



ΕΘΝΙΚΟ ΜΕΤΣΟΒΙΟ ΠΟΛΥΤΕΧΝΕΙΟ
ΣΧΟΛΗ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ-ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΩΝ
ΤΟΜΕΑΣ ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΙΑΣ & ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑΣ ΥΛΙΚΩΝ

**ΜΗΧΑΝΙΚΕΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΕΣ ΚΡΑΜΑΤΟΣ
ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ 7075**

ΔΙΠΛΩΜΑΤΙΚΗ ΕΡΓΑΣΙΑ

ΜΟΥΖΟΥΛΑΣ ΚΩΝΣΤΑΝΤΙΝΟΣ

ΜΗΧΑΝΙΚΟΣ ΜΕΤΑΛΛΕΙΩΝ – ΜΕΤΑΛΛΟΥΡΓΟΣ Ε.Μ.Π.

Επιβλέπων Καθηγητής

Καθ. Χρ.Ν. ΠΑΝΑΓΟΠΟΥΛΟΣ

ΑΘΗΝΑ

ΟΚΤΩΒΡΙΟΣ 2012

ΠΕΡΙΕΧΟΜΕΝΑ

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 1 ^ο :ΕΙΣΑΓΩΓΗ.....	1
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 2 ^ο :ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	2
2.1: Αλουμίνιο.....	2
2.1.1: Ιστορική αναδρομή της ανακάλυ- ψης του αλουμινίου.....	2
2.1.2: Γενικά στοιχεία για το αλουμίνιο.....	5
2.1.3: Ιδιότητες του αλουμινίου.....	6
2.1.4: Χρήσεις του αλουμινίου.....	7
2.2: Το αλουμίνιο και τα κράματά του.....	8
2.3: Ψυχρή διαμόρφωση του κράματος αλου- μινίου 7075.....	18
2.4: Διάβρωση.....	23
2.5: Προηγούμενες συναφείς μελέτες.....	30
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 3 ^ο :ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΜΕΛΕΤΗΣ.....	32
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 4 ^ο :ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ.....	33
4.1: Κοπή των δοκιμίων.....	33
4.2: Έλαση.....	33
4.3: Καθαρισμός με υπερήχους.....	34
4.4: Λείανση.....	34
4.5: Αποτακτική ανόπτηση.....	35
4.6: Στίλβωση.....	36
4.7: Χημική προσβολή.....	36
4.8: Εξέταση των δοκιμίων στο Μεταλλογρα- φικό Μικροσκόπιο.....	37
4.9: Περίθλαση ακτίνων X (X- Ray Diffraction).....	38

4.10: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM).....	39
4.11: Ηλεκτρονικός μικροαναλυτής στοιχείων (EDAX).....	41
4.12: Μικροσκληρότητα.....	42
4.13: Μέτρηση της επιφανειακής τραχύτητας των δοκιμίων.....	43
4.14: Ποτενσιοδυναμική δοκιμή διάβρωσης.....	45
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 5°: ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ.....	49
5.1: Μη ελασμένο δοκίμιο πάχους 3.15mm Al 7075-O.....	49
5.1.1: Οπτική Μικροσκοπία.....	49
5.1.2: Ηλεκτρονικό Μικροσκοπιο Σάρωσης....	52
5.1.3: Περιθλασιμετρία ακτίνων- X (X- Ray Diffraction).....	58
5.1.4: Μικροσκληρότητα.....	61
5.1.5: Μέτρηση τραχύτητας μέσω συμβατικού τραχυμέτρου και Ατομικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (AFM).....	63
5.1.6: Ποτενσιοδυναμική διάβρωση.....	67
5.1.7: Σταδιακή ποτενσιοδυναμική διάβρωση..	68
5.2: Ψυχρά ελασμένο δοκίμιο πάχους 2mm Al 7075- O (ποσοστό μείωσης διατομής 37%).....	76
5.2.1: Οπτική Μικροσκοπία.....	76
5.2.2: Ηλεκτρονικό Μικροσκοπιο Σάρωσης....	78
5.2.3: Περιθλασιμετρία ακτίνων- X (X- Ray Diffraction).....	81
5.2.4: Μικροσκληρότητα.....	83

5.2.5: Μέτρηση τραχύτητας μέσω συμβατικού τραχυμέτρου και Ατομικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (AFM) ψυχρά ελασμένου δοκι- μίου Al 7075-O πάχους 2mm.....	85
5.2.6: Ποτενσιοδυναμική διάβρωση ψυχρά ελασμένου δοκιμίου Al 7075-O πάχους 2mm.....	88
5.2.7: Σταδιακή ποτενσιοδυναμική διάβρωση....	91
5.3: Ψυχρά ελασμένο δοκίμιο πάχους 1mm Al 7075-O (ποσοστό μείωσης διατομής 68%).....	99
5.3.1: Οπτική Μικροσκοπία.....	99
5.3.2: Ηλεκτρονικό Μικροσκοπιο Σάρωσης....	101
5.3.3: Περιθλασιμετρία ακτίνων- X (X- Ray Diffraction).....	103
5.3.4: Μικροσκληρότητα.....	106
5.3.5: Μέτρηση τραχύτητας μέσω συμβατικού τραχυμέτρου και Ατομικής Μικροσκοπίας Σάρωσης (AFM) ψυχρά ελασμένου δοκι- μίου Al 7075-O πάχους 1mm.....	108
5.3.6: Ποτενσιοδυναμική διάβρωση ψυχρά ελασμένου δοκιμίου Al 7075-O πάχους 1mm.....	112
5.3.7: Σταδιακή ποτενσιοδυναμική διάβρωση..	115
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 6°:ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ.....	122
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 7°:ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ.....	124
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 8°:ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ.....	125
ΚΕΦΑΛΑΙΟ 9°:ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ.....	126

ΠΕΡΙΛΗΨΗ

Το αλουμίνιο και τα κράματα αυτού αποτελούν ένα από τα πλέον ευρύτατα χρησιμοποιούμενα μεταλλικά υλικά, με ποικίλες τεχνολογικές και βιομηχανικές εφαρμογές. Από πλευράς μηχανικών ιδιοτήτων δεν παρουσιάζει αυξημένη μηχανική αντοχή αφού με την άσκηση σχετικά χαμηλών τάσεων παραμορφώνεται πλαστικά. Ωστόσο, η επιτακτική ανάγκη στις μέρες μας για υλικά υψηλότατων απαιτήσεων οδήγησε στην ανάπτυξη διαφόρων κραμάτων του αλουμινίου.

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης βλάβωσης πεδίου πλαστικής παραμόρφωσης (από μονοδιευθυντική έλαση) στην αντιδιαβρωτική ικανότητα κράματος Al 7075-O. Μελετήθηκαν διάφορα στάδια μείωσης της διατομής με σκοπό να προσδιοριστεί η επίδραση αυτής στον εξελεκτικό μηχανισμό ανάπτυξης και δημιουργίας προϊόντων διάβρωσης. Το κράμα αλουμινίου 7075 βρίσκει ευρεία εφαρμογή σε πολύπλοκες διατάξεις αεροναυπηγικών και αεροδιαστημικών εφαρμογών, λόγω της ικανοποιητικά υψηλής αντοχής ως προς το βάρος τους.

ABSTRACT

Aluminium and its alloys are widely used in various technological and industrial applications, due to their physical, chemical and thermal properties. However, the mechanical strength of aluminium is limited. In the past decade a variety of aluminium alloys has been produced, in order to fulfill the increasing demand for innovative materials in various technological and industrial fields.

The purpose of this thesis is to study the effect of plastic deformation field (from one direction rolling) on anticorrosion ability to alloy Al 7075-O. We studied various stages of reduction section in order to determine the effect of this integration is the mechanism for growth and corrosion products. The 7075 aluminium alloy is one of the most important engineering alloys and has been utilized extensively in the aerospace and automotive industries by virtue of its high mechanical strength and low weight.

1.ΕΙΣΑΓΩΓΗ

Το αλουμίνιο είναι ένα μέταλλο με ευρεία εφαρμογή σε πολλούς τομείς και αυτό οφείλεται στο χαμηλό του κόστος παραγωγής καθώς και στις πολύ καλές φυσικές του ιδιότητες. Πιο συγκεκριμένα το αλουμίνιο είναι ένα ελαφρύ μέταλλο με καλή αντοχή στη διάβρωση, σε ατμοσφαιρικές συνθήκες όσο και στο νερό (συμπεριλαμβανομένου του θαλασσινού νερού), όπως και σε διαφόρων τύπων χημικών ουσιών και λαδιών.

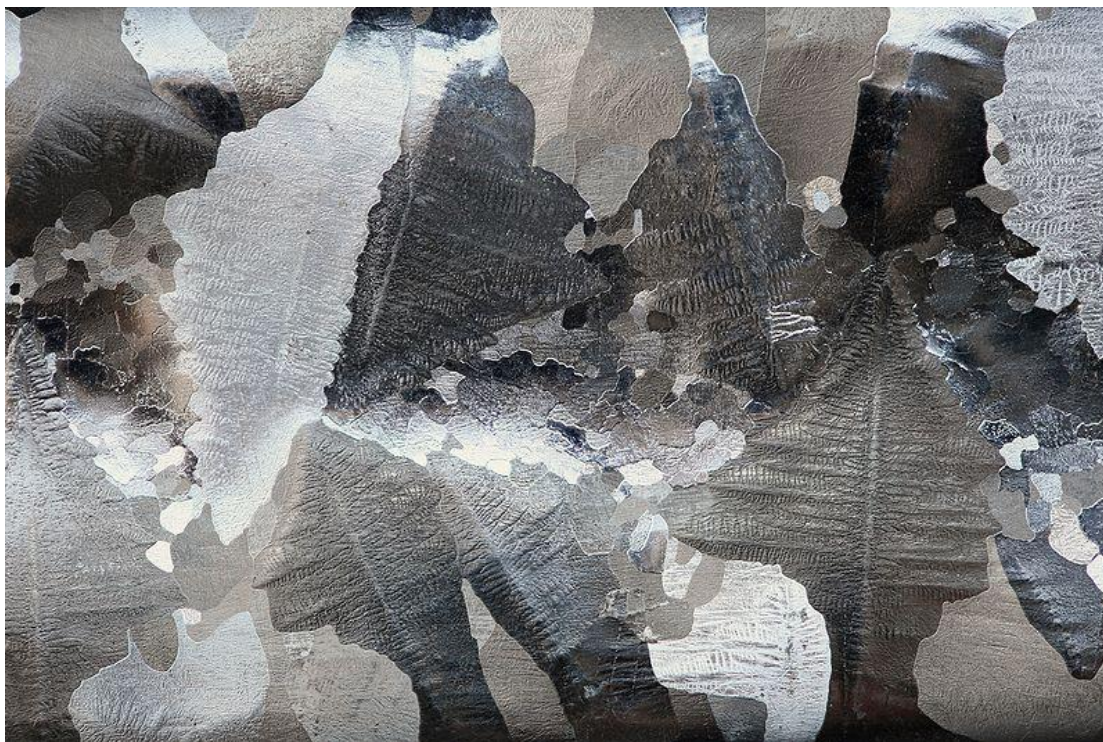
Λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων το αλουμίνιο και τα κράματά του βρίσκουν ευρεία εφαρμογή στην κατασκευή κτηρίων, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στη ναυπηγική, στην αεροπορική και αεροδιαστημική βιομηχανία, στην κατασκευή στρατιωτικού εξοπλισμού, καθώς και στην παρασκευή συσκευασιών τροφίμων.

Το γεγονός ότι είναι τόσο διαδεδομένη η χρήση του αλουμινίου οδηγεί σε έρευνα για κατασκευή νέων κραμάτων ανάλογα με τις εκάστοτε επιθυμητές ιδιότητες. Συνεχίζεται η έρευνα για νέες μεθόδους θερμικών και μηχανικών κατεργασιών, οι οποίες μεταβάλλουν πολλές τεχνολογικές ιδιότητες και ιδιαίτερα την αντοχή σε διάβρωση των κραμάτων αλουμινίου.

2. ΘΕΩΡΗΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

2.1 Αλουμίνιο

2.1.1 Ιστορική αναδρομή της ανακάλυψης του αλουμινίου



Εικόνα 2.1.1.1.: Εικόνα καθαρού αλουμινίου.

Ο άνθρωπος χρησιμοποιεί εδώ και περίπου 7 χιλιάδες χρόνια τα μέταλλα. Τα 100 περίπου χρόνια που πέρασαν από την βιομηχανική παραγωγή του αλουμινίου καθιστούν το αλουμίνιο ως ένα "νέο" μέταλλο. Σε αντίθεση με άλλα μέταλλα, όπως ο σίδηρος και ο χαλκός, το αλουμίνιο δεν υπάρχει στη φύση σε απλές χημικές ενώσεις, οι οποίες να είναι εύκολα διασπάσιμες και για τον λόγο αυτό η απομόνωση αυτού του τόσο σημαντικού μετάλλου καθυστέρησε σημαντικά. Η ανακάλυψή του αλλά και η παραγωγή του έγινε δυνατή μόνο μετά την ανακάλυψη και την ευρεία χρήση του ηλεκτρισμού σε συνδυασμό με την επιστήμη της χημείας.

Παρόλο που το αλουμίνιο έγινε γνωστό στις αρχές του 19^{ου} αιώνα, ωστόσο χρησιμοποιήθηκε κατά την αρχαιότητα με τη μορφή της αργίλου σαν πρώτη ύλη για την κατασκευή αγγείων, ενώ κάποια άλατα που περιείχαν αλουμίνιο χρησιμοποιήθηκαν τόσο για βαφές, όσο και για φαρμακευτικά σκευάσματα. Οι

αρχαίοι Αιγύπτιοι, Έλληνες, Κινέζοι και Ρωμαίοι, χρησιμοποίησαν το αλουμίνιο στις φυσικές του ενώσεις χωρίς πιθανότατα να έχουν πλήρη γνώση της ύπαρξης ενός μετάλλου που έδινε τόσο ξεχωριστές ιδιότητες στις δημιουργίες τους. Οι αρχαίοι Έλληνες και Ρωμαίοι γνώριζαν τη στυπτηρία και την χρησιμοποιούσαν. Η στυπτηρία, μία κρυσταλλική ένωση του αλουμινίου με το χημικό τύπο $K_2SO_4 \cdot Al_2(SO_4)_3 \cdot 24H_2O$ χρησιμοποιείται ακόμα ως στυπτικό, καθώς επίσης και στη βαφική. Επίσης, χρησιμοποιούσαν αργιλοπυριτικές ενώσεις στην κεραμική.

Κατά τον Μεσαίωνα, οι επιστήμονες-αλχημιστές της εποχής, υποπετεύθηκαν την ύπαρξη ενός μετάλλου στην τόσο κοινή και φθηνή άργιλο, που θα τους έδινε την πολυπόθητη λύση δημιουργίας χρυσού με την μετάλλαξή του. Με τον τρόπο αυτό άρχισε η μελέτη και η προσπάθεια για την παραγωγή του αλουμινίου.

Το 1761 προτάθηκε για πρώτη φορά στην ιστορία το όνομα "alume" από τον de Morveau, ως η βάση του "alum", δηλαδή του μετάλλου που δεν υπήρχε στην καθαρή του μορφή. Αργότερα, το 1807, ο Sir Humphrey Davy πρότεινε το όνομα "aluminium" για το μέταλλο, ενώ λίγο αργότερα συμφώνησε με τον όρο "aluminum" για το μέταλλο, όνομα που ακόμα χρησιμοποιείται για το αλουμίνιο στη Βόρεια Αμερική. Λίγο αργότερα καθιερώθηκε ο όρος "aluminium" ώστε να μην διαφέρει το όνομα του νέου μετάλλου από τα άλλα καθιερωμένα ονόματα των φυσικών στοιχείων που έχουν κατάληξη σε "ium". Η διεθνής χημική ονομασία του νέου μετάλλου είναι "αλουμίνιο" μέχρι και τις μέρες μας. Το ίδιο ίσχυσε και στις ΗΠΑ μέχρι το 1925, όταν η Αμερικάνικη Εταιρία Χημείας αποφάσισε να αλλάξει το όνομα ξανά σε "aluminum". Ακόμα και σήμερα οι Αμερικάνοι χρησιμοποιούν αυτή την ονομασία σε αντίθεση με τον υπόλοιπο κόσμο.

Ο πρώτος επιστήμονας που κατόρθωσε να παράγει καθαρό αλουμίνιο ήταν ο Hans Christian Oersted το 1825, χρησιμοποιώντας το χλωρίδιο του αλουμινίου ($AlCl_3$) και αμάλγαμα ποτάσας (ανθρακικό ή καυστικό κάλιο), δηλαδή ένα κράμα ποτάσας και ψευδαργύρου. Ο Oersted ανεβάζοντας την θερμοκρασία του μίγματος, σε κατάσταση χαμηλής πίεσης πέτυχε την απομάκρυνση του ψευδαργύρου, ενώ το εναπομείναν υλικό ήταν το αλουμίνιο.

Η ανακάλυψη του αλουμινίου δημιούργησε ένα "πολύτιμο" μέταλλο, αφού ήταν πολύ δύσκολη και ακριβή η παραγωγή του. Παρακάτω γίνεται αναφορά στις ημερομηνίες-σταθμούς κατά τη εξέλιξη της παραγωγής του αλουμινίου απ' τις αρχές του 19^{ου} αιώνα:

- 1808: Ο Βρετανός Davy ανακαλύπτει την ύπαρξη του νέου μετάλλου.

- 1821: Ο P.Berthier ανακαλύπτει κοντά στο χωριό Les Baux στη Γαλλία μια σκληρή και κοκκινωπή ουσία που περιέχει περίπου 52% αλουμίνιο και την ονομάζει βωξίτη.

- 1825: Ο Δανός Hans Christian Oersted παράγει μια μικρή ποσότητα αλουμινίου χρησιμοποιώντας διάλυμα ποτάσας.

- 1827: Ο Γερμανός Friedrich Wohler ανακοινώνει την ανακάλυψή του για την παραγωγή αλουμινίου μέσω της αντίδρασης ποτάσας με άνυδρο χλωρίδιο του αλουμινίου.

- 1845: Ο Wohler ανακαλύπτει και καταγράφει την πυκνότητα του αλουμινίου και συνεπώς μια από τις βασικές του ιδιότητες, την ελαφρότητα.

- 1854: Ο Henri Saite-Claire Deville βελτιώνει την μέθοδο του Wohler και παράγει βιομηχανικά αλουμίνιο για πρώτη φορά στην ιστορία. Η τιμή του μετάλλου ξεπερνά αυτή του χρυσού και της πλατίνας.

- 1855: Μια ράβδος αλουμινίου εκτίθεται στην Διεθνή Έκθεση των Παρισίων μαζί με άλλα πολύτιμα μέταλλα.

- 1886: Δύο νέοι και άγνωστοι μέχρι τότε επιστήμονες, ο Γάλλος Paul Louis Toussaint Heroult και ο Αμερικανός Charles Martin Hall, εφευρίσκουν την μέθοδο παραγωγής αλουμινίου μέσω της ηλεκτρόλυσης διαλύματος αλουμίνας. Οι δύο επιστήμονες εργάστηκαν ξεχωριστά, χωρίς να ξέρουν ο ένας την εργασία του άλλου.

- 1888: Οι πρώτες εταιρίες παραγωγής αλουμινίου γεννήθηκαν στη Γαλλία, την Ελβετία και τις ΗΠΑ.

- 1889: Ο Αυστριακός Friedrich Bayer, γιος του ιδρυτή της περίφημης εταιρίας χημικών ουσιών, εφευρίσκει τη μέθοδο παραγωγής μεγάλων ποσοτήτων αλουμίνας από βωξίτη.

- 1900: Η ετήσια παραγωγή του αλουμινίου ανέρχεται σε υψηλές ποσότητες, φτάνοντας τους 8 τόνους σε ετήσια βάση.

Το αλουμίνιο άρχισε να δημιουργεί την δική του αγορά, καθώς η παραγωγή του στις αρχές του αιώνα έβγαλε το μέταλλο αυτό από την λίστα των πολύτιμων μετάλλων. Οι πρώτες χρήσεις του αλουμινίου σε βιομηχανικές εφαρμογές ξεκίνησαν τις ακόλουθες χρονιές :

- 1908: όταν πραγματοποιήθηκε η παραγωγή καλωδίων μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας υψηλής τάσης.

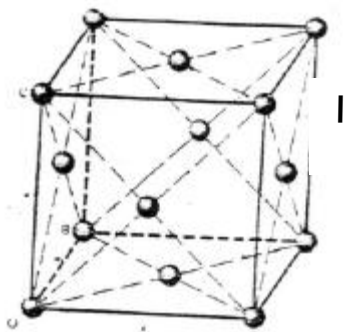
- 1910: με την παραγωγή καλωδίων για χρήση σε υπόγειες γραμμές μεταφοράς ηλεκτρικής ενέργειας, οι οποίες ήταν μονωμένες με μολύβι και χαρτί και χρησιμοποιήθηκαν για πρώτη φορά στην Βοστώνη.
- 1912: με την παραγωγή κουπαστών εσωτερικών χώρων από αλουμίνιο στο επιβατικό πλοίο AQUITANA.
- 1917: με την παραγωγή καλωδίου για μετασχηματιστές ηλεκτρικής ενέργειας και το
- 1920: με την παραγωγή μηχανικών μερών για μηχανές.

Σήμερα το αλουμίνιο συμπληρώνει 160 έτη ζωής περίπου, ενώ βρίσκεται σε βιομηχανική κλίμακα παραγωγής για περίπου 100 χρόνια μόνο.

2.1.2 Γενικά στοιχεία για το αλουμίνιο

Το αλουμίνιο είναι χημικό στοιχείο που ανήκει στην τρίτη ομάδα του Περιοδικού Συστήματος. Ο ατομικός του αριθμός είναι 13, το σύμβολό του Al, το ατομικό του βάρος 26,97 και το ειδικό βάρος του δηλαδή η πυκνότητά του είναι ίση με $2,7\text{g/cm}^3$. Το σημείο τήξης του είναι περίπου $659,7^\circ\text{C}$ και το σημείο ζέσεως 2057°C .

Το αλουμίνιο κρυσταλλώνεται στο εδροκεντρωμένο κυβικό σύστημα και η ατομική του ακτίνα είναι $2,856\text{\AA}$ (όπου 1\AA ισοδυναμεί με 10^{-8}cm). Η σταθερά του πλέγματος είναι $4,05\text{\AA}$. Στην εδροκεντρωμένη κυβική δομή οι πυκνές διευθύνσεις σε άτομα είναι οι διαγώνιες του κύβου, δηλαδή οι διευθύνσεις $\langle 110 \rangle$. Στην παρακάτω εικόνα φαίνεται η δομή του αλουμινίου.



Η σπουδαιότερη ένωση του αλουμινίου είναι το οξείδιο του αλουμινίου ή αλουμίνα, όχι μόνο γιατί αποτελεί μια από τις βάσεις για την παραγωγή αυτού του μετάλλου, αλλά και γιατί η ίδια μπορεί να χρησιμοποιηθεί σε εφαρμογές, όπως σε τεχνητούς πολύτιμους λίθους, λειαντικά και αλλού. Είναι αρκετά ανθεκτική σε υψηλές θερμοκρασίες και βρίσκει εφαρμογή στην κατασκευή κλιβάνων και χωνευτηρίων. Άλλες σημαντικές ενώσεις είναι το χλωριούχο αλουμίνιο, που είναι πολύ υγροσκοπικό και σε υγρή ατμόσφαιρα εκλύει ατμούς υδροχλωρίου, το θειικό αλουμίνιο, που βρίσκει εφαρμογή στη βυρσοδεψία, τη βαφική, τη βιομηχανία χάρτου και το φθοριούχο αλουμίνιο, που είναι ο γνωστός κρυόλιθος.

2.1.3 Ιδιότητες του αλουμινίου

Οι ιδιότητες που κάνουν το αλουμίνιο τόσο σημαντικό για την βιομηχανία είναι το χαμηλό του βάρος, η υψηλή αντοχή του σε μηχανικές καταπονήσεις και η εξαιρετική αντοχή του στη διάβρωση, η οποία οφείλεται στο φαινόμενο της παθητικοποίησης. Το καθαρό αλουμίνιο είναι αρκετά μαλακό και όλκιμο. Με την προσθήκη σιδήρου, χαλκού και άλλων κραματικών στοιχείων βελτιώνονται κατά πολύ οι μηχανικές ιδιότητες. Το αλουμίνιο κατεργάζεται εύκολα με χύτευση και με αφαίρεση υλικού. Παρουσιάζει επίσης πολύ καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα.

Το αλουμίνιο είναι μέταλλο λευκό-αργυρόχρωμο, ελαφρύ και ευκατέργαστο. Παρουσιάζει μεγάλη χημική δραστηριότητα και καλή αντίσταση στη διάβρωση, γιατί καλύπτεται γρήγορα από ένα λεπτό στρώμα οξειδίου που προστατεύει την επιφάνεια από άλλες αλλοιώσεις. Σε καθαρή κατάσταση φέρεται σε εύκαμπτες πλάκες ή σε λεπτή σκόνη, που όταν καίγονται σε ατμόσφαιρα οξυγόνου παράγουν έντονο φως (λυχνία αλουμινίου). Το αλουμίνιο δεν προσβάλλεται από το νιτρικό οξύ σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ενώ το υδροχλωρικό και το υδροφθορικό οξύ αντιδρούν έντονα αν έρθουν σε επαφή με αυτό. Είναι καλός αγωγός της θερμότητας και του ηλεκτρισμού, έχοντας το 62% της αγωγιμότητας του χαλκού με μικρότερο ειδικό βάρος και χαμηλότερο κόστος απ' αυτόν. Με μαζικό αριθμό 27, διαθέτει 6 ραδιενεργά ισότοπα, από τα οποία μόνο το ένα είναι ευσταθές (^{27}Al) και βρίσκεται σε κάποιους μετεωρίτες, στους οποίους παράγεται από την κοσμική ακτινοβολία, ενώ χάρη στο μεγάλο χρόνο υποδιπλασιασμού του χρησιμοποιείται για την μέτρηση της ραδιενέργειας ως πρότυπο και σε έρευνες της διάβρωσης των κραμάτων.

Στον παρακάτω πίνακα φαίνονται οι φυσικές ιδιότητες του αλουμινίου:

Πυκνότητα / Ειδικό Βάρος ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ at 20 °C)	2.7
Σημείο τήξης (°C)	659.7
Ηλεκτρική αγωγιμότητα στους 20°C (% επί της αγωγιμότητας του χαλκού)	$37.8\cdot 10^6$
Θερμική αγωγιμότητα ($\text{cal}\cdot\text{sec}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$)	0.5

Πίνακας 2.1.3.1.: Φυσικές ιδιότητες αλουμινίου.

Το αλουμίνιο διαμορφώνεται, ελάσσεται, εξελάσσεται, διελάσσεται, συγκολλάται και συνεπώς αποτελεί ιδανικό υλικό κατασκευών. Το μέτρο ελαστικότητας του (~70MPa) είναι τρεις φορές χαμηλότερο από εκείνο του σιδήρου. Σε δεδομένη κατάσταση φόρτισης, μια κατασκευή από αλουμίνιο παρουσιάζει 3 φορές μεγαλύτερη ελαστική επιμήκυνση από μια σιδερένια κατασκευή.

Το αλουμίνιο καθώς και τα περισσότερα από τα κράματά του είναι ανθεκτικά σε πολλές μορφές διάβρωσης. Λόγω της μεγάλης συνάφειας με το οξυγόνο, η φυσική επιφάνεια του μετάλλου είναι μονίμως καλυμμένη με στρώμα οξειδίου του αργιλίου, που αποτελεί ένα πολύ αποτελεσματικό εμπόδιο εξάπλωσης της διάβρωσης.

2.1.4 Χρήσεις του αλουμινίου

Το αλουμίνιο χρησιμοποιείται ευρέως σε πληθώρα εφαρμογών. Η χρήση του αλουμινίου για την κατασκευή προϊόντων έχει σημαντικά πλεονεκτήματα λόγω της χρήσης και της εξοικονόμησης ενέργειας που επιτυγχάνεται. Πιο συγκεκριμένα :

Στον τομέα των μεταφορών, το αλουμίνιο βρίσκει συνεχώς αυξανόμενη εφαρμογή στην κατασκευή τρένων, αεροπλάνων, αυτοκινήτων, επιβατηγών πλοίων και διαστημικών οχημάτων λόγω του ότι συνδυάζει χαμηλό βάρος και στιβαρότητα κατασκευής.

Το αλουμίνιο δεν είναι τοξικό, είναι αδιαπέραστο για διάφορα περιβάλλοντα μέσα, γεγονός που το καθιερώνει σαν βασική πρώτη ύλη για τις συσκευασίες γενικά αλλά και για τις εύκαμπτες συσκευασίες τροφίμων.

Ειδικότερα, στην αυτοκινητοβιομηχανία, η ελάττωση του βάρους συνεπάγεται μειωμένη κατανάλωση καυσίμου καθ' όλη τη διάρκεια ζωής του αυτοκινήτου. Έτσι λοιπόν, με την χρήση του αλουμινίου αντί ενός βαρύτερου μετάλλου (π.χ. χάλυβας), μειώνεται η εκπομπή καυσαερίων και η συνολική κατανάλωση καυσίμου. Το αλουμίνιο επίσης, παρουσιάζει καλή ευχυτότητα ιδιότητα που το καθιστά ικανό να

χρησιμοποιείται για την κατασκευή εξαρτημάτων με πολύπλοκο σχήμα.

Εκτεταμένη χρήση αλουμινίου γίνεται και στον τομέα των δομικών κατασκευών. Έρευνες έδειξαν ότι μέσω της χρήσης αλουμινίου στην δόμηση εξοικονομείται ενέργεια (50% το χειμώνα και 25% το καλοκαίρι). Ταυτόχρονα το αλουμίνιο αποτελεί ιδανικό υλικό για συστήματα σκιασμού κτιρίων και στήριξης φωτοβολταϊκών στοιχείων. Επίσης, το αλουμίνιο αποτελεί το πλέον κατάλληλο υλικό για εξωτερικά κουφώματα διότι παρουσιάζει καλή συμπεριφορά στις εκάστοτε κλιματολογικές συνθήκες. Τα συστήματα κουφωμάτων αλουμινίου ικανοποιούν τις απαιτήσεις για τον σχεδιασμό, την λειτουργικότητα, την ηχομόνωση και θερμομόνωση και την αντοχή στον χρόνο.

Στην συσκευασία ποτών και αναψυκτικών, σημαντικό ρόλο παίζει το χαμηλό βάρος των κουτιών του αλουμινίου σε σχέση με άλλες εναλλακτικές συσκευασίες. Το γεγονός αυτό περιορίζει σημαντικά την ενέργεια που δαπανάται τόσο για την μεταφορά όσο και για την διακίνηση των διαφόρων προϊόντων.

Τέλος, χρησιμοποιείται και στην ηλεκτρική βιομηχανία για την παραγωγή καλωδίων, κεραιών και εξαρτημάτων για τις τηλεοράσεις, τους καταψύκτες και τα συστήματα κλιματισμού.

2.2 Το αλουμίνιο και τα κράματά του

Ο κύριος λόγος δημιουργίας των κραμάτων είναι η βελτίωση των μηχανικών, τριβολογικών και διαβρωτικών ιδιοτήτων του εκάστοτε μετάλλου.

Τα κράματα του αλουμινίου δημιουργούνται ώστε να βελτιώσουν κυρίως την μέτρια μηχανική του αντοχή (90MPa, ενώ ο μαλακός χάλυβας έχει 260MPa) και τις επιφανειακές ιδιότητες, δηλαδή την αντοχή στην διάβρωση και την τριβή.

Όπως το καθαρό αλουμίνιο, έτσι και τα κράματά του έχουν χαμηλή πυκνότητα, καλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα, υψηλή αντοχή σε διάβρωση και παρουσιάζουν εξαιρετική ευχυτότητα. Οι κύριες προσθήκες των κραμάτων αλουμινίου είναι ο χαλκός, ο σίδηρος, το μαγγάνιο, το μαγνήσιο, το πυρίτιο και ο ψευδάργυρος.

Η επίδραση αυτών στις ιδιότητες του αλουμινίου παρουσιάζονται συνοπτικά στον παρακάτω πίνακα:

ΠΡΟΣΘΗΚΗ	ΕΠΙΔΡΑΣΗ ΣΤΙΣ ΙΔΙΟΤΗΤΕΣ ΤΟΥ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ
Χαλκός	Σε ποσοστό ως 12%, βελτιώνει τη μηχανική αντοχή και τη κατεργασιμότητα.
Σίδηρος	Βελτιώνει την αντοχή και την σκληρότητα και μειώνει τις πιθανότητες θερμής ρωγμάτωσης κατά την χύτευση.
Μαγγάνιο	Βελτιώνει την ολκιμότητα και, σε συνδυασμό με τον σίδηρο, τη χυτευσιμότητα.
Μαγνήσιο	Βελτιώνει την μηχανική αντοχή και την αντοχή σε διάβρωση. Σε ποσοστό μεγαλύτερο από 6% προκαλεί σκλήρυνση με κατακρήμνιση.
Πυρίτιο	Βελτιώνει, σε μεγάλο βαθμό, την χυτευσιμότητα και την αντοχή σε διάβρωση.
Ψευδάργυρος	Μειώνει την χυτευσιμότητα, όμως σε συνδυασμό με άλλα στοιχεία προσθήκης, βελτιώνει την μηχανική αντοχή.

Πίνακας 2.2.1.:Επίδραση των κραματικών προσθηκών στις ιδιότητες του αλουμινίου.

Τα κράματα αλουμινίου διακρίνονται σε κράματα **Χύτευσης** και σε κράματα **Διαμόρφωσης**. Τα κράματα των δύο αυτών κατηγοριών υποδιαιρούνται σε κράματα που μπορούν να υποστούν θερμική κατεργασία και σε κράματα, των οποίων η θερμική κατεργασία δεν επιδρά σημαντικά στην μικροδομή τους. Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι ιδιότητες των πρώτων εξαρτώνται από την ακολουθούμενη θερμική κατεργασία, ενώ οι ιδιότητες των δεύτερων εξαρτώνται κυρίως από το ποσοστό ενδοτράχυνσης που έχουν υποστεί.

Κατηγοριοποίηση Διαμορφωμένων Κραμάτων του Αλουμινίου

Λόγω της ευρύτατης εφαρμογής των διαμορφωμένων κραμάτων του αλουμινίου, κατέστη επιτακτική η κατηγοριοποίηση τους. Κατά την American Aluminium Association τα διαμορφωμένα κράματα χαρακτηρίζονται από έναν τετραψήφιο αριθμό (1XXX ,2XXX,...). Ο πρώτος αριθμός υποδεικνύει την κύρια κραματική προσθήκη, καθορίζοντας την “ **σειρά** ” του κράματος.

Κράματα Σειρά

ΚΩΔΙΚΟΣ	ΚΥΡΙΑ ΠΡΟΣΘΗΚΗ
1XXX	Αλουμίνιο καθαρότητας 99,00%
2XXX	Χαλκός
3XXX	Μαγγάνιο
4XXX	Πυρίτιο
5XXX	Μαγνήσιο
6XXX	Μαγνήσιο και Πυρίτιο
7XXX	Ψευδάργυρος
8XXX	Άλλα στοιχεία
9XXX	Σειρές που δεν χρησιμοποιούνται

Πίνακας 2.2.2.: Κατηγοριοποίηση διαμορφωμένων κραμάτων αλουμινίου.

Για τα κράματα της **κατηγορίας 1XXX** ο δεύτερος αριθμός σχετίζεται με τις αλλαγές στην καθαρότητα του αρχικού κράματος. Τέλος ο τρίτος και ο τέταρτος αριθμός του τετραψήφιου αυτού αριθμού είναι ενδεικτικά του ποσοστού του αλουμινίου το οποίο είναι μεγαλύτερο του 99%, π.χ. σε ένα κράμα με περιεκτικότητα 99,7% σε αλουμίνιο

το τρίτο και το τέταρτο ψηφίο θα αντικατασταθούν από τον αριθμό 70 κ.ο.κ. Αντιθέτως, για τα κράματα της σειράς 1XXX σε όλες τις **υπόλοιπες σειρές** των διαμορφωμένων κραμάτων οι αριθμοί του τρίτου και τέταρτου αριθμού δεν έχουν αριθμητική σημασία και χρησιμοποιούνται για να διαχωρίσουν τα κράματα της ίδιας σειράς. Το δεύτερο ψηφίο είναι, όπως και στη σειρά 1XXX, ενδεικτικό των αλλαγών στην καθαρότητα του αρχικού κράματος (ο αριθμός 0 υποδεικνύει το αρχικό κράμα). Οι τρεις τελευταίοι αριθμοί σε όλες τις σειρές λαμβάνουν τιμές από το 1-9. Τον τετραψήφιο αριθμό του κάθε διαμορφωμένου κράματος δύναται να ακολουθεί ένα από τα παρακάτω σύμβολα F, H, O και T που είναι ενδεικτικά των θερμο-μηχανικών κατεργασιών στο οποίο υπεβλήθη το κράμα. Συνοπτική ανάλυση των συμβόλων αυτών, κατά την American Aluminium Association, παρατίθεται ακολούθως:

ΚΩΔΙΚΟΣ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ

F: Προϊόν όπως παρήχθη, χωρίς μηχανική ή θερμική κατεργασία,

O: Ανόπτηση

H: Ενδοτράχυνση, μόνο για τα κράματα διαμόρφωσης

H1X: Μόνον ενδοτράχυνση, (το X αναφέρεται στο βαθμό ενδοτράχυνσης):

H11: Κράμα ελάχιστης σκληρότητας H12: Κράμα σκληρυμένο κατά 25% H14:

Κράμα σκληρυμένο κατά 50% H16: Κράμα σκληρυμένο κατά 75% H18:

Κράμα σκληρυμένο κατά 100% H19: Υπέρσκληρο κράμα

H2X: Ενδοτράχυνση ακολουθούμενη από ανόπτηση αποκατάστασης. Το X κυμαίνεται από 1 έως 8, υποδηλώνοντας το βαθμό σκλήρυνσης μετά την ανόπτηση.

H3X: Ενδοτράχυνση ακολουθούμενη από θερμική κατεργασία σταθεροποίησης σε χαμηλή θερμοκρασία, προκειμένου να αποφευχθεί σκλήρυνση λόγω γήρανσης. Το X κυμαίνεται από 1 έως 8, υποδηλώνοντας το βαθμό σκλήρυνσης πριν από τη σταθεροποίηση.

T: Θερμική κατεργασία σκλήρυνσης με γήρανση

T1: Βαφή από τη θερμοκρασία θερμής μορφοποίησης και φυσική γήρανση.

T2: Βαφή από τη θερμοκρασία θερμής μορφοποίησης, μηχανική κατεργασία εν ψυχρώ και φυσική γήρανση.

T3: Θερμική κατεργασία ομογενοποίησης, βαφή, κατεργασία εν ψυχρώ και φυσική γήρανση

T4: Θερμική κατεργασία ομογενοποίησης, βαφή και φυσική γήρανση.

T5: Βαφή από τη θερμοκρασία θερμής μορφοποίησης και τεχνητή γήρανση, σε

θερμοκρασία υψηλότερη αυτής του περιβάλλοντος.

T6: Θερμική κατεργασία ομογενοποίησης, βαφή και τεχνητή γήρανση, σε θερμοκρασία υψηλότερη αυτής του περιβάλλοντος.

T7: Θερμική κατεργασία ομογενοποίησης, βαφή, θερμική κατεργασία σταθεροποίησης.

T8: Θερμική κατεργασία ομογενοποίησης, βαφή, κατεργασία εν ψυχρώ και τεχνητή γήρανση.

T9: Θερμική κατεργασία ομογενοποίησης, βαφή, τεχνητή γήρανση και κατεργασία εν ψυχρώ.

T10: Βαφή από τη θερμοκρασία θερμής μορφοποίησης, κατεργασία εν ψυχρώ και τεχνητή γήρανση.

W: Θερμική κατεργασία ομογενοποίησης. Χρησιμοποιείται μόνο για τα κράματα, που υφίστανται σκλήρυνση με γήρανση.

* Θα πρέπει να σημειωθεί ότι οι θερμικές κατεργασίες (**T**) εφαρμόζονται στα θερμοσκληρυνόμενα κράματα του αλουμινίου.

Διαμορφωμένα Κράματα Αλουμινίου

Τα διαμορφωμένα κράματα αλουμινίου χωρίζονται σε δύο βασικές κατηγορίες: σε αυτά που δεν υφίστανται βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων τους με τη βοήθεια θερμικών κατεργασιών και σε αυτά που συμβαίνει το ακριβώς αντίθετο.

Στην πρώτη κατηγορία, δηλαδή των μη θερμικά κατεργάσιμων, ανήκουν τα κράματα των σειρών 1XXX, 3XXX και 5XXX. Οι ιδιότητές τους μπορούν να ρυθμιστούν με διεργασίες σκλήρυνσης και χαρακτηρίζονται από μικρά ποσοστά εγκλεισμάτων ή ενδομεταλλικών ενώσεων. Στην δεύτερη κατηγορία, θερμικά κατεργάσιμα κράματα αλουμινίου, ανήκουν τα κράματα των σειρών 2XXX, 6XXX και 7XXX.

Από το αλουμίνιο λαμβάνεται μια εντυπωσιακή ποικιλία εμπορικά διαθέσιμων κραμάτων. Η σύσταση αυτών των κραμάτων καθορίζεται από τις διεθνώς ορισμένες οδηγίες και ως αποτέλεσμα είναι το μεγάλο εύρος ιδιοτήτων που καθιστούν το αλουμίνιο ευρέως χρησιμοποιούμενο. Τα διαμορφωμένα κράματα αλουμινίου περιγράφονται από έναν τετραψήφιο αριθμό, με την περαιτέρω προσθήκη ενός γράμματος και ενός αριθμού, που δεικνύουν την επεξεργασία που αυτό έχει υποστεί.

Στην συνέχεια αναλύονται εν συντομία τα βασικά χαρακτηριστικά κάθε σειράς, των

διαμορφωμένων κραμάτων αλουμινίου [1]

Σειρά 1XXX: Το καθαρό αλουμίνιο υποδιαιρείται σε κατηγορίες ανάλογα με την περιεκτικότητα σε στοιχεία προσθήκης ή λοιπές κραματικές προσθήκες. Η ελάχιστη καθαρότητά του είναι 99,00%. Χαρακτηρίζεται από υψηλή αντίσταση στη διάβρωση, υψηλή θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και εύκολη διαμόρφωση. Οι μηχανικές του ιδιότητες είναι σχετικά χαμηλές.

Σειρά 2XXX: Τα κράματα της σειράς αυτής αποκτούν μηχανικές ιδιότητες υψηλότερες από αυτές του μέσου χάλυβα και χρησιμοποιούνται σε κατασκευές με υψηλές απαιτήσεις σε μηχανική αντοχή.

Σειρά 3XXX: Τα χαρακτηριστικά των κραμάτων της σειράς αυτής είναι η εύκολη μορφοποίηση, η καλή αντοχή στην ατμοσφαιρική διάβρωση, η ευκολία συγκόλλησης. Από τα πλέον χαρακτηριστικά κράματα της κατηγορίας αυτής είναι τα 3003 και 3004.

Σειρά 4XXX: Η παρουσία του πυριτίου ελαττώνει το σημείο τήξης των κραμάτων της κατηγορίας αυτής. Το γεγονός αυτό, καθιστά τα κράματα αυτά κατάλληλα για χρήση ως ηλεκτρόδια πλήρωσης σε εργασίες συγκόλλησης κομματιών αλουμινίου.

Σειρά 5XXX: Τα χαρακτηριστικά των κραμάτων αυτών είναι η πολύ καλή συγκολλησιμότητα, η καλή συμπεριφορά σε χαμηλές θερμοκρασίες, η πολύ καλή αντιδιαβρωτική συμπεριφορά στο θαλάσσιο περιβάλλον και οι μέτριες μηχανικές ιδιότητες. Χρησιμοποιείται ευρέως στη ναυπηγική, στη χημική βιομηχανία, στις οικοδομές και στα μεταφορικά μέσα. Τα πλέον χρησιμοποιούμενα κράματα αυτής της σειράς είναι τα 5005, 5052, 5754, 5083, 5086, 5182.

Σειρά 6XXX: Τα κράματα αυτά χρησιμοποιούνται ευρέως στην διέλαση για την παραγωγή των προφίλ αλουμινίου. Χαρακτηριστικά κράματα είναι τα 6005, 6061, 6082, 6060, 6063.

Σειρά 7XXX: Ο ψευδάργυρος και το μαγνήσιο είναι τα κύρια κραματικά στοιχεία αυτής της σειράς, με αποτέλεσμα να επιτυγχάνουμε τις υψηλότερες μηχανικές ιδιότητες από όλα τα κράματα αλουμινίου. Σημαντικές εφαρμογές βρίσκουν στην αεροναυπηγική και αεροδιαστημική τεχνολογία.

Διαδικασίες Διαμόρφωσης των κραμάτων Αλουμινίου

- **Επανάτηξη και δεύτερη χύτευση του υλικού :** Το σημαντικότερο στάδιο αυτής της διαδικασίας είναι η κατεργασία της επανάτηξης του κράματος. Αρχικά, οι κλίβανοι γεμίζονται είτε απευθείας με το τηγμένο αλουμίνιο από την πρωτογενή τήξη ή από μπριγκέτες που πρόκειται να επανατηχθούν. Μαζί με το αλουμίνιο προστίθενται κραματικά στοιχεία και φλογιστά (refiners). Το τήγμα του μετάλλου καθαρίζεται με την απομάκρυνση της σκουριάς που βρίσκεται στην επιφάνεια του, καθώς και με την διοχέτευση αερίου χλωρίου (κατακρατεί το υδρογόνο) μέσα από αυτό. Αφού το κράμα καθαριστεί ικανοποιητικά χυτεύεται πάλι.
- **Επιφανειακή εκλέπτυνση του υλικού :** Στην περίπτωση των ελασμάτων αφαιρείται μέρος της επιφάνειάς τους, προκειμένου αυτές να αποκτήσουν μια καθαρή και λεία επιφάνεια για να διοχετευθούν σε συσκευή θερμής έλασης.
- **Προθέρμανση και ομογενοποίηση του υλικού :** Οι περισσότερες μπριγκέτες των κραμάτων, πριν οδηγηθούν για έλαση, προθερμαίνονται για περίπου 10 με 20 ώρες προκειμένου να επιτευχθεί ομαλή διάχυση των ατόμων στο κράμα. Η θερμοκρασία προθέρμανσης θα πρέπει να είναι μικρότερη από το σημείο τήξεως του πιο εύηκτου συστατικού στοιχείου του κράματος.
- **Θερμή έλαση :** Οι προθερμασμένες μπριγκέτες ξαναθερμαίνονται και οδηγούνται στα περιστρεφόμενα έλαστρα. Αφού υποστούν την πρώτη ελάττωση πάχους από τα αρχικά έλαστρα, ξαναθερμαίνονται και οδηγούνται σε νέα έλαστρα. Συνήθως από αυτήν την διαδικασία μπορεί να παραχθεί έλασμα που να έχει μόνο το 10% του αρχικού του πάχους.
- **Έλαση εν-ψυχρώ :** Μετά από το στάδιο της ανόπτησης το κράμα οδηγείται σε συσκευή ψυχρής έλασης. Μετά το πέρας της διαδικασίας αυτής, το πάχος του κράματος έχει μειωθεί κατά 30 με 65%. Η διαδικασία της εν-ψυχρώ έλασης συνοδεύεται συνήθως από μια νέα τελική ανόπτηση.

Κράμα αλουμινίου 7075

Τα κράματα αλουμινίου 7075 ανήκουν στη σειρά κραμάτων αλουμινίου 7XXX, τα οποία υφίστανται σκλήρυνση με θερμική κατεργασία. Τα κράματα αλουμινίου 7075 διαθέτουν ικανοποιητικά υψηλή αντοχή, δυσθραυστότητα και αντιδιαβρωτική αντοχή υπό μηχανική καταπόνηση ως προς το βάρος τους, με αποτέλεσμα να χρησιμοποιούνται ευρέως σε πολύπλοκες διατάξεις αεροναυπηγικών και αεροδιαστημικών εφαρμογών.

Είναι γνωστό ότι η μηχανική αντοχή των κραμάτων αυτών εξαρτάται σε μεγάλο βαθμό από το ποσοστό του Zn και Mg στο στερεό διάλυμα, καθώς από το υπέρκορο στερεό διάλυμα σχηματίζεται ομοόμορφη και λεπτομερής διασπορά κατακρήμνισμάτων της φάσεως $MgZn_2$ κατά τη τεχνητή γήρανση, σύμφωνα με την ακόλουθη διαδικασία [5,7]:

Υπέρκορο στερεό διάλυμα \rightarrow ζώνες GP \rightarrow η' (μετασταθής φάση) \rightarrow η ($MgZn_2$).

Ο Cu προστίθεται στα κράματα αλουμινίου 7075 προκειμένου να αυξήσει τη διαβρωτική αντοχή υπό μηχανική καταπόνηση. Η προσθήκη Cu στα κράματα αυτά έχει ως συνέπεια την κατακρήμνιση χονδρομερών φάσεων όπως η $Al_{0.93}Cu_{1.07}Mg$ και σωματίδια $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ συσσωματωμένα σε επιμηκυσμένους σχηματισμούς, οι οποίες υποβαθμίζουν τη δυσθραυστότητα και την αποτελεσματική σκλήρυνση λόγω κατακρήμνισης. Επίσης, κατά τη τεχνητή γήρανση του κράματος σχηματίζονται ενώσεις του τύπου Al_2Cu και $Mg(ZnCu)_2$ [8] στα όρια των κόκκων του κράματος που επηρεάζουν σημαντικά τις μηχανικές ιδιότητες και τη διαβρωτική συμπεριφορά του κράματος.

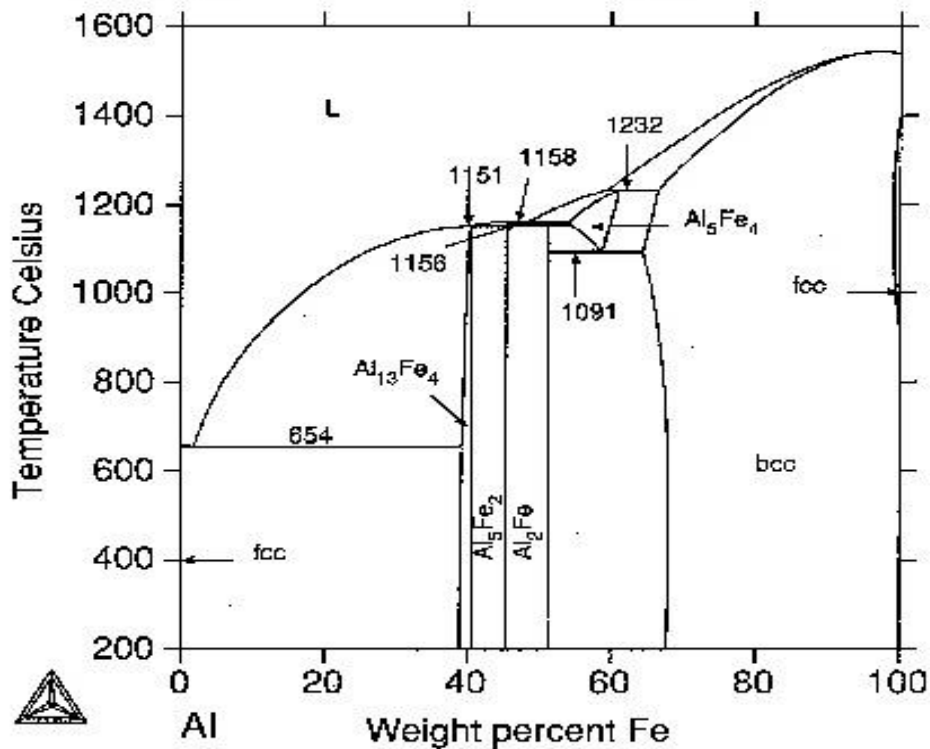
Η κατανομή των διαλελυμένων στοιχείων κατά την ομογενοποίηση του κράματος αλουμινίου 7075 οδηγεί σε μικροδιαφορισμό και στο σχηματισμό χονδρομερών ενδομεταλλικών ενώσεων τάξεως μm , οι οποίες επηρεάζουν σημαντικά τις ιδιότητες του κράματος. Οι ενδομεταλλικές ενώσεις μεγέθους μεγαλύτερου του 1 μm είναι αυτές που καθορίζουν ιδιότητες του κράματος όπως δυσθραυστότητα και αντοχή στη κόπωση.

Η θερμική κατεργασία T6 συντελεί στην ομοιόμορφη και λεπτομερή διασπορά της φάσεως η . Η ομοιόμορφη αυτή διασπορά θα αποτελέσει εμπόδιο στην κίνηση των διαταραχών κατά τη μηχανική φόρτιση του κράματος.

Επιπρόσθετα έχει παρατηρηθεί ότι όταν ο λόγος Zn / Mg σε κράματα αλουμινίου της

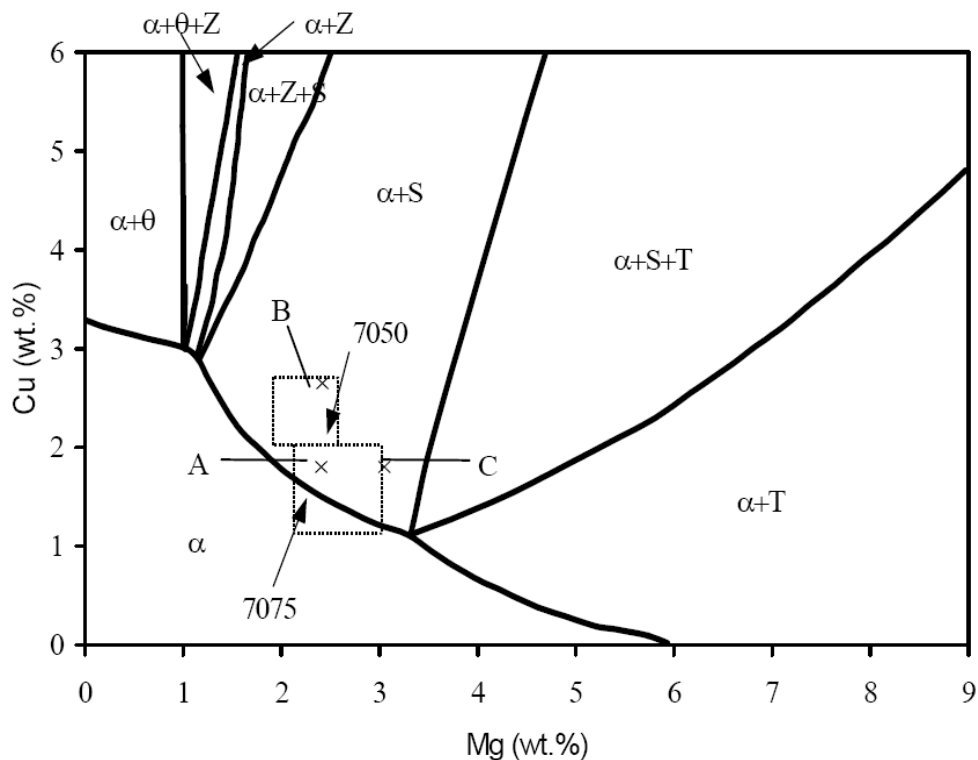
σειράς 7XXX είναι πάνω από 2.2 [9] είναι πιθανόν να σχηματίζονται κατακρημνίσματα της φάσης η που έχει στοιχειομετρία $MgZn_2$.

Επίσης, η ανίχνευση σωματιδίων της φάσεως $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ οφείλεται στο γεγονός ότι ο σίδηρος έχει πολύ μικρή διαλυτότητα στο αλουμίνιο, όπως φαίνεται και στο διμερές διάγραμμα αλουμινίου – σιδήρου, οπότε παραμένει αδιάλυτος και σχηματίζει ενδομεταλλικές ενώσεις.



Εικόνα 2.2.1.: Διμερές διάγραμμα φάσεων αλουμινίου – σιδήρου.

Από το τετραμερές διάγραμμα φάσεων Al-Zn-Mg-Cu παρατηρούμε ότι το κράμα αλουμινίου 7075 αποτελείται από το στερεό διάλυμα και τη φάση S (Al_2CuMg) στη θερμοκρασία των $490^\circ C$.



Εικόνα 2.2.2.: Τετραμερές διάγραμμα φάσεων Al-Zn-Mg-Cu στους 490° C.

Ιδιαίτερα σημαντική κρίνεται παράλληλα και η ανάπτυξη κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών (textures), η οποία δύναται να οδηγήσει σε κατευθυνόμενη αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων του κράματος. Εκτιμάται ότι με την ανάπτυξη τέλειου κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού μπορεί να αυξηθεί η σκληρότητα του υλικού κατά 20% [10]. Ωστόσο, ιδιαίτερη βαρύτητα θα πρέπει να δίνεται στην μεταβολή του σχήματος και του μεγέθους των κόκκων, καθώς και στο μέγεθος και την διασπορά των ενδομεταλλικών ενώσεων. Πιστεύεται ότι οι ανωτέρω παράγοντες επηρεάζουν σημαντικότερα τις τεχνολογικές ιδιότητες των κραμάτων αλουμινίου [11], σε σχέση με την μεταβολή του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού τους (texture).

2.3 ΨΥΧΡΗ ΔΙΑΜΟΡΦΩΣΗ ΤΟΥ ΚΡΑΜΑΤΟΣ ΑΛΟΥΜΙΝΙΟΥ 7075

Η ιστορία της Μεταλλουργίας και της Μεταλλοτεχνίας είναι άμεσα συνυφασμένη με την εξέλιξη του ανθρώπου δια μέσω των αιώνων [6]. Τα πρώτα μεταλλικά αντικείμενα κατασκευάστηκαν από αυτοφυή μέταλλα, όπως χρυσός (Αίγυπτος, Μεσοποταμία), χαλκός (Περσία, Μεσοποταμία, Αίγυπτος) και λευκόχρυσος (Αίγυπτος, Περού). Η μετάβαση από την Εποχή του Λίθου στην Εποχή του Χαλκού πιστεύεται ότι πραγματοποιήθηκε στα 5.000 π.Χ. Στην συνέχεια ο άνθρωπος έμαθε να κατεργάζεται μίγματα από ορυκτά διαφόρων μετάλλων με αποτέλεσμα να ανακαλύψει τα κράματα του χαλκού (μπρούντζος). Η συστηματική χρήση των μετάλλων αυτών είχε ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη νέων τεχνικών για την επεξεργασία και μορφοποίησή τους

(Μεταλλοτεχνία). Οι τεχνικές αυτές με την πάροδο των χρόνων τελειοποιήθηκαν και χρησιμοποιούνται ακόμα και σήμερα με ιδιαίτερη σημασία. Οι κυριότερες τεχνικές μορφοποίησης και διαμόρφωσης των μετάλλων είναι οι ακόλουθες [3]:

Χύτευση (casting): είναι η τεχνική παραγωγής μεταλλικών υλικών που πραγματοποιείται με την τήξη και απόχυση του υγρού μετάλλου (liquid metal) σε κατάλληλα διαμορφωμένο καλούπι (mould). Μετά την στερεοποίηση του μετάλλου το καλούπι αφαιρείται και λαμβάνεται το στερεοποιηθέν πλέον μεταλλικό υλικό, που δύναται να είναι και το τελικό προϊόν.



Χύτευση μεταλλικών υλικών.

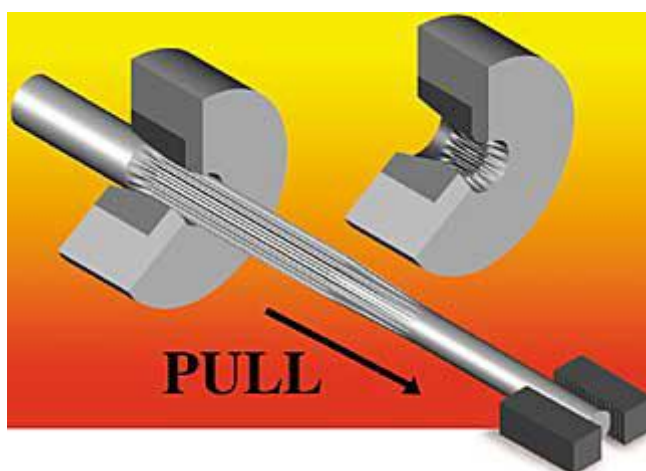
Σφυρηλασία (forging): είναι η τεχνική μορφοποίησης μεταλλικών υλικών σε επιθυμητό σχήμα με την επιβολή θλιπτικών τάσεων. Παρόλο που η τεχνική της

σφυρηλάτησης πραγματοποιείται συνήθως εν θερμώ, ωστόσο δύναται να εφαρμοστεί και εν ψυχρώ για την παραγωγή μεταλλικών αντικειμένων υψηλής επιφανειακής σκληρότητας.



Τεχνική σφυρηλάτησης μεταλλικών υλικών.

Ολκή για την παραγωγή λεπτών μεταλλικών υλικών (cold drawing): η τεχνική αυτή συνίσταται στην εν ψυχρώ παραμόρφωση ενός μεταλλικού υλικού με την άσκηση εφελκυστικών τάσεων, για την μείωση της διατομής του υλικού αυτού. Το μέταλλο υφίσταται πλαστική παραμόρφωση περνώντας μέσα από μήτρες κωνικής μορφής και ελαττωμένης διατομής.



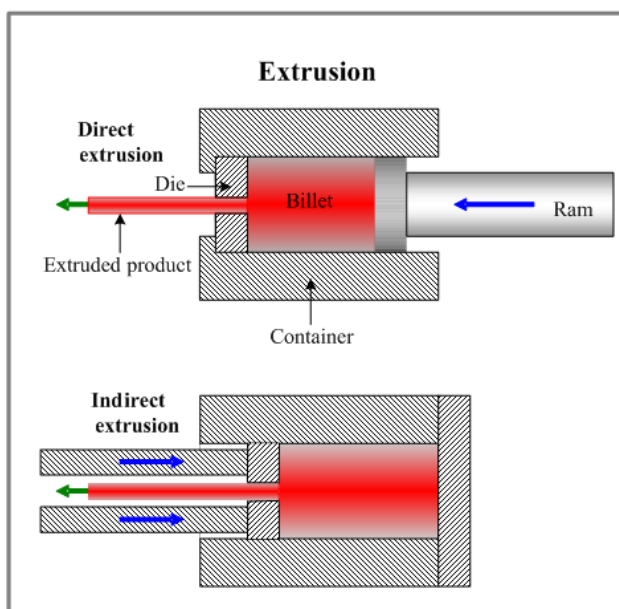
Τεχνική cold drawing.

Έλαση (rolling): είναι η τεχνική διαμόρφωσης μεταλλικών υλικών που πραγματοποιείται με την πλαστική παραμόρφωση του μεταλλικού υλικού που παρασύρεται μεταξύ δυο σκληρών κυλίνδρων. Οι κύλινδροι αυτοί έχουν διατομή μικρότερη από το αρχικό πάχος του μεταλλικού υλικού, ενώ περιστρέφονται με φορά αντίθετη ώστε να παρασύρουν το υλικό κατά τη διεύθυνση της κίνησης όπως φαίνεται. Η έλαση μπορεί να πραγματοποιηθεί εν ψυχρώ ή εν θερμώ.



Τεχνική έλασης μεταλλικών υλικών.

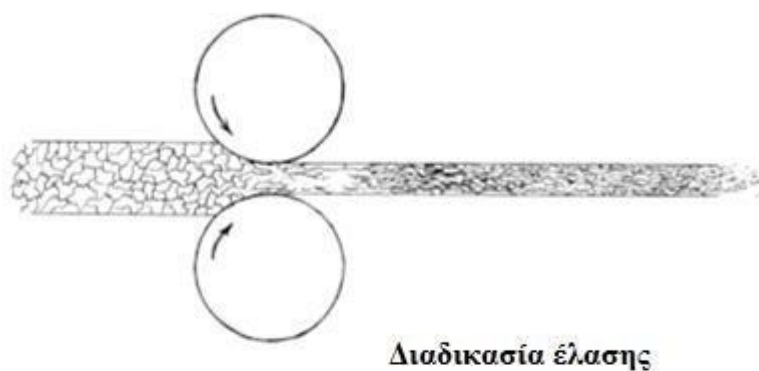
Διέλαση (extrusion): η τεχνική αυτή συνίσταται στην παραμόρφωση ενός μεταλλικού υλικού που εξωθείται με την βοήθεια εμβόλου μέσα από έναν μεταλλικό θάλαμο σε κατάλληλα διαμορφωμένη μήτρα. Συχνά, η κατεργασία αυτή πραγματοποιείται εν θερμώ.



Τεχνική διέλασης μεταλλικών υλικών.

Προκειμένου να δοθεί στα μέταλλα ή στα κράματα αυτών το επιθυμητό σχήμα, συχνά είναι αναγκαία η πραγματοποίηση κατεργασιών διαμόρφωσης. Μια από πιο

διαδεδομένες τεχνικές διαμόρφωσης μεταλλικών υλικών είναι αυτή της έλασης. Η αρχή λειτουργίας της τεχνικής αυτής παρατίθεται ακολούθως :



Εικόνα 2.3.1.: Διαδικασία έλασης.

Το μεταλλικό υλικό ωθείται μεταξύ δυο σκληρών κυλίνδρων, οι οποίοι περιστρέφονται με αντίθετη φορά γύρω από σταθερούς άξονες. Λόγω των αναπτυσσόμενων δυνάμεων τριβής το μεταλλικό υλικό συμπαρασύρεται από τους δύο κυλίνδρους και διερχόμενο εξ αυτών υφίσταται πλαστική παραμόρφωση. Η πλαστική παραμόρφωση οφείλεται στην άσκηση έντονων θλιπτικών τάσεων από την ελαττωμένη απόσταση ανάμεσα στους κυλίνδρους, καθώς και στις διατμητικές τάσεις που αναπτύσσονται στην διεπιφάνεια του μετάλλου με τους περιστρεφόμενους κυλίνδρους λόγω των δυνάμεων της τριβής. Η πλαστική παραμόρφωση του μετάλλου οδηγεί σε σκλήρυνση κυρίως των επιφανειακών στοιβάδων αυτού, γεγονός που αποδίδεται στην επιφανειακή ενδοτράχυνση (αύξηση αριθμού των διαταραχών ανά μονάδα όγκου) καθώς και στην ενδεχόμενη ανακρυστάλλωση των κόκκων (χωρισμός των ορίων του κόκκου σε υπό-όρια). Προκειμένου να επέλθει διαμόρφωση, θα πρέπει οι ασκούμενες μηχανικές τάσεις να υπερβούν το όριο **Ελαστικότητας** (Yield Point) του μεταλλικού υλικού ώστε να επέλθει μόνιμη παραμόρφωση, χωρίς ωστόσο να ξεπεράσουν το όριο **Θραύσης** (Ultimate Tensile Strength) του υλικού αυτού σχηματίζοντας ρωγμές. Για την λειτουργία της τεχνικής της έλασης χρήζει ιδιαίτερης σημασίας η απόσταση ανάμεσα στους περιστρεφόμενους κυλίνδρους καθώς και η

ταχύτητα περιστροφής αυτών. Τα έλαστρα πρέπει να είναι υψηλής αντοχής, ώστε να αντέχουν την έντονη μηχανική καταπόνηση. Επίσης πρέπει να έχουν ικανοποιητική θερμική αγωγιμότητα, προκειμένου να επιτυγχάνεται ταχεία απαγωγή της θερμότητας που αναπτύσσεται στην διεπιφάνεια κυλίνδρου- διαμορφούμενου κράματος, εξαιτίας των φαινομένων τριβής. Είναι γνωστό ότι, λόγω των έντονων φαινομένων τριβής τοπικά δύναται να αναπτυχθούν υψηλές θερμοκρασίες [29] που οδηγούν σε επιφανειακή οξειδωση και συχνά στο σχηματισμό και διάδοση επιφανειακών ρωγμών. Επιπλέον, είναι αναγκαία η επιλογή κυλίνδρων έλασης με υψηλή αντοχή στην οξειδωση και διάβρωση. Οι κινητήρες των ελαστρων θα πρέπει να διαθέτουν μεγάλη ισχύ και ικανότητα προσαρμογής στις απότομες αλλαγές φορτίων που απαιτεί η έλαση.

Τα έλαστρα ανάλογα με τον αριθμό, τη διάταξη και τη φορά περιστροφής των κυλίνδρων χωρίζονται σε διάφορες κατηγορίες. Η πιο συνήθης ταξινόμηση είναι βάσει του αριθμού των κυλίνδρων περιστροφής που χρησιμοποιούνται για την διαμόρφωση του μεταλλικού υλικού. Έτσι διακρίνονται έλαστρα με δύο κυλίνδρους, τρεις, τέσσερις, έναν-δύο-τέσσερις κοκ. Σε βιομηχανική κλίμακα για την διαμόρφωση των “πρωτογενών” χυτών αντικειμένων καθίσταται επιβεβλημένη η χρησιμοποίηση συστοιχίας ελαστρων, προκειμένου να επιτυγχάνεται συνεχής και εκτεταμένη διαμόρφωση των μεταλλικών αυτών υλικών. Οι συστοιχίες ελαστρων περιλαμβάνουν μια σειρά από έλαστρα, καθώς και βοηθητικές εγκαταστάσεις όπως ευθυγράμμισης, κοπής, καθαρισμού, μεταφοράς κτλ.. Θα πρέπει να σημειωθεί, ότι κατά τη διαμόρφωση ενός μεταλλικού υλικού σε συστοιχία ελαστρων δεν μεταβάλλονται μόνο οι διαστάσεις του, αλλά ενδεχομένως και η τελική του μορφή.

2.4 ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Η μελέτη της συμπεριφοράς ενός υλικού σε συνθήκες διάβρωσης είναι ιδιαίτερα σημαντική. Ο λόγος είναι, ότι ανεξάρτητα από την εφαρμογή για την οποία προορίζεται ένα υλικό, θα πρέπει ταυτόχρονα να ανταπεξέλθει στις δράσεις του περιβάλλοντος, οι οποίες ανάλογα με την περίπτωση θα είναι περισσότερο ή λιγότερο διαβρωτικές. Σε παγκόσμιο επίπεδο παρουσιάζονται μεγάλες οικονομικές απώλειες, λόγω του φαινομένου της διάβρωσης, γι' αυτό και η προσπάθεια για τον περιορισμό του έχει αποκτήσει ιδιαίτερη σημασία.

Διάβρωση είναι η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του [2], που έχει ως αποτέλεσμα την αλλαγή των ιδιοτήτων του μετάλλου και που συχνά μπορεί να καταλήξει στην υποβάθμιση της λειτουργίας του μετάλλου. Το φαινόμενο της διάβρωσης είναι κυρίως ηλεκτροχημικό και προκύπτει όταν τα άτομα των μετάλλων οξειδώνονται και φεύγουν από το υλικό με την μορφή ιόντων. Κατά την διαδικασία αυτή έχουμε τη μεταφορά ηλεκτρονίων από τα άτομα του υλικού προς το διάλυμα του ηλεκτρολύτη και στην συνέχεια την αποχώρησή των ατόμων από το υλικό με τη μορφή θετικά φορτισμένων ιόντων.

Το αλουμίνιο και τα κράματά του παρουσιάζουν μεγάλη αντοχή στη διάβρωση και αυτό οφείλεται στο λεπτό στρώμα οξειδίου που σχηματίζεται στην επιφάνεια του υλικού. Το οξείδιο αυτό έχει την ιδιότητα να σχηματίζεται ταχύτατα μόλις το υλικό έρθει σε επαφή με το διαβρωτικό περιβάλλον. Επίσης εάν αυτό το προστατευτικό οξείδιο καταστραφεί, εύκολα αναγεννάται. Το πάχος του οξειδίου είναι της τάξεως των 2 nm [13], αλλά παρά το γεγονός ότι έχει μικρό πάχος, παρέχει αποτελεσματική προστασία από τη διάβρωση. Το προστατευτικό στρώμα οξειδίου που σχηματίζεται όταν το αλουμίνιο είναι σε κανονική ατμόσφαιρα έχει αρκετά μεγαλύτερο πάχος. Αυτό αποτελείται από δύο ζώνες. Η πρώτη ζώνη, αυτή που βρίσκεται σε επαφή με το μέταλλο, έχει άμορφη ή κρυσταλλική δομή και πάχος το οποίο καθορίζεται αποκλειστικά και μόνο από την θερμοκρασία. Η δεύτερη ή εξωτερική ζώνη έχει μεγαλύτερο πάχος και αυξημένο πορώδες και αποτελείται από ένυδρα οξείδια. Το προστατευτικό στρώμα χαρακτηρίζεται σαν μια λεπτή ισορροπία μεταξύ των δυο αντικρουόμενων δυνάμεων, εκείνων που τείνουν να σχηματίσουν την πρώτη συμπτυκνωμένη ζώνη οξειδίου και αυτών που θέλουν να την καταστρέψουν. Εάν δεν υπάρχουν καταστρεπτικές δυνάμεις, όπως όταν το υλικό βρίσκεται σε θερμό αέρα, θα

σχηματιστεί μόνο η εξωτερική ζώνη των οξειδίων που γρήγορα θα φτάσει το μέγιστο πάχος. Αντιθέτως εάν οι καταστροφικές δυνάμεις είναι πολύ υψηλές τότε η προστατευτική ζώνη των οξειδίων θα ενυδατώνεται πολύ πιο γρήγορα από ότι θα σχηματίζεται, με τελικό αποτέλεσμα την καταστροφή του. Στις περισσότερες περιπτώσεις που συναντούμε υπάρχει μια ισορροπία ανάμεσα σε αυτές τις δυο τάσεις, που καθορίζονται πάντα από το διαβρωτικό περιβάλλον.



Εικόνα 2.4.1.: Προστατευτικό στρώμα οξειδίων του αλουμινίου.

Το κράμα αλουμινίου 7075 παρουσιάζει μεγάλη ετερογένεια στη μικροδομή του και αυτό οφείλεται στον σχετικά μεγάλο αριθμό κραματικών στοιχείων που περιέχει (Zn, Mg, Cu, Fe). Τα κραματικά στοιχεία και οι προσμίξεις ενώ αυξάνουν τις μηχανικές ιδιότητες του κράματος, ταυτόχρονα επιδρούν στην αντιδιαβρωτική του συμπεριφορά. Η επίδραση στην αντιδιαβρωτική συμπεριφορά οφείλεται στο διαφορετικό δυναμικό διάβρωσης που παρουσιάζουν οι ενδομεταλλικές ενώσεις σε σχέση με το μητρικό υλικό. Τα κραματικά στοιχεία και οι προσμίξεις κατατάσσονται σε δύο κατηγορίες. Η πρώτη κατηγορία περιλαμβάνει αυτά που παρουσιάζουν σχετική διαλυτότητα στο αλουμίνιο και σχηματίζουν στερεό διάλυμα αντικατάστασης ή παρεμβολής, ενώ η δεύτερη αναφέρεται σε αυτά που έχουν πολύ μικρή διαλυτότητα στο αλουμίνιο και είτε παραμένουν αδιάλυτα είτε σχηματίζουν ενδομεταλλικές ενώσεις. Σε ότι αφορά τις φάσεις από στερεοποίηση η $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ συμπεριφέρεται

καθοδικά ως προς την μητρική φάση ενώ η $Al_{0.93}Cu_{1.07}Mg$ παρουσιάζει χαρακτήρα ελαφρώς ανοδικό ως προς την εδροκεντρωμένη κυβική δομή.

Τα κράματα αλουμινίου της σειράς 7XXX, όπως το κράμα αλουμινίου 7075, είναι επιρρεπή σε βελονοειδή διάβρωση και περικρυσταλλική διάβρωση [14,15,16]. Μετά τη θερμική κατεργασία T6 του κράματος αλουμινίου 7075, οι ενδομεταλλικές ενώσεις (τάξεως nm) που δημιουργούνται καθώς και φάσεις τριμερείς ή τετραμερείς (τάξεως μm) επιδρούν σημαντικά στη διάβρωση του κράματος, αφού έχουν διαφορετικό δυναμικό διάβρωσης από το μητρικό υλικό με αποτέλεσμα να δημιουργούνται τοπικά μικρογαλβανικά στοιχεία [17,18]. Ο μηχανισμός διάβρωσης του κράματος αλουμινίου 7075 εξαρτάται σημαντικά από το αν οι ενδομεταλλικές ενώσεις εμφανίζουν ανοδική ή καθοδική συμπεριφορά σε σχέση με τη μητρική φάση του κράματος.

Από τα παραπάνω γίνεται αντιληπτό ότι η μελέτη της διαβρωτικής συμπεριφοράς του κράματος αλουμινίου 7075, καθώς και το πώς η μικροδομή του κράματος επηρεάζει τη συμπεριφορά αυτή είναι ιδιαίτερης σημασίας.

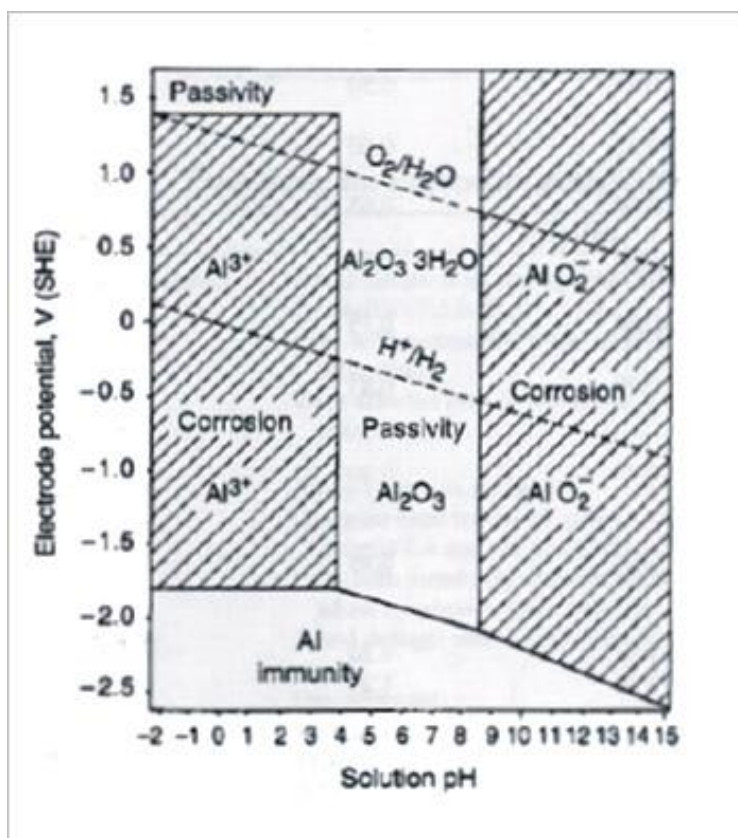
Επίδραση της τιμής του pH του διαλύματος NaCl στη διαβρωτική συμπεριφορά του κράματος αλουμινίου 7075

Το αλουμίνιο και τα κράματα αυτού παρουσιάζουν ικανοποιητική αντιδιαβρωτική συμπεριφορά στα περισσότερα διαβρωτικά περιβάλλοντα. Το φαινόμενο αυτό αποδίδεται στον σχηματισμό ενός λεπτού (της τάξεως των nm), συνεκτικού υμενίου οξειδίου του αλουμινίου (Al_2O_3), το οποίο αποτρέπει την περαιτέρω διάχυση των διαβρωτικών ιόντων (π.χ. χλωριόντα) στις επιφανειακές στοιβάδες του αλουμινίου.

Ωστόσο, πρέπει να σημειωθεί ότι η χημική σταθερότητα του οξειδίου και η επικείμενη διαβρωτική προστασία που αυτό επιφέρει στο αλουμίνιο και τα κράματα αυτού εξαρτάται από τη τιμή του pH του διαλύματος καθώς και από τη συγκέντρωση αυτού. Η προστασία του αλουμινίου και των κραμάτων αυτού από το λεπτό στρώμα οξειδίου του αλουμινίου (Al_2O_3) περιορίζεται για τιμές pH= 4 έως 9 του διαλύματος. Στην περιοχή αυτή το οξείδιο του αλουμινίου είναι ελάχιστα ευδιάλυτο στο διάλυμα, με αποτέλεσμα να δημιουργείται παθητική περιοχή και να προστατεύεται το αλουμίνιο, όπως φαίνεται και στο διάγραμμα διάβρωσης του Pourbaix για το αλουμίνιο σε υδατικό διάλυμα.

Τα διαγράμματα Pourbaix επιτρέπουν τον εντοπισμό ζωνών διάβρωσης, μη προσβολής και παθητικοποίησης ενός μετάλλου. Επίσης, λαμβάνονται πληροφορίες ως προς τα προϊόντα διάβρωσης που σχηματίζονται στην επιφάνεια του μετάλλου για τις διάφορες τιμές pH διαλύματος και δυναμικού. Τα διαγράμματα αυτά δίνουν πληροφορίες μόνο ως προς τη θερμοδυναμική της διάβρωσης και όχι σε ότι αφορά στην κινητική της.

Όπως φαίνεται στο διάγραμμα Pourbaix του αλουμινίου, το αλουμίνιο εμφανίζει παθητική περιοχή για τιμές pH από 4 έως 9. Για τιμές pH < 4, και τιμές pH > 9, το αλουμίνιο διαβρώνεται έντονα σε υδατικό περιβάλλον.



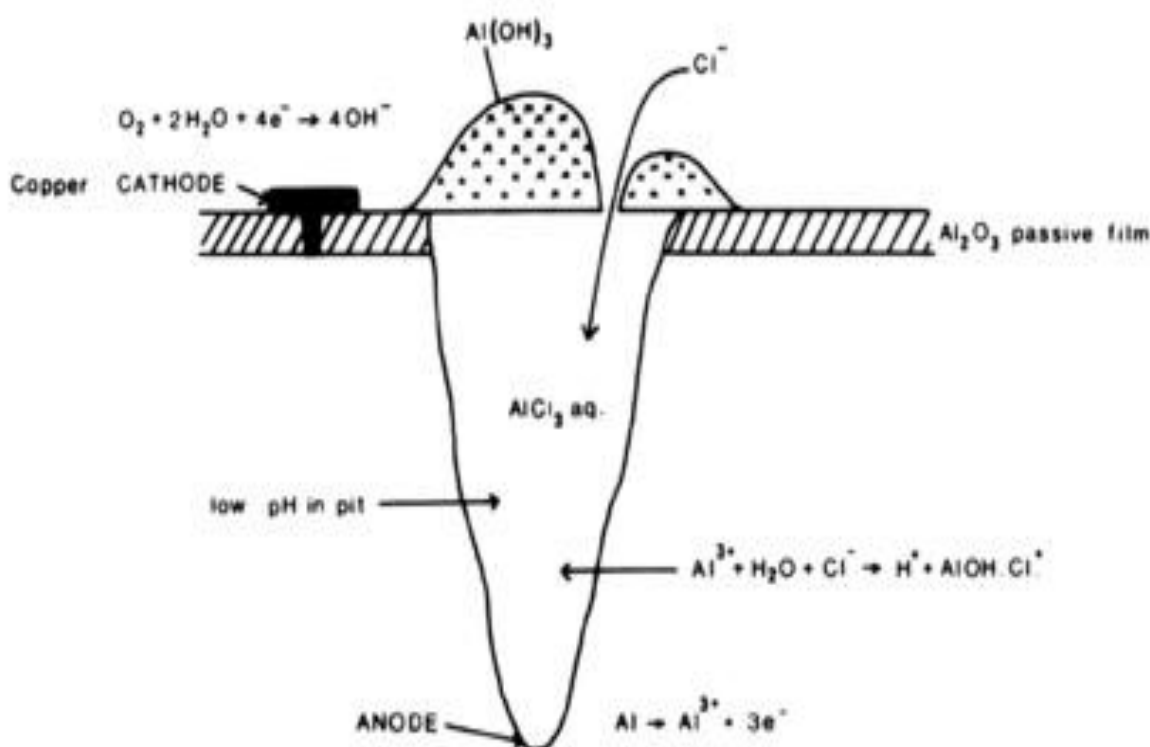
Εικόνα 2.4.2.: Διάγραμμα Pourbaix για το καθαρό αλουμίνιο σε υδατικό διάλυμα.

Σύμφωνα με τη θεωρία του E. McCafferty [19], υπάρχει μια κρίσιμη τιμή pH διαλύματος κατά την οποία το φορτίο του οξειδίου του αλουμινίου (Al₂O₃) που σχηματίζεται στην επιφάνεια είναι μηδέν, με αποτέλεσμα ούτε ανιόντα ούτε κατιόντα να προσροφούνται στην επιφάνεια. Η κρίσιμη τιμή αυτή **pH_{pzc}** (**pH of zero point**

charge) έχει βρεθεί ότι κυμαίνεται μεταξύ 8 έως 9, για το οξείδιο του αλουμινίου. Στο pH αυτό ο αριθμός των πρωτονίων και υδροξυλίων είναι ίσος.

Για τιμές $\text{pH} < \text{pH}_{\text{pzc}}$ η επιφάνεια είναι θετικά φορτισμένη οπότε ανιόντα όπως Cl^- προσροφούνται στην επιφάνεια και διαχέονται μέσα από το προστατευτικό στρώμα του αλουμινίου και αντιδρούν με άλλα ιόντα στην διεπιφάνεια προστατευτικού στρώματος – κράματος αλουμινίου. Αντίθετα, για τιμές $\text{pH} > \text{pH}_{\text{pzc}}$ η επιφάνεια είναι αρνητικά φορτισμένη οπότε κατιόντα όπως H^+ προσροφούνται στην επιφάνεια του προστατευτικού στρώματος του αλουμινίου.

Οι μηχανισμοί διάχυσης των χλωριόντων μέσα από το στρώμα του οξειδίου του αλουμινίου δεν έχουν διαλευκανθεί πλήρως. Ένας μηχανισμός ο οποίος έχει αναπτυχθεί την τελευταία δεκαετία [20-21] και ίσως είναι ο επικρατέστερος υποθέτει, ότι τα χλωριόντα του διαβρωτικού διαλύματος διαχέονται μέσα από το προστατευτικό στρώμα του αλουμινίου και αντιδρούν με άλλα ιόντα στην διεπιφάνεια προστατευτικού στρώματος – κράματος αλουμινίου.



Εικόνα 2.4.3.: Μηχανισμός διάχυσης χλωριόντων μέσω του προστατευτικού στρώματος οξειδίου του αλουμινίου.

Σύμφωνα με τη θεωρία της βελονοειδούς διάβρωσης τα χλωριόντα διαχέονται μέσα από ατομικές ελλείψεις οξυγόνου στο πλέγμα του προστατευτικού στρώματος της

αλουμίνιας και πολύπλοκες ηλεκτροχημικές αντιδράσεις λαμβάνουν χώρα [22]. Οι χημικές αυτές αντιδράσεις οδηγούν στη δημιουργία μοριακού υδρογόνου H₂. Ο σχηματισμός μοριακού υδρογόνου έχει ως αποτέλεσμα την άσκηση υψηλών πιέσεων, που διαρρηγνύουν το προστατευτικό στρώμα σχηματίζοντας πόρους διάβρωσης.

Η διάβρωση του κράματος αλουμινίου 7075 σε υδατικό περιβάλλον είναι ένα φαινόμενο ηλεκτροχημικής φύσεως, δεδομένου ότι περιλαμβάνει δράσεις μεταξύ ιόντων και ηλεκτρονίων [23]. Όταν το κράμα αλουμινίου 7075 βυθίζεται σε όξινο περιβάλλον, πραγματοποιείται μια αντίδραση διάλυσης του αλουμινίου, η οποία περιγράφεται από την εξίσωση :



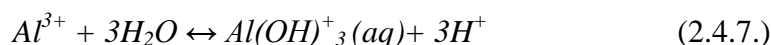
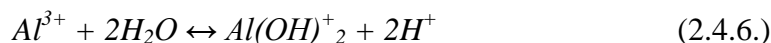
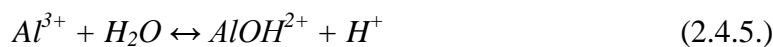
Σύμφωνα με την αντίδραση (2.4.1.), ένα άτομο αλουμινίου προσφέρει τα τρία ηλεκτρόνια σθένους που διαθέτει σε τρία ιόντα υδρογόνου και περνά στο διάλυμα υπό μορφή κατιόντος Al³⁺, υπό ταυτόχρονη έκλυση αερίου υδρογόνου. Η αντίδραση αυτή μπορεί να γραφεί με τη μορφή δυο ημιαντιδράσεων:



Αν το διάλυμα περιέχει διαλυμένο οξυγόνο, ναι μεν η ανοδική αντίδραση παραμένει η ίδια, αλλά η καθοδική αντίδραση μετασχηματίζεται ως ακολούθως:



Σε ουδέτερο διάλυμα, τα κατιόντα αλουμινίου υφίστανται ταχύτατη υδρόλυση και το τελικό προϊόν διάβρωσης του αλουμινίου είναι Al(OH)₃. Καθώς το pH του διαλύματος αυξάνει, η διαλυτότητα του Al³⁺ μειώνεται και λαμβάνει χώρα κατακρήμνιση της φάσεως Al(OH)₃, σύμφωνα με τις ακόλουθες αντιδράσεις:



Σε βασικό pH διαλύματος, πραγματοποιείται μια αντίδραση διάλυσης του αλουμινίου, η οποία περιγράφεται από την ακόλουθη εξίσωση :



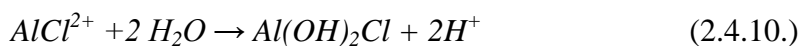
Η ένωση $Al(OH)_4^- \cdot 2 H_2O$ είναι ισοδύναμη με την ένωση AlO_2^- .

Σύμφωνα με τις παραπάνω αντιδράσεις, στο διάλυμα υπάρχουν ιόντα Al^{3+} και AlO_2^- για όξινο και βασικό pH, υποδηλώνοντας ότι το κράμα αλουμινίου 7075 διαβρώνεται στην περιοχή αυτή.

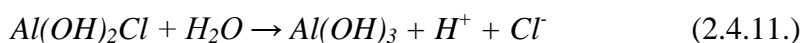
Η ύπαρξη ιόντων χλωρίου στο διαβρωτικό διάλυμα NaCl οδηγεί στην πραγματοποίηση των ακόλουθων αντιδράσεων:



Στη συνέχεια η ένωση $AlCl^{2+}$ αντιδρά περαιτέρω με το H_2O σχηματίζοντας άμορφο χλωρίδιο του αλουμινίου στερεής φάσης, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



Περαιτέρω υδρόλυση οδηγεί στην κατακρήμνιση της φάσεως $Al(OH)_3$, σύμφωνα με την ακόλουθη αντίδραση:



2.5 ΠΡΟΗΓΟΥΜΕΝΕΣ ΣΥΝΑΦΕΙΣ ΜΕΛΕΤΕΣ

Ο N. Birbilis [24] και οι συνεργάτες του μελέτησαν τις ηλεκτροχημικές ιδιότητες των ενδομεταλλικών ενώσεων που σχηματίζονται στο κράμα αλουμινίου 7075. Οι ερευνητές αυτοί παρέθεσαν σημαντικά στοιχεία ως προς δυναμικό διάβρωσης των ενδομεταλλικών ενώσεων αυτών καθώς και για το ενδεχόμενο σχηματισμού τοπικών γαλβανικών στοιχείων μεταξύ των ενώσεων αυτών και της μητρικής φάσης.

Ο A.V. Benedetti κ.α. [25] μελέτησαν την επίδραση της κραματικής προσθήκης σιδήρου στη μικροδομή και στη διαβρωτική συμπεριφορά κράματος Al-Zn-Mg σε τρεις διαφορετικές καταστάσεις (χυτό, ανοπτημένο, γηρασμένο). Οι ερευνητές αυτοί διαπίστωσαν ότι η παρουσία Fe σε ποσοστό 0,3 % στο κράμα περιορίζει τη δημιουργία κατακρημνισμάτων $MgZn_2$, επομένως αυξάνει και την αντιδιαβρωτική συμπεριφορά του κράματος. Επίσης, παρατήρησαν ότι όταν συνυπάρχει σίδηρος και χρώμιο στο κράμα, το χρώμιο δεν επηρεάζει την ανάπτυξη των κόκκων εξαιτίας της συσσώρευσης του χρωμίου στα πλούσια σε σίδηρο σωματίδια.

Ο T.C. Tsai [26] και οι συνεργάτες του μελέτησαν την επίδραση του μεγέθους κόκκων στη διαβρωτική αντοχή υπό μηχανική καταπόνηση του κράματος αλουμινίου 7475. Οι ερευνητές αυτοί παρατήρησαν ότι η εκλέπτυνση των κόκκων του υλικού οδήγησε σε μικρότερο μέγεθος κατακρημνισμάτων στα όρια των κόκκων, με αποτέλεσμα να αυξάνεται και η διαβρωτική αντοχή του κράματος υπό μηχανική καταπόνηση. Επίσης παρατήρησαν μια σχέση μεταξύ της διαβρωτικής αντοχής υπό μηχανική καταπόνηση και ψαθυροποίησης λόγω υδρογόνου.

Οι F. Andreatta [27] και οι συνεργάτες του μελέτησαν το μηχανισμό διάβρωσης κράματος αλουμινίου 7075, μετά από μια σειρά διαφορετικών θερμικών κατεργασιών. Οι ερευνητές αυτοί παρατήρησαν τη δημιουργία έντονων τοπικών γαλβανικών στοιχείων μεταξύ των ενδομεταλλικών ενώσεων και της μητρικής φάσης κατά την ομογενοποίηση του κράματος, η οποία τάση αυτή μειώνεται όταν το υλικό υφίσταται θερμική κατεργασία T6 και T7. Κατά τις θερμικές αυτές κατεργασίες παρατηρήθηκε μετατόπιση του ανοιχτού δυναμικού του κράματος αλουμινίου 7075 προς αρνητικότερες τιμές, καθώς αυξάνεται το ποσοστό των ανοδικών ενδομεταλλικών ενώσεων $MgZn_2$.

Ο V. Neubert [28] και οι συνεργάτες του μελέτησαν τη διαβρωτική συμπεριφορά κράματος Al-Sc-Zr, το οποίο παρήχθη με τη μέθοδο της κονιομεταλλουργίας. Πειράματα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης έδειξαν ότι το κράμα Al-Sc-Zr εμφανίζει

αυξημένη διαβρωτική συμπεριφορά συγκρινόμενο με καθαρό Al και κράμα Al 6061-T6.

Οι D. Wang, Z. Y. Ma, Z. M. Gao [30] μελέτησαν την επίδραση εκτεταμένης ψυχρής παραμόρφωσης ως προς τον εφελκυσμό την αντίσταση σε εργοδιάβρωση κράματος Al 7050. Για απομείωση διατομής 33% παρατηρήθηκε έναρξη της εμφάνισης ζωνών διάτμησης 45°, με το πλάτος τους να επαυξάνει για περαιτέρω μείωση της διατομής μέχρι και 67%. Το όριο διαρροής παρουσίασε αύξηση κατά 16.5% ενώ η μέγιστη τάση θραύσης 9.2% για την μέγιστη πλαστική παραμόρφωση αντίστοιχα. Η επιμήκυνση των κόκκων, η προτιμητέα ανάπτυξη προσανατολισμού καθώς και η «μετανάστευση» κατακρημνισμάτων στα όρια των κόκκων απέδωσε επιβελτίωση ως προς την αντοχή σε εργοδιάβρωση.

Οι H. R. Le, M.P. F. Sutcliffe [31] πραγματοποίησαν ανοδική ανάπτυξη στρώματος οξειδίου και εν συνεχεία ψυχρή έλαση κράματος αλουμινίου (διακυμαινόμενα ελεγχόμενου πάχους από 24nm έως 15μm). Το στρώμα του οξειδίου έπειτα από την εφαρμογή πεδίου παραμόρφωσης συνοδεύτηκε από την κάθετη ανάπτυξη ρωγματώσεων με εναρκτήρια σημεία κατάλυσης την διεπιφάνεια συναρμογής με το ράουλο. Οι ρωγματώσεις αυτές κατέληξαν σε αποσχίσεις (για απομείωση διατομής > 13%), με αποτέλεσμα να αποκαλύπτεται επιφάνεια από το μεταλλικό υπόστρωμα (ενεργός επιφάνεια), η οποία βρίσκεται σε συνεχή επαφή με την επιφάνεια του ραούλου (σταθερής τραχύτητας). Η θραύση του οξειδίου χαρακτηρίστηκε από καθαρά ψαθυρό χαρακτήρα.

Ο John G. Lenard [32] μελέτησε την επίδραση της τραχύτητας των ραούλων ως προς την επιβαλλόμενη δύναμη παραμόρφωσης, την ροπή παραμόρφωσης και την ολίσθηση των επιπέδων κατά την ψυχρή έλαση κράματος αλουμινίου 6061-T6. Η ψυχρή έλαση πραγματοποιήθηκε για διακυμαινόμενους ρυθμούς παραμόρφωσης και για διάφορες απομειώσεις διατομής των δοκιμίων με την συνεργιστική δράση λιπαντικού λαδιού με προσθήκη 5% αλκοόλης. Η τραχύτητα των ραούλων αποτελούσε την κυρίαρχο παράμετρο ανάλυσης, οπότε και μεταβλήθηκε από τα 0.3 στα 2.4 μm με την επικάλυψη των ραούλων με διαβαθμισμένες αργλικές μάζες. Η αύξηση της τραχύτητας των ραούλων φάνηκε να επιδρά καταλυτικά στην ικανότητα λίπανσης των κατεργαζόμενων διεπιφανειών. Σε ότι αφορά τον συντελεστή τριβής αυτός υπολογίστηκε με βάση το νόμο του Hill.

3.ΣΚΟΠΟΣ ΤΗΣ ΠΑΡΟΥΣΑΣ ΜΕΛΕΤΗΣ

Σκοπός της παρούσας διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της επίδρασης βάρθρωσης πεδίου πλαστικής παραμόρφωσης (από μονοδιευθυντική έλαση) στην αντιδιαβρωτική ικανότητα κράματος Al 7075-O. Μελετήθηκαν διάφορα στάδια μείωσης της διατομής με σκοπό να προσδιοριστεί η επίδραση αυτής στον εξελεκτικό μηχανισμό ανάπτυξης και δημιουργίας προϊόντων διάβρωσης.

4. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΟ ΜΕΡΟΣ

Όλα τα πειράματα πραγματοποιήθηκαν στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας της Σχολής Μηχανικών Μεταλλείων-Μεταλλουργών του Εθνικού Μετσόβιου Πολυτεχνείου. Το υλικό που μελετήθηκε είναι, όπως έχει προαναφερθεί, κράμα αλουμινίου τύπου 7075-O. Η χημική σύσταση του εν λόγω κράματος, δίνεται στον Πίνακα 4.1. Το υλικό προμηθεύτηκε υπό τη μορφή τυποποιημένων δοκιμίων ακριβών διαστάσεων $10 \times 1 \times 0,0315 \text{cm}^3$.

Πίνακας 4.1.: Χημική σύσταση (% κ.β.) σε στοιχεία κραμάτωσης του αλουμινίου 7075-O.

Κραματικά στοιχεία του αλουμινίου 7075-O	Χημική σύσταση (%κ.β.)
Σίδηρος (Fe)	0.15
Χαλκός (Cu)	1.4
Μαγνήσιο (Mg)	2.2
Ψευδάργυρος (Zn)	5.2
Αλουμίνιο (Al)	Bal.

4.1 Κοπή των δοκιμίων

Από την αρχική λαμαρίνα του κράματος αλουμινίου 7075-O πραγματοποιήθηκε κοπή δοκιμίων με τη βοήθεια δισκοτόμου. Τα δοκίμια αυτά, χρησιμοποιήθηκαν μετά από την λείανση, την στύλβωση και την χημική προσβολή, για τη μελέτη της δομής του εν λόγω υλικού (μεταλλογραφία), τις μετρήσεις σκληρότητας, την παρατήρηση τους στο οπτικό και στο ηλεκτρονικό μικροσκόπιο, καθώς και για την ταυτοποίηση μέσω περίθλασης ακτίνων-X (X-Ray Diffraction).

4.2 Έλαση

Το αρχικό κράμα αλουμινίου 7075-O που χρησιμοποιήθηκε στην διπλωματική εργασία είχε πάχος 3.15mm. Ακολουθώς, και αφού έχει κοπεί σε δοκίμια με

διαστάσεις $4 \times 1 \times 0.0315 \text{ cm}^3$, υπεβλήθη σε κατεργασία έλασης εν ψυχρώ, σε έλαστρο δύο κυλίνδρων, ούτως ώστε να επέλθει μείωση της διατομής του φύλλου αλουμινίου 7075-O κατά 37% και 68%. Για την διεξαγωγή των πειραμάτων ψυχρής έλασης χρησιμοποιήθηκε κατάλληλο λιπαντικό, προκειμένου να μειωθούν οι δυνάμεις τριβής-φθοράς που αναπτύσσονται ανάμεσα στο προς διαμόρφωση κράμα και τους κυλίνδρους του ελάστρου. Η μείωση της διατομής του κράματος αλουμινίου 7075-O πραγματοποιήθηκε με μονοδιευθυντικά διαδοχικά «περάσματα» (passes) από τους κυλίνδρους έλασης. Το κάθε «πέραςμα» επέφερε περίπου 0.2μm μείωση του πάχους της διατομής.

4.3 Καθαρισμός με υπερήχους

Τα δοκίμια είναι πιθανόν στην επιφάνεια τους να έχουν ορισμένες ακαθαρσίες όπως οξείδια, λάδια, σκόνη. Ο καθαρισμός της επιφάνειας τους μπορεί να γίνει με τη χρήση υπερήχων με την ακόλουθη διαδικασία:

Τοποθετείται ο κατάλληλος διαλύτης σε ένα δοχείο και το υλικό που πρέπει να καθαριστεί. Τίθεται σε λειτουργία η συσκευή και αναπτύσσονται εντός του δοχείου ακουστικά κύματα υψηλής συχνότητας τα οποία μπορούν να καθαρίσουν την επιφάνεια του υλικού. Τα εξεταζόμενα δοκίμια βυθίζονται σε δοχείο που περιέχει ακετόνη για περίπου 15-20 min στη συσκευή παραγωγής υπερήχων. Στη συνέχεια αφήνονται να στεγνώσουν και είναι έτοιμα για περαιτέρω πειραματική κατεργασία. Η εν λόγω συσκευή που χρησιμοποιήθηκε είναι η METASON 120.

4.4 Λείανση

Η λείανση είναι μία διεργασία με την οποία εξαλείφονται οι τυχόν ανωμαλίες που υπάρχουν στην επιφάνεια των μετάλλων. Στην πραγματικότητα, μειώνεται η τραχύτητα της επιφάνειας του υλικού με αποτέλεσμα να αποκαλύπτεται η δομή του έπειτα από στίλβωση και κατάλληλη χημική ή ηλεκτροχημική προσβολή. Στα πειράματα μου, η λείανση πραγματοποιήθηκε σε ειδικό οριζόντιο περιστρεφόμενο λειαντικό τροχό με μία σειρά από λειαντικά χαρτιά που αντιστοιχούν σε διαφορετικό μέγεθος κόκκων του χαρτιού, με σκοπό να βελτιώνεται η ποιότητα της επιφάνειας των υλικών με κάθε πέραςμα. Τα λειαντικά χαρτιά που χρησιμοποιήθηκαν ονομάζονται Waterproof abrasive papers-Smidrex . Αποτελούνται από καρβίδιο του

πυριτίου. Το καρβίδιο του πυριτίου αποτελεί ένα πολύ καλό λειαντικό μέσο αφού είναι πολύ σκληρό, αδρανές και παρουσιάζει υψηλή αντοχή. Κατά τη διάρκεια της λείανσης στον περιστροφικό δίσκο, υπάρχει κατάλληλη τροφοδοσία απιονισμένου νερού ώστε να αποφεύγονται φαινόμενα αύξησης της θερμοκρασίας λόγω της αναπτυσσόμενης τριβής.

Για τη διεργασία της λείανσης χρησιμοποιήθηκαν τα ακόλουθα λειαντικά χαρτιά:

- 220 gritt
- 400 gritt
- 600 gritt
- 800 gritt
- 1000 gritt
- 1200 gritt
- 2000 gritt

Κατά τη λείανση δημιουργούνται γραμμές οι οποίες εξαλείφονται με κάθε νέο χαρτί αφού τοποθετήσουμε το δοκίμιο κάθετα ως προς τις προηγούμενες γραμμές. Σε αυτό το σημείο πρέπει να επισημανθεί ότι τα δοκίμια με προορισμό την περίθλαση ακτίνων-X (X-Ray Diffraction) πραγματοποιήθηκε λείανση έως το λειαντικό χαρτί των 1200 gritt.

4.5 Αποτατική ανόπτηση

Πριν ολοκληρωθεί η διεργασία της λείανσης, τα δοκίμια έπρεπε να υποστούν αποτατική ανόπτηση. Ο σκοπός αυτής της θερμικής κατεργασίας είναι η μείωση των παραμένουσων μηχανικών τάσεων που μπορεί να δημιουργήθηκαν κατά την μηχανική κατεργασία του κράματος (έλαση, κοπή). Οι παραμένουσες μηχανικές τάσεις μπορεί να προκαλέσουν εύκολα ρωγμές σε ενδεχόμενη μηχανική φόρτιση του υλικού. Η αποτατική ανόπτηση πραγματοποιείται με την θέρμανση του υλικού στο $\frac{1}{2}$ ή στο $\frac{1}{3}$ του σημείου τήξεως και για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα. Εν συνεχεία, το υλικό αποψύχεται με αργό ρυθμό.

Συγκεκριμένα, η αποτατική ανόπτηση πραγματοποιήθηκε σε θερμοκρασία 350°C σε κλίβανο αδρανούς αερίου (Ar) για δύο ώρες και στη συνέχεια ακολούθησε απόψυξη με αργό ρυθμό εντός του κλιβάνου.

4.6 Στίλβωση

Η στίλβωση είναι μία μέθοδος βελτίωσης της ποιότητας της επιφάνειας ενός υλικού και πραγματοποιείται μετά το πέρας της λείανσης, με σκοπό την απομάκρυνση γραμμών που προήλθαν από τους κόκκους του λειαντικού χαρτιού. Η στίλβωση πραγματοποιείται σε ειδικό περιστροφικό δίσκο, με κατάλληλο ύφασμα, στην επιφάνεια του οποίου έχουμε απλώσει αδαμαντόπαστα. Η πάστα έχει μικρό μέγεθος κόκκων της τάξεως των 3μm και των 1 μm, με παράλληλη χρήση λιπαντικού ώστε να βελτιστοποιηθεί η ποιότητα της επιφάνεια και να απομακρυνθούν τυχόν σχηματιζόμενα οξείδια.

4.7 Χημική προσβολή

Μετά την στίλβωση ακολουθεί χημική προσβολή με κατάλληλο χημικό αντιδραστήριο. Με την χημική προσβολή επιδιώκεται η εμφάνιση της μικροδομής του εξεταζόμενου υλικού μέσω ενεργοποίησης και δημιουργίας τεχνητού τοπογραφικού αναγλύφου. Η προσβολή πραγματοποιείται με εμβάπτιση του δοκιμίου στο αντιδραστήριο. Στα εξεταζόμενα δοκίμια αλουμινίου 7075-O, πραγματοποιήθηκαν δύο τύποι χημικής προσβολής. Το πρώτο αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το διάλυμα Kellers, με το οποίο αποκαλύπτεται η μορφολογία, το μέσο μέγεθος και η κατανομή φάσεων από στερεοποίηση. Το δεύτερο αντιδραστήριο που χρησιμοποιήθηκε ήταν το διάλυμα Graffs, το οποίο μας βοηθάει να παρατηρήσουμε την κατανομή των κόκκων, την μορφολογία και το μέσο μέγεθος κόκκων.

Το διάλυμα Kellers, με χημική σύσταση:

2ml HF, 3ml HCl, 5ml HNO₃, 190ml H₂O.

Το διάλυμα Graffs, με χημική σύσταση:

84ml H₂O, 15.5ml HNO₃, 0.5ml HF, 3gr Cr₂O₃.

Χρησιμοποιήθηκε αιθανόλη ώστε να σταματήσει η επίδραση του αντιδραστηρίου. Μετά από διαδοχικές δοκιμές που έγιναν, το καλύτερο αποτέλεσμα επιτεύχθηκε με χρόνο προσβολής 45 sec για το διάλυμα Kellers και 90 sec για το διάλυμα Graffs. Σε αυτό το σημείο πρέπει να επισημανθεί ότι τα δοκίμια που προορίζονται για την διάβρωση δεν υπέστησαν χημική προσβολή.

4.8 Εξέταση των δοκιμίων στο μεταλλογραφικό μικροσκόπιο

Το μεταλλογραφικό μικροσκόπιο παρέχει πολλές πληροφορίες για το υλικό που μελετάμε και ιδιαίτερα για την ανάπτυξη του μικρογραφικού ιστού, κυρίως μέγεθος, μορφολογία και κατανομή κόκκων καθώς και διδυμίων που χαρακτηρίζουν τις εδροκεντρωμένες κυβικές δομές .

Ένα απλό μικροσκόπιο, αποτελείται από ένα φακό ή ένα σύστημα φακών που προκαλεί τη σύγκλιση των φωτεινών ακτινών υπό μία μικρή εστιακή απόσταση, ενώ τα σύνθετα μικροσκόπια αποτελούνται από τον προσοφθάλμιο και τον αντικειμενικό φακό, που αποτελούν διπλό σύστημα για τη μεγέθυνση της εικόνας. Βασικό γνώρισμα του μεταλλογραφικού μικροσκοπίου είναι ο ανακλαστήρας. Το φως που προέρχεται από την πηγή, περνά μέσα από αυτόν και οδηγείται μέσω του αντικειμενικού φακού που βρίσκεται πάνω στην τράπεζα του μικροσκοπίου. Συνεπώς, το φως ανακλάται και περνώντας πάλι μέσα από τον αντικειμενικό φακό φθάνει στον προσοφθάλμιο φακό για την παρατήρηση. Το φως που χρησιμοποιείται είναι πολωμένο γι' αυτό το σύστημα συμπληρώνεται από έναν πολωτή.

Τα εξεταζόμενα δοκίμια τοποθετούνται στην τράπεζα του μικροσκοπίου και με μετακίνηση της τράπεζας με ειδικούς μοχλούς διακρίνουμε διάφορες περιοχές του υλικού μας. Οι αντικειμενικοί φακοί είναι προσαρμοσμένοι σε ειδική περιστρεφόμενη διάταξη(revolver) για να μπορούν να παρεμβάλλονται εύκολα στην πορεία των ακτίνων και έχουν διάφορες μεγεθύνσεις για να προσφέρουν καλύτερη παρατήρηση. Επιπλέον, υπάρχουν ειδικά φίλτρα που προσαρμόζονται στην πορεία του φωτός και βοηθούν την παρατήρηση σε ορισμένες περιπτώσεις.

Στο μικροσκόπιο μπορεί να προσαρμοστεί με ειδικό τρόπο φωτογραφική μηχανή ώστε να τραβήξουμε φωτογραφίες που δείχνουν την εικόνα που βλέπει ο παρατηρητής στο μικροσκόπιο. Η πραγματική μεγέθυνση του μικροσκοπίου ισούται με το γινόμενο του αριθμού όλων των φακών συνολικά.

Το οπτικό μικροσκόπιο που υπάρχει στο Εργαστήριο Μεταλλογνωσίας και στο οποίο έγιναν τα πειράματα και η παρατήρηση των δοκιμίων είναι τύπου Carl Zeiss 426126 SL100. Αποτελείται από την πηγή φωτός, τους φακούς που κατευθύνουν τη δέσμη, το διάφραγμα, τον αντικειμενικό και προσοφθάλμιο φακό, το ημιανακλαστικό κάτοπτρο και την τράπεζα του μικροσκοπίου.

4.9 Περίθλαση ακτίνων X (X- Ray Diffraction)

Η τεχνική της περίθλασης ακτίνων-X είναι μία χρήσιμη μέθοδος για την ανάλυση των διαφόρων υλικών. Πρόκειται για μέθοδο που στηρίζεται στην αλληλεπίδραση της ακτινοβολίας με την ύλη και πραγματοποιείται με την εκπομπή δέσμης ακτίνων-X και την ανάκλαση αυτών των ακτίνων. Στα κρυσταλλικά υλικά η απόσταση μεταξύ των πλεγματικών επιπέδων είναι της ίδιας τάξης μεγέθους με το μήκος κύματος της ακτινοβολίας, οπότε κατά την πρόσπτωση δέσμης ακτίνων- X συγκεκριμένου μήκους κύματος λ σε ένα κρυσταλλικό στερεό μπορούν να συμβούν δύο πράγματα. Είναι δυνατόν να έχουμε ενίσχυση της έντασης της ακτινοβολίας στην περίπτωση που οι ανακλώμενες δέσμες δεν είναι ομοφασικές ή να παρατηρείται ενίσχυση της εξερχόμενης ακτινοβολίας αν οι ανακλώμενες δέσμες συμβάλλουν, για κάποια συγκεκριμένη γωνία πρόσπτωσης θ , που λέγεται γωνία Bragg. Η γωνία θ συνδέεται με το μήκος κύματος λ και την διαπλεγματική απόσταση d με την παρακάτω εξίσωση Bragg: $n\lambda = 2d\sin\theta$

όπου n είναι η τάξη της περίθλασης (συνήθως $n = 1$).

Η τεχνική αυτή βασίζεται στην περίθλαση μονοχρωματικής ακτινοβολίας ακτίνων- X, γνωστού μήκους κύματος λ , πάνω στα επίπεδα του κρυσταλλικού πλέγματος των εξαεζόμενων ενώσεων. Ακολουθεί στη συνέχεια ο προσδιορισμός των διαστημάτων d (σταθερά πλέγματος) των επιπέδων.

Όταν μια δέσμη ακτίνων-X προσπίπτει υπό κάποια γωνία θ σε ένα κρυσταλλικό σώμα, τότε η δέσμη αυτή σκεδάζεται από τα κρυσταλλικά επίπεδα του σώματος κατά γωνία θ . Επειδή ένα κρυσταλλικό σώμα αποτελείται από περισσότερα από ένα κρυσταλλικά επίπεδα, θεωρείται ότι το πρώτο τμήμα της προσπίπτουσας ακτινοβολίας σκεδάζεται από το πρώτο κρυσταλλικό επίπεδο, το δεύτερο τμήμα σκεδάζεται από το δεύτερο και τα υπόλοιπα κατά όμοιο τρόπο. Κατά τη μελέτη των προσπιπτουσών ακτινοβολιών, έχει παρατηρηθεί ότι το δεύτερο τμήμα της ακτινοβολίας που προσκρούει στο δεύτερο κρυσταλλικό επίπεδο διανύει μεγαλύτερη απόσταση από αυτή που έχει διανύσει το πρώτο ανακλώμενο τμήμα της δέσμης. Η διαφορά της διαδρομής των δύο αυτών τμημάτων ακτινοβολίας ισούται με $2d\sin\theta$. Όταν η διαφορά της διαδρομής των δύο διαδοχικών τμημάτων της ακτινοβολίας είναι ακέραιο πολλαπλάσιο του μήκους κύματος λ της προσπίπτουσας ακτινοβολίας, τότε εφαρμόζοντας τον παραπάνω νόμο είναι δυνατός ο προσδιορισμός της απόστασης των κρυσταλλικών επιπέδων του σώματος. Το μήκος κύματος λ των ακτίνων-X είναι

γνωστό και έτσι η μόνη άγνωστη παράμετρος στην εξίσωση Bragg είναι η ζητούμενη πλεγματική απόσταση d . Μια τυπική διάταξη περίθλασης ακτίνων- X αποτελείται από πηγή ακτίνων- X με συγκεκριμένο μήκος κύματος, γωνιόμετρο και ανιχνευτή των ακτίνων (απαριθμητής). Με τη μέθοδο αυτή πραγματοποιείται η καταγραφή της έντασης της περιθλώμενης ακτινοβολίας ως συνάρτηση της γωνίας 2θ , οπότε από την από την προηγούμενη εξίσωση υπολογίζονται οι πλεγματικές αποστάσεις (hkl). Συνήθως, τα αποτελέσματα συγκρίνονται με πρότυπα ακτινοδιαγράμματα ορυκτο-διαγνωστικής μεταλλογνωσίας και έτσι προσδιορίζεται το είδος των φάσεων του εκάστοτε υλικού.

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). Με αυτόν τον τρόπο έγινε ποιοτική ανάλυση των δοκιμίων. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το D5000 της εταιρίας SIEMENS.

4.10 Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM)

Η Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης (Scanning Electron Microscopy, SEM) είναι μία από τις σύγχρονες και ευέλικτες μεθόδους ανάλυσης της μικροδομής πολλών υλικών σε οποιαδήποτε φυσική κατάσταση. Η αρχή λειτουργίας της μεθόδου βασίζεται στην αλληλεπίδραση μιας ενεργειακά ισχυρής προσπίπτουσας δέσμης ηλεκτρονίων με το προς εξέταση υλικό. Από αυτήν την αλληλεπίδραση προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τη μετατόπιση των ηλεκτρονίων από τις στοιβάδες των ατόμων των στοιχείων που απαρτίζουν το εξεταζόμενο υλικό. Οι πληροφορίες ανιχνεύονται από διάφορους ανιχνευτές. Ως μέθοδος χρησιμοποιείται ευρύτατα για την ποιοτική και για την ποσοτική αναγνώριση των στοιχείων που εκλύουν ακτίνες X λόγω του μεγάλου βάθους εστίασης και της υψηλής ανάλυσης. Επίσης, σε συνδυασμό με κατάλληλα συστήματα επεξεργασίας χρησιμοποιείται για τη στοιχειακή ανάλυση συγκεκριμένων περιοχών του υπό εξέταση δοκιμίου.

Το SEM χρησιμοποιείται για την εξέταση της μικροδομής στερεών δειγμάτων και για να δίνει εικόνες υψηλού βαθμού διεύθυνσης. Δείχνει διαφορές δυναμικού, μαγνητικά πεδία, διοχετεύσεις ηλεκτρονίων στο δείγμα και μερικές ατέλειες πλέγματος. Επίσης, φαίνονται και τα αποτελέσματα θέρμανσης, ψύξης, κάμψης, ιοντικής χάραξης,

μετακίνησης ηλεκτρονίων και μερικών δυναμικών δράσεων την ώρα που συμβαίνουν. Το SEM μας δίνει δομές εικόνων που ερμηνεύονται συνήθως εύκολα, καθώς επίσης και καθαρές εικόνες τόσο για τέλειες και χαραγμένες περιοχές όσο και για τελείως σκληρές επιφάνειες.

Σε αντίθεση με το οπτικό μικροσκόπιο, που χρησιμοποιεί φακούς για την εστίαση των φωτεινών ακτίνων σε κάποιο δείγμα, το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης κάνει χρήση ηλεκτρομαγνητών για την καθοδήγηση μιας δέσμης ηλεκτρονίων, η οποία παράγει την εικόνα του δοκιμίου σε μια οθόνη. Με την χρήση των ηλεκτρομαγνητών και της δέσμης ηλεκτρονίων ο χρήστης μπορεί να επιτύχει μεγαλύτερη ακρίβεια στο μέγεθος εστίασης και μεγαλύτερη καθαρότητα στην παραγόμενη εικόνα. Ο τρόπος δημιουργίας του ειδώλου του δείγματος παρουσιάζει πολλές ομοιότητες με την αρχή λειτουργίας μιας τηλεόρασης. Η μεγέθυνση που μπορεί να επιτύχει ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης είναι πάρα πολύ μεγαλύτερη από εκείνη ενός οπτικού. Η ανάλυση σε ένα οπτικό μικροσκόπιο μπορεί να μεγεθύνει την εικόνα στο φακό μέχρι και 1000 φορές. Από την άλλη πλευρά η μεγέθυνση σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο μπορεί να φτάσει και τις 1000000.

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο χρησιμοποιεί δέσμη ηλεκτρονίων που σαρώνει την επιφάνεια του εξεταζόμενου δοκιμίου ενώ τα ηλεκτρόνια που εκπέμπονται δημιουργούν ένα οπτικό σήμα μετά τη συλλογή και την ενίσχυσή τους. Η διάταξη αποτελείται από πηγή ηλεκτρονίων που δημιουργεί την αρχική δέσμη που εστιάζεται και οδεύει προς την επιφάνεια του υλικού. Η στήλη της παραγωγής των ηλεκτρονίων λειτουργεί σε συνθήκες κενού ($<10^{-3}$ Pa) τόσο για τη σωστή καθοδήγηση της πρωτογενούς ακτινοβολίας και την αποφυγή συγκρούσεων με τα μόρια του αέρα, όσο και για την ικανοποιητική ποιότητα του εμφανιζόμενου στην οθόνη ειδώλου.

Η δέσμη των ηλεκτρονίων παράγεται στο ανώτερο μέρος του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου, ύστερα από τη θέρμανση (φαινόμενο Joule) λεπτού νήματος βολφραμίου. Στη συνέχεια ακολουθεί μια κατακόρυφη πορεία, διαμέσου της οπτικής στήλης του μικροσκοπίου και εστιάζεται με τη βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών φακών στο παρατηρούμενο δείγμα. Μετά την αλληλεπίδραση της δέσμης με το δοκίμιο, παράγονται δευτερογενή ηλεκτρόνια, τα οποία συλλέγονται από ειδικούς ανιχνευτές και μετατρέπονται σε σήμα που μπορεί να ληφθεί από το σύστημα. Απαραίτητη προϋπόθεση για την εξέταση ενός αντικειμένου στο SEM είναι η ηλεκτρική του αγωγιμότητα. Εάν το προς εξέταση δείγμα έχει μονωτικό χαρακτήρα συνήθως επικαλύπτεται με ένα λεπτό στρώμα αγωγίμου υλικού (π.χ. χρυσού επιστρώματος).

Η διακριτική ικανότητα του ηλεκτρονικού μικροσκοπίου φτάνει μέχρι και τις 300000 φορές μεγέθυνση και τα δοκίμια δεν απαιτούν ιδιαίτερη προετοιμασία για την παρατήρησή τους. Η εκπεμπόμενη - δευτερογενής ακτινοβολία μπορεί να είναι:

- *Ηλεκτρόνια Auger*: Προκύπτουν από την αλληλεπίδραση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τις υποστοιβάδες των επιφανειακών ατόμων, μέχρι βάθος 1 nm και το φάσμα που προκύπτει χρησιμοποιείται για την ανάλυση των επιφανειών.
- *Δευτερογενή ηλεκτρόνια*: Προκύπτουν από την σύγκρουση των πρωτογενών ηλεκτρονίων με τα άτομα της επιφανειακής στοιβάδας και δίνουν πληροφορίες για την τοπογραφία της επιφάνειας.
- *Οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια*: Από τις ελαστικές συγκρούσεις ανάμεσα στα επιφανειακά άτομα και τα πρωτογενή ηλεκτρόνια μπορούν να παραχθούν τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια, με ενέργειες ανάμεσα στα 5 και 50 eV. Αυτά δίνουν πληροφορίες για την σύσταση, κρυσταλλογραφία και την τοπογραφία της επιφάνειας.
- *Ακτίνες X*: Παράγονται από το στρώμα της επιφάνειας του δοκιμίου μέχρι το βάθος το 1 μm και εξαρτώνται από το είδος των ατόμων που βρίσκονται στην επιφάνεια.

4.11 Ηλεκτρονικός μικροαναλυτής στοιχείων (EDAX)

Μια σύγχρονη μέθοδος που παρέχει ποιοτική και ποσοτική ανάλυση ενός υλικού είναι εκείνη που πραγματοποιείται με τη βοήθεια του Ηλεκτρονικού Μικροαναλυτή Στοιχείων (Electron Dispersion X-rays Analysis). Κατά τη μέθοδο αυτή σε ένα ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης, τα ηλεκτρόνια πέφτουν πάνω στις επιφανειακές στοιβάδες του υλικού που μελετάται και από το υλικό εκπέμπεται δευτερογενής ακτινοβολία ακτίνων- X, η οποία και καταγράφεται με ειδικό σύστημα, ενώ στη συνέχεια με πολύπλοκους υπολογισμούς γίνεται ποιοτική και ποσοτική ανάλυση του δείγματος. Με τη συγκεκριμένη μέθοδο το βάθος της εξεταζόμενης περιοχής πλησιάζει τα 10 μm .

4.12 Μικροσκληρότητα

Γενικά, η δοκιμή σκληρότητας πραγματοποιείται με πίεση ενός διεισδυτή γνωστής γεωμετρίας και μηχανικών ιδιοτήτων στο υπό μελέτη δοκίμιο. Ο διεισδυτής μπορεί να είναι σφαιρικός (Brinell), κωνικός (Rockwell), ή να έχει μορφή πυραμίδας (Vickers και Knoop). Όταν οι μετρήσεις σκληρότητας γίνονται με εφαρμογή πολύ μικρών φορτίων της τάξης των μερικών δεκάδων γραμμαρίων, τότε αυτές καλούνται μικροσκληρομετρήσεις. Στα πειράματα της παρούσας διπλωματικής εργασίας πραγματοποιήθηκαν μετρήσεις μικροσκληρότητας με τη μέθοδο Vickers. Κατά τη μικροσκληρομέτρηση Vickers χρησιμοποιείται ως διεισδυτής πυραμίδα διαμαντιού τετραγωνικής βάσης με γωνία κορυφής $\alpha=136^\circ$ και γνωστή δύναμη που κυμαίνεται από 5-1000gr (Σχήμα 6.10). Η δύναμη εφαρμόζεται σταδιακά και η επαφή με την επιφάνεια του δοκιμίου διαρκεί 10-20 δευτερόλεπτα. Η δύναμη πρέπει να είναι γνωστή επακριβώς (αναφορά στο πρότυπο ASTM E 384 σε ό,τι αφορά τις ανοχές). Μετά την αφαίρεση της δύναμης μετρούνται οι δυο διαγώνιοι και χρησιμοποιείται ο μέσος όρος για τον υπολογισμό της σκληρότητας κατά Vickers σύμφωνα με τη σχέση:

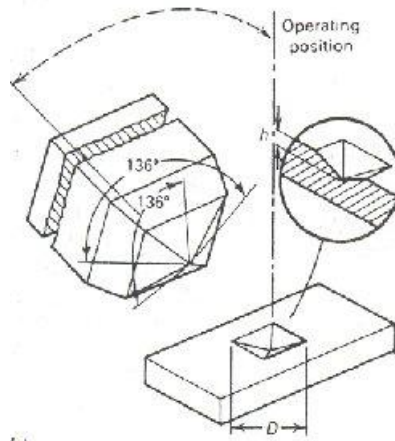
$$HV = \frac{2000 \times P \times \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right)}{d^2} = \frac{1854,4 \times P}{d^2},$$

όπου:

d: μέσος όρος διαγωνίων σε μm .

α : γωνία κορυφής = 136°

P: δύναμη σε gr.



Εικόνα 4.12.1.: Σχηματική αναπαράσταση μικροσκληρομέτρησης Vickers.

Η διαδικασία που ακολουθείται έχει ως εξής: τοποθετείται το δείγμα στην τράπεζα του οργάνου και μέσω του μικροσκοπίου που διαθέτει γίνεται εστίαση μέχρι να διακριθεί καθαρά η μικροδομή του δείγματος. Μετά προγραμματίζεται με όλες τις παραμέτρους που χρειάζεται και επιλέγεται ο χρόνος που θα διαρκέσει η διείσδυση, καθώς και το φορτίο που θα ασκήσει η πυραμίδα στην επιφάνεια του δοκιμίου. Γίνεται εστίαση στην περιοχή που είναι επιθυμητή η μέτρηση της σκληρότητας και αντικαθίσταται ο φακός του μικροσκοπίου με τον διεισδυτή. Πατώντας το κουμπί start η πυραμίδα διεισδύει στην επιφάνεια του υλικού δημιουργώντας ένα αποτύπωμα. Γυρίζοντας πάλι στο μικροσκόπιο υπολογίζονται (με τη βοήθεια γραμμών) οι διαγώνιοι της πυραμίδας που έχει σχηματιστεί. Τέλος, το λογισμικό υπολογίζει από τις τιμές των διαγώνιων τις τιμές σκληρότητας σε HVN (Hardness Vickers Number). Κρίνεται αναγκαίο στις πρώτες μετρήσεις να δοκιμάζονται διάφορες τιμές τόσο για το φορτίο όσο και για το χρόνο ώστε να κρίνεται πιο αποτύπωμα εξυπηρετεί καλύτερα. Το μικροσκληρόμετρο που χρησιμοποιήθηκε είναι το τύπου Shimadzu HVM-2000 (φορτίο 100 gr) στο διεισδυτικό μηχάνημα για 10 sec

4.13 Μέτρηση της επιφανειακής τραχύτητας των δοκιμίων

Η τραχύτητα μίας επιφάνειας οφείλεται σε ανωμαλίες που μπορεί να έχει η επιφάνεια από την προέλευση της ή λόγω διάφορων διεργασιών που έχει υποστεί. Ένα υλικό που δεν έχει υποστεί λείανση παρουσιάζει μεγαλύτερη τραχύτητα από ένα λειασμένο, ενώ αν το υλικό έχει στιλβωθεί η τραχύτητα του είναι αμελητέα και η ποιότητα της επιφάνειας εξαιρετικά καλή.

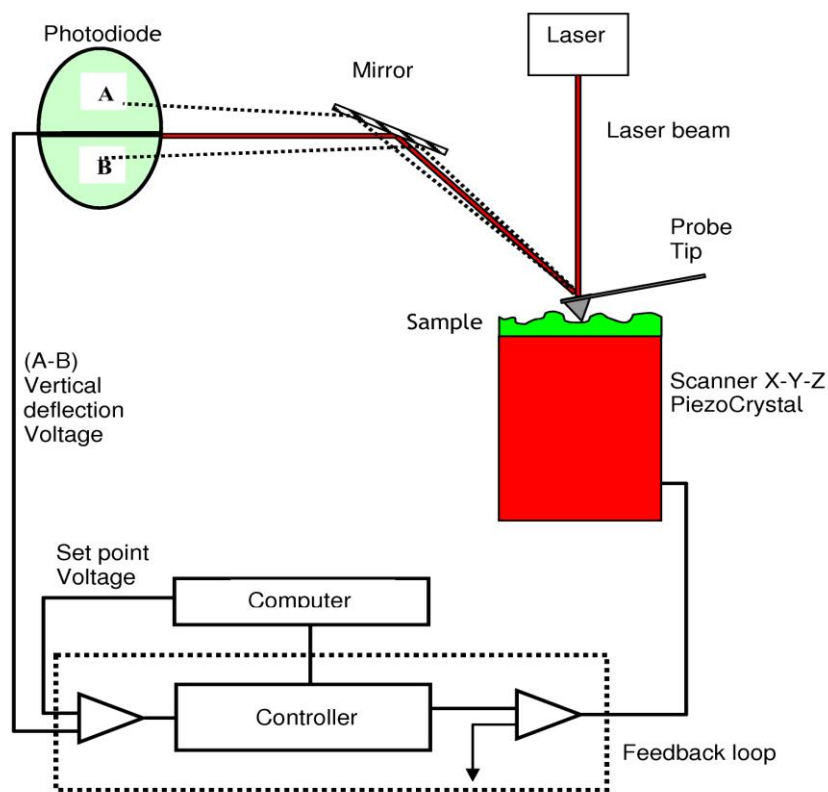
Η τραχύτητα των δοκιμίων μετρήθηκε με ειδικό όργανο, το τραχύμετρο διαθέτει ακίδα που ακουμπά στην επιφάνεια και δίνει την τραχύτητα της σε μμ.

Μικροσκοπία Ατομικής Δύναμης (AFM)

Η μέθοδος της μικροσκοπίας ατομικής δύναμη έχει επικρατήσει κυρίως λόγω του γεγονότος ότι εφαρμόζεται με την ίδια άνεση τόσο σε μονωτές όσο και σε αγωγούς ή ημιαγωγούς.

Η διαδικασία για την λήψη της τοπογραφίας με το AFM φαίνεται στο παρακάτω σχήμα και μπορεί να περιγραφεί με τα παρακάτω βήματα:

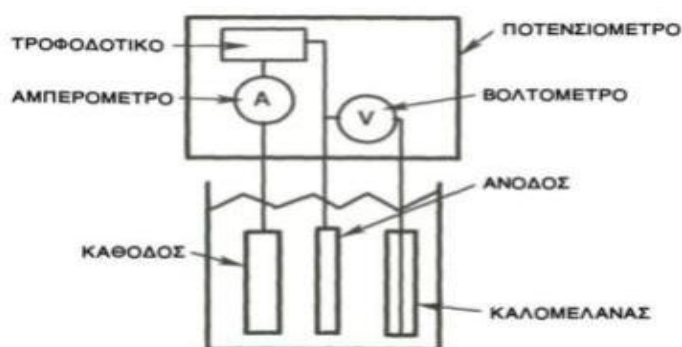
1. Καθώς η ακίδα σαρώνει το δείγμα, λόγω των ανωμαλιών στην επιφάνεια, ασκούνται διαφορετικές δυνάμεις που αναγκάζουν τον πρόβολο (cantilever) να λυγίζει.
2. Μια δέσμη Laser ανακλάται στο πίσω μέρος του πρόβολου καταλήγοντας σε μια φωτοδιόδο . Οι αποκλίσεις της ακίδας (λόγω της τοπογραφίας) ανιχνεύονται και καταγράφονται υπό μορφή τάσης στην έξοδο της φωτοδιόδου. Η δύναμη μεταξύ ακίδας και δείγματος καθορίζεται από την τάση στη φωτοδιόδο.



3. Αρχικά προεπιλέγεται μια τάση (setpoint) της οποίας η τιμή μεταβάλλεται εξαιτίας του ανάγλυφου της επιφάνειας κατά την διάρκεια της σάρωσης. Η τοπογραφία της επιφάνειας λαμβάνεται με την απαίτηση η τάση (άρα και η δύναμη μεταξύ δείγματος-ακίδας) να διατηρείται σταθερή.
4. Στη συνέχεια η τάση οδηγείται σε έναν ελεγκτή (Controller), όπου υπάρχει η δυνατότητα μέσω ενός Η/Υ να μεταβληθεί. Ο ελεγκτής επικοινωνεί με τον scanner επιβάλλοντας του να ανέβει ή να κατέβει ώστε **η εν λόγω τάση άρα και δύναμη μεταξύ ακίδας δείγματος να παραμένει σταθερή.**
5. Με απλά λόγια ο πιεζοκρύσταλλος "αντιλαμβάνεται", μέσω του κυκλώματος ανάδρασης, την μετατόπιση της δέσμης του Laser στη φωτοδίοδο και μετακινείται ανάλογα κατά z ώστε να επαναφέρει την δέσμη στην αρχική της θέση (Setpoint). Έτσι σταθεροποιείται και η δύναμη ακίδας-δείγματος.
6. Η μετατόπιση του πιεζοκρυστάλλου κατά z στην θέση (x,y), καταγράφεται από Η/Υ και λαμβάνεται η τοπογραφία της επιφάνειας του δείγματος.

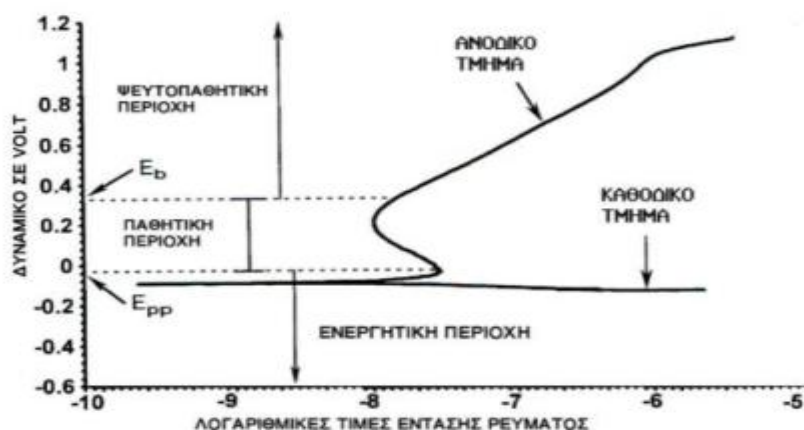
4.14 Δοκιμή διάβρωσης (Ποτενσιοδυναμική)

Στην ποτενσιοδυναμική διάβρωση μελετάμε την συμπεριφορά του υλικού σε ένα εύρος τιμών δυναμικού. Για την πραγματοποίηση της διάβρωσης μπορούμε να χρησιμοποιήσουμε την ακόλουθη διάταξη, που είναι ευρύτερα γνωστή ως γαλβανικό κελί.



Εικόνα 4.14.1.: Διάταξη γαλβανικού κελιού.

Αυτή η διάταξη αποτελείται από τρία ηλεκτρόδια. Το ένα είναι το ηλεκτρόδιο που θα αποτελέσει την άνοδο(δοκίμιο που πρόκειται να διαβρωθεί), το δεύτερο είναι η κάθοδος(χρησιμοποιείται για να επιταχύνει την διάβρωση) και το τρίτο είναι το ηλεκτρόδιο αναφοράς(ηλεκτρόδιο καλομέναλα). Με την βοήθεια του ποτενσιοστάτη καταγράφουμε την διαφορά δυναμικού ανάμεσα στην άνοδο και το ηλεκτρόδιο αναφοράς, καθώς και το ρεύμα που δημιουργείται λόγω διαφοράς δυναμικού ανάμεσα σε άνοδο και κάθοδο. Η ποτενσιοδυναμική διάβρωση χρησιμοποιήθηκε για τη μελέτη της αντοχής σε διάβρωση των δοκιμίων σε διάλυμα NaCl 0.1M με pH = 5.5. Μία πρότυπη καμπύλη ποτενσιοδυναμικής πόλωσης φαίνεται στο σχήμα 6.12.1 . Το δυναμικό σάρωσης ορίζεται σε συγκεκριμένο εύρος τιμών χαμηλότερα και υψηλότερα από την τιμή του OCP. Οι διαφορές δυναμικού μεταξύ ανόδου και ηλεκτρόδιου αναφοράς (καλομέλανας SCE) και οι διαφορές έντασης ρεύματος μεταξύ ανόδου και καθόδου καταγράφονται στον ποτενσιοστάτη. Τα δεδομένα επεξεργάζονται από ειδικά προγράμματα (softcorrIII) στον υπολογιστή και σχηματίζεται μία ποτενσιοδυναμική καμπύλη όπως είναι η ακόλουθη:



Εικόνα 4.14.2: Ποτενσιοδυναμική καμπύλη διάβρωσης

Στην καμπύλη παρατηρούμε τα ακόλουθα τμήματα:

Ανοδικό Τμήμα: Το δοκίμιο σε αυτό το τμήμα της καμπύλης διαβρώνεται, λειτουργεί δηλαδή ως δέκτης ηλεκτρονίων.

Καθοδικό Τμήμα: Το δοκίμιο σε αυτό το τμήμα της καμπύλης λειτουργεί ως δέκτης θετικά φορτισμένων ιόντων και δε διαβρώνεται. Σε αυτό το τμήμα γίνεται εισδοχή κατιόντων (π.χ. H^+).

Ενεργητική περιοχή: Κατά αυτό το στάδιο το δοκίμιο διαβρώνεται με πολύ γρήγορο ρυθμό. Η ένταση του ρεύματος αυξάνεται με την αντίστοιχη αύξηση του δυναμικού.

Παθητική περιοχή: Ο ρυθμός διάβρωσης του δοκιμίου στο κομμάτι αυτό της καμπύλης είναι αμελητέος. Η ερμηνεία αυτής της συμπεριφοράς έγκειται στο γεγονός ότι η πυκνότητα ρεύματος διάβρωσης του μετάλλου μέσα στο διαβρωτικό περιβάλλον, διάλυμα χλωριούχου νατρίου, σταθεροποιείται σε χαμηλές τιμές λόγω σχηματισμού στην επιφάνεια του, ενός στρώματος προϊόντων διάβρωσης που εμποδίζουν την περαιτέρω διάλυση του μετάλλου. Με τον τρόπο αυτό το μέταλλο παθητικοποιείται και η παραμονή του στο διάλυμα δεν επιφέρει περαιτέρω διάβρωση. Η παθητική περιοχή χαρακτηρίζεται πάντα από την μείωση της έντασης του ρεύματος διάβρωσης με αντίστοιχη αύξηση της τάσης.

Ψευδοπαθητική περιοχή: Σε αυτό το κομμάτι της καμπύλης το προστατευτικό στρώμα που είχε σχηματιστεί σπάει και η διάβρωση συνεχίζεται με αυξανόμενο ρυθμό (με την αύξηση του δυναμικού αυξάνεται ελαφρώς και το ρεύμα διάβρωσης).

Δυναμικό παθητικοποίησης E_{pp} (primary passivation potential): για τιμές δυναμικού μεγαλύτερες από αυτήν ο ρυθμός διάβρωσης είτε σταθεροποιείται είτε μειώνεται με αντίστοιχη αύξηση του δυναμικού (αρχή της παθητικής περιοχής).

Δυναμικό E_b : για τιμές δυναμικού μεγαλύτερες από αυτήν ο ρυθμός διάβρωσης αυξάνεται με αντίστοιχη αύξηση του δυναμικού (τέλος παθητικής περιοχής).

Open circuit potential (OCP): είναι η τιμή εκείνη του δυναμικού για την οποία το προς διάβρωση δοκίμιο μετατρέπεται από κάθοδο σε άνοδο, αρχίζει δηλαδή το φαινόμενο της διάβρωσης. Η τιμή του O.C.P. αρχικά μεταβάλλεται συναρτήσει του χρόνου, όταν το δοκίμιο βυθιστεί στο διάλυμα του ηλεκτρολύτη. Αυτό οφείλεται στο ότι χρειάζεται κάποιο χρονικό διάστημα προκειμένου να μεταβληθεί το προστατευτικό στρώμα του υλικού που είχε σχηματιστεί στις ατμοσφαιρικές συνθήκες και να σχηματιστεί καινούριο που να ανταποκρίνεται στις καινούριες πλέον συνθήκες. Ο χρόνος που χρειάζεται για να "προσαρμοστεί" το υλικό στις νέες συνθήκες σχηματίζοντας νέο προστατευτικό στρώμα καθορίζει την τιμή του O.C.P. Το όργανο που χρησιμοποιήθηκε είναι το Versa Stat II και οι παράμετροι για τη δοκιμή διάβρωσης είναι οι ακόλουθες:

- Εύρος του δυναμικού. Το εύρος σάρωσης σε όλες τις διαβρώσεις ήταν από - 1,2V ως 1,4V.
- Τύπος ηλεκτροδίου που χρησιμοποιήθηκε. Στα πειράματα χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρόδιο καλομέλανα (S.C.E.)
- Ο ρυθμός διάβρωσης του δείγματος, 0,8 mV/sec.

Το pH του διαλύματος NaCl 0,1 M ήταν 5,5.

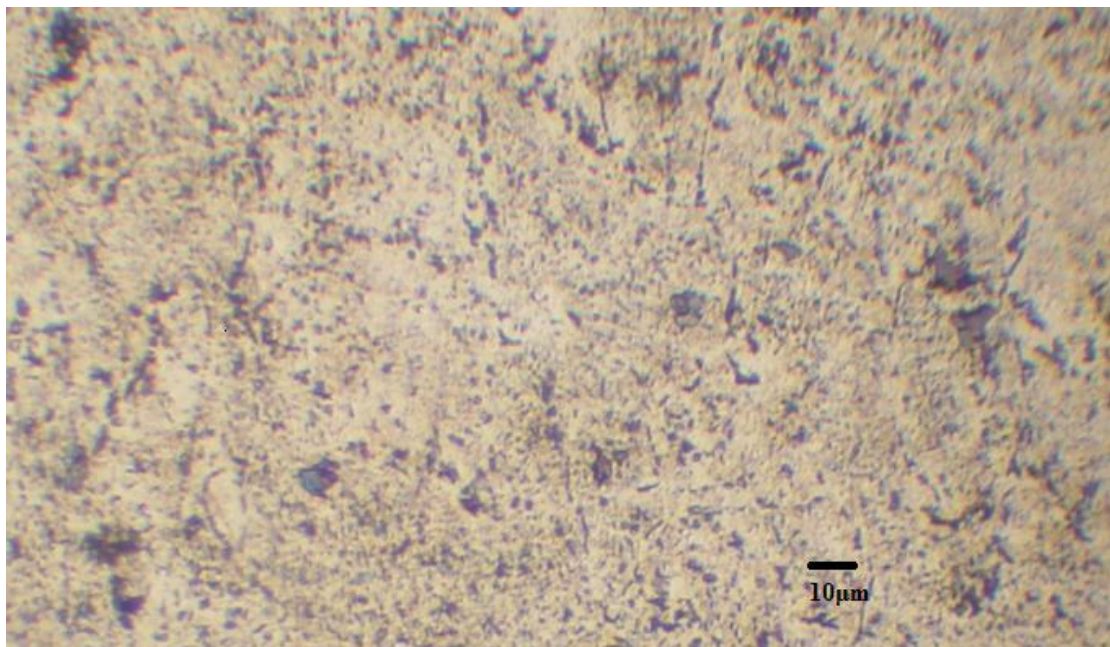
5. ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΑ ΑΠΟΤΕΛΕΣΜΑΤΑ- ΣΥΖΗΤΗΣΗ

5.1 ΜΗ ΕΛΑΣΜΕΝΟ ΔΟΚΙΜΙΟ ΠΑΧΟΥΣ 3.15mm Al7075-O

5.1.1 ΟΠΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

Πριν από την παρατήρησή τους στο οπτικό μικροσκόπιο, τα δοκίμια υποβλήθηκαν σε χημική προσβολή με σκοπό να αποκαλυφθεί η μικρογραφική δομή μέσω ενεργοποίησης τεχνητού τοπογραφικού αναγλύφου. Η χημική προσβολή πραγματοποιηθηκε διακριτά με τα διαλύματα Kellers (2ml HF, 3ml HCl, 5ml HNO₃, 190ml H₂O) και Graffs (84ml H₂O, 15.5ml HNO₃, 0.5ml HF, 3gr Cr₂O₃), όπως προαναφέρθηκε στο πειραματικό μέρος. Το πρώτο αντιδραστήριο κρίθηκε κατάλληλο για την ταυτοποίηση των ομάδων φάσεων από στερεοποίηση ενώ το δεύτερο για την απόδοση της κατανομής του μέσου μεγέθους κόκκων της εδροκεντρωμένης κυβικής μήτρας αλουμινίου.

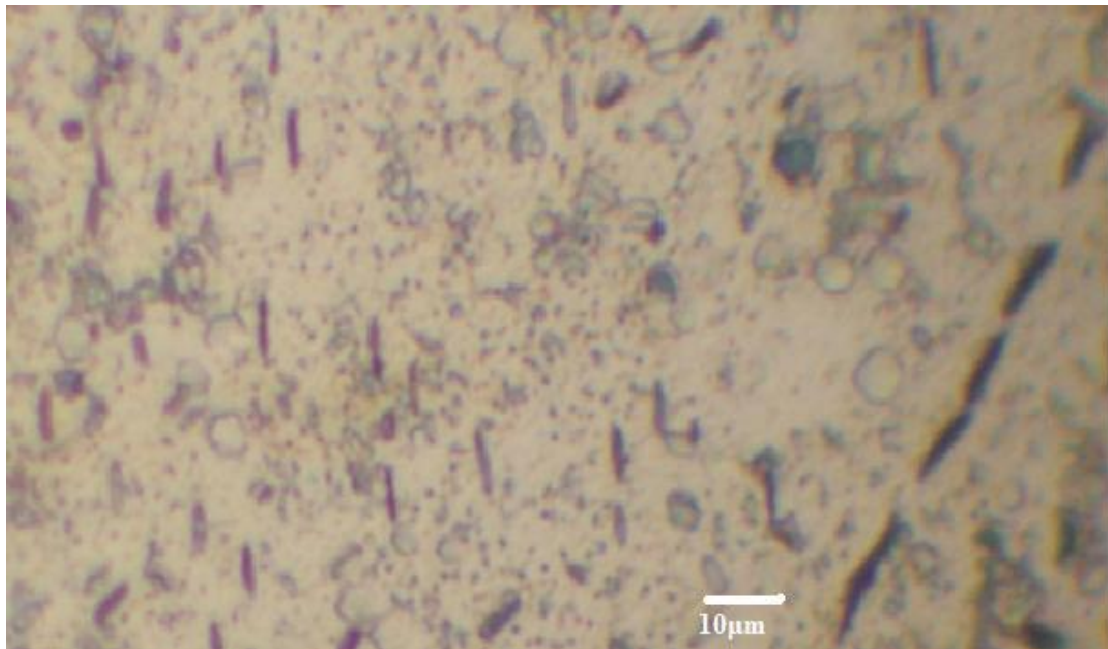
Αρχικό δοκίμιο κράματος αλουμινίου 7075-O πάχους 3.15mm έπειτα από χημική προσβολή σε διάλυμα Kellers(2ml HF, 3ml HCl, 5ml HNO₃, 190ml H₂O) για 45 sec.



Εικόνα 5.1.1.1 : Μεταλλογραφική παρατήρηση μέσω του οπτικού μικροσκοπίου του μικρογραφικού ιστού.

Στην εικόνα 5.1.1.1. παρατηρείται η μορφολογία και η κατανομή των φάσεων στερεοποίησης του κράματος αλουμινίου 7075-O με πάχος 3.15mm. Οι ομάδες φάσεων από στερεοποίηση $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ και $Al_{0.93}Cu_{1.07}Mg$ χαρακτηρίζονται από ετερογενή διασπορά και διαφορετικό μέσο μέγεθος ανάπτυξης. Οι θέσεις φύτρωσης και οι συνθήκες γεινίασης των φάσεων αυτών σε σχέση με την μήτρα θα προσδιορισθούν εκτενέστερα με την χρήση της Ηλεκτρονικής Μικροσκοπίας Σάρωσης.

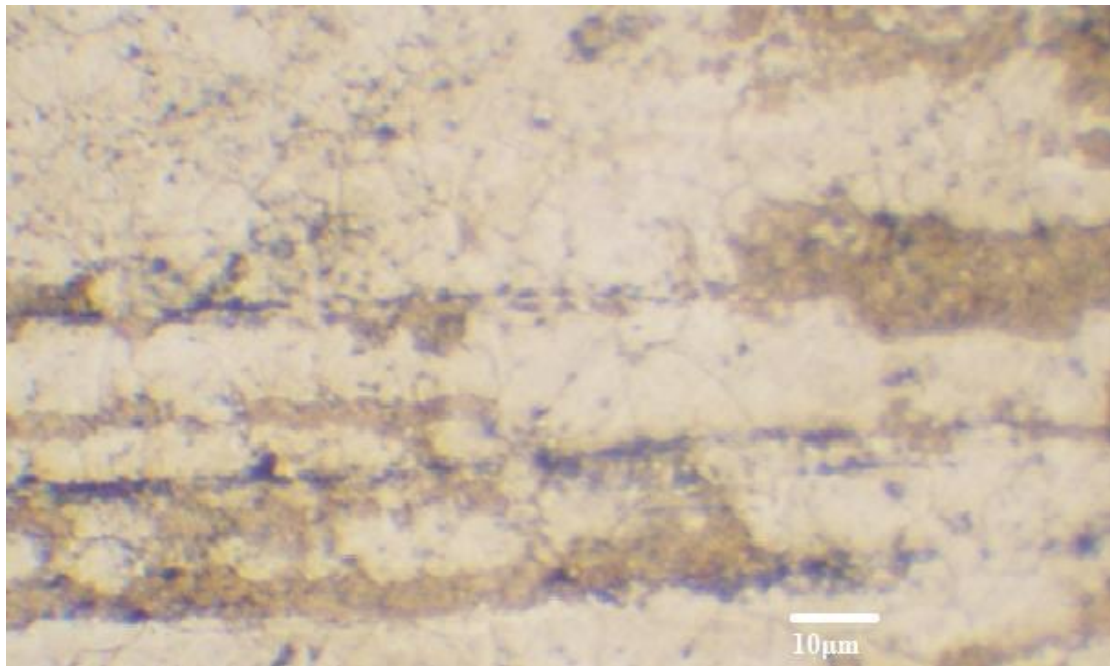
Αρχικό δοκίμιο κράματος αλουμινίου 7075-O πάχους 3.15mm έπειτα από χημική προσβολή σε διάλυμα Kellers(2ml HF, 3ml HCl, 5ml HNO₃, 190ml H₂O) για 45 sec.



Εικόνα 5.1.1.2.: Μεταλλογραφική παρατήρηση μέσω οπτικού μικροσκοπίου του μικρογραφικού ιστού.

Στην εικόνα 5.1.1.2. παρατηρείται η πολυκρυσταλλική ανάπτυξη στερεού διαλύματος αντικατάστασης αλουμινίου παρουσία ανομοιόμορφης κατανομής ομάδων φάσεων από στερεοποίηση διαφορετικής μορφολογίας (πλακοειδής-βελονοειδής). Σημειώνεται το ιδιαίτερα υψηλό κλάσμα όγκου συμμετοχής των φάσεων αυτών ιδιαίτερα σε τριπλά σημεία συνάντησης ορίων κόκκων.

Αρχικό δοκίμιο κράματος αλουμινίου 7075-O πάχους 3.15mm έπειτα από χημική προσβολή σε διάλυμα Graffs (84ml H₂O, 15.5ml HNO₃, 0.5ml HF, 3gr Cr₂O₃) για 90 sec.

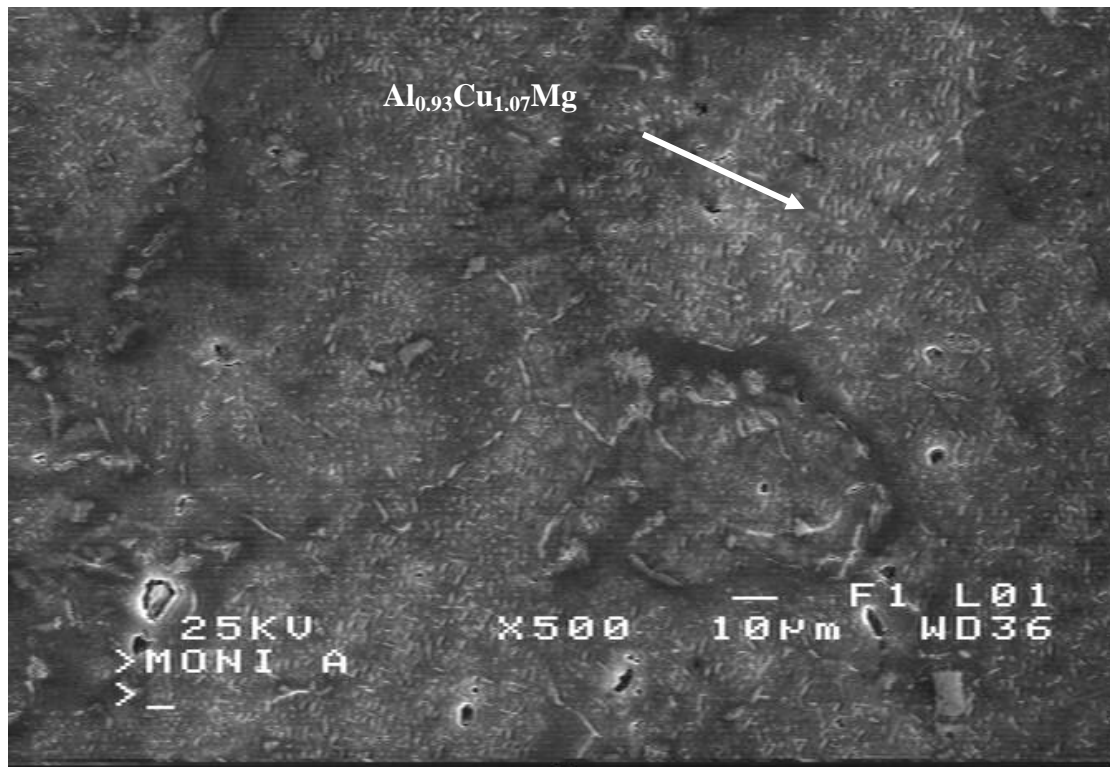


Εικόνα 5.1.1.3.: Μεταλλογραφική παρατήρηση μέσω οπτικού μικροσκοπίου του μικρογραφικού ιστού.

Στην εικόνα 5.1.1.3. Παρατηρείται η ανάπτυξη πολυγωνικών ισαξονικών κόκκων εδροκεντρωμένης κυβικής δομής παράλληλα στο διαμήκη άξονα θερμοπλαστικής διαμόρφωσης. Η κατανομή του μέσου μεγέθους του πολυκρυσταλλικού αυτού υλικού κρίνεται σχετικά ομοιόμορφη (10-15 μm) ενώ παράλληλα ευδιάκριτοι είναι οι προτιμητέοι κρυσταλλογραφικοί προσανατολισμοί ανάπτυξης. Σημειώνεται ότι δεν επισημάνθηκε συμμετοχή συστήματος μικροδιδυμίων. Οι διακυμαινόμενοι χρωματισμοί οφείλονται σε ενεργειακά αναβαθμισμένες περιοχές της μονοφασικής μήτρας (με διαφορετικό ποσοστό ενδοτράχυνσης) που χαρακτηρίζονται από άλλο ρυθμό προσβολής.

5.1.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ

Στις φωτογραφίες που ακολουθούν παρατηρείται ο μικρογραφικός ιστός του κράματος αλουμινίου 7075-O με πάχος 3.15mm. Παρατηρείται η μητρική φάση του κράματος καθώς και η διασπορά, μορφολογία και μέσο μέγεθος ανάπτυξης ομάδων φάσεων από στερεοποίηση.



Εικόνα 5.1.2.1. πισσοκεδαζόμενων ηλεκτρονίων όπου μέσω αντίθεσης πεδίου παρατηρείται η κατανομή και η μορφολογία κόκκων της μητρικής φάσης, καθώς και οι θέσεις φύτρωσης και ανάπτυξης δύο ξεχωριστών ομάδων φάσεων από στερεοποίηση.

Από την παραπάνω εικόνα παρατηρείται κατά κύριο λόγο περικρυσταλλική διακόσμηση (decoration) ορίων κόκκων από φάσεις στερεοποίησης βελονοειδούς μορφολογίας με στοιχειομετρική αναλογία $Al_{0.93}Cu_{1.07}Mg$ (όπως θα αποδοθεί από EDS και XRD). Παράλληλα διακρίνεται συμμετοχή δεύτερης ομάδας φάσης από στερεοποίηση, χονδρομερούς με πλακοειδή μορφολογία. Η φάση αυτή χαρακτηρίζεται από ανοιχτόχρωμη αντίθεση πεδίου με στοιχειομετρική χημική αναλογία $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ (όπως θα ταυτοποιηθεί από EDS και XRD).

Χημικά στοιχεία	% κ.β.
Al	91.05
Zn	5.2
Mg	2.2

Cu	1.4
Fe	0.15

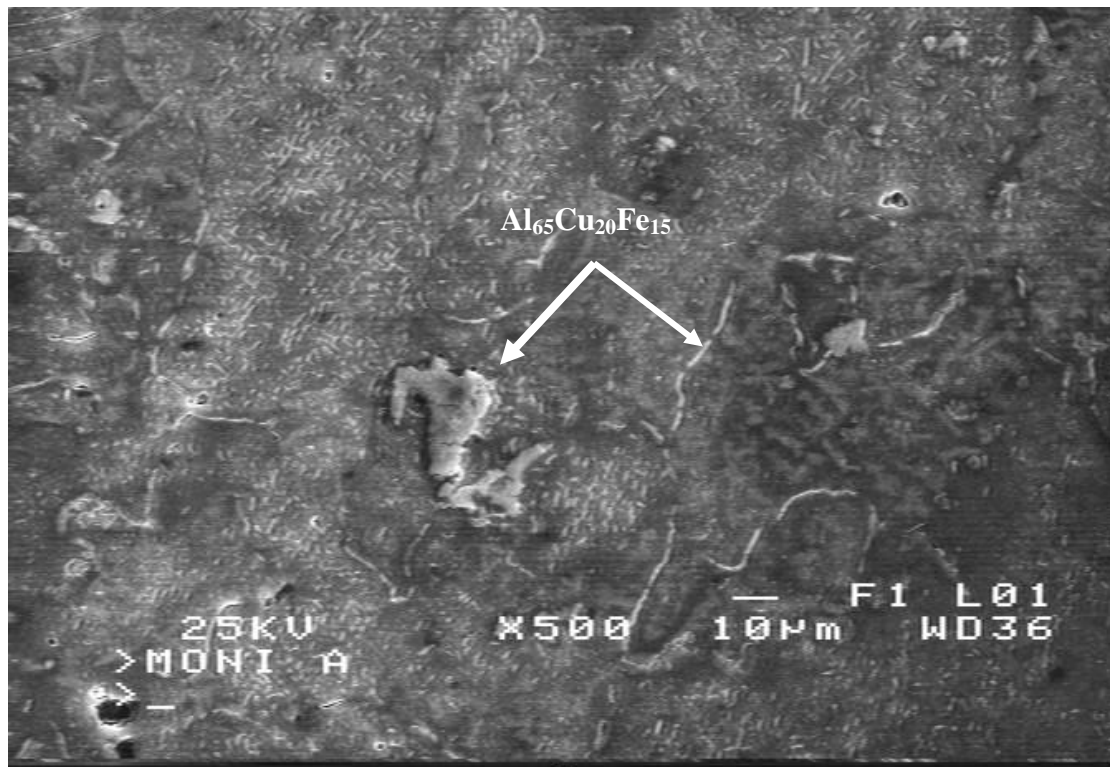
Πίνακας 5.1.2.1.: Σημειακή στοιχειομετρική χημική ανάλυση εδροκεντρωμένης κυβικής μήτρας στερεού διαλύματος αλουμινίου.

Χημικά στοιχεία	% κ.β.
Al	95.75
Mg	1.13
Cu	3.12

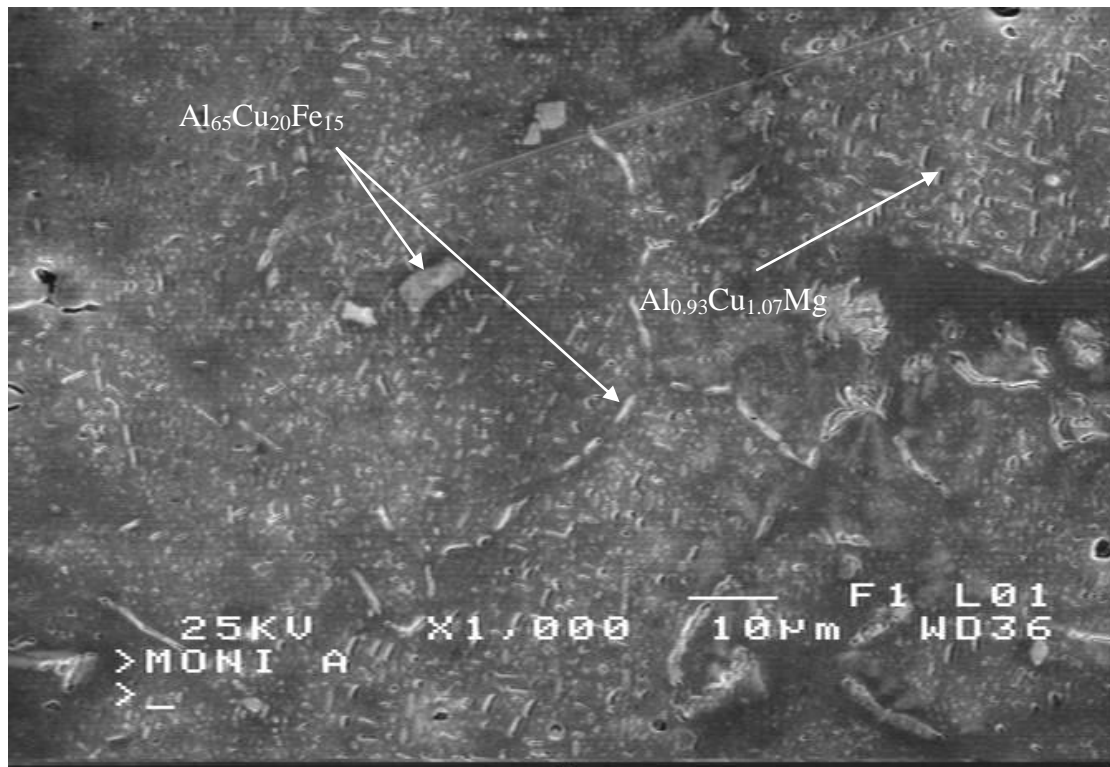
Πίνακας 5.1.2.2.: Σημειακή στοιχειομετρική χημική ανάλυση σε ομάδα φάσης από στερεοποίηση σκουρόχρωμης αντίθεσης πεδίου $Al_{0.93}Cu_{1.07}Mg$ (βελονοειδής μορφολογία).

Χημικά στοιχεία	% κ.β.
Al	68.43
Fe	8.94
Cu	22.63

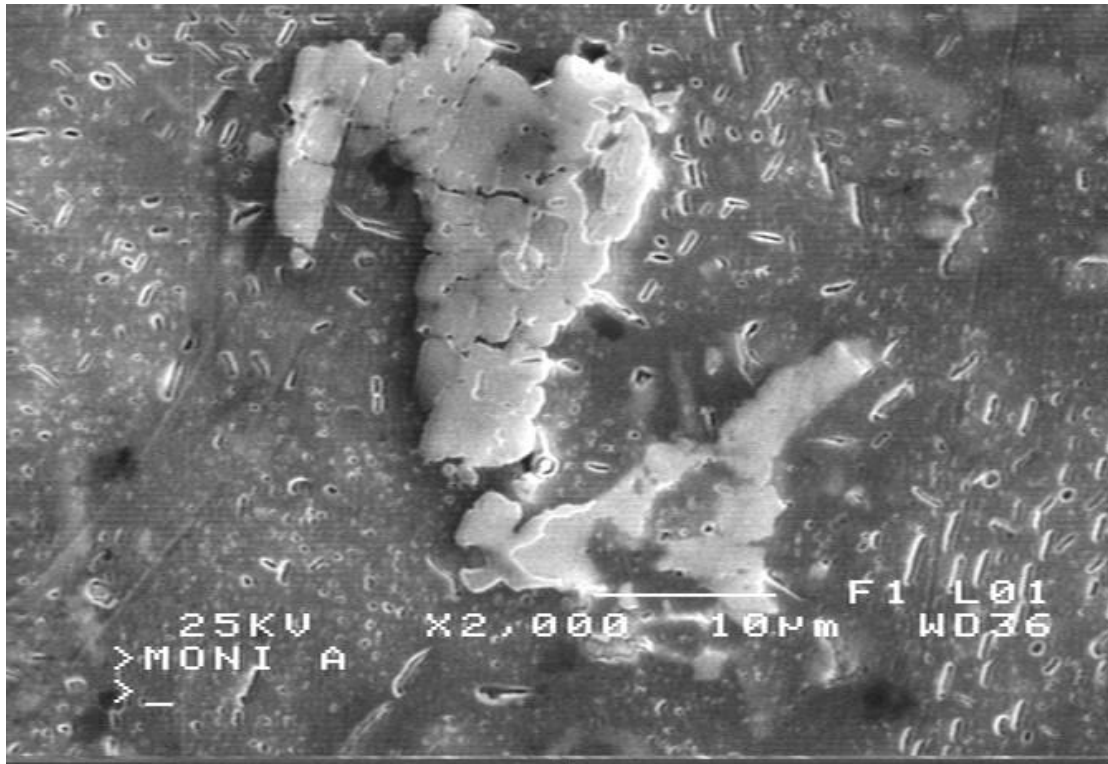
Πίνακας 5.1.2.3.: Σημειακή στοιχειομετρική χημική ανάλυση σε ομάδα φάσης από στερεοποίηση ανοιχτόχρωμης αντίθεσης πεδίου $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ (πλακοειδής μορφολογία).



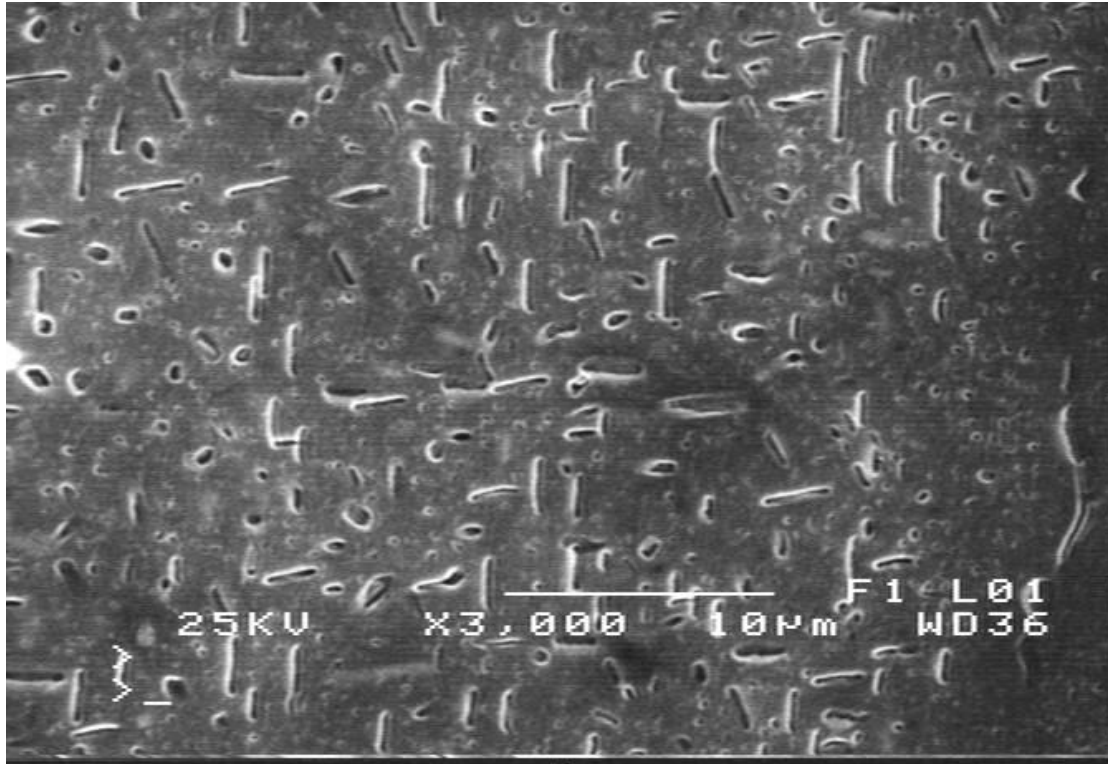
Εικόνα 5.1.2.2.: Μικρογραφικός ιστός ανάπτυξης μητρικής φάσης στερεού διαλύματος αλουμινίου και φάσεων από στερεοποίηση. Ευδιάκριτη είναι η ανομοιογενής κατανομή μέσου μεγέθους κόκκων καθώς και η περικρυσταλλική και ενδοκρυσταλλική ανάπτυξη ομάδων φάσεων από στερεοποίηση. Χαρακτηριστική είναι η παρουσία χονδροειδούς ενδοκρυσταλλικής φάσης $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ πλακοειδούς μορφολογίας.



Εικόνα 5.1.2.3.: Εικόνα πισοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων όπου διακρίνεται η διακόσμηση τριπλού σημείου συνάντησης ορίων των κόκκων από συνεχείς σχηματισμούς ομάδας φάσης στερεοποίησης $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$. Επιπρόσθετα ταυτοποιείται η κατανομή βελονοειδούς μορφολογίας φάση από στερεοποίηση $Al_{0.93}Cu_{1.07}Mg$. Το κλάσμα όγκου αυτής ενδοκρυσταλλικά χαρακτηρίζεται κατά τόπους ιδιαίτερα αυξημένο.



Εικόνα 5.1.2.4.: Ανοιχτόχρωμη αντίθεση πεδίου χονδρομερούς φάσης από στερεοποίηση στοιχειομετρικής χημικής αναλογίας $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$. Η φάση αυτή χαρακτηρίζεται από πλακοειδή μορφολογία και παραλληλισμένες συνθήκες φύτρωσης ομάδων φάσεων βελονοειδούς μορφολογίας.



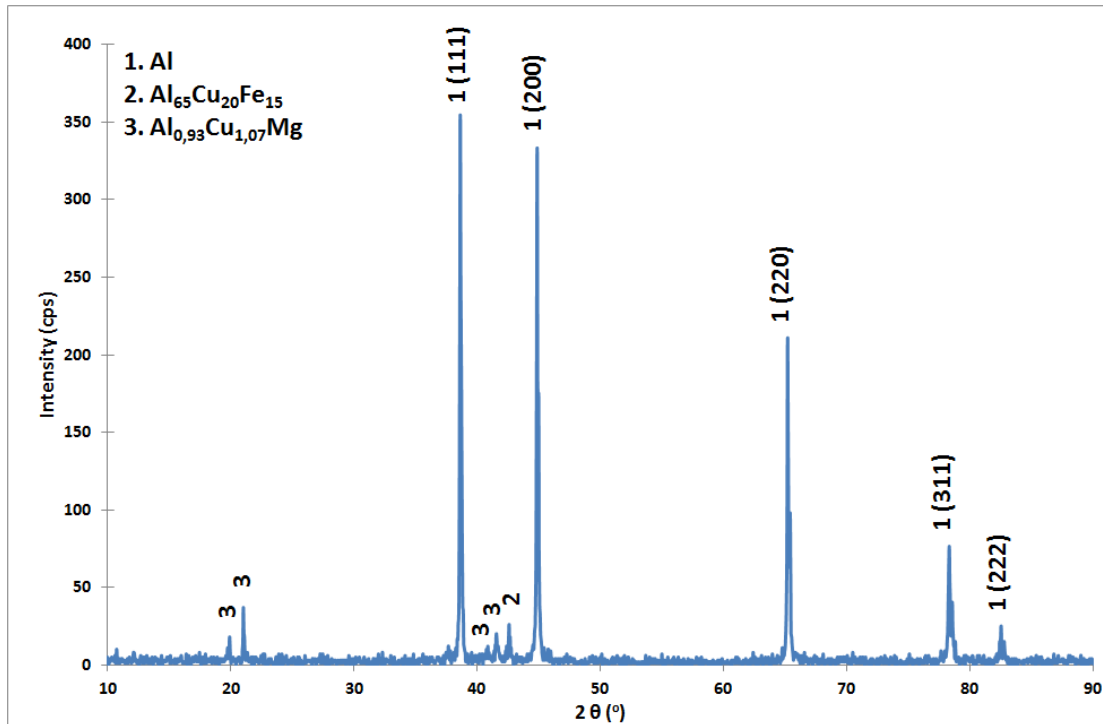
Εικόνα 5.1.2.5.: Εικόνα πειροσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων όπου παρατηρείται μέσω σκουρόχρωμης αντίθεσης πεδίου η κάθετη μεταξύ τους ανάπτυξη ομάδας φάσεων βελονών $Al_{0.93}Cu_{1.07}Mg$ σε ενδοκρυσταλλικές θέσεις φύτρωσης.



Εικόνα 5.1.2.6.: Φυλλοειδής ανάπτυξη ομάδας φάσεων από στερεοποίηση $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ που χαρακτηρίζεται από περιορισμένο κλάσμα όγκου και εμφανίζεται σε ενδοκρυσταλλικές θέσεις φύτρωσης.

5.1.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (X-Ray Diffraction)

Μέσω της περιθλασιμετρίας ακτίνων X πραγματοποιήθηκε δομικός χαρακτηρισμός σε επίπεδο μακροκλίμακας του κράματος αλουμινίου 7075-O. Ταυτοποιήθηκε η μητρική φάση εδροκεντρωμένης κυβικής δομής στερεού διαλύματος αντικατάστασης αλουμινίου με ταυτόχρονη συμμετοχή περιορισμένου κλάσματος όγκου ομάδων φάσεων από στερεοποίηση. Οι ομάδες φάσεων από στερεοποίηση χαρακτηριζόντουσαν από στοιχειομετρική χημική αναλογία $Al_{0.93}Cu_{1.07}Mg$, $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$. Επιπρόσθετα προσδιορίστηκε ο προτιμητέος κρυσταλλογραφικός ιστός ανάπτυξης της μητρικής φάσης στα επίπεδα χαμηλής ενέργειας ενεργοποίησης ολίσθησης όπως αυτά απεικονίζονται στο ακτινοδιάγραμμα.



Διάγραμμα 5.1.3.1.: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας ακτίνων- X για το δοκίμιο κράματος Al 7075-O πάχους 3.15mm

Προσεγγιστικός προσδιορισμός του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού του κράματος αλουμινίου 7075-O χωρίς έλαση πραγματοποιήθηκε με την μέτρηση της έντασης των κορυφών του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X. Η ανάπτυξη κρυσταλλογραφικών προσανατολισμών δύναται να οδηγήσει σε κατευθυνόμενη αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων του κράματος. Οι προσανατολισμοί αυτοί μπορούν να διαφοροποιηθούν σημαντικά με την επιβολή θερμικών κατεργασιών αποκατάστασης, μερικής και ολικής ανακρυστάλλωσης.

Για κάθε μία από τις κορυφές χρησιμοποιήθηκε ο ακόλουθος τύπος [12]:

$$R_{(hkl)} = (I_{(hkl)} / \sum I_{(hkl)}) \times 100$$

Όπου $R_{(hkl)}$: είναι το ποσοστό της σχετικής έντασης, που αναλογεί στην κορυφή (hkl)

$I_{(hkl)}$: είναι η ένταση της κορυφής (hkl)

$\sum I_{(hkl)}$: είναι το άθροισμα των εντάσεων όλων των κορυφών του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X.

Η εξίσωση δίνει μια καλή προσέγγιση της μεταβολής του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού σε ένα κρυσταλλογραφικό επίπεδο (hkl), λόγω των κατεργασιών διαμόρφωσης. Από την εφαρμογή της στο ακτινοδιάγραμμα του σχήματος 5.1.3.1. βρέθηκε ότι:

Κράμα αλουμινίου 7075-O χωρίς έλαση:

R(111) = 35.47 %	}	Σύνολο $R_{(hkl)}=100\%$
R(200) = 33.36 %		
R(220) = 21.04 %		
R(311) = 7.615 %		
R(222) = 2.505 %		

Προσεγγιστικός προσδιορισμός του συντελεστή κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού TC (texture coefficient) του κράματος αλουμινίου 7075-O, χωρίς έλαση, πραγματοποιήθηκε με την μέτρηση της έντασης των κορυφών των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X.

Για κάθε μία από τις κορυφές χρησιμοποιήθηκε ο ακόλουθος τύπος:

$$TC(hkl) = R_{exp}(hkl) / R_{th}(hkl)$$

Όπου **R_{exp}**: είναι το ποσοστό της σχετικής έντασης, που αναλογεί στην κορυφή (hkl) του αλουμινίου, όπως αυτή βρέθηκε από τα διαγράμματα περίθλασης ακτίνων-X.

R_{th}: είναι το ποσοστό της σχετικής έντασης, που αναλογεί στην κορυφή (hkl) του αλουμινίου, όπως αυτή δίδεται από θεωρητικούς πίνακες της ASTM.

Κράμα Al 7075	(hkl)	R _{exp}	R _{ref}	TC
Χωρίς έλαση	(111)	35.47	50	0.709
	(200)	33.36	23.5	1.419
	(220)	21.04	11	1.912
	(311)	7.615	12	0.634
	(222)	2.505	3.5	0.715

Πίνακας 5.1.3.2.: συντελεστής κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού TC αρχικού δείγματος αλουμινίου 7075-O πάχους διατομής 3.15mm.

Θα πρέπει να σημειωθεί ότι όταν ο συντελεστής κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού $TC_{(hkl)}$ λαμβάνει τιμές μεγαλύτερες της μονάδας ευνοείται η ανάπτυξη κρυσταλλογραφικού ιστού στο προς μελέτη κρυσταλλογραφικό επίπεδο (hkl).

5.1.4 ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ

Μέσω της τεχνικής της μικροσκληρομέτρησης πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός σημειακά της μικροσκληρότητας της εδροκεντρωμένης κυβικής δομής της μητρικής φάσης αλλά και των φάσεων από στερεοποίηση $Al_{0.93}Cu_{1.07}Mg$, $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ στην επιφάνεια του αρχικού δοκιμίου Al 7075-O.

Οι μετρήσεις της μικροσκληρότητας πραγματοποιήθηκαν με τη μέθοδο Vickers και χρησιμοποιήθηκε μικροσκληρόμετρο HVM200 της εταιρείας Shimatzu, με φορτίο 100 gr με χρόνο παραμονής του διεισδυτή 15 seconds. Για μεγαλύτερη ακρίβεια, πραγματοποιήθηκαν 12 επαναλήψεις και υπολογίσθηκε ο μέσος όρος αυτών. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

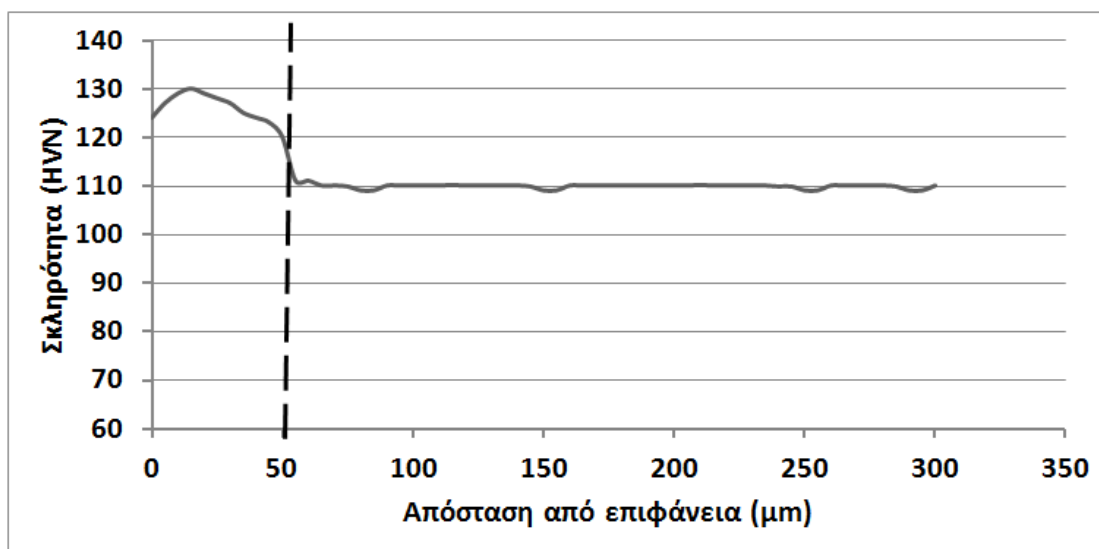
Μέτρηση	Σκληρότητα (HVN)
1	130
2	128
3	125
4	132
5	131
6	129
7	127
8	131
9	125
10	129
11	130
12	129
Μέσος όρος	129HVN±3

Πίνακας 5.1.4.1.: Μέση σκληρότητα του Al 7075-O.

Επιπρόσθετα μελετήθηκε η μικροσκληρότητα των φάσεων από στερεοποίηση. Για την χονδρομερή φάση από στερεοποίηση, πλακοειδούς μορφολογίας με

στοιχειομετρική χημική ανάλυση $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ αποδόθηκε μέση τιμή μικροσκληρότητας 145HVN. Σε ότι αφορά την φάση από στερεοποίηση, βελονοειδούς μορφολογίας με στοιχειομετρική χημική σύσταση $Al_{0.93}Cu_{1.07}Mg$, δεν κατέσται δυνατή η ταυτοποίηση της μικροσκληρότητας αυτής καθώς ήταν ιδιαίτερα λεπτοκρυσταλλική.

Επιπρόσθετα πραγματοποιήθηκε σε κάθετη τομή του δοκιμίου, διαδοχική σάρωση μικροσκληρομετρήσεων με απώτερο σκοπό τον προσδιορισμό του εύρους της ενδοτραχυμένης επιφανειακής στοιβάδας κατά την διάρκεια της θερμοπλαστικής διαμόρφωσης παραγωγής. Παρατηρήθηκε ότι αυτή εκτεινόταν περίπου σε βάθος 50 μm με μονοτονική πτώση της σκληρότητας από 130HVN στην εξωτερική στοιβάδα στα 120HVN στις μη επηρεασμένες εσωτερικές ζώνες ομότροπα προσανατολισμένων κόκκων. Το πεδίο διακύμανσης της μικροσκληρότητας οφείλεται σε υπολλειπόμενες τάσεις λόγω εξωτερικών ζωνών ισχυρής μικροπλαστικής παραμόρφωσης. Τέλος, έμμεσα το όριο διαρροής αποδίδεται μέσω της σκληρότητας μέσω της ακόλουθης σχέσης: $\sigma_y=2.9HVN$.



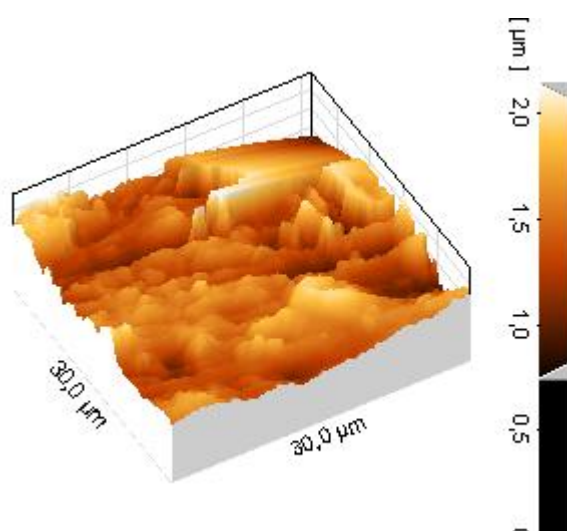
Διάγραμμα μικροσκληρότητας 5.1.4.1.: Σε κάθετη διατομή μη ελασμένου δοκιμίου Al 7075-O 3.15mm.

5.1.5 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΣΩ ΣΥΜΒΑΤΙΚΟΥ ΤΡΑΧΥΜΕΤΡΟΥ ΚΑΙ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ (AFM)

Το επιφανειακό τοπογραφικό ανάγλυφο του κράματος Al 7075-O μελετήθηκε κατά τον διαμήκη και τον εγκάρσιο άξονα θερμοπλαστικής διαμόρφωσης πριν και μετά την πραγματοποίηση ψυχρής έλασης μέσω τραχυμέτρησης. Οι δύο παραπάνω τεχνικές απέδωσαν σύγκλιση τιμών τόσο στο διαμήκη όσο και στον εγκάρσιο άξονα θερμοπλαστικής διαμόρφωσης για όλα τα δοκίμια. Ο ποιαδήποτε διακύμανση στην επιφανειακή τραχύτητα των διαμορφωμένων δοκιμίων κράματος αλουμινίου αποδίδεται στην έντονη επιφανειακή παραμόρφωση καθώς και στον ενδεχόμενο σχηματισμό επιφανειακών μικροατελειών. Ο σχηματισμός επιφανειακού αναγλύφου αποδίδεται στις υψηλότερες επιφανειακές (κυρίως διατμητικές δυνάμεις) που ασκούνται στις εξωτερικές στοιβάδες του υλικού κατά την διαμόρφωσή του.

Για το αρχικό υλικό Al 7075-O πάχους 3.15mm το οποίο δεν έχει υποστεί ψυχρή έλαση αποδόθηκε μέση τιμή τραχύτητας κατά τον διαμήκη άξονα θερμοπλαστικής διαμόρφωσης $R_a(\text{Longitudinal}) = 0.65\mu\text{m}$. Για τον εγκάρσιο άξονα ως προς τον άξονα θερμοπλαστικής διαμόρφωσης αποδόθηκε μέση τιμή τραχύτητας $R_a(\text{Transverse}) = 0.25\mu\text{m}$.

Σάρωση τραχύτητας παράλληλα ως προς τον διαμήκη άξονα θερμοπλαστικής διαμόρφωσης.



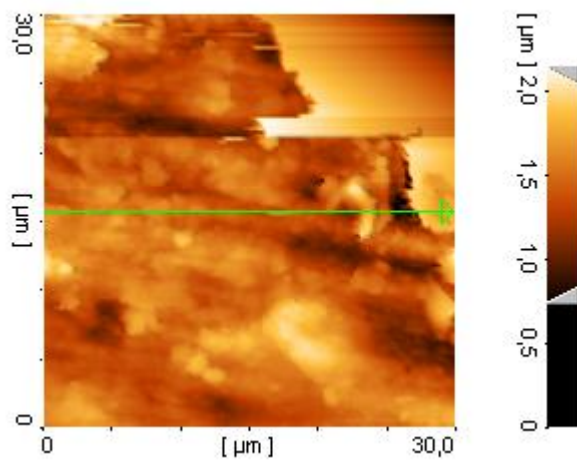
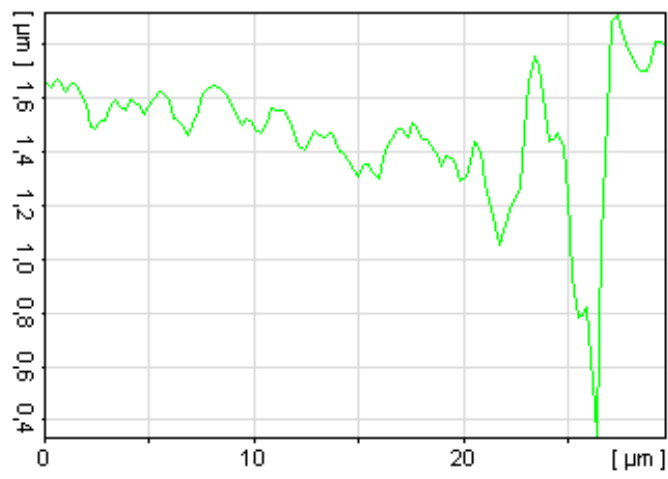


Image Profile



Ra = 650 nm

Σάρωση τραχύτητας εγκάρσια ως προς τον άξονα θερμοπλαστικής διαμόρφωσης

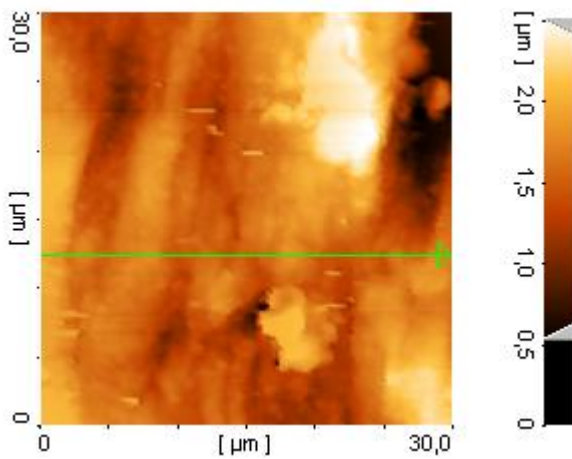
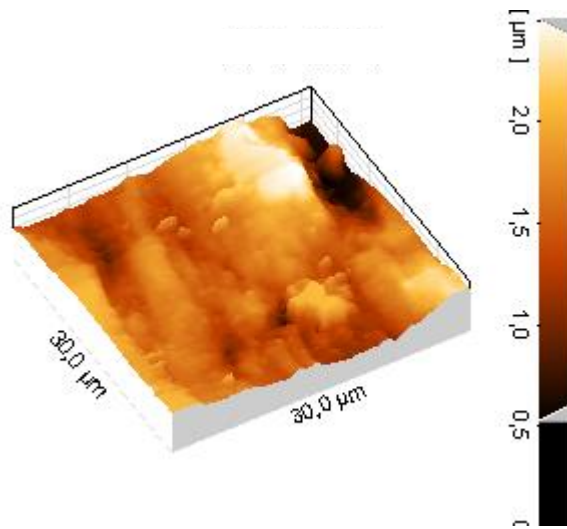
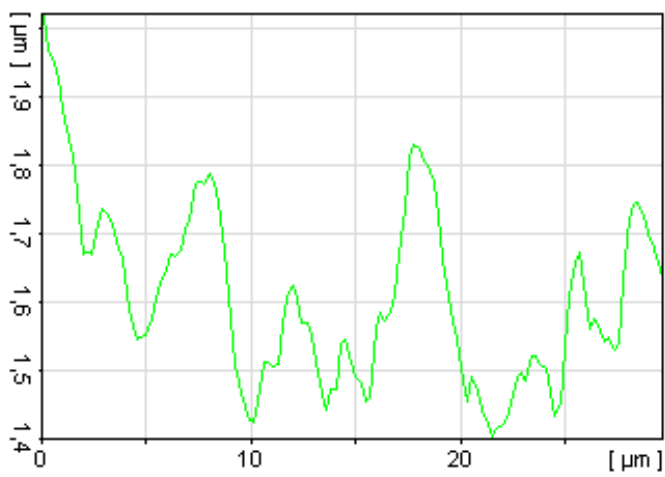
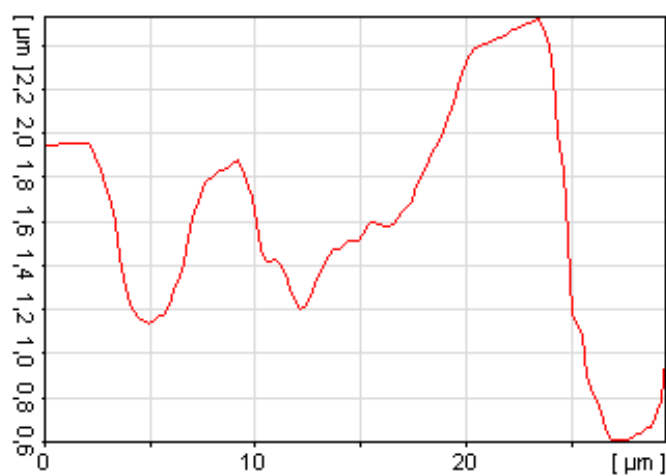
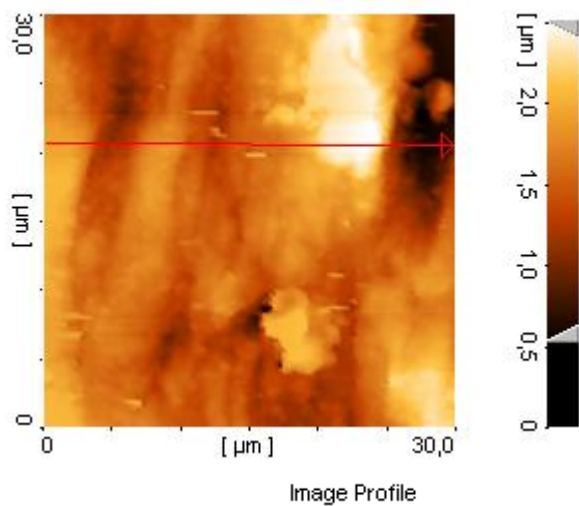


Image Profile





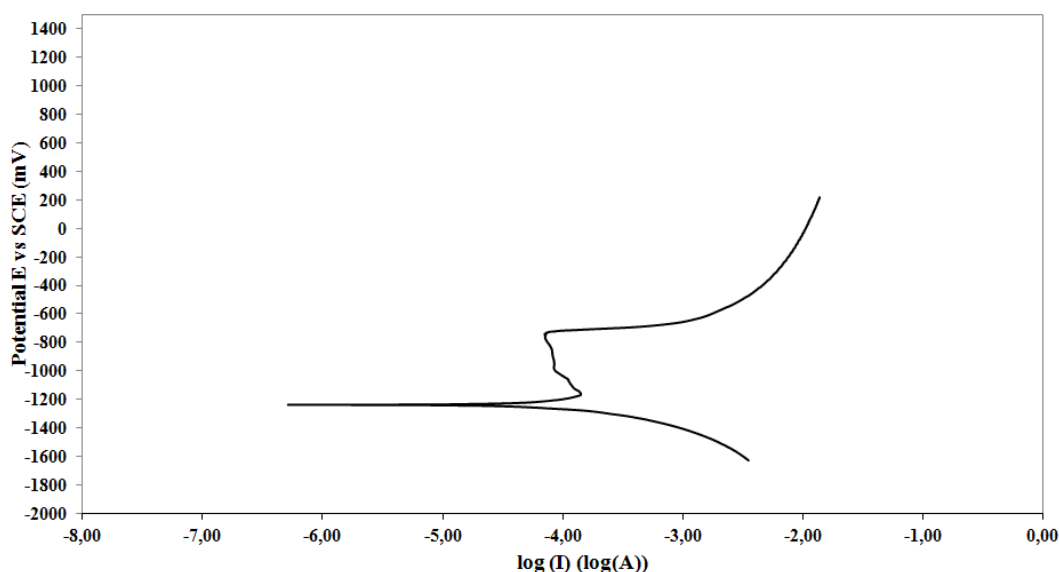
Ra=250 nm

Η τραχύτητα τόσο παράλληλα όσο και εγκάρσια στον διαμήκη άξονα θερμοπλαστικής διαμόρφωσης ενδιαφέρει ως προς την ερμηνεία των αποτελεσμάτων της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης όπου κρίνεται σκόπιμο να υπολογισθεί η μεταβολή της πυκνότητας του ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού.

5.1.6 ΠΟΤΕΝΣΙΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Μέσω της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης μελετήθηκε η ηλεκτροχημική απόκριση του κράματος Al 7075-O παρουσία μεταβαλλόμενου δυναμικού συναρτήσει του ρεύματος. Η δοκιμή αυτή πραγματοποιήθηκε σε περιβάλλον NaCl 0.1M με pH = 5.5. Απώτερος σκοπός της δεδομένης διπλωματικής εργασίας είναι η μελέτη της μεταβολής της ηλεκτροχημικής αυτής απόκρισης συναρτήσει του βαθμού μείωσης της διατομής των δοκιμίων μέσω ψυχρής έλασης. Στο σημείο αυτό σημειώνεται ότι οι ομάδες φάσεων από στερεοποίηση που είναι πλούσιες σε Cu και Fe είναι καθοδικές σε σχέση με την μητρική φάση και επιταχύνουν το ρυθμό διάβρωσης αυτής. Σε ότι αφορά τις ομάδες φάσεων από στερεοποίηση που είναι πλούσιες σε Cu και Mg, όπως διαπιστώνεται με βάση τα πρότυπα χημικά δυναμικά που αποδίδονται στην βιβλιογραφία, φαίνεται να λειτουργούν περισσότερο ανοδικά εν συγκρίσει με την μήτρα και να θυσιάζονται έναντι αυτής. Φυσικά η διάβρωση αποτελεί έναν μηχανισμό ο οποίος πραγματοποιείται κυρίως μέσω εύκολων διόδων διάχυσης (όρια και υποόρια κόκκων καθώς και επιφανειακές μικροατέλειες). Για το λόγο αυτό σημαντική επίδραση επιφέρει η κατανομή του μέσου μεγέθους των κόκκων, η μορφολογία αυτών, ο κρυσταλλογραφικός τους προσανατολισμός καθώς και ο βαθμός ενδοτράχυσης μέσω του σχηματισμού ενεργειακά αναβαθμισμένων ζωνών.

Al7075 - O T=25°C - 0.1MNaCl με ρυθμό διάβρωσης 0.8mV/sec



Σχήμα 5.1.6.1.: Διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης για κράμα AL 7075-O με πάχος 3.15mm.

Με την βοήθεια της ποτενσιοδυναμικής καμπύλης (Σχήμα 5.1.6.1.) εξάγονται τα παρακάτω αποτελέσματα:

1. το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (OCP) εμφανίζεται στο δυναμικό -1223mV vs S.C.E.
2. στο καθοδικό κομμάτι το οποίο βρίσκεται κάτω από την τιμή του ανοιχτού δυναμικού διάβρωσης, το δοκίμιο δεν διαβρώνεται καθώς είναι φορτισμένο αρνητικά και λειτουργεί ως δέκτης κατιόντων (H^+). Για το λόγο αυτό στην περιοχή αυτή πραγματοποιείται ψαθυροποίηση λόγω υδρογόνου (hydrogen induced cracking).
3. Αντίθετα για τις τιμές πάνω από το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης, το δοκίμιο διαβρώνεται καθώς είναι κατά τόπους φορτισμένο θετικά και γίνεται δέκτης ανιόντων ($Cl^- O^{-2} OH^-$), για το λόγο αυτό πιθανολογείται ο σχηματισμός χλωριδίων ενώ όπως θα ταυτοποιηθεί μέσω XRD επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός ένυδρης αλούμινας $Al_2O_3H_2O$ καθώς και υδροξειδίων του αλουμινίου $Al(OH)_3$. Τα προϊόντα διάβρωσης αναπτύσσονται μέσω του μηχανισμού χημικής πρόσφησης καθώς το μεγαλύτερο τμήμα του ανοδικού κλάδου εκτείνεται σε αρνητικά δυναμικά.
4. Σύμφωνα με το διάγραμμα δεν εμφανίζεται συμμετοχή του φαινομένου της βελονοειδούς διάβρωσης (pitting corrosion) αλλά ούτε και του φαινομένου διάλυσης και επανασχηματισμού (dissolution – precipitation) του προστατευτικού οξειδίου Al_2O_3 .
5. Για δυναμικά μεγαλύτερα του πρότυπου χημικού δυναμικού διάσπασης του προστατευτικού οξειδίου ($E > -732\text{ mV vs S.C.E.}$), παρατηρείται απότομη αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος για περιορισμένη αύξηση του δυναμικού. Γεγονός το οποίο, επισημαίνει τη σημαντική αύξηση του ρυθμού διάβρωσης καθώς έχουμε διάχυση χλωριόντων μέσω του κατά τόπους διαλυμένου προστατευτικού οξειδίου.

5.1.7 ΣΤΑΔΙΑΚΗ ΠΟΤΕΝΣΙΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Μετά την πραγματοποίηση του πειράματος ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης, επιλέχθηκαν συγκεκριμένες τιμές δυναμικού στο ανοδικό και στο καθοδικό τμήμα

για την σταδιακή διερεύνηση του μηχανισμού αυτού του φαινομένου. Οι τιμές που επιλέχθηκαν για το αρχικό δοκίμιο πάχους 3.15mm (που δεν είχε υποστεί ψυχρή έλαση) ήταν για το ανοδικό τμήμα τα -1000mV vs S.C.E. και τα -732mV vs S.C.E. και για το καθοδικό κομμάτι τα -1400mV vs S.C.E.. Ακόμη πραγματοποιήθηκε σταδιακή ποτενσιοδυναμική διάβρωση μέχρι το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (-1223mV vs S.C.E.).

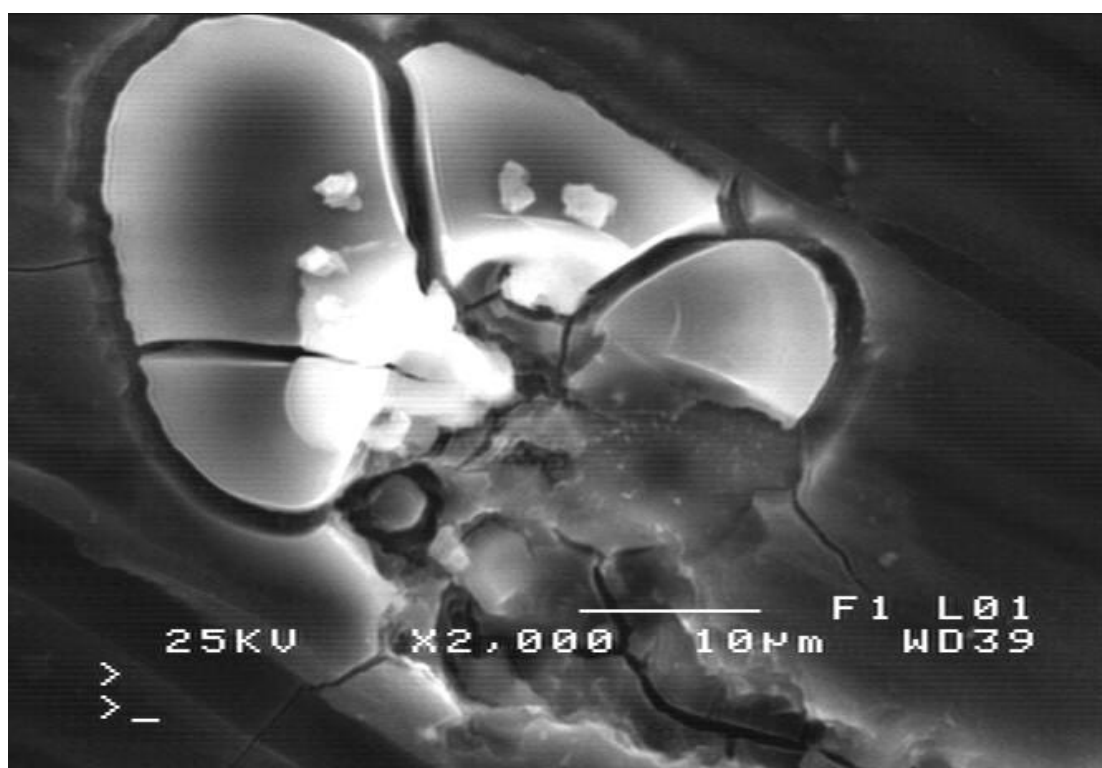
Συμπερασματικά όπως θα αναφερθεί παρακάτω ο εξελικτός μηχανισμός της διάβρωσης σχετίζεται με τις διόδους εύκολης διάχυσης των ιόντων χλωρίου. Αυτές κατά κύριο λόγο αποτελούν τα όρια κόκκων (πυκνότητα ανά μονάδα όγκου, κατανομή και μορφολογία αυτών) ενώ με την συνδυαστική εφαρμογή πεδίου παραμόρφωσης σημαντικό ρόλο καταλαμβάνουν τα υποόρια κόκκων καθώς και η αλλαγή προτιμητέου προσανατολισμού των κρυσταλλών. Σε κάθε περίπτωση ο μηχανισμός της διάβρωσης σχετίζεται με την κατανομή ενεργειακά αναβαθμισμένων περιοχών καθώς και το σχηματισμό γαλβανικών κελιών (μεταξύ μήτρας-φάσεων από στερεοποίηση).

ΚΑΘΟΔΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ -1400mV vs S.C.E.



Εικόνα 5.1.7.1.: Παρατήρηση διαρρωγματομένης περιοχής στρώματος αλούμινας λόγω διάχυσης κατιόντων (H^+ , Na^+) στο καθοδικό τμήμα.

Ταυτοποιείται υψηλή ποσοστιαία συμμετοχή ψαθυροποιημένων περιοχών (Hydrogen Induced Cracking) περισσότερο σε περικρυσταλλικές αλλά και σε ενδοκρυσταλλικές περιοχές της μητρικής φάσης. Οι περιοχές αυτές είναι ομοιογενώς διεσπαρμένες και αποδίδονται στο γεγονός ότι το δοκίμιο ως αρνητικά φορτισμένο γίνεται δέκτης θετικά φορτισμένων ιόντων. Η διάχυση των ιόντων αυτών πραγματοποιείται μέσω ατομικών ελλείψεων του στρώματος της αλούμινας. Η ψαθυροποιημένη αυτή περιοχή χαρακτηρίζεται από διακλάδωση ρωγματώσεων και αποκολλήσεις κυρίως λόγω διάχυσης κατιόντων υδρογόνου.



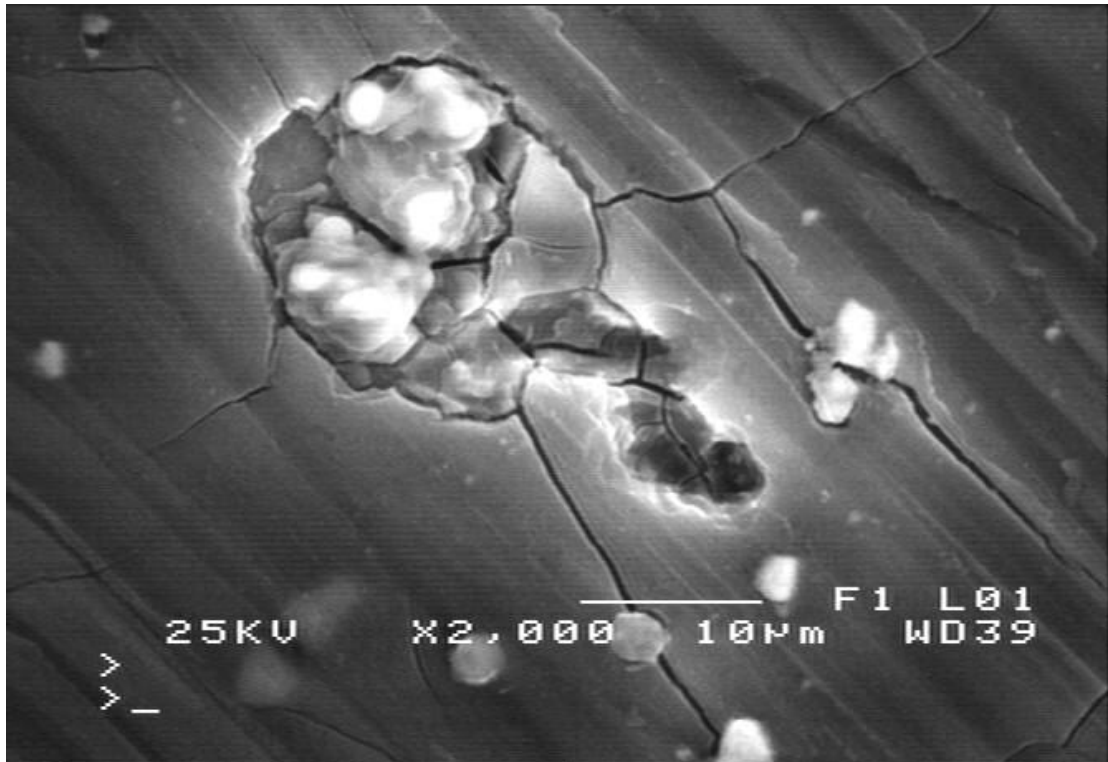
Εικόνα 5.1.7.2.: Παρατήρηση ισχυρής αποκόλλησης προστατευτικού οξειδίου αλούμινας λόγω υψηλής συγκέντρωσης τάσεων από την συγκέντρωση κατιόντων υδρογόνου.

Η διείσδυση του υδρογόνου οδηγεί σε αυξημένη συγκέντρωση τάσεων. Δεν ταυτοποιήθηκε σχηματισμός υδριδίων χωρίς όμως να αποκλείεται η συμμετοχή τους σε περιορισμένα κλάσματα όγκου (μη ανιχνεύσιμα από περιθλασιμετρία ακτίνων- X). Σημειώνεται όμως ότι περισσότερο ευπαθής στην ψαθυροποίηση λόγω υδρογόνου φάνηκαν να είναι περιοχές που χαρακτηρίζονταν από την ανάπτυξη ομάδων φάσεων στερεοποίησης $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ (καθοδική ως προς την μήτρα).



Εικόνα 5.1.7.3.: Μέσω τεχνητού τοπογραφικού αναγλύφου παρατηρείται η ανάπτυξη προϊόντων διάβρωσης με ετερογενή κατανομή κυρίως σε περικρυσταλλικές θέσεις φύτωσης.

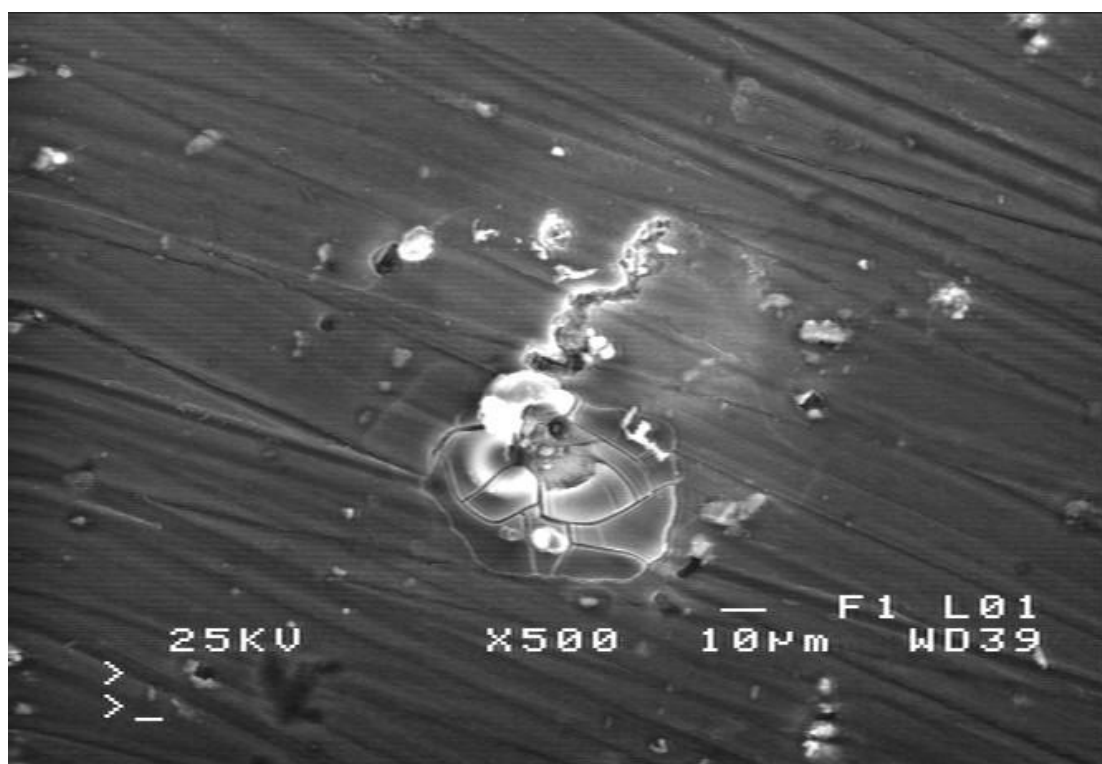
Επειδή το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης για το δεδομένο κράμα απαντάται σε αρνητικές τιμές δυναμικού θεωρείται πιθανή η συνεργιστική συνεισφορά τόσο του φαινομένου της διάβρωσης όσο και του φαινομένου της ψαθυροποίησης μέσω υδρογόνου. Η κατανομή και το μέγεθος των νησίδων προϊόντων διάβρωσης στο διαρρωματωμένο φιλμ της αλούμινας χαρακτηρίζεται από ανομοιογένεια. Λόγω του διαφορετικού ειδικού όγκου των προϊόντων αυτών σε σχέση με τον ειδικό όγκο της αλούμινας λαμβάνει χώρα η διακλαδιζόμενη ρωγμάτωση (crack branching) καθώς και η αποκκόληση αυτών (spallation).



Εικόνα 5.1.7.4.: Περιμετρική ρωγμάτωση προϊόντων διάβρωσης ($\text{Al}(\text{OH})_3$ όπως ταυτοποιήθηκε από XRD και AlCl_3 όπως προσδιορίστηκε από EDS ανάλυση).

Το σύστημα των ετερότροπα προσανατολισμένων ρωγματώσεων οφείλεται κυρίως στην διαφορά μεταξύ ειδικών όγκων νησίδων προϊόντων διάβρωσης και προστατευτικού οξειδίου αλλά και στην ενδεχόμενη εισδοχή υδρογόνου λόγω της αρνητικής τιμής που λαμβάνει το O.C.P.

ΑΝΟΔΙΚΟΣ ΚΛΑΔΟΣ -1000mV vs S.C.E.



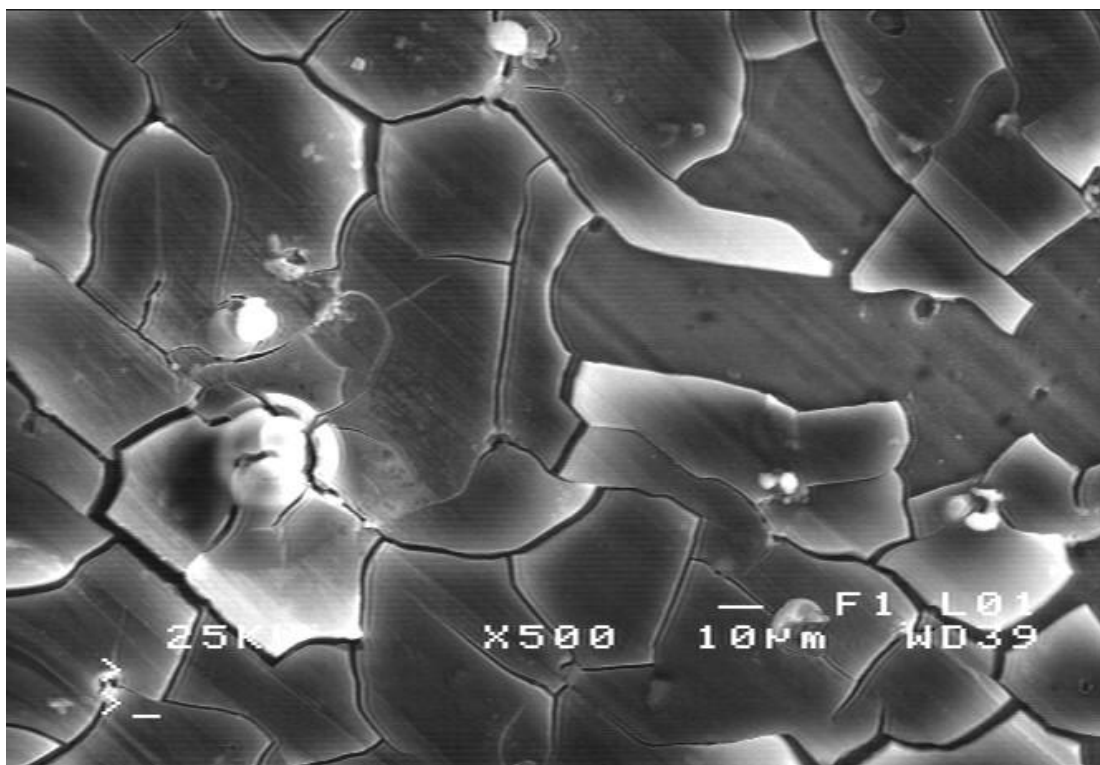
Εικόνα 5.1.7.5.: Θρυμματισμένα προϊόντα διάβρωσης λόγω αυξημένου ειδικού όγκου αυτού σε σχέση με την μήτρα.

Με την αύξηση του δυναμικού για τον ανοδικό κλάδο παρατηρείται συστηματοποιημένη ανάπτυξη ισόμορφων ομάδων προϊόντων διάβρωσης με συνεχώς αύξουσα ποσοστιαία συμμετοχή. Τα προϊόντα αυτά συνοδεύονται από την ανάπτυξη ακτινικών ρωγματώσεων οι οποίες διαδίδονται εκτεταμένα στο προστατευτικό στρώμα αλούμινας λόγω της κεραμικής φύσης του (αυξημένη ταχύτητα διάδοσης).

Χημικά στοιχεία	% κ.β.
Cl	15.57
Cu	1.62
Zn	4.61
Mg	0.8
Al	77.40

Πίνακας 5.1.7.1.: Σημειακή στοιχειομετρική χημική ανάλυση ομάδων φάσεων προϊόντων διάβρωσης για δυναμικό -1000mV vs S.C.E.

ΑΝΟΔΙΚΟΣ ΚΛΑΔΟΣ -732mV vs S.C.E.(Δυναμικό διάσπασης προστατευτικού οξειδίου αλούμινας)

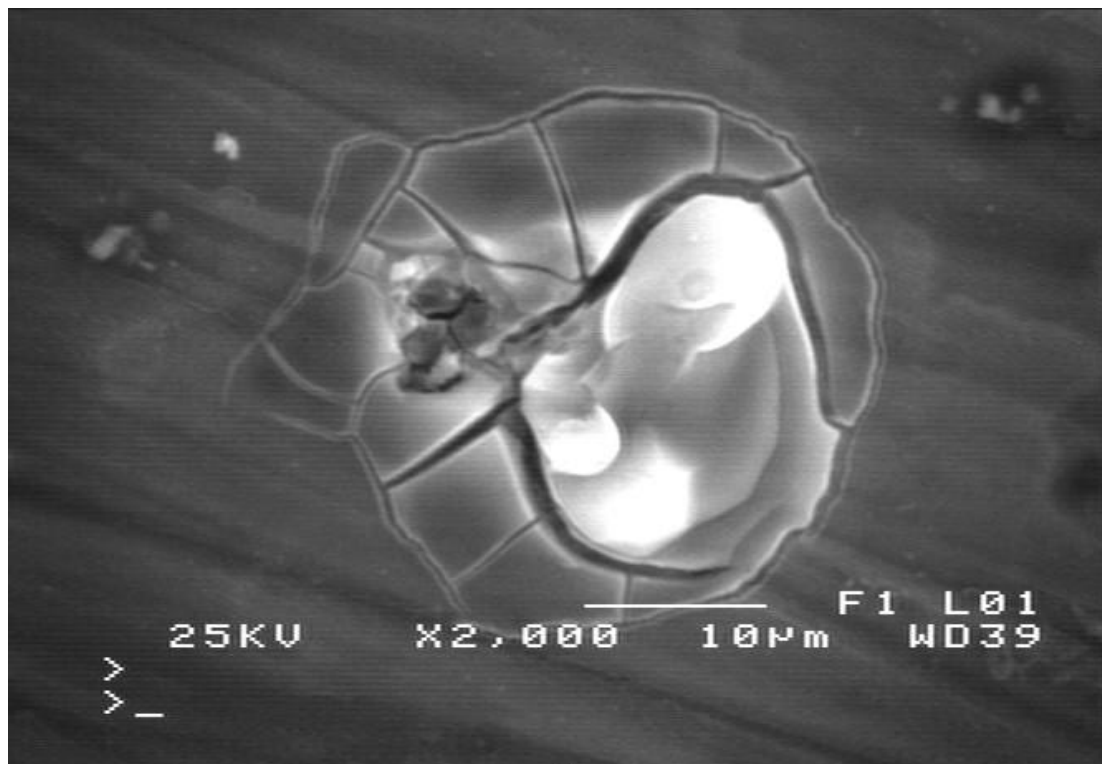


Εικόνα 5.1.7.6.: Συστηματοποιημένη διάδοση αποκολλήσεων λόγω σχηματισμού σύνθετων ισόμορφων ενώσεων προϊόντων διάβρωσης (υδροξείδια, χλωρίδια) εντός του στρώματος του προστατευτικού οξειδίου. Στο σημείο αυτό επισημαίνεται ότι όπως θα εξαχθεί από την τεχνική ανάλυσης XRD (σελίδα 119 διάγραμμα 5.3.7.1.) έχουμε τον επιπρόσθετο σχηματισμό ένυδρης αλούμινας. Το έντονο τοπογραφικό ανάγλυφο οφείλεται στη διακύμανση των ειδικών όγκων μεταξύ των φάσεων, ενώ ο μηχανισμός της διάβρωσης φαίνεται να διαδίδεται κυρίως περικρυσταλλικά.

Χημικά στοιχεία	% κ.β.
Cl	27.81
Cu	2.19
Zn	11.17
Al	58.83

Πίνακας 5.1.7.2.: Σημειακή στοιχειομετρική χημική ανάλυση προϊόντων διάβρωσης για δυναμικό -732mV vs S.C.E.

Αναφέρεται στο σημείο αυτό ότι τα προϊόντα διάβρωσης ενδέχεται να σχηματίζονται κατά την διάρκεια ηλεκτροχημικών αντιδράσεων τόσο μεταξύ ηλεκτρολύτη και μητρικής φάσης όσο και μεταξύ ηλεκτρολύτη και φάσεων από στερεοποίηση.

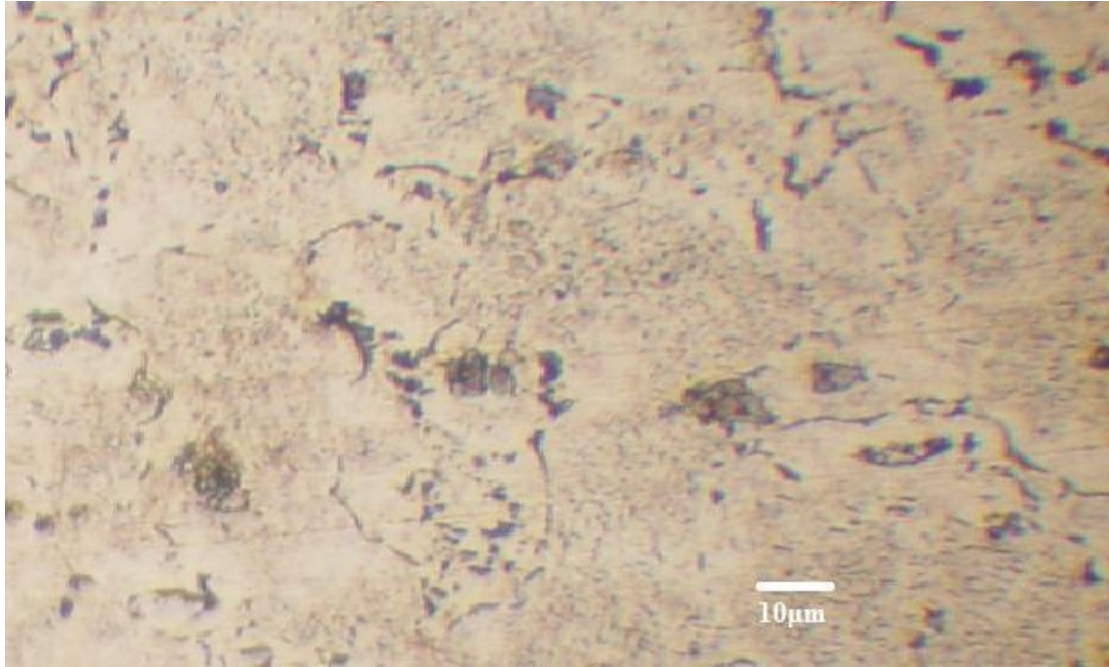


Εικόνα 5.1.7.7.: Εξαιρετικά αυξημένη πυκνότητα ρωγματώσεων εντός συστήματος διογκομένων προϊόντων διάβρωσης.

Οι ρωγματώσεις για δυναμικό -732mV vs S.C.E. και πάχος αρχικού δοκιμίου 3.15mm αλληλοδιεισδύουν και δεν χαρακτηρίζονται από εκτεταμένο μήκος διάδοσης. Το πλάτος των ρωγματώσεων αυτών αποτελεί μια κρίσιμη παράμετρο για την συνέχιση του φαινομένου της διάβρωσης καθώς επιδρά στην ευκολία της διαχυσιμότητας των διαβρωτικών ιόντων.

5.2 ΨΥΧΡΑ ΕΛΑΣΜΕΝΟ ΔΟΚΙΜΙΟ πάχους 2mm Al 7075-O (ποσοστό μείωσης διατομής 37%)

5.2.1 ΟΠΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ

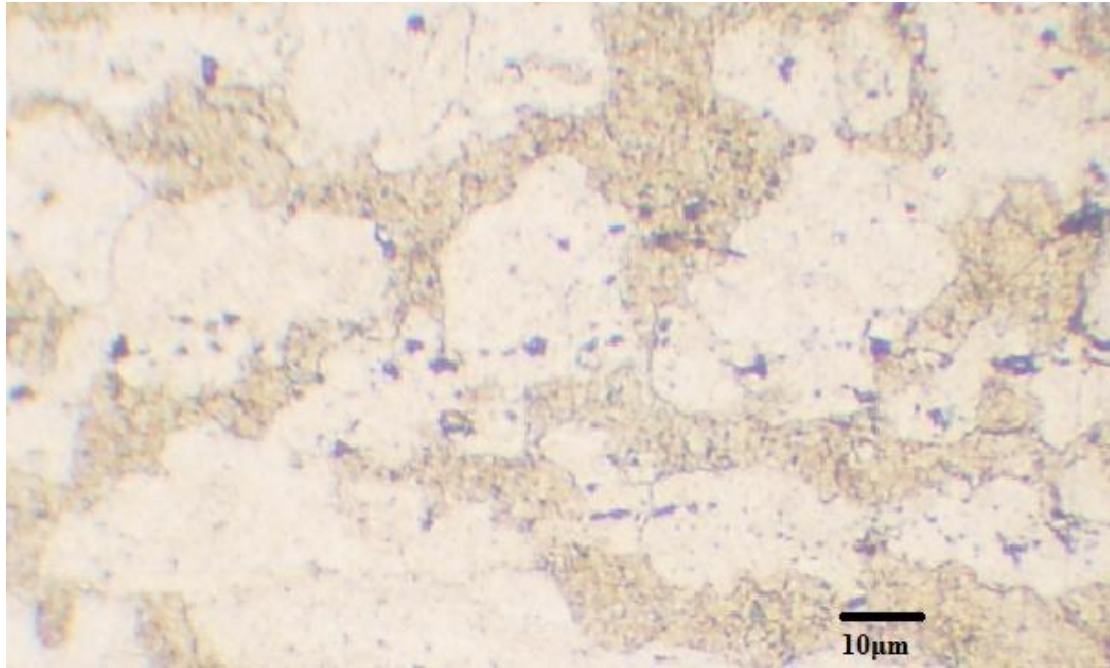


Διεύθυνση έλασης



Εικόνα 5.2.1.: Οπτική μεταλλογραφία ψυχρά ελασμένου δοκιμίου 2mm (χημική προσβολή με διάλυμα Kellers με χημική σύσταση 2ml HF, 3ml HCl, 5ml HNO₃, 190ml H₂O).

Στην παραπάνω απεικόνιση παρατηρείται ο μικρογραφικός ιστός ψυχρά ελασμένου δοκιμίου με μειωμένη διατομή πάχους στα 2mm. Καθίσταται ευδιάκριτη η ομότροπη κατανομή μικροπλαστικών ζωνών παραμόρφωσης λόγω του φαινομένου της ενδοτράχυνσης (work hardening). Οι κόκκοι είναι προσανατολισμένοι κατά τον διαμήκη άξονα της ψυχρής έλασης και η περικρυσταλλική ανάπτυξη φάσεων στερεοποίησης Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ υπό μορφή κορδονιών έχει εκλεπτυνθεί. Τα τασικά πεδία επιπρόσθετα έχουν οδηγήσει σε θρυματοποίηση της ενδοκρυσταλλικά κατανεμημένης πλακοειδούς μορφολογίας φάσης Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅. Όλα τα παραπάνω συνοδεύονται από την ανάπτυξη ισχυρού προτιμητέου κρυσταλλογραφικού ιστού λόγω της παραμόρφωσης.



Διεύθυνση έλασης



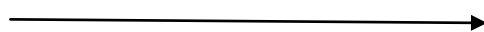
Εικόνα 5.2.2.: Μεταλλογραφική παρατήρηση κατανομής κόκκων μητρικής φάσης στερεού διαλύματος αλουμινίου (χημική προσβολή με Graffs σύστασης 84ml H₂O, 15.5ml HNO₃, 0.5ml HF, 3gr Cr₂O₃).

Στην παραπάνω απεικόνιση προσδιορίζεται η μορφολογία, ο προσανατολισμός καθώς και η κατανομή του μέσου μεγέθους κόκκου (20-25μm) της μητρικής φάσης κατά τον διαμήκη άξονα ψυχρής έλασης. Οι κόκκοι χαρακτηρίζονται ως επιμηκυνσμένοι και ομότροπα προσανατολισμένοι. Η εδροκεντρωμένη κυβική μήτρα έχει υποστεί ισχυρή ενδοτράχυνση καθώς χαρακτηρίζεται από χαμηλή ενέργεια ενεργοποίησης των επιπέδων ολίσθησης.

5.2.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ

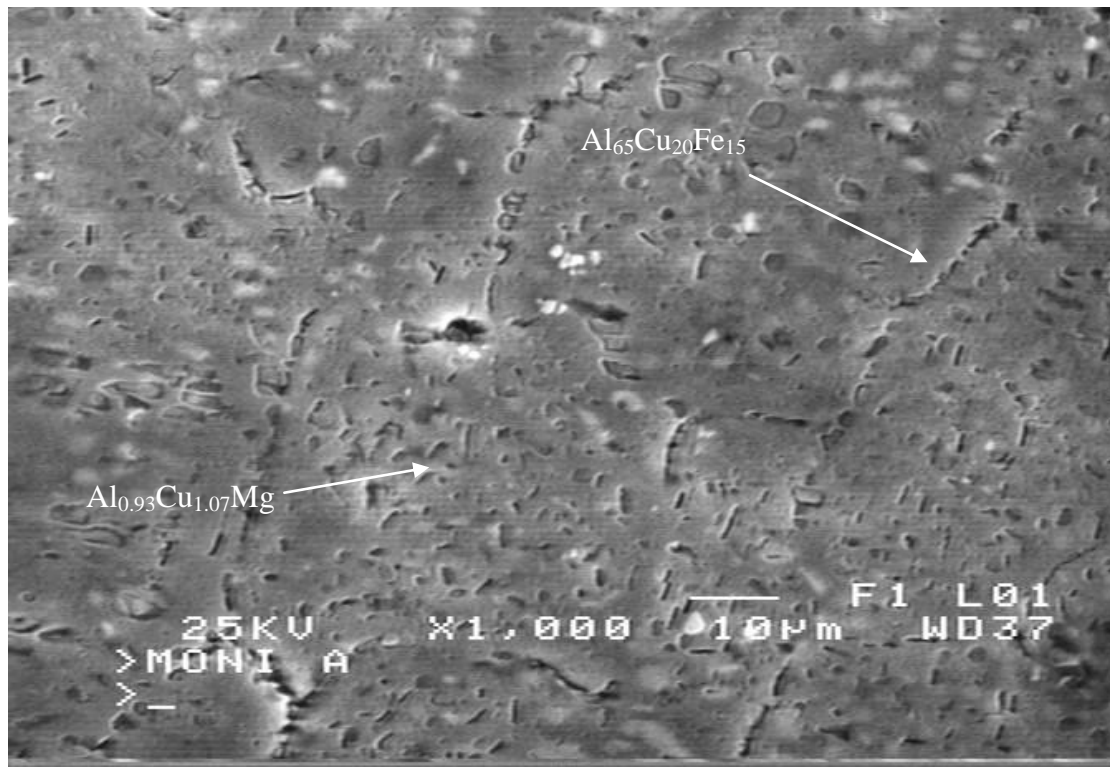


Διεύθυνση έλασης

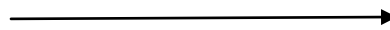


Εικόνα 5.2.2.1.: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης ψυχρά ελασμένου δοκιμίου (πάχους 2mm) όπου διακρίνεται η προσανατολισμένη διευθέτηση κόκκων μητρικής φάσης καθώς και η θρυμματοποίηση ομάδων φάσεων από στερεοποίηση.

Από την παραπάνω απεικόνιση διακρίνουμε επιμηκυσμένους κόκκους εδροκεντρωμένης κυβικής δομής κατά τον διαμήκη άξονα της ψυχρής έλασης καθώς και η αλλαγή της μορφολογίας τους. Είναι λογικό ότι με την μεταβολή του σχετικού προσανατολισμού κόκκων-φάσεων από στερεοποίηση αλλάζει και ο βαθμός αντιστοιχίας μεταξύ αυτών. Αυτό οδηγεί σε αλλαγή των θέσεων μικρογραφικής παρατήρησης των φάσεων από στερεοποίηση (stress induced migration). Μαζί με την μητρική φάση ενδοτραχύνονται και οι φάσεις από στερεοποίηση. Λόγω όμως του χαμηλότερου ορίου διαρροής αυτών επέρχεται η μερική τους θρυμματοποίηση.



Διεύθυνση έλασης



Εικόνα 5.2.2.2.: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης από την οποία αποδίδεται η κατανομή και η μορφολογία παραμορφωμένων φάσεων από στερεοποίηση και μητρικής δομής.

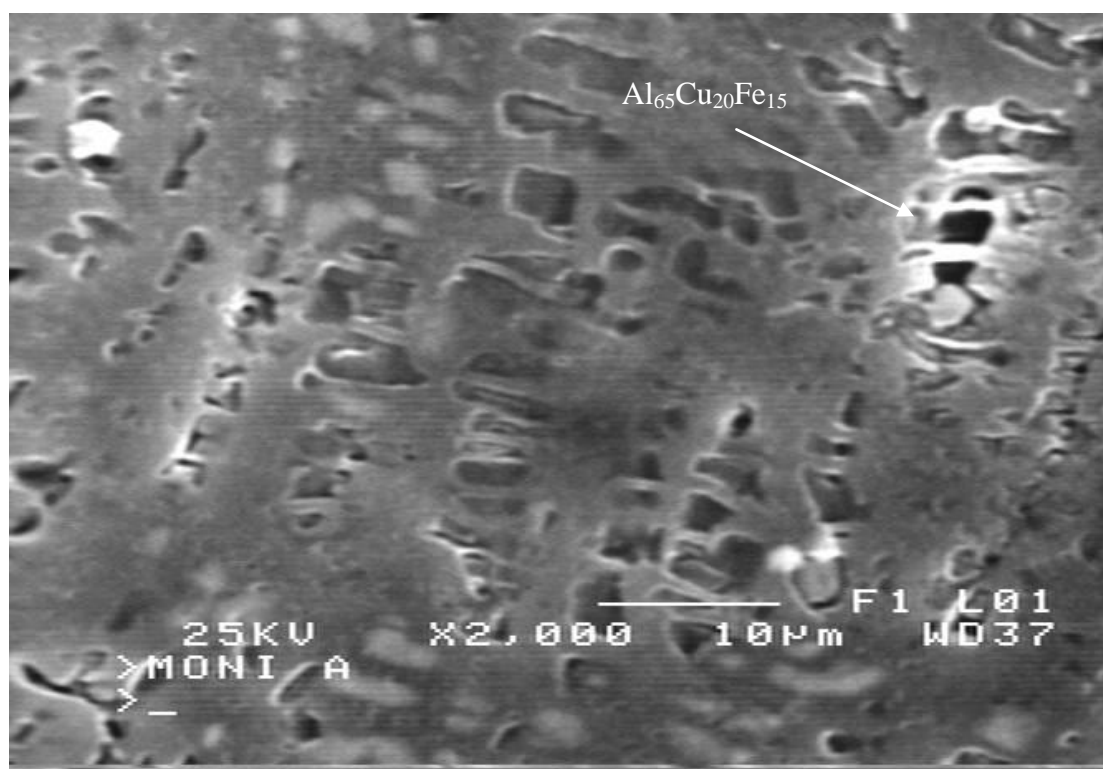
Από την παραπάνω απεικόνιση διακρίνεται η μεταβολή στην μορφολογία, η επιμήκυνση καθώς και η σχετική ανομοιομορφία κόκκων στερεού διαλύματος αλουμινίου εν συγκρίσει με το αρχικό δοκίμιο. Η διακόσμηση (decoration) των ορίων των κόκκων από «κορδόνια» ομάδων φάσεων $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ έχει υποστεί ισχυρή εκλέπτυνση λόγω της ενδοτράχυνσης της μητρικής φάσης. Επιπρόσθετα η σταυροειδής ανάπτυξη λεπτοκρυσταλλικών βελονών $Al_{0.93}Cu_{1.07}Mg$ σε ενδοκρυσταλλικές περιοχές έχει απαλειφθεί. Οι βελονειδείς μορφολογίες ακολουθούν πλέον τις ζώνες μικροπλαστικής παραμόρφωσης παράλληλα προς το διαμήκη άξονα ψυχρής έλασης. Μερικές δε από αυτές φαίνονται συσσωματωποιημένες.

Κραματικό στοιχείο	% κ.β.
Cu	3.12
Mg	1.13
Al	95.75

Σημειακή στοιχειομετρική ανάλυση ενδοκρυσταλλικής φάσης στερεοποίησης, βελονοειδούς μορφολογίας, πλούσια σε Cu και Mg.

Κραματικό στοιχείο	% κ.β.
Cu	22.63
Fe	8.94
Al	68.43

Σημειακή στοιχειομετρική χημική ανάλυση χονδρομερούς φάσης από στερεοποίηση (πλακοειδής μορφολογία, μορφολογία κορδονιών), πλούσιας σε Cu και Fe.



Διεύθυνση έλασης



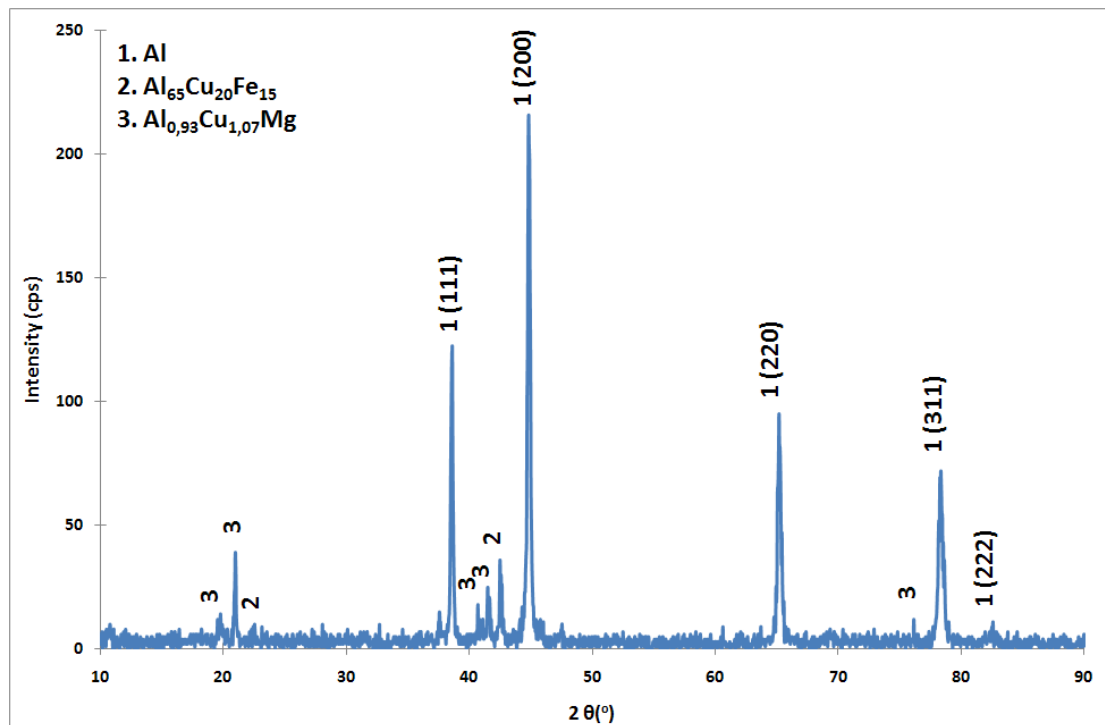
Εικόνα 5.2.2.3.: Ηλεκτρονική Μικροσκοπία Σάρωσης όπου μέσω τεχνητού τοπογραφικού αναγλύφου διακρίνεται η προσανατολισμένη κατανομή παράλληλα

στην έλαση καθώς και η μικροψαθυροποίηση ομάδων φάσεων από στερεοποίηση (cold rolled solidification phases).

Οι φάσεις από στερεοποίηση ακολουθούν τον προτιμητέο κρυσταλλογραφικό ανάπτυξης της μήτρας κατά την παραμόρφωση με παράλληλη αλλαγή της κατανομής και της μορφολογίας τους.

5.2.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (X-Ray Diffraction)

Μέσω της περιθλασιμετρίας ακτίνων X πραγματοποιήθηκε δομικός χαρακτηρισμός σε επίπεδο μακροκλίμακας του κράματος αλουμινίου 7075-O έπειτα από 37% μείωση της διατομής (2mm). Ταυτοποιήθηκε η μητρική φάση εδροκεντρωμένης κυβικής δομής στερεού διαλύματος αλουμινίου με ταυτόχρονη συμμετοχή περιορισμένου κλάσματος όγκου ομάδων φάσεων από στερεοποίηση $Al_{0.93}Cu_{1.07}Mg$, $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$. Παρατηρήθηκε μέσω της ενδοτράχυνσης και της επιβολής πεδίων παραμορφώσεων από την έλαση αλλαγή του σχετικού λόγου των υψών των κορυφών στα ακτινοδιαγράμματα. Το γεγονός αυτό αποδίδει μονοσήμαντα την ανάπτυξη προτιμητέου μικροκρυσταλλογραφικού ιστού ανάπτυξης σε συνάρτηση με το διαμήκη άξονα της έλασης. Υψηλότερη ένταση κορυφών χαρακτηρίζει τα επίπεδα εύκολης ολίσθησης (easy shear planes) στα οποία υπερβαίνεται ευκολότερα η κρίσιμη αναλυόμενη διατμητική τάση ολίσθησης (τ_{crss}). Σημειώνεται ότι οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με παράλληλη σάρωση στο διαμήκη άξονα θερμοπλαστικής διαμόρφωσης και ψυχρής έλασης.



Εικόνα 5.2.3.1.: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας δοκιμίου Al 7075-O ψυχρά ελασμένου μέχρι τα 2mm πάχος διατομής.

Προσεγγιστικός προσδιορισμός του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού του κράματος Al 7075-O με 37% απομείωση της διατομής, πραγματοποιήθηκε με την μέτρηση της σχετικής έντασης των κορυφών του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X. Η ανάπτυξη προτιμητέου κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού κατά την διεύθυνση της έλασης οδηγεί σε ενδοτραχυμένες δομές με επαυξημένες μηχανικές ιδιότητες στην διεύθυνση αυτή.

$$R_{(hkl)} = (I_{(hkl)} / \sum I_{(hkl)}) \times 100$$

Όπως γνωρίζουμε από την παραπάνω εξίσωση μπορούμε να λάβουμε μία καλή προσέγγιση της μεταβολής του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού σε ένα κρυσταλλογραφικό επίπεδο (hkl), λόγω της κατεργασίας ψυχρής έλασης που πραγματοποιήσαμε.

Από την εφαρμογή της στο ακτινοδιάγραμμα του σχήματος 5.2.3.1. βρέθηκε ότι:

Κράμα αλουμινίου 7075-O 2mm:

R(111) = 23.689 %	}	Σύνολο $R_{(hkl)}=100\%$
R(200) = 41.747%		
R(220) = 18.446%		
R(311) = 13.980%		
R(222) = 2.136%		

Προσεγγιστικός προσδιορισμός του συντελεστή κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού TC (texture coefficient) του κράματος αλουμινίου 7075-O, έπειτα από ψυχρή έλαση μέχρι τα 2mm, πραγματοποιήθηκε με την μέτρηση της έντασης των κορυφών των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X.

5.2.4 ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ

Μέσω της τεχνικής της μικροσκληρομέτρησης πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός σημειακά της μικροσκληρότητας της ενδοτραχυμένης εδροκεντρωμένης κυβικής δομής της μητρικής φάσης αλλά και της παραμορφωμένης φάσης από στερεοποίηση ($Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$) στην επιφάνεια ψυχρά ελασμένου δοκιμίου Al 7075-O 2mm.

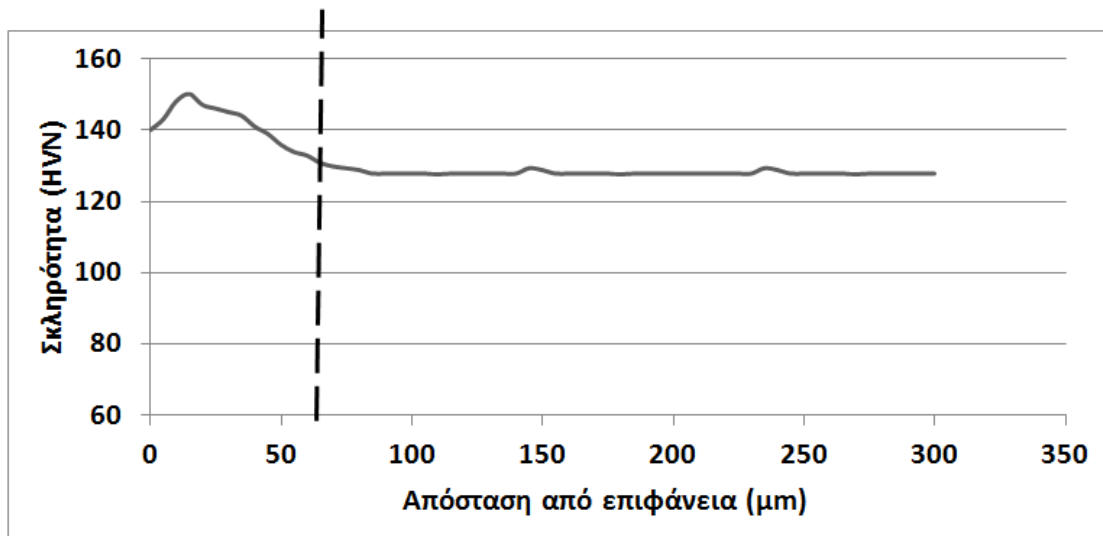
Οι μετρήσεις μικροσκληρότητας πραγματοποιήθηκαν με φορτίο 100 gr για χρόνο παραμονής του διεισδυτή 15 seconds. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

Μέτρηση	Σκληρότητα (HVN)
1	150
2	148
3	145
4	152
5	151
6	149
7	147
8	151
9	145
10	149
11	150
12	149
Μέσος όρος	150HVN±5

Πίνακας 5.2.4.1.: Μέση επιφανειακή σκληρότητα του Al 7075-O πάχους 2mm.

Για την χονδρομερή φάση από στερεοποίηση, πλακοειδούς μορφολογίας με στοιχειομετρική χημική αναλογία $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ αποδόθηκε μέση τιμή μικροσκληρότητας και πάλι στα 145HVN. Σημειώνεται εδώ ότι η εδροκεντρωμένη κυβική δομή ύστερα από την ισχυρή πλαστική παραμόρφωση στην οποία έχει υποβληθεί μέσω της ψυχρής έλασης, παρουσιάζεται ισχυρά ενδοτραχυμένη. Η ενδοτράχυνση αυτής σε συνδυασμό με την ευαισθησία της στον επιβαλλόμενο ρυθμό παραμόρφωσης (strain rate sensitivity) οδηγεί σε αύξηση της μέσης σκληρότητας αυτής από τα 129 στα 150 HVN. Η αύξηση αυτή της σκληρότητας αποδίδει όπως έχουμε αναφέρει και αύξηση του ορίου διαρροής.

Επιπρόσθετα πραγματοποιήθηκε σε κάθετη τομή του δοκιμίου, διαδοχική σάρωση μικροσκληρομετρήσεων με απώτερο σκοπό τον προσδιορισμό του εύρους της ενδοτραχυμένης επιφανειακής στοιβάδας κατά την διάρκεια του επιβαλλόμενου πεδίου παραμορφώσεων λόγω ψυχρής έλασης. Παρατηρήθηκε ότι αυτή εκτεινόταν περίπου σε βάθος 70μm με πτώση της σκληρότητας από 150HVN στην εξωτερική στοιβάδα στα 135HVN στις λιγότερο επηρεασμένες εσωτερικές ζώνες ομότροπα προσανατολισμένων κόκκων.



Διάγραμμα μικροσκληρότητας 5.2.4.1.: Σε κάθετη διατομή ψυχρά ελασμένου δοκιμίου Al 7075-O στα 2mm.

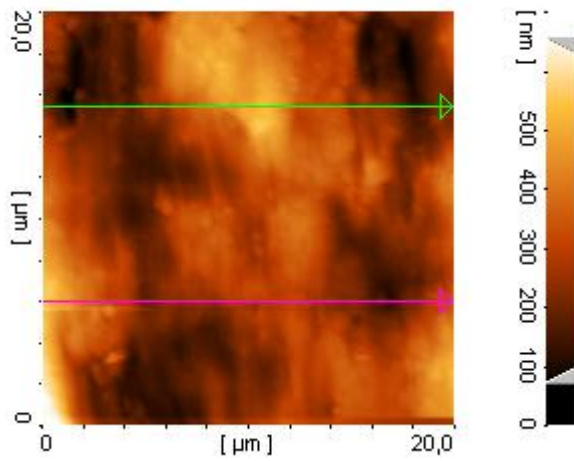
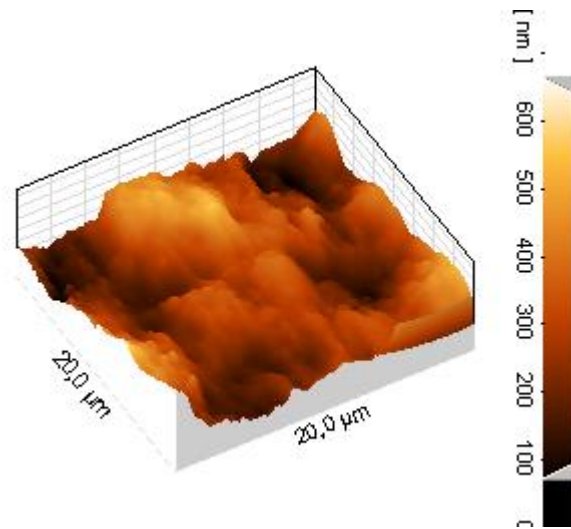
5.2.5 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΣΩ ΣΥΜΒΑΤΙΚΟΥ ΤΡΑΧΥΜΕΤΡΟΥ ΚΑΙ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ (AFM) ΨΥΧΡΑ ΕΛΑΣΜΕΝΟΥ ΔΟΚΙΜΙΟΥ Al 7075-O ΣΤΑ 2mm.

Το επιφανειακό τοπογραφικό ανάγλυφο του κράματος Al 7075-O ύστερα από ψυχρή έλαση (με απομείωση διατομής 37%), μελετήθηκε τόσο κατά τον διαμήκη όσο και κατά τον εγκάρσιο άξονα ψυχρής διαμόρφωσης μέσω τραχυμέτρησης. Οι δύο παραπάνω τεχνικές απέδωσαν σύγκλιση τιμών και για τους δύο άξονες. Για την έλαση Al 7075-O από τα 3.15mm στα 2mm διαπιστώθηκε μείωση της σχετικής τραχύτητας κατά τον διαμήκη άξονα της διαμόρφωσης αλλά επαύξηση αυτής κατά τον εγκάρσιο άξονα. Ο σχηματισμός υψηλότερου επιφανειακού αναγλύφου στον εγκάρσιο άξονα αποδίδεται στις υψηλότερες επιφανειακές (κυρίως διατμητικές δυνάμεις) που ασκούνται στις εξωτερικές στοιβάδες του υλικού κατά την διαμόρφωσή του, καθώς για την πραγματοποίηση του φαινομένου της παραμόρφωσης απαιτείται υπέρβαση της κρίσιμης αναλυόμενης διατμητικής τάσης ολίσθησης. Επομένως στον άξονα αυτό, σε αντίθεση με τον διαμήκη άξονα, έχουμε αύξηση της πυκνότητας των επιφανειακών ανωμαλιών-ατελειών.

Για το ψυχρά ελασμένο υλικό Al 7075-O πάχους 2mm αποδόθηκε μέση τιμή τραχύτητας κατά τον διαμήκη άξονα της διαμόρφωσης $R_a(\text{Longitudinal}) = 0.32 \mu\text{m}$.

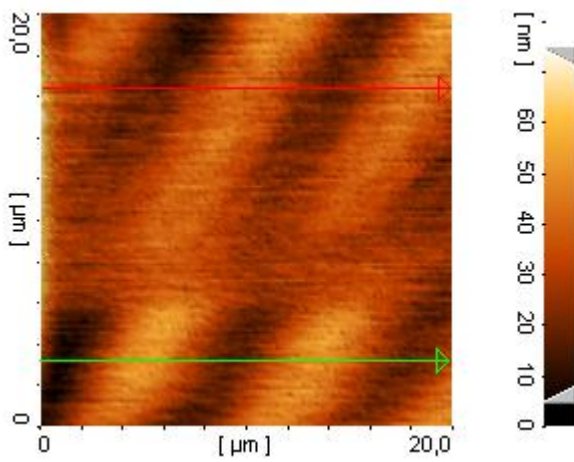
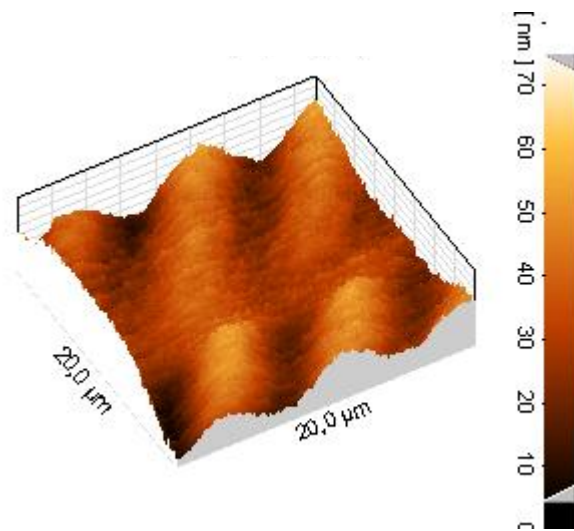
Για τον εγκάρσιο άξονα ως προς τον άξονα ψυχρής διαμόρφωσης πάρθηκε μέση τιμή τραχύτητας $R_a(\text{Transverse}) = 0.43\mu\text{m}$.

Al 7075-O 2mm longitudinal





Al 7075-O 2mm perpendicular



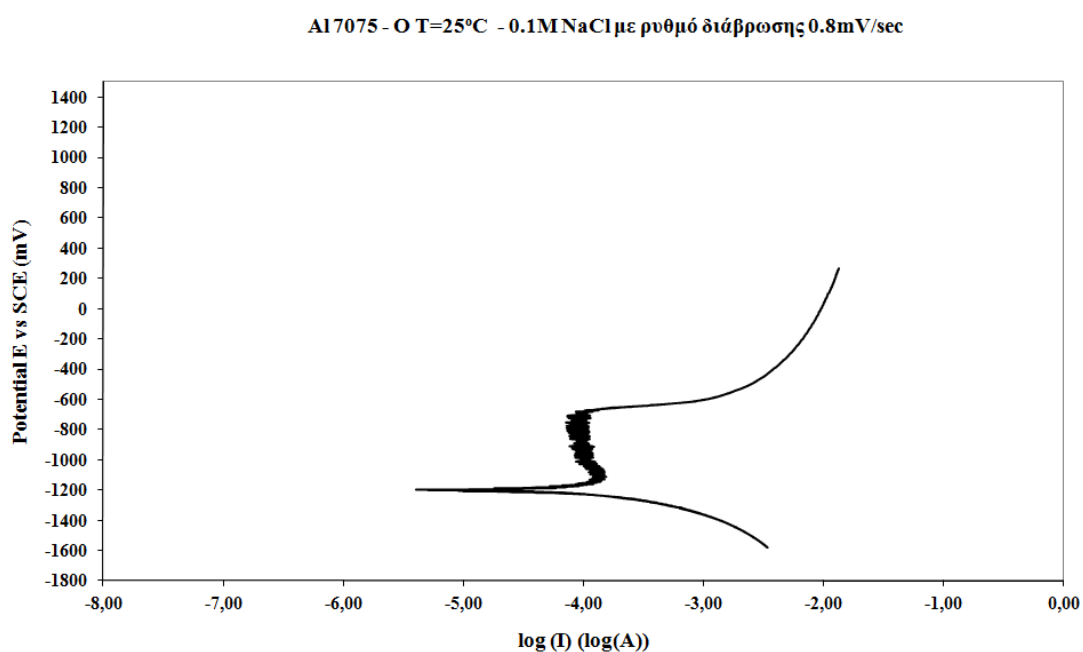


Όπως έχουμε αναφέρει η τραχύτητα τόσο παράλληλα όσο και εγκάρσια στον διαμήκη άξονα ψυχρής έλασης ενδιαφέρει ως προς την ερμηνεία των αποτελεσμάτων της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης, όπου κρίνεται σκόπιμο να υπολογισθεί τοπικά η μεταβολή της πυκνότητας του ρεύματος συναρτήσει του δυναμικού.

5.2.6 ΠΟΤΕΝΣΙΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΨΥΧΡΑ ΕΛΑΣΜΕΝΟΥ ΔΟΚΙΜΙΟΥ Al 7075-O πάχους 2mm

Μέσω της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης μελετήθηκε ηλεκτροχημική απόκριση του ψυχρά ελασμένου κράματος Al 7075-O παρουσία μεταβαλλόμενου δυναμικού συναρτήσει του ρεύματος. Η δοκιμή αυτή πραγματοποιήθηκε σε περιβάλλον NaCl 0.1M με pH = 5.5. Η αρχική ένδειξη που λαμβάνεται από αυτή την δοκιμή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι για απομείωση διατομής 37%, η αντίσταση στην διάβρωση μειώνεται. Όπως θα αναλύσουμε παρακάτω η παρατήρηση αυτή είναι φαινομενολογική καθώς με τον υπολογισμό της πυκνότητας έντασης του ρεύματος μπορούμε να οδηγηθούμε σε αντίστροφα συμπεράσματα. Στο σημείο αυτό σημειώνεται και πάλι ότι οι ενδοτραχυμένες ομάδες φάσεων από στερεοποίηση ($Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$) είναι καθοδικές σε σχέση με την μητρική φάση και επιταχύνουν το ρυθμό διάβρωσης αυτής. Σε ότι αφορά τις ομάδες φάσεων από στερεοποίηση που είναι πλούσιες σε Cu και Mg, οι οποίες έχουν υποστεί ψυχρή παραμόρφωση λειτουργούν και πάλι περισσότερο ανοδικά εν συγκρίσει με την ενδοτραχυμένη μήτρα και θυσιάζονται έναντι αυτής. Φυσικά η διάβρωση αποτελεί έναν μηχανισμό ο

οποίος πραγματοποιείται κυρίως μέσω εύκολων διόδων διάχυσης(πυκνότητα, κατανομή και μορφολογία ορίων και υποορίων κόκκων καθώς και επιφανειακών μικροατελειών). Ο σχηματισμός ενεργειακά αναβαθμισμένων ζωνών και προτιμητέου κρυσταλλογραφικού ιστού ανάπτυξης λόγω ψυχρής έλασης επιδρά στα πρότυπα χημικά δυναμικά των γαλβανικών ζευγών και επηρεάζει την ηλεκτροχημική τους συμπεριφορά.



Διάγραμμα 5.2.6.1.: Διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης αλουμινίου 7075-O πάχους 2mm.

Με την βοήθεια της ποτενσιοδυναμικής καμπύλης εξάγονται τα παρακάτω αποτελέσματα:

1. το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (OCP) εμφανίζεται στο δυναμικό -1257mV vs S.C.E.
2. στο καθοδικό τμήμα το οποίο βρίσκεται κάτω από την τιμή του ανοιχτού δυναμικού διάβρωσης, το δοκίμιο δεν διαβρώνεται καθώς είναι φορτισμένο αρνητικά και λειτουργεί ως δέκτης κατιόντων (H^+). Για το λόγο αυτό στην περιοχή αυτή πραγματοποιείται ψαθυροποίηση λόγω υδρογόνου (hydrogen induced cracking).

3. Αντίθετα για τις τιμές πάνω από το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης, το δοκίμιο διαβρώνεται καθώς είναι κατά τόπους φορτισμένο θετικά και γίνεται δέκτης ανιόντων ($Cl^- O^{-2} OH^-$), για το λόγο αυτό πιθανολογείται ο σχηματισμός χλωριδίων (μέσω του μηχανισμού χημικής πρόσφησης) ενώ όπως θα ταυτοποιηθεί μέσω XRD επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός ένυδρης αλούμινας $Al_2O_3 \cdot H_2O$ καθώς και υδροξειδίων του αλουμινίου $Al(OH)_3$. Στο σημείο αυτό αναφέρουμε ότι τα προϊόντα διάβρωσης ενδέχεται να προκύπτουν είτε από διάβρωση της μητρικής φάσης, είτε από μερική διαλυτοποίηση των φάσεων από στερεοποίηση, είτε από συνδυασμό των δύο.
4. Σύμφωνα με το διάγραμμα εμφανίζεται έντονη συμμετοχή του φαινομένου της βελονοειδούς διάβρωσης (pitting corrosion). Το φαινόμενο αυτό δικαιολογείται ως διάλυση κ επαναδημιουργία (dissolution – precipitation) του προστατευτικού οξειδίου Al_2O_3 . Το φαινόμενο αυτό παρατηρείται μέχρι το πρότυπο χημικό δυναμικό διάσπασης του προστατευτικού οξειδίου. Το οξείδιο αυτό είναι βιβλιογραφικά γνωστό ότι στις πρώτες στοιβάδες ανάπτυξης χαρακτηρίζεται από έλλειψη κρυσταλλικότητας ενώ εν συνεχεία αποκτά περιοδικότητα μικράς κλίμακας και χαρακτηρίζεται ως κρυσταλλικό. Πρόκειται για ένα οξείδιο ημιαγωγικής φύσης το οποίο χαρακτηρίζεται από μηδενικό επιφανειακό φορτίο για κρίσιμη τιμή pH διαλύματος μεταξύ 8 και 9. Στην τιμή αυτή του pH δεν προσροφούνται από το οξείδιο ούτε ανιόντα ούτε κατιόντα. Για $pH < pH_{pzc}$ η επιφάνεια είναι θετικά φορτισμένη οπότε προσροφούνται και διαχέονται μέσω επιφανειακών ατελειών ανιόντα χλωρίου. Αντίθετα για τιμές $pH > pH_{pzc}$ η επιφάνεια είναι αρνητικά φορτισμένη οπότε κατιόντα υδρογόνου προσροφούνται επιφανειακά και οδηγούν σε ψαθυροποίηση (hydrogen induced cracking).
5. Για δυναμικά μεγαλύτερα του πρότυπου χημικού δυναμικού διάσπασης του προστατευτικού οξειδίου ($E > -713 \text{ mV vs S.C.E.}$), παρατηρείται απότομη αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος για περιορισμένη αύξηση του δυναμικού. Γεγονός το οποίο, επισημαίνει τη σημαντική αύξηση του ρυθμού διάβρωσης καθώς έχουμε διάχυση χλωριόντων μέσω του κατά τόπους διαλυμένου προστατευτικού οξειδίου. Έχει δηλαδή απαλειφθεί η μηχανική και η χημική σταθερότητα και διασυνδεσιμότητα αυτού με την μεταλλική μήτρα.

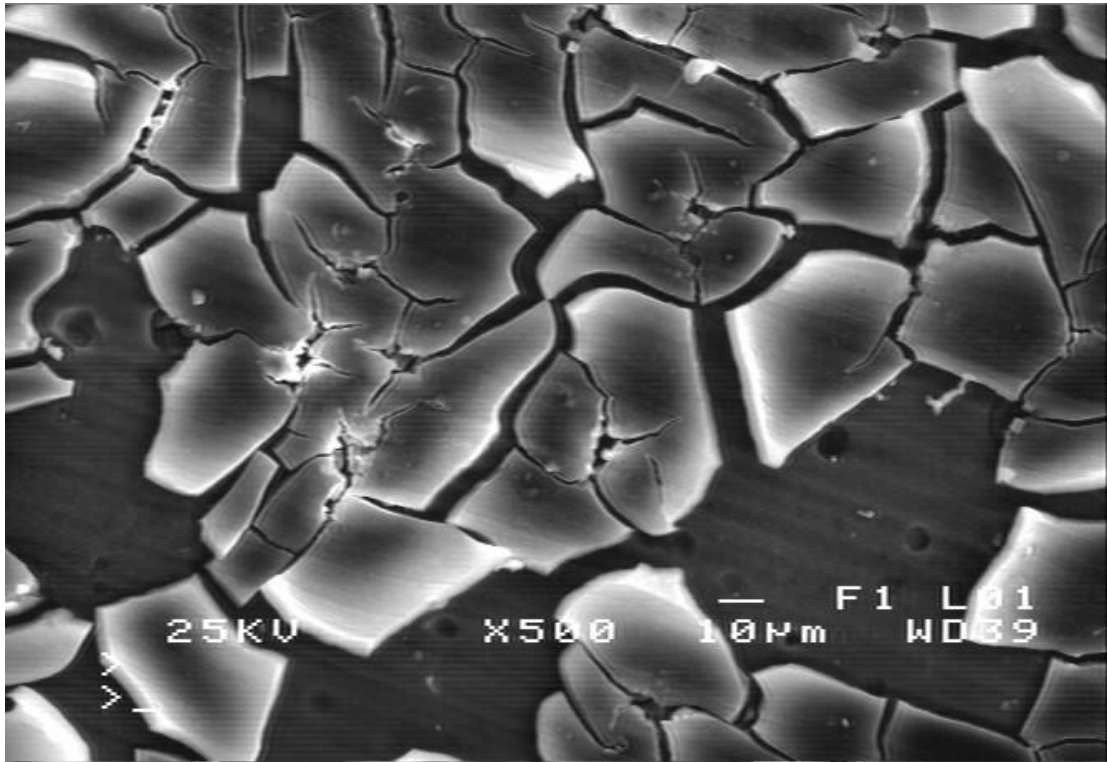
6. Το δυναμικό διάσπασης του προστατευτικού οξειδίου μετά την έλαση από τα 3.15mm στα 2mm φαίνεται να έχει μετατοπιστεί ανεπαίσθητα σε θετικότερες τιμές.
7. Η μετατόπιση της καμπύλης ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης σε χαμηλότερα δυναμικά και υψηλότερα ρεύματα, για μείωση της διατομής του δοκιμίου 37%, αρχικά οδηγεί στο συμπέρασμα ότι με την επίδραση ψυχρής παραμόρφωσης έχουμε μείωση της αντίστασης στην διάβρωση. Όμως αυτό το αρχικό συμπέρασμα μπορεί να αναστραφεί αν ληφθεί υπόψιν η συνδυασμένη επιφανειακή τραχύτητα (παράλληλα και εγκάρσια στον άξονα διαμόρφωσης) και υπολογισθεί η πυκνότητα της έντασης του ρεύματος. Τότε μπορεί να αποδοθεί αύξηση της ικανότητας αντίστασης σε διάβρωση η οποία συνδέεται με μείωση του πλάτους διόδων διάχυσης των διαβρωτικών ιόντων και παρεμπόδισης της ροής αυτών.

5.2.7 ΣΤΑΔΙΑΚΗ ΠΟΤΕΝΣΙΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Μετά την πραγματοποίηση του πειράματος ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης, επιλέχθηκαν συγκεκριμένες τιμές δυναμικού στον ανοδικό και καθοδικό κλάδο για την μελέτη της εξελικτικής πορείας του ηλεκτροχημικού αυτού μηχανισμού. Οι τιμές που επιλέχθηκαν για το ψυχρά ελασμένο δοκίμιο πάχους 2mm ήταν για το ανοδικό κομμάτι τα -1000mV vs S.C.E. και τα -713mV vs S.C.E. και για το καθοδικό κομμάτι τα -1400mV vs S.C.E.. Ακόμη πραγματοποιήθηκε σταδιακή ποτενσιοδυναμική διάβρωση μέχρι το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (-1257mV vs S.C.E.).

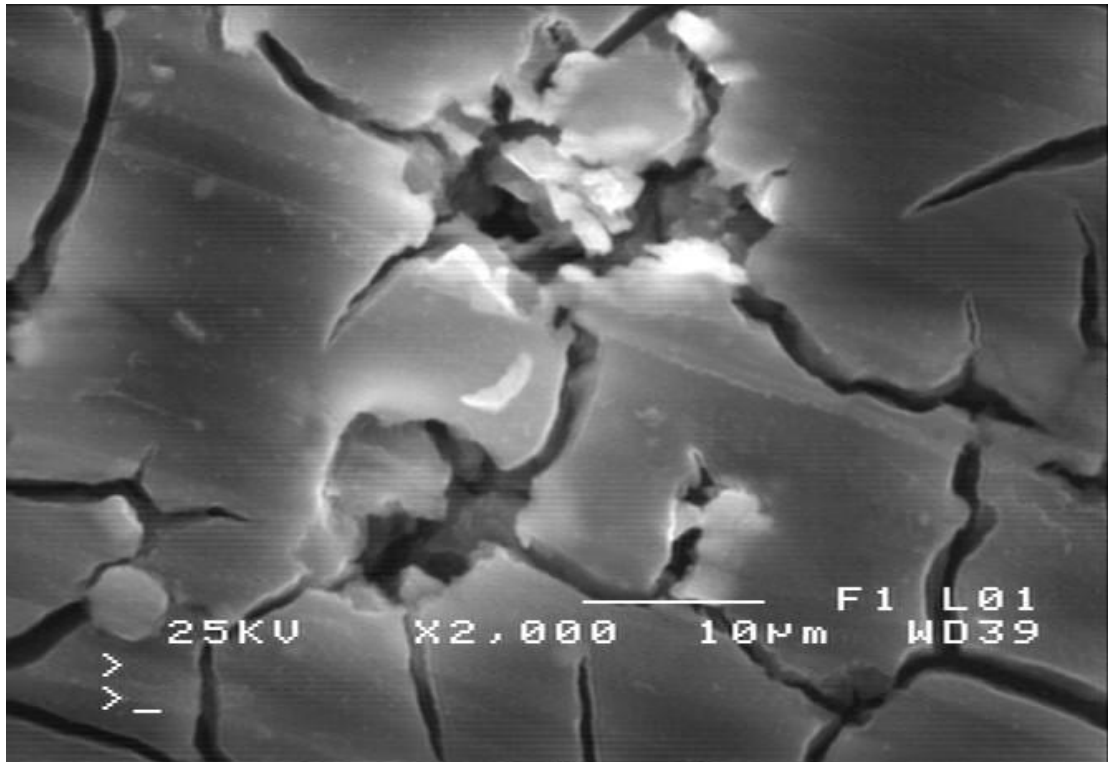
Συμπερασματικά όπως θα αναφερθεί παρακάτω η σταδιακή ανάπτυξη του μηχανισμού της διάβρωσης σχετίζεται με την πυκνότητα ανά μονάδα όγκου εύκολων διόδων διάχυσης των ιόντων χλωρίου. Αυτές κατά κύριο λόγο αποτελούν τα όρια κόκκων (κλάσμα όγκου, κατανομή και μορφολογία αυτών) καθώς και τα υποόρια κόκκων (subgrain boundaries) αλλά και η αλλαγή προτιμητέου κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού. Κρίνεται ότι ο μηχανισμός αυτός αναπτύσσεται περισσότερο περικρυσταλλικά παρά διακρυσταλλικά.

ΚΑΘΟΔΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ -1400mV vs S.C.E.



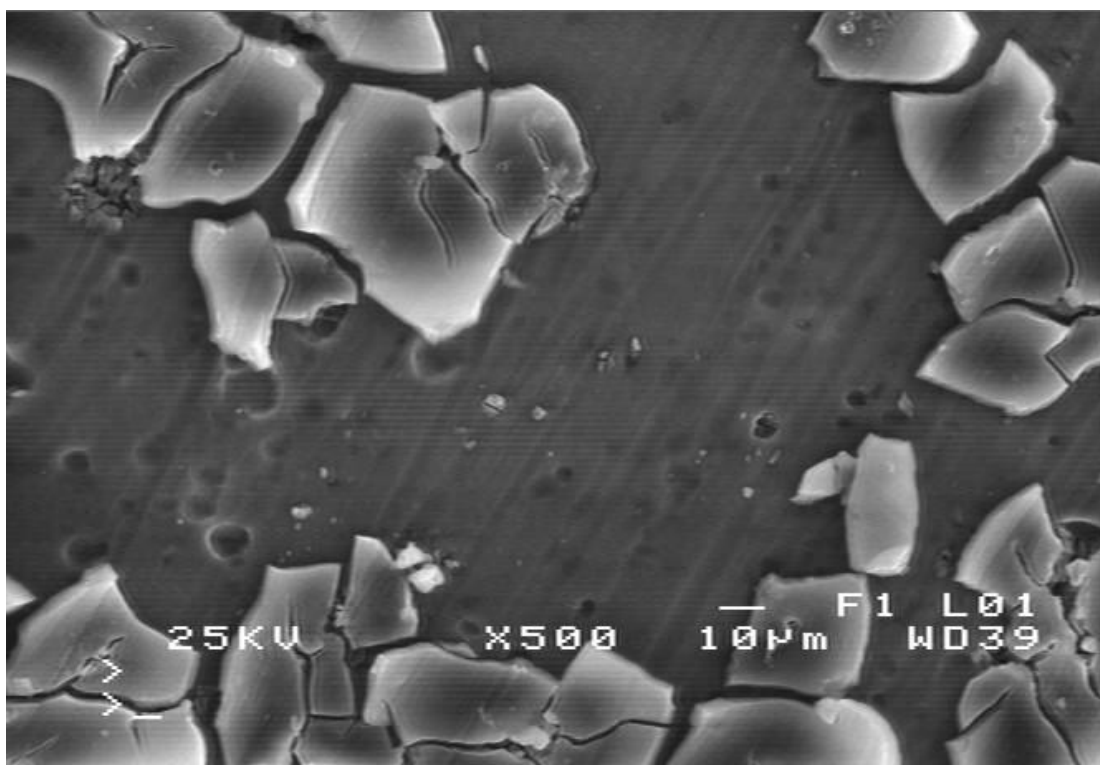
Εικόνα 5.2.7.1.: Μέσω τοπογραφικού αναγλύφου παρατηρείται ιδιαίτερα αυξημένη πυκνότητα ρωγματώσεων του στρώματος της αλούμινας για το καθοδικό δυναμικό των -1400mV vs S.C.E.

Το προστατευτικό οξείδιο χαρακτηρίζεται από διαρωματικές αποκολλήσεις οι οποίες διακλαδίζονται και δημιουργούν νέα ενεργειακά αναβαθμισμένα πεδία για συνέχιση της διάβρωσης μέσω της διάχυσης υδρογόνου (hydrogen induced cracking). Φαίνεται να έχουν δημιουργηθεί ιδιαίτερα ισχυρά τασικά πεδία, από την εισδοχή του υδρογόνου. Προκαλείται κατά τόπους πτώση της δυσθραυστότητας και καταλύεται λοιπόν η έναρξη και επιταχύνεται η διάδοση των ρωγματώσεων.



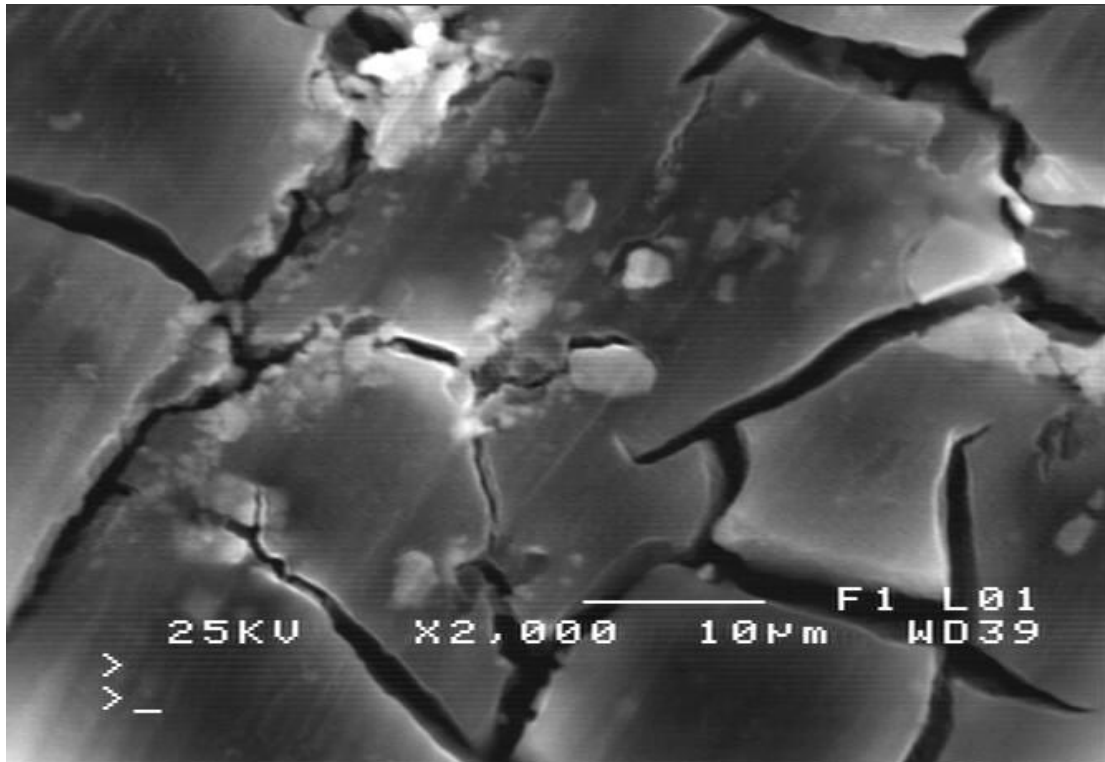
Εικόνα 5.2.7.2.: Εικόνα δευτερογενών ηλεκτρονίων όπου απεικονίζεται η διακλαδιζόμενη ανάπτυξη ρωγματώσεων.

Με λίγα λόγια ταυτοποιείται υψηλή ποσοστιαία συμμετοχή ψαθυροποιημένων περιοχών περισσότερο σε περικρυσταλλικές αλλά και σε ενδοκρυσταλλικές περιοχές της μητρικής φάσης. Οι περιοχές αυτές είναι ομοιογενώς διεσπαρμένες και αποδίδονται στο γεγονός ότι το δοκίμιο ως αρνητικά φορτισμένο γίνεται δέκτης θετικά φορτισμένων ιόντων.



Εικόνα 5.2.7.3.: Παρατηρείται η ανάπτυξη βελονοειδούς διάβρωσης της μητρικής φάσης καθώς και διαρωγματική αποκόλληση του προστατευτικού οξειδίου της αλούμινας.

Επειδή το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης για το δεδομένο κράμα απαντάται σε αρνητικές τιμές δυναμικού θεωρείται πιθανή η συνεργιστική συνεισφορά τόσο του φαινομένου της διάβρωσης όσο και του φαινομένου της ψαθυροποίησης μέσω υδρογόνου. Σε ότι αφορά στο φαινόμενο της διάβρωσης, αυτή χαρακτηρίζεται από την ανομοιογενή κατανομή νησίδων προϊόντων διάβρωσης (χλωρίδια κα υδροξείδια) καθώς και στην ανάπτυξη βελονοειδούς διάβρωσης εντός εδροκεντρωμένης κυβικής μήτρας. Και οι δύο παραπάνω μηχανισμοί πραγματοποιούνται λόγω της διάχυσης των ιόντων μέσω επιφανειακών ατελειών. Η ψαθυροποίηση λόγω υδρογόνου δύναται να επιδρά τόσο στην μητρική όσο και στις ομάδες φάσεων από στερεοποίηση (όταν αυτές συμπεριφέρονται ως κάθοδοι). Η επαναλαμβανόμενη ρωγμάτωση όμως μπορεί να αποδοθεί και στον σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης αυξημένου ειδικού όγκου σε σχέση με αυτόν του υποστρώματος.

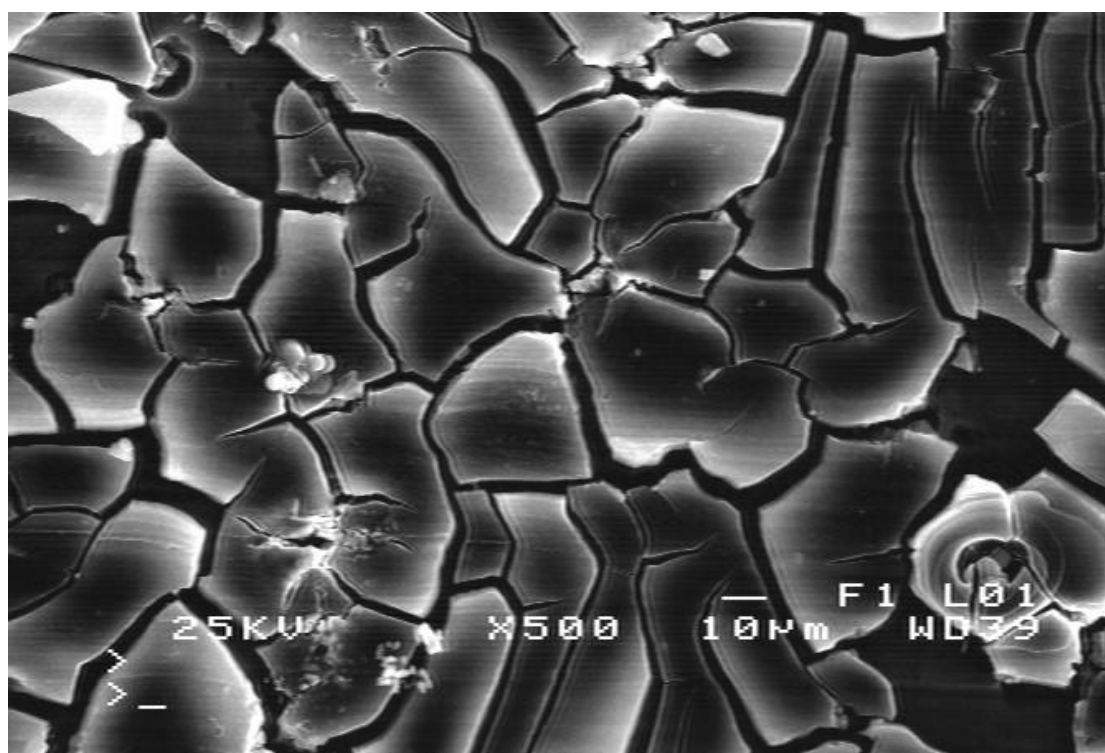


Εικόνα 5.2.7.4.: Αυξημένη πυκνότητα διακλαδιζόμενων ρωγματώσεων παράλληλα με την ανάπτυξη και την ετερογενή κατανομή προϊόντων διάβρωσης.

Χημικά στοιχεία	% κ.β.
Cl	8.48
Cu	6.13
Zn	28.61
Mg	12.51
Al	43.24
Fe	1.03

Πίνακας 5.2.7.1.: Σημειακή στοιχειομετρική χημική ανάλυση στρώματος προστατευτικού οξειδίου-ισόμορφων προϊόντων διάβρωσης.

ΑΝΟΔΙΚΟΣ ΚΛΑΔΟΣ -1000mV vs S.C.E.



Εικόνα 5.2.7.5.: Συστηματοποιημένη ανάπτυξη ομάδων προϊόντων διάβρωσης (χλωρίδια-υδροξείδια) που λόγω διαφοροποιούμενου ειδικού όγκου εν συγκρίσει με το προστατευτικό οξείδιο οδηγούν σε παραλληλισμένες αποκολλήσεις αυτού.

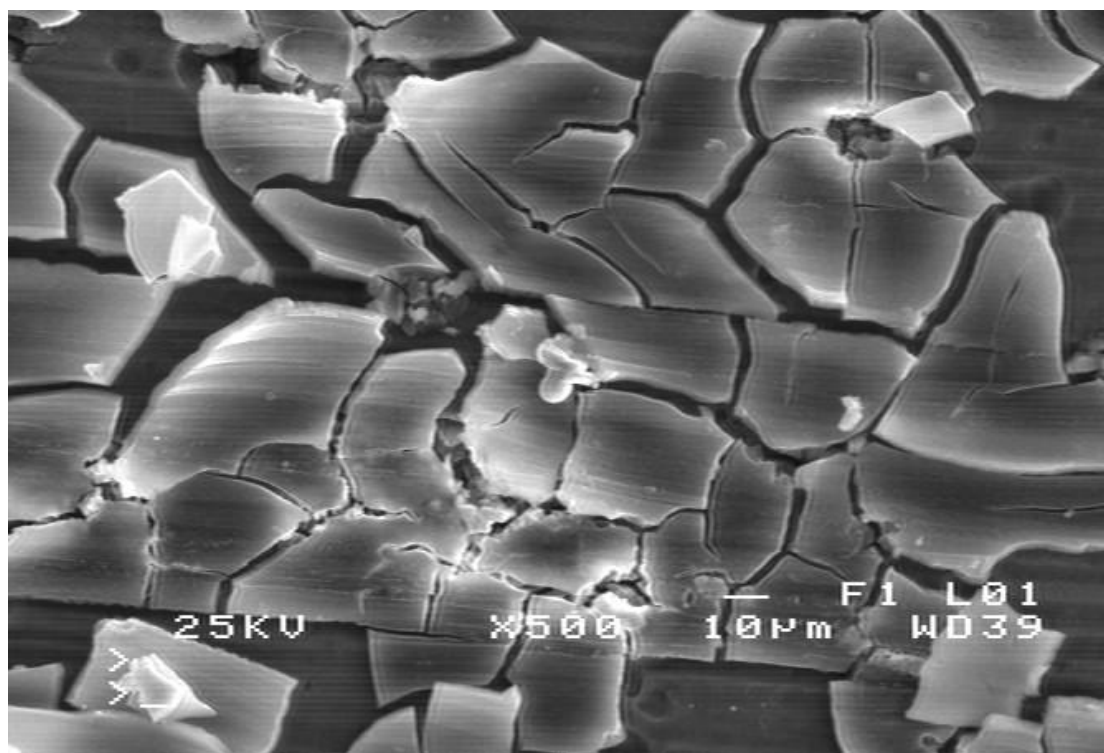
Χημικά στοιχεία	% κ.β.
Cl	18.23
Cu	6.06
Zn	20.94
Mg	5.94
Al	39.89
Fe	8.94

Πίνακας 5.2.7.2.: Σημειακή στοιχειομετρική χημική ανάλυση προϊόντων διάβρωσης για δυναμικό -1000mV vs S.C.E.

Χημικά στοιχεία	% κ.β.
Cl	0.14
Cu	1.38
Zn	5.49
Mg	1.78
Al	91.01
Fe	0.19

Πίνακας 5.2.7.3.: Σημειακή στοιχειομετρική χημική ανάλυση μήτρας η οποία έχει αποκαλυφθεί, καθώς έχουν αποκαλυφθεί τα προϊόντα διάβρωσης (-1000mV vs S.C.E.).

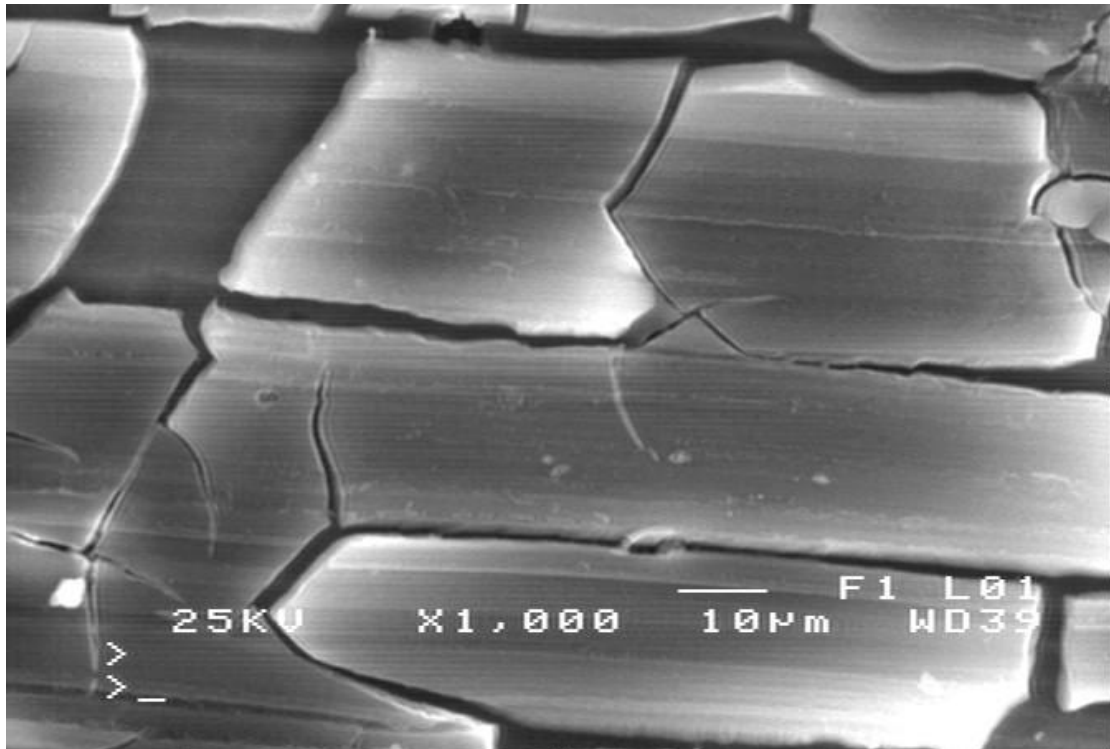
ΑΝΟΔΙΚΟΣ ΚΛΑΔΟΣ -713mV vs S.C.E.



Εικόνα 5.2.7.6.: Θρυμματοποιημένα προϊόντα διάβρωσης λόγω αυξημένου ειδικού όγκου αυτού σε σχέση με την μήτρα και ισχυρού τοπικού πεδίου τάσεων λόγω ηλεκτροστατικού πεδίου.

Με την αύξηση του δυναμικού για τον ανοδικό κλάδο παρατηρείται αύξηση του ρυθμού διάδοσης των ρωγματώσεων εντός των αναπτυσσόμενων ομάδων προϊόντων διάβρωσης. Οι ρωγματώσεις αυτές εκτείνονται ακτινικά (τεθλασμένη πορεία)

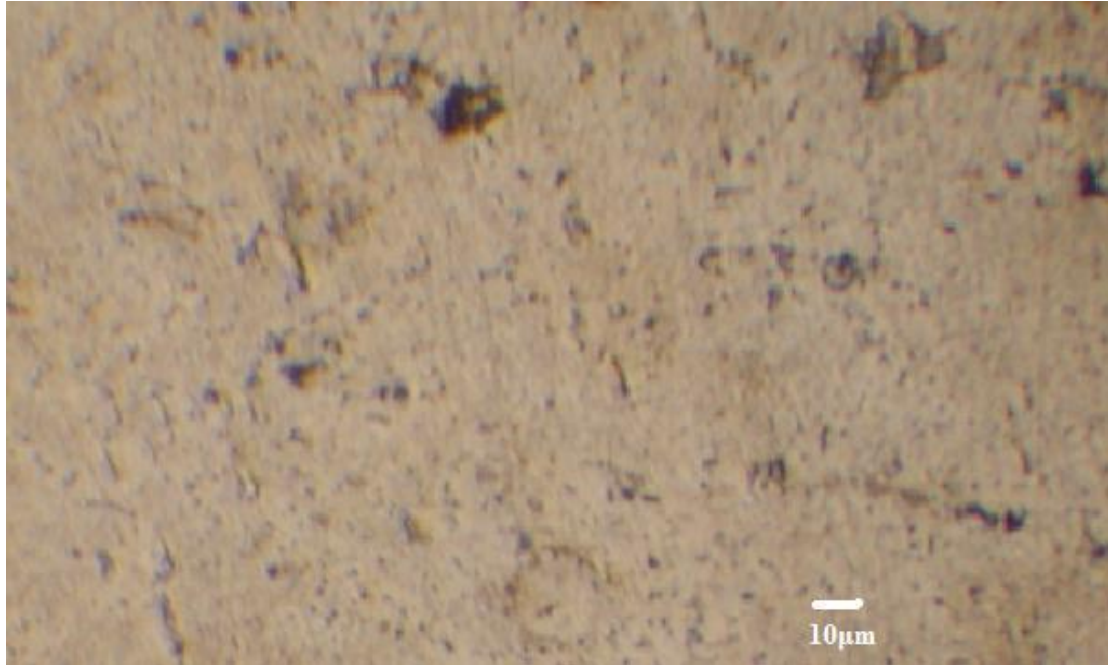
κυρίως λόγω της κεραμικής φύσης του προστατευτικού οξειδίου αλλά και των χλωριδίων-υδροξειδίων.



Εικόνα 5.2.7.7.: Προσανατολισμένη αποκόλληση στρώματος προστατευτικού οξειδίου-προϊόντων διάβρωσης παράλληλα με τις ζώνες μικροπλαστικής παραμόρφωσης της μήτρας.

5.3 ΨΥΧΡΑ ΕΛΑΣΜΕΝΟ ΔΟΚΙΜΙΟ πάχους 1mm Al 7075-O (ποσοστό μείωσης διατομής 68%)

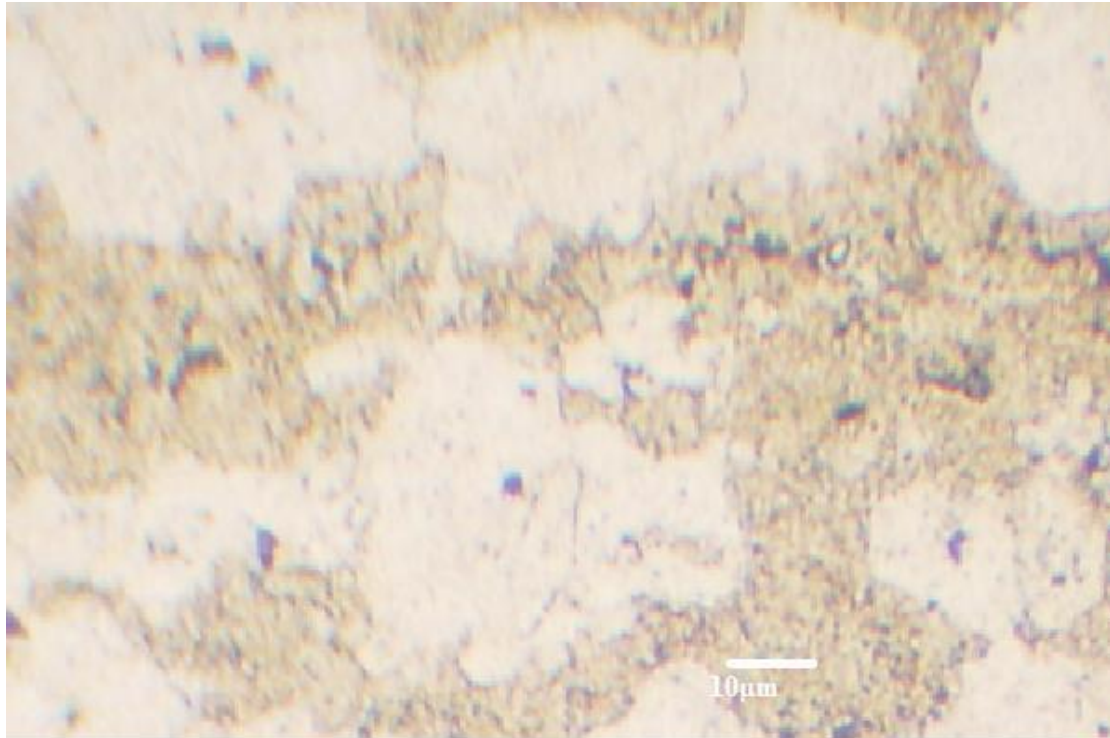
5.3.1 ΟΠΤΙΚΗ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑ



Διεύθυνση έλασης

Εικόνα 5.3.1.1.: Οπτική μεταλλογραφία ψυχρά ελασμένου δοκιμίου 1mm (χημική προσβολή με διάλυμα Kellers σύστασης 2ml HF, 3ml HCl, 5ml HNO₃, 190ml H₂O).

Στην παραπάνω απεικόνιση παρατηρείται ο μικρογραφικός ιστός ψυχρά ελασμένου δοκιμίου με πάχος διατομής 1mm. Καθίσταται ευδιάκριτος ο προτιμητέος κρυσταλλογραφικός ιστός ανάπτυξης παράλληλα στον διαμήκη άξονα διαμόρφωσης. Η μητρική εδροκεντρωμένη κυβική δομή είναι ενδοτραχυμένη ενώ η περικρυσταλλική ανάπτυξη φάσεων στερεοποίησης Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅ υπό μορφή κορδονιών έχει εκλεπτυνθεί ακόμη περισσότερο. Επιπρόσθετα έχει οδηγηθεί σε σχεδόν καθολική θρυματοποίηση η ενδοκρυσταλλικά κατανεμημένη πλακοειδούς μορφολογίας φάση Al₆₅Cu₂₀Fe₁₅.

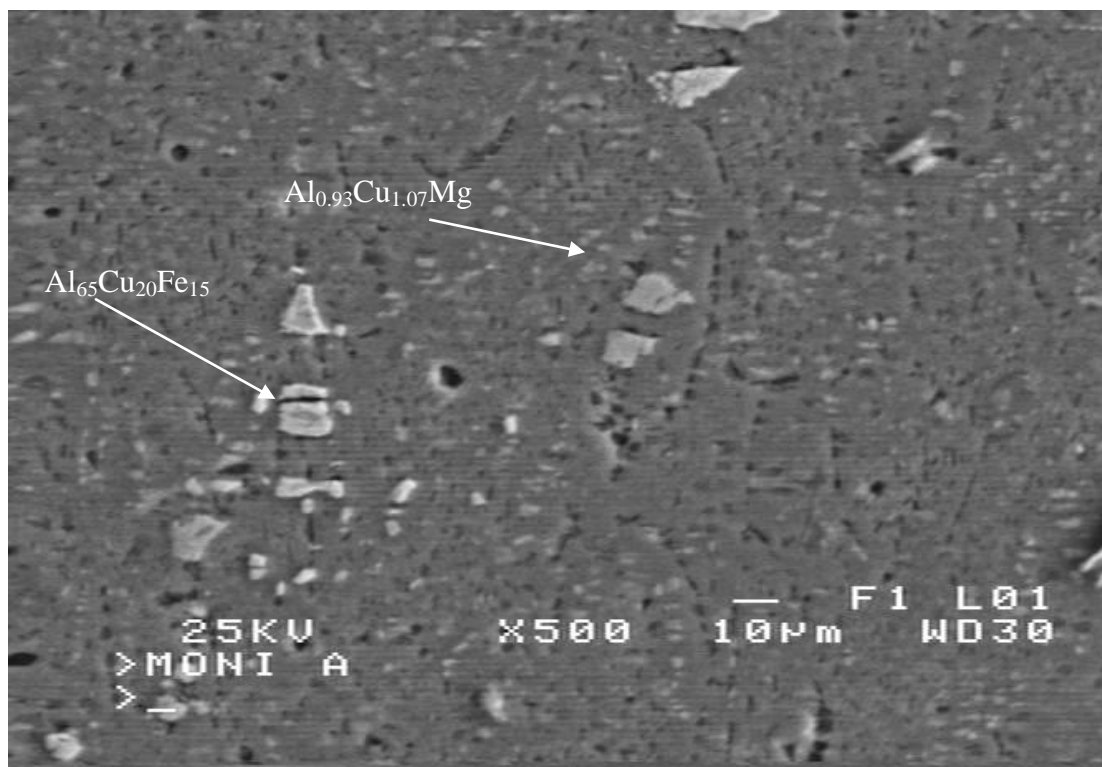


Διεύθυνση έλασης

Εικόνα 5.3.1.2.: Μεταλλογραφική παρατήρηση κατανομής μέσου μεγέθους κόκκων μητρικής φάσης στερεού διαλύματος αλουμινίου (χημική προσβολή με Graffs σύστασης 84ml H₂O, 15.5ml HNO₃, 0.5ml HF, 3gr Cr₂O₃).

Στην παραπάνω απεικόνιση προσδιορίζεται η μορφολογία, ο προσανατολισμός καθώς και η κατανομή του μέσου μεγέθους κόκκου (30-40μm) της μητρικής φάσης κατά τον διαμήκη άξονα ψυχρής έλασης. Οι κόκκοι χαρακτηρίζονται από εντονότερα επιμηκυσμένη μορφολογία και κυρίαρχο προσανατολισμό ανάπτυξης την διεύθυνση εφαρμογής της παραμόρφωσης.

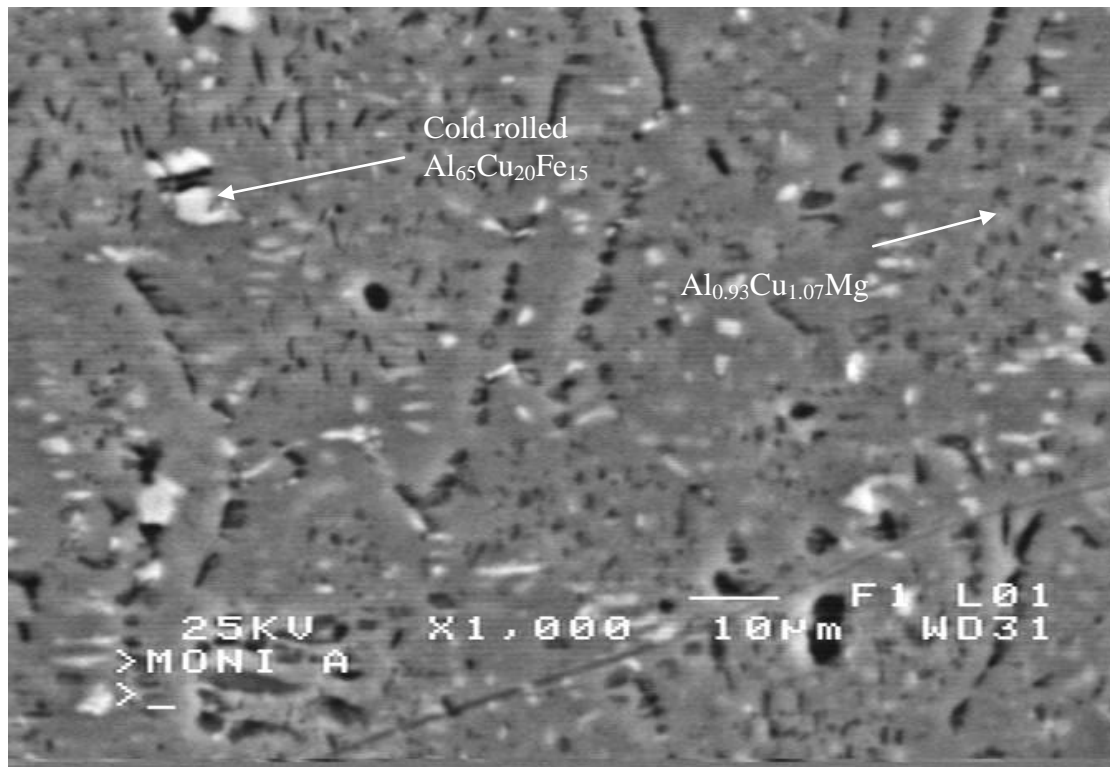
5.3.2 ΗΛΕΚΤΡΟΝΙΚΟ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΟ ΣΑΡΩΣΗΣ



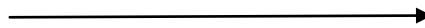
Διεύθυνση έλασης



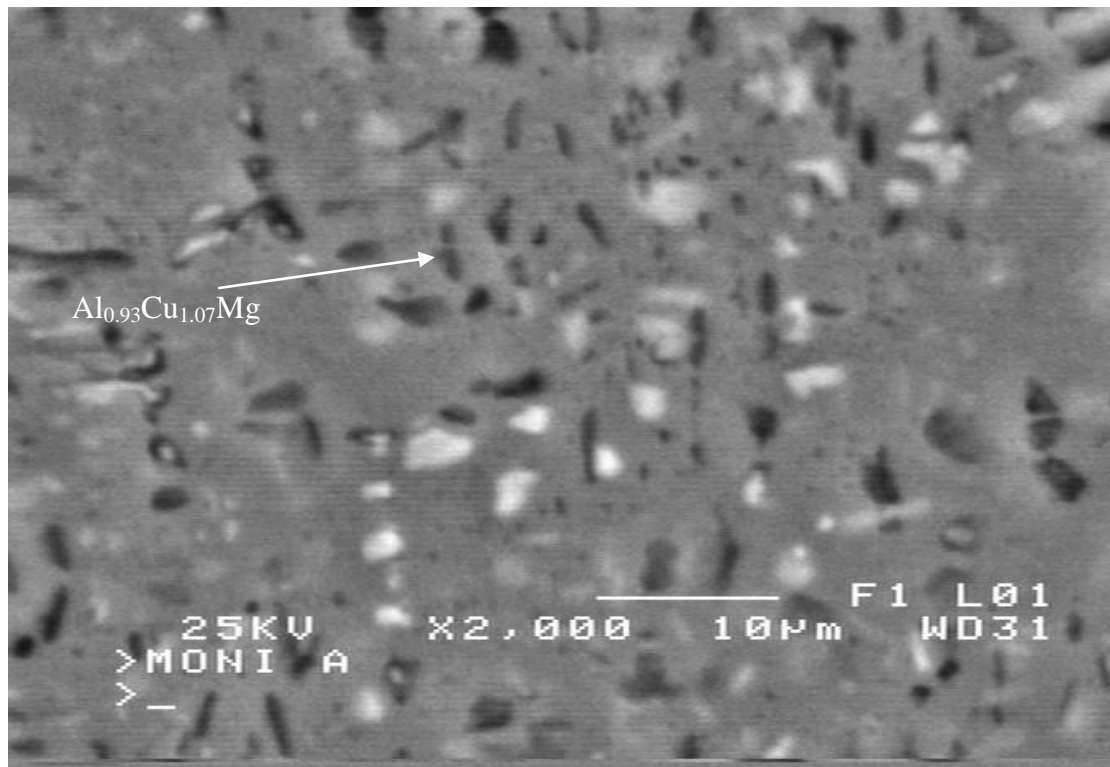
Εικόνα 5.3.2.1.: Εικόνα Πισσοσκεδαζόμενων Ηλεκτρονίων όπου μέσω αντίθεσης πεδίου παρατηρείται η καθολική θρυμματοποίηση λόγω πεδίου παραμορφώσεων της χονδρομερούς φάσης από στερεοποίηση $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$.



Διεύθυνση έλασης



Εικόνα 5.3.2.2.: Παρατήρηση μέσω τεχνητού τοπογραφικού αναγλύφου της ανομοιόμορφης μορφολογίας των κόκκων και της επιπρόσθετης εκλέπτυνσης αλλά και θρυμματοποίησης της διακόσμησης των ορίων αυτών, από «σηματισμούς τύπου κορδονιού» $\text{Al}_{65}\text{Cu}_{20}\text{Fe}_{15}$.



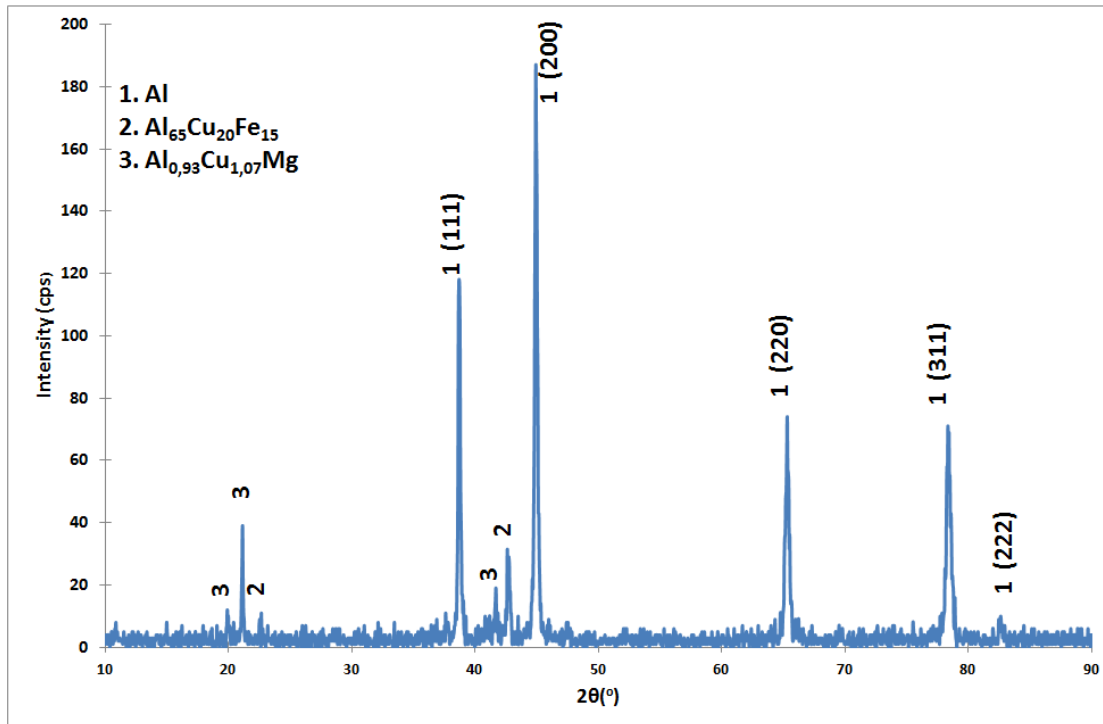
Διεύθυνση έλασης



Εικόνα 5.3.2.3.: Αποκολλήσεις ομάδων φάσεων από στερεοποίηση και αναίρεση σταυροειδούς ανάπτυξης λεπτοκρυσταλλικών βελονών $Al_{0.93}Cu_{1.07}Mg$ στις ενδοκρυσταλλικές περιοχές.

5.3.3 ΠΕΡΙΘΛΑΣΙΜΕΤΡΙΑ ΑΚΤΙΝΩΝ-X (X-Ray Diffraction)

Μέσω της περιθλασιμετρίας ακτίνων X πραγματοποιήθηκε δομικός χαρακτηρισμός σε επίπεδο μακροκλίμακας του κράματος αλουμινίου 7075-O έπειτα από 68% μείωση της διατομής (1mm). Ταυτοποιήθηκε η μητρική φάση εδροκεντρωμένης κυβικής δομής στερεού διαλύματος αλουμινίου με ταυτόχρονη συμμετοχή περιορισμένου κλάσματος όγκου ομάδων φάσεων από στερεοποίηση $Al_{0.93}Cu_{1.07}Mg$, $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$. Ο προτιμητέος κρυσταλλογραφικός ιστός ανάπτυξης ισχυροποιήθηκε χωρίς όμως να μεταβληθούν σημαντικά οι σχετικοί λόγοι υψών των κορυφών. Σημειώνεται και πάλι ότι οι δοκιμές πραγματοποιήθηκαν με παράλληλη σάρωση στο διαμήκη άξονα θερμοπλαστικής διαμόρφωσης και ψυχρής έλασης.



Διάγραμμα 5.3.3.1.: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας δοκιμίου Al 7075-O ψυχρά ελασμένου μέχρι τα 1mm πάχος διατομής.

Προσεγγιστικός προσδιορισμός σταθεροποίησης του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού του κράματος Al 7075-O με 68% απομείωση της διατομής, πραγματοποιήθηκε με την μέτρηση της σχετικής έντασης των κορυφών του διαγράμματος περίθλασης ακτίνων-X. Η ανάπτυξη προτιμητέου κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού κατά την διεύθυνση της έλασης οδηγεί σε ενδοτραχυμένες δομές με επαυξημένες μηχανικές ιδιότητες στην διεύθυνση αυτή.

$$R_{(hkl)} = \frac{I_{(hkl)}}{\sum I_{(hkl)}} \times 100$$

Όπως γνωρίζουμε από την παραπάνω εξίσωση μπορούμε να λάβουμε μία καλή προσέγγιση της μεταβολής του κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού σε ένα κρυσταλλογραφικό επίπεδο (hkl), λόγω της κατεργασίας ψυχρής έλασης που πραγματοποιήσαμε.

Από την εφαρμογή της στο ακτινοδιάγραμμα του σχήματος 5.3.3.1. βρέθηκε ότι:

Κράμα αλουμινίου 7075-O 1mm:

R(111) = 25.65 %	}	Σύνολο $R_{(hkl)}=100\%$
R(200) = 40.65%		
R(220) = 16.087%		
R(311) = 15.434%		
R(222) = 2.170%		

Προσεγγιστικός προσδιορισμός του συντελεστή κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού TC (texture coefficient) του κράματος αλουμινίου 7075-O, έπειτα από ψυχρή έλαση μέχρι τα 1mm, πραγματοποιήθηκε με την μέτρηση της έντασης των κορυφών των διαγραμμάτων περίθλασης ακτίνων-X.

Για κάθε μία από τις κορυφές χρησιμοποιήθηκε ο ακόλουθος τύπος:

$$TC(hkl) = R_{exp}(hkl) / R_{th}(hkl)$$

Κράμα	Al	(hkl)	R_{exp}	R_{ref}	TC
7075					
Ύστερα από ψυχρή έλαση μέχρι 1mm		(111)	25.65	50	0.513
		(200)	40.65	23.5	1.729
		(220)	16.087	11	1.462
		(311)	15.434	12	1.286
		(222)	2.170	3.5	0.62

Πίνακας 5.3.3.2.: συντελεστής κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού TC ψυχρά ελασμένου δείγματος αλουμινίου 7075-O πάχους διατομής 1mm.

5.3.4 ΜΙΚΡΟΣΚΛΗΡΟΤΗΤΑ

Μέσω της τεχνικής της μικροσκληρομέτρησης πραγματοποιήθηκε χαρακτηρισμός σημειακά της μικροσκληρότητας της ενδοτραχυμένης εδροκεντρωμένης κυβικής δομής της μητρικής φάσης αλλά και της πλέον θρυμματοποιημένης χονδρομερούς φάσης από στερεοποίηση ($Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$) στην επιφάνεια ψυχρά ελασμένου δοκιμίου Al 7075-O 1mm.

Οι μετρήσεις μικροσκληρότητας πραγματοποιήθηκαν με φορτίο 100 gr για χρόνο παραμονής του διεισδυτή 15 seconds. Τα αποτελέσματα που ελήφθησαν παρουσιάζονται στον ακόλουθο πίνακα.

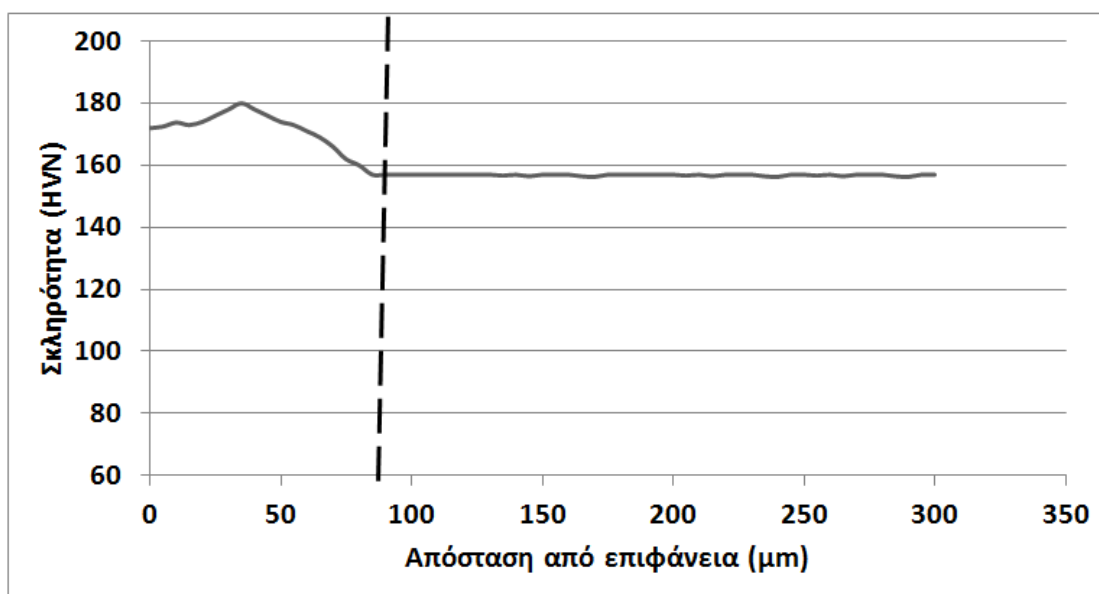
Μέτρηση	Σκληρότητα (HVN)
1	180
2	178
3	175
4	182
5	181
6	179
7	177
8	181
9	175
10	179
11	180
12	179
Μέσος όρος	179HVN±3

Πίνακας 5.3.4.1.: Μέση επιφανειακή σκληρότητα του Al 7075-O πάχους 1mm.

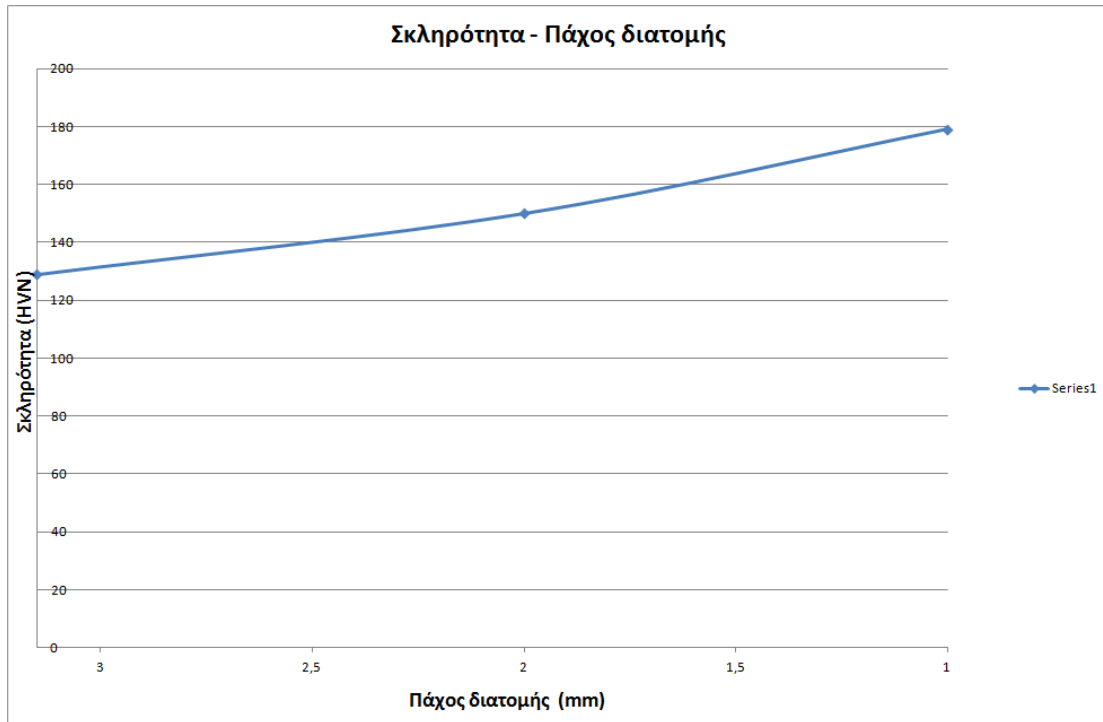
Για την χονδρομερή φάση από στερεοποίηση, πλακοειδούς μορφολογίας με στοιχειομετρική χημική αναλογία $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ δεν κατέστη δυνατό να αποδοθεί μέση τιμή μικροσκληρότητας, καθώς αυτή είχε θρυμματοποιηθεί και λαμβάναμε συνδυασμένη τιμή μικροσκληρότητας μεταξύ αυτής και της μήτρας. Σημειώνεται εδώ ότι η εδροκεντρωμένη κυβική δομή ύστερα από την ισχυρή πλαστική παραμόρφωση (68%) στην οποία έχει υποβληθεί μέσω της ψυχρής έλασης, παρουσιάζεται ισχυρά

ενδοτραχυμένη. Η ενδοτράχυνση αυτής σε συνδυασμό με την ευαισθησία της στον επιβαλλόμενο ρυθμό παραμόρφωσης (strain rate sensitivity) οδηγεί σε αύξηση της μέσης σκληρότητας αυτής από τα 150 στα 180 HVN στις επιφανειακές στοιβάδες. Η αύξηση αυτή της σκληρότητας αποδίδει όπως έχουμε αναφέρει και αύξηση του ορίου διαρροής μέσω της σχέσης $\sigma_y = (2.9-3.2)HVN$.

Επιπρόσθετα πραγματοποιήθηκε σε κάθετη τομή του δοκιμίου, διαδοχική σάρωση μικροσκληρομετρήσεων με απώτερο σκοπό τον προσδιορισμό του εύρους της ενδοτραχυμένης επιφανειακής στοιβάδας κατά την διάρκεια του επιβαλλόμενου πεδίου παραμορφώσεων λόγω ψυχρής έλασης, για απομείωση διατομής μέχρι 68%. Παρατηρήθηκε ότι αυτή εκτεινόταν περίπου σε βάθος 90 μm με πτώση της σκληρότητας από 180HVN στην εξωτερική στοιβάδα στα 160HVN στις λιγότερο επηρεασμένες εσωτερικές ζώνες ομότροπα προσανατολισμένων κόκκων.



Διάγραμμα μικροσκληρότητας 5.3.4.1.: Σε κάθετη διατομή ψυχρά ελασμένου δοκιμίου Al 7075-O στο 1mm.



Διάγραμμα 5.3.4.2.: Συνολικό διάγραμμα συσχέτισης αύξησης της σκληρότητας με το βαθμό μείωσης της διατομής μέσω ψυχρής έλασης.

Η παρατηρούμενη αύξηση της σκληρότητας με την περαιτέρω μείωση της διατομής κατά την διάρκεια της ψυχρής έλασης αποδίδεται στο μηχανισμό της ενδοτράχυνσης. Κατά την ενδοτράχυνση, επέρχεται σκλήρωση του υλικού μέσω της ανάπτυξης ζωνών μικροπλαστικής παραμόρφωσης. Η σκλήρωση αφορά στην αύξηση της μέγιστης τάσης θραύσης και του ορίου διαρροής ($\sigma = k \times \epsilon^n$, n: συντελεστής ενδοτράχυνσης). Αύξηση του ορίου διαρροής συνεπάγεται άμεσα και αύξηση της σκληρότητας $\{R_y = (2.9-3.2) \text{ HVN}\}$.

5.3.5 ΜΕΤΡΗΣΗ ΤΡΑΧΥΤΗΤΑΣ ΜΕΣΩ ΣΥΜΒΑΤΙΚΟΥ ΤΡΑΧΥΜΕΤΡΟΥ ΚΑΙ ΑΤΟΜΙΚΗΣ ΜΙΚΡΟΣΚΟΠΙΑΣ ΣΑΡΩΣΗΣ (AFM) ΨΥΧΡΑ ΕΛΑΣΜΕΝΟΥ ΔΟΚΙΜΙΟΥ ΑΙ 7075-Ο ΠΑΧΟΥΣ 1mm.

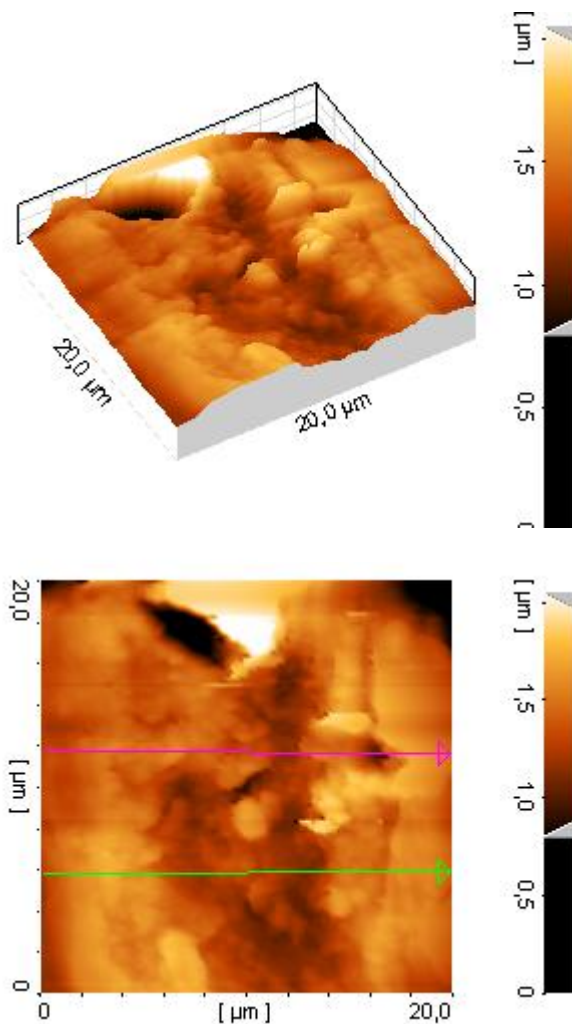
Το επιφανειακό τοπογραφικό ανάγλυφο του κράματος ΑΙ 7075-Ο ύστερα από ψυχρή έλαση (με μείωση διατομής 68%), μελετήθηκε τόσο κατά τον διαμήκη όσο και κατά τον εγκάρσιο άξονα ψυχρής διαμόρφωσης μέσω τραχυμέτρησης. Οι δύο παραπάνω τεχνικές απέδωσαν σύγκλιση τιμών και για τους δύο άξονες. Για την έλαση ΑΙ 7075-Ο από τα 2mm στο 1mm διαπιστώθηκε μείωση της σχετικής τραχύτητας και κατά τον διαμήκη άξονα και κατά τον εγκάρσιο άξονα διαμόρφωσης. Ο σχηματισμός

υψηλότερου επιφανειακού αναγλύφου στον διαμήκη άξονα αποδίδεται στις υψηλότερες επιφανειακές (κυρίως διατμητικές δυνάμεις) που ασκούνται στις εξωτερικές στοιβάδες του υλικού κατά την διαμόρφωσή του. Επομένως στον άξονα αυτό, σε αντίθεση με τον εγκάρσιο άξονα, έχουμε αύξηση της πυκνότητας των επιφανειακών ανωμαλιών-ατελειών.

Για το ψυχρά ελασμένο υλικό Al 7075-O πάχους 1mm αποδόθηκε μέση τιμή τραχύτητας κατά τον διαμήκη άξονα της διαμόρφωσης $R_a(\text{Longitudinal}) = 0.21\mu\text{m}$.

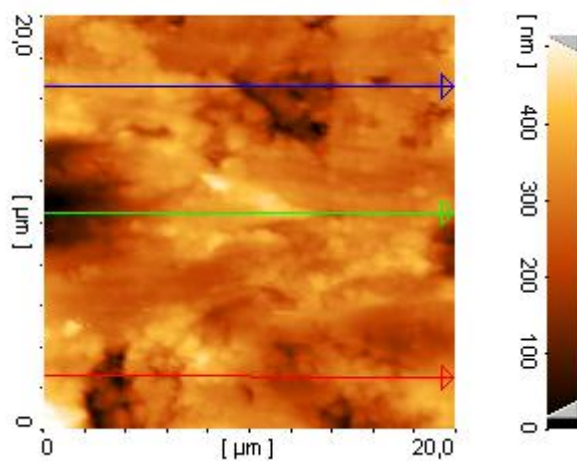
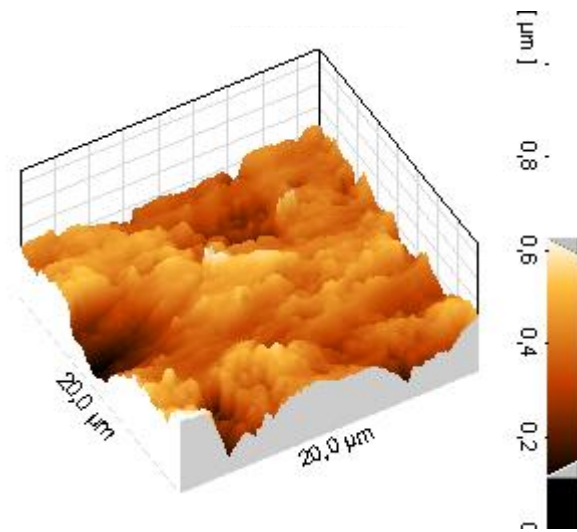
Για τον εγκάρσιο άξονα ως προς τον άξονα ψυχρής διαμόρφωσης πάρθηκε μέση τιμή τραχύτητας $R_a(\text{Transverse}) = 0.13\mu\text{m}$.

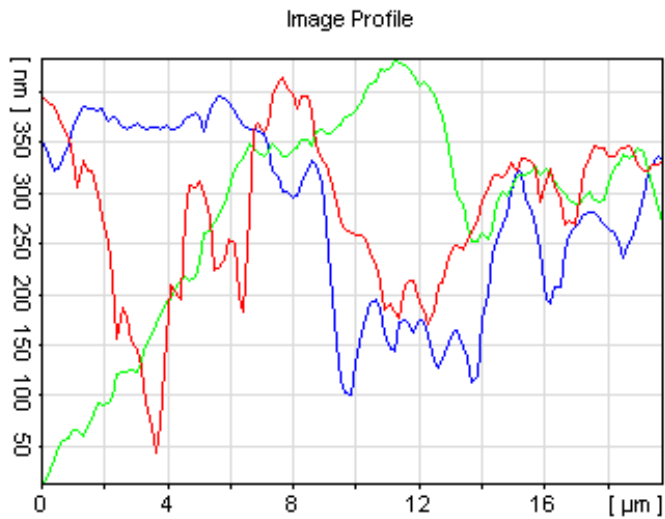
Al 7075-O 1mm longitudinal



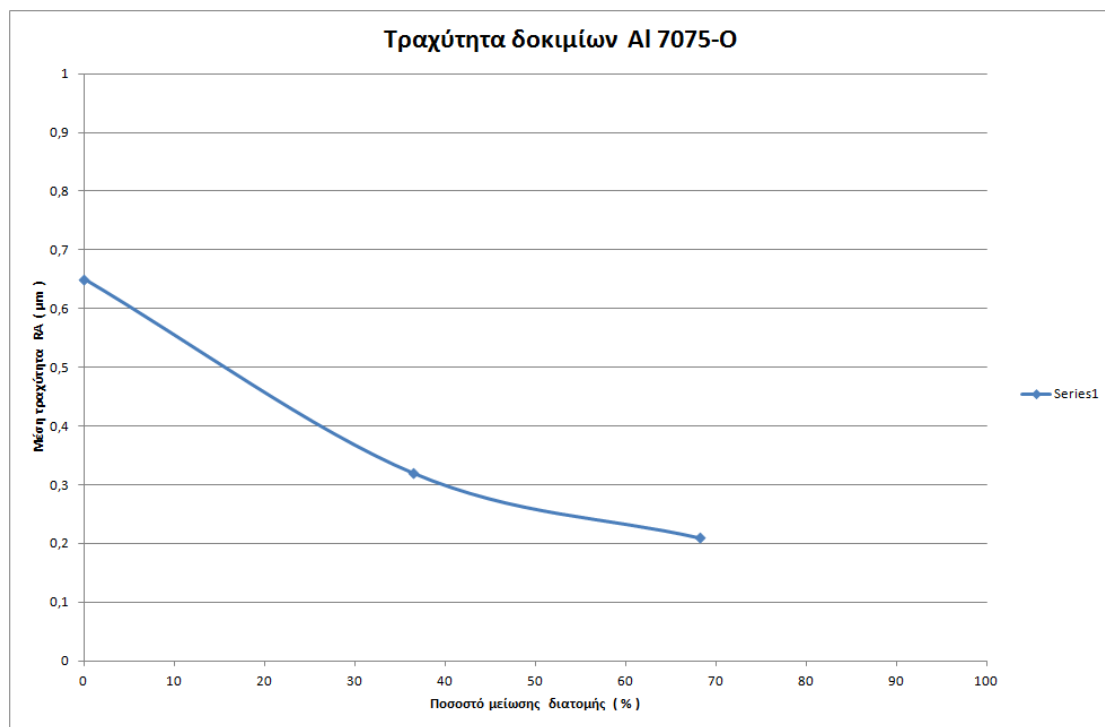


Al 7075-O 1mm perpendicular

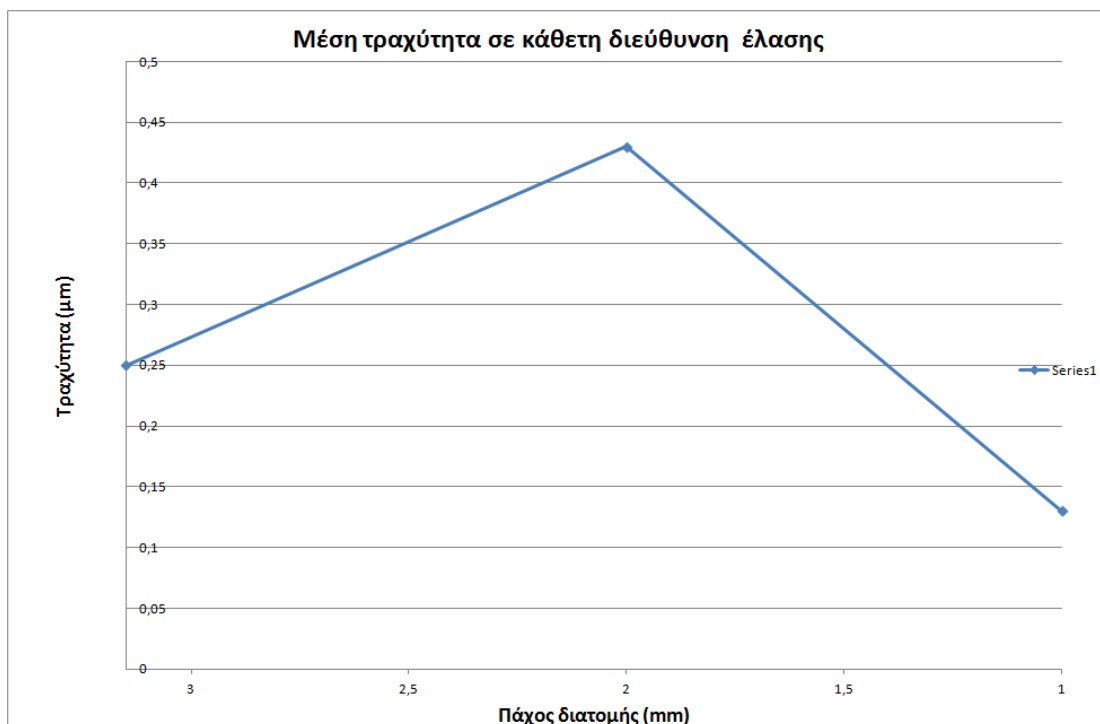




$R_a=130\text{nm}$



Διάγραμμα 5.3.5.1.: Συνολικό συγκριτικό διάγραμμα μέσης τραχύτητας κατά τον διαμήκη άξονα ψυχρής έλασης συναρτήσει του ποσοστού μείωσης της διατομής.



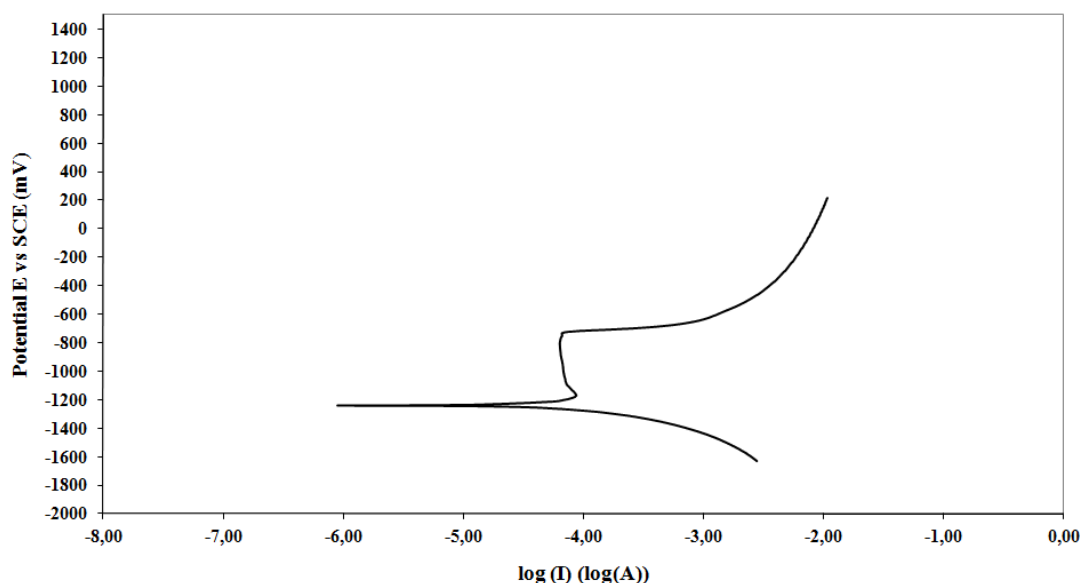
Διάγραμμα 5.3.5.2.: Συνολικό συγκριτικό διάγραμμα μέσης τραχύτητας κατά τον εγκάρσιο άξονα ψυχρής έλασης συναρτήσεως του ποσοστού μείωσης της διατομής

5.3.6 ΠΟΤΕΝΣΙΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ ΨΥΧΡΑ ΕΛΑΣΜΕΝΟΥ ΔΟΚΙΜΙΟΥ Al 7075-O ΠΑΧΟΥΣ 1mm

Μέσω της ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης μελετήθηκε ηλεκτροχημική απόκριση του ψυχρά ελασμένου κράματος Al 7075-O παρουσία μεταβαλλόμενου δυναμικού συναρτήσεως του ρεύματος. Η δοκιμή αυτή πραγματοποιήθηκε σε περιβάλλον NaCl 0.1M με pH = 5.5. Η αρχική ένδειξη που λαμβάνεται από αυτή την δοκιμή οδηγεί στο συμπέρασμα ότι για απομείωση διατομής 68%, η αντίσταση στην διάβρωση αυξάνεται σημαντικά. Στο σημείο αυτό σημειώνεται και πάλι ότι οι ενδοτραχυμένες ομάδες φάσεων από στερεοποίηση ($Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$) είναι καθοδικές σε σχέση με την μητρική φάση και επιταχύνουν το ρυθμό διάβρωσης αυτής. Παρολ' αυτά όμως επειδή έχει επέρθει σχεδόν καθολική θρυμματοποίηση αυτών σε ενδοκρυσταλλικές περιοχές, η επιρροή τους στα ηλεκτροχημικά ζεύγη κρίνεται περιορισμένη. Σε ότι αφορά τις ομάδες φάσεων από στερεοποίηση που είναι πλούσιες σε Cu και Mg, οι οποίες έχουν υποστεί ψυχρή παραμόρφωση λειτουργούν και πάλι ανοδικά εν συγκρίσει με την ενδοτραχυμένη μήτρα. Ο σχηματισμός ενεργειακά αναβαθμισμένων ζωνών μικροπλαστικής παραμόρφωσης και προτιμητέου κρυσταλλογραφικού ιστού

ανάπτυξης λόγω ψυχρής έλασης επιδρά κατευθυνόμενα ως προς τον εξελικτικό μηχανισμό και το σχηματισμό προϊόντων διάβρωσης.

Al7075 - T=25°C - 0.1MNaCl με ρυθμό διάβρωσης 0.8mV/sec

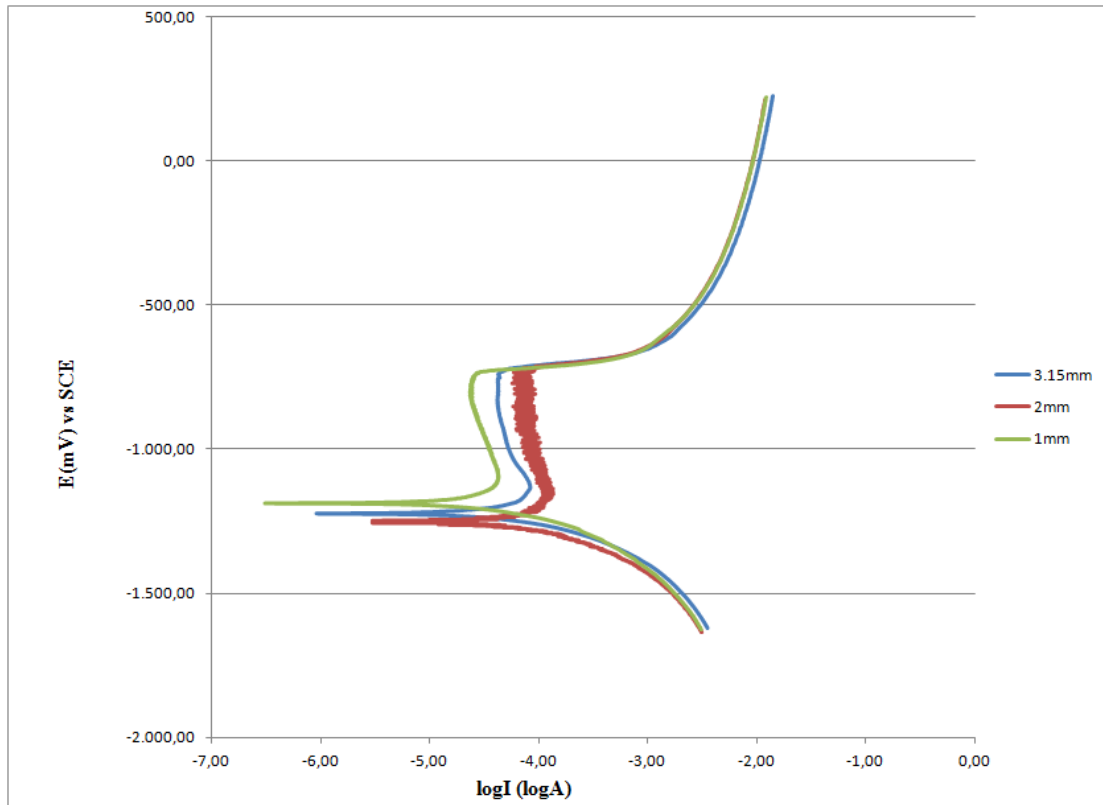


Διάγραμμα 5.3.6.1.: Διάγραμμα ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης αλουμινίου 7075-O πάχους 1mm.

Με την βοήθεια της ποτενσιοδυναμικής καμπύλης εξάγονται τα παρακάτω αποτελέσματα:

1. το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (OCP) εμφανίζεται στο δυναμικό -1190mV vs S.C.E.
2. στο καθοδικό κομμάτι το οποίο βρίσκεται κάτω από την τιμή του ανοιχτού δυναμικού διάβρωσης, το δοκίμιο δεν διαβρώνεται καθώς είναι φορτισμένο αρνητικά και λειτουργεί ως δέκτης κατιόντων (H^+). Για το λόγο αυτό στην περιοχή αυτή πραγματοποιείται ψαθυροποίηση λόγω υδρογόνου (hydrogen induced cracking).
3. Αντίθετα για τις τιμές πάνω από το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης, το δοκίμιο διαβρώνεται καθώς είναι κατά τόπους φορτισμένο θετικά και γίνεται δέκτης ανιόντων ($Cl^- O^{-2} OH^-$), για το λόγο αυτό πιθανολογείται ο σχηματισμός χλωριδίων ενώ όπως θα ταυτοποιηθεί μέσω XRD επιβεβαιώνεται ο σχηματισμός ένυδρης αλούμινας $Al_2O_3H_2O$ καθώς και υδροξειδίων του αλουμινίου $Al(OH)_3$. Τα προϊόντα διάβρωσης αναπτύσσονται μέσω ιοντικής αγωγιμότητας υπακούοντας στον μηχανισμό της χημικής πρόσφυσης.

4. Σύμφωνα με το διάγραμμα δεν εμφανίζεται συμμετοχή του φαινομένου της βελονοειδούς διάβρωσης (pitting corrosion) αλλά ούτε και του φαινομένου διάλυσης και επανασηματισμού (dissolution – precipitation) του προστατευτικού οξειδίου Al_2O_3 .
5. Για δυναμικά μεγαλύτερα του πρότυπου χημικού δυναμικού διάσπασης του προστατευτικού οξειδίου ($E > -732\text{mV vs S.C.E.}$), παρατηρείται απότομη αύξηση της πυκνότητας του ρεύματος για περιορισμένη αύξηση του δυναμικού. Γεγονός το οποίο, επισημαίνει τη σημαντική αύξηση του ρυθμού διάβρωσης καθώς έχουμε διάχυση χλωριόντων μέσω του κατά τόπους διαλυμένου προστατευτικού οξειδίου. Το δυναμικό διάσπασης του προστατευτικού οξειδίου μετά την έλαση από τα 2mm στο 1mm φαίνεται να έχει μετατοπιστεί σε θετικότερες τιμές.
6. Η μετατόπιση της καμπύλης ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης σε υψηλότερα δυναμικά και χαμηλότερα ρεύματα, για απομείωση της διατομής του δοκιμίου 68%, οδηγεί στο συμπέρασμα ότι με την επιπρόσθετη επίδραση ψυχρής παραμόρφωσης έχουμε αύξηση της αντίστασης στην διάβρωση. Όμως αυτό το συμπέρασμα θα ήταν σωστό να επιβεβαιωθεί και μέσω του υπολογισμού της τοπικής πυκνότητας έντασης ρεύματος με την βοήθεια της τραχύτητας.



Διάγραμμα 5.3.6.2.: Συνολικό διάγραμμα V-I από ποτενσιοδυναμική διάβρωση για αύξηση του ποσοστού μείωσης της διατομής μέχρι και 68%.

Η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά φαίνεται να μειώνεται με την μείωση της διατομής από τα 3.15mm στα 2mm και αντίθετα να αυξάνει σημαντικά από τα 2mm στο 1mm. Παρόλα αυτά με βάση τον υπολογισμό της πυκνότητας έντασης ρεύματος αναμένεται η αντιδιαβρωτική ικανότητα του κράματος Al 7075-O να βελτιώνεται με την μείωση της διατομής από τα 3.15mm στο 1mm. Αυτό συμβαίνει λαμβάνοντας υπόψιν την συνδυασμένη τραχύτητα παράλληλα και εγκάρσια στον άξονα της έλασης.

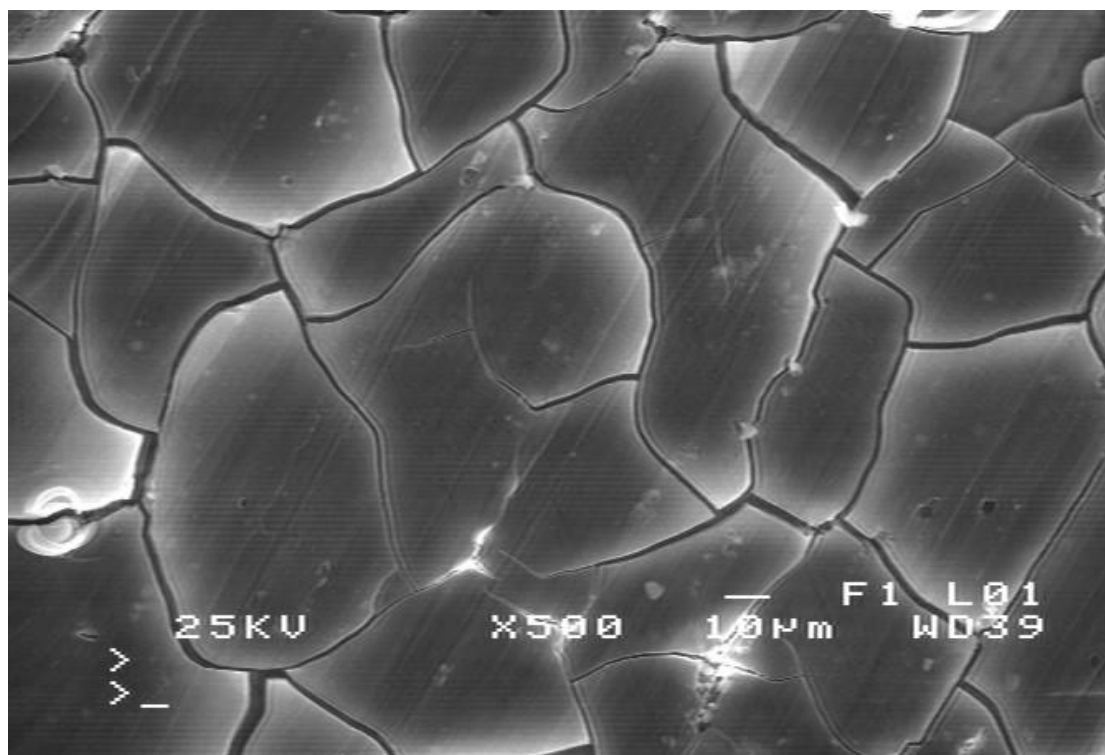
5.3.7 ΣΤΑΔΙΑΚΗ ΠΟΤΕΝΣΙΟΔΥΝΑΜΙΚΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Μετά την πραγματοποίηση του πειράματος ποτενσιοδυναμικής διάβρωσης, επιλέχθηκαν συγκεκριμένες τιμές δυναμικού στον ανοδικό και καθοδικό κλάδο για την μελέτη της εξελικτικής πορείας του ηλεκτροχημικού αυτού μηχανισμού. Οι τιμές που επιλέχθηκαν για το ψυχρά ελασμένο δοκίμιο πάχους 1mm ήταν για το ανοδικό

κομμάτι τα -1000mV vs S.C.E. και τα -732mV vs S.C.E. και για το καθοδικό κομμάτι τα -1400mV vs S.C.E. Ακόμη πραγματοποιήθηκε σταδιακή ποτενσιοδυναμική διάβρωση μέχρι το ανοιχτό δυναμικό διάβρωσης (-1190mV vs S.C.E.).

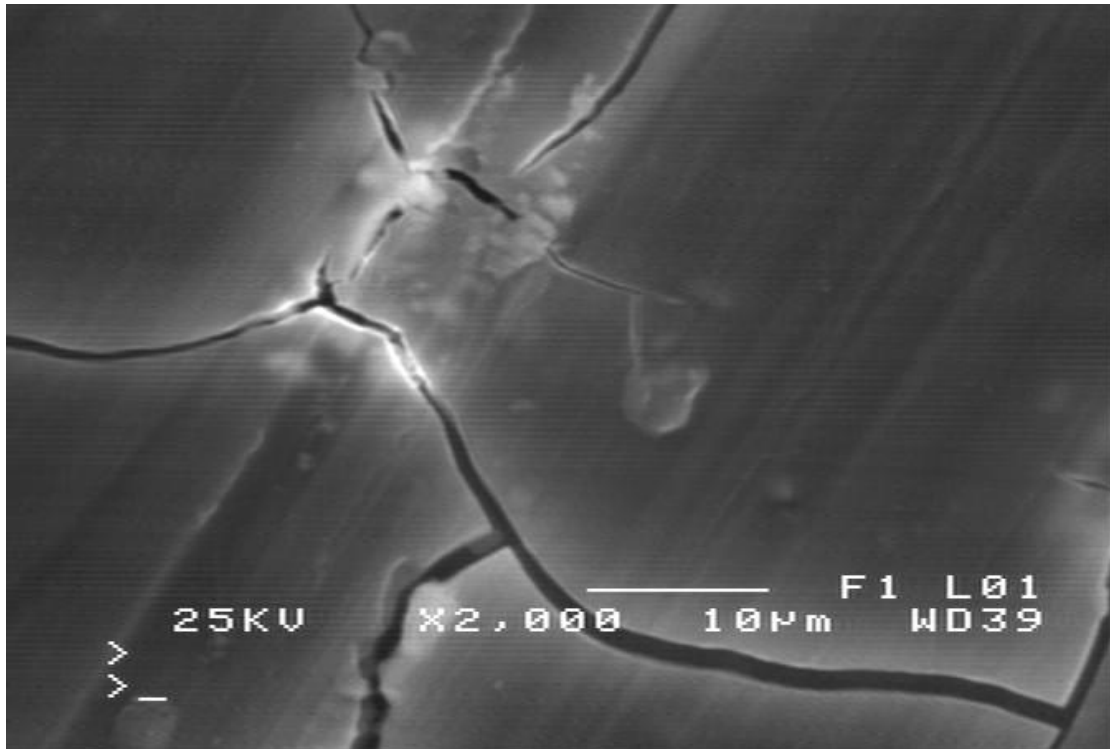
Συμπερασματικά όπως θα αναφερθεί παρακάτω η σταδιακή ανάπτυξη του μηχανισμού της διάβρωσης σχετίζεται με την πυκνότητα ανά μονάδα όγκου εύκολων διόδων διάχυσης των ιόντων χλωρίου. Αυτές κατά κύριο λόγο αποτελούν τα όρια κόκκων (κλάσμα όγκου, κατανομή και μορφολογία αυτών) καθώς και τα υποόρια κόκκων (subgrain boundaries) αλλά και η αλλαγή προτιμητέου κρυσταλλογραφικού προσανατολισμού. Κρίνεται ότι ο μηχανισμός αυτός αναπτύσσεται περισσότερο περικρυσταλλικά παρά διακρυσταλλικά.

ΚΑΘΟΔΙΚΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ $-14000\text{mV vs S.C.E.}$



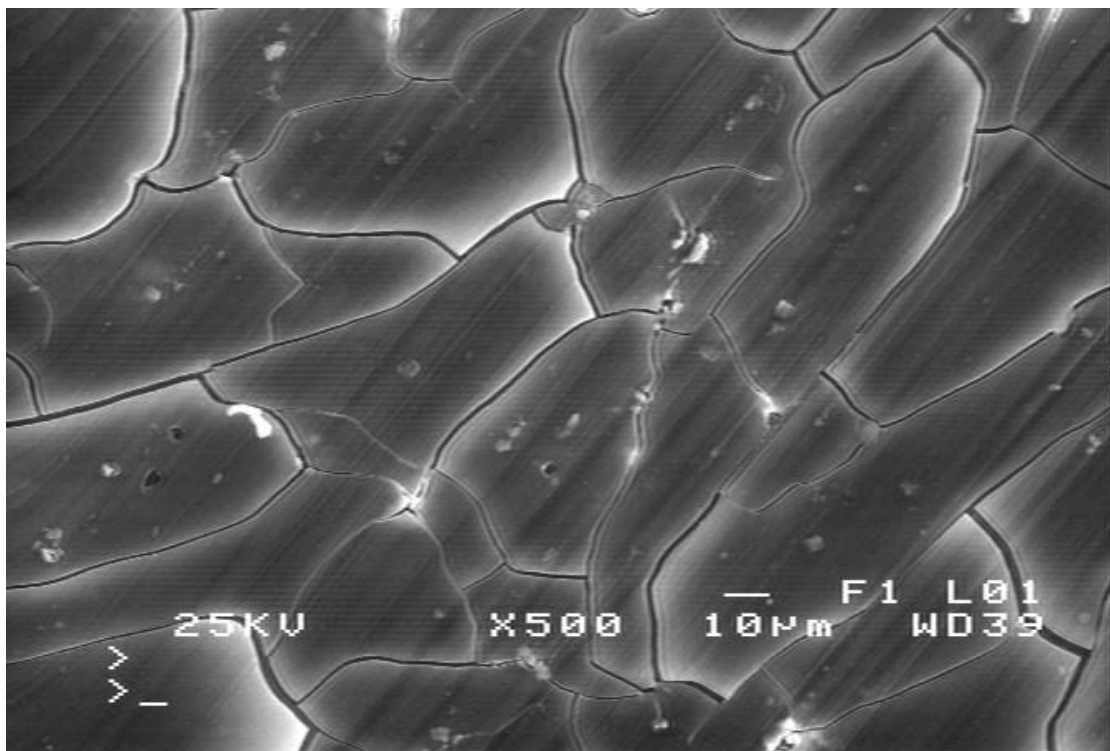
Εικόνα 5.3.7.1.: Διαρωγατωμένη μήτρα και στρώμα προστατευτικού οξειδίου λόγω εισδοχής υδρογόνου με τον μηχανισμό της διάχυσης εντός αρνητικά φορτισμένου δοκιμίου στο καθοδικό κλάδο.

Η πυκνότητα των ρωγματώσεων και των ψαθυροποιημένων περιοχών είναι ιδιαίτερα αυξημένη (hydrogen induced cracking). Παρατηρείται το πλάτος των ελεύθερων αυτών διόδων να μην εκτείνεται ανεξέλεγκτα και να περιορίζεται στα σημεία συνάντησης και διακλάδωσης.



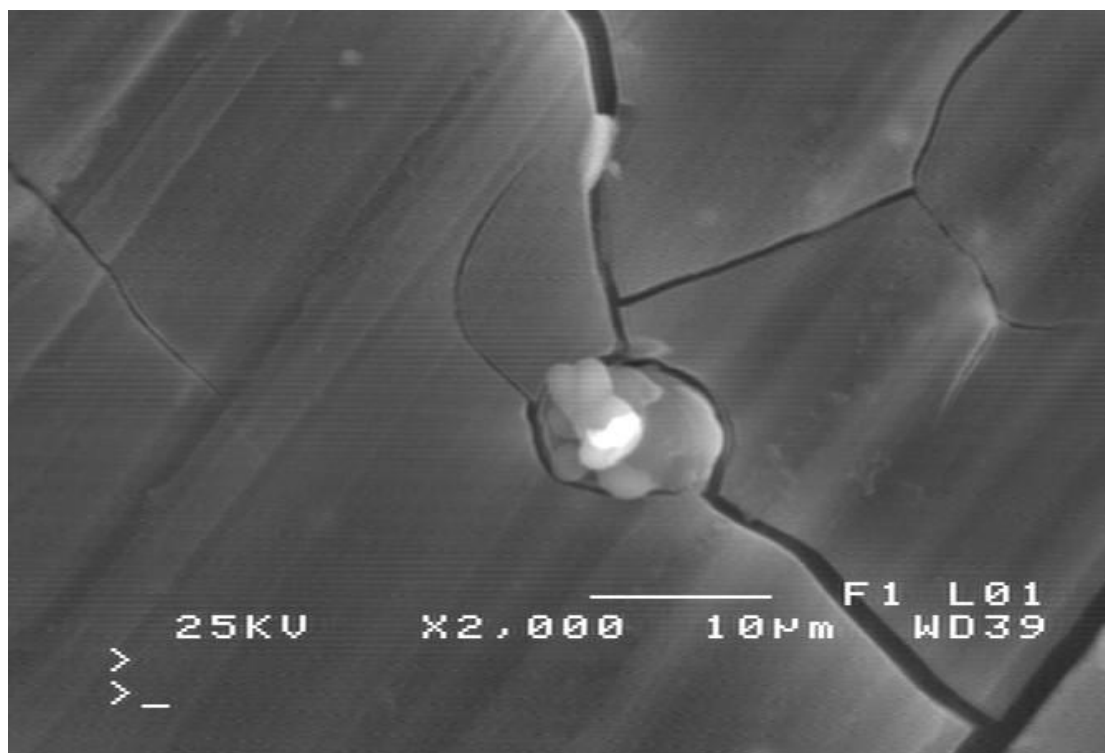
Εικόνα 5.3.7.2.: Ακτινική διακλάδωση ρωγμάτων συνοδευόμενη από περιμετρικές αποκολλήσεις προστατευτικού οξειδίου.

ΑΝΟΙΧΤΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ O.C.P. -1190mV vs S.C.E.



Εικόνα 5.3.7.3.: Συστηματοποιημένη ανάπτυξη ομάδων φάσεων προϊόντων διάβρωσης (χλωρίδια-υδροξείδια), τα οποία πληρώνουν και αποσβένουν τις

διαρωγματωμένες περιοχές του προστατευτικού οξειδίου (από την διάχυση του υδρογόνου κατά την σάρωση καθοδικών δυναμικών).

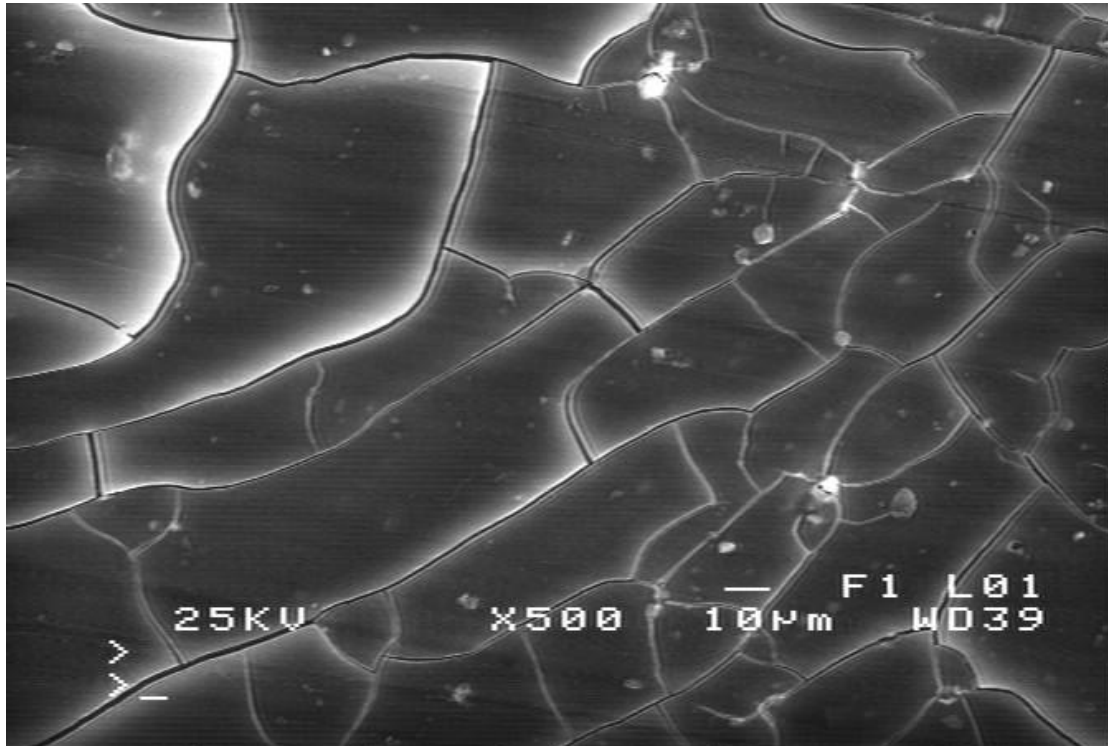


Εικόνα 5.3.7.4.: Ομάδες προϊόντων διάβρωσης ανεπτυγμένων σε σημεία διακλάδωσης κατά την πορεία διάδοσης των ρωγατώσεων.

Χημικά στοιχεία	% κ.β.
Cl	1.77
Cu	4.23
Zn	17.27
Mg	6.13
Al	70.60

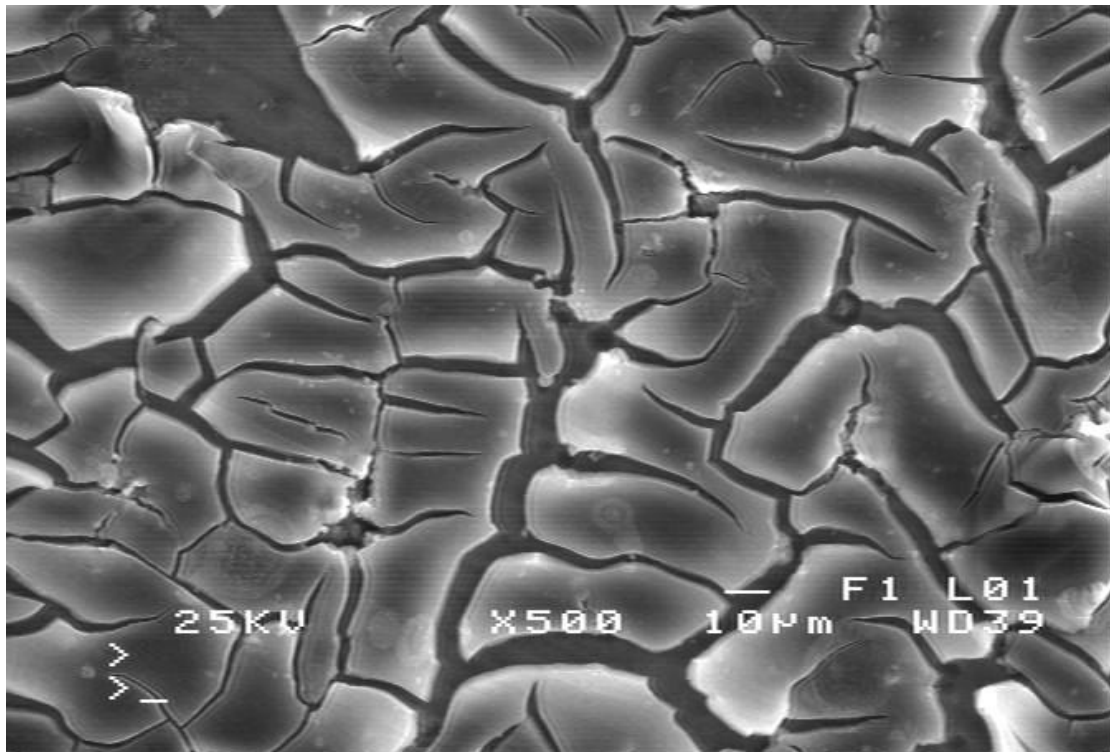
Πίνακας 5.3.7.1.: Σημειακή στοιχειομετρική χημική ανάλυση επί του προϊόντος διάβρωσης της ανωτέρω εικόνας.

ΑΝΟΔΙΚΟΣ ΚΛΑΔΟΣ -1000mV vs S.C.E.



Εικόνα 5.3.7.5.: Αυξημένο κλάσμα όγκου προϊόντων διάβρωσης (χλωρίδια-υδροξείδια) που έχουν οδηγήσει σε πλήρωση των διαρωματωμένων περιοχών του προστατευτικού οξειδίου. Με τον τρόπο αυτό η περαιτέρω διάδοση των ρωγματώσεων άρα και η περαιτέρω διάβρωση (μονοπάτια διάχυσης) παρεμποδίζεται από την ανάπτυξη ημιαγώγιμων ή ακόμη και μονωτικών φάσεων.

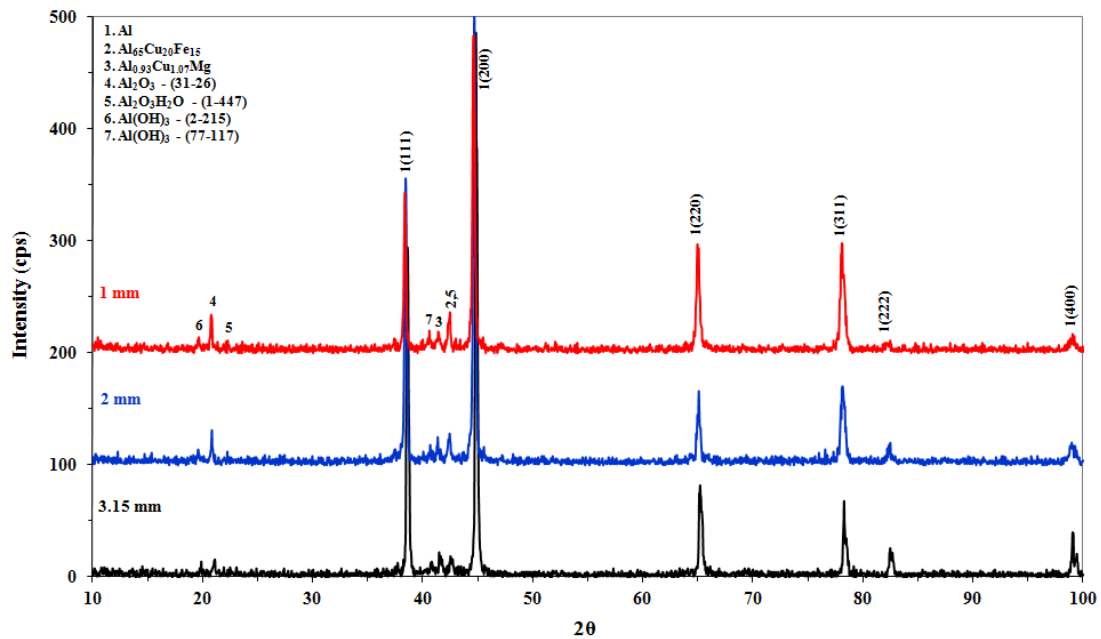
ΑΝΟΔΙΚΟΣ ΚΛΑΔΟΣ -732mV vs S.C.E.(ΠΡΟΤΥΠΟ ΔΥΝΑΜΙΚΟ ΔΙΑΣΠΑΣΗΣ
ΠΡΟΣΤΑΤΕΥΤΙΚΟΥ ΟΞΕΙΔΙΟΥ)



Εικόνα 5.3.7.6.: Πλήρως αποφλειωμένο σύστημα προστατευτικού οξειδίου-ομάδων φάσεων προϊόντων διάβρωσης. Οι αποκολλήσεις εκτείνονται προς όλες τις διευθύνσεις.

Χημικά στοιχεία	% κ.β.
Cl	4.97
Cu	3.49
Zn	18.30
Mg	6.93
Al	66.13
Fe	0.18

Πίνακας 5.3.7.2.: Σημειακή στοιχειομετρική χημική ανάλυση διαρωγατωμένων στρώματος προστατευτικού οξειδίου-προϊόντων διάβρωσης.



Διάγραμμα 5.3.7.1.: Ακτινοδιάγραμμα περιθλασιμετρίας από όπου ταυτοποιούνται οι ομάδες προϊόντων διάβρωσης (υδροξείδια).

Η έλλειψη ικανότητας ταυτοποίησης χλωριδίων με την δεδομένη αναλυτική τεχνική, η παρουσία των οποίων επιβεβαιώνεται μέσω της EDS ανάλυσης, μπορεί να αποδοθεί στο περιορισμένο κλάσμα όγκου αυτών και στην ετερογενή τους διασπορά.

6.ΣΥΜΠΕΡΑΣΜΑΤΑ

- Η μητρική φάση του αρχικού υλικού δεν έχει υποστεί ψυχρή έλαση χαρακτηρίζεται από κατανομή μέσου μεγέθους κόκκων 10-15μm. Τα δοκίμια που υπέστησαν μείωση της διατομής 34% διέθεταν κατανομή μέσου μεγέθους κόκκων της μητρικής φάσης 20-25μm ενώ αυτά που υπέστησαν 68% μείωση της διατομής χαρακτηριζόντουσαν από μέσο μέγεθος κόκκου μεταξύ 30-40μm.
- Σε κάθε περίπτωση με την εφαρμογή πεδίου μικροπλαστικών παραμορφώσεων μέσω της ψυχρής έλασης, οι κόκκοι χαρακτηριζόντουσαν από ευδιάκριτο προτιμητέο κρυσταλλογραφικό ιστό ανάπτυξης.
- Με την αύξηση της βάθμωσης της πλαστικής παραμόρφωσης, η χονδρομερής ενδοκρυσταλλική φάση $Al_{65}Cu_{20}Fe_{15}$ θρυμματοποιήθηκε λόγω του ψαθυρού χαρακτήρα της. Οι περικρυσταλλικοί σχηματισμοί μορφής «κορδονιών» της ίδιας ομάδας φάσεων με την αύξηση της ψυχρής διαμόρφωσης περιορίστηκαν ως προς το πλάτος τους. Η βελονοειδής ανάπτυξη $Al_{0.93}Cu_{1.07}Mg$ φάνηκε να χάνει την σταυροειδή της συμμετρία με την αύξηση της παραμόρφωσης.
- Για τον διαμήκη άξονα ψυχρής έλασης η τραχύτητα έβαινε συνεχώς μειούμενη με την αύξηση του ποσοστού μείωσης της διατομής.
- Για τον εγκάρσιο άξονα ως προς αυτόν της ψυχρής έλασης η τραχύτητα αυξήθηκε για ποσοστό μείωσης της διατομής 34%. Εν συνεχεία μέχρι συνολική μείωση διατομής 68% συνέχισε με πτωτική τάση.
- Με την αύξηση του βαθμού ενδοτράχυνσης μέσω πλαστικής παραμόρφωσης η μεταβολή της σκληρότητας χαρακτηρίστηκε από μονοτονική αύξηση. Στις κάθετες διατομές οι επιφανειακές στοιβάδες του υλικού, ισχυρότερα ενδοτραχυμένες, χαρακτηριζόντουσαν από μεγαλύτερη σκληρότητα εν συγκρίσει με τις εσωτερικές στοιβάδες του υλικού.
- Κρίνοντας με βάση την ένταση ρεύματος τις ποτενσιοδυναμικές καμπύλες, η αντιδιαβρωτική συμπεριφορά φαίνεται να μειώνεται με την μείωση της διατομής από τα 3.15mm στα 2mm και να επιβελτιώνεται σημαντικά από τα 2mm στο 1mm. Παρ'όλα αυτά με βάση τον υπολογισμό της πυκνότητας έντασης ρεύματος η αντιδιαβρωτική ικανότητα του κράματος Al 7075-O

αυξάνει με την μείωση της διατομής από τα 3.15mm στο 1mm (λαμβάνοντας υπόψιν την τραχύτητα-ενεργό επιφάνεια).

- Η διάβρωση αποτελεί ηλεκτροχημικό φαινόμενο το οποίο ορίζεται από τους νόμους της διάχυσης. Μονοπάτια εύκολης διάχυσης αποτελούν κυρίως τα όρια και υποόρια κόκκων καθώς και οι επιφανειακές μικροατέλειες. Όταν μειώνεται το πλάτος των διόδων αυτών παρεμποδίζεται και η διάχυση των διαβρωτικών ιόντων.
- Μέσω περιθλασιμετρίας ακτίνων- X ταυτοποιήθηκαν οι φάσεις, τα μικρογραφικά συστατικά, οι προτιμητέοι κρυσταλλογραφικοί ιστοί ανάπτυξης, τα επίπεδα εύκολης ολίσθησης καθώς και τα προϊόντα διάβρωσης (υδροξείδια). Ενώ με την EDS αναλυτική τεχνική επισημάνθηκε η ύπαρξη χλωριδίων, αυτό δεν κατέστη δυνατό με τις ακτίνες- X λόγω του περιορισμένου τους κλάσματος όγκου και της ετερογενούς διασποράς τους.

7. ΠΡΟΤΑΣΕΙΣ ΓΙΑ ΠΕΡΑΙΤΕΡΩ ΕΡΕΥΝΑ

- Μελέτη ηλεκτροχημικής απόκρισης Al 7075-O αλλά και Al 7075-T6 σε διαφορετικά διαβρωτικά περιβάλλοντα (χλωριούχα, θειούχα, καυστικά) με ιδιαίτερα ισχυρό βασικό pH υπό την συνδυασμένη επίδραση υψηλής θερμοκρασίας.
- Μελέτη απόκρισης κράματος Al 7075-O αλλά και Al 7075-T6 σε κυκλική διάβρωση καθώς και σε ποτενσιοστατική (με ιδιαίτερα αυξημένο χρόνο παραμονής στο δυναμικό διάσπασης του προστατευτικού οξειδίου) για ισχυρά βασικά pH.
- Μελέτη χημικομηχανικών καταπονήσεων σε ψυχρά ελασμένα δοκίμια Al 7075-O και Al 7075-T6 υπό διακυμαινόμενο ρυθμό παραμόρφωσης. Σημαντική θεωρείται η συγκριτική ανάλυση για τους ίδιους ρυθμούς παραμόρφωσης της συμπεριφοράς του δεδομένου υλικού με πειράματα διαξονικής έλασης.
- Μελέτη επίδρασης συνδυασμού θερμής και ψυχρής έλασης στην αντιδιαβρωτική ικανότητα κραμάτων Al 7075-O και Al 7075-T6. Ιδιαίτερη έμφαση πρέπει να δοθεί στην ανάπτυξη προτιμητέου κρυσταλλογραφικού ιστού, μερικής ανακρυστάλλωσης (partially recrystallization) και αποκατάστασης (recovery) κατά την θερμή έλαση και στον συσχετισμό αυτών με το μηχανισμό της διάβρωσης.
- Μελέτη σε θερμή κόπωση υψηλών συχνοτήτων υπό την επίδραση διαβρωτικού περιβάλλοντος των παραπάνω κραμάτων.
- Μελέτη σε εργοδιάβρωση (stress corrosion cracking) και σε ερπυσμό υπό την επίδραση διαβρωτικών αερίων (creep) Al 7075-O και Al 7075-T6. Οι καταπονήσεις αυτές προσομοιάζουν τις λειτουργικές συνθήκες στις οποίες υπόκεινται τα αεροναυπηγικά αυτά κράματα.

8. ΕΥΧΑΡΙΣΤΙΕΣ

Στο σημείο αυτό θα ήθελα να εκφράσω τις θερμές μου ευχαριστίες στον Επιβλέποντα Καθηγητή μου Δρα κ. Χρ. Ν. Παναγόπουλο για την συνεχή καθοδήγηση και επίβλεψη της Διπλωματικής μου εργασίας. Η ηθική και επιστημονική του βοήθεια, η αμέριστη στήριξη καθώς και η εμπιστοσύνη που έδειξε στο πρόσωπό μου με βοήθησαν καθοριστικά στην ολοκλήρωση αυτής της εργασίας.

Ακόμα θα ήθελα να ευχαριστήσω:

Όλα τα μέλη του εργαστηρίου Μεταλλογνωσίας για την αμέριστη συμπαράσταση και τεχνική υποστήριξή τους και ιδιαίτερα τους υποψηφίους Διδάκτορες Τσοπάνη Αργυρώ, Κυριακοπούλου Έλενα, Ορφανό Παναγιώτη και Σαπουνά Μαρία καθώς και τους συμφοιτητές μου Εμμανουέλα Μαντά και Γιώργο Αντωνιάδη, για την άψογη συνεργασία που είχαμε.

Θα ήθελα να εκφράσω επίσης τις ευχαριστίες μου για την πολύτιμη βοήθειά τους τον κ. Π. Τσακιρίδη και την κ. Αικατερίνη Θωμά.

Τέλος θα ήθελα να ευχαριστήσω από τα βάθη της καρδιάς μου την οικογένειά μου για την πολύτιμη ηθική και υλική υποστήριξή της όλα αυτά τα χρόνια.

9. ΒΙΒΛΙΟΓΡΑΦΙΑ

1. Καθ. Χρ. Ν. Παναγόπουλος, Βιομηχανικά Κράματα, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
2. Καθ. Χρ. Ν. Παναγόπουλος, Τεχνολογία Επιφανειών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
3. Καθ. Χρ. Ν. Παναγόπουλος, Στερεοποίηση - Χύτευση & μη Καταστροφικός έλεγχος, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
4. Καθ. Γ. Δ. Παπαδημητρίου, Γενική Μεταλλογνωσία Ι,ΙΙ – Δομή και Ιδιότητες των Μετάλλων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 1989
5. Αν. Καθ. Γ. Φούρλαρης, Μετασχηματισμοί Φάσεων, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2011
6. Καθ. Γ. Δ. Παπαδημητρίου, Μεταλλοτεχνία, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα
7. H.P. Degischer, W. Lacom, A. Zahra, C.Y. Zahra, Z. Metallk. 71 (1980) 231.
8. M.M. Sharma, M.F. Amateau, T.J. Eden, J. Alloys Compd 416 (2006), p 135–142.
9. P.C. Varley, The Technology of Aluminium and its Alloys, Newnes-Butterworths, London, 1970, p. 53-54.
10. I.J. Polmear, Light Alloys: Metallurgy of the Light Alloys, 3rd Edition, Metallurgy and Materials Science MMS, Arnold, London, 1995, p. 101.
11. I.J. Polmear, Light Alloys: Metallurgy of the Light Alloys, 3rd Edition, Metallurgy and Materials Science MMS, Arnold, London, 1995, p. 102.
12. P.R.Serre, J.D. Culcasi, C.I. Elsner, A.R. Di Sarli, Surf. Coat. Technol. 122 (1999) 143-149.
13. W.S. Tait, An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists, Pair O Docs Publications, USA, 1994, p.64.
14. F. M. Khoshnaw , R. H. Gardi, Mater. Corros. 58 (2007) 345-347.
15. P.S. Pao, C.R. Feng, S.J. Gill, Corrosion 10 (2002) 1022.
16. P.C. Varley, The Technology of Aluminium and its Alloys, Newnes-Butterworths, London, 1970, p. 123-127.
17. J.K. Park, A.J. Ardell, Scripta Metall. 22 (1988) 1115.
18. C.W Bartges, J. Mater. Sci. Lett. 13 (1994) 776.
19. P. M. Natishan, E. McCafferty, G. K. Hubler, J. Electrochem. Soc. 133 (1986) 1061.
20. E. McCafferty, Corros. Sci. 45 (2003) 1421-1438.
21. E. McCafferty, Corros. Sci. 37 (1995) 481-492.
22. C.B. Bargerion, R.C. Benson, J. Electrochem. Soc. 127 (1995) 2528-2530.
23. O. Guseva, P. Schmutz, T. Suter, O. Trzebiatowski, Acta Electrochem. 54 (2009) 4514-4524
24. N. Birbilis, R. Buchheit, J. Electrochem. Soc. 152 (2005) B140-151.
25. A.V. Benedetti, P.L. Cabot, J.A. Garrido, A.H. Moreira, J. App. Electrochem. 31 (2001) 293-300.
26. T.C. Tsai, T.H. Chuang, Mater. Sci. Eng.A 225 (1997) 135-144.
27. F. Andreatta, H. Terryn, J. H. W. de Wit, Electrochim. Acta 49 (2004) 2851-2862.
28. V. Neubert, B. Smola, I. Stulikova, A. Bakkar, J. Reuter, Mater. Sci. Eng.A 464 (2007) 358-364

29. A.D. Sarkar, *Wear of Metals*, Pergamon Press, UK, 1976, p. 39
30. D. Wang, Z. Y. Ma, Z. M. Gao, *Materials Chemistry and Physics*, 117 (2009) , 228-233
31. H. R. Le, M.P. F. Sutcliffe, P. Z. Wang, G. T. Burstein, *Acta Materialia* 52 (2004), 911-920
32. John G. Lenard, *Journal of Materials Processing Technology* 152 (2004) 144-153

