	26.0	12.0	Rt=27.6±3.13289		
	4.40	27.8	22.8	1.63	12.3	9.9			
	4.30	30.6	25.8	1.39	15.5	9.7	Rz=21.5±3.3712	Rz=10.24±1.501	
	1.02	10.6	7.8	4.33	32.3	25.9	Ra=3.796±0.5428	Ra=1.4338±0.3168	
Σ9	1.45	14.1	9.2	2.84	25.1	16.7			
	1.24	11.1	8.0	3.44	26.7	20.1	Rt=27.3±2.88704	Rt=15.34±5.6724	
	1.69	16.3	12.6	3.58	26.8	19.5			
	1.79	24.6	12.0	3.29	25.6	19.7	Rz=20.38±3.3663	Rz=9.92±2.24747	
	1.82	15.4	12.0	2.78	18.6	16.3	Ra=2.982±0.67788	Ra=1.774±0.05983	
Σ10	1.80	15.9	12.8	2.22	16.7	12.7	D4 02 4 7 67007	De 15 7 - 2 50711	
	1.7	19.2	12.7	4.06	36.3	25.9	$Kt = 23.4 \pm 1.0 / 00 /$	κι=13./±2.39/11	
	1.83	11.9	11.0	2.77	22.7	17.9	Rz=18.36±4.84128	Rz=12.28±0.79812	
	1.72	16.1	12.9	3.08	22.7	19.0			

# Πίνακας11.3: Συγκεντρωτικός πίνακας αποτελεσμάτων τραχύτητας

# Μελέτη αποφλοίωσης επικάλυψης κινητήρα Τ 55L-712

#### 12.1 Εισαγωγή

Έχει παρατηρηθεί η προστατευτική επικάλυψη που χρησιμοποιείται στο άνω και κάτω κέλυφος του συμπιεστή Εικόνα 12.1, 12.2 να αποκολλάται. Τα τεμάχια που αποκολλούνται φαίνονται στις εικόνες 12.3, 12.4.Η επικάλυψη αυτή εφαρμόζεται στο άνω και κάτω κέλυφος του συμπιεστή και είναι λεία, προκειμένου να βοηθήσει στον εισερχόμενο αέρα να εισέρθει χωρίς τριβές και με την σωστή φορά μέσα στον συμπιεστή.



Εικόνα 12.1: Άνω κέλυφος συμπιεστή (όρθια θέση)



Εικόνα 12.2 : Άνω κέλυφος συμπιεστή



Εικόνα 12.3: Αποφλοιωμένο τεμ. μπροστινή όψη Εικόνα 12.4: Αποφλοιωμένο τεμ. οπίσθια όψη

Για την μελέτη και ερμηνεία του παραπάνω πρέπει σε πρώτη φάση να αναλυθεί η σύσταση του υλικού αυτού, από ποια στοιχεία ή ενώσεις αποτελείται, καθώς επίσης να μελετηθεί και η δομή τόσο στο εσωτερικό όσο και στην εξωτερική του επιφάνεια για τον εντοπισμό ανεπιθύμητων ενώσεων και ρωγμών. Επιπρόσθετα θα πρέπει να μελετηθεί η μέθοδος που εφαρμόζεται για την εναπόθεση της επικάλυψης αυτής και οι συνθήκες οι οποίες επικρατούν στο σημείο αυτό. Για να επιτευχθούν τα παραπάνω έγινε η χρησιμοποίηση μιας σειράς οργάνων και μετρήσεων, οι οποίες παρατίθενται παρακάτω ανά χρησιμοποιούμενο όργανο.

#### 12.2 Ηλεκτρονικό Μικροσκόπιο (SEM)

Με την χρήση του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου (SEM) λήφθηκαν οι παρακάτω εικόνες όσον αφορά:

- i) την μπροστινή όψη του τεμαχίου (άνω στρώση)
- ii) την πίσω οψη
- iii) την τομή του,

προκειμένου να διαπιστωθεί η δομή του αλλά και να και να γίνει στοιχειακή ανάλυση. Οι φωτογραφίες που ακολουθούν είναι αποκαλυπτικές και παρέχουν πολλές πληροφορίες τόσο για τα στοιχεία από τα οποία αποτελείται η κάθε στρώση αλλά και τις ατέλειες τις οποίες εμφανίζει .Θα πρέπει να σημειωθεί για την καλύτερη κατανόηση των παρακάτω εικόνων ότι ως μπροστινή όψη θεωρείται η πάνω επιφάνεια του τεμαχίου (Εικόνα 12.3) και ως οπίσθια αυτή όπου επικάθεται πάνω στο κράμα μαγνησίου και από το οποίο έχει αποκολληθεί (Εικόνα 12.4). Ιδιαίτερα για την τομή του το δοκίμιο εμποτίστηκε σε ρητίνη τοποθετημένο σε μία βάση κατάλληλο για το σκοπό αυτό (Εικόνα 12.9).

# i) Φωτογραφίες τεμαχίου μπροστινή όψη



Εικόνα 12.5: Ρωγμή άνω επιφάνειας



Εικόνα 12.6: Ρωγμή άνω επιφάνειας σε μεγέθυνση

Από τις παραπάνω εικόνες φαίνεται η άνω επιφάνεια της επικάλυψης, όπου παρατηρούνται ρηγματώσεις σε όλη την άνω επιφάνεια της επικάλυψης. Προκειμένου να διαπιστωθούν τα στοιχεία και οι ενώσεις από τις οποίες αποτελείται η επικάλυψη αυτή, θα ακολουθεί στοιχειακή ανάλυση σε διάφορα σημεία της επιφάνειας αυτής.

# α) τυχαίο σημείο



Γράφημα 12.1: EDS ανάλυση σε τυχαίο σημείο στην άνω επιφάνεια

# β) άσπρη κηλίδα



Γράφημα 12.2: EDS ανάλυση σε μια άσπρη κηλίδα στην άνω επιφάνεια

Παρατηρείται από την στοιχειακή ανάλυση σε συνδυασμό με τις ανωτέρω φωτογραφίες ότι το τεμάχιο αποτελείται από μια στρώση από τιτάνιο που αποτελεί το κυρίαρχο στοιχείο σε ποσοστό 66,25% ενδιάμεση στρώση από αλουμίνιο Al 8,50% και πυρίτιο Si 9,60%. Οι στρώσεις αυτές είναι πιο ευδιάκριτες στις εικόνες που φαίνονται παρακάτω σε τομή. Εστιάζεται επίσης σε μία άσπρη κηλίδα (Γράφημα 12.2) προκειμένου να επιβεβαιωθεί η παρουσία αλουμινίου και πυριτίου, που πράγματι ισχύει όπως φαίνεται και στο παραπάνω γράφημα 12.2. Επιπρόσθετα παρατηρείται η επιφάνεια στην οποία έχει εναποτεθεί το τιτάνιο να παρουσιάζει μια ανομοιομορφία καθώς επίσης και πολλές ρωγμές οι οποίες μπορεί να οφείλονται σε διαφόρους λόγους οι οποίοι χρήζουν περαιτέρω ανάλυσης, όπως π.χ η κακή εναπόθεση του ή θερμική και μηχανική κόπωση του από τους συχνούς κύκλους φόρτισης κλπ. Στην συνέχεια εξετάζεται το τεμάχιο από την πίσω όψη.

iii ) Εικόνες αποφλοιωμένου τεμαχίου πίσω όψη.



Εικόνα 12.7: Πίσω όψη τεμαχίου



Εικόνα 12.8: Πίσω όψη τεμαχίου σε μεγέθυνση



iv) Στοιχειακή ανάλυση επικάλυψης, οπίσθια όψη

Γράφημα 12.3: EDS ανάλυση σε ένα τυχαίο σημείο στην πίσω επιφάνεια

β) μαύρη κουκκίδα



Γράφημα 12.4: EDS ανάλυση σε μία μαύρη κηλίδα στην κάτω επιφάνεια



Γράφημα 12.5: EDS ανάλυση σε μια άσπρη κηλίδα στην κάτω επιφάνεια

Από τα παραπάνω γραφήματα με εστίαση σε συγκεκριμένα σημεία μαύρη κηλίδα, άσπρη κηλίδα (γράφημα 12.4, 12.5 αντίστοιχα) διαπιστώνεται η παρουσία των παραπάνω στοιχείων που βρέθηκαν στα γραφήματα 12.1,12.2. Ενδιαφέρον παρουσιάζει η παρουσία του μαγνησίου και του θορίου που προφανώς οφείλεται στην αποφλοίωση του τεμαχίου αυτού από το κράμα μαγνησίουθορίου (Mg-Th). Αυτό επιβεβαιώνει την αρχική άποψη ότι το κράμα αυτό είναι κράμα μαγνησίουθορίου οπότε ανατρέχοντας στον πίνακα του κεφαλαίου 5 μπορεί να διαπιστωθεί η σύστασή του από τα τυποποιημένα κράματα μαγνησίου-θορίου που χρησιμοποιούνται στην αεροναυπηγική. Σημαντική παρατήρηση επίσης αποτελεί η παρουσία άνθρακα C και O<sub>2</sub> και μάλιστα σε ποσοστό 18,96-31 % και 24-52% αντίστοιχα σε όλα τα παραπάνω γραφήματα. Η παρουσία τους μπορεί να οφείλεται σε πολλούς λόγους. Παρακάτω παρατίθενται τα αποτελέσματα της μελέτης του τεμαχίου αυτού σε τομή, προκειμένου να υπάρξει μια πιο εποπτική εικόνα των ανωτέρω στρώσεων και της παρουσίας ανεπιθύμητων στοιχείων σε αυτό.

#### ν) Εικόνες αποφλοιωμένου τεμαχίου σε τομή

Στην παρακάτω εικόνα 12.9 φαίνεται ο τρόπος με τον οποίο εγκιβωτίστηκε ένα μέρος του τεμαχίου προκειμένου να ληφθούν οι παρακάτω εικόνες 12.10-12.13 σε τομή.



Εικόνα 12.9: Βάση από ρητίνη για επεξεργασία στο SEM

Οι παρακάτω εικόνες προέρχονται από το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο



Εικόνα 12.10: Στρώσεις επικάλυψης



Εικόνα 12.11: Ρωγμή στην άνω στρώση επικάλυψης



7/11/2012 HV Mag WD Det Spot 2:32:08 PM 30.0 kV 400x 10.0 mm SSD 5.0

Εικόνα 12.12: Ενδιάμεση στρώση



Εικόνα 12.14 : Γκρι οπή ενδιάμεσης στρώσης



Εικόνα 12.13: Κάτω πλευρά αποφλοίωσης



Εικόνα12.15: Μαύρη οπή ενδιάμεσης στρώσης

Οι παρακάτω εικόνες προέρχονται από το οπτικό μικροσκόπιο



Εικόνα 12.16: Τεμάχιο Χ100



Εικόνα 12.18: Τεμάχιο Χ 200 κάτω πλευρά



Εικόνα 12.17:Τεμάχιο Χ 200





Από τις παραπάνω εικόνες είναι περισσότερο εμφανείς οι στρώσεις από τις οποίες αποτελείται η επικάλυψη ενώ ταυτόχρονα μπορεί να διακριθούν πιθανές ρωγμές. Επίσης φαίνεται και το πορώδες της κάθε στρώσης από την οποία αποτελείται η επικάλυψη.

# vi) Στοιχειακή ανάλυση επικάλυψης σε τομή

# α) Άνω στρώση τεμαχίου







γ) Μαύρη κηλίδα στην ενδιάμεση στρώση



δ) Γκρι κηλίδα στην ενδιάμεση στρώση



Γράφημα 12.9: EDS ανάλυση γκρι κηλίδας ενδιάμεσης στρώσης τεμαχίου

Παρατηρείται και στα παραπάνω γραφήματα η παρουσία υψηλού ποσοστού άνθρακα Στο γράφημα 12.9 που αντιστοιχεί στην γκρι κηλίδα το κυρίαρχο στοιχείο είναι Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub> χωρίς να υπάρχει άνθρακας γι αυτό έχει και αυτό το χρώμα, ενώ εστιάζοντας στην μαύρη κηλίδα γράφημα 12.8 παρατηρείται μεγάλη παρουσία άνθρακα και δευτερεύον Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO2. Επίσης στην επιφάνεια στην άνω στρώση γράφημα 12.6 υπάρχει υψηλό ποσοστό άνθρακα.

Η παρουσία αυτή μπορεί να οφείλεται σε πολλούς παράγοντες που έχουν να κάνουν με το περιβάλλον στο οποίο επιχειρεί το εν λόγω ελικόπτερο. Ιδιαίτερα κατά το στάδιο της μετεώρισης είναι δυνατόν καυσαέριο να εισέρχεται μέσα στον κινητήρα μέσω των αγωγών εισόδου καθώς το ελικόπτερο παραμένει ακίνητο και δεν υπάρχει μεγάλη ροή καθαρού αέρα. Το παραπάνω μπορεί να δικαιολογήσει την παρουσία άνθρακα πάνω στο τεμάχιο.

Επίσης πτήσεις πάνω από πυρκαγιές που συχνά επιχειρούνται από τα συγκεκριμένα ελικόπτερα μπορεί να οδηγήσουν στην εισροή αιθάλης ή και άλλων κατάλοιπων καύσης και οργανικών ενώσεων που περιέχουν μεγάλο ποσοστό άνθρακα. Όλα τα παραπάνω μπορούν να προσδώσουν αυτό το μαύρο χρώμα που παρατηρείται και στο δοκίμιο καθώς το αρχικό του χρώμα όπως έρχεται μετά την βαφή είναι αυτό που φαίνεται στις εικόνες 12.1,12.2.

Στις παραπάνω εικόνες 12.10-12.19 είναι αρκετά εμφανές το πορώδες και των δύο στρώσεων με μεγάλο ενδιαφέρον να παρουσιάζει το πορώδες της δεύτερης στρώσης. Αυτή είναι μεν αρκετά ομοιόμορφη, ωστόσο υπάρχουν αρκετοί πόροι εντός των οποίων μπορεί να ευνοηθεί η δημιουργία προϊόντων διάβρωσης [5]. Η παραπάνω στρώση γίνεται με τη μέθοδο του θερμικού ψεκασμού σε τόζο πλάσματος ή με άλλη διαδικασία θερμικού ψεκασμού (κεφάλαιο 7) σε ατμοσφαιρικές συνθήκες με αποτέλεσμα την παρουσία τέτοιων πόρων ή και ρωγμών καμιά φορά που δημιουργούνται κατά την διάρκεια της βαφής. Αντίθετα η άνω στρώση από ΤiO2 είναι αρκετά πιο ομοιόμορφη και με μικρότερο ποσοστό πορώδους πράγμα που σημαίνει ότι το TiO2 έχει εναποτεθεί με τη μέθοδο του θερμικού υπό κενό, με κάθε επιφύλαξη, όπου πρέπει να εφαρμόζεται σε τέτοιους είδους μέταλλα λόγω της τάσης τους προς οξείδωση.

Για τον εντοπισμό των υλικών που χρησιμοποιήθηκαν προκειμένου να δημιουργηθεί η παραπάνω επίστρωση έγινε στο δοκίμιο ανάλυση XRD, τα αποτελέσματα της οποίας φαίνονται παρακάτω.

12.2 Ανάλυση με XRD i) Εμπρόσθια όψη



ii) Οπίσθια όψη



Γράφημα 12.11: XRD Ανάλυση οπίσθιας όψης τεμαχίου

Παρατηρείται από τα παραπάνω γραφήματα ότι η πάνω επίστρωση είναι από οξείδιο του τιτανίου και η ενδιάμεση από οξείδιο του αλουμινίου και πυριτίου .Η ανάλυση αυτή επιβεβαιώνει τις αρχικές εκτιμήσεις για την προέλευση της παραπάνω επικάλυψης.

Θα πρέπει να επισημανθεί ότι η χρήση αλουμινίου και πυριτίου είναι ευρέως χρησιμοποιούμενα σε επικαλύψεις των αεροπορικών κινητήρων και υπάρχει μια μεγάλη τυποποίηση στο ελεύθερο εμπόριο αυτού του συνδυασμού με μεγάλη εφαρμογή στο τμήμα του συμπιεστή.

# 13. Ανακεφαλαίωση - Συμπεράσματα

Στην παρούσα εργασία έγινε μια προσπάθεια μελέτης διάβρωσης των αεροπορικών κινητήρων κραμάτων μαγνησίου και ιδιαίτερα μελετήθηκε η διάβρωση του κινητήρα T-55-L-712. Παρουσιάστηκαν τα ευρέως πιο χρησιμοποιούμενα αεροπορικά κάρματα μαγνησίου με τα μειονεκτήματα και πλεονεκτήματα που παρουσιάζουν ενώ ταυτόχρονα μελετήθηκε η αντοχή τους ως προς την διάβρωση αλλά και η αναφλεξημότητα τους. Επιπρόσθετα μελετήθηκαν οι μέθοδοι που εφαρμόζονται για την προστασία τους από την διάβρωση με έμφαση στους μεθόδους θερμικού ψεκασμού, χρωμίωσης και ανοδίωσης παρουσιάζοντας συγκεκριμένα παραδείγματα και διαδικασίες προστασίας τους.

Στο πειραματικό μέρος της εργασίας αυτής μελετήθηκε η επινικέλωση και συγκεκριμένα η μη ηλεκτρολυτική επινικέλωση (electroless Nickel Plating solution) ως μέθοδος προστασίας των κραμάτων μαγνησίου σε δοκίμια κράματος AZ 31 και η αποφλοίωση της προστατευτικής επίστρωσης αεροπορικού κινητήρα, με αρκετά σημαντικά αποτελέσματα που χρήζουν περαιτέρω ανάλυση.

 Με την μέθοδο αυτή δημιουργήθηκε μια επίστρωση από 30-54 μm μειώνοντας μέχρι και 98% τον ρυθμό διάβρωσης σε σχέση με το απροστάτευτο κράμα μαγνησίου και παρουσιάζοντας καλύτερη αντιδιαβρωτική προστασία από όμοια κράματα που είχαν υποστεί θερμικό ψεκασμό.

Μελετήθηκε επίσης η συμβολή σύνθετων επιστρώσεων με την χρήση κεραμικών στοιχείων όπως οξείδιο του τιτανίου (Σ5c- Σ9c) και του ζιρκονίου (Σ10c, Σ11c) προκειμένου να διαπιστωθεί η συμβολή των παραπάνω στοιχείων στην αντιδιαβρωτική προστασία των δοκιμίων, αλλά και στην θερμική καταπόνηση συγκρίνοντας τα με δοκίμια απλών διστρωματικών επιστρώσεων (Σ3).

• Από την μελέτη τόσο στο οπτικό όσο και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διαπιστώθηκε η ομοιόμορφη επικάθηση του νικελίου. Η μορφή της επιφάνειας αυτής στη βιβλιογραφία συναντάται με τον όρο nodular structure η cauliflower structure (δομή κουνουπιδιού). Επιπρόσθετα με την ανάλυση XRD επιβεβαιώθηκε η ενσωμάτωση των κεραμικών ενώσεων του τιτανίου και του ζιρκινίου. Η επιφάνεια δεν εμφάνιζε πόρους ή μη επικαλυμμένες περιοχές που ήταν άλλωστε και το ζητούμενο. Την καλύτερη συμπεριφορά ως προς τον ρυθμό διάβρωσης εμφανίζει το δοκίμιο Σ4 με 0.015mm/έτος, το οποίο αποτελείται από μια μονοστρωματική επίστρωση νικελίου πάχους 38.632μm και έπονται τα σύνθετα και απλά διστρωματικά, αλλά με μικρές ως αμελητέες αποκλίσεις σε σύγκριση με το Σ4. Πιο καθοδικό εμφανίζεται το Σ3 που αποτελείται από μια διστρωματική απλή επινικέλωση πάχους 52.886 μm. Από τις αναλύσεις τόσο για την ζιρκονία όσο και για την τιτανία παρατηρείται μία ενσωμάτωση των παραπάνω σε ποσοστό 5% με εξίσου πολύ καλές

αντιδιαβρωτικές ιδιότητες. Η βελτίωση αυτή οφείλεται είτε στη δεύτερη επίστρωση είτε στην ενσωμάτωση των κεραμικών σωματιδίων.

Στα πλαίσια μελέτης των παραπάνω δοκιμίων στην θερμική καταπόνηση έγινε θέρμανση σε ειδικό για το σκοπό αυτό φούρνο με ζεστό αέρα και συγκεκριμένα: των Σ1 στους 200°C, Σ2 στους 270°C και Σ9c, Σ10c στους 200°C και παρατηρήθηκαν τα παρακάτω:

- ✓ Το Σ1 και το Σ2 παρουσίασαν κατά την διεξαγωγή της ανάλυσης TAFEL φυσαλίδες στην εμβαπτισμένη πλευρά που συνεπάγεται την εμφάνιση πόρων ή ρωγμών στο σημείο αυτό με συνέπεια την αύξηση του ρυθμού διάβρωσης και τη μετάβασή τους σε πιο ανοδικά επίπεδα, με μεγαλύτερο το Σ2 το οποίο υπέστη πιο έντονη θερμική φόρτιση.
- ✓ Για τα δοκίμια Σ9c και Σ10c δεν παρατηρήθηκε κάποια ουσιαστική μεταβολή στην καμπύλη TAFEL και αντίστοιχα των ρυθμών και δυναμικών διάβρωσης που παρέμειναν σχεδόν αμετάβλητοι με εκείνη πριν την θερμική καταπόνηση.

Συμπεραίνεται σε πρώτη φάση ότι τα κεραμικά στοιχεία του τιτανίου και του ζιρκονίου βοήθησαν
 στην αντοχή στην θέρμανση και στην αντιδιαβρωτική προστασία, ενώ ταυτόχρονα λόγω της
 θέρμανσής τους αυξήθηκε η σκληρότητα και η κρυσταλλικότητα τους.

Επιπρόσθετα ο ρόλος του φωσφόρου διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο καθώς τα δοκίμια Σ9c και Σ10c περιείχαν σχεδόν διπλάσιο ποσοστό φωσφόρου από τα Σ1, Σ2 αλλά και το πάχος της επίστρωσης μιας και τα δοκίμια Σ1,Σ2 είχαν κατά 10 μm μικρότερη επικάλυψη από τα Σ9c και Σ10c.
Στον παράγοντα θέρμανση θα πρέπει να λαμβάνεται υπόψη ο θερμικός συντελεστής διαστολής όπου για το μεν νικέλιο είναι 13-14<sup>-10<sup>-6</sup></sup> cm/K και για το μαγνήσιο 26-27<sup>-10<sup>-6</sup></sup> cm/K, σχεδόν ο διπλάσιος. Αυτός ο συντελεστής διαδραματίζει καθοριστικό ρόλο στην αποφλοίωση της επικάλυψης αυτής σε υψηλές θερμοκρασίες και τη δημιουργία ρωγμών. Ιδιαίτερα για το νικέλιο όπου έχει πολύ μικρότερη συντελεστή θερμικής διαστολής σε σύγκριση με του μαγνησίου θα πρέπει να δίνεται ιδιαίτερη προσοχή στην χρήση του καθώς θα οδηγείται στην πιο εύκολη αποφλοίωση της επινικέλωσης. Επιπρόσθετα θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι στην περίπτωση χρήσης νικελίου για την προστασία από την διάβρωση η επινικέλωση δεν θα πρέπει να εμφανίζει πόρους, διότι η γαλβανική διάβρωση είναι περισσότερο πιο έντονη λόγω της μεγάλης διαφοράς δυναμικού που παρουσιάζει το μαγνήσιο και το νικέλιο σε σχέση με άλλα μέταλλα.

Σημαντικό ρόλο στην αντοχή στην διάβρωση των επινικελωμένων κραμάτων διαδραματίζει η περιεκτικότητα σε φώσφορο. Χαμηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο εξασφαλίζει καλές ιδιότητες συγκολλήσεις και σκληρότητας, αλλά και διάβρωση σε αλκαλικό περιβάλλον. Υψηλή περιεκτικότητα σε φώσφορο έχει καλύτερες ιδιότητες στην διάβρωση κυρίως σε όξινα περιβάλλοντα και γι' αυτό χρησιμοποιούνται ευρέως στην αεροναυπηγική, ωστόσο όπως φαίνεται και από τα αποτελέσματα της σκληρότητα καθίσταται πιο μαλακό.

 Η θέρμανση έχει ως αποτέλεσμα την απομάκρυνση του προσροφημένου υδρογόνου και την παρουσία τυχόν φυσαλίδων βελτιώνοντας την σκληρότητα και την αντοχή στην τριβή.

Στην περίπτωση των δοκιμίων Σ9c και Σ10c δεν διαπιστώθηκαν ρωγμές ή αποφλοιώσεις στην θερμοκρασία των 200°C καθιστώντας την επίστρωση αυτή αρκετά καλή και ανθεκτική σε περιπτώσεις προστασίας κραμάτων μαγνησίου από την διάβρωση ακόμα και για αεροπορικά υλικά. Ωστόσο απαιτούνται περαιτέρω δοκιμές και πειράματα σε διάφορες συνθήκες καθώς οι προδιαγραφές για αεροπορική χρήση είναι αρκετά αυστηρές με μεγάλο ρίσκο σε περίπτωση φθοράς και θραύσης.

 Η επινικέλωση αυτή θα μπορούσε να εφαρμοστεί χωρίς ιδιαίτερο ρίσκο σε κράματα μαγνησίου που προορίζονται για βιομηχανική χρήση σε ήπια έως μέτρια διαβρωτικά περιβάλλοντα.

Στην παρούσα διπλωματική εργασία εξετάστηκε επίσης η αποφλοίωση της προστατευτικής επικάλυψης τμήματος συμπιεστή αεροπορικού κινητήρα T55-L-712. Η συγκεκριμένη επικάλυψη βρίσκεται στο εσωτερικό του άνω και κάτω κελύφους του συμπιεστή κατασκευασμένο από χυτό κράμα μαγνησίου και θορίου και συγκεκριμένα πριν την πρώτη βαθμίδα συμπίεσης.

Από τις αναλύσεις που έγιναν στο εργαστήριο βρέθηκε ότι η επικάλυψη αυτή αποτελείται από δύο στρώσεις, η πρώτη από τιτάνιο που χρησιμοποιείται λόγω της σκληρότητας και της αντοχής στην θερμική καταπόνηση αλλά και της λείας επιφάνειας που σχηματίζει και η δεύτερη από κράμα αλουμινίου-πυριτίου, συνδυασμός που χρησιμοποιείται ευρέως στην αεροναυπηγική λόγω των ιδιοτήτων που παρουσιάζει στην διάβρωση αλλά και του πλησίον συντελεστή θερμικής διαστολής με το κράμα μαγνησίου πάνω στο οποίο επικάθεται. Από τη μελέτη στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο διαπιστώθηκαν ρωγμές στην άνω επιφάνεια του τιτανίου και υψηλό ποσοστό άνθρακα, όπως επίσης υψηλό ποσοστό βρέθηκε και στη δεύτερη στρώση από αλουμίνιο και πυρίτιο.

Η παρουσία αυτή του άνθρακα ίσως να οφείλεται σε οργανικές ενώσεις που εισέρχονται από το τμήμα εισαγωγής αέρα καθώς θα πρέπει να ληφθεί υπόψη ότι ο εν λόγω κινητήρας χρησιμοποιείται σε τύπο ελικοπτέρου που επιχειρεί σε δασοπυροσβέσεις, με αποτέλεσμα η εισαγωγή θερμής αιθάλης και τέφρας να είναι αναπόφευκτη. Επίσης σε περίπτωση αιώρησης είναι πιθανό καυσαέρια να εισέρχονται εντος του τμήματος του συμπιεστή μιας και η παροχή του αέρα είναι μειωμένη λόγω της ακινησίας του ελικοπτέρου.

Οι ρωγμές στην επιφάνεια αυτή μπορεί να προέρχονται από διάφορα αίτια όπως θερμική καταπόνηση λόγω μη ορθής λειτουργίας του συστήματος ψύξης, θερμικό σοκ και άλλων αιτιών που χρήζουν περαιτέρω έρευνας. Ο συνδυασμός των ρωγμών αυτών με την εισαγωγή οργανικών ενώσεων εντός της επικάλυψης λόγω της υποπίεσης που υπάρχει στο εσωτερικό του συμπιεστή μπορεί να δικαιολογήσει σε ένα ποσοστό την παρουσία άνθρακα τόσο στην επιφάνεια όσο και στο εσωτερικό της επικάλυψης αλλά και την αποφλοίωση του λόγω των φαινομένων διάβρωσης που ευνοούνται με αυτές της συνθήκες, ιδιαίτερα όταν η επίστρωση εμφανίζει μεγάλο ποσοστό

πορώδους. Η είσοδος των ενώσεων αυτών όπως π.χ. CO2 στο εσωτερικό της επικάλυψης διαμέσου των ρωγμών έχει ως αποτέλεσμα την υποβάθμιση της αντιδιαβρωτικής προστασίας που μπορεί να οδηγήσει στην αποκόλλησή της.

Για την διεξαγωγή ασφαλέστερων συμπερασμάτων απαιτείται περαιτέρω μελέτη λαμβάνοντας υπόψη τη συχνότητα που έχει εμφανιστεί η παραπάνω αποφλοίωση της επικάλυψης, το ιστορικό του κάθε κινητήρα, η συντήρησή του, οι πλύσεις, ο τρόπος και η συχνότητα με την οποία γίνονται αλλά και οι συνθήκες που επιχειρεί. Ωστόσο θα πρέπει να σημειωθεί ότι γνωστή κατασκευάστρια εταιρεία αεροπορικών κινητήρων έχοντας εντοπίσει το συγκεκριμένο πρόβλημα, προέβη στην αντικατάσταση των εν λόγω κινητήρων με χάλυβα αντί κράματος μαγνησίου λόγω της αναπόφευκτης τάσης του προς διάβρωση με τις ισχύοντες μεθόδους επικάλυψης.

Η συγκεκριμένη εργασία δεν παρέχει οικονομικά στοιχεία, ωστόσο εργασίες όπως η επιφανειακή βαφή των παραπάνω κινητήρων ιδιαίτερα στη εξωτερική επιφάνεια είναι δυνατό να διεξαχθούν και από ελληνικές εταιρίες. Η απουσία στον ελλαδικό χώρο τεχνολογιών όπως μέθοδοι θερμικού ψεκασμού υπό κενό, ιδιαίτερα για την απόθεση κεραμικών στοιχείων όπως του τιτανίου καθιστούν δύσκολη έως αδύνατη την περαιτέρω αντιδιαβρωτική προστασία των εν λόγω κινητήρων.
## 14. Βιβλιογραφία

- [1]. Βιβλίο Δ. Υφαντή Διάβρωση-εισαγωγή στη φθορά των υλικών
- [2]. Αεροπορικοί κινητήρες, ΕΜΠ
- [3]. Ξύστρα Αλεξάνδρα, ΕΜΠ Διάβρωση Αεροπλάνων.
- [4]. Dr Alp Manaybasi, Vice President of technology from metalast Int.Inc

Improvement of corrosion resistance of magnesium by anodizing in alkaline electrolytes

[5]. A.Padro, P.Casajus, M.Mohedano, A.E.Coy, F.Viejo, B.Torres, E.Marykina

Corrosion protection of Mg/Al allows by thermal sprayed aluminum coatings

[6]. Allan Froats, Chromasco/Timminco, Magnesium Electron, David Hawke, Amax Magnesium,

William Unsworth, Zames Hillis, Dow Chemical Company. Corrosion of Magnesium and Magnesium alloys

[7]. Magnesium in Aerospace. www.magnesium-elektron.com

[8]. Magnesium Alloys in Aerospace Applications, Past Concerns, Current Solutions Magnesium

Magmesium elekctron

[9]. David Tawil, Magmesium electron. The principles of magnesium corrosion,

[10]. William C. Nickerson, Steven A. Brown, Coatings and Processes for magnesium componets,.

[11]. Elke Hombergsmeier EADS Deutschland Innovation Works. Magnesium for aerospace applications

[12]. Thomas J. Pullizzi, Bayside Electrical Testing, Inc., Beach Haven, NJ Finishing of Magnesium,

[13]. M. Hetmańczyk L. Swadźba, B. Mendala. Advanced materials and protective coatings in aeroengines application

[14]. Thermal Spray Materials Guide, Sulzer Metco

- [15] Technical manual, CH-47D power plants
- [16] Technical manual 55-2840-251-23-2
- [17] www.magnesium thorium alloys
- [18] www.Boeing Chinook -47 D
- [19] www.corroriorist.com
- [20] www.chromate protection

[21] 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.

[22] Έλσα Γεώργιζα, Μελέτη της τεχνητής πατίνας σε ορείχαλκο και προστασία, Διπλωματική εργασία, Σχολή Χημικών Μηχανικών, 2008

[23] Π. Βασιλείου, Κ. Κόλλια, Κ. Σαμαρά (Μη ηλεκτρολυτικές επιμεταλλώσεις ) Ε.Μ.Π, Αθήνα 2005