



ΕΛΛΗΝΙΚΗ ΔΗΜΟΚΡΑΤΙΑ
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ ΙΩΑΝΝΙΝΩΝ
ΠΟΛΥΤΕΧΝΙΚΗ ΣΧΟΛΗ
ΤΜΗΜΑ ΜΗΧΑΝΙΚΩΝ ΕΠΙΣΤΗΜΗΣ ΥΛΙΚΩΝ
ΔΙΑΤΜΗΜΑΤΙΚΟ ΠΡΟΓΡΑΜΜΑ ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΩΝ ΣΠΟΥΔΩΝ
«ΧΗΜΕΙΑ ΚΑΙ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ ΥΛΙΚΩΝ»

ΜΕΤΑΠΤΥΧΙΑΚΗ ΔΙΑΤΡΙΒΗ

ΓΟΓΟΛΟΣ ΑΝΤΩΝΙΟΣ

ΘΕΡΜΙΚΗ ΚΑΤΕΡΓΑΣΙΑ ΚΑΙ ΕΠΙΦΑΝΕΙΑΚΗ ΥΠΟΒΑΘΜΙΣΗ
ΚΡΑΜΑΤΩΝ ΑΙ ΠΟΥ ΚΑΤΑΣΚΕΥΑΣΤΗΚΑΝ ΜΕ ΤΕΧΝΟΛΟΓΙΑ WIRE-
ARC ADDITIVE MANUFACTURING

ΙΩΑΝΝΙΝΑ, 2022

Η παρούσα Μεταπτυχιακή Διατριβή εκπονήθηκε στο πλαίσιο των σπουδών για την απόκτηση του Μεταπτυχιακού Διπλώματος Ειδίκευσης στην εξειδίκευση:

Μεταλλικά Υλικά

που απονέμει το Τμήμα Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Εγκρίθηκε τηναπό την εξεταστική επιτροπή:

1.Λεκάτου Αγγελική, Καθηγήτρια του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων, **Επιβλέπουσα**

2.Καράντζαλης Αλέξανδρος, Αναπληρωτής Καθηγητής του ΤΜΕΥ της Πολυτεχνικής Σχολής του Παν/μίου Ιωαννίνων

3. Σπυρίδων Δίπλας, Διευθυντής Έρευνας Ινστιτούτου SINTEF, Oslo, Norway.

ΥΠΕΥΘΥΝΗ ΔΗΛΩΣΗ

"Δηλώνω υπεύθυνα ότι η παρούσα διατριβή εκπονήθηκε κάτω από τους διεθνείς ηθικούς και ακαδημαϊκούς κανόνες δεοντολογίας και προστασίας της πνευματικής ιδιοκτησίας. Σύμφωνα με τους κανόνες αυτούς, δεν έχω προβεί σε ιδιοποίηση ξένου επιστημονικού έργου και έχω πλήρως αναφέρει τις πηγές που χρησιμοποίησα στην εργασία αυτή."

(Υπογραφή υποψηφίου)

Περιεχόμενα

Περιεχόμενα.....	v
Ευχαριστίες.....	viii
Περίληψη.....	ix
Abstract.....	xiii
A. Εισαγωγή.....	1
Κεφάλαιο 1: Προσθετική Κατασκευή.....	1
1.1 Προέλευση-Γενική διαδικασία της προσθετικής κατασκευής (Additive Manufacturing) και οι τεχνικές προσθετικής κατασκευής.....	2
1.1.1 Κατηγορίες και Τεχνικές προσθετικής κατασκευής.....	4
1.2 Κίνητρο για την έρευνα και σκοποί.....	5
1.2.1 Αεροδιαστημική βιομηχανία.....	6
1.2.2 Αυτοκινητοβιομηχανία.....	7
1.2.3 Ιατρικές Εφαρμογές.....	8
B. Θεωρητικό μέρος.....	11
Κεφάλαιο 2: Συγκολλήσεις -WAAM.....	11
2.1 Directed Energy Deposition (DED) και WAAM.....	11
2.1.1 Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM).....	13
2.1.2 CMT Cold Metal Transfer.....	15
2.2 Κράματα Al και 3D-printing.....	18
2.2.1 Σημασία κραματικών στοιχείων του Αλουμινίου.....	18
2.2.2 Κράματα διαμόρφωσης σειράς 5xxx, 6xxx.....	20
2.3 Θερμικές κατεργασίες στα κράματα αλουμινίου.....	22
2.3.1 Ομογενοποίηση σειράς αλουμινίου 5xxx.....	23
2.3.2 Γήρανση σειράς Al 6xxx.....	24
2.4 Διάβρωση του Al και των κραμάτων του.....	25
2.4.1 Μορφές διάβρωσης.....	26
2.4.1.1 Γενική διάβρωση.....	27
2.4.1.2 Διάβρωση οπών.....	27
2.4.1.3 Περικρυσταλλική διάβρωση.....	29
2.4.1.4 Διάβρωση αποφλοΐωσης.....	30

2.4.1.5 Άλλες μορφές διάβρωσης (Χαραγών, Γαλβανική, Αποφλοίωσης, Εργοδιάβρωση).....	31
2.5 Καμπύλες πόλωσης	32
2.6 Κυκλική πόλωση	35
2.7 Επίδραση κύριων κραματικών στοιχείων στη διάβρωση κραμάτων Αλουμινίου	37
2.7.1 Διάβρωση κραμάτων 5xxx	38
2.7.2 Διάβρωση κραμάτων 6xxx	44
2.7.3 Γενικά χαρακτηριστικά της 3D εκτύπωσης και πως μπορούν να επηρεάσουν τη συμπεριφορά σε διάβρωση των μεταλλικών κραμάτων ανάλογα τις τεχνικές προσθετικής κατασκευής.....	52
2.7.3.1 Διάβρωση κραμάτων Al που έχουν παρασκευαστεί με τεχνικές προσθετικής κατασκευής.....	54
Γ. Πειραματική διαδικασία	60
Κεφάλαιο 3: Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας	60
3.1 Εισαγωγή.....	60
3.2 Παρασκευή δοκιμίων	60
3.3 Μεταλλογραφική προετοιμασία (όργανα + χημική προσβολή).....	61
3.4 Θερμικές κατεργασίες	64
3.5 Οπτική μικροσκοπία.....	65
3.6 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM	66
3.7 Επεξεργασία δεδομένων με το πρόγραμμα ImageJ	66
3.8 Ηλεκτροχημικά πειράματα διάβρωσης (Ποτενσιοδυναμική Πόλωση)	67
Δ. Αποτελέσματα – Συζήτηση	70
Κεφάλαιο 4: Εισαγωγή – Τρόπος και δομή ανάπτυξης της διατριβής.....	70
4.1 Μελέτη της μικροδομής: Επίδραση ΘΚ στη μικροδομή του συστήματος προσθετικής κατασκευής	71
4.1.1 Μελέτη μικροδομής με οπτική μικροσκοπία – Επιλογή θερμικής κατεργασίας	72
4.2 Μελέτη μικροδομής με οπτική μικροσκοπία για αναγνώριση φάσης ευαισθητοποίησης (Al ₃ Mg ₂) στα μη θερμικώς κατεργασμένα και στα θερμικώς κατεργασμένα δοκίμια	77
4.3 Μελέτη μικροδομής με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM/EDX).....	81
4.3.1 Μελέτη μικροδομής με SEM πριν και μετά την θερμική κατεργασία στις χαρακτηριστικές ζώνες του δοκιμίου	81

4.3.2 Μελέτη μικροδομής για αναγνώριση φάσης ευαισθητοποίησης (Al_3Mg_2) με ηλεκτρονική μικροσκοπία.	98
4.4 Συμπεριφορά σε διάβρωση: Επίδραση ΘΚ στη συμπεριφορά σε διάβρωση του συστήματος προσθετικής κατασκευής.....	106
4.4.1 Συμπεριφορά περιοχών των Μη ΘΚ σε διαβρωτικό περιβάλλον 3,5% NaCl	107
4.4.2 Συμπεριφορά των περιοχών ΘΚ των δοκιμίων, σε διαβρωτικό περιβάλλον 3,5% NaCl.....	110
4.4.3 Σύγκριση συμπεριφοράς διάβρωσης ΘΚ – Μη ΘΚ δοκιμίων (ανά χαρακτηριστική ζώνη AM – block), σε διαβρωτικό περιβάλλον 3,5% NaCl. ...	112
4.4.4 Μελέτη μικροδομής της διάβρωσης με οπτική μικροσκοπία.....	117
4.4.4.1 Μη θερμικώς κατεργασμένα δοκίμια.	118
4.4.4.2 Θερμικώς κατεργασμένα δοκίμια.....	119
4.4.4.3 Σύγκριση βάθους διάβρωσης στα Μη ΘΚ με τα ΘΚ.....	120
4.4.5 Μελέτη μικροδομής και μηχανισμού διάβρωσης με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM/EDX).....	127
4.4.5.1 Μελέτη μικροδομής και μηχανισμού διάβρωσης με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης στις μη θερμικώς κατεργασμένες περιοχές.	127
4.4.5.2 Μελέτη μικροδομής και μηχανισμού διάβρωσης με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και στοιχειακής ανάλυσης (SEM/EDX) στα θερμικώς κατεργασμένες περιοχές/ζώνες.	129
4.5 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΤΑ ΜΗ ΘΚ ΚΑΙ ΣΤΑ ΘΚ ΔΟΚΙΜΙΑ.	139
E. Συμπεράσματα- Μελλοντική έρευνα	143
Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα	143
5.1 Συμπεράσματα ως προς τη μικροδομή προ και μετά θερμικής κατεργασίας .	143
5.2 Συμπεράσματα ως προς τη συμπεριφορά σε διάβρωση (κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση) στα Μη Θερμικά κατεργασμένα δοκίμια	144
5.3 Συμπεράσματα όσον αφορά στη συμπεριφορά σε διάβρωση (κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση) στα Θερμικά Κατεργασμένα δοκίμια.	146
5.4 Συμπεράσματα επίδρασης θερμικής κατεργασίας στη συμπεριφορά σε διάβρωση.....	147
5.5 Συμπεράσματα ως προς την θερμική κατεργασία.....	148
5.6 Μελλοντικές έρευνες μπορούν να εστιαστούν σε:.....	148
Παράρτημα εικόνων Image J.....	149
Βιβλιογραφία	155

Ευχαριστίες

Η παρούσα διπλωματική εργασία εκπονήθηκε στο εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

Ολοκληρώνοντας την μεταπτυχιακή μου διατριβή θα ήθελα να ευχαριστήσω την επιβλέπουσα μου, Καθηγήτρια του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών κ. Αγγελική Γ. Λεκάτου, για την ανάθεση του θέματος μελέτης, τη συνεργασία, την καθοδήγησή της καθώς και την συμβολή της στη διατριβή. Τα χρόνια της παραμονής μου στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας, έδειξε εμπιστοσύνη στο πρόσωπό μου, άκουσε και ενθάρρυνε τις ενστάσεις που είχα για τα επιμέρους ζητήματα και ήταν πάντα πρόθυμη για την διεξαγωγή επαναληπτικών πειραμάτων.

Σημαντική ήταν η συμβολή και του Αναπληρωτή Καθηγητή κ. Αλέξανδρου Καραντζαλη για τις συμβουλές που μου έδωσε και σαν μέλος της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής.

Θα ήθελα να ευχαριστήσω τον κ. Σπυρίδωνα Δίπλα για την συνεργασία που είχε με την κ. Λεκάτου και την δυνατότητα πρόσβασης σε μια τόσο εξελισσόμενη και καινούργια τεχνολογία για την κατασκευή των αντικειμένων και την συμμετοχή του σαν μέλος της τριμελούς εξεταστικής επιτροπής.

Σημαντική ήταν και η συμβολή των μελών του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας, του Μεταλλειολόγου Μεταλλουργού κ. Εμμανουήλ Γεωργάτη και του Μεταλλειολόγου Μεταλλουργού κ. Σπυρίδωνα Κλεφτάκη που βοήθησαν σε ότα ζητήματα προέκυψαν κατά την διάρκεια περάτωσης της διατριβής.

Για την περάτωση της μεταπτυχιακής διατριβής θέλω επίσης να ευχαριστήσω τον μεταδιδάκτορα Αθανάσιο Σφήκα ο οποίος συνέβαλε ιδιαίτερα στην περάτωση τμήματος των πειραμάτων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και την πολλή καλή δουλειά που έκανε, λόγω των διάφορων προβλημάτων που προέκυψαν και των δύσκολων καιρών (covid εποχή). Επίσης θέλω να ευχαριστήσω τον υποψήφιο διδάκτορα Ηλία Ανανιάδη για την συνεργασία και βοήθεια που μου προσέφερε και την προπτυχιακή φοιτήτρια Νίκη Τζίμα, που με έφερε σε μια πρώτη εργαστηριακή επαφή με το θέμα του Metal AM. Θα ήθελα να ευχαριστήσω και όλους τους προπτυχιακούς, μεταπτυχιακούς που γνώρισα, αλληλοεπίδρασα μαζί τους και μοιραστήκαμε σκέψεις και συμβουλές.

Κλείνοντας θα ήθελα να ευχαριστήσω την οικογένειά μου για την υπομονή και την υποστήριξή της. Ιδιαίτερα ευγνωμονώ τον αγαπημένο μου πατέρα για τα εφόδια που μου προσέφερε παρά τον πρώιμο αποχωρισμό μας. Τέλος, δε θα μπορούσα να παραλείψω τη σπουδαία συμβολή της πολυαγαπημένης μου μητέρας.

Περίληψη

Αντικείμενο της παρούσας διπλωματικής είναι η μελέτη της συμπεριφοράς σε διάβρωση του κράματος αλουμινίου 5083, το οποίο εναποτέθηκε πάνω σε υπόστρωμα κράματος αλουμινίου 6061 με την μέθοδο της τρισδιάστατης εκτύπωσης-WAAM (Wire-Arc Additive Manufacturing). Θα ασχοληθούμε με τον χαρακτηρισμό της μικροδομής και πως αναπτύσσεται αυτή στα διάφορα μέρη της εναπόθεσης, πως αντιδρά σε ισχυρά διαβρωτικό περιβάλλον λόγω του θερμικού κύκλου και της μεταφοράς θερμότητας κατά την ανάπτυξη του αντικειμένου και τον ρόλο των μεταπαρασκευαστικών εργασιών (θερμική κατεργασία) που εφαρμόστηκαν στο κράμα.

Σκοπός είναι η συμπλήρωση της βιβλιογραφικής έλλειψης με πληροφορίες σχετικά με την αντίσταση σε διάβρωση πολυχρησιμοποιούμενων κραμάτων που κατασκευάστηκαν με τεχνική προσθετικής κατασκευής (ΠΚ). Η ΠΚ περιλαμβάνει πολλά “αδύνατα” σημεία αναφορικά με τη διάβρωση (πολλές διεπιφάνειες, πολλές φάσεις, φάσεις θερμοδυναμικά ασταθείς (εκτός ισορροπίας), πορώδες κτλ), ενώ πολλές φορές στοχεύει σε εφαρμογές σε διαβρωτικά περιβάλλοντα (π.χ. αεροδιαστημικές, θαλάσσιες, βιοϊατρικές εφαρμογές). Άλλος σκοπός είναι η μελέτη του πώς η ΠΚ επηρεάζει τις μορφές και τους μηχανισμούς διάβρωσης. Πάνω σε αυτή τη μελέτη θα στηριχθεί η αναζήτηση λύσεων για να βελτιωθεί η αντίσταση σε διάβρωση μεταλλικών αντικειμένων τα οποία αναπτύχθηκαν με ΠΚ. Ο τρίτος κύριος σκοπός της παρούσας διπλωματικής είναι η εφαρμογή μιας τέτοιας λύσης, δηλαδή μιας θερμικής κατεργασίας και η μελέτη της επίδρασης της στην βελτίωση της αντίστασης του αντικειμένου ΠΚ στη διάβρωση.

Η τρισδιάστατη εκτύπωση είναι μια ταχέως αναπτυσσόμενη τεχνολογία με υψηλά οφέλη, με την μέθοδο WAAM να είναι κατάλληλη για εκτυπώσεις μεγάλων προϊόντων. Αυτό οφείλεται στον μεγάλο ρυθμό εναπόθεσης και μέγεθος πάχους στρώσης (layer), χαμηλό κόστος, στο χωρίς περιορισμό μέγεθος κατασκευής του προϊόντος και εξοικονόμηση υλικού. Βασίζεται στην τεχνολογία της κατευθυνόμενης εναπόθεσης ενέργειας (DED: Directed Energy Deposition), χρησιμοποιώντας ως πρώτη ύλη καλώδιο πλήρωσης και πηγή θερμότητας ηλεκτρικό τόξο. Η εκτύπωση του αλουμινίου πραγματοποιήθηκε με τη μέθοδο - σύστημα CMT (Cold Metal Transfer), η οποία αποτελεί κατάλληλα τροποποιημένο σύστημα GMAW (Gas Metal Arc Welding) για την χαμηλή εισαγωγή θερμότητας κατά την εκτύπωση, δημιουργώντας τις απαραίτητες προϋποθέσεις για ανάπτυξη του αντικειμένου προς εκτύπωση. Η επιλογή των κραμάτων αλουμινίου για την ανάπτυξη του μπλοκ, έγινε με γνώμονα την ευρέως εμπορική χρήση των μετάλλων αλουμινίου. Ως υπόστρωμα χρησιμοποιήθηκε το σκληρυνόμενο μετά από γήρανση κράμα αλουμινίου 6061. Το αλουμίνιο 6061 μετά από θερμική κατεργασία T6, παρουσιάζει σχετικά υψηλή σκληρότητα, καλή αντίσταση σε διάβρωση και καλή συγκολλησιμότητα. Στο υπόστρωμα Al 6061 εναποτέθηκαν, μέσω WAAM, επικαλύψεις με καλώδιο πλήρωσης Al 5083. Το κράμα αλουμινίου

5083 είναι ευρέως διαδεδομένο στην ναυπηγική βιομηχανία για την υψηλή αντοχή, την αντίσταση σε διάβρωση και την καλή συγκολλησιμότητά του.

Λόγω της νέας τεχνολογίας και των ιδιαίτερων χαρακτηριστικών της, πραγματοποιήθηκε μελέτη της μικροδομής στις χαρακτηριστικές περιοχές των επικαλύψεων (εσωτερικά και όρια στρωμάτων επικάλυψης), στη διεπιφάνεια των δύο κραμάτων και στο υπόστρωμα. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης για τη συμπεριφορά σε διάβρωση σε υδατικό διάλυμα 3.5% NaCl στις χαρακτηριστικές περιοχές. Επίσης κομμάτι του μπλοκ υπέστη θερμική κατεργασία-ΘΚ (450 °C, 24 h, ψύξη στον αέρα) με σκοπό την καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση. Η ΘΚ συνοδεύτηκε με μελέτη της μικροδομής στις χαρακτηριστικές περιοχές των επικαλύψεων. Στη συνέχεια πραγματοποιήθηκε η μελέτη σε διάβρωση στο ίδιο διαβρωτικό περιβάλλον για τις εκάστοτε περιοχές. Τα πειράματα διάβρωσης συνοδεύτηκαν από μελέτες μικροδομής για την εύρεση των μηχανισμών διάβρωσης και την επίδραση της ΘΚ στους μηχανισμούς.

Στο πρώτο μέρος της εργασίας περιγράφεται η διαδικασία της προσθετικής κατασκευής (ΠΚ ή ΑΜ) και οι κατηγορίες της, καθώς και το κίνητρο για την ανάπτυξη της τεχνολογίας αυτής.

Στο δεύτερο μέρος περιγράφεται η κατηγορία ΑΜ της άμεσης εναπόθεσης ενέργειας (DED) με συνδυασμό της μεθόδου Cold Metal Transfer για την περιγραφή της τεχνολογίας WAAM. Διεξάγεται βιβλιογραφική έκθεση που περιλαμβάνει τα γενικά χαρακτηριστικά και χαρακτηριστικά αντίστασης σε διάβρωση του αλουμινίου και των επιμέρους κραμάτων, με ιδιαίτερη αναφορά σε μελέτες 3D printing με αλουμίνιο. Η βιβλιογραφική έκθεση ασχολείται και με την επίδραση των θερμικών κατεργασιών στην μικροδομή και αντίσταση σε διάβρωση.

Στο τρίτο μέρος γίνεται περιγραφή της παρασκευής δοκιμίων, της πειραματικής διαδικασίας και των οργάνων που χρησιμοποιήθηκαν για την παρατήρηση και τον χαρακτηρισμό των κραμάτων.

Στο τέταρτο μέρος γίνεται η περιγραφή της μικροδομής στις χαρακτηριστικές περιοχές πριν και μετά την θερμική κατεργασία, με οπτική και ηλεκτρονική μικροσκοπία. Πραγματοποιούνται ειδικά πειράματα για την οπτική απεικόνιση της φάσης Al_3Mg_2 . Επίσης παρουσιάζονται τα αποτελέσματα των πειραμάτων ποτενσιοδυναμικής πόλωσης πριν και μετά την θερμική κατεργασία για την μελέτη αντίστασης σε διάβρωση σε υδατικό περιβάλλον 3.5% NaCl. Ακολουθεί σύγκριση συμπεριφοράς σε διάβρωση διαφορετικών περιοχών/ζωνών προ και μετά θερμικής κατεργασίας, μέσω μελέτης των καμπυλών ποτενσιοδυναμικής πόλωσης, και μέσω οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας.

Στο πέμπτο και τελευταίο μέρος αναφέρονται τα συμπεράσματα που προέκυψαν για τις μη θερμικώς και θερμικώς κατεργασμένες χαρακτηριστικές περιοχές και τους μηχανισμούς διάβρωσης των εκάστοτε περιοχών. Η διατριβή

ολοκληρώνεται με προτάσεις για μελλοντική έρευνα. Αναλυτικότερα, οι εκάστοτε ζώνες/ χαρακτηριστικές περιοχές παρουσίασαν διαφορές στη μικροδομή ανεξαρτήτως ΘΚ. Στα Μη ΘΚ και στα ΘΚ δοκίμια, κοινό χαρακτηριστικό στα όρια και εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης είναι οι ενδομεταλλικές Al-Fe-Si, Al-Fe-Mn-Si, που είναι μεγαλύτερες σε μέγεθος και ανομοιόμορφα κατανεμημένες στα όρια σε αντίθεση με το εσωτερικό (μικρό μέγεθος, ομοιόμορφη κατανομή). Στην διεπιφάνεια υποστρώματος / $1^{η}$ σειράς εναπόθεσης, παρατηρήθηκε πλούσια συγκέντρωση στις αντίστοιχες ενδομεταλλικές ενώσεις, που οφείλεται στη μεγαλύτερη συγκέντρωση του Si, λόγω της λίμνης συγκόλλησης και διάχυσης Si από το υπόστρωμα. Στις Μη ΘΚ επικαλύψεις παρατηρήθηκαν ενδομεταλλικές ενώσεις σκούρας αντίθεσης με αυξημένα ποσοστά Mg, που πολύ πιθανόν αντιστοιχούν στην β φάση ευαισθητοποίησης του AA 5083, Al_3Mg_2 . Μετά την εφαρμογή της θερμικής κατεργασίας, δεν παρατηρήθηκε φάση σκούρας σκίασης υψηλής περιεκτικότητας σε Mg (Al,Mg), άρα και η διάλυση της, με ταυτόχρονη κατακρήμνιση και διασπορά δευτερογενών ενδομεταλλικών ενώσεων/σωματιδίων. Στην διεπιφάνεια, η ΘΚ οδήγησε σε αύξηση ενδομεταλλικών σκούρας αντίθεσης, της μορφής Mg_2Si λόγω της αυξημένης περιεκτικότητας σε Si, καθώς και ο σχηματισμός δευτερογενών ενδομεταλλικών ενώσεων/σωματιδίων.

Όλες οι μη θερμικώς κατεργασμένες περιοχές/ζώνες στα πειράματα ποτενσιοδυναμικής πόλωσης υπέστησαν τοπική διάβρωση ανεξαρτήτως μικροδομής ήδη από την κατάσταση ηρεμίας και από την καθοδική πόλωση. Το δυναμικό διάβρωσης (E_{corr}) ήταν ίσο με το δυναμικό οπών (E_{pit}). Η κύρια διαφορά που εμφάνισαν οι περιοχές/ζώνες ήταν στις καμπύλες καθοδικής πόλωσης με τις τιμές πυκνότητας καθοδικού ρεύματος να ακολουθούν την αλληλουχία: υπόστρωμα > διεπιφάνεια υποστρώματος/επιστρώσεων > όρια στρωμάτων εναπόθεσης > εσωτερικών στρωμάτων εναπόθεσης, ανάλογα με τη σειρά μεγέθους των καθοδικών σωματιδίων (καθοδικών ενδομεταλλικών ενώσεων).

Στις θερμικώς κατεργασμένες περιοχές παρατηρήθηκε αντίστοιχα μηχανισμός τοπικής διάβρωσης, με διαχωρισμό όμως E_{corr} σε σχέση με το E_{pit} ($E_{pit} > E_{corr}$). Κατά την διάρκεια της ανοδικής πόλωσης, παρατηρήθηκε περιοχή μείωσης πυκνότητας ρευμάτων (παθητικοποίηση) μέχρι το E_{pit} , η οποία ακολουθήθηκε από απότομη αύξηση ρευμάτων στο E_{pit} . Η συμπεριφορά αυτή παρατηρήθηκε σε όλες τις μελετώμενες περιοχές εκτός του ορίου στρωμάτων εναπόθεσης, όπου $E_{pit} \approx E_{corr}$. Αντίστοιχα οι τιμές πυκνότητας καθοδικών ρευμάτων ακολουθούν την αντιστοιχία όπως τα μη θερμικώς κατεργασμένα ανάλογα με τη σειρά μεγέθους καθοδικών σωματιδίων.

Με την βοήθεια της οπτικής και ηλεκτρονικής μικροσκοπίας επιβεβαιώθηκε ο μηχανισμός τοπικής διάβρωσης για τα Μη ΘΚ δοκίμια. Η διάβρωση ξεκινάει με διάβρωση οπών στη μήτρα (Al,Mg) γύρω από καθοδικές ενδομεταλλικές (κυρίως Al-Fe-Mn-Si, Al-Fe-Mn), καθώς και με τη διάλυση της ανοδική φάσης Al_3Mg_2 περικρυσταλλικά. Η διάβρωση των επιστρώσεων προχωράει με τις οπές να συγχωνεύονται και να εξελίσσονται σε περικρυσταλλική διάβρωση. Στην διεπιφάνεια (μεριά υποστρώματος) και στο υπόστρωμα επικρατεί διάβρωση οπών και εξέλιξη της

σε διάβρωση αποφλοίωσης με οριζόντιο προσανατολισμό (κατεύθυνση έλασης). Επίσης έχουν παρατηρηθεί μικρές περιοχές με διάβρωση χαραγών.

Για τα θερμικώς κατεργασμένα, μετά την μερική διάλυση των σιδηρούχων ενδομεταλλικών και την ολική διάλυση της β φάσης, παρατηρήθηκαν οι αντίστοιχοι μηχανισμοί διάβρωσης για τις περιοχές/ζώνες σε εμφανώς μικρότερη έκταση, με αισθητή μείωση στα βάθη διάβρωσης σε όλες τις περιοχές/ζώνες του δοκιμίου.

Abstract

The subject of this master thesis is the study of aluminum alloy 5083, which was deposited on a substrate of aluminum alloy 6061, by the method of 3-d printing – WAAM (Wire-Arc Additive Manufacturing). We will deal with the characterization of the microstructure and how the different zones of deposition and substrate have been affected. The corrosion performance of each zone in a highly corrosive environment, is studied and correlated with the microstructure due to thermal cycling and heat input of the deposited specimen. The corrosion performance is also correlated with the microstructure attained through post processing (heat treatment) applied to the alloy.

The main aim of the present MSc Thesis is to tackle with the lack of bibliography on the corrosion behavior of common Al-alloys (such as AA 6061 and AA 5083) that have been fabricated by Wire-Arc Additive Manufacturing. Additive Manufacturing (AM) includes many “weak points” corrosion-wise, (e.g., too many interfaces, many phases, thermodynamically unstable or metastable phases, porosity, etc.). At the same time, AM products are often intended for applications in corrosive environments (e.g. marine, aerospace, biomedical etc.). A second aim is the study of the effect of AM on the corrosion forms (mechanism), so as to further investigate the potential means for the improvement of the corrosion behavior of the AM alloys manufactured herein. The third main aim of this Thesis is the application of one of this means, namely the application of a heat treatment and the investigation of its influence on the corrosion behaviour improvement of the AM-system used in this study.

3D printing is a rapidly developing technology with high benefits. The WAAM method is suitable for manufacturing large-scale components. This is due to the high deposition rate and high layer thickness, low cost, almost unlimited size of the component and material savings. It is based on the directed energy deposition (DED) technology, using as a raw material a filling cable and as heat source an electric arc. For aluminum printing, DED is combined with the CMT (Cold Metal Transfer) process, characterized by a low thermal heat input, creating thus the necessary conditions for the development of the printed component. The selection of aluminum alloys for the development of the block, was based on the widespread commercial use of certain aluminum alloys. As a substrate, the age-hardened aluminum alloy 6061, was employed; Al 6061 presents high hardness after T6 heat treatment, good corrosion resistance and good weldability. As a filler metal to create deposited layers, aluminum alloy 5083 was used. Al 5083 is widely used in the shipbuilding industry for its high strength, corrosion resistance and good weldability.

Due to the new technology and its special characteristics, a study was carried out on the microstructure of characteristic areas of the block (within an overlayer and interlayer boundaries of the layer structure), as well as the interface of AA5083 / AA6061 and the substrate. Cyclic potentiodynamic polarization experiments were performed to study the corrosion resistance of the above characteristic areas/zones

during immersion in 3.5 % NaCl. Also, part of the block was heat treated for a better corrosion resistance (450 °C, 24 h, air cooling). Heat treatment was accompanied by a microstructure investigation on characteristic areas of the AM system. Then, corrosion experiments were carried out on the characteristic zones of the HT material. They were followed by a microstructural study for the clarification of the corrosion mechanisms and the effect of the HT on these mechanisms.

The first part of the work describes the process of Additive Manufacturing and its categories, as well as the incentive for the development of this technology.

In the second part, the AM category of Directed Energy Deposition is described, in combination with the Cold Metal Transfer method and the WAAM technology. A literature review is given on the general characteristics and corrosion resistance characteristics of aluminum and its alloys emphasizing on 3D printing studies with aluminum. The effect of heat treatment on the microstructure and corrosion resistance is also reviewed.

The third part describes the deposited block, presents the experimental procedure and the description of the equipment used for the observation and characterization of the alloys.

In the fourth part, a detailed characterization by optical and electron microscopy (SEM) was performed for each zone of the as-built and heat-treated alloy. Special tests were performed to reveal the β -phase precipitates (Al_3Mg_2). Cyclic potentiodynamic polarization tests during immersion in 3.5 wt.% NaCl at 25 °C, were performed on each characteristic area of the as-built and heat-treated alloy and the corrosion resistance was studied. The potentiodynamic polarization curves of the different zones of the AM block were studied and compared. The corrosion of the alloys before and after heat treatment was also observed by optical and electron microscopy.

Last but not least, the fifth part presents the conclusions that emerged for the as-built and heat-treated characteristic areas regarding the microstructure, the corrosion behavior and corrosion mechanisms before and after HT. Proposed future research activities are also included. More analytically, the characteristic area/zone showed differences in the microstructure irrespective of heat treatment. The main common feature of the as built and heat treated materials is the presence of Al-Fe-Si, and Al-Fe-Mn-Si intermetallic particles within the overlayers and interlayer boundaries. The above particles were coarser and unevenly distributed in the boundaries as compared with those existing in the overlayer (fine size, uniform distribution). A high concentration in these intermetallic compounds was observed at the substrate / 1st deposition layer interlayer, attributed to the high concentration of Si, due to the weld pool, and the Si diffusion from the substrate. In the as-built coatings dark-contrast intermetallics with increased Mg content were observed, most likely, corresponding to the beta-phase (Al_3Mg_2), a product of sensitization of AA 5083. Heat treatment led to the dissolution of the beta-phase with simultaneous precipitation and dispersion of

secondary intermetallics /particles. HT also resulted in an increase in the Mg_2Si particles at the substrate/deposit interface, owing to the increased Si content.

The potentiodynamic polarization experiments of the as-built zones showed occurrence of localized corrosion even during the open circuit state and the cathodic polarization (namely, the corrosion potential was equal to the pitting potential, $E_{corr} \approx E_{pit}$). The main difference between the polarization performances of the various zones lay in the cathodic polarization curves, with the cathodic current values following the sequence: substrate > substrate/coating interface > interlayer boundaries > within an overlayer deposited layer, in accordance with the size of the cathodic particles.

The potentiodynamic polarization experiments of the heat treated zones showed similar localized corrosion behavior, but lower values of corrosion potential (E_{corr}) compared to the pitting potential (E_{pit}), namely: $E_{pit} > E_{corr}$. During anodic polarization, a region of decreasing current density (passivation) up to E_{pit} was observed; a sharp increase in the current density was observed immediately above E_{pit} . The above behavior was observed in all the characteristic areas of the system except the interlayer boundaries, where $E_{pit} \approx E_{corr}$. Correspondingly, the cathodic current density values of the HT system followed the same sequence as that of the non-heat treated system according to the cathodic particle size.

Optical and electron microscopy analysis confirmed the localized corrosion occurrence of the as built zones. Corrosion started with pitting of the matrix (Al, Mg) around cathodic intermetallics (mostly Al-Fe-Mn-Si, Al-Fe-Mn), as well as with the dissolution of the anodic phase Al_3Mg_2 intergranularly. Corrosion of the overlayers proceeded with the merge of the pits and their evolution to intergranular corrosion. At the substrate/deposit interface (substrate side) and the substrate, the prevailing corrosion form was pitting corrosion that was evolved to exfoliation corrosion with horizontal orientation (rolling direction). Also, small areas of crevice corrosion were observed.

Regarding the heat treated specimen, after the extensive dissolution of the Fe-rich intermetallics and the total dissolution of the beta phase, the same corrosion mechanisms as in the case of the as built specimen were observed. However, the depth and extent of corrosion were significantly lower for the all areas/zones compared with the corresponding areas/zones of the as built specimen.

A. Εισαγωγή

Κεφάλαιο 1: Προσθετική Κατασκευή

Η Προσθετική Κατασκευή ΠΚ (Additive Manufacturing) είναι η μέθοδος κατά την οποία κατασκευάζονται αντικείμενα με εναπόθεση διαδοχικών στρώσεων υλικού. Γιό αυτό το λόγο μπορεί να χαρακτηριστεί αλλιώς και ως τρισδιάστατη εκτύπωση (3-D Printing). Η τεχνική αυτή είναι μια μετασχηματιστική προσέγγιση της βιομηχανικής παραγωγής που επιτρέπει, χρησιμοποιώντας διάφορες τεχνικές την ανάπτυξη αντικείμενου στρώση - στρώση, δημιουργώντας αντικείμενα ιδιαίτερα μεγάλης ακρίβειας με πολύπλοκες γεωμετρίες.

Η ανάπτυξη αντικειμένου πολύπλοκης γεωμετρίας με ΠΚ έχει ως συνέπεια την λιγότερη χρήση υλικού, λιγότερες μηχανικές κατεργασίες και αριθμό κομματιών που το απαρτίζουν. Ως αποτέλεσμα έχει την μείωση του βάρους του αντικειμένου λόγω σχεδιασμού, την μη ύπαρξη αποβλήτων υλικού, άρα την οικονομία σε χρήμα και χρόνο [1]. Αντίθετα, για ένα προϊόν το οποίο κατασκευάζεται με παραδοσιακά μέσα, κυρίως πολύπλοκης γεωμετρίας, θα πρέπει να κατασκευαστούν μήτρες, καλούπια, να υποστούν μηχανικές κατεργασίες (ανάλογα το υλικό) καθώς και αφαίρεση υλικού, έχοντας ως συνέπεια τη χρήση περισσότερου υλικού και την δημιουργία αποβλήτων υλικού.

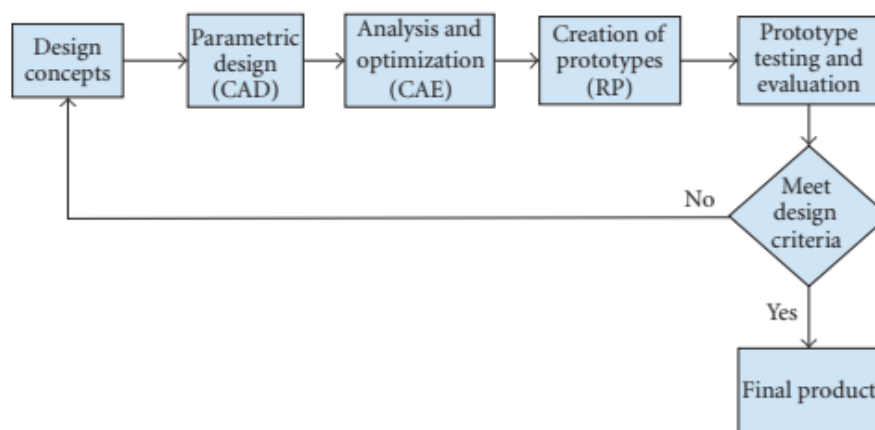
Η τρισδιάστατη εκτύπωση έχει ήδη μεγάλη εφαρμογή σε μεγάλους βιομηχανικούς τομείς όπως στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην αεροδιαστημική βιομηχανία, στην ιατρική καθώς και σε άλλους βιομηχανικούς-κατασκευαστικούς τομείς. Ένα ολοκληρωμένο σύστημα προσθετικής κατασκευής δίνει τη δυνατότητα δημιουργίας εξαρτημάτων επιτόπου, καθώς η πρόσβαση από τον τόπο παραγωγής μπορεί να είναι δύσκολη ή χρονοβόρα. Τέτοια παραδείγματα είναι δεξαμενόπλοια, απομακρυσμένες εγκαταστάσεις με δύσκολη πρόσβαση καθώς και διαστημικοί σταθμοί [2].

Η προσθετική κατασκευή είναι μια διεργασία η οποία είναι συμπληρωματική και πολλές φορές υποκατάστατη αφαιρετικών μεθόδων όπως οι μηχανές Αριθμητικού Ελέγχου (Numerical Control - NC), οι οποίες μέσω της εισόδου των μικροτσίπ ως εγκέφαλο συστήματος και στη συνέχεια των Ηλεκτρονικών Υπολογιστών, αποτέλεσαν το CNC (Computer Numerical Control). Η αρχή λειτουργίας αυτής της μεθόδου, μέσω σχεδιασμού διαδοχικών βημάτων στον υπολογιστή, είναι η αφαίρεση υλικού από συμπαγές κομμάτι. Έτσι με την χρήση διάφορων εργαλείων, με την περιστροφή αυτών ή του υλικού του υπό κατασκευή αντικειμένου, γίνεται η σταδιακή αφαίρεση υλικού με διάφορους τρόπους όπως τόνους, φρέζες διαμορφώνοντας έτσι το τελικό αντικείμενο σύμφωνα με τις απαιτούμενες προδιαγραφές του σχεδιαστή. Όπως είναι κατανοητό αυτή η μέθοδος δημιουργεί μεγάλη ποσότητα αποβλήτων υλικού (λεπτά θραύσματα) τα οποία πολλές φορές είναι ακατάλληλα για ανακύκλωση ενώ η διαδικασία αυτή είναι ιδιαίτερα δαπανηρή [6].

1.1 Προέλευση-Γενική διαδικασία της προσθετικής κατασκευής (Additive Manufacturing) και οι τεχνικές προσθετικής κατασκευής.

Η προσθετική κατασκευή ή όπως είναι κοινώς διαδεδομένη, τρισδιάστατη εκτύπωση είναι μια τεχνολογία η οποία προήλθε από την εξέλιξη της Ταχείας Προτυποποίησης (Rapid prototyping - RP).

Ο όρος της Ταχείας Προτυποποίησης χρησιμοποιήθηκε για να περιγράψει στις αρχές του 1980 τη δημιουργία τρισδιάστατου αντικειμένου με επαναλαμβανόμενες εναποθέσεις διαδοχικών στρωμάτων, την ανάπτυξη μοντέλων ή πρωτότυπων μερών απευθείας από ψηφιακά δεδομένα με χρήση προγράμματος σχεδιασμού σε υπολογιστή (computer-aided design (CAD)) [3, 4]. Χρησιμοποιήθηκε από επιστήμονες για την ανάπτυξη και ανάλυση των διάφορων μοντέλων για επιστημονικούς και ιατρικούς σκοπούς, καθώς και σε εύρος του βιομηχανικού τομέα για την απεικόνιση αυτού που οι μηχανικοί και ερευνητές αγοράς είχαν στο μυαλό τους, ώστε να δημιουργηθεί ένα ολοκληρωμένο προϊόν ή μερική αναπαράσταση του, πριν την τελική κυκλοφορία ή εμπορευματοποίηση (Εικόνα 1.1.1). Έκανε την ανθρώπινη παρέμβαση στα στάδια της κατασκευής πιο εύκολη, μείωσε τον χρόνο και το κόστος παραγωγής, ενώ ο κύκλος παραγωγής μπορεί να μειωθεί μέχρι την επίτευξη του επιθυμητού αποτελέσματος, είτε αυτό αφορά κάποιο μοντέλο ή κάποιο προϊόν.



Εικόνα 1.1.1 Κύκλος ανάπτυξης προϊόντος [3]

Με την εξέλιξη και δημιουργία νέων μεθόδων τεχνολογίας ταχείας προτυποποίησης, το “πρωτότυπο” προϊόν πλέον έμοιαζε όλο και περισσότερο στο τελικό αποτέλεσμα, έχοντας τις επιθυμητές μηχανικές και σχεδιαστικές ιδιότητες, παρά στο “πρωτότυπο” προς παραγωγή προϊόν. Πολλά μέρη πλέον κατασκευάζονται με αυτές τις τεχνικές. Έτσι κατά τον ASTM (American Standard Testing Methods) ο όρος της Ταχείας Προτυποποίησης είναι ελλιπής και δεν ενέχει την βασική αρχή της τεχνολογίας αυτής που είναι η προσθετική προσέγγιση, ούτε το γεγονός ότι πολλά μέρη κατασκευάζονται απευθείας από την παρούσα τεχνολογία, άρα δεν μπορούν να θεωρηθούν ως πρωτότυπα. Έτσι μετά από συγκρότηση της Τεχνικής Επιτροπής στο

πλαίσιο της ASTM International συμφωνήθηκε ότι η ορολογία που χαρακτηρίζει την συγκεκριμένη τεχνολογία να είναι αυτή της προσθετικής κατασκευής (Additive Manufacturing) [5].

Διαδικασία προσθετικής κατασκευής.

Για τη δημιουργία ενός αντικείμενου – προϊόντος με την μέθοδο της προσθετικής κατασκευής θα πρέπει να ακολουθηθεί η παρακάτω γενική διαδικασία η οποία μπορεί να διαφέρει για τις διαφορετικές τεχνολογίες. Η διαδικασία αυτή χωρίζεται σε 4 βασικά στάδια. Τα στάδια αυτά είναι α) η σχεδίαση μέσω συστημάτων μηχανολογικής ή βιομηχανικής σχεδίασης (CAD) (1^ο στάδιο). β) Οι προπαρασκευαστικές εργασίες με βάση το 3d μοντέλο και ο προγραμματισμός κατασκευής με βάση την ανάλογη μέθοδο ΠΚ (2^ο στάδιο). Τέτοιες είναι η διασύνδεση αρχείων STL όπου το αρχείο CAD μετατρέπεται σε αρχείο STL, καθορίζεται ο προσανατολισμός του αντικείμενου με διάφορα κριτήρια (ποιότητα επιφάνειας, κόστος παραγωγής, συμπεριφορά - αντοχή, φαινόμενο κλίμακας). Πριν την δημιουργία καθορίζεται ο προσανατολισμός του πρωτότυπου μοντέλου, ο σχεδιασμός στηρίξεων, εφόσον χρειάζεται (εξαρτάται από την μέθοδο ΠΚ που χρησιμοποιείται), κυρίως σε περιοχές που “βλέπουν” προς τα κάτω κατά την δημιουργία των αντικείμενων. Ο χωρισμός του ψηφιακού αντικείμενου σε διάφορες στρώσεις (τεμαχισμός μοντέλου) όπου το μοντέλο τέμνεται από οριζόντια επίπεδα κατά την διεύθυνση κατασκευής (Z) οριζόντια επίπεδα καθώς και ρύθμιση διαφόρων παραμέτρων (γέμισμα, θερμοκρασία κτλ) (Εικόνα 1.1.2 Βήμα 2 ,3). γ) Το 3^ο στάδιο αποτελεί την εισαγωγή των αρχείων στην μηχανή ΠΚ και η ανάπτυξη του αντικείμενου καθώς και η επίβλεψη ή η παρέμβαση στην διαδικασία της εκτύπωσης σε περιπτώσεις ημιαυτόνομων διαδικασιών όπου αυτό καθίσταται αναγκαίο (Εικόνα 1.1.2 Βήμα 4, 5). δ) Το 4^ο στάδιο είναι οι μετά-παρασκευαστικές εργασίες όπου το αντικείμενο καθαρίζεται από υπολείμματα πρώτης ύλης και τυχόν στηριγμάτων είτε με το χέρι είτε με βοήθεια εργαλείων (Εικόνα 1.1.2 Βήμα 6, 7, 8). Πιο συγκεκριμένα το 4^ο στάδιο περιλαμβάνει:

- τον καθαρισμό υπολειμμάτων πρώτης ύλης ή αποκόλληση των στηριγμάτων αντικείμενου
- την βελτίωση ποιότητας των επιφανειών, για λόγους απόδοσης ή και για επιθυμητή μορφή της επιφάνειας (π.χ. διεργασίες αμμοβολής για ματ επιφάνεια, λείανση και στίλβωση για λείες επιφάνειας)

- βελτίωση ιδιοτήτων (π.χ. εμφάνιση κεραμικών σε πολυμερή ή κόλλες λόγω πορώδους, θερμικές κατεργασίες σε μεταλλικά αντικείμενα για επίτευξη επιθυμητής μικροδομής και εξομάλυνση παραμενουσών τάσεων) [6-8]



Εικόνα 1.1.2 Διαδικασία προσθετικής κατασκευής αντικειμένου από CAD αρχείο, έως το τελικό αποτέλεσμα [6]

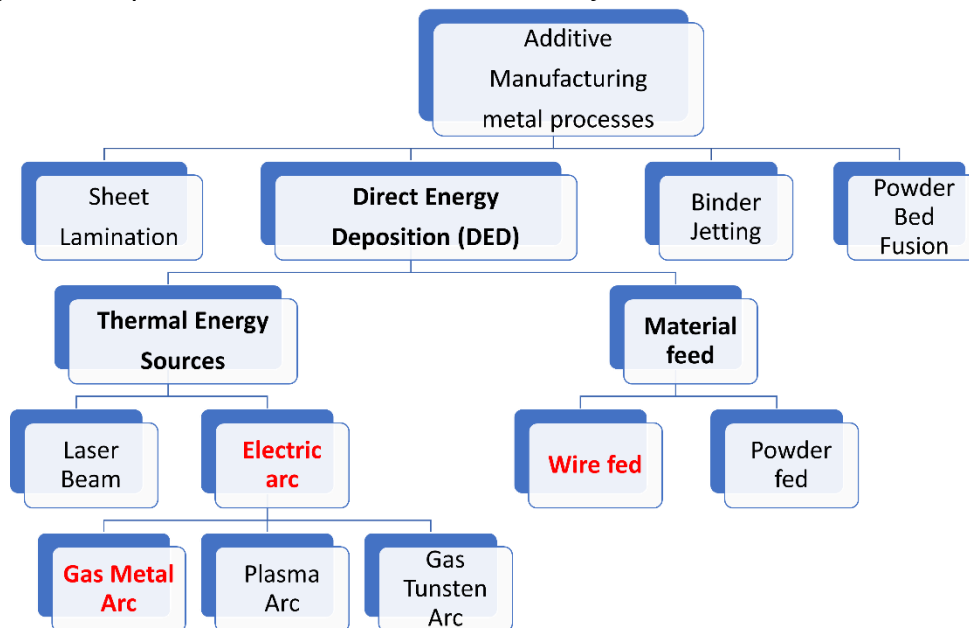
1.1.1 Κατηγορίες και Τεχνικές προσθετικής κατασκευής

Η ανάπτυξη της τεχνολογίας οδήγησε στην δημιουργία πλήθους τεχνικών προσθετικής κατασκευής (Additive Manufacturing – AM). Έτσι προέκυψε η ανάγκη κατηγοριοποίησης των διάφορων τεχνικών με διάφορα κριτήρια όπως παραδείγματος χάρι με βάση τη πρώτη ύλη (ρευστή, κονιοποιημένη, στερεά και σε φύλλα) [7]. Η επιτροπή του ASTM F42 για την Προσθετική Κατασκευή υιοθέτησε την κατηγοριοποίηση βάσει του κοινού τύπου της μηχανικής αρχιτεκτονικής της τεχνολογίας και τους παρόμοιους φυσικούς μετασχηματισμούς των υλικών να ομαδοποιούνται μαζί [6, 9]. Έτσι κάθε τεχνολογία εμπίπτει σε μια από τις ακόλουθες κατηγορίες [10, 11].

1. Κατευθυνόμενη ενεργειακή εναπόθεση (directed energy deposition): διαδικασία κατά την οποία, εστιασμένη θερμική ενέργεια χρησιμοποιείται για την τήξη υλικού κατά την εναπόθεση.
2. Σύντηξη σκόνης σε κλίνη (Powder bed fusion): Διεργασίες που χρησιμοποιούν ένα δοχείο με σκόνη. Το αντικείμενο επεξεργάζεται επιλεκτικά χρησιμοποιώντας μια πηγή ενέργειας, συνήθως ένα λέιζερ σάρωσης ή μια δέσμη ηλεκτρονίων.

3. Συγκόλληση επάλληλων φύλλων (Sheet lamination): Διαδικασία που εναποτίθεται ένα στρώμα υλικού τη φορά, το οποίο είναι σε μορφή φύλλου και συνδέεται (bonded) για να σχηματίσει αντικείμενο.
4. Ψεκασμός Συγκολλητικής Ουσίας (Binder jetting): Διαδικασία που συγκολλητική ουσία ψεκάζεται σε στρώσεις σκόνης για την δημιουργία διατομής του τμήματος.
5. Εξώθηση Υλικού (Material extrusion): Διαδικασία που εναποθέτει υλικό εξωθώντας το μέσα από ακροφύσιο. Το ακροφύσιο κατά τη σάρωση του σχεδίου παράγει μια διατομή του τμήματος.
6. Ψεκασμός Υλικού (Material jetting): Διαδικασία εκτύπωσης με ψεκασμό μελανιού.
7. Φωτοπολυμερισμός (Vat photopolymerization): Προσθετική κατασκευή που υγρό φωτοπολυμερές σε δοχείο, στερεοποιείται επιλεκτικά με την έκθεσή του σε ακτινοβολία συγκεκριμένου μήκους κύματος.

Στα παρακάτω γράφημα δίνονται βάσει των κατηγοριών οι κύριες αντιπροσωπευτικές τεχνολογίες για τη μεταλλική προσθετική κατασκευή και η αρχιτεκτονική τους [12].



Γράφημα 1 Κατηγορίες Metal AM και τεχνολογίες για την κατευθυνόμενη εναπόθεση ενέργειας (DED)[12].

1.2 Κίνητρο για την έρευνα και σκοποί.

Η ΠΚ στον κλάδο της μεταλλουργίας ξεκίνησε από τις αρχές του 1980 όπου μια ομάδα ερευνητών στο Astin TX [13] ξεκίνησε την κατασκευή του πρώτου μηχανήματος ΠΚ χρησιμοποιώντας λέιζερ, με πρώτη ύλη πολυμερή και μετά μέταλλο, για δημιουργία των στρώσεων. Από την απαρχή και μέχρι σήμερα η εξέλιξη της τεχνολογίας πάνω στην ΠΚ είναι τεράστια, καθώς από μια μέθοδο ταχείας

προτυποποίησης έχει εξελιχθεί στην παραγωγή τελικού προϊόντος. Παρά την εξέλιξή της όμως στην μεταλλουργία η ΠΚ αντιμετωπίζει μεγάλες προκλήσεις σε θέματα επεξεργασίας και ανάπτυξης των αντικειμένων.

Η αναγκαιότητα της ΠΚ μετάλλου (Metal -AM (MAM)) οφείλεται στους περιορισμένους φυσικούς πόρους και στην δυνατότητα ανάπτυξης αντικειμένων πολύπλοκων γεωμετριών, με το ελάχιστο δυνατό βάρος και τις κατάλληλες μηχανικές ιδιότητες.

Το MAM πλέον χρησιμοποιείται σε ένα εύρος εφαρμογών στην αεροδιαστημική βιομηχανία, στην αυτοκινητοβιομηχανία, στην ιατρική και σε άλλους τομείς. Παρακάτω παρουσιάζονται επιγραμματικά οι σημαντικότερες εφαρμογές.

1.2.1 Αεροδιαστημική βιομηχανία

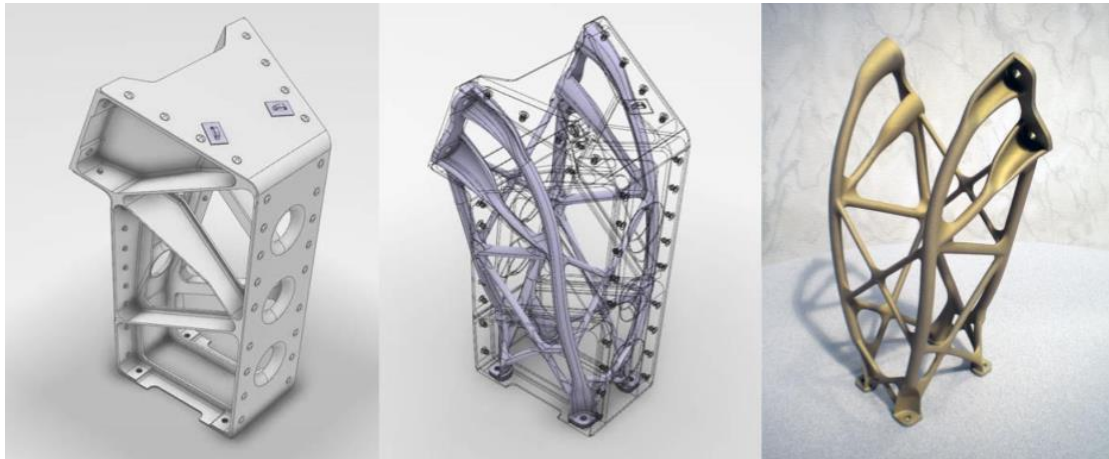
Σε αυτόν τον τομέα βασικό ζητούμενο είναι η δημιουργία κομματιών με χαμηλό βάρος και υψηλές μηχανικές αντοχές [6]. Με αυτά τα χαρακτηριστικά το πιο δημοφιλές κράμα που χρησιμοποιείται από το 1950 είναι το Ti-6Al-4V, λόγω του χαμηλού ειδικού βάρους, της αντοχής στον ερπυσμό, στις υψηλές θερμοκρασίες και τη διάβρωση. Χαρακτηριστικό του κράματος είναι η υψηλή δυσκολία κατεργασίας του Τιτανίου καθώς και το κόστος του, με αποτέλεσμα υψηλό buy-to-fly (BTF) ratio λόγω της έλλειψης σε αποθέματα και δυσκολία στη κατεργασία. Με την εφαρμογή τεχνολογίας του Metal AM επήλθε ενοποίηση του σχεδιασμού μειώνοντας τον αριθμό των εξαρτημάτων (Εικόνα 1.2.2, Εικόνα 1.2.1) και μειώθηκε η ανάγκη για συνδέσεις-συγκολλήσεις και η συναρμολόγηση των διαφόρων εξαρτημάτων (Εικόνα 1.2.3). Σημαντική είναι η δημιουργία ενιαίων πολυλειτουργικών κομματιών (λεπίδα τουρμπίνας με εσωτερικό σύστημα ψύξης (Εικόνα 1.2.2)). Έτσι χρησιμοποιείται λιγότερο υλικό, σε λιγότερο χρονικό διάστημα, άρα λιγότερο BTF ratio, με ίδια μηχανικά χαρακτηριστικά αν όχι ανώτερα [14].



Εικόνα 1.2.2 Λεπίδα τουρμπίνας με τεχνολογία SLM (Selective Laser Melting) [15]



Εικόνα 1.2.1 Τρισδιάστατη εκτύπωση ακροφυσίου καυσίμου (20 κομμάτια προηγουμένως συγκολλημένα σε ένα ολόκληρο κομμάτι) [17]



Εικόνα 1.2.3 Δορυφορικό πλαίσιο τυπωμένο με τιτάνιο για διαστημική εφαρμογή με τεχνολογία 3D κατασκευής [16]

1.2.2 Αυτοκινητοβιομηχανία

Ένας άλλος τομέας που το AM θα φέρει μεγάλες αλλαγές σε επίπεδο σχεδίασης και κατασκευής είναι η αυτοκινητοβιομηχανία. Η κύρια χρήση της ΠΚ έως τώρα είναι κυρίως για την ανάπτυξη του πρωτότυπου πριν μπει στην διαδικασία παραγωγής. Αυτό δίνει την δυνατότητα στους σχεδιαστές να δημιουργήσουν ένα πλήρως λειτουργικό πρωτότυπο απευθείας από το ψηφιακό σχέδιο ώστε να έχουν μια πλήρη σχεδιαστική εικόνα του αντικειμένου ώστε να αξιολογήσουν το σχεδιασμό και τις τεχνικές λεπτομέρειες και να τροποποιήσουν τις αδυναμίες του. Έτσι αποφεύγουν τα ενδιάμεσα στάδια παραγωγής μέχρι να καταλήξουν στο τελικό αποτέλεσμα προς παραγωγή, γλυτώνοντας χρόνο και χρήμα.

Πέραν αυτής της λειτουργίας έχει ξεκινήσει ήδη και η εφαρμογή τελικών εξαρτημάτων κατάλληλα προς χρήση και σε μια σειρά από αυτοκίνητα. Αυτή η εφαρμογή αφορά κυρίως αμάξια-αντίκες και πολυτελή αυτοκίνητα περιορισμένης έκδοσης (Εικόνα 1.2.5α) καθώς στα μεν είναι δύσκολο να βρουν ανταλλακτικά και στα

δε, είναι πολύ λιγότερο δαπανηρό καθώς μειώνεται η παραγωγική διαδικασία δίνοντας στους ιδιοκτήτες την δυνατότητα να έχουν ένα “ custom made” όχημα (Εικόνα 1.2.5α). Επίσης η ΠΚ, έχει βοηθήσει στην παραγωγή διάφορων εξαρτημάτων, μειώνοντας το βάρος τους και βελτιώνοντας πολύ την απόδοσή τους (Εικόνα 1.2.5β) [19].



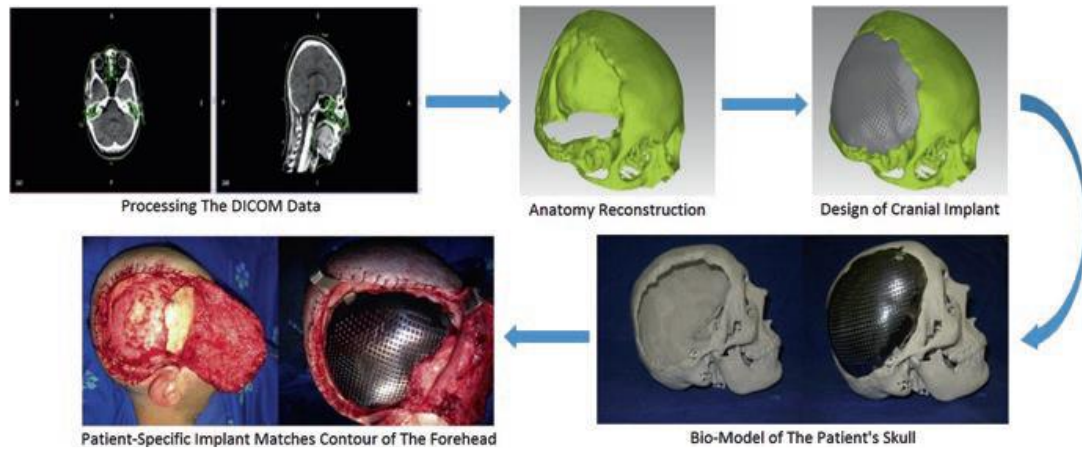
Εικόνα 1.2.5α Το έργο συνεργασίας 3i-PRIN δημιουργεί τη τρισδιάστατη εκτυπωμένη δομή του μπροστινού τμήματος ενός κλασικού VW Caddy 1 [18]



Εικόνα 1.2.5β Δαγκάνα φρένων. Η Bugatti αναπτύσσει το μεγαλύτερο λειτουργικό εξάρτημα τιτανίου στον κόσμο [4]

1.2.3 Ιατρικές Εφαρμογές

Η εφαρμογή της τεχνολογίας έχει παίξει μεγάλο ρόλο στην ιατρική. Τα μέταλλα αποτελούν μεγάλο κομμάτι στο πεδίο των βιοϋλικών λόγω της βιοσυμβατότητάς τους. Έτσι έχει μεγάλη εφαρμογή στις ορθοπεδικές επεμβάσεις, είτε αυτό αφορά σε εμφυτεύματα στήριξης σε θραύσεις οστών είτε σε ολικές αντικαταστάσεις αρθρώσεων. Η εφαρμογή τους οφείλεται στην ελαστική παραμόρφωση, στην αντοχή στις φορτίσεις, στις δυνάμεις ροπής, στην αντοχή σε κόπωση, στη διάβρωση και στην ολκιμότητα [20]. Όμως σύμφωνα με τα στοιχεία που υπάρχουν, το μέτρο ελαστικότητας των μετάλλων είναι σημαντικά υψηλότερο από αυτά των οστών προκαλώντας σημαντικά προβλήματα (φαινόμενο Stress Shielding) [21]. Η συμβολή του Metal AM είναι πολύ σημαντική καθώς μπορεί να κατασκευάσει τις διάφορες γεωμετρίες των εμφυτευμάτων ξεχωριστά για τον κάθε ασθενή, και δίνει τη δυνατότητα επίτευξης του κατάλληλου μέτρου ελαστικότητας για την αποφυγή του φαινομένου Stress Shielding και άλλα μηχανικά χαρακτηριστικά τα οποία είναι απαραίτητα για τη συμβατότητα των εμφυτευμάτων [22, 23]. Έτσι το Metal AM αποτελεί ένα σημαντικό εργαλείο στην ορθοπεδική ιατρική.



Εικόνα 1.2.6 Διαδικασία σχεδιασμού κρανιακού εμφυτεύματος για συγκεκριμένο ασθενή [21]



Εικόνα 1.2.7 (a) Χυτό εμφύτευμα μεταφυσιακό EPORE® κνημιαίο (κωνικό) (b) Χυτό εμφύτευμα μεταφυσιακό EPORE® κνημιαίο (μανίκα) [22]

Το Metal AM λόγω αυτών των χαρακτηριστικών έχει απασχολήσει ιδιαίτερα την επιστημονική κοινότητα και θα συνεχίσει καθώς η εφαρμογή του είναι αναντικατάστατη. Κατά τη διάρκεια της ανάπτυξης του όμως έχουν αναγνωριστεί πολλά προβλήματα λόγω του τρόπου ανάπτυξής του, στρώση- στρώση. Επίσης το κόστος παραγωγής του αντικειμένου είναι υψηλό, γι' αυτό και περιορίζεται σε εφαρμογές μετάλλων μεσαίου και υψηλού κόστους και κυρίως σε περίπλοκες γεωμετρίες. Επίσης ένα άλλο μείζον ζήτημα είναι ο περιορισμός του μεγέθους παρασκευής των προϊόντων και ο ρυθμός εναπόθεσης όπως βλέπουμε στον Πίνακα 2.1 για διάφορες τεχνολογίες.

Πίνακας 1.1 Συγκριτικός πίνακας τεχνολογιών AM [148]

Parameter	Laser Based (eg, SLM)	Electron Beam Based (eg, EBM)	Laser Based Directed Energy Deposition (eg, DMD)
Build envelop	Limited	Limited	Large and flexible
Build capability	Complex geometry, cellular structure, building hollow channels	Complex geometry, cellular structure, building hollow channels	Relatively simpler geometry with less resolution
Beam size	0.1 - 0.5 mm	0.2 - 1 mm	can vary from 2 to 4 mm
Layer thickness	50 - 100 μm	100 μm	500 - 1000 μm
Build rate	<50 cc/h	55 - 80 cc/h	16 - 320 cc/h
Surface finish	Ra 9/12 μm , Rz 35/40 μm	Ra 25/35 μm	Ra 20 - 50 μm , Rz 150 - 300 μm , depends on beam size
Residual stress	High	Minimal	High
Heat treatment	Stress relief required, HIP preferred	Stress relief not required, HIP may or may not be performed	Stress relief required, HIP preferred

Η τεχνική ΠΚ Wire Arc Additive Manufacturing είναι μια ταχέως αναπτυσσόμενη τεχνική για μεγάλου μεγέθους προϊόντα με μεγάλες ταχύτητες εναπόθεσης. Με την τεχνική αυτή κατασκευάστηκαν τα αντικείμενα που μελετήθηκαν στην παρούσα διπλωματική. Η τεχνική WAAM θα αναπτυχθεί βιβλιογραφικά στο επόμενο κεφάλαιο. Μέχρι στιγμής έχουν γίνει σχετικές μελέτες πάνω σε μέταλλα όπως κράματα αλουμινίου, Τιτανίου και υπερκράματα Νικελίου, τόσο σε μηχανικές ιδιότητες όσο και σε τριβολογικές και ηλεκτροχημικές [24]. Αυτό είναι αναγκαίο καθώς θα μπορούσε να ειπωθεί πως μεγάλο κομμάτι γνώσης πάνω στους παραδοσιακούς τρόπους παραγωγής στη μεταλλουργία μένει αχρησιμοποίητο.

Έτσι στην παρούσα διπλωματική εργασία θα μελετήσουμε το Αλουμίνιο σειράς AA 5083 πάνω σε υπόστρωμα Αλουμινίου σειράς AA 6061 με μέθοδο κατασκευής WAAM. Θα ασχοληθούμε με τον χαρακτηρισμό της μικροδομής και πως αναπτύσσεται αυτή στα διάφορα μέρη της εναπόθεσης, πως αντιδρά σε ισχυρά διαβρωτικό περιβάλλον λόγω του θερμικού κύκλου και της μεταφοράς θερμότητας κατά την ανάπτυξη του αντικειμένου και τον ρόλο των μεταπαρασκευαστικών εργασιών που εφαρμόστηκαν στο κράμα.

Β. Θεωρητικό μέρος

Κεφάλαιο 2: Συγκολλήσεις -WAAM

Ήδη από το 1925 ο Ralph Baker είχε αναπτύξει την ιδέα κατασκευής αντικειμένων με την επαναλαμβανόμενη εναπόθεση στρώσεων συγκόλλησης μετάλλου για την δημιουργία αντικειμένων [25]. Έτσι με την ανάπτυξη της τεχνολογίας του AM την δεκαετία του 1990, αναπτύχθηκε και το Wire + Arc Additive Manufacturing (WAAM). Η ονομασία του προέκυψε λόγω του συνδυασμού ηλεκτρικού τόξου ως πηγή μεταφοράς θερμότητας και σύρματος ως πηγή τροφοδοσίας υλικού [26].

2.1 Directed Energy Deposition (DED) και WAAM

Η Κατευθυνόμενη Εναπόθεση Ενέργειας (DED) αποτελεί κατηγορία του AM κατά την οποία εστιασμένη θερμική ενέργεια χρησιμοποιείται για την τήξη στερεού μετάλλου κατά την εναπόθεση [27]. Κατά την Κατευθυνόμενη Εναπόθεση Ενέργειας, χρησιμοποιείται θερμική πηγή ενέργειας: laser, δέσμη ηλεκτρονίων ή τόξο ηλεκτρονίων. Κατά την εναπόθεση του μετάλλου, είτε αυτό είναι σε μορφή σύρματος είτε σε μορφή πούδρας, το μέταλλο τήκεται άμεσα δημιουργώντας λίμνη συγκόλλησης και αναπτύσσει στρώση – στρώση το προς δημιουργία αντικείμενο μέσα σε ελεγχόμενο περιβάλλον κενού ή με τοπικό αδρανές αέριο θωράκισης για προστασία από δημιουργία ανεπιθύμητων οξειδίων [9, 28].

Τα συστήματα DED έχουν τραβήξει το ενδιαφέρον καθώς μπορούν να εκτυπώσουν αντικείμενα μεγάλων διαστάσεων καθώς και να επισκευάσουν μεταλλικά αντικείμενα, πράγμα το οποίο σε άλλες τεχνολογίες του AM δεν είναι δυνατό. Άλλο χαρακτηριστικό που τα κάνει ελκυστικά είναι ο μεγάλος ρυθμός εναπόθεσης και κατ' επέκταση η υψηλός ρυθμός δημιουργίας του προς εκτύπωση αντικείμενου. Ο ρυθμός αυτός ποικίλει ανάλογα με την εκάστοτε τεχνολογία του DED. Η τεχνολογία DED είναι εφαρμόσιμη σε μεγάλο σύνολο μετάλλων όπως κράματα Νικελίου, Κοβαλτίου, Τιτανίου, Χαλκού, Αλουμινίου κ.α. και δίνει την δυνατότητα του συνδυασμού μετάλλων κατά την εκτύπωση “σε ένα πέρασμα”.

Παρόλα αυτά λόγω της φύσης της πηγής ενέργειας και της τήξης του μετάλλου σε λίμνη συγκόλλησης και άμεσης στερεοποίησης, έχει ως επακόλουθο την δημιουργία παραμενουσών τάσεων, με κίνδυνο την δημιουργία παραμορφώσεων και κατ' επέκταση αστοχία υλικού, οι οποίες χρειάζονται “αποτατική ανόπτηση”(stress relieving). Επίσης λόγω της λίμνης συγκόλλησης, η τραχύτητα της επιφάνειας είναι υψηλότερη σε σχέση με άλλες τεχνολογίες AM [28, 29].

Στον Πίνακα 2.1 παρουσιάζονται τα συγκριτικά χαρακτηριστικά των διάφορων τεχνολογιών της Κατευθυνόμενης Εναπόθεσης Ενέργειας.

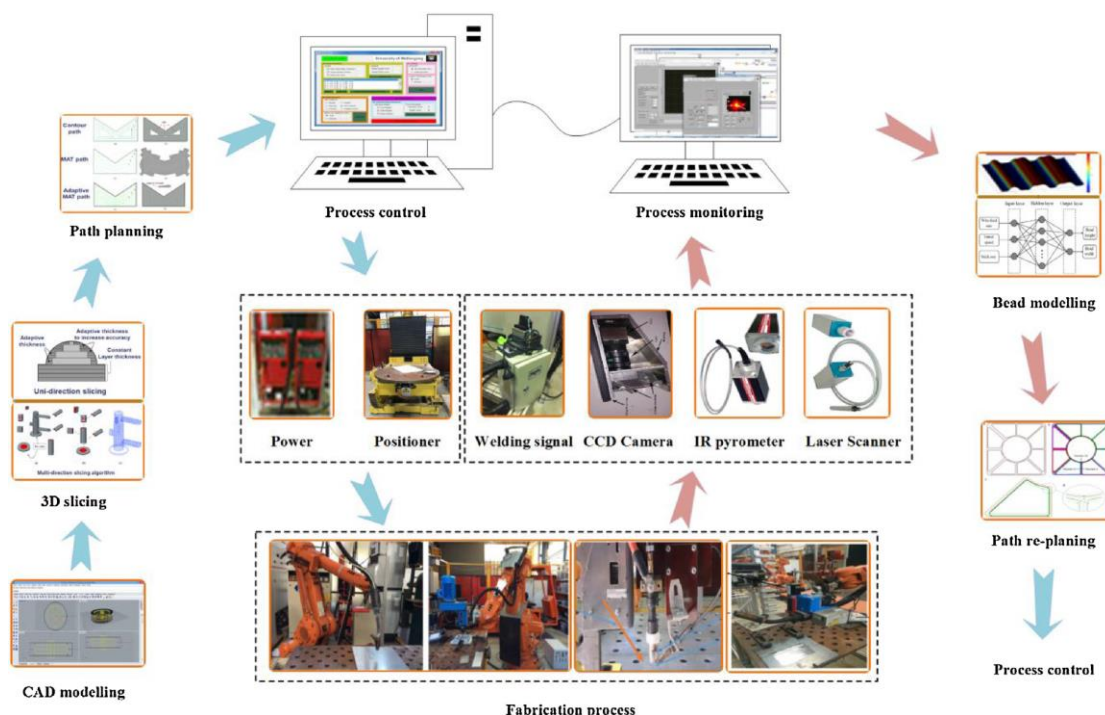
Πίνακας 2.1 Συγκριτικός πίνακας τεχνολογιών DED και άλλων τεχνολογιών [28]

Directed Energy Deposition (DED)			
Energy Source	Laser (up to 8 kW)	Electron beam (up to 42 kW)	Gas Tungsten Arc or Plasma arc
Technology trade name	DMD, LENS, LDT, DED	EBAM	RPD/WAAM
Current max. build envelop (mm)	Large & flexible, 1425 × 1020 × 1020	Very Large, 5791 × 1219 × 1219	Large & flexible, 900 × 600 × 300
Beam/Bead size	Large, can vary from 2 to 4 mm	Not available	8–12 mm
Wall thickness	1–4 mm	2.5–6.25 mm	8–12 mm
Layer thickness	Large, 500–1000 μm	NA	3–4 mm
Build rate	Medium, 16–320 cc/h	Very High 717–2050 cc/h	Very High 1128–2257 cc/h
Surface finish	Medium, R _a 20–50 μm, R _t 150–300 μm, Depends on beam size	Very Coarse,	Coarse, R _a 200 μm,
Relative density	High >99%	High >99%	High >99%
Residual stress	High	High in substrate, low in deposit	Very high
Heat treatment	Stress relieve required, HIP'ing may be performed depending on components	Stress relieve required, HIP'ing may/may not be performed	Stress relieve required, HIP'ing may be performed depending on components
Chemistry	Negligible loss of elements	Loss of elements (such as Al) need to be compensated in powder	Negligible loss of elements
Build capability	Relatively simpler geometry with less resolution compared to Powder Bed Fusion AM. Limited capability for hollow channels, etc.	Simple geometry with low resolution. No hollow channels	Simple geometry with low resolution. No hollow channels
Repair/Remanufacture	Possible (capable of adding metal on 3D surfaces under 5 + 1-axis configuration making repair solutions attractive)	Limited capability	Possible
Feature/metal addition on existing parts	Possible. Depending on dimensions ID cladding is also possible	Limited capability	Possible.
Multi-material build or hard coating	Possible	Not possible	Possible
Machining in the build chamber	Possible	Not possible	Possible

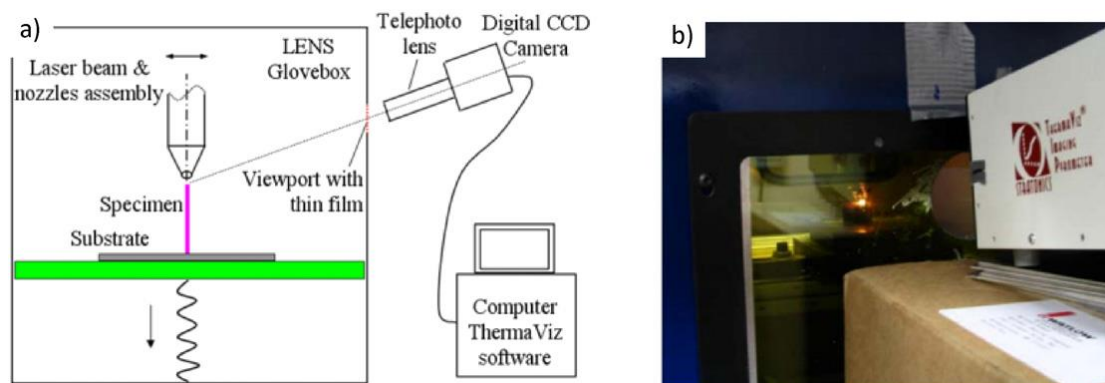
Οι τεχνολογίες που ανήκουν στην κατηγορία του DED είναι ιδιαίτερα απαιτητικές καθώς ανάλογα με την πηγή θερμότητας, το είδος της πρώτης ύλης (πούδρα ή σύρμα), το σύστημα περιβάλλοντος (αέριο θωράκισης ή θάλαμος κενού) προκύπτει η αναγκαιότητα καθορισμού των εκάστοτε συγκεκριμένων συνθηκών, οι οποίες σχετίζονται με την ένταση της κάθε πηγής, με τον ρυθμό τροφοδοσίας του μετάλλου, του αδρανούς αερίου καθώς και την ταχύτητα της εναπόθεσης. Όλοι αυτοί οι παράγοντες παίζουν καθοριστικό ρόλο στην ανάπτυξη και το είδος πορώδους, την απώλεια ποσότητας κραματικών στοιχείων καθώς και ανάπτυξη ρωγμών λόγω αστοχίας συγκόλλησης. Γι' αυτόν τον λόγο έχουν αναπτυχθεί μια σειρά από συστήματα παρακολούθησης, καταγραφής και επεξεργασίας δεδομένων για τις παραπάνω μεταβλητές για την δημιουργία του βέλτιστου αποτελέσματος (Εικόνα 2.1.1) [9, 27, 29] δηλαδή:

- Παρακολούθηση κατάστασης μηχανής: καταγράφονται όλες τις μεταβλητές και οι λειτουργίες του μηχανήματος, όπως ισχύς της εκάστοτε θερμικής πηγής, ταχύτητα του συστήματος εναπόθεσης κτλ. καθώς και τα δεδομένα του περιβάλλοντος στο μηχάνημα (θερμοκρασία, οξυγόνο).
- Παρακολούθηση τροφοδοσίας σύρματος ή πούδρας μετάλλου: χρειάζεται σε όλες τις τεχνολογίες AM αφού μετρείται το πάχος και το ύψος κάθε στρώματος σαν χαρακτηριστικό της εκάστοτε τεχνολογίας.
- Παρακολούθηση λίμνης συγκολλήσεως: απευθείας καταγραφή και ανίχνευση της λίμνης συγκόλλησης με αισθητήρες οι οποίοι βασίζονται ή σε φωτοδίοδο,

ή πυρόμετρο, ή κάμερα και παρέχει πληροφορίες για την θερμική πηγή, την στερεοποίηση και την μεταφορά θερμότητας (Εικόνα 2.1.2).



Εικόνα 2.1.1 Διαδικασία συστήματος σχεδιασμού και παραγωγής αντικειμένου με WAAM [30]



Εικόνα 2.1.2 (α) Απεικόνιση διάταξης μηχανήματος LENS 850 και ψηφιακής κάμερας CCD για καταγραφή θερμικής συμπεριφοράς στον SS410. (β) Φωτογραφία της διάταξης από Wang et al. [31]

2.1.1 Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM)

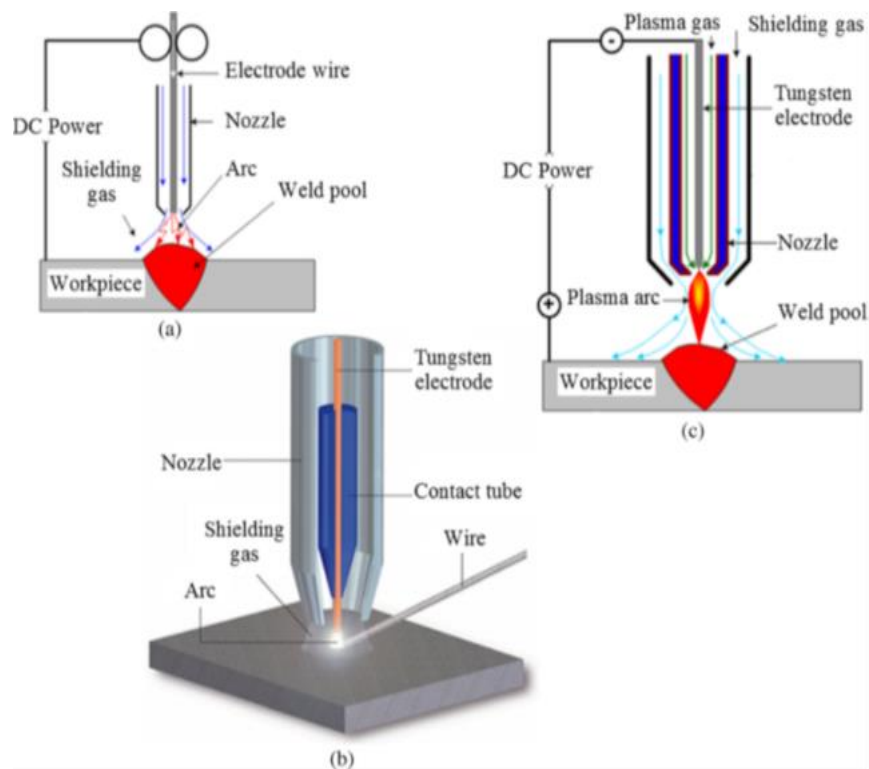
Η τεχνολογία του WAAM είναι η υποκατηγορία του DED με τον μεγαλύτερο βαθμό εναπόθεσης σε σχέση με τις άλλες τεχνολογίες 3d εκτύπωσης. Αποτελείται από τα βασικά συστήματα σχεδιασμού (CAD) και διαδικασίας κατασκευής (CAM) του AM, από σύστημα κίνησης (σύστημα σκελετού CNC ή ρομποτικού βραχίονα) (Εικόνα

2.1.3)), από θερμική πηγή συγκόλλησης ηλεκτρικού τόξου και πηγή τροφοδοσίας σύρματος .



Εικόνα 2.1.3 (α) Ρομποτικός βραχίονας 6 αξόνων ABB. (β) σύστημα εναπόθεσης τοποθετημένο εκ των υστέρων σε πρώην μηχανή συγκόλλησης ανάδευσης με τριβή (friction stir welding machine) [26]

Η θερμική πηγή συγκόλλησης μπορεί να αποτελείται από εμπορικά συστήματα συγκόλλησης είτε ηλεκτρικού τόξου μη- αναλυσκόμενου ηλεκτροδίου βολφραμίου και του προς συγκόλληση μετάλλου (Gas Tungsten Arc Welding-GTAW), είτε συγκόλλησης ηλεκτρικού τόξου αναλυσκόμενου ηλεκτροδίου και του προς συγκόλλησης μετάλλου (Gas Metal Arc Welding-GMAW), είτε συγκόλλησης με πλάσμα μη αναλυσκόμενου ηλεκτροδίου βολφραμίου (Plasma Arc Welding-PAW), με ταυτόχρονη ροή αδρανούς αερίου κατά τη διάρκεια της εναπόθεσης για την προστασία της λίμνης συγκόλλησης από ανεπιθύμητες αντιδράσεις με το οξυγόνο και το άζωτο (Εικόνα 2.1.4) [30, 32, 33].



Εικόνα 2.1.4 Σχηματικό διάγραμμα διαδικασίας a) GMAW, b) GTAW, και c) PAW [32]

Το WAAM ως υποκατηγορία του DED καλείται να αντιμετωπίσει μια σειρά από προκλήσεις για την εμπορική του χρήση όσο αναφορά τις μηχανικές και επιφανειακές του ιδιότητες σε συνδυασμό με τους μεγάλους ρυθμούς εναπόθεσης. Πιο συγκεκριμένα για την επιτυχή εναπόθεση του αλουμίνιο μια πρόκληση είναι ο έλεγχος της μεταφοράς ενέργειας (heat input) και οι επαναλαμβανόμενες τοπικές θερμοκρασίες θέρμανσης και ψύξης γνωστές ως ενδογενής θερμική επεξεργασία (intrinsic heat treatment). Η έκθεση σε υψηλές θερμοκρασίες έχει ως αποτέλεσμα την εμφάνιση ανεπιθύμητων δευτερογενών φάσεων και χονδροειδών κόκκων. Επίσης η μεταφορά ενέργειας μπορεί να έχει ως αποτέλεσμα την απώλεια κραματικών στοιχείων λόγω χαμηλού σημείου βρασμού. Μεγάλο ρόλο στην δημιουργία πορώδους παίζει η διείσδυση της λίμνης σύντηξης και η σταθερότητα του τόξου [34]. Έτσι η εισαγωγή θερμότητας και ο κύκλος θέρμανσης-ψύξης ανάλογα με τα υλικά μπορεί να προκαλέσει μια σειρά από ελαττώματα που χρίζουν αντιμετώπισης. Τέτοια είναι η υψηλή τραχύτητα, το πορώδες, οι υψηλές παραμένουσες τάσεις οι οποίες μπορούν να επιφέρουν παραμορφώσεις (γωνιακή μεταβολή, εγκάρσια συστολή, διαμήκης συστολή, παραμορφώσεις λυγισμού) και ρωγμάτωση.

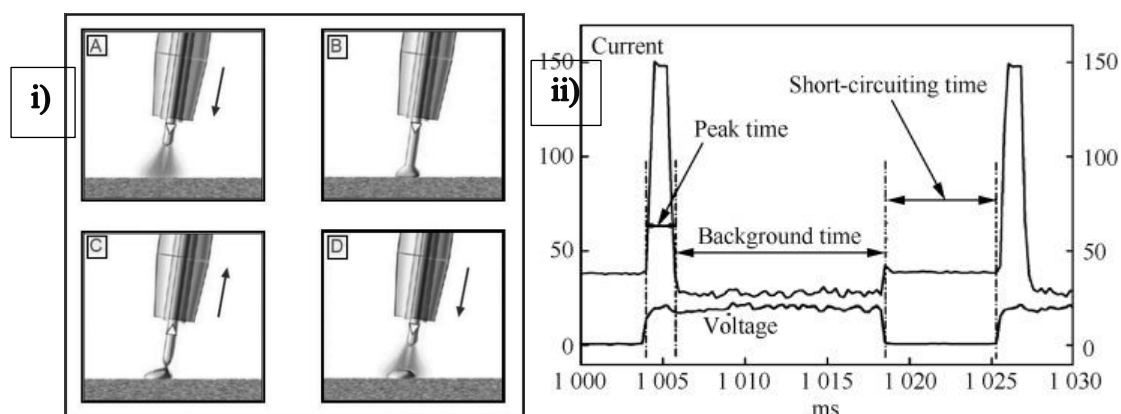
2.1.2 CMT Cold Metal Transfer

Για την επιτυχή εναπόθεση μετάλλων με χαμηλό σημείο τήξης όπως το Αλουμίνιο, αναγκαίος είναι ο περιορισμός των παραπάνω φαινομένων. Τα φαινόμενα αυτά μπορεί να οφείλονται στη μεταφορά θερμότητας, τη μη σταθερότητα του τόξου κ.α. Παράλληλα σημαντικό για την ανάπτυξη του αντικειμένου σε τρεις διαστάσεις

είναι και η αποτροπή χαλάρωσης (sag) κατά την εναπόθεση του μετάλλου γι' αυτό και δημιουργήθηκε το σύστημα Cold Metal Transfer (CMT). Το CMT είναι ένα τροποποιημένο σύστημα GMAW με μεταφορά μετάλλου μέσω βραχυκυκλώματος (Short-circuiting metal transfer).

Η βασική καινοτομία στο CMT είναι ο παράλληλος έλεγχος των κινήσεων του σύρματος (ώθησης και έλξης) κατά τη διάρκεια της συγκόλλησης με τον παράλληλο έλεγχο της ροής του ρεύματος και της τάσης. Κατά το CMT συμβαίνει ένας επαναλαμβανόμενος κύκλος δημιουργίας τόξου – βραχυκύκλωσης και εναπόθεσης της σταγόνας μετάλλου. Ένας τέτοιος κύκλος μπορεί να χωριστεί σε τρεις φάσεις.

- i. Την φάση υψηλού ρεύματος (peak current phase): Εικόνα 2.1.5i(A) Εφαρμόζεται υψηλή τάση και δημιουργείται τόξο με υψηλή ροή ρεύματος ανάμεσα στο ηλεκτρόδιο και στο βασικό μέταλλο δημιουργώντας λίμνη συγκόλλησης. Έτσι δημιουργείται σταγονίδιο λιωμένου ηλεκτροδίου με την φωτεινότητα του τόξου να είναι υψηλή.
- ii. Την φάση χαμηλού ρεύματος (The background current phase): Εικόνα 2.1.5i(B) Η ροή του ρεύματος πέφτει ώστε να αποφευχθεί η μεταφορά με σταγόνες ενώ γίνεται παράλληλη κίνηση του σύρματος (ώθησης) με το λιωμένο σταγονίδιο προς την λίμνη συγκόλλησης. Μέχρι να γίνει βραχυκύκλωμα.
- iii. Την φάση βραχυκυκλώματος (The short-circuiting phase): Εικόνα 2.1.5i (C) Το τήγμα του ηλεκτροδίου ακουμπάει στη λίμνη συγκόλλησης και προκύπτει βραχυκύκλωμα. Το ρεύμα τείνει στο μηδέν και το σύρμα κινείται αντίθετα ωθώντας την σταγόνα να αποκολληθεί από το σύρμα στην λίμνη συγκόλλησης. Έτσι το τήγμα εναποτίθεται χωρίς την βοήθεια ηλεκτρομαγνητικών δυνάμεων. Με το που γίνει η αποκόλληση της σταγόνας ένας νέος κύκλος ξεκινάει Εικόνα 2.1.5 i (D).



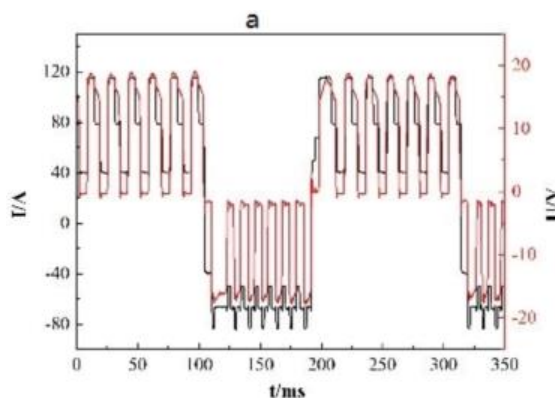
Εικόνα 2.1.5 i) διαδικασία αναπαράστασης κίνησης σύρματος-δημιουργία τόξου μεθόδου CMT κατά την εναπόθεση [149]. ii) Απεικόνιση τιμών ρεύματος, τάσης κατά τον κύκλο εναπόθεσης για τα αντίστοιχα στάδια του CMT κύκλου εναπόθεσης [150].

Έτσι κατά την διάρκεια του σύντομου υψηλού ρεύματος, σχηματίζεται τόξο σταθερής έντασης επιτυγχάνοντας δημιουργία τήγματος, ανάλογου σε μέγεθος του σύρματος και της λίμνης συγκόλλησης. Κατά την φάση του χαμηλού ρεύματος το

τήγμα που σχηματίζεται ψύχεται έως ότου εναποτεθεί στην λίμνη συγκόλλησης. Έτσι επιτυγχάνεται χαμηλή μεταφορά θερμότητας και αποτρέπεται η χαλάρωση (sag) κατά την εναπόθεση της σταγόνας. Στην φάση του βραχυκυκλώματος που το ρεύμα σχεδόν μηδενίζεται αποφεύγονται φαινόμενα όπως, η ηλεκτρική έκρηξη του τόξου και το πιτσίλισμα του μετάλλου (spatter), δημιουργώντας έτσι ένα τρισδιάστατο αντικείμενο με τα κατάλληλα χαρακτηριστικά και βελτιώνοντας πολύ τους παράγοντες αστοχίας της εκτύπωσης. Για την επίτευξη του κατάλληλου αποτελέσματος, θα πρέπει να ρυθμιστούν οι διάφοροι παράγοντες στον κύκλο του CMT (ένταση, τάση, ταχύτητα εναπόθεσης, κίνηση σύρματος, ροή αερίου προστασίας) καθώς και οι αποστάσεις του σύρματος από την λίμνη συγκόλλησης [35-38].

Με βάση το σύστημα CMT αναπτύχθηκαν και άλλα υποσυστήματα όπως το CMT-Advanced, το CMT-Pulse καθώς και το CMT Pulse-Advanced για την βελτίωση του πορώδους και για τη μειωμένη μεταφορά θερμότητας για αντικείμενα τρισδιάστατης εκτύπωσης αλουμινίου.

Στην παρούσα διπλωματική, το υποσύστημα που εφαρμόστηκε είναι το CMT-Advanced. Το κύριο χαρακτηριστικό στον κύκλο τόξου είναι η αντιστροφή της πολικότητας του ρεύματος κατά την φάση της εναπόθεσης του τήγματος της σταγόνας στην λίμνη συγκόλλησης (Εικόνα 2.1.6). Αυτό έχει ως αποτέλεσμα την καλύτερη σταθερότητα του τόξου καθώς και την δημιουργία λιγότερων πόρων και με μικρότερο μέγεθος. Όπως έχει προαναφερθεί, το πορώδες είναι από τους κύριους λόγους αστοχίας της εκτύπωσης και μπορεί να δημιουργηθεί λόγω της διαλυτότητας του υδρογόνου στην λίμνη συγκόλλησης του αλουμινίου κατά την διάρκεια της στερεοποίησης. Η ύπαρξη πορώδους μπορεί να υφίσταται στο καλώδιο πλήρωσης, στο περιβάλλον (μη επιτυχής προστασία) καθώς και στο βασικό μέταλλο [39, 40]. Έτσι, κατά την αντιστροφή της πολικότητας δημιουργείται ισχυρό ηλεκτρομαγνητικό πεδίο, το οποίο δημιουργεί ανάδευση της λίμνης συγκόλλησης, ωθώντας τα εγκλείσματα πορώδους υδρογόνου στην επιφάνεια ώστε να διαφύγουν. Ένα πρόσθετο χαρακτηριστικό στην αντιστροφή πολικότητας είναι και ο καθαρισμός της μύτης του ηλεκτροδίου συγκόλλησης από ανεπιθύμητα οξειδία [35, 41].



Εικόνα 2.1.6 Κυματομορφή ρεύματος και τάσης διαδικασίας CMT -Advanced process [39]

2.2 Κράματα Al και 3D-printing

Το αλουμίνιο είναι ένα μέταλλο ελαφρύ, με χαμηλή πυκνότητα ($E.B\ 2,7\text{ gr/cm}^3$) και με μεγάλη ολκιμότητα. Έχει μέτρο ελαστικότητας $1/3$ του χάλυβα, που σημαίνει ότι παραμορφώνεται ελαστικά τρεις φορές περισσότερο υπό την αντίστοιχη φόρτιση. Επίσης λόγω της μεγάλης χημικής συγγενείας με το οξυγόνο αν αφηθεί στον αέρα οξειδώνεται ταχέως δημιουργώντας λεπτό και συνεχόμενο επιφανειακό στρώμα Al_2O_3 το οποίο αποτρέπει την περαιτέρω οξείδωση του μετάλλου, δημιουργώντας μεγάλη αντίσταση στη διάβρωση. Έχει μεγάλη θερμική και ηλεκτρική αγωγιμότητα και μεγάλη αντοχή σε χαμηλές θερμοκρασίες (κρυογονικές) διατηρώντας την ολκιμότητα του χωρίς να οδηγηθεί σε ψαθυρή θραύση όπως άλλα μέταλλα (χάλυβας, τιτάνιο). Το αλουμίνιο χρησιμοποιείται ευρέως λόγω της εύκολης κατεργασίας και μορφοποίησης καθώς του ανακυκλώσιμου και μη τοξικού χαρακτήρα του.

Το καθαρό αλουμίνιο όπως και τα άλλα καθαρά μέταλλα χρησιμοποιούνται ελάχιστα σε καθαρή μορφή. Αυτό οφείλεται στο γεγονός ότι προσθέτοντας άλλα κραματικά στοιχεία μπορούν να αποκτήσουν διαφορετικές επιθυμητές ιδιότητες (όπως αύξηση της αντοχής) και ως υποβαθμίζονται άλλα χαρακτηριστικά, όπως η διάβρωση ή η αγωγιμότητα, όπου αυτό καθίσταται ανεκτό.

Λόγω των παραπάνω ιδιοτήτων του αλουμινίου και των κραμάτων του, τα κράματα του έχουν μεγάλη εφαρμογή στην καθημερινή ζωή. Από το αλουμίνιο κατασκευάζονται πολλά αντικείμενα όπως δοχεία ποτών, μαγειρικά σκεύη κ.α. Επίσης το Al βρίσκει αρχιτεκτονικές και ηλεκτρικές εφαρμογές αλλά και εφαρμογές στον τομέα της αυτοκινητοβιομηχανίας, της αεροναυπηγικής και αεροδιαστημικές εφαρμογές [42].

Όπως αναφέρθηκε και παραπάνω οι τρεις τελευταίοι τομείς είναι από τους κύριους λόγους ανάπτυξης της προσθετικής κατασκευής και του 3-D Printing. Έτσι ο συνδυασμός των ιδιοτήτων των κραμάτων αλουμινίου μαζί με τα οφέλη τα οποία προκύπτουν από την προσθετική κατασκευή έκαναν μελέτη 3-D εκτύπωσης κραμάτων AL από τα κύρια πεδία ερευνών στην μεταλλουργία.

Στα επόμενα εδάφια θα παρατεθούν οι ιδιότητες που προσδίδουν στο Al και τα κράματά του, τα διάφορα κραματικά στοιχεία καθώς και οι γενικές ιδιότητες των σειρών κραμάτων που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα εργασία.

2.2.1 Σημασία κραματικών στοιχείων του Αλουμινίου

Τα κύρια κραματικά στοιχεία του αλουμινίου είναι ο χαλκός, το μαγγάνιο, το μαγνήσιο και ο ψευδάργυρος ενώ και άλλα κραματικά στοιχεία προστίθενται σε μικρές ποσότητες για ειδικούς σκοπούς. Παρακάτω αναφέρονται τα κραματικά στοιχεία τα οποία υπάρχουν στα κράματα αλουμινίου που χρησιμοποιούνται για την ανάπτυξη των δοκιμών της 3-d εκτύπωσης [42].

Χαλκός (Cu): Ο χαλκός είναι από τα πιο σημαντικά στοιχεία. Έχει σημαντική διαλυτότητα και αφού εφαρμοστεί θερμική κατεργασία κατακρήμνισης και γήρανσης επιτυγχάνεται σημαντική αύξηση της αντοχής και της σκληρότητας. Η προσθήκη του ως κραματικό στοιχείο έχει ως συνέπεια την μείωση της ολκιμότητας και της αντίστασης σε διάβρωση.

Μαγγάνιο (Mn): Το μαγγάνιο αποτελεί μια κοινή ακαθαρσία του αλουμινίου. Αυξάνει την σκληρότητα ως στερεό διάλυμα ή σχηματίζοντας λεπτά σωματίδια ενδομεταλλικών ενώσεων. Έχει χαμηλό ποσοστό διαλυτότητας 1,8%. Χρησιμοποιείται για τον έλεγχο ανάπτυξη κόκκων καθώς εμποδίζει την ανάπτυξη τους. Δεν επηρεάζει αρνητικά την αντίσταση σε διάβρωση του αλουμινίου. Το αντίστοιχο κράμα δεν επιδέχεται θερμικής κατεργασίας σκλήρυνσης αν το Mn αποτελεί το κύριο κραματικό στοιχείο.

Μαγνήσιο (Mg): Το μαγνήσιο έχει υψηλή διαλυτότητα στο αλουμίνιο (17,4%). Ενισχύει και σκληραίνει τα κράματα με μηχανισμό σκλήρυνσης στερεού διαλύματος, ενώ δεν ξεπερνάει στα κοινά κράματα το ποσοστό του 5,5%. Τα κράματα Al με κύριο κραματικό στοιχείο Mg έχουν υψηλή αντίσταση σε διάβρωση και καλή συγκολλησιμότητα. Κράματα με ποσοστό κάτω από 7% Mg δεν δέχονται θερμική κατεργασία σκλήρυνσης.

Σίδηρος (Fe): Ο σίδηρος είναι η πιο κοινή ακαθαρσία του αλουμινίου. Έχει υψηλή διαλυτότητα σε τηγμένο αλουμίνιο κάτι που στο στερεό αλουμίνιο δεν ισχύει με διαλυτότητα πολύ χαμηλή (0,05%) κάτι που οδηγεί στο σχηματισμό ενδομεταλλικών ενώσεων με το αλουμίνιο και τα υπόλοιπα κραματικά στοιχεία. Ως κραματικό στοιχείο προσδίδει αύξηση στην αντοχή και την σκληρότητα και καλύτερα χαρακτηριστικά ερπυσμού σε μέτρια αυξημένες θερμοκρασίες. Κυρίως αποτελεί ακαθαρσία με σχηματισμό ενδομεταλλικών ενώσεων που είναι υπεύθυνες για μείωση των ιδιοτήτων σε ολκιμότητα και αντίσταση σε διάβρωση όπως η $Al_6(Mn,Fe)$ -φάση.

Χρόμιο (Cr): Το χρώμιο αποτελεί μια μικρή ακαθαρσία του αλουμινίου. Σε μικρές ποσότητες κάτω από 0,35% έχει αργό ρυθμό διάχυσης σχηματίζοντας λεπτές διασκορπισμένες φάσεις σε κράματα διαμόρφωσης. Αυτό βοηθάει στην έλεγχο της δομής των κόκκων και πυρηνοποίησης ειδικά σε κράματα αλουμινίου-μαγνησίου και την πρόληψη ανακρυστάλλωσης κατά τη διάρκεια θερμικής κατεργασίας σε κράματα αλουμινίου-μαγνησίου-πυριτίου ή αργιλίου-ψευδαργύρου. Έχει θετική επίδραση στην εργοδιάβρωση.

Πυρίτιο (Si): Αποτελεί το δεύτερο στοιχείο ακαθαρσίας μετά το σίδηρο. Το πυρίτιο ελαττώνει το σημείο τήξης του κράματος, ενώ είναι κατάλληλο για ηλεκτρόδια πλήρωσης σε συγκολλήσεις σε ποσότητες έως 12%. Σε συνδυασμό με μαγνήσιο με κλάσμα Mg/Si ίσο με 1,73 δημιουργεί κράμα με σχηματισμό ένωσης Mg_2Si το οποίο προσδίδει σκλήρυνση στη δομή και αντίσταση στη διάβρωση. Τα κράματα αλουμινίου-μαγνησίου-πυριτίου είναι επιδεκτικά σε θερμική κατεργασία σκλήρυνσης με κατακρήμνιση.

Τιτάνιο (Ti): Αποτελεί και αυτό στοιχείο ακαθαρσίας του αλουμινίου. Προστίθεται στο αλουμίνιο για εκλέπτυνση των κόκκων και προλαμβάνει τη ρωγμάτωση κατά τις συγκολλήσεις.

Ψευδάργυρος (Zn): Ο ψευδάργυρος προσδίδει αντοχή και ακαμψία. Τα κράματα Al-Zn υφίστανται θερμική κατεργασία με κατακρίμνηση ενώ κράματα συνδιασμού Al-Zn-Mg-Cu παρουσιάζουν τις μεγαλύτερες αντοχές από τα κράματα αλουμινίου και εξαιρετική δυσκαμψία. Όμως ο Zn είναι υπεύθυνος για θερμή ρωγμάτωση και ευαισθησία σε διάβρωση λόγω επιβολής τάσεων (stress corrosion cracking) .

2.2.2 Κράματα διαμόρφωσης σειράς 5xxx, 6xxx

Τα κράματα αλουμινίου χωρίζονται σε δυο κατηγορίες. Στα i) κράματα διαμόρφωσης, τα οποία κατεργάζονται μηχανικά, με πλαστική παραμόρφωση για να διαμορφωθεί το τελικό τους σχήμα και στα ii) χυτά κράματα, τα οποία μέσω χύτευσης και έγχυσης του τήγματος σε καλούπι παίρνουν την τελική τους μορφή. Η μόνη κατεργασία που μπορούν να υποστούν τα δεύτερα είναι η θερμική. Στην παρούσα εργασία θα ασχοληθούμε με κράματα διαμόρφωσης [42].

Τα κράματα διαμόρφωσης χωρίζονται σε κράματα τα οποία μπορούν να σκληρύνουν με θερμική κατεργασία και σε κράματα των οποίων η σκλήρυνση μέσω θερμικής κατεργασίας είναι αδύνατη. Στο σύστημα ονομασίας του οργανισμού αλουμινίου (Aluminum Association-A.A.) για τα κράματα διαμόρφωσης αλουμινίου αντιστοιχεί ένας τετραψήφιος αριθμός για κάθε κράμα που είναι εγγεγραμμένος στον οργανισμό. Το πρώτο ψηφίο υποδηλώνει το κύριο κραματικό στοιχείο, που προσδίδει παρόμοιες ιδιότητες στα κράματα της ομάδας αυτής (Πίνακας 2.2). Το δεύτερο ψηφίο, αν είναι διαφορετικό από μηδέν (0), υποδηλώνει παραλλαγή ενός κράματος. Στα κράματα σειράς 1xxx τα δυο τελευταία ψηφία αντιστοιχούν το ποσοστό καθαρότητας του αλουμινίου, ενώ στις σειρές 2xxx-9xxx εκχωρούνται διαδοχικά από τον οργανισμό αλουμινίου για τα ποσοστά των διάφορων κραματικών στοιχείων [42, 43].

Πίνακας 2.2 Σύστημα ονομασίας κραμάτων διαμόρφωσης και επιδεκτικότητα σε θερμικές κατεργασίες [42,43]

Αριθμός Σειράς	Κύριο κραματικό στοιχείο	Θερμική κατεργασία
1xxx	Κανένα	Μη θερμικά κατεργάσιμη
2xxx	Χαλκός	Θερμικά κατεργάσιμη
3xxx	Μαγγάνιο	Μη θερμικά κατεργάσιμη
4xxx	Πυρίτιο	Μη θερμικά κατεργάσιμη
5xxx	Μαγνήσιο	Μη θερμικά κατεργάσιμη
6xxx	Μαγνήσιο και Πυρίτιο	Θερμικά κατεργάσιμη
7xxx	Ψευδάργυρος	Θερμικά κατεργάσιμη
8xxx	Άλλα στοιχεία (π.χ., Σίδηρος ή Κασσίτερος)	-

9xxx	Μη αριθμητικά καταχωρημένα	-
------	----------------------------	---

Στην παρούσα διπλωματική εργασία για την παραγωγή των δοκιμίων χρησιμοποιήθηκαν κράματα αλουμινίου της σειράς 5xxx σαν μορφή επικάλυψης πάνω σε υπόστρωμα αλουμινίου της σειράς 6xxx. Παρακάτω θα αναπτυχθούν οι γενικές ιδιότητες των αντίστοιχων σειρών διαμόρφωσης καθώς και οι αντίστοιχες ιδιότητες των συγκεκριμένων κραματικών στοιχείων που χρησιμοποιούνται.

Κράματα σειράς 5xxx:

Τα κράματα αλουμινίου σειράς 5xxx έχουν σαν κύριο κραματικό στοιχείο το μαγνήσιο. Έχουν μέτρια προς υψηλή αντοχή, η οποία έχει άμεση εξάρτηση με την αύξηση περιεκτικότητας σε μαγνήσιο από 0,5 έως 6% Mg σε στερεό διάλυμα. Σκληρύνονται με ενδοτράχυνση σε βάρος όμως της ολκιμότητας, χωρίς να υπόκεινται σε θερμική κατεργασία σκλήρυνσης. Παρουσιάζει καλή αντίσταση στη διάβρωση ακόμα και σε θαλάσσιο περιβάλλον και καλή συγκολλησιμότητα. Πρέπει να σημειωθεί ότι σε ποσότητες μεγαλύτερες από 3,5% υπόκεινται σε περιορισμούς και όσων αφορά στη δυνατότητα ενδοτράχυνσης αλλά και στις ασφαλείς θερμοκρασίες λειτουργίας για θερμοκρασίες μεγαλύτερες από 65°C προς αποφυγή ευαισθησίας στην εργοδιάβρωση που οφείλεται στη ψαθυρή και σκληρή β φάση Mg₂Al₃ [42]. Λόγω της αντοχής και της αντίστασης σε διάβρωση και τις συγκολλησιμότητας τα κράματα αυτά έχουν εφαρμογή σε δομικά προϊόντα και κατασκευές, αυτοκίνητα καθώς και στη βιομηχανία τροφίμων. Χρησιμοποιούνται ευρέως στα κύτη πλοίων και σε άλλες θαλάσσιες εφαρμογές καθώς και ως σύρματα συγκολλήσεων.

Κράμα AA 5083:

Το κράμα που χρησιμοποιήθηκε για την ανάπτυξη του 3D δείγματος είναι της σειράς 5xxx και πιο συγκεκριμένα το κράμα AA 5083, του οποίου η ονομαστική σύσταση δίνεται στον Πίνακα 2.3. Όπως όλα τα κράματα της σειράς 5xxx, δεν επιδέχεται θερμική κατεργασία σκλήρυνσης και ανήκει στα μη θερμικώς κατεργαζόμενα κράματα αλουμινίου με υψηλή αντοχή μετά από κατεργασία ενδοτράχυνσης. Είναι εύκολο στη διαμόρφωση, η οποία οφείλεται στην υψηλή ολκιμότητά του. Έχει πολύ καλή συγκολλησιμότητα και διατηρεί την αντοχή του μετά την συγκόλληση. Παρουσιάζει καλή αντίσταση στη διάβρωση σε θαλάσσιο και βιομηχανικά χημικό περιβάλλον. Δεν ενδείκνυται όμως η χρήση του σε θερμοκρασίες άνω των 65 °C λόγω του ποσοστού μαγνησίου > 3,5%. Αυτά τα χαρακτηριστικά οδήγησαν στην μαζική εφαρμογή του κράματος έως σύρματα συγκόλλησης, σε θαλάσσια εξαρτήματα, σε εξέδρες άντλησης πετρελαίου και γενικά στην ναυτιλία, σε κατασκευές με όφελος αντοχής – βάρους όπως γέφυρες, φορτηγά αυτοκίνητα-αμαξώματα αυτοκινήτων κ.α. [44-46].

Πίνακας 2.3 Χημική σύσταση αλουμινίου 5083 [147].

Χημικά Στοιχεία [wt%]:	Mg	Mn	Fe	Zn	Cu	Si	Cr	Ti	άλλα	Al
Όρια χημικής σύστασης AA 5083	4.0–4.9	0.40–1.0	0.40	0.25	0.10	0.40	0.05–0.25	0.15	0.15	Υπόλοιπο

Κράματα σειράς 6xxx:

Τα κράματα αυτά έχουν κύρια κραματικά στοιχεία το μαγνήσιο και το πυρίτιο σε αναλογίες για τον σχηματισμό της ενδομεταλλικής ένωσης Mg_2Si , κάνοντάς τα να είναι θερμικώς κατεργάσιμα. Έχουν καλή ικανότητα διαμόρφωσης, καλή αντίσταση σε διάβρωση και μέτρια αντοχή καθώς και καλή συγκολλησιμότητα. Τα κράματα της σειράς 6xxx έχουν μεγάλο πεδίο εφαρμογών αφού κατεργαστούν θερμικώς με αύξηση της σκληρότητά τους με σωματίδια Mg_2Si . Λόγω αυτών των ιδιοτήτων, έχουν μεγάλη εφαρμογή σε υποδομές κτιρίων και κατασκευών, στην αυτοκινητοβιομηχανία καθώς και σε παραθαλάσσιες περιοχές [42].

Κράμα AA 6061:

Το κράμα που χρησιμοποιήθηκε ως υπόστρωμα, για την ανάπτυξη πάνω του το προς συγκόλληση υλικό, είναι της σειράς 6xxx και πιο συγκεκριμένα το AA 6061, του οποίου η σύσταση δίνεται στον Πίνακα 2.4. Το κράμα 6061 επιδέχεται θερμικής κατεργασίας, μετά την οποία αποκτά υψηλές μηχανικές αντοχές. Έχει καλή ικανότητα διαμόρφωσης και καλή συγκολλησιμότητα καθώς και πολύ καλή αντίσταση στην διάβρωση, ακόμα και μετά από διαδικασία συγκόλλησης. Έτσι το AA 6061 έχει εφαρμοστεί σε ένα ευρύ φάσμα δομικών εφαρμογών και συγκολλημένων εξαρτημάτων όπως εξαρτημάτα φορτηγών, επιβατικών αυτοκινήτων, αρχιτεκτονικές εφαρμογές. Όλες αυτές οι εφαρμογές έχουν ως απαραίτητα χαρακτηριστικά την υψηλή αντοχή και την αντίσταση στη διάβρωση.

Πίνακας 2.4 Χημική σύσταση κράματος Αλουμινίου 6xxx [47].

Χημικά στοιχεία [wt%]:	Mg	Mn	Fe	Zn	Cu	Si	Cr	Ti	άλλα	Al
Όρια χημικής σύστασης AA 6061	0.8–1.2	0.15	0.7	0.25	0.15–0.4	0.4–0.8	0.04–0.35	0.15	<0.15	Υπόλοιπο

2.3 Θερμικές κατεργασίες στα κράματα αλουμινίου

Λόγω των ιδιοτήτων του αλουμινίου που προαναφέρθηκαν, σημαντικό ρόλο στη βιομηχανία του αλουμινίου έχουν θερμικές κατεργασίες ιδιαίτερα στα κράματα διαμόρφωσης. Οι θερμικές κατεργασίες χρησιμοποιούνται είτε σε διαφορετικά στάδια παραγωγής των κραμάτων με σκοπό την αποκατάσταση παραμενουσών τάσεων, την απόκτηση επιθυμητής δομής των κόκκων, την εξάλειψη ανεπιθύμητων φάσεων στις διάφορες κατεργασίες ενδοτράχυνσης (έλαση, σφυρηλασία, εξώθηση), είτε και την κατακρήμνιση φάσεων με σκοπό την σκλήρυνση των κραμάτων εφόσον αυτά ανήκουν

στα θερμικά κατεργαζόμενα κράματα διαμόρφωσης. Τα κράματα Al σε σχέση με τις θερμικές κατεργασίες τις οποίες έχουν υποστεί, συμβολίζονται ως εξής [48, 49]:

- F, όπως κατασκευάστηκε: χαρακτηρίζονται τα κράματα διαμόρφωσης ή χυτά κράματα μετά την διαδικασία σχηματοποίησης, χωρίς να έχουν υποστεί κάποια θερμική κατεργασία.
- O, ανόπτηση: εφαρμόζεται σε κράματα διαμόρφωσης, με σκοπό την επίτευξη μεγαλύτερης ολκιμότητας, για αύξηση της κατεργασιμότητας. Επίσης εφαρμόζεται στα χυτά κράματα για βελτίωση της ολκιμότητας και σταθεροποίηση των διαστάσεων.
- H, σκλήρυνση με ενδοτράχυνση: Τα κράματα αυτά μπορούν να υποστούν και συμπληρωματικές κατεργασίες για μείωση της σκληρότητας.
- W, διαλυτοποίηση: εφαρμόζεται σε κράματα τα οποία υπόκεινται σε θερμική κατεργασία διαλυτοποίησης. Εφαρμόζεται σπάνια και μόνο σε κράματα τα οποία παθαίνουν γήρανση σε θερμοκρασία περιβάλλοντος.
- T, Θερμοσκληρυνόμενο: εφαρμόζεται σε κράματα αλουμινίου, θερμικά κατεργαζόμενα, διαμόρφωσης ή χυτά. Τα κράματα αυτά ενισχύονται με θερμική κατεργασία γήρανσης, με ή χωρίς κατεργασία εργοσκλήρυνσης πριν τη γήρανση.

Οι κατεργασίες H και T ακολουθούνται πάντα από έναν ή παραπάνω αριθμούς που αντιστοιχούν σε λεπτομέρειες για τις συνθήκες κατεργασίας.

2.3.1 Ομογενοποίηση σειράς αλουμινίου 5xxx.

Τα κράματα διαμόρφωσης σειράς 5xxx είναι μη θερμικά σκληρυνόμενα. Έτσι οι θερμικές κατεργασίες που εφαρμόζονται σε αυτά τα κράματα γίνονται είτε για την ανακούφιση των παραμενουσών τάσεων και τη μείωση της πυκνότητας διαταραχών μετά από κατεργασίες εργοσκλήρυνσης, είτε για την επίτευξη της ομοιογένειας στη μικροδομή τους. Επίσης κάποιες θερμικές κατεργασίες μπορεί να εφαρμοστούν για την αποφυγή ανεπιθύμητων ενδομεταλλικών φάσεων. Όπως έχει προαναφερθεί τα κράματα 5xxx με ποσοστό Mg άνω του 3,5% είναι επιδεκτικά σε ευαισθητοποίηση λόγω συνεχούς κατακρήμνισης της ανεπιθύμητης φάσης Al_3Mg_2 στα όρια των κόκκων.

Σύμφωνα με τους Lenard et al. [50] και Hirsch et al. [51] ένα σύνηθες μεταλλουργικό στάδιο πριν την θερμή έλαση πλινθώματος είναι η θερμική κατεργασία ομογενοποίησης. Κατά τη θερμική κατεργασία ομογενοποίησης οι διάφορες ενδομεταλλικές ενώσεις εντός του κράματος μπορεί να αλλάξουν σχήμα και σύσταση ή και να διαλυθούν, καθώς μπορεί και να παρατηρηθεί και η κατακρήμνιση μικρών σωματιδίων - διασποράς. Επίσης οι θερμοκρασίες που εφαρμόζονται είναι αρκετά υψηλές, μεγαλύτερες από τις θερμοκρασίες ανακρυστάλλωσης. Έτσι οι θερμοκρασίες και ο χρόνος παραμονής είναι καθοριστικής σημασίας για την ανακρυστάλλωση, τον μετασχηματισμό και την αλλαγή της δομής ενδομεταλλικών φάσεων καθώς και την ανακούφιση παραμενουσών τάσεων.

Οι He et al. [52] εφάρμοσαν θερμικές κατεργασίες ομογενοποίησης σε διάφορες θερμοκρασίες και εφάρμοσαν ομογενοποίηση ενός και δυο σταδίων με σκοπό την ενίσχυση της αντοχής κράματος Al–Mg–Mn–Zr–Ti–Er. Μελέτησαν τη μικροδομή σε εύρος εφαρμογής συνθηκών ομογενοποίησης (θερμοκρασία, χρόνος) ενός/δύο σταδίων και εφάρμοσαν πειράματα εφελκυσμού. Παρατήρησαν καλύτερες ιδιότητες εφελκυσμού με ομογενοποίηση δυο σταδίων 400 °C/4 h + 490 °C/16 h και κατακρήμνιση (Mn, Fe)Al₆ βελονοειδών σωματιδίων και εμφάνιση στο δεύτερο στάδιο διασποράς ErAl₃. Ιδιαίτερη σημασία στην εμφάνιση της φάσης ErAl₃ στο δεύτερο στάδιο της ομογενοποίησης παίζει η εφαρμογή διαφορετικής θερμοκρασίας από ότι στο πρώτο στάδιο. Έτσι παρατηρήθηκε ότι για την εμφάνιση της φάσης ErAl₃ θα πρέπει στο πρώτο στάδιο η θερμοκρασία να είναι >300 °C.

Οι Radetić et al. [53] και οι Engler et al. [54] εφάρμοσαν θερμικές κατεργασίες σταδίων ομογενοποίησης για τον έλεγχο των δευτερευουσών φάσεων σε κράματα 5xxx. Οι πρώτοι παρατήρησαν την τάση της διάλυσης σωματιδίων Al₆(Fe,Mn) κατά το υψηλής θερμοκρασίας ομογενοποίησης στάδιο (555 °C) με παράλληλη δημιουργία διασποράς ίδιας φάσης. Παράλληλα παρατηρήθηκε διάλυση της διασποράς ν-Al₁₁(Mn,Cr)₄ που προϋπήρχε. Κατά το τελικό στάδιο ομογενοποίησης στους 460 °C, έγινε κατακρήμνιση φάσης τ-Al₁₈Mg₃(Mn,Cr)₂ στο εσωτερικό των δενδριτών λόγω της διάλυσης της φάσης Mg₂Si κατά το δεύτερο στάδιο (υψηλής θερμοκρασίας). Η διάλυση της Mg₂Si δημιούργησε περίσσεια μαγνησίου και διάχυσή του εντός του εσωτερικού των δενδριτών το οποίο ήταν ήδη εμπλουτισμένο με σωματίδια Cr και Mn. Αντίστοιχα και οι Engler et al. παρατήρησαν ενδομεταλλικές Al₆(Fe,Mn), α-Al(Fe,Mn)Si, ε-Al₁₈(Cr,Mn)₂Mg₃ καθώς και ενώσεις που περιέχουν χαλκό (Cu). Κατά την εφαρμογή τριών ομάδων ομογενοποίησης απλών και διαφορετικών σταδίων παρατήρησαν τη διάλυση των ενώσεων χαλκού, με διάλυση και δημιουργία διασποράς Al₆(Fe,Mn,Cr). Για τις διάφορες διαδικασίες ομογενοποίησης παρατήρησαν αρχικά στην LT(500°C /2 h) μικρή ποσότητα διασποράς που αυξήθηκε στην HT (545°C /7 h) και η 2S (510 °C /2 h - 480 °C /2 h) οδήγησε σε χαρακτηριστικά ενδιάμεσα των δύο άλλων θερμικών κατεργασιών.

2.3.2 Γήρανση σειράς Al 6xxx

Τα κράματα διαμόρφωσης σειράς 6xxx είναι κράματα τα οποία επιδέχονται θερμικών κατεργασιών σκλήρυνσης. Έτσι εφαρμόζοντας T θερμικές κατεργασίες, το κράμα εκτίθεται σε θερμοκρασίες κατάλληλες για την κατακρήμνιση της ενισχυτικής φάσης Mg₂Si επιτυγχάνοντας έτσι και τη σκλήρυνση του κράματος. Τα κράματα σειράς 6xxx έχουν μετά από θερμική κατεργασία μέτρια προς καλή αντοχή, ανώτερη των μη θερμικά κατεργάσιμων κραμάτων σε συνδυασμό με πολύ καλή αντίσταση σε διάβρωση και δυνατότητα εύκολης εξώθησης. Για τα διάφορα κράματα γενικής βιομηχανικής χρήσης υπάρχει εγχειρίδιο για τις διάφορες θερμικές κατεργασίες T και τις μηχανικές ιδιότητες που αντιστοιχούν.

Μεγάλο ενδιαφέρον όσο αναφορά στα κράματα αυτά έχει το πως η φάση ενίσχυσης Mg_2Si μπορεί να επηρεάσει τις διαβρωτικές του ιδιότητες.

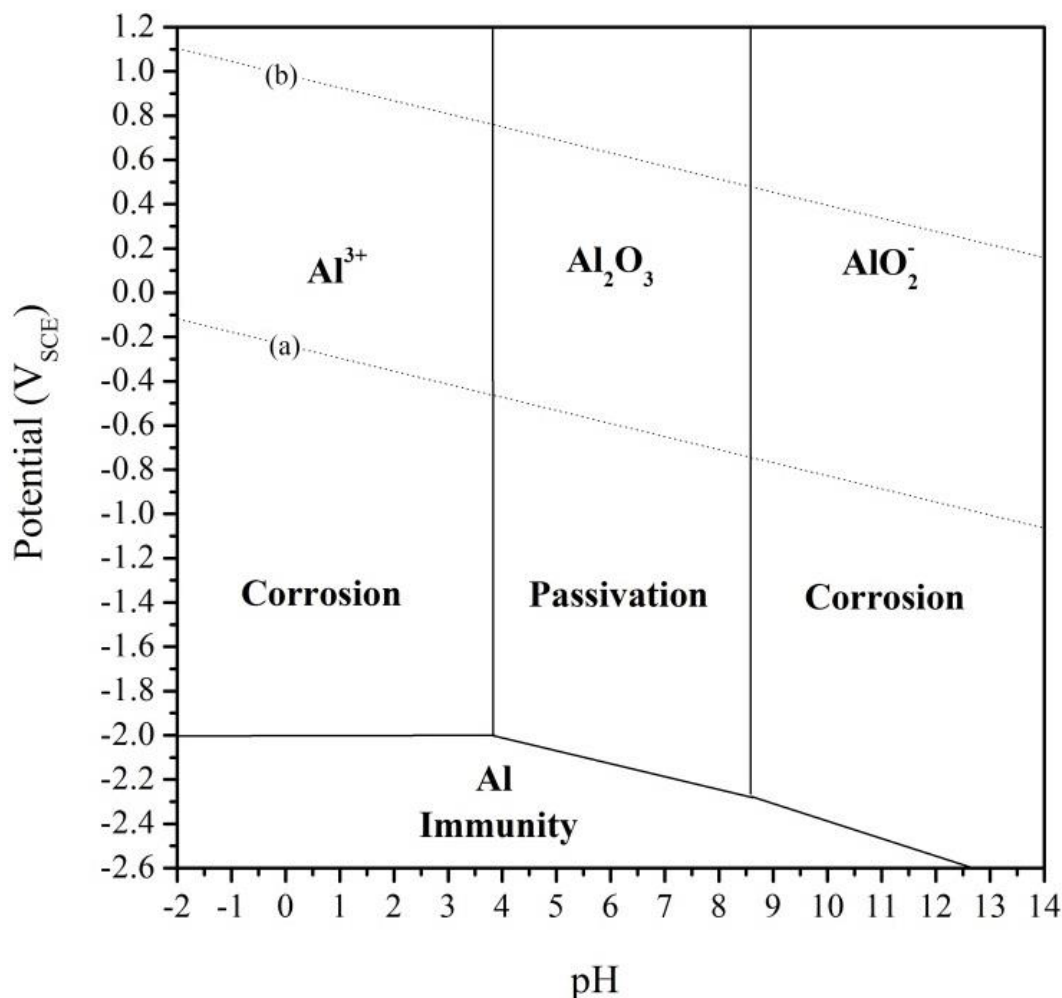
Οι Zhen et al. [55] εφάρμοσαν για κράμα αλουμινίου 6061 γήρανση ενός ($170\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ h}$) και δυο σταδίων ($170\text{ }^\circ\text{C}/5\text{ h}+210\text{ }^\circ\text{C}/2\text{ h}$), μετά από διαλυτοποίηση ($530\text{ }^\circ\text{C}/1\text{ h}$). Στη συνέχεια πραγματοποίησε πειράματα δοκιμής αργού ρυθμού παραμόρφωσης σε διάλυμα $NaCl$. Η μέγιστη αντοχή παρατηρήθηκε για την γήρανση ενός σταδίου, με ελάχιστα παρακάτω της διπλής γήρανσης (333 και 327 MPa αντίστοιχα). Το διαλυτοποιημένο κράμα χωρίς περαιτέρω γήρανση επέδειξε την μικρότερη αντοχή. Από τα πειράματα που έγιναν για τη συμπεριφορά σε διάβρωση έγινε σαφές ότι η διαδικασία σκλήρυνσης του κράματος με γήρανση, μειώνει την αντίσταση του κράματος σε διάβρωση.

2.4 Διάβρωση του Al και των κραμάτων του.

Το αλουμίνιο είναι ένα μέταλλο πολύ αντιδραστικό, το οποίο παρουσιάζει υψηλή χημική συγγένεια με το οξυγόνο. Ωστόσο, το αλουμίνιο είναι ανθεκτικό στις περισσότερες ατμοσφαιρικές συνθήκες και σε διάφορα χημικά περιβάλλοντα. Αυτό οφείλεται στην άμεση δημιουργία συμπαγούς στρώματος οξειδίου του αλουμινίου, με υψηλή πρόσφυση στην επιφάνεια του μετάλλου, με δυνατότητα άμεσου ανασχηματισμού σε περίπτωση φθοράς – αστοχίας. Το οξείδιο προσδίδει αδρανή και προστατευτικό χαρακτήρα προστατεύοντας το αλουμίνιο (απουσία Cl^-). Μόλις η επιφάνεια αλουμινίου εκτεθεί στον αέρα, αμέσως σχηματίζεται προστατευτικό επίστρωμα οξειδίων πάχους 1 nm. Ακαθαρσίες και κραματικές προσθήκες μπορούν να επηρεάσουν την ανάπτυξη του προστατευτικού επιστρώματος, ενώ συνθήκες όπως η αύξηση της υγρασίας, της θερμοκρασίας, η εμβάπτιση του μετάλλου σε νερό επιταχύνει την ανάπτυξη του επιστρώματος καθώς και στο σχηματισμό παχύτερων επιστρωμάτων με το οξυγόνο. Η διττή φύση του οξειδίου του αλουμινίου (άνω επίστρωμα: υδροξείδια του Al, κάτω επίστρωμα: οξείδια του Al), αφενός αναστέλλει τη διάβρωση παρεμποδίζοντας την διείσδυση του ηλεκτρολύτη στο μεταλλικό υπόστρωμα λόγω πάχους και αφετέρου λειτουργεί ως ένας καλός μονωτής, λόγω του άνυδρου κατώτερου επιστρώματος οξειδίου, ο οποίος εμποδίζει την παραγωγή ηλεκτρονίων από την οξείδωση του αλουμινίου όταν η επιφάνεια του έρθει σε επαφή με το διάλυμα, όπου λαμβάνει χώρα η καθοδική αναγωγή του οξυγόνου ή του νερού [48].

Η διάβρωση του αλουμινίου είναι μια διαδικασία ηλεκτροχημικής φύσεως, η οποία περιλαμβάνει τη διάλυση ατόμων μετάλλου, με την παράλληλη κίνηση ηλεκτρονίων από το μέταλλο που διαβρώνεται - οξειδώνεται (άνοδος-ανοδική αντίδραση) με πρόσληψη των ηλεκτρονίων από μέταλλα ή αμέταλλα, τα οποία ανάγονται (κάθοδος-καθοδική αντίδραση). Συνεπώς, για να πραγματοποιηθούν αυτές οι αντιδράσεις θα πρέπει να καταστραφεί το προστατευτικό στρώμα του οξειδίου (ή να παρουσιάζει τοπικά ελαττώματα, π.χ. στις διεπιφάνειες με ενδομεταλλικές ενώσεις) που είναι προσκολλημένο στην επιφάνεια του αλουμινίου. Στα διαγράμματα Pourbaix

(Δυναμικό – pH) εκφράζουν την θερμοδυναμική σταθερότητα του προστατευτικού επιστρώματος οξειδίου, συναρτήσει του δυναμικού και του pH όπως φαίνεται στην Εικόνα 2.4.1. Σε αυτό βλέπουμε ότι το προστατευτικό επίστρωμα παρουσιάζει υψηλή σταθερότητα σε ουδέτερες συνθήκες, αλλά είναι διαλυτό σε όξινα και αλκαλικά περιβάλλοντα [56]. Το διάγραμμα δείχνει τις θεωρητικές συνθήκες όπου το αλουμίνιο αναμένεται να διαλυθεί ή παθητικοποιείται. Πιο συγκεκριμένα σε χαμηλές τιμές pH το Al διαβρώνεται σχηματίζοντας Al^{3+} , κοντά σε ουδέτερες τιμές παθητικοποιείται μέσω υδραργυλίωσης ($Al_2O_3 \cdot 3H_2O$) και σε υψηλές τιμές pH διαβρώνεται σχηματίζοντας AlO_2^- ενώ αδρανοποιείται σε υψηλά αρνητικά δυναμικά.



Εικόνα 2.4.1 Διάγραμμα Pourbaix για το αλουμίνιο σε θερμοκρασία δωματίου [61].

2.4.1 Μορφές διάβρωσης

Η κύρια κατηγοριοποίηση της διάβρωσης έγινε από τον Fontana [57]. Από κάτω παρατίθενται ονομαστικά οι οχτώ κύριες μορφές διάβρωσης και οι κατηγορίες στις οποίες περιλαμβάνονται και θα αναπτυχθούν αυτές που μας ενδιαφέρουν περισσότερο για τα κράματα αλουμινίου.

- ◆ Γενική διάβρωση
 1. Γενική ή ομοιόμορφη διάβρωση

2. Γαλβανική διάβρωση ή διάβρωση δύο μετάλλων
 - ◆ Τοπική διάβρωση
 1. Διάβρωση χαραγών
 2. Διάβρωση οπών
 - ◆ Μεταλλουργική διάβρωση
 1. Περικρυσταλλική διάβρωση
 2. Διάβρωση αποκραμάτωσης
 - ◆ Μηχανική διάβρωση
 1. Εργοδιάβρωση
 2. Μηχανική διάβρωση λόγω ροής

2.4.1.1 Γενική διάβρωση

Η γενική διάβρωση προσβάλλει μεγάλο κομμάτι της επιφάνειας του μετάλλου, έχοντας ως χαρακτηριστικό την ομοιόμορφη μείωση του πάχους του αρχικού μετάλλου. Λόγω των μη καθορισμένων περιοχών διάβρωσης, η άνοδος και η κάθοδος αντίστοιχα δεν είναι σταθερές, προσβάλλοντας το σύνολο σχεδόν της επιφάνειας [58].

Πιο συγκεκριμένα στο αλουμίνιο από το διάγραμμα Rougbaix βλέπουμε ότι η γενική διάβρωση εμφανίζεται σε ισχυρά όξινα ή αλκαλικά περιβάλλοντα, με ύπαρξη συγκεκριμένων εξαιρέσεων. Τέτοιες εξαιρέσεις είναι το πυκνό νιτρικό και πυκνό θειικό οξύ όπου το αλουμίνιο παθητικοποιείται, καθώς και σε ιδιαίτερα αλκαλικά διαλύματα ($\text{pH} > 11.5$) με την χρήση αναστολέων όπως τα πυριτικά άλατα.

2.4.1.2 Διάβρωση οπών

Η διάβρωση οπών είναι εξαιρετικά επιθετική μορφή τοπικής διάβρωσης. Παράγει οπές στην επιφάνεια του μετάλλου ή κράματος, οι οποίες είναι μεγαλύτερες ή ίσες σε βάθος σε σχέση με την επιφανειακή διάμετρο. Αποτελεί από τις πιο καταστροφικές μορφές διάβρωσης του αλουμινίου, οδηγώντας το σε κατάρρευση με την λιγότερη απώλεια βάρους [58]. Είναι η πιο συχνή μορφή διάβρωσης του αλουμινίου σε ουδέτερα περιβάλλοντα λόγω της εμφάνισης του προστατευτικού επιστρώματος του οξειδίου του αλουμινίου, σε αντίθεση με όξινα και αλκαλικά περιβάλλοντα που το οξείδιο είναι ασταθές. Από την στιγμή όπου θα εμφανιστεί κάποια οπή στο μέταλλο, θα συνεχίσει να αναπτύσσεται λόγω του όξινου περιβάλλοντος που δημιουργείται στο εσωτερικό της, ενώ το προστατευτικό στρώμα των οξειδίων (αλούμινα) δεν είναι σε θέση να ανασχηματιστεί για να την εμποδίσει.

Η εμφάνιση οπών οφείλεται στην δημιουργία τοπικού και πολύ επιθετικού περιβάλλοντος, το οποίο διαρρηγνύει το παθητικό και ανθεκτικό στη διάβρωση, προστατευτικό στρώμα οξειδίων του μετάλλου. Τέτοιο περιβάλλον περιέχει ιόντα αλογόνων, από τα οποία τα πιο κοινά είναι τα χλωρίδια. Έτσι ουδέτερα διαλύματα τα οποία περιέχουν χλωρίδια είναι επιζήμια, αφού μπορούν να δημιουργήσουν τοπικές

«σταγόνες» δυναμικών διάβρωσης μεταξύ της επιφάνειας του μετάλλου και κλειστής περιοχής στην οποία είναι συγκεντρωμένα τα χλωρίδια. Τοπικές ασυνέχειες του στρώματος οξειδίων, μηχανικές ατέλειες, ρωγμές και γδαρσίματα αποτελούν παράγοντες που ευνοούν τον σχηματισμό οπών. Τα χλωρίδια διευκολύνουν την κατάρρευση του στρώματος με το σχηματισμό $AlCl_3$, το οποίο εμφανίζεται στα διαλύματα και μέσα στις οπές. Κατά την δημιουργία και ανάπτυξη μιας οπής τα ιόντα του αλουμινίου που δημιουργούνται απομακρύνονται από τις οπές και η αλούμινα κατακρημνίζεται σαν μια μεμβράνη με αποτέλεσμα τη δημιουργία ενός πιο απομονωμένου και μεγαλύτερης οξύτητας τοπικού περιβάλλοντος και την παράταση δημιουργίας των οπών.

Το σχήμα των οπών μπορεί να ποικίλει ανάλογα με το κράμα και το διαβρωτικό περιβάλλον. Για τον διαχωρισμό της διάβρωσης οπών από άλλες μορφές διάβρωσης όπως η περικρυσταλλική και αποφλοιώσης που θα αναπτυχθούν παρακάτω, οι κοιλότητες των οπών είναι ονομαστικά ημισφαιρικές. Επίσης ο χαρακτηρισμός της τοπικής διάβρωσης ως διάβρωση οπών είναι ισχυρά συνδεδεμένος με τον τύπο κράματος και την μικροδομή του.

Λεπτομερής ανάλυση περιλαμβάνεται στην εργασία των Scamans et al [59].

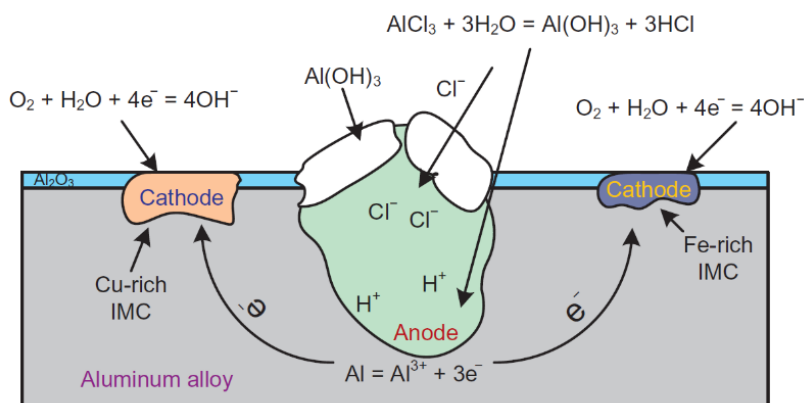
Η εξέλιξη του σχηματισμού οπών διαχωρίστηκε από την Szklarska-Smialowska [60] σε τέσσερα στάδια:

- i. διεργασίες που συμβαίνουν στο παθητικό στρώμα, στα όρια του παθητικού στρώματος και του διαλύματος,
- ii. διεργασίες που εμφανίζονται μέσα στο παθητικό στρώμα, όταν πραγματοποιούνται μη ορατές μικροσκοπικές αλλαγές,
- iii. σχηματισμός των αποκαλούμενων «μετασταθών οπών», οι οποίες αναπτύσσονται για σύντομη διάρκεια σε δυναμικά κάτω από το κρίσιμο δυναμικών οπών και στη συνέχεια επαναπαθητικοποιούνται για να ξανασηματιστούν
- iv. ανάπτυξη σταθερών οπών, πάνω από ένα ορισμένο δυναμικό που καλείται «κρίσιμο δυναμικό οπών».

Τα δυο πρώτα στάδια συνδέονται άρρηκτα με τη σύνθεση και τη δομή του επιστρώματος των οξειδίων. Τα δομικά χαρακτηριστικά του οξειδίου εξαρτώνται από τη σύνθεση του υλικού, την παρουσία μικρο- και μακρο - ατελειών (κενά, ρωγμές, ακαθαρσίες, εγκλείσματα, δευτερογενείς φάσεις σωματιδίων (Εικόνα 2.4.2)). Άλλοι παράγοντες που επηρεάζουν τα χαρακτηριστικά είναι η θερμοκρασία, το δυναμικό καθώς και η σύσταση του ηλεκτρολύτη.

Τα διάφορα είδη υδροξειδίων του αλουμινίου παρουσιάζουν χαμηλή σταθερότητα και μπορούν να συνυπάρχουν παράλληλα άμορφες και κρυσταλλικές φάσεις σε ουδέτερα διαλύματα (pH 4-9). Η ηλεκτρική αγωγιμότητα είναι χαμηλή,

εμποδίζοντας έτσι τις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις αλλά όχι σχεδόν μηδενική καθώς ανιχνεύεται μικρή ποσότητα ρεύματος κατά την πόλωση του μετάλλου που οφείλεται στις ατέλειες που παρουσιάζει το στρώμα των οξειδίων. Επίσης, η ύπαρξη ένυδρων οξειδίων και ένυδρων χλωριούχων συμπλοκών αυξάνει την αγωγιμότητα των επιστρωμάτων του Al.

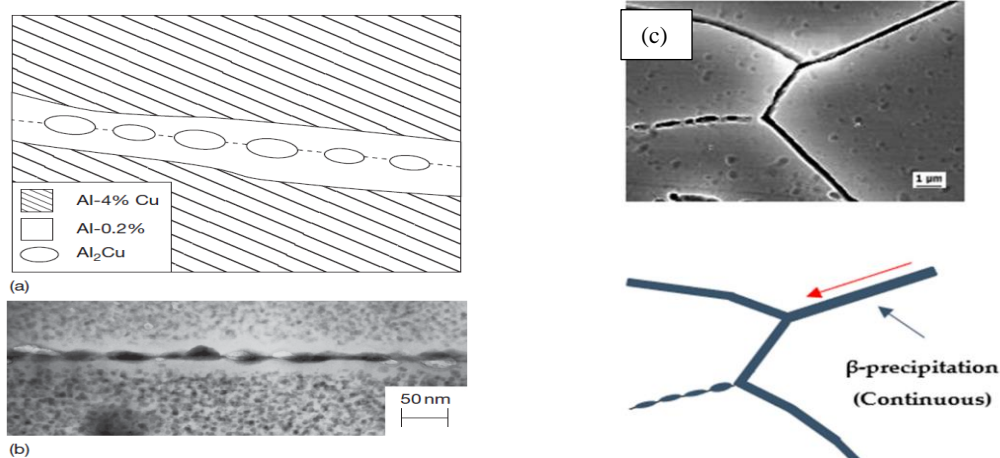


Εικόνα 2.4.2 Σχηματική αναπαράσταση διάβρωσης οπών κράματος αλουμινίου σε χλωριούχο διάλυμα [58]

2.4.1.3 Περικρυσταλλική διάβρωση

Περικρυσταλλική διάβρωση (ΠΚΔ) είναι η διάβρωση επιλεκτικά στην ζώνη ορίου κόκκων ή κατά μήκος παράπλευρων ζωνών ορίου κόκκων, χωρίς ιδιαίτερη επιθετικότητα στο σώμα του κόκκου ή της μεταλλικής μήτρας. Ηλεκτροχημικά κελιά σχηματίζονται ανάμεσα στις περιοχές που είναι στα όρια κόκκων, οι οποίες απογυμνώνονται από κραματικά στοιχεία αποκτώντας έτσι διαφορετικό δυναμικό ηλεκτροδίου από το εσωτερικό του κόκκου ή από σωματίδια στα όρια κόκκων τα οποία δημιουργήθηκαν κατά την διάρκεια της στερεοποίησης ή την απόψυξη κάποιας θερμικής κατεργασίας. Έτσι δημιουργούνται κελιά διάβρωσης όπου τα σωματίδια στα όρια κόκκων μπορούν να είναι ευγενέστερα από το εσωτερικό των κόκκων και να αποτελούν την κάθοδο με παράλληλη διάλυση της ανοδικότερης παράπλευρης ζώνης ορίου κόκκων, παραδείγματος χάριν στα κράματα αλουμινίου – χαλκού, με τα σωματίδια Al_2Cu στα όρια των κόκκων να είναι ευγενέστερα από το διπλανό στερεό διάλυμα που λειτουργεί ως άνοδος (Εικόνα 2.4.3 a,b) [59]. Αντίστροφα αν τα σωματίδια είναι λιγότερο ευγενή από την μήτρα ή το εσωτερικό των κόκκων τότε αποτελούν την άνοδο στις οξειδοαναγωγικές αντιδράσεις όπου δημιουργείται

περικρυσταλλική διάβρωση, τέτοια περίπτωση αποτελεί η ενδομεταλλική ένωση Mg_2Al_3 στα κράματα Αλουμινίου – Μαγνησίου (Εικόνα 2.4.3 c) [49, 58, 59, 63].



Εικόνα 2.4.3 (a) Σχηματική αναπαράσταση υποθετικού ορίου κόκκων σε κράμα Al-Cu. Δείχνει την διαφορετική χημική σύσταση και κατ'επέκταση την αύξηση της τοπικής ηλεκτροχημικής ανομοιογένειας ανάμεσα στα σωματίδια του Al_2Cu , της ζώνης αποκραματοποιημένης περιοχής και του εσωτερικού ορίου κόκκων (b) Εικόνα TEM υψηλής γωνίας ορίου κόκκων κράματος AA7022-T651, αποκαλύπτοντας σωματίδια ($MgZn_2$) στο όριο κόκκων και την αποκραματοποιημένη περιοχή [59]. (c) Εικόνα SEM συνεχές δικτύου φάσης Al_3Mg_2 περικρυσταλλικά σε κράμα Al-6Mg [63].

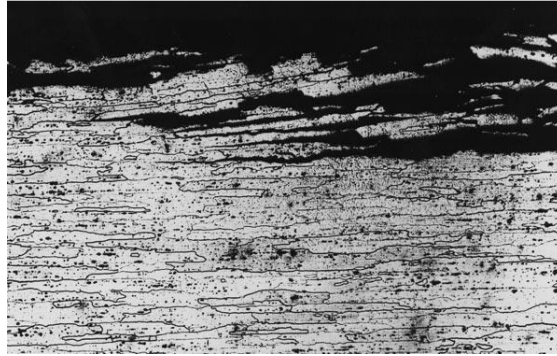
2.4.1.4 Διάβρωση αποφλοιώσης

Η διάβρωση αποφλοιώσης αποτελεί σοβαρή μορφή περικρυσταλλικής διάβρωσης που συμβαίνει στα όρια των κόκκων, τα οποία παρουσιάζουν επιμηκυσμένους και ισοπεδωμένους προσανατολισμένους κόκκους συνήθως λόγω μηχανικής κατεργασίας διαμόρφωσης ή και σε χυτά λόγω ύπαρξης διαφορισμού σε επιμήκεις διευθύνσεις παράλληλα στην επιφάνεια.

Η διάβρωση συνήθως ξεκινά από τους κόκκους που έχουν υποστεί κοπή ή άλλη μηχανουργική κατεργασία κάθετη στην κατεύθυνση της επιμήκυνσης. Έτσι η διάβρωση ξεκινάει ως πλάγια περικρυσταλλική διάβρωση η οποία κινείται κατά μήκος των προσανατολισμένων κόκκων, παράλληλα στην επιφάνεια, έχοντας ως συνέπεια τα προϊόντα της προσανατολισμένης μορφής διάβρωσης να σπρώχνουν ολόκληρες στρώσεις αδιάβρωτου ή σχεδόν αδιάβρωτου μετάλλου μακριά από το κυρίως σώμα προκαλώντας αποφλοίωση (Εικόνα 2.4.4) [48, 49]

Για την δημιουργία διάβρωσης αποφλοιώσης πρέπει να ικανοποιούνται τρεις συνθήκες.

- Έντονα προσανατολισμένη – ινώδης μικροδομή
- Διαβρωτικό περιβάλλον
- Ένα ανοδικό μονοπάτι, δηλαδή ζώνες κατά μήκος προσανατολισμένων ορίων κόκκων οι οποίες, παρουσία ηλεκτρολύτη σχηματίζουν γαλβανικό κελί με το εσωτερικό των κόκκων ή/και με ζώνες μη προσανατολισμένων ορίων κόκκων [46, 49].

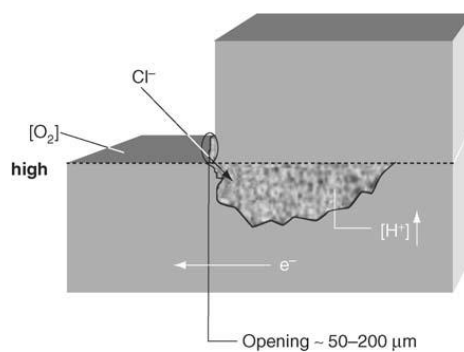


Εικόνα 2.4.4 Διάβρωση αποφλοιώσης σε κράμα αλουμινίου σειράς 7XXX [65]

2.4.1.5 Άλλες μορφές διάβρωσης (Χαραγών, Γαλβανική, Αποφλοιώσης, Εργοδιάβρωση)

Διάβρωση σε χαραγές ή ρωγμές:

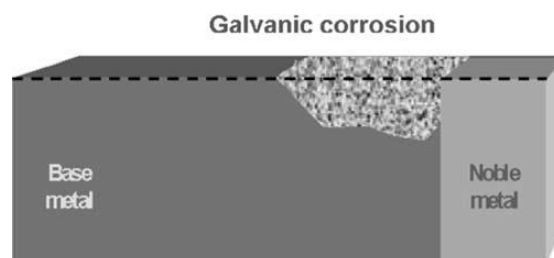
Η διάβρωση σε χαραγές οφείλεται στην ύπαρξη διαβρωτικού διαλύματος ή ακαθαρσιών μεταξύ επιφανειών ίδιων, διαφορετικών μετάλλων ή και μετάλλου-αμετάλλου. Πρέπει στις δυο επιφάνειες να υπάρχει άνοιγμα αρκετά φαρδύ ώστε να εισχωρεί το διαβρωτικό διάλυμα και αρκετά στενό ώστε να υπάρχει μη καλά αερισμένη περιοχή. Έτσι σχηματίζεται κελί αερισμού όπου η ανεπαρκώς αερισμένη επιφάνεια λειτουργεί ως άνοδος και οι γειτονικές αερισμένες επιφάνειες με περισσότερη επάρκεια οξυγόνου λειτουργούν ως κάθοδοι. Επίσης αυτού του είδους διάβρωση μπορεί να αναπτυχθεί και σε προϋπάρχουσες ρωγμές λόγω κελιού αερισμού. Είναι σύνηθες να εμφανίζεται σε μέταλλα τα οποία αναπτύσσουν οξειδωτικά φιλμ σε περιβάλλοντα που περιέχουν χλωριόντα λόγω της αστάθειας του παθητικού φιλμ παρουσία Cl^- και H^+ (Εικόνα 2.4.5) [48, 49].



Εικόνα 2.4.5 Σχηματική αναπαράσταση μηχανισμού διάβρωσης χαραγής [48].

Γαλβανική διάβρωση:

Γαλβανική διάβρωση είναι γενικός όρος διάβρωσης που χρησιμοποιείται για την περιγραφή γαλβανικών κελιών μεταξύ διαφορετικών μετάλλων ή διαφορετικών φάσεων του ίδιου μετάλλου. Έτσι όταν τα διαφορετικά μέταλλα ή οι διαφορετικές φάσεις έρθουν σε επαφή παρουσία ηλεκτρολύτη λόγω κατάληψης διαφορετικής θέσης στις γαλβανικές σειρές, το μέταλλο με το μικρότερο – αρνητικότερο δυναμικό (ανοδικότερο) λειτουργεί ως άνοδος και διαβρώνεται γρήγορα ενώ το μέταλλο ή οι ενδομεταλλικές ενώσεις με λιγότερο αρνητικό ή μεγαλύτερο δυναμικό (καθοδικότερο) αποτελούν την κάθοδο, η οποία δεν θα διαβρωθεί καθόλου ή θα διαβρωθεί πολύ αργότερο από ότι θα διαβρωνόταν εάν βρισκόταν μόνη της στον ηλεκτρολύτη. Η κινητήρια δύναμη της διάβρωσης που προξενούν αυτά τα κελιά εκτιμώνται από τη γαλβανική σειρά στο αντίστοιχο διαβρωτικό περιβάλλον [48, 49]. Στην Εικόνα 2.4.6 απεικονίζεται γαλβανική διάβρωση κράματος Al (base metal) στη διεπιφάνεια με ευγενέστερο μέταλλο (π.χ. Cu ή Fe).



Εικόνα 2.4.6 Γαλβανική τοπική διάβρωση Al (base metal) κατά την επαφή με μέταλλο το οποίο έχει πιο θετικό δυναμικό (π.χ. Cu ή Fe (noble metal)) [48].

Εργοδιάβρωση

Η εργοδιάβρωση είναι μορφή διάβρωσης που δημιουργείται λόγω ταυτόχρονης δράσης μηχανικών συνθηκών φόρτισης και διαβρωτικού περιβάλλοντος. Έτσι με την παράλληλη εφαρμογή – ύπαρξη τάσεων (εφελκυστικών (κυρίως), διατμητικών, κάμψης, θερμικών και παραμενουσών τάσεων στα όρια κόκκων) και την αλληλεπίδραση της ηλεκτροχημικής διάλυσης των μετάλλων επέρχεται η μηχανική αστοχία του μετάλλου. Αποτελεί καταστροφική μορφή διάβρωσης καθώς, ενώ το μεγαλύτερο μέρος της επιφάνειας παραμένει απρόσβλητο, λεπτές ρωγμές διεισδύουν στο μέταλλο και προξενούν σοβαρή βλάβη. Η αστοχία του μετάλλου μακροσκοπικά εμφανίζεται ως ψαθυρή θραύση και μικροσκοπικά, ανάλογα το διαβρωτικό περιβάλλον, ως έντονα διακλαδισμένες ρωγμές που διαδίδονται μεταξύ ή και εσωτερικά των κόκκων, συνεχώς ή ασυνεχώς [49].

2.5 Καμπύλες πόλωσης

Με την πάροδο του χρόνου έχουν αναπτυχθεί συγκεκριμένες ηλεκτροχημικές τεχνικές για την καλύτερη μελέτη της διάβρωσης. Οι τεχνικές αυτές δίνουν σημαντικά αποτελέσματα για τους μηχανισμούς διάβρωσης ενός μετάλλου, τον ρυθμό διάβρωσης

καθώς και την επιδεκτικότητα σε διάβρωση οπών του εκάστοτε μετάλλου σε καθορισμένα περιβάλλοντα (διάλυμα, pH). Ορισμένες από αυτές είναι i) η ποτενσιοδυναμική πόλωση, ii) η ποτενσιοστατική πόλωση, iii) η ηλεκτροχημική φασματοσκοπία σύνθετης αντίστασης (εμπέδισης) και iv) η κυκλική βολτομετρία.

Η ποτενσιοδυναμική πόλωση είναι μια ευρέως χρησιμοποιούμενη μέθοδος σε εργαστηριακό επίπεδο και μέσω αυτής είναι δυνατή η λήψη χαρακτηριστικών καμπυλών μέσω των οποίων μπορεί να υπολογιστεί ο ρυθμός διάβρωσης και το δυναμικό ισορροπίας του υλικού. Επιπροσθέτως, μέσω της μελέτης των καμπυλών μπορούν να βγουν αξιόπιστα συμπεράσματα όσον αφορά την αντίσταση του μετάλλου στην τοπική διάβρωση.

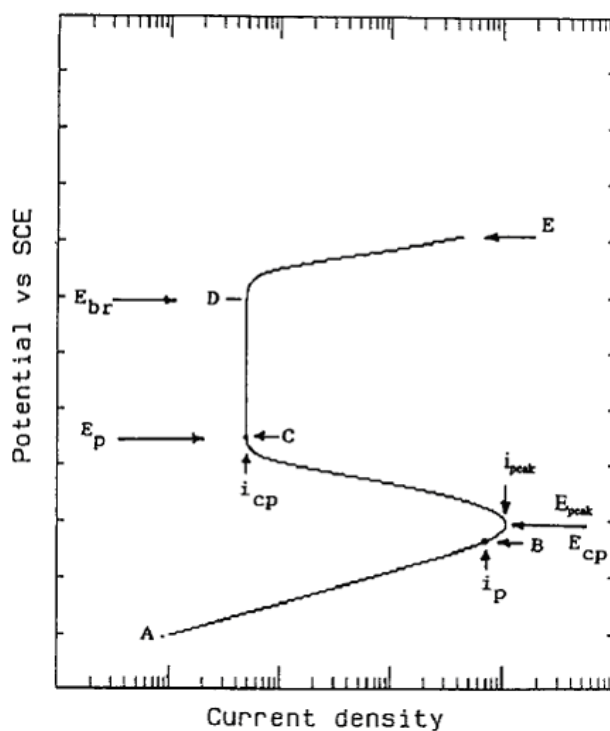
Μέσω επιστημονικού οργάνου, του γαλβανοστάτη, εφαρμόζεται δυναμικό διαφορετικό του δυναμικού ισορροπίας (E^0) του μετάλλου με σκοπό τη διέγερση ενός συστήματος (απομάκρυνσης από το σημείο ισορροπίας της ($\Delta G > 0$ ή $\Delta G < 0$)). Μεταβάλλοντας το δυναμικό του ηλεκτροδίου από την τιμή ισορροπίας κατά η , το ηλεκτρόδιο χαρακτηρίζεται ως πολωμένο και είναι αυτό το οποίο εξαναγκάζει ανάλογα το είδος πολώσεως, ανοδική (δυναμικά ανώτερα του E^0) και καθοδική (με δυναμικά κατώτερα του E^0) πόλωση το σύστημα προς την οξειδωτική και αναγωγική πορεία αντίστοιχα [67].

Έτσι κατά την εφαρμογή της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης το υπό εξέταση δείγμα υφίσταται μια γραμμική και με σταθερό βήμα μεταβολή του δυναμικού με παράλληλη καταγραφή του ρεύματος που επάγεται για κάθε τιμή του δυναμικού E . Έτσι λαμβάνονται οι καμπύλες πόλωσης, που είναι τα διαγράμματα του εφαρμοζόμενου δυναμικού συναρτήσει του λογαρίθμου της πυκνότητας ρεύματος $\log(i) = f(E)$ και μέσω αυτών εξάγονται διάφορα συμπεράσματα για το είδος της διάβρωσης καθώς και της κινητικής της. Στην Εικόνα 2.5.1 παρουσιάζεται τυπική καμπύλη ανοδικής πόλωσης και περιγραφή των σημαντικότερων σημείων της:

- ❖ A: Το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος E^0 ή E_{corr} . Η μετρούμενη τιμή του ρεύματος που ρέει στο κύκλωμα τείνει στο μηδέν επειδή οι ταχύτητες των ανοδικών αντιδράσεων ισούνται με των καθοδικών. Το κύκλωμα διαρρέεται από ελάχιστο ρεύμα και οφείλεται στο ότι ο ποτενσιοστάτης απαιτείται να παρέχει κάποια ποσότητα ρεύματος ώστε να επιτευχθεί το επιθυμητό μέγεθος πόλωσης.
- ❖ Ευθεία AB: Ενεργός περιοχή δυναμικών. Κυριαρχεί η αντίδραση οξείδωσης του μετάλλου σύμφωνα με την αντίδραση: $M \rightarrow M^{n+} + ne^-$
- ❖ E_{cp} (critical passivation potential): Το δυναμικό του σημείου αυτού ονομάζεται κρίσιμο δυναμικό παθητικοποίησης. Δυναμικά υψηλότερα αυτού, έχουν χαμηλότερες τιμές πυκνότητας ρεύματος.

- ❖ Περιοχή $E_{cp} \rightarrow E_p$: Περιοχή που με την αύξηση του δυναμικού παρατηρείται δραστική μείωση της πυκνότητας ρεύματος.
- ❖ C (E_p): Στην τιμή αυτή παρατηρείται η σταθεροποίηση σε χαμηλές πυκνότητες ρεύματος σε μια ορισμένη τιμή i_p (passive current) για ένα εύρος δυναμικού (ευθεία CD), το οποίο ονομάζεται ως παθητική περιοχή.
- ❖ D (E_{br}) (Breakdown potential): Στο σημείο αυτό παρατηρείται απότομη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος και το δυναμικό ορίζεται ως δυναμικό κατάρρευσης.
 - ❖ DE: Παρατηρείται απότομη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος με αύξηση του δυναμικού, με υψηλές τιμές ρεύματος. Στην περιοχή αυτή παρατηρούνται φαινόμενα τοπικής διάβρωσης, όπως διάβρωση οπών και όχι φαινόμενα γενικής διάβρωσης (περιοχή AB) μόνο εάν το δυναμικό E_{br} είναι ελαφρώς μεγαλύτερο του E_p (μικρού εύρους παθητική περιοχή). Εάν το E_{br} είναι πολύ μεγαλύτερο του E_p (δηλαδή μεγάλου εύρους παθητική περιοχή) τότε η καμπύλη DE αποδίδεται σε άλλα φαινόμενα εκτός τοπικής διάβρωσης, π.χ. έλκυση O_2 και η περιοχή αυτή ονομάζεται μεταπαθητική περιοχή ή transpassive περιοχή.

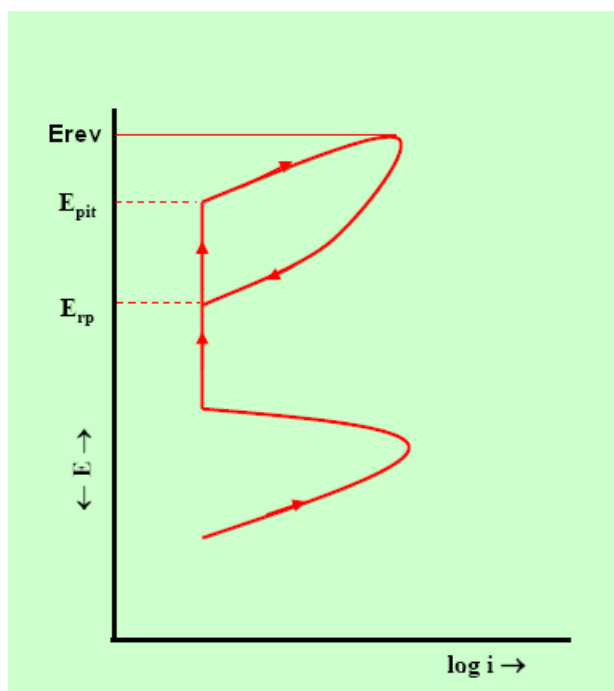
Όλες οι καμπύλες πόλωσης δεν έχουν αναγκαστικά την παραπάνω μορφή. Ανάλογα το μέταλλο και το περιβάλλον διάβρωσης μπορεί να εμφανίζουν περιοχές παθητικοποίησης ή και όχι [68].



Εικόνα 2.5.1 Τυπική καμπύλη πόλωσης [68]

2.6 Κυκλική πόλωση

Η τεχνική της κυκλικής πόλωσης είναι μια τεχνική που εφαρμόζεται με σκοπό να διερευνήσει την πιθανότητα ένα μέταλλο ή κράμα να υπόκειται σε διάβρωση οπών. Μετά την παθητική περιοχή η απότομη αύξηση του ρεύματος μπορεί να οφείλεται σε φαινόμενα τοπικής φύσης όπως ο σχηματισμός οπών. Κατά την ανάστροφη σάρωση από μια προκαθορισμένη τιμή δυναμικού, με τον σχηματισμό της ανάστροφης καμπύλης μπορεί να μελετηθεί η σταθερότητα ή μη των σχηματιζόμενων οπών (Εικόνα 2.6.1).



Εικόνα 2.6.1 Ποτενσιοδυναμική καμπύλη με ανάστροφη πόλωση [68]

Στο Δυναμικό E_{pit} ή E_{br} όπως αναφέρθηκε και παραπάνω, αρχίζει η απότομη αύξηση του ρεύματος με την αύξηση του δυναμικού. Σε προκαθορισμένο δυναμικό, E_{rev} , το δυναμικό αντιστρέφεται προς μικρότερες τιμές και τερματίζει σε προκαθορισμένο σημείο, συνήθως από το δυναμικό το οποίο ξεκίνησε το οποίο στην προκειμένη περίπτωση είναι το δυναμικό διάβρωσης E_{corr} .

Αν κατά την σάρωση της ορθής πόλωσης η πυκνότητα ρεύματος αντιστοιχεί σε μικρότερες τιμές από την πυκνότητα ρεύματος της ανάστροφης πόλωσης για τις ίδιες τιμές δυναμικού, δηλαδή η ανάστροφη καμπύλη “επιστρέφει από δεξιά”, το κράμα είναι επιδεκτικό σε διάβρωση οπών.

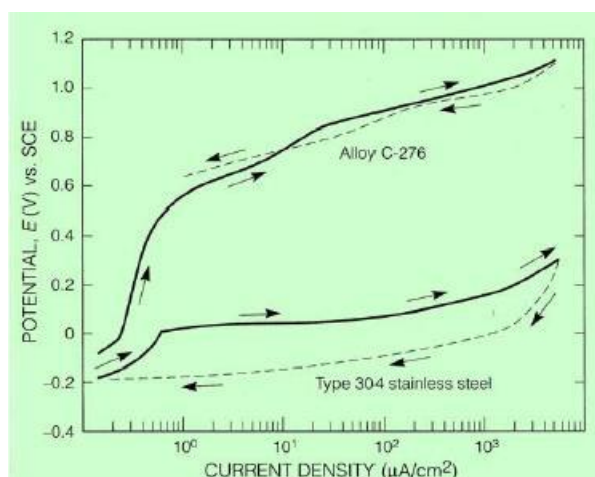
Αν πάλι οι τιμές της ορθής πόλωσης της πυκνότητας ρεύματος αντιστοιχεί σε μεγαλύτερες τιμές από τις τιμές της ανάστροφης, δηλαδή αν η καμπύλη πόλωσης “επιστρέφει από αριστερά”, οι οπές που σχηματίζονται επαναπαθητικοποιούνται και το υλικό δεν είναι επιδεκτικό σε διάβρωση οπών. Στην παραπάνω καμπύλη πόλωσης (Εικόνα 2.6.1), η ανάστροφη καμπύλη “επιστρέφει από δεξιά”, άρα το υλικό είναι επιδεκτικό σε διάβρωση οπών. Το σημείο που η ορθή καμπύλη τέμνεται με την ανάστροφη ονομάζεται δυναμικό επαναπαθητικοποίησης και συμβολίζεται ως E_{rp} .

Για δυναμικά άνω του E_{pit} παρατηρείται σχηματισμός οπών. Για δυναμικά ανάμεσα στο E_{pit} και E_{rp} κατά την ανάστροφη πόλωση παρατηρείται η ανάπτυξη των υπαρχουσών οπών και όχι ο σχηματισμός καινούριων. Τέλος σε δυναμικά χαμηλότερα του E_{rp} ή μικρό εύρος ($E_{pit} - E_{rp}$) οι σχηματιζόμενες οπές επαναπαθητικοποιούνται. Έτσι, υψηλή τιμή στο E_{rp} συνεπάγεται μεγάλη πιθανότητα επαναπαθητικοποίησης των οπών. Αν η ορθή σάρωση πραγματοποιείται σε υψηλά δυναμικά έχει ως συνέπεια την

αύξηση της πιθανότητας σχηματισμών οπών, λόγω μεγάλου χρόνου παραμονής σε δυναμικά μεγαλύτερα του E_{pit} .

Εν κατακλείδι, το μέτρο για την αντίσταση ενός κράματος στην τοπική διάβρωση είναι το εμβαδόν του βρόγχου των καμπυλών ανάμεσα στην ορθή και ανάστροφη σάρωση. Όσο μικρότερο είναι το εμβαδόν τόσο υψηλότερη η αντίσταση στον σχηματισμό οπών. Στην Εικόνα 2.6.2 παρουσιάζεται ένα τέτοιο παράδειγμα δυο καμπυλών.

Η πάνω καμπύλη απεικονίζει τη συμπεριφορά του κράματος C-276 και η κάτω του ανοξειδωτού χάλυβα 304. Όπως παρατηρείται, το εμβαδόν ανάμεσα στην ορθή και ανάστροφη πόλωση, του σχηματιζόμενου αρνητικού βρόγχου του κράματος C-276 (αρνητικός βρόγχος ή βρόγχος αρνητικής υστέρησης: μεγαλύτερη πυκνότητα ρεύματος ανάστροφης πόλωσης σε σχέση με το ρεύμα ορθής πόλωσης για τα ίδια δυναμικά) είναι πολύ μικρότερο σε σχέση με το εμβαδόν που σχηματίζει ο χάλυβας 304. Συνεπώς το κράμα C-276 παρουσιάζει μικρότερη επιδεκτικότητα στην διάβρωση οπών σε σχέση με τον χάλυβα 304 [68].



Εικόνα 2.6.2 Κυκλικές καμπύλες πόλωσης για το κράμα C-276 και τον ανοξειδωτο χάλυβα 304 [68].

2.7 Επίδραση κύριων κραματικών στοιχείων στη διάβρωση κραμάτων Αλουμινίου

Το υψηλής περιεκτικότητας αλουμίνιο, 99,99% ή περισσότερο (εμπορικά καθαρό αλουμίνιο), έχει υψηλή αντίσταση σε διάβρωση οπών. Οποιαδήποτε προσθήκη σε κραματικό στοιχείο μειώνει την αντίσταση σε διάβρωση οπών. Οι σειρές κραμάτων αλουμινίου 3xxx Al-Mn και 5xxx Al-Mg αντιστέκονται σχεδόν εξίσου με το καθαρό αλουμίνιο. Το καθαρό αλουμίνιο, η σειρά 3xxx, 5xxx και 6xxx των κραμάτων αλουμινίου είναι ανθεκτικές στις πιο καταστροφικές μορφές τοπικής διάβρωσης, της διάβρωσης αποφλοιώσεως και εργοδιάβρωσης. Όμως όπως αναφέρθηκε και παραπάνω

στα κράματα της σειράς 5xxx με περιεκτικότητα μαγνησίου (Mg) μεγαλύτερη από 3,5% εφόσον εκτεθούν σε θερμοκρασίες από 60 έως 180 °C για χρονικά διαστήματα σχετικά σύντομα είναι επιρρεπή στην ετερογενή πυρηνοποίηση και ανάπτυξη της ανοδικής β φάσης που είναι υπεύθυνη για τη δημιουργία ΠΚΔ και εργοδιάβρωσης υπό την εφαρμογή τάσεων. Επίσης η έκθεση σε θερμοκρασία 50°C για μεγάλο παρατεταμένο χρονικό διάστημα είναι ικανή για την δημιουργία παρατεταμένου δικτύου σωματιδίων αντίστοιχα, με καταστροφικά αποτελέσματα [69, 70].

Τα κράματα υψηλής αντοχής παράγονται με προσθήκη του μαγνησίου (Mg) και πυριτίου (Si) (σειρά 6xxx), με προσθήκη χαλκού (Cu) (σειρά 2xxx) ή ψευδαργύρου (Zinc) (σειρά 7xxx) αποκτώντας τις τελικές τους μηχανικές ιδιότητες ύστερα από κατάλληλες θερμικές κατεργασίες. Η προσθήκη αυτών των στοιχείων, αλλάζει το ηλεκτροχημικό δυναμικό του κράματος, έχοντας επιπτώσεις πάνω στην αντίσταση σε διάβρωση, ακόμα και όταν βρίσκονται σε στερεό διάλυμα. Ο ψευδάργυρος και το μαγνήσιο αλλάζουν το δυναμικό δραστικά προς την ανοδική κατεύθυνση, ενώ το πυρίτιο έχει ελαφρώς ανοδική επίδραση. Η προσθήκη χαλκού μετατοπίζει το ηλεκτροχημικό δυναμικό του κράματος σε καθοδικότερες τιμές. Η προσθήκη κραματικών στοιχείων δημιουργεί ανοδικές και καθοδικές περιοχές (γαλβανικά κελιά ή κελιά διάβρωσης) οι οποίες έχουν αντίκτυπο στον τύπο και τον ρυθμό της διάβρωσης [71]. Τα κελιά διάβρωσης οφείλονται στο σχηματισμό ενώσεων κατά τη διάρκεια στερεοποίησης, που μπορούν να είναι ευγενής ή ανοδικές της μήτρας. Η προσθήκη κραματικών στοιχείων σε συνδυασμό με εφαρμογή θερμικής κατεργασίας, μπορεί να οδηγήσει στον σχηματισμό δευτερογενών κατακρημνισμάτων που επίσης επηρεάζουν το δυναμικό διάβρωσης [62, 72, 73].

2.7.1 Διάβρωση κραμάτων 5xxx

Όπως προαναφέρθηκε η σειρά κραμάτων αλουμινίου 5xxx είναι μια μη θερμικώς επεξεργάσιμη σειρά κραμάτων με υψηλή αντίσταση σε περιβάλλοντα διάβρωσης με pH από 4 έως 8,5 λόγω του προστατευτικού επιστρώματος οξειδίου του αλουμινίου που σχηματίζεται στην επιφάνεια. Η σειρά 5xxx εφαρμόζεται ευρέως στην αυτοκινητοβιομηχανία και στην ναυπηγική λόγω της υψηλής αντοχής του, της καλής συγκολλησιμότητας και της αντίστασης σε διάβρωση [59, 71].

Λόγω της προσθήκης των κραματικών στοιχείων οι ενδομεταλλικές ενώσεις που δημιουργούνται είναι υπεύθυνες για την διαβρωτική υποβάθμιση του κράματος σε σχέση με το καθαρό αλουμίνιο, και μπορούν να οδηγήσουν σε επιθετικές μορφές τοπικής διάβρωσης (διάβρωση οπών, μεταλλουργική καθώς και εργοδιάβρωση). Αυτοί οι τύποι διάβρωσης σχετίζονται με τη δημιουργία γαλβανικού κελιού μεταξύ της διαλυτοποιημένης μήτρας αλουμινίου - μαγνησίου και των ενδομεταλλικών ενώσεων.

Στα κράματα αλουμινίου ακόμα και στο καθαρό εμπορικά αλουμίνιο είναι σύνθητες η εμφάνιση ενώσεων πλουσίων σε σίδηρο [62, 73]. Σωματίδια σιδήρου περιέχονται στις πρωταρχικές διαδικασίες παρασκευής του, άρα εντοπίζεται η ύπαρξη ενδομεταλλικών ενώσεων πλουσίων σε σίδηρο ως ακαθαρσίες, οι οποίες λειτουργούν

ως περιοχές έναρξης της τοπικής διάβρωσης, ιδιαίτερα σε επιθετικό περιβάλλον όπως τα διαλύματα που περιέχουν χλωρίδια [60]. Επίσης ο Fe μπορεί να χρησιμοποιηθεί ως πρόσμιξη σε μικρές ποσότητες λόγω της μείωσης του μεγέθους των κόκκων καθώς και των καλύτερων ιδιοτήτων που προσδίδει με ελαφριά αύξηση της αντοχής και καλύτερα χαρακτηριστικά ερπυσμού σε μέτρια υψηλές θερμοκρασίες [42]. Έτσι το προστατευτικό φιλμ που σχηματίζεται στην επιφάνεια του αλουμινίου, λόγω των ενώσεων του σιδήρου, είτε δεν υπάρχει, είτε είναι πολύ μικρό και μη συνεκτικό με συνέπεια την διάρρηξή του. Έτσι δημιουργούνται μικρογαλβανικά κελιά ανάμεσα στην μήτρα αλουμινίου και στις ενώσεις πλούσιες σε σίδηρο έχοντας ως αποτέλεσμα την ανάπτυξη οπών. Οι συγκεκριμένες ενδομεταλλικές παίζουν τον ρόλο της καθόδου λόγω των καθοδικών αντιδράσεων που παράγουν OH^- και παρουσιάζουν υψηλό pH (αλκαλοποίηση), οδηγώντας σε ταχεία διάβρωση της μήτρας αλουμινίου με κατ' επέκταση δημιουργία διάβρωσης οπών [74].

Τα κράματα αλουμινίου σειράς 5xxx που έχουν περιεκτικότητα μαγνησίου πάνω από 3%, δεν ενδείκνυται να χρησιμοποιούνται σε θερμοκρασίες από 50 έως 200 °C λόγω ευαισθητοποίησης. Σε αυτές τις θερμοκρασίες κατακρημνίζεται η β - φάση Mg_2Al_3 στα όρια των κόκκων, και ανάλογα με το χρόνο έκθεσης σε αυτές τις θερμοκρασίες και την περιεκτικότητα σε μαγνήσιο μπορούν να δημιουργήσουν ένα συνεχές δίκτυο σωματιδίων το οποίο συμβάλει στην ανάπτυξη περικρυσταλλικής διάβρωσης και εργοδιάβρωσης [48]. Η ψαθυρή αυτή φάση στο θαλασσινό νερό είναι ανοδικότερη της μήτρας (Al, Mg) με συνέπεια την επιλεκτική διάλυση της β - φάσης [75]. Έτσι σχηματίζονται οπές στα όρια των κόκκων (όπου έχει κατακρημνιστεί η β-φάση) δημιουργώντας τις απαραίτητες προϋποθέσεις για την εμφάνιση της καταστροφικής ΠΚΔ.

Επίσης στα υψηλά σε περιεκτικότητα Mg κράματα αλουμινίου, η β-φάση είναι υπεύθυνη, υπό κατάλληλες συνθήκες για παρουσία εργοδιάβρωσης. Όταν το κράμα εκτεθεί σε θαλασσινό διαβρωτικό περιβάλλον υπό την ύπαρξη ή εφαρμογή τάσεων (εφελκυστικών, στα όρια κόκκων, ή ασκούμενα φορτία) παρατηρείται το φαινόμενο της εργοδιάβρωσης. Έχει αποδειχθεί από διάφορες μελέτες που έχουν διεξαχθεί, ότι υπάρχει συσχέτιση ανάμεσα στην περικρυσταλλική διάβρωση και την εργοδιάβρωση που υφίστανται κράματα αλουμινίου, με τη σειρά αλουμινίου 5xxx να συμπεριλαμβάνεται μέσα σε αυτές [76]. Έτσι λόγω της ανοδικής β-φάσης υπάρχει για τα ευαισθητοποιημένα κράματα της σειράς 5xxx αναλογικότητα ανάμεσα στον βαθμό ΠΚΔ και εργοδιάβρωσης [77, 78] με κύριες μορφές εργοδιάβρωσης: ρωγμάτωσης λόγω ανοδικής διάλυσης και ρωγμάτωσης λόγω εγκλεισμάτων υδρογόνου [76].

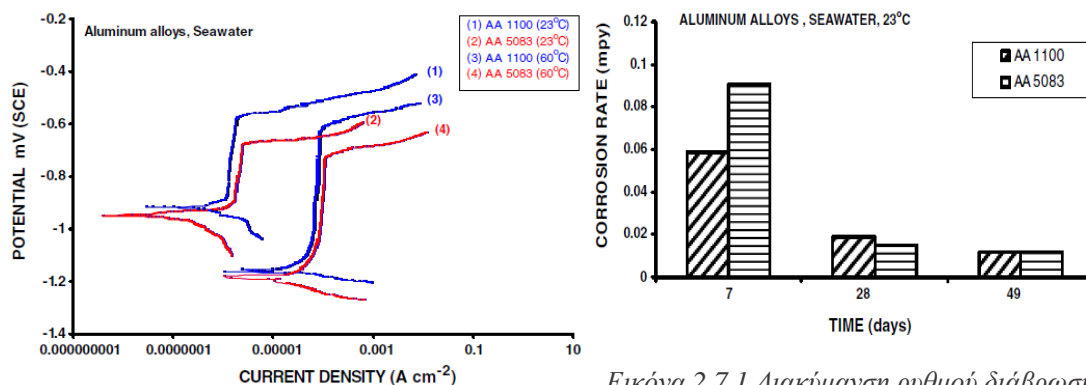
Οι Ezuber et al. [79] μελέτησαν την συμπεριφορά κοινών κραμάτων αλουμινίου που χρησιμοποιούνται σε θαλάσσιες εφαρμογές και πιο συγκεκριμένα της σειράς 5xxx με το κοινό σε εφαρμογή χρησιμοποιούμενο κράμα 5083 σε σχέση με καθαρό αλουμίνιο σειράς 1xxx με υψηλό ποσοστό ακαθαρσιών σε σίδηρο 1100. Στην Εικόνα 2.7.1 συγκρίνεται η συμπεριφορά διάβρωσης ανάμεσα στα δυο κράματα μέσω καμπυλών ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε ίδιο περιβάλλον (ποσοστό 3,5% NaCl και

pH 8,2) και σε διαφορετικές θερμοκρασίες (23 και 60 °C) .Στην Εικόνα 2.7.2 συγκρίνεται η απώλεια μάζας σε μεγάλα χρονικά διαστήματα. Και τα δυο μέταλλα υποφέρουν από διάβρωση οπών. Έτσι από το δυναμικό διάβρωσης και το δυναμικό οπών, και στις δυο θερμοκρασίες, φαίνεται η καλύτερη συμπεριφορά στη διάβρωση του καθαρού αλουμινίου (AA 1100) σε σχέση με το AA 5083 και στις δυο θερμοκρασίες με ευγενέστερα E_{corr} και E_{pit} του καθαρού αλουμινίου, επιδεικνύοντας μικρότερη θερμοδυναμική τάση για διάβρωση και καλύτερη αντίσταση σε διάβρωση οπών (Πίνακας 2.5). Η μείωση των δυναμικών οπών σε υψηλότερες θερμοκρασίες εξηγείται από την υψηλή συσσωμάτωση και την ισχυρότερη χημική απορρόφηση των ιόντων χλωρίου από τη μεταλλική επιφάνεια, προκαλώντας έτσι πιο εύκολη διάρρηξη του προστατευτικού παθητικού φιλμ.

Πίνακας 2.5 Δυναμικά διάβρωσης και δυναμικά οπών που παρατηρούνται απ' τις καμπύλες πόλωσης AA 1100 και AA 5083 σε θαλασσινό νερό στους 25 και 60 °C [79].

Alloy	Temperature (°C)	E_{corr} (mV _{SCE})	E_{pit} (mV _{SCE})
AA1100	23	-920	-575
	60	-1160	-615
AA5083	23	-950	-680
	60	-1185	-725

Επίσης παρατηρείται διαφορετική μορφολογία στο σχηματισμό οπών. Στο αλουμίνιο AA 1100 είναι μεγάλες σε αριθμό με μικρότερο βάθος, πιο κοντά σε γενική διάλυση, σε αντίθεση με του AA 5083 όπου σχηματίζονται ημισφαιρικές βαθιές οπές. Αυτή η διαφορά οφείλεται σύμφωνα με τους Nisancioglu et al. [80] στις ενδομεταλλικές του σιδήρου με κύρια την Al_3Fe που αποτελούν τις κύριες ενώσεις του 1xxx λόγω δημιουργίας του προστατευτικού οξειδίου Fe_3O_4 που εμποδίζει την περαιτέρω ανάπτυξη της διάλυσης του αλουμινίου. Παρατηρείται μικρότερη απώλεια μάζας και για τα δυο, ιδιαίτερα από ένα χρονικά διάστημα και μετά (Εικόνα 2.7.1), πράγμα το οποίο εξηγεί και την ευρέως χρήση τους σε θαλάσσιες εφαρμογές. Έτσι αποδεικνύεται η σημασία των πρόσθετων κραματικών στοιχείων στην υποβάθμιση των κραμάτων αλουμινίου λόγω των ενδομεταλλικών ενώσεων που δημιουργούνται όπου οδηγούν σε χαμηλότερο δυναμικό ισορροπίας και χαμηλότερο δυναμικό κατάρρευσης.



Εικόνα 2.7.2 Καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης κραμάτων αλουμινίου σειράς 1100 και 5083) σε θαλασινό νερό σε 23 και 60 °C [79].

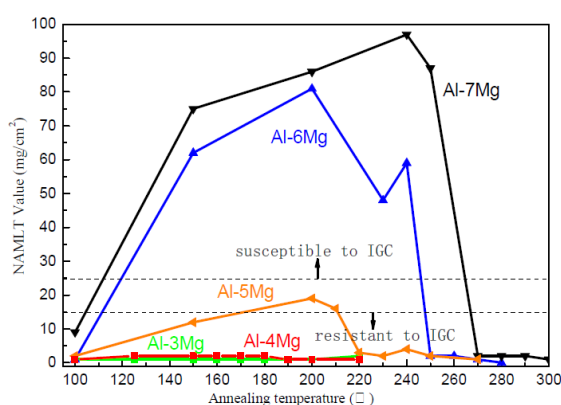
Εικόνα 2.7.1 Διακύμανση ρυθμού διάβρωσης συναρτήσει του χρόνου κραμάτων αλουμινίου AA 1100 και AA 5083 σε θαλασινό νερό σε 23 και 60 °C [79].

Οι Yasakau and al. [81] ερεύνησαν τον ρόλο των ενδομεταλλικών ενώσεων στην τοπική διάβρωση με χρήση τοπικών τεχνικών, όπως μικροσκόπιο δύναμης ανιχνευτή Kelvin (KPFM), μικροσκοπία ατομικής δύναμης (AFM), ηλεκτρική μικροσκοπία σάρωσης (SEM) σε συνδυασμό με στοιχειακό αναλυτή διασποράς ακτίνας -x (EDS) για την μελέτη της ηλεκτροχημικής συμπεριφοράς της μήτρας αλουμινίου με τις ενδομεταλλικές ενώσεις του AA 5083. Οι ενδομεταλλικές που μελέτησε ήταν οι Mg_2Si και οι πλούσιες σε σίδηρο ενώσεις (Al-(Fe, Mn, Cr, Si) and $Al_6(Fe, Mn)$). Έτσι απέδειξαν και με την μέθοδο KPFM, (σε αντίθεση με την αρχική υπόθεση των Arenas et al. [82] οι οποίοι υποστήριζαν ότι οι ενώσεις Mg_2Si είναι ανενεργές στη διάβρωση), ότι η ένωση Mg_2Si έχει αρχικά ανοδική συμπεριφορά ως προς την μήτρα και μετά καθοδική. Κατά την δράση της Mg_2Si ως άνοδος πραγματοποιείται μερική διάλυση του Mg_2Si με αποκραμάτωση Mg. Παράλληλα σχηματίζονται επιφανειακά υδροξείδια ενώ το ημιδιαλυμένο Mg_2Si γίνεται πλουσιότερο σε Si (λόγω της αποκραμάτωσης Mg). Ως συνέπεια, η Mg_2Si αλλάζει συμπεριφορά σε κάθοδο, εμποδίζοντας έτσι τον περαιτέρω σχηματισμό οπών με μεγάλο βάθος. Επίσης έγινε σαφής προσδιορισμός συσχετισμού των πλούσιων σε σίδηρο ενώσεων και της μήτρας. Οι ενδομεταλλικές Al-Fe-Si λειτουργούν ως κάθοδοι δημιουργώντας γαλβανικό ζεύγος, που οδηγεί σε τοπική διάβρωση, προωθώντας έτσι την γρήγορη διάλυση της μήτρας και την δημιουργία οπών.

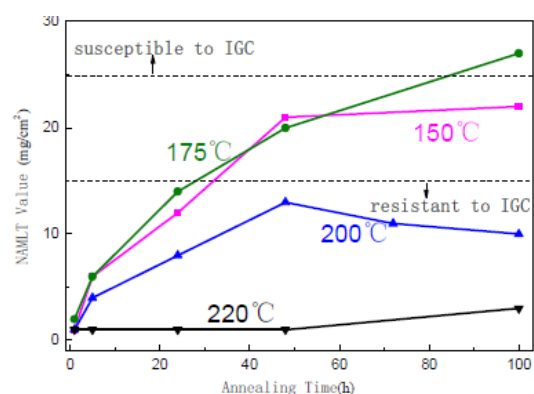
Οι Ren et al [83] μελέτησαν τη συμπεριφορά της ενδομεταλλικής ένωσης Al_3Mg_2 σε σχέση με το αλουμίνιο όπου απέδειξε ότι η β φάση είναι ανοδικότερη σε σχέση με το αλουμίνιο σε υδατικό διάλυμα 3,5 % NaCl με δυναμικό διάβρωσης Al - 759 mV (vs SCE) σε σχέση με τη β φάση -993 mV (vs SCE).

Οι Ding et al. [84], μελέτησαν την ευαισθητοποίηση και τις ιδιότητες περικρυσταλλικής διάβρωσης κραμάτων Al-xMg-0.6Mn (x=3, 4, 5, 6 and 7 wt.%) χρησιμοποιώντας δοκιμή απώλειας μάζας νιτρικού οξέος (NAMLT). Η μέθοδος αυτή χρησιμοποιείται για τον προσδιορισμό της ευαισθητοποίησης κραμάτων αλουμινίου σειράς 5xxx σύμφωνα με το πρότυπο ASTM G67. Κατά την μέθοδο αυτή τα δείγματα

δοκιμής βυθίζονται σε πυκνό νιτρικό οξύ στους 30°C για 24 h και μετράτε η απώλεια μάζας ανά μονάδα επιφάνειας ως μέτρο ευαισθητοποίησης, λόγω κυρίως της επιλεκτικής διάλυσης της β-φάσης (Al_3Mg_2) στα όρια των κόκκων. Μελέτησαν την επιδεκτικότητα περικρυσταλλικής διάβρωσης σε σχέση με το ποσοστό περιεκτικότητας σε μαγνήσιο, την θερμοκρασία ανόπτησης που ευαισθητοποιείται σε εύρος θερμοκρασιών (100-300 °C) για την κάθε αναλογία και τον χρόνο ανόπτησης. Αρχικά εξετάστηκε η επιδεκτικότητα σε ΠΚΔ λόγω ισοθερμικής ανόπτησης 1 h για τις διάφορες συστάσεις σε 100 έως 300 °C (Εικόνα 2.7.4α). Με τα ποσοστά 3-4% μαγνησίου να είναι ανθεκτικά στην ΠΚΔ κατά τη διάρκεια της ανόπτησης. Τα ποσοστά 6-7% είναι επιδεκτικά σε ΠΚΔ με μεγάλο βαθμό ευαισθητοποίησης. Παρατήρησαν σε αυτά τα ποσοστά την αύξηση του βαθμού ευαισθητοποίησης με την θερμοκρασία ανόπτησης μέχρι μιας κρίσιμης θερμοκρασίας όπου αρχίζει να μειώνεται η επιδεκτικότητα και στη συνέχεια στην μεταπήδηση θερμοκρασιών μη επιδεκτικών σε ΠΚΔ. Το ποσοστό 5% φαίνεται να είναι σε περιοχή ανάμεσα στις περιοχές αυτές (επιδεκτικότητας και μη). Επίσης έδειξαν την εξάρτηση του χρόνου ανόπτησης σε σχέση με τον βαθμό ευαισθητοποίησης στο ποσοστό 4% για διάφορες θερμοκρασίες (Εικόνα 2.7.4β) καθώς η 1 h ανόπτησης (Εικόνα 2.7.4α) δεν οδήγησε σε επιδεκτικότητα.



Εικόνα 2.7.4α NAML T κράματος Al-xMg (x=3, 4, 5, 6, 7) μετά από μια ώρα ανόπτησης από 100-300 °C [82].



Εικόνα 2.7.4β NAML T κράματος Al-4Mg με εφαρμογή ισοθερμικής ανόπτησης στους 150-220 °C [82].

Οι Jain et al. [85] μελέτησαν τη διάβρωση σε κράμα AA 5083 κάνοντας πειράματα ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε διάλυμα NaCl ύστερα από ανόπτηση του κράματος στους 100 °C για 0, 3, 7, 14, 30 μέρες συσχετίζοντας έτσι την συμπεριφορά σε διάβρωση του κράματος με την κατακρήμιση της β φάσης, με παράλληλη διεξαγωγή πειραμάτων NALMT. Παρατήρησαν ότι σε χαμηλές τιμές ευαισθητοποίησης η διάβρωση της β-φάσης είναι τυχαία, εμφανίζοντας διάβρωση οπών χωρίς κάποια συνεκτική διάταξη ενώ στις υψηλές τιμές ευαισθητοποίησης, λόγω του δικτύου της κατακρήμισης της β-φάσης κυρίαρχη διάβρωση γίνεται η ΠΚΔ.

Άλλοι ερευνητές όπως οι Ilman et al. [66], οι Jebaraj et al. [86] μελέτησαν τη διάβρωση συγκολλήσεων με GMAW και TMAW, με μέταλλο βάσης AA 5083 και καλώδια πλήρωσης AA 5083 και AA 5183 αντίστοιχα. Και οι δυο παρατήρησαν

παρουσία της β φάσης στην θερμικώς επηρεαζόμενη ζώνη και υποβάθμιση στην αντίσταση σε διάβρωση σε σχέση με το βασικό μέταλλο με τυχαία όμως κατανομή των ιχνών διάβρωσης. Οι Pan et al. με εφαρμογή παράλληλης θερμικής κατεργασίας ανακούφισης τάσεων παρατήρησαν καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση της συγκόλλησης σε σχέση με την απλή συγκόλληση.

Το αλουμίνιο σειράς 5xxx έχει γίνει αντικείμενο μεγάλης μελέτης λόγω της παρουσίας της β φάσης και της ψυχρής κατεργασίας εργοσκλήρυνσης. Έτσι έχει παρατηρηθεί ότι ο βαθμός ευαισθητοποίησης εκτός από την θερμοκρασία, τον χρόνο ευαισθητοποίησης και την περιεκτικότητα σε μαγνήσιο παρουσιάζει εξάρτηση και από το μέγεθος των κόκκων [63, 87], από την μέθοδο σκλήρυνσης και τον προσανατολισμό [88, 89], την μείωση της διατομής από ψυχρή έλαση που οφείλεται στο κλάσμα χαμηλών προς υψηλής γωνίας κόκκων [63, 89-91] καθώς και τα επίπεδα ολίσθησης που εμφανίζονται [92, 93], δημιουργώντας συνθήκες επιδεκτικές ή όχι στην κατακρήμνιση της β φάσης και κατ' επέκταση στην ΠΚΔ.

Όπως προαναφέρθηκε ο βαθμός ευαισθητοποίησης λόγω της κατακρήμνισης της β φάσης εκτός από την ΠΚΔ αναφέρεται και στην επιδεκτικότητα του κράματος σε εργοδιάβρωση.

Οι Jones et al. [94] ανέδειξαν τη σχέση που έχει η εμφάνιση της β φάσης με την εργοδιάβρωση διεξάγοντας πειράματα (δοκιμή διάβρωσης καταπόνησης U-Bend, δοκιμή ρυθμού ανάπτυξης ρωγμών) μετά από ψυχρή έλαση κράματος 5083 και ανόπτηση στους 175 °C για χρόνους 1,10,100 h. Η κατακρήμνιση της β φάσης έπαιξε σημαντικό ρόλο στον πενταπλασιασμό του ρυθμού ανάπτυξης ρωγμών, με τον ρυθμό ανάπτυξής τους να αυξάνεται κατά την ανοδική πόλωση σε σχέση με το OCP. Τα αποτελέσματα αυτά παραπέμπουν σε ανοδική διάλυση είτε σε ψαθυρότητα υδρογόνου είτε και στα δυο. Οι Gao et al. [88, 89], οι Li et al. [92] μελέτησαν πιο διεξοδικά τη συμπεριφορά σε εργοδιάβρωση του AA 5083 αφού έχει υποστεί ψυχρή έλαση και έχει υποβληθεί σε διαφορετικές θερμοκρασίες ανόπτησης. Οι πρώτοι παρατήρησαν διαφορετική συμπεριφορά λόγω της ανισοτροπίας των σωματιδίων και των κόκκων (μέγεθος και γωνίας κόκκων) στα δοκίμια κοντά στην επιφάνεια του μετάλλου σε σχέση με εκείνα μεσαίων τμημάτων για διάφορα διαβρωτικά περιβάλλοντα με καλύτερη συμπεριφορά των μεσαίων τμημάτων. Επίσης παρατήρησαν, με διεύθυνση έλασης την L, την εξάρτηση της αντοχής σε εργοδιάβρωση κατά τη κατεύθυνση κοπής των δοκιμίων, (S-L, L-T, T-S όπου S → “κοντό” εγκάρσιο, L → διαμήκη, T → εγκάρσιο) με αυτά της S κατεύθυνσης να είναι πιο επιδεκτικές σε εργοδιάβρωση και να ακολουθούν σε εργοδιάβρωση αυτά της T κατεύθυνσης και έπειτα της L. Οι μηχανισμοί δημιουργίας εργοδιάβρωσης που αναπτύχθηκαν για ευαισθητοποιημένα δείγματα ήταν ανοδικής διάλυσης λόγω του δικτύου της β φάσης ενώ στα μη ευαισθητοποιημένα και διασκορπισμένα σωματίδια παρατηρήθηκε ψαθυροποίηση υδρογόνου και ανάπτυξη ρωγμών οι οποίες διαρρηγνύουν τους κόκκους, εφορμούμενες από τις ενδομεταλλικές. Οι Li et al. αντίστοιχα πέραν της σημασίας της ανακρυστάλλωσης και τον ρόλο του μεγέθους των κόκκων που παίζουν στην ανάπτυξη

της εργοδιάβρωσης, ανέδειξαν τον ρόλο που παίζει ο προσανατολισμός των κόκκων στην ανάπτυξη και το μέγεθος των ρωγμών. Παρατήρησε ότι οι cube και R-Cube προσανατολισμένοι κόκκοι (cube, R-cube texture grains), με πλεγματοειδές επίπεδο 001 να ευνοούν την ανάπτυξη και το μέγεθος των ρωγμών. Οι ρωγμές που συναντούν Brass and Goss προσανατολισμένους κόκκους (Brass and Goss texture grains) με πλεγματοειδές επίπεδο 011 εκτρέπονται κατά μήκος μιας αρκετά “ελικοειδούς” διαδρομής, με αυτή του Brass προσανατολισμού να επιδίδει το μικρότερο άνοιγμα και βάθος ρωγμής. Οι Crane et al. έχουν πραγματοποιήσει εκτενή έρευνα σε ευαίσθητοποιημένα κράματα 5xxx και συμπεριφορά σε εργοδιάβρωση [95].

2.7.2 Διάβρωση κραμάτων 6xxx

Η σειρά αλουμινίου 6xxx είναι σειρά κραμάτων η οποία μπορεί να υποστεί θερμική κατεργασία, κατά την οποία γίνεται κατακρήμνιση ενισχυτικής φάσης μετά από γήρανση προσδίδοντας έτσι μεγαλύτερη αντοχή και σκληρότητα. Αποτελεί σειρά κραμάτων με καλή συμπεριφορά σε διάβρωση, η οποία πλησιάζει την αντίσταση σε γενική διάβρωση των μη θερμικά κατεργάσιμων σειρών 1xxx και 5xxx. Λόγω αυτής της συμπεριφοράς, σε συνδυασμό με το χαμηλό κόστος παρασκευής του κράματος, χρησιμοποιείται ευρέως στην αυτοκινητοβιομηχανία, στον κατασκευαστικό κλάδο και άλλους τομείς.

Τα κράματα σειράς 6xxx έχουν μικρή περιεκτικότητα σε άλλα κραματικά στοιχεία, τα οποία μπορεί να είναι διαλυτοποιημένα μέσα στη μήτρα αλουμινίου ή να υπάρχουν ως ενδομεταλλικές ενώσεις. Όταν τα διάφορα κραματικά στοιχεία είναι σε μορφή στερεού διαλύματος μέσα στο αλουμίνιο τότε το στερεό διάλυμα παρουσιάζει την καλύτερη αντίσταση σε διάβρωση. Τα στοιχεία που υπάρχουν στο στερεό διάλυμα μπορούν να επηρεάσουν τον ρυθμό διάβρωσης με μετατοπίσεις του δυναμικού ισορροπίας και της αντίστασης σε διάβρωση ανάλογα με το αν το κραματικό στοιχείο είναι ανοδικότερο ή καθοδικότερο της μήτρας. Σε μήτρα αλουμινίου, το μαγνήσιο αν και είναι αρκετά ανοδικότερο, εάν υπάρχει σε μορφή αραιού στερεού διαλύματος προσδίδει καλή αντίσταση σε διάβρωση σε θαλασσινό περιβάλλον. Οι ενδομεταλλικές ενώσεις είναι αυτές οι οποίες αποτελούν το κύριο λόγο υποβάθμισης της αντίστασης σε διάβρωση. Δημιουργούν μικρογαλβανικά κελιά με τη μήτρα, είτε γιατί είναι ανοδικότερα αυτής είτε καθοδικότερα, συμβάλλοντας στη δημιουργία τοπικών ατελειών στο προστατευτικό φιλμ της μήτρας αλουμινίου, διασπώντας την συνέχεια του. Έτσι παρουσιάζονται καταστροφικές τοπικές μορφές διάβρωσης και μεταλλουργικής διάβρωσης.

Οι ενδομεταλλικές ενώσεις είναι όμως επιθυμητές εφόσον θέλουμε να αυξήσουμε την αντοχή του κράματος πέραν της αυξημένης αντοχής του στερεού διαλύματος. Για την επίτευξη της αυξημένης αντοχής της σειράς 6xxx είναι σημαντική η κατακρήμνιση β – Mg_2Si ή Q – φάσης $Al_4Mg_8Si_7Cu_2$. Λόγω της διαφοράς των δυναμικών διάβρωσης των ενδομεταλλικών ενώσεων και της μήτρας αλουμινίου σε θαλασσινό νερό, η συμπεριφορά σε διάβρωση αλλάζει ανάλογα με το εάν τα

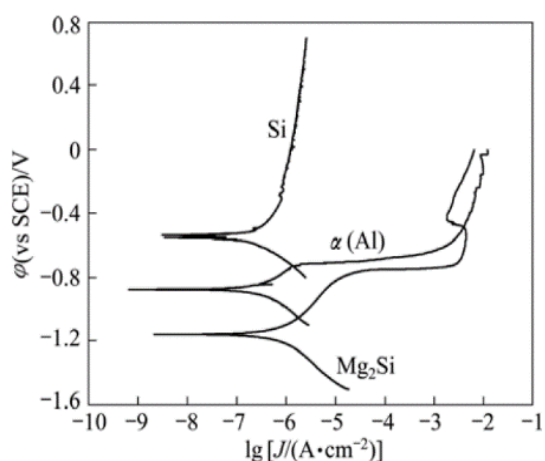
κατακρημνίσματα συμπεριφέρονται ως άνοδος ή κάθοδος. Επίσης, σημαντικό ρόλο έχει και ο τρόπος που κατακρημνίζονται αν διασκορπίζονται τυχαία στην μήτρα αλουμινίου ή εντοπίζονται στα όρια κόκκων. Έτσι η φάση ενίσχυσης είναι καθοριστικής σημασίας όχι μόνο για την αύξηση των μηχανικών ιδιοτήτων του κράματος αλλά και για σημαντική υποβάθμιση της συμπεριφοράς του σε διάβρωση (π.χ. αύξηση των σημείων έναρξης οπών, και κατακρήμνιση τους στα όρια κόκκων οδηγώντας σε ΠΚΔ). Οι ενδομεταλλικές ενώσεις που παίζουν τον κυρίαρχο ρόλο στη διάβρωση των κραμάτων αλουμινίου δxxx είναι οι ενδομεταλλικές των ενισχυτικών φάσεων, καθώς και αλουμινίδια σιδήρου Al - Fe - X (τα οποία παρευρίσκονται ως ακαθαρσίες).

Η αναλογία ποσοστού μεταξύ του μαγνησίου και του πυριτίου, παίζει σημαντικό ρόλο στη διάβρωση των κραμάτων δxxx [42]. Η αναλογία ποσοστών για τον σχηματισμό της ενισχυτικής φάσης Mg_2Si είναι 1.73:1 και η μέγιστη διαλυτότητα της φάσης είναι 1.85% και μειώνεται με την θερμοκρασία. Μετά από γήρανση, εάν ο λόγος είναι μικρότερος από ένα 1.73 έχει ως επακόλουθο την ύπαρξη πυριτίου σε περίσσεια, δημιουργώντας έτσι υψηλό αριθμό καθοδικών εγκλεισμάτων σε σχέση με τη μήτρα αλουμινίου και αυξάνοντας τις περιοχές έναρξης διάβρωσης οπών γύρω από εγκλείσματα και την εξέλιξή τους σε ΠΚΔ. Σημαντικό παράγοντα στην επίτευξη καλύτερης αντοχής παίζει και η προσθήκη του χαλκού ως κραματικό στοιχείο, που μετά από θερμική κατεργασία T6 δίνει πολύ καλά χαρακτηριστικά αντοχής, λόγω της κατακρήμνισης της ενισχυτικής φάσης Q - $Al_4Mg_8Si_7Cu_2$ στα όρια κόκκων. Όμως προωθεί τον σχηματισμό καθοδικών κατακρημνισμάτων στα όρια των κόκκων, με πιθανή συνέπεια την ΠΚΔ.1 Γι' αυτό και πολλές φορές ώστε να αποφευχθεί η ΠΚΔ απαιτείται υπεργήρανση σύμφωνα με τους χωρίς να επιτυγχάνεται η μέγιστη αντοχή [96].

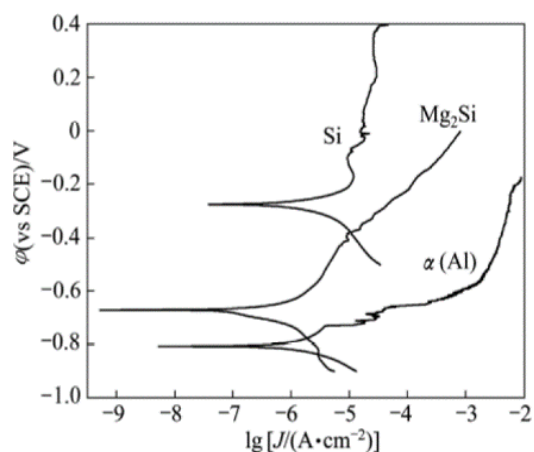
Στα κράματα δxxx ο ρόλος της ενισχυτικής φάσης Mg_2Si σε διάβρωση έχει γίνει μεγάλο αντικείμενο μελέτης καθώς υπάρχουν έρευνες οι οποίες αμφισβητούν τη συσχέτιση της φάσης Mg_2Si με ΠΚΔ, εκτός και αν εμφανίζει συνεχόμενο φιλμ [97, 98]. Επίσης υπάρχει διχογνωμία για το αν το δυναμικό διάβρωσης της φάσης Mg_2Si είναι κοντά στο δυναμικό της μήτρας αλουμινίου, ή ανοδικότερη σε θαλασσινό διάλυμα [75]. Επίσης υπάρχει διαφωνία κατά η Mg_2Si είναι υπεύθυνη εκτός από διάβρωση οπών, και για την προξένηση περικρυσταλλικής διάβρωσης λόγω της φάσης με περίσσεια πυριτίου.

Έτσι οι Zeng et al. [99] μελέτησαν τον ρόλο της Mg_2Si ενισχυτικής φάσης γήρανσης, πως κατανέμεται και το ρυθμό καθοδικών και ανοδικών αντιδράσεων για την επιδεκτικότητα ή όχι περικρυσταλλικής διάβρωσης. Μελέτησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση όταν το κλάσμα Mg προς Si είναι μεγαλύτερο από 1.73, ή μικρότερο του 1.73, (δηλαδή με περίσσεια πυριτίου), σε διάλυμα 0.6 M NaCl. Έκαναν πειράματα ποτενσιοδυναμική πόλωσης στην έναρξη της ζεύξης των μετάλλων και μετά από 312 h μέσα στο διάλυμα, παρατηρώντας παράλληλα το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος (Εικόνα 2.7.8), για κλάσμα Mg/Si μεγαλύτερο και μικρότερο του 1.73. Στην αρχή της

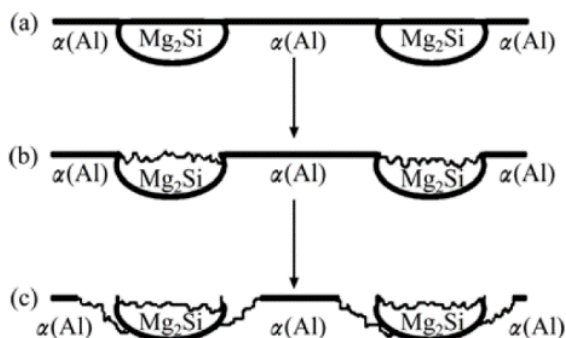
ζεύξης παρατήρησαν την καθοδική δράση του Si και την ανοδική δράση του Mg₂Si (Εικόνα 2.7.5, Πίνακας 2.6). Μετά το πέρας των 312 ωρών παρατήρησαν ότι η συμπεριφορά της ενισχυτικής φάσης άλλαξε συμπεριφορά και έγινε ευγενέστερη του αλουμινίου ενεργώντας πλέον ως κάθοδος (Εικόνα 2.7.6) λόγω της διάλυσης του μαγνησίου της ενισχυτικής φάσης για κλάσμα Mg/Si < 1.73. Για κλάσμα Mg/Si > 1.73 παρατήρησαν το ίδιο (Εικόνα 2.7.9). Παρόμοια κατά τη μελέτη καμπύλης του δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος παρατήρησαν ότι κατά την διάρκεια διάβρωσης της ενισχυτικής φάσης, η συμπεριφορά της αλλάζει και από ανοδική μετατρέπεται σε καθοδική λόγω της διάλυσης του μαγνησίου της ενδομεταλλικής, μέχρι να επικρατήσει το πυρίτιο και να αλλάξει η συμπεριφορά του δυναμικού διάβρωσης (Εικόνα 2.7.9). Αυτή η μεταβολή περιγράφεται στο σχηματικό διάγραμμα του μηχανισμού στις Εικόνες 2.7.10, 2.7.7 αντίστοιχα για περιεκτικότητες Mg/Si (> και < 1.73 αντίστοιχα). Έτσι συμπεράναν ότι στα όρια κόκκων λόγο Mg/Si > 1.73 η κατακρήμνιση της φάσης Mg₂Si είναι μη συνεχής, δείχνοντας μη επιδεκτικότητα σε ΠΚΔ σε αντίθεση με το κλάσμα < 1.73 όπου λόγω της διάβρωσης της μήτρας περίξ των σωματιδίων πυριτίου και μετέπειτα της φάσης Mg₂Si στα όρια κόκκων υποδεικνύει επιδεκτικότητα σε ΠΚΔ.



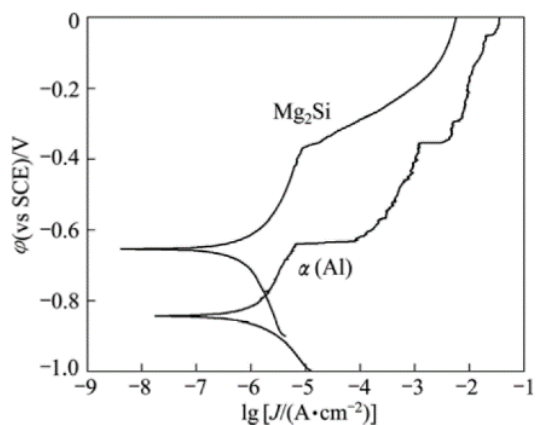
Εικόνα 2.7.5 Καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης επιμέρους Al, Si και Mg₂Si σε διάλυμα 3.5% NaCl στην αρχή [99].



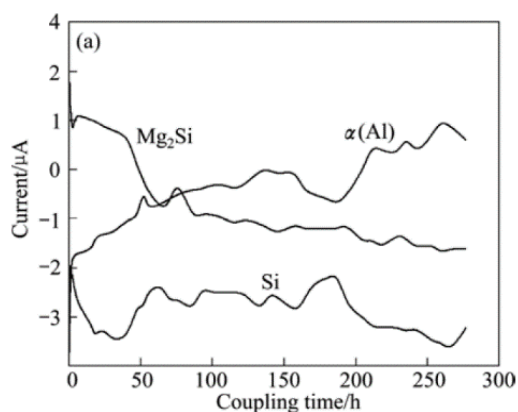
Εικόνα 2.7.6 Καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης επιμέρους Al, Si και Mg₂Si σε Mg₂Si-α(Al)-Si σύστημα σύζευξης μετά από 312 ώρες μέσα σε διάλυμα NaCl [99].



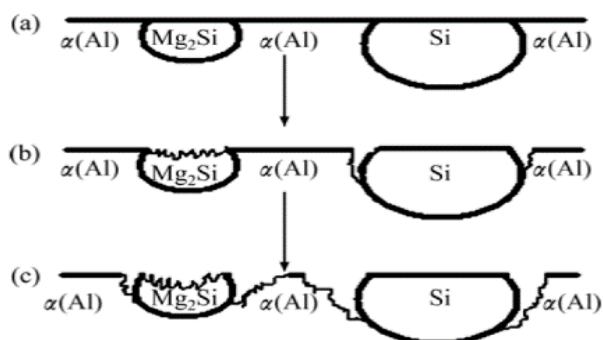
Εικόνα 2.7.10 Σχηματικό διάγραμμα μηχανισμού λειτουργίας κατακρμνησμάτων Mg_2Si σε κράμα $Al-Mg-Si > 1.73$: α) Mg_2Si σωματίδια κατά μήκος ορίου κόκκων β) διάβρωση που ξεκινάει απ τα σωματίδια Mg_2Si αρχικά γ) διάβρωση της μήτρας Al περιφεριακά των διαβρωμένων Mg_2Si σε μετέπειτα στάδιο [99].



Εικόνα 2.7.9 Καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης Al και Mg_2Si σε $Mg_2Si-\alpha(Al)$ σύστημα σύζευξης μετά από 312 ώρες μέσα σε διάλυμα $NaCl$ [99].



Εικόνα 2.7.8 Δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος συζευγμένου ρεύματος Al , Si και Mg_2Si σε $Mg_2Si-\alpha(Al)-Si$ σύστημα σύζευξης [99].



Εικόνα 2.7.7 Σχηματικό διάγραμμα μηχανισμού λειτουργίας σωματιδίων Mg_2Si και Si σε κράμα $Al-Mg-Si < 1.73$: α) Mg_2Si και Si σωματίδια κατά μήκος ορίου κόκκων β) διάβρωση που ξεκινάει απ τα σωματίδια Mg_2Si και περιφεριακά των σωματιδίων Si στην μήτρα αλουμινίου αρχικά γ) περιφεριακά των σωματιδίων Mg_2Si και Si στην μήτρα αλουμινίου σε μετέπειτα στάδιο [99].

Πίνακας 2.6 Παράμετροι διάβρωσης Al, Si, Mg₂Si σε διάλυμα 3.5% NaCl αρχικά [99].

Phase	ϕ_{corr} (vs SCE)/V	J /(A·cm ⁻²)	R_p /(Ω·cm ²)
α(Al)	-0.8761	7.674×10^{-7}	3.3994×10^4
Mg ₂ Si	-1.1598	1.282×10^{-6}	2.0342×10^4
Si	-0.5470	1.912×10^{-7}	1.3644×10^5

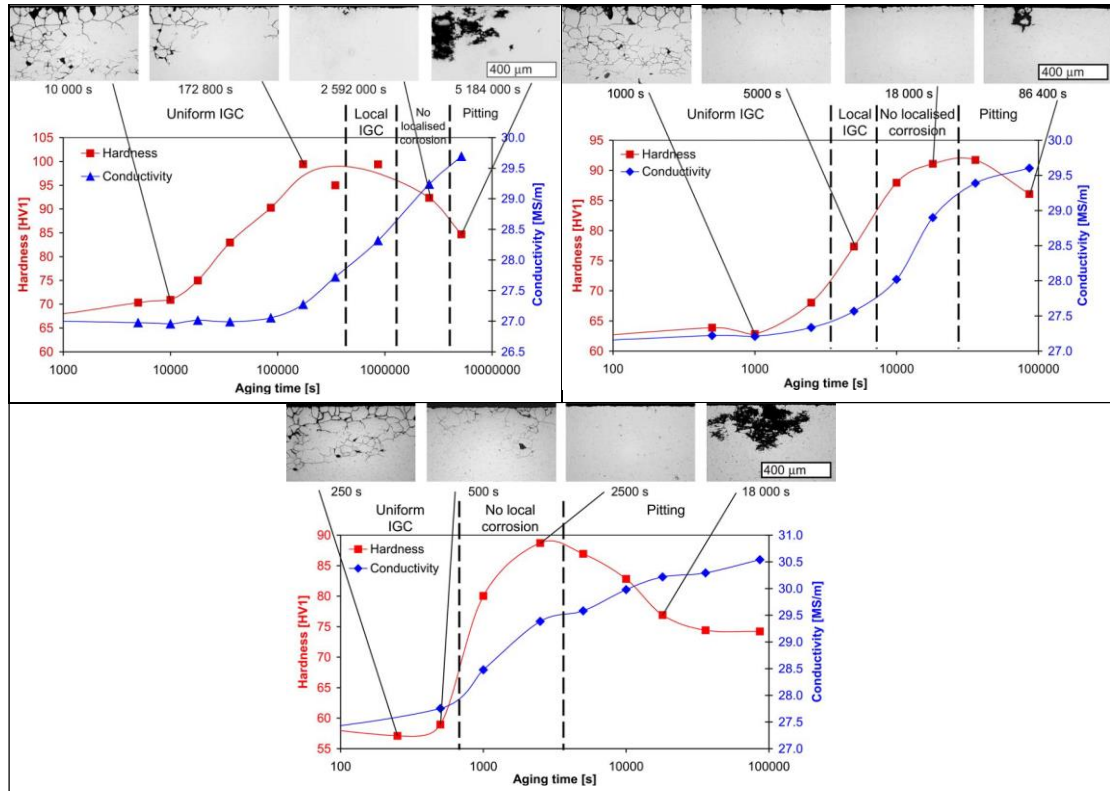
Οι Zhu et al. [100] μελέτησαν τη συμπεριφορά του αλουμινίου 6061 T6 σε 3.5% NaCl μετά από θερμική κατεργασία διαλυτοποίησης σε 525, 535, 545, 555 °C και μελέτησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση για τις διάφορες θερμοκρασίες. Παρατήρησαν ότι οι κύριες ενδομεταλλικές είναι της μορφής Mg₂Si και Al-Fe-Si μέσω αναλύσεων SEM, EDS, XRD. Λόγω των θερμικών κατεργασιών παρατήρησαν την ποσοτική μεταβολή των σωματιδίων σε σχήμα U για τις ενώσεις Al-Fe-Si με ελάχιστη αυτή των 535 °C και μετ' έπειτα σημαντική αύξηση στην κατακρήμνισή τους ποσοτικά και σε μέγεθος στην προς μελέτη επιφάνεια. Παράλληλα πραγματοποίησαν πειράματα ποτενσιοδυναμικής πόλωσης αποτυπώνοντας τη διαφορά στα καθοδικά ρεύματα από τις καμπύλες, οι οποίες οφείλονται στις καθοδικές φάσεις Al-Fe-Si και υπολόγισαν τα ρεύματα διάβρωσης (I_{corr}) για τις διάφορες θερμοκρασίες επιβεβαιώνοντας τα συμπεράσματα που έβγαλαν από τα πειράματα SEM- EDS με ελάχιστη τιμή ρεύματος στην θερμοκρασία των 535 °C και αύξηση με την περαιτέρω αύξηση της θερμοκρασίας διαλυτοποίησης.

Οι Kairy et al. [101] μελέτησαν κράμα Al-Mg-Si-(Cu) με ηλεκτροχημικές δοκιμές σε απαερωμένο διάλυμα 0.1 M NaCl χρησιμοποιώντας αέριο Ar. Παρατήρησαν την μείωση του ρυθμού μετασταθών οπών με την αύξηση της περιεκτικότητας σε χαλκό.

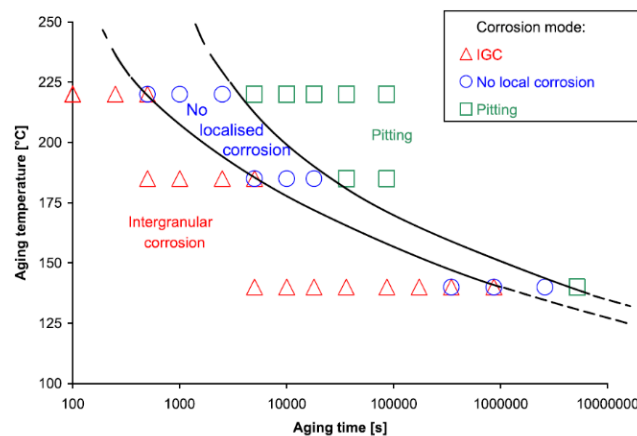
Οι Guillaumin et al. [102] μελέτησαν τους μηχανισμούς διάβρωσης στο κράμα Al 6056 – T6, σε 1 M NaCl (pH = 6) σε κατάσταση γήρανσης και υπεργήρανσης T6 και T78 αντίστοιχα. Στην T6 παρατήρησαν λιγότερα σημεία έναρξης οπών, αλλά μετά την ανάπτυξη αυτών παρατηρήθηκε δημιουργία δικτύου ΠΚΔ. Μετά από υπεργήρανση (T78), παρατήρησαν την μη επιδεκτικότητα σε ΠΚΔ λόγω της ύπαρξης της ενισχυτικής φάσης κατανεμημένης και εντός των κόκκων.

Οι Svenningsen et al. [97] με επιταχυνόμενες δοκιμές διάβρωσης (Accelerated corrosion testing) μελέτησαν κράματα δxxx με χαμηλή και υψηλή περιεκτικότητα χαλκού και με περίσσεια πυριτίου σε T4 και T6 ΘΚ, με σκοπό την διερεύνηση της συμπεριφορά σε διάβρωση των κραμάτων ταυτόχρονα σε σχέση μεταξύ τους και σε σχέση με την ανταπόκριση στους τρόπους θερμικών κατεργασιών με ψύξη σε αέρα και νερό, μετά την γήρανση. Τα υψηλά σε χαλκό δοκίμια ήταν επιδεκτικά σε ΠΚΔ με αυτά που ψύχθηκαν σε αέρα να είναι περισσότερο επιδεκτικά σε ΠΚΔ με την Q - Al₄Mg₈Si₇Cu₂ φάση ενίσχυσης να εμφανίζεται κατά κόρον. Τα χαμηλά σε ποσότητα

χαλκού δεν έδειξαν ΠΚΔ. Σε επόμενη έρευνά τους [103], οι ανωτέρω συγγραφείς μελέτησαν σε κράμα Al-Mg-Si με ποσοστό χαλκού 0.13% και περίσσεια πυριτίου, την επίδραση των συνθηκών γήρανσης μετά από εξώθηση (με διαφορετικούς χρόνους γήρανσης από: 100 s - 60 d, θερμοκρασίες γήρανσης: 140, 185, 220 °C) στη σκληρότητα και τη μορφή διάβρωσης. Στους 140 °C γήρανσης παρατήρησαν αρχικά ομοιόμορφη περικρυσταλλική διάβρωση. Με την πάροδο του χρόνου παρατήρησαν μη επιδεκτικότητα σε ΠΚΔ, χωρίς εμφάνιση τοπικής διάβρωσης με ταυτόχρονη σκλήρυνση των κραμάτων. Στους °C εμφάνισαν τοπική διάβρωση με εντονότερα φαινόμενα με το πέρας του χρόνου με παράλληλη μείωση της σκληρότητας μετά από ένα χρονικό διάστημα. Στην 3^η θερμική κατεργασία παρατηρήθηκε μικρό χρονικό περιθώριο χωρίς εμφάνιση διάβρωσης, στη συνέχεια πιθανότητα τοπικής ΠΚΔ και σε μεγαλύτερους χρόνους την εμφάνιση μόνο διάβρωσης οπών. Έτσι συμπέραναν ότι η ΠΚΔ οφείλεται στην διάλυση χαλκού στα όρια κόκκων με την παράλληλη παρουσία ενισχυτικής φάσης Q, δημιουργώντας έτσι μια συνεχή καθοδική επιφάνεια σε σχέση με την παρακείμενη ζώνη εξάντλησης διαλυμένων ουσιών. Ανέδειξαν την σημασία της γήρανσης στην σκλήρυνση του κράματος (Εικόνα 2.7.11), διαφορισμό χαλκού, στην κατακρήμνιση των ενδομεταλλικών, και κατά συνέπεια στην συμπεριφορά σε διάβρωση (Εικόνα 2.7.12).



Εικόνα 2.7.11 Σκληρότητα, ηλεκτρική αγωγιμότητα και επιδεκτικότητα σε διάβρωση σε συνάρτηση με τον χρόνο τεχνητής γήρανσης στους i) 140°C ii) 185°C iii) 220°C [103].



Εικόνα 2.7.12 Επίδραση τεχνητής γήρανσης στο μηχανισμό διάβρωσης [103].

Στα κράματα AA 6xxx για την επίτευξη της αντοχής, ολκιμότητας και αντίστασης σε διάβρωση έχει γίνει ιδιαίτερη έρευνα λόγω της μαζικής παραγωγής και προτίμηση διαφορετικών συστάσεων ανάμεσα στην Ευρώπη και στην Βόρεια Αμερική. Στην Ευρώπη υπάρχει μεγάλη προτίμηση σε κράματα AA 6xxx μη στοιχειομετρικής αναλογίας Mg/Si με περίσσεια πυριτίου χωρίς την ύπαρξη χαλκού, ενώ σε αντίθεση με την Βόρεια Αμερική χρησιμοποιούνται κράματα με επιλογή στοιχειομετρικού λόγου για την δημιουργία της Mg_2Si φάσης και επιλογή προσθήκης χαλκού έως 0,4% για την επίτευξη των αντίστοιχων επιθυμητών ιδιοτήτων [104].

Έτσι οι Liang et al. [105] έκαναν μια συστηματική προσπάθεια να συγκρίνουν την αντίσταση σε διάβρωση και τις μορφές διάβρωσης κραμάτων με διαφορετικές περιεκτικότητες όσον αφορά στον λόγο μαγνησίου/πυριτίου, με παράλληλη ύπαρξη ή μη ποσότητας χαλκού μέσα στο κράμα μετά από διάφορες θερμικές κατεργασίες. Παρήγαγαν 9 κράματα (A-I) με 3 από αυτά σε περίσσεια πυριτίου (A-C), 3 σε μικρή περίσσεια πυριτίου (D-F) και 3 με περίσσεια μαγνησίου (G-I) εκ των οποίων τα A, D, G χωρίς ύπαρξη χαλκού, τα B, E, H με χαμηλά ποσοστά χαλκού (0.30-0.35%) και τα C, F, I με υψηλά ποσοστά χαλκού (0,93-0,89%). Εφαρμόστηκαν θερμικές κατεργασίες σε συνθήκες φυσικής γήρανσης, σε συνθήκες τεχνητής υπογήρανσης, γήρανσης και υπεργήρανσης (για 0,5 h, 10 h και 200 h αντίστοιχα) σε όλα τα κράματα και τα σύγκριναν μεταξύ τους πραγματοποιώντας πειράματα ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε 0,1M NaCl, και πειράματα απώλειας μάζας. Παρατήρησαν ότι με την προσθήκη του χαλκού ή του πυριτίου, τα δυναμικά διάβρωσης (E_{corr}) έχουν μετατόπιση σε πιο ευγενείς τιμές με το μέγεθος της μετατόπισης να αυξάνεται με την αύξηση του ποσοστού χαλκού.

Αντίστοιχα συμβαίνει με τις τιμές του δυναμικού οπών, οι οποίες μετατοπίζονται σε πιο ευγενείς τιμές χωρίς να σημαίνει καλύτερη αντίσταση σε διάβρωση, από την ανάλυση των βυθισμένων δειγμάτων. Επίσης παρατηρήθηκε πως το δυναμικό οπών μειώνεται με το πέρασμα του χρόνου γήρανσης. Η προσθήκη του χαλκού φέρεται να είναι κυρίως υπεύθυνη για την υποβάθμιση της αντίστασης σε διάβρωση με κύρια μορφή ΠΚΔ, σε σχέση με τα κράματα χωρίς χαλκό ανεξαρτήτως περιεκτικότητας πυριτίου, με κύρια μορφή διάβρωση οπών. Σε αυτά που περιείχαν χαλκό καλύτερη συμπεριφορά μετά την γήρανση έδειξαν τα κράματα που είχαν περίσσεια μαγνησίου. Στα κράματα χωρίς χαλκό, καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση μετά την υπεργήρανση παρατηρήθηκε στα δοκίμια με μικρότερη περιεκτικότητα πυριτίου από τα τρία κράματα, καθώς με την αύξηση πυριτίου φαίνεται η μετατόπιση της καθοδικής καμπύλης ποτενσιοδυναμικής πόλωσης προς τα δεξιά, δηλαδή την αύξηση των καθοδικών αντιδράσεων και τον υπολογισμό υψηλότερου i_{corr} σε αυτό. Όσο για του χρόνους γήρανσης έδειξαν πως όλα τα δοκίμια με φυσική γήρανση έχουν την καλύτερη αντίσταση σε διάβρωση και αυξάνεται η επιδεκτικότητα σε διάβρωση κατά την διάρκεια της τεχνητής γήρανσης. Για τις συνθήκες υπεργήρανσης μερικά δείγματα έδειξαν καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση σε ηλεκτροχημικές δοκιμές, ωστόσο από τις δοκιμές εμβάπτισης φάνηκε ότι η υπεργήρανση είναι επιβλαβής λόγω των διαφορετικών μορφών διάβρωσης που αναπτύσσονται (Πίνακας 2.7).

Πίνακας 2.7 Μορφές διάβρωσης για τις διάφορες καταστάσεις γήρανσης [105].

Results from immersion testing in 0.1 M NaCl of the studied alloys aged at 170 °C for different times.

Alloys	Corrosion mode			
	NA	UA	PA	OA
Alloy A	Slight pitting	Slight pitting	Slight pitting	Moderate pitting
Alloy D	Slight pitting	Slight pitting	Slight pitting	Moderate pitting
Alloy G	Slight pitting	Slight pitting	Slight pitting	Slight pitting
Alloy B	Moderate pitting	Moderate pitting	Severe pitting	Localised IGC
Alloy E	Slight pitting	Slight pitting	Moderate pitting	Moderate pitting
Alloy H	Slight pitting	Slight pitting	Moderate pitting	Moderate pitting
Alloy C	Moderate pitting	Localised IGC	Uniform IGC	Uniform IGC
Alloy F	Moderate pitting	Slight localised IGC	Localised IGC	Uniform IGC
Alloy I	Moderate pitting	Moderate pitting	Moderate pitting	Localised IGC

NA: naturally-aged; UA: under-aged; PA: peak-aged; OA: over-aged.

2.7.3 Γενικά χαρακτηριστικά της 3D εκτύπωσης και πως μπορούν να επηρεάσουν τη συμπεριφορά σε διάβρωση των μεταλλικών κραμάτων ανάλογα τις τεχνικές προσθετικής κατασκευής.

Η τρισδιάστατη εκτύπωση είναι μια πολύπλοκη διαδικασία στην οποία η οποιαδήποτε μεταβολή στην αλλαγή των παραμέτρων (εισροή θερμότητας ταχύτητα εκτύπωσης) μπορεί να έχει άμεσο αντίκτυπο τόσο μακροσκοπικά όσο και μικροσκοπικά με κατ' επέκταση αντίκτυπο στην αντίσταση σε διάβρωση.

Στη μεταλλική τρισδιάστατη εκτύπωση για την ανάπτυξη του προς παραγωγή αντικειμένου είναι απαραίτητη η χρήση υποστρώματος, το οποίο είναι συνήθως διαφορετικό από το προς εκτύπωση αντικείμενο. Έτσι δημιουργείται διεπιφάνεια ανάμεσα στην επιφάνεια και στο εσωτερικό του υλικού που οδηγεί σε βαθμιδωτή κατανομή τάσης και παραμόρφωσης καθώς και χημικές ετερογένειες. Στις διαδικασίες εκτύπωσης με καλώδιο πλήρωσης έχει παρατηρηθεί μεγάλη διακύμανση στην μικροσκληρότητα σε πολύ μικρές περιοχές, ανάλογα με το αν αυτές είναι στο εσωτερικό των στρωμάτων εναπόθεσης (χαμηλή σκληρότητα) ή στα όρια των στρώσεων εναπόθεσης (υψηλή σκληρότητα) [106]. Επίσης έχουν παρατηρηθεί και διαφορές στην μικροσκληρότητα και κατά την ανάπτυξη του δοκιμίου σε ύψος. Αυτές οι διαφορές της σκληρότητας με τοπικές εναλλαγές σκληρότητας μπορούν να είναι κομβικής σημασίας για την αύξηση της διάβρωσης ή και εργοδιάβρωσης (καθώς η τοπική σκληρότητα είναι συνυφασμένη με τάσεις). Από τις μεγαλύτερες προκλήσεις της μεταλλικής 3-d εκτύπωσης είναι οι παραμορφώσεις κατά την στερεοποίηση και οι παραμένουσες τάσεις, οι οποίες αποτελούν μείζον σημασία και για τη συμπεριφορά σε διάβρωση. Δημιουργούνται κατά την επαναλαμβανόμενη παροχή υψηλής θερμότητας (τήξης) και την ταχεία στερεοποίηση και ψύξη στα εναποτιθέμενα στρώματα “μεταπηδώντας” από υψηλές σε χαμηλές θερμοκρασίες με εκθετικό ρυθμό. Αυτού του είδους οι παραμένουσες τάσεις είναι κάτι καινούργιο στην μεταλλουργία σε σχέση με τους συμβατικούς τρόπους κατασκευής. Έτσι οι παραμένουσες τάσεις σε συνεργία με την ύπαρξη πορώδους μπορούν να παίξουν καθοριστικό ρόλο στην εργοδιάβρωση, με απρόσμενη συμπεριφορά λόγω της μη συμβατικής κατασκευής και της μη ύπαρξης μοντέλων για την τεχνογνωσία του AM [107].

Χαρακτηριστικό της δομής κατά την δημιουργία αντικειμένου είναι η ύπαρξη μάκρο και μικροπορώδους [108]. Εφόσον αυτό είναι σε ποσοστό-μέγεθος το οποίο δεν μπορεί να χαρακτηριστεί ως αστοχία υλικού, το πορώδες μπορεί να χαρακτηριστεί ως “έτοιμες οπές” προς ανάπτυξη. Εντός του πορώδους μπορεί να δημιουργηθούν οι προϋποθέσεις για διακριτές και ηλεκτροχημικές συνθήκες, οι οποίες γρήγορα μπορούν να εξελιχθούν σε οπές και ίσως σε γρήγορη σταθερή ανάπτυξη. Ύπαρξη ή εφαρμογή τάσεων θα οδηγήσει σε εργοδιάβρωση. Βασικός παράγοντας πέραν της ύπαρξης του πορώδους είναι και η κατανομή των πόρων καθώς κατά την διάρκεια της εναπόθεσης το πορώδες συγκεντρώνεται κυρίως στα όρια της λίμνης τήξης, ανάλογα τον τρόπο εκτύπωσης (σύρμα ή πούδρα). Έτσι η επιλεκτική αυτή κατανομή του πορώδους μπορεί να ευνοήσει με την ανάπτυξη ΠΚΔ και με συνεργία τάσεων την ανάπτυξη και περικρυσταλλικής εργοδιάβρωσης.

Από μικροσκοπικής άποψης η 3-d εκτύπωση είναι μια διαδικασία που εμφανίζει πολλές ανισοτροπίες και ανομοιογένειες στη μικροδομή. Ανάλογα με την τεχνολογία που χρησιμοποιείται για την τρισδιάστατη εκτύπωση, το μέγεθος των κόκκων μπορεί να είναι παρόμοια αν χρησιμοποιείται πούδρα ως υλικό εκτύπωσης. Στην περίπτωση αυτή το μέγεθος των κόκκων να εξαρτάται από το μέγεθος της πούδρας αλλά παρουσιάζει και διακυμάνσεις. Εάν η πρώτη ύλη εκτύπωσης είναι σύρμα, τότε αναπτύσσονται κόκκοι με διαφορετικά μεγέθη κατά την διάρκεια της απόθεσης των διαδοχικών στρωμάτων. Οι μικροί κόκκοι αναπτύσσονται στα όρια στρωμάτων και μεγαλύτεροι αναπτύσσονται στο εσωτερικό των στρωμάτων εναπόθεσης. Οι μικρότεροι κόκκοι συνήθως περιέχουν υψηλότερες παραμορφώσεις με συνέπεια προώθηση δημιουργίας κελιών τάσης στα όρια στρωμάτων (μικροί κόκκοι (άνοδος) – μεγάλοι κόκκοι στο εσωτερικό στρωμάτων (κάθοδος)) και εργοδιάβρωση. Ακόμη, λόγω του τρόπου ανάπτυξης του δοκιμίου κατά την γρήγορη στερεοποίηση σε δενδριτικές δομές, παρουσιάζεται το πρόβλημα του χημικού διαφορισμού. Πιο αναλυτικά, κατά την ταχεία στερεοποίηση τα στοιχεία υψηλού σημείου τήξης στερεοποιούνται πρώτα και συγκεντρώνονται στο κέντρο των δενδριτών ή των κόκκων με εκθετική μεταβολή της σύστασης προς τα μεσοδενδρειακά όρια ή όρια κόκκων, στα οποία μπορούν να εμπλουτιστούν με στοιχεία χαμηλότερου σημείου τήξης. Ο διαφορισμός σε απόσταση μικρομέτρων προωθεί τη γαλβανική διάβρωση και τοπικές μορφές διάβρωσης. Πέραν του μικροδιαφορισμού, έχει παρατηρηθεί κατά την διάρκεια της στερεοποίησης σχηματισμό οξειδίων, νιτριδίων, καρβιδίων (ανάλογα το κράμα που χρησιμοποιείται) κ.α., τα οποία μπορεί να είναι υπεύθυνα για την διαβρωτική υποβάθμιση του κράματος. Οι παραπάνω ενώσεις δεν παρουσιάζονται στο εσωτερικό της δομής κράματος στους συμβατικούς τρόπους παραγωγής [109].

Όλοι αυτοί οι παράγοντες δεν μπορεί να αφήσουν ανεπηρέαστη την επιφάνεια του εκτυπωμένου αντικειμένου, εφόσον αυτό δεν έχει υποστεί κάποια μηχανική επεξεργασία ή κάποιου είδους επικάλυψη. Έτσι το πορώδες, ο μικροδιαφορισμός της επιφάνειας, οι δομικές ανομοιογένειες και η τραχύτητα της επιφάνειας είναι παράγοντες οι οποίοι παίζουν σημαντικό ρόλο στην διαβρωτική υποβάθμιση του

κράματος καθώς μεταξύ άλλων δημιουργούν ανομοιογένεια οξειδωτικού φιλμ. Μετά την παραγωγή του αντικειμένου, μπορούν να εφαρμοστούν θερμικές κατεργασίες για την εξάλειψη ανεπιθύμητων δευτερογενών φάσεων, παραμενουσών τάσεων, απόκλισης μεγέθους κόκκων κ.α., τα οποία είναι επιβλαβή για τη δομή και συμπεριφορά σε διάβρωση του αντικειμένου. Όμως οι Θ.Κ. μπορούν να επηρεάσουν τη γεωμετρία του αντικειμένου ή να οδηγήσει σε κατακρήμνιση καινούργιων φάσεων [107].

2.7.3.1 Διάβρωση κραμάτων Al που έχουν παρασκευαστεί με τεχνικές προσθετικής κατασκευής

Στη μεταλλική τρισδιάστατη εκτύπωση αναπόσπαστο κομμάτι πέραν των μηχανικών ιδιοτήτων σε σχέση με το βάρος του, είναι και η αντίσταση σε διάβρωση. Έτσι για να επιτευχθεί η αντικατάσταση των παραδοσιακών τεχνικών από τη 3-d εκτύπωση, θα πρέπει η αντίσταση σε διάβρωση να είναι αν όχι καλύτερη, τουλάχιστον κοντά στην αντίσταση σε διάβρωση των κραμάτων αλουμινίου που έχουν παρασκευαστεί με συμβατικές τεχνικές ή να εφαρμοστούν τρόποι αντιμετώπισης των υποβαθμισμένων ιδιοτήτων (π.χ. επικαλύψεις ή τελικό φινίρισμα). Επίσης ανάλογα με την τεχνολογία ανάπτυξης των τρισδιάστατων αντικειμένων, έχει μεγάλη σημασία η μικροδομή που σχηματίζεται, πέραν του πορώδους, παραμενουσών τάσεων κ.α., καθώς σε κάποιες τεχνικές υπάρχει απουσία ενδομεταλλικών ενώσεων και σε κάποιες άλλες σχηματίζονται ενδομεταλλικές ενώσεις οι οποίες δεν παρατηρούνται με τους συμβατικούς τρόπους παρασκευής των κραματικών στοιχείων.

Οι Torbati-Sarraf et al. [110] σύγκριναν την αντίσταση σε διάβρωση σε 0.5M NaCl ανάμεσα σε συμβατικό εξωθημένο Al 6061 T6 και σε Al 6061 το οποίο δημιουργήθηκε με τεχνολογία RAM2 (Reactice Additive Manufacturing) μέσω διαδικασίας laser powder bed fusion. Στην τεχνολογία αυτή χρησιμοποιήθηκε και μίγμα B₄C με ενώσεις πλούσιες σε τιτάνιο (Ti) για τον έλεγχο εκλέπτυνσης κόκκων. Διενεργήθηκαν μελέτες παρατήρησης μικροδομής καθώς και ηλεκτροχημικές δοκιμές για την διερεύνηση των προς διερεύνηση παραμέτρων. Το μέσο μέγεθος κόκκων στο εξωθούμενο μέταλλο ήταν 17.2 ± 6.1 μm ισοαξονικοί κόκκοι, ενώ το μέσο μέγεθος κόκκων του RAM μετάλλου ήταν 1.4 ± 0.7 μm, επίσης ισοαξονικοί. Οι κύριες ενδομεταλλικές στο εξωθούμενο ήταν AlFe₃(Si) και Mg₂Si ενώ στο RAM παρατηρήθηκε κυρίως η ύπαρξη Mg₂Si καθώς και οι ενώσεις Ti με απουσία όμως ενδομεταλλικών Al-Fe, οι οποίες υπάρχουν πάντα στα κράματα αλουμινίου ως ακαθαρσίες στις παραδοσιακές μεθόδους κατασκευής. Τα ηλεκτροχημικά πειράματα (εμπέδησης και κυκλικής ποτενσιοδυναμικής πόλωσης), έδειξαν στους αρχικούς χρόνους έκθεσης καλύτερη αντίσταση σε διάβρωση των δειγμάτων με RAM σε σχέση με τα εξωθούμενα. Με το πέρασ του χρόνου (10 d) φάνηκε η διαβρωτική υποβάθμιση των δειγμάτων RAM. Φάνηκε η αρχική ανώτερη διαβρωτική συμπεριφορά λόγω της ανάπτυξης του οξειδωτικού φιλμ του RAM αλλά στη συνέχεια οι προσμίξεις για την εκλέπτυνση των κόκκων λειτούργησαν ως καθοδικές περιοχές δημιουργώντας έτσι τις

προϋποθέσεις για σοβαρή τοπική γαλβανική διάβρωση που μπορεί να οδηγήσει σε υποβοηθούμενη ρωγμάτωση και αστοχία .

Οι Leon et al. [111] μελέτησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση ανάμεσα σε κράμα AlSi10Mg κατασκευασμένο με Selective Laser Melting (SLM) σε σύγκριση με το αντίστοιχο συμβατικό χυτό κράμα A360.2 κατασκευασμένο με χύτευση βαρύτητας. Διενέργησαν πειράματα εμβάπτισης σε 3.5%NaCl για 15 έως και 45 d, πειράματα ποτενσιοδυναμικής πόλωσης με παράλληλη παρατήρηση μέσω ηλεκτροσκεδαζόμενης ακτινοβολίας (SEM) για την παρατήρηση της μικροδομής και τις μορφές διάβρωσης καθώς και μελέτη περίθλασης ακτίνων -x (RD) για την ταυτοποίηση των διάφορων φάσεων. Παρατήρησαν σημαντικά μικρότερο αριθμό οπών στο SLM κράμα, με παρόμοια όμως απώλεια μάζας συμπεραίνοντας ότι το βάθος οπών στο SLM είναι μεγαλύτερο. Επίσης παρατήρησαν ότι τα φαινόμενα διάβρωσης στο χυτό κράμα εντοπίζονται στα ελαττώματα χύτευσης και γύρω από τις ενδομεταλλικές ενώσεις Al-Fe-Si ενώ στην SLM εμφανίζονται κατά μήκος της λίμνης τήξης κατά την οποία δημιουργείται πορώδες. Κατά την ποτενσιοδυναμική πόλωση φαίνεται η ελαφρώς καλύτερη συμπεριφορά του SLM, η οποία πιθανόν να οφείλεται στην διαφορά των κραματικών μετάλλων που χρησιμοποιήθηκαν καθώς το χυτό έχει παραπάνω περιεκτικότητα Fe-Mn ως αποτέλεσμα διαφορετική μικροδομή και παρουσία ατελειών.

Οι Revilla et al. [112] μελέτησαν τη συμπεριφορά σε διάβρωση του SLM κράματος Al-Si10-Mg σε σχέση με χυτό κράμα AA 4420. Για την καλύτερη κατανόηση της μικροδομής και της διάβρωσης λόγω της νέας τεχνολογίας, πέραν ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε 0.1 M NaCl έκαναν και πειράματα εμβάπτισης για επιφανειακή παρατήρηση της διάβρωσης μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (SEM) καθώς και πειράματα Scanning Kelvin Probe Force Microscopy (SKPFM). Στο δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος παρατήρησαν γρήγορη σταθεροποίηση του δυναμικού το οποίο απέδωσαν στην σταθερότητα του παθητικού φιλμ. Επίσης παρατήρησαν σταθερό E_{corr} κατά την διάρκεια της ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε όλα τα SLM δείγματα, το οποίο πιθανότατα οφείλονταν στην ίδια χημική σύσταση. Το χυτό κράμα ανέπτυξε διάβρωση οπών στο αλουμίνιο αποκαλύπτοντας τις φάσεις πυριτίου. Μικρές διαφορές στα Z-X και X-Y επίπεδα κατά την ανοδική πόλωση οφείλονταν πιθανόν στο επιφανειακό πορώδες και την τραχύτητα γεγονός που μπορεί να επηρεάσει τη ποτενσιοδυναμική συμπεριφορά λόγω την ανομοιογενούς ανάπτυξης του προστατευτικού φιλμ. Λόγω της μη συμβατικής ανάπτυξης της μικροδομής SLM, μέσω της ανάλυσης των διαβρωμένων δειγμάτων με SEM παρατηρήθηκε ένα ασύνηθες δίκτυο αποτελούμενο από πυρίτιο στις διαβρωμένες περιοχές, με κύριες περιοχές διάβρωσης στα όρια λίμνης τήξης. Το δίκτυο επεκτεινόταν στις γειτονικές περιοχές με επιλεκτική διάλυση του αλουμινίου μέσω μηχανισμού οπών. Επίσης παρατήρησαν και ρωγμές. Μέσω πειραμάτων εμβάπτισης και μικροσκοπίας SKPFM παρατήρησαν την έναρξη της διάβρωσης στα όρια λίμνης τήξης λόγω ύπαρξης εντοπισμένου πορώδους. Επίσης μετρήθηκε μεγάλη διαφορά κατανομής δυναμικών ανάμεσα στο δυναμικό αλουμινίου – πυριτίου στα όρια

λίμνης σε σχέση με το εσωτερικό των στρώσεων, δημιουργώντας έτσι πιο ευνοϊκές συνθήκες για ανάπτυξη γαλβανικού ζεύγους και έναρξη της διάβρωσης. Επίσης ανέδειξε ότι το μέγεθος της πούδρας σχετίζεται με το μέγεθος των κόκκων, δηλαδή κατά την χρήση πούδρας με μεγαλύτερο πάχος παρατήρησε ανάπτυξη μεγαλύτερων, σε μέγεθος, κόκκων.

Οι Rubben et al. [113] λόγω της ασυνήθιστης δομής που εμφανίζουν τα κράματα SLM, εφάρμοσαν θερμικές κατεργασίες τεχνητής γήρανσης στους 170 °C για 6 h, ανακούφιση τάσεων για 2 h στους 250 °C και 300 °C, ώστε να μελετήσουν την επίδραση των ΘΚ στους μετασχηματισμούς της μικροδομής και τη συμπεριφορά σε διάβρωση. Μετά τις θερμικές κατεργασίες, η γήρανση στους 170 °C δεν οδήγησε σε κάποια αλλαγή στην μικροδομή με ινώδες δίκτυο, με την κατεργασία ανακούφισης τάσεων στους 250 °C (SR250), να οδηγεί σε “σπάσιμο” του ινώδες δικτύου πυριτίου με δημιουργία σωματιδίων κατακρήμνισης, με αυτά στα όρια λίμνης τήξεως να είναι μεγαλύτερα σε μέγεθος. Η ανακούφιση τάσεων στους 300 °C (SR300) αύξησε την κατακρήμνιση ώστε το συνεχές φιλμ του πυριτίου μετασχηματίστηκε σε ένα δίκτυο από κατακρημνίσματα. Η μεγάλη συγκέντρωση του πυριτίου παραμένει στα όρια της λίμνης τήξεως ανεξαρτήτως αλλαγής μικροδομής λόγω της ΘΚ. Όμως παρουσιάστηκε διαφορά στα συγκέντρωση του μαγνησίου που από συσσωρευμένη στα όρια της λίμνης τήξης, παρουσίασε ομοιόμορφη κατανομή κατά την SR300 θερμική κατεργασία με πιθανή την δημιουργία ενώσεων φάσης Mg-Si. Η μορφή διάβρωσης που παρατηρήθηκε για τα Μη-ΘΚ και αυτά με ΘΚ SR170 ήταν η ίδια, μετά από παρατήρηση στο SEM, καθώς οπτικά δεν φαινόταν η έναρξη διάβρωσης κατά τη διαδικασία ανοιχτού κυκλώματος, παρουσιάζοντας έναρξη της διάβρωσης στα όρια λίμνης τήξης και ρωγμές στην θερμοεπηρεαζόμενη ζώνη. Τα κράματα που υπέστησαν ΘΚ SR300 παρουσίασαν χαρακτηριστικά τοπικής διάβρωσης με βαθιά διεισδυτική ικανότητα παρατηρούμενη από το οπτικό μικροσκόπιο, με απουσία ρωγμών. Τα δοκίμια που υπέστησαν ΘΚ SR250 παρουσίασαν χαρακτηριστικά και των 2 μορφών διάβρωσης, απουσία όμως ρωγμών. Παρόλη την αλλαγή μικροδομής τα πειράματα SKPFM δεν έδειξαν κάποια διαφορά στην τοπική διαφορά δυναμικού εμφανίζοντας σε όλες τις περιπτώσεις τις προϋποθέσεις για ύπαρξη γαλβανικής διάβρωσης στα όρια τήξης. Από τις καμπύλες πόλωσης δεν μπόρεσαν να βγουν κάποια αξιοποιήσιμα αποτελέσματα.

Οι Hutasoit et al. [114] μελέτησαν τη συμπεριφορά αλουμινίου 6061 με τεχνική προσθετικής κατασκευής ψυχρού ψεκασμού (CSAM: Cold Spray Additive Manufacturing). Η τεχνολογία αυτή μέχρι πρότινος χρησιμοποιούταν για επικαλύψεις, λόγω της καλής αντίστασης σε διάβρωση, της απουσίας οξείδωσης, χωρίς τήξη πούδρας και χωρίς παραμένουσες τάσεις [115]. Έτσι λόγω αυτών των χαρακτηριστικών οι ανωτέρω συγγραφείς ανέπτυξαν δοκίμια με δυο κατευθύνσεις ανάπτυξης (οριζόντια και κάθετη) και μελέτησαν τις μηχανικές ιδιότητες και την αντίσταση σε διάβρωση με σχέση με αλουμίνιο διαμόρφωσης 6061. Επίσης μελέτησαν τον ρόλο που παίζει ο τρόπος ανάπτυξης των δοκιμίων και η επίδραση των θερμικών

κατεργασιών στη συμπεριφορά σε διάβρωση και στη μηχανική συμπεριφορά. Τα δοκίμια που δημιουργήθηκαν χωρίς Θ.Κ. παρουσίασαν πτωχές μηχανικές ιδιότητες και κακή αντίσταση σε διάβρωση, λόγω έλλειψης μεταλλουργικών δεσμών και λόγω μεγάλου πορώδους που προκαλείται από φαινόμενα γεφύρωσης σωματιδίων (particle bridging) και ενδομεταλλικών κενών (inter-particle gaps). Αντίθετα λόγω της πυροσυσσωμάτωσης, της ομογενοποίησης και της γήρανσης, τα Θ.Κ. έδειξαν βελτιώσεις σε αντοχή και ολκιμότητα παρόμοια με το αλουμίνιο διαμόρφωσης. Καλύτερα χαρακτηριστικά παρουσίασε το δοκίμιου που αναπτύχθηκε σε οριζόντια διεύθυνση, πιθανόν λόγω της υψηλότερης σύμπλεξης σωματιδίων κατά την ανάπτυξη αυτή. Επίσης ο τρόπος ανάπτυξης των δοκιμίων φαίνεται να παίζει ρόλο και στην αντίσταση σε διάβρωση με καλύτερη συμπεριφορά της οριζόντιας ανάπτυξης. Αυτό οφείλεται στην έκθεση λιγότερων σωματιδίων στο διαβρωτικό περιβάλλον σε σχέση με αυτά που δημιουργήθηκαν με κάθετη κατεύθυνση. Στα Θ.Κ. δείγματα η συμπεριφορά σε διάβρωση ανεξαρτήτως διεύθυνσης ανάπτυξης ήταν καλύτερη από αυτή του κράματος διαμόρφωσης 6061 (τα συμπεράσματα που προέκυψαν από συγκριτικές μελέτες μεγίστου βάθους οπών καθώς και της πυκνότητας οπών σε θαλασσινό διάλυμα).

Όπως έχει ειπωθεί η ανάπτυξη των διάφορων αντικειμένων στην προσθετική κατασκευή γίνεται πάνω σε κάποιο μεταλλικό υπόστρωμα ώστε να ξεκινήσει η ανάπτυξη των προς εκτύπωση αντικειμένων. Πολλές φορές τα μεταλλικά υποστρώματα κόβονται και δεν αφορούν το αντικείμενο μελέτης πέραν από την σωστή εναπόθεση, την μη δημιουργία ρωγμών και οποιαδήποτε άλλο χαρακτηριστικό το οποίο αφορά τη σωστή ανάπτυξη του προς εκτύπωση αντικειμένου. Έτσι έχουν γίνει κάποιες μελέτες για τα χαρακτηριστικά και τη συμπεριφορά σε μηχανικές ιδιότητες και διάβρωση σε διάφορα περιβάλλοντα ανάλογα την εφαρμογή του (ναυτικές, αεροναυπηγική κ.α.), στις περιοχές βασικού μετάλλου, μετάλλου διεπιφάνειας καθώς και τις περιοχές ανάπτυξης του τρισδιάστατου υλικού.

Οι Fathi et al. [116] ασχολήθηκαν με τη μελέτη σύντηξης κλίνης πούδρας AlSi10Mg με λέιζερ (L-PBF : Laser Powder Bed Fusion) πάνω σε κράμα χυτού AA 2618. Μελέτησε τη διάβρωση και την μικροδομή στις περιοχές του χυτού, της διεπιφάνειας και του εναποτιθέμενου μετάλλου με μεθόδους SEM, οπτικής μικροσκοπίας, πειράματα ηλεκτροχημικής φασματοσκοπίας εμπέδησης EIS – περικρυσταλλικής διάβρωσης και ποτενσιοδυναμικής πόλωσης. Η διάβρωση του εναποτιθέμενου μετάλλου εντοπίζεται με την μορφή οπών στα όρια της λίμνης τήξης με την θερμοεπηρεαζόμενη ζώνη, όπου παρατηρείται η διάσπαση και η αύξηση της τραχύτητας του συνεχόμενου φιλμ πυριτίου (περιοχές ηλεκτροχημικά πιο ενεργές σε σχέση με το εσωτερικό των στρωμάτων). Το χυτό έδειξε διάβρωση λόγω των ενδομεταλλικών ενώσεων (γύρω από τις καθοδικές ενώσεις Cu και Fe) καθώς και περικρυσταλλική διάβρωση (διάβρωση της ανοδικής φάσης Al_2CuMg). Δόθηκε μεγάλη σημασία στην μικροδομή και αντίσταση σε διάβρωση, στα πρώτα στρώματα που εναποτέθηκαν στο χυτό με τη διεπιφάνεια. Τα στρώματα αυτά παρουσίασαν πιο

σοβαρή διάβρωση οπών σε σχέση με τα στρώματα της υπόλοιπης L-PBF δομής. Αυτή η συμπεριφορά σε διάβρωση των πρώτων στρωμάτων διάβρωσης πιθανόν οφείλετε στην διάλυση και διάχυση των πρώτων στρωμάτων στο χυτό λόγω της υπερτήξης, με κατακρήμνιση συσσωρευμένων σωματιδίων πλούσιων σε Si, δημιουργώντας έτσι υψηλή ηλεκτροχημική διαφορά ανάμεσα στα σωματίδια και τη μήτρα Al, έχοντας ως επακόλουθο τη ανάπτυξη διάβρωσης οπών. Μετά και από πειράματα ποτενσιοδυναμικής πόλωσης και εμπέδησης φάνηκε η πολύ καλή αντίσταση σε διάβρωση του L-PBF και πολύ καλή ποιότητα του προστατευτικού φιλμ της 3-D επιφάνειας. Επίσης φάνηκε η μικρότερη αντίσταση σε διάβρωση της διεπιφάνειας χυτού/κράματος 3-D εκτύπωσης καθώς και η επιδεκτικότητα του χυτού κράματος σε περικρυσταλλική και τοπική διάβρωση. Το εναποτιθέμενο μέταλλο έδειξε πυκνότητα ρεύματος 2 φορές μικρότερη σε σχέση με την περιοχή διεπιφάνειας και 3 φορές μικρότερη σε σχέση με το χυτό.

Οι Azar et al. [117] εναπόθεσαν Al 5083 πάνω σε υπόστρωμα κράματος διαμόρφωσης 6061 με την μέθοδο Wire Arc Additive Manufacturing (WAAM) με διαδικασία ψυχρής μεταφοράς μετάλλου (CMT). Στην συγκεκριμένη τεχνική δόθηκε ιδιαίτερα έμφαση στη μελέτη της μικροδομής και της αντίστασης σε διάβρωση κατά τις διάφορες κατευθύνσεις εναπόθεσης, λόγω της φύσης της τεχνολογίας ανάπτυξης εναποτιθέμενου υλικού, η οποία βασίζεται σε επαναλαμβανόμενες τήξεις με σταγόνες με χαμηλή εισροή θερμότητας μέσω του CMT. Πραγματοποιήθηκαν πειράματα εφελκυσμού, πριν και μετά από κατεργασίες ομογενοποίησης (400 °C, 4h) εμφανίζοντας και στις δυο καταστάσεις μεγάλη ανισοτροπία στις καμπύλες τάσης παραμόρφωσης στις διάφορες κατευθύνσεις στο εναποτιθέμενο υλικό καθώς και ανάμεσα στο εναποτιθέμενο υλικό και στο υπόστρωμα. Η μικροδομή και η μορφολογία της διάβρωσης μελετήθηκαν με SEM. Διενεργήθηκαν πειράματα ποτενσιοδυναμικής πόλωσης σε τομές κατά τις διευθύνσεις z-x και z-y αλλά και μεταξύ των ορίων εναπόθεσης της λίμνης τήξης, στο εσωτερικό των στρωμάτων εναπόθεσης, στην διεπιφάνεια υποστρώματος/ επιστρώσεων 3D και στο υπόστρωμα. Παρατηρήθηκε επιλεκτική διάβρωση σε όλες τις ζώνες, κυρίως γύρω από τις ενδομεταλλικές Al(Fe, Mn)Si λόγω της μεγάλης διαφοράς ηλεκτροχημικού δυναμικού μεταξύ (Al, Mg) και των ενδομεταλλικών φάσεων Al(Fe, Mn)Si. Επίσης επισημάνθηκε η σημασία των κραματικών στοιχείων Cr, Ti που συμπεριλαμβάνονται στις ενδομεταλλικές Al(Fe, Mn)Si, καθώς τα στοιχεία αυτά κάνουν ακόμη πιο ευγενείς τις ενώσεις Al-Fe-Mn-Si με αποτέλεσμα αυτής της διαφοράς δυναμικού με την ανοδική (Al, Mg) και ισχυροποίηση ανοδικών κελιών που σχηματίζονται. Στα όρια των ενδομεταλλικών το φιλμ οξειδίων πάνω στη μήτρα (Al, Mg) να είναι πιο ασθενής και ελαττωματικό, με αποτέλεσμα την αποκάλυψη μετάλλου (Al, Mg) και τον σχηματισμό ισχυρού γαλβανικού ζεύγους με την παράπλευρη ενδομεταλλική. Οι ενδομεταλλικές αυτές είναι υπεύθυνες για την διάρρηξη του προστατευτικού φιλμ του αλουμινίου και ανάπτυξης των διάφορων μορφών διάβρωσης. Το μέγεθος των ενδομεταλλικών κατακρήμνισμάτων ήταν μεγαλύτερο προς μικρότερο: υπόστρωμα>διεπιφάνεια>όρια λίμνης συγκόλλησης \approx εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης με τις πιο λεπτές

ενδομεταλλικές να αποδίδονται στα κραματικά στοιχεία που είναι πλούσια σε Cu και Ti. Μετά από ανάλυση της κατανομής των ενδομεταλλικών και της μορφολογίας της διάβρωσης μέσω SEM παράλληλα με τις πειράματα ποτενσιοδυναμικής πόλωσης θεωρήθηκαν οι εξής επικρατούσες μορφές διάβρωσης: i) στο υπόστρωμα: διάβρωση οπών και χαραγών, ii) στην διεπιφάνεια: διάβρωση οπών, περικρυσταλλική διάβρωση και εργοδιάβρωση και στα εναποτιθέμενα στρώματα (όρια και εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης): διάβρωση οπών και περικρυσταλλικής διάβρωσης. Τα δείγματα δεν έδειξαν ιδιαίτερες διαφορές στις κατευθύνσεις διάβρωσης (z-x z-y) κατά την ανοδική πόλωση. Διαφορές εντοπίστηκαν στη καθοδική πόλωση υποδεικνύοντας περισσότερη ισοτροπία στην στην x-z σε σχέση με την z-y επιφάνεια.

Οι Vishnukumar et al. [118] μελέτησαν την αποκατάσταση δομών αλουμινίου σε ναυπηγικές εφαρμογές με την τεχνολογία WAAM σε συνδυασμό με ψυχρή μεταφορά μετάλλου (CMT) και παλμική ψυχρής μεταφορά μετάλλου (CMT-P) σε αλουμίνιο διαμόρφωσης 5052 με καλώδιο πλήρωσης αλουμίνιο 4043. Η μικροδομή και στις δυο περιπτώσεις είναι διακριτή και ανομοιογενής με ανάπτυξη κιονοειδούς δενδριτών κατά μήκος της εναπόθεσης του υλικού. Η φάση του αλουμινίου είναι ισοαξονική, με διεσπαρμένη φάση πυριτίου κατά μήκος ορίων κόκκων με ιώδη μορφολογία και δενδριτική δομή. Οι δενδρίτες στο κράμα με τεχνολογία CMT-P ήταν λεπτή σε αντίθεση με την CMT. Στα πειράματα ποτενσιοδυναμικής πόλωσης φάνηκε η καλύτερη αντίσταση σε διάβρωση της CMT-P διαδικασίας σε σχέση με την CMT λόγω της λιγότερης εισροής θερμότητας. Οι τιμές ρεύματος διάβρωσης ήταν αντίστοιχες του συμβατικού AA5052, δηλαδή ικανές να επισκευάσουν επιτυχώς ναυπηγικές δομές αλουμινίου 5052.

Γ. Πειραματική διαδικασία

Κεφάλαιο 3: Περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας

3.1 Εισαγωγή

Η παρούσα μεταπτυχιακή διατριβή έχει ως σκοπό την μελέτη – σύγκριση της μικροδομής και αντίστασης σε διάβρωση κράματος, πριν και μετά από θερμικές κατεργασίες. Το κράμα παράχθηκε με τεχνολογία προσθετικής κατασκευής μέσω τήξης με καλώδιο πλήρωσης (wire arc additive manufacturing – WAAM). Το κράμα που χρησιμοποιήθηκε για την δημιουργία του αντικειμένου, με επάλληλες τήξεις, είναι αλουμινίου σειράς 5083 πάνω σε υπόστρωμα αλουμινίου σειράς 6061 (Πίνακας 3.1).

Τα δοκίμια που παραλήφθηκαν από το ινστιτούτο SINTEF (Νορβηγία) τεμαχίστηκαν και εν συνεχεία υποβλήθηκαν σε θερμικές κατεργασίες. Πραγματοποιήθηκε ο χαρακτηρισμός της μικροδομής τους με τη χρήση οπτικού και ηλεκτρονικού μικροσκοπίου σάρωσης (SEM – Scanning Electron Microscopy) εξοπλισμένου με ανάλυση EDX (Electron Dispersive X-ray analysis). Πραγματοποιήθηκαν πειράματα αντίστασης σε διάβρωση με κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε δοκίμια ως έχει (“as-built”) και σε θερμικώς κατεργασμένα δοκίμια (“heat-treated”) και συγκρίθηκαν ώστε να βγουν συμπεράσματα για την αποτελεσματικότητα ή μη των θερμικών κατεργασιών.

Πίνακας 3.1 Οι Συστάσεις κραμάτων αλουμινίου της παρούσας εργασίας

Element [wt%]:	Mg	Mn	Fe	Zn	Cu	Si	Cr	Ti	Others	Al
AA5083	5.0	0.8	0.2	0.15	0.05	0.1	0.05	0.1	<0.15	Rest
AA6061	1.0	0.1	0.3	0.15	0.25	0.5	0.13	0.1	<0.15	Rest

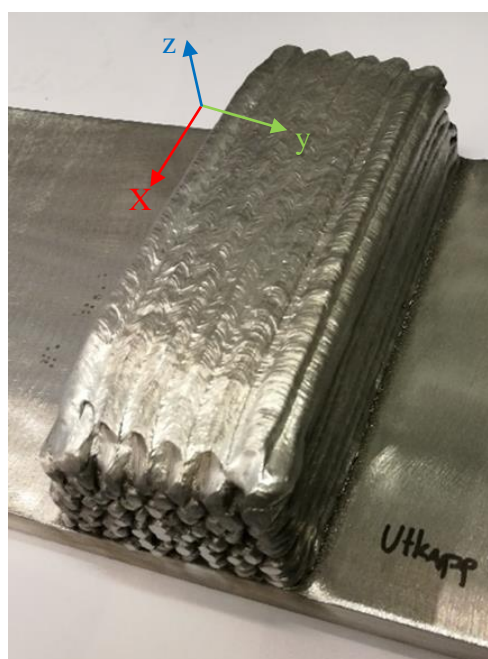
3.2 Παρασκευή δοκιμίων

Τα δοκίμια δημιουργήθηκαν από block εκτυπωμένου μετάλλου (Εικόνα 3.2.1) με χρήση ρομποτικού βραχίονα ABB IR2400 τριών αξόνων, εξοπλισμένου με το τροποποιημένο σύστημα συγκόλλησης CMT (2.1.2) με μονάδα τροφοδοσίας Fronius TPSi-400 για την παραγωγή των επάλληλων στρώσεων σύρματος AA 5083 πάνω στο υπόστρωμα AA 6061 T6. Για την εναπόθεση του υλικού, το τόξο ρυθμίστηκε με ρεύμα στα 177 A και τάση στα 15,3 V, με ταχύτητα τροφοδοσίας σύρματος στα 8 m/min και ταχύτητα εναπόθεσης τα 6mm/sec, με διάμετρο καλωδίου 12mm (Πίνακας 3.2). Ως προστατευτικό αέριο χρησιμοποιήθηκε αργό (Ar).

Πίνακας 3.2 Παράμετροι εναπόθεσης

Ρεύμα (A)	Τάση (V)	Ταχύτητα τροφοδοσίας Σύρματος (m/min)	Ταχύτητα εναπόθεσης (mm/s)
177	15,3	8	6

Το δοκίμιο που παραλήφθηκε (Εικόνα 3.2.2), ήταν κομμάτι block (Εικόνα 3.2.1), με μέγεθος συνολικής επίστρωσης ανά κατεύθυνση (x-y-z) (4x8.5x6.6) cm και μέγεθος υποστρώματος (4x10.5x1.4) cm.



Εικόνα 3.2.1 Παραγόμενο μπλοκ με τη μέθοδο WAAM



Εικόνα 3.2.2 Δοκίμιο προς έρευνα

3.3 Μεταλλογραφική προετοιμασία (όργανα + χημική προσβολή)

Για τις μελέτες της μικροδομής και της αντίστασης σε διάβρωση το κομμάτι block που παραλήφθηκε χρειάστηκε να κοπεί σε μικρότερα τεμάχια για την διεξαγωγή των πειραμάτων. Λόγω του μεγέθους του δοκιμίου, αρχικά το δοκίμιο κόπηκε με τη μέθοδο της υδροκοπής στις εγκαταστάσεις της VETA S.A. για κοπή ακριβείας με τομή κατά τον άξονα z-x και z-y. Τα τεμάχια που χρησιμοποιήθηκαν για την πειραματική διαδικασία ήταν τα τεμάχια του εσωτερικού κορμού του block.

Μετά την παραλαβή του τεμαχισμένου block ακολούθησε η μεταλλογραφική προετοιμασία με σκοπό την κατάλληλη επιφανειακή επεξεργασία των δοκιμίων στην τελική τους κατάσταση (“test ready”). Για την διαμόρφωση του τελικού σχήματος και την επεξεργασία τα στάδια που ακολούθησαν ήταν με τη σειρά: η κοπή, ο εγκιβωτισμός όπου θεωρήθηκε απαραίτητος, η λείανση και η στίλβωση.

Η κοπή των δοκιμίων στα επιθυμητά τμήματα πραγματοποιήθηκε με το κοπτικό μηχάνημα της Accutom-5 της Struers. Η κοπή έγινε με συνεχή παροχή νερού (υγρή

κοπή). Λόγω της μηδενικής θερμότητας εισόδου κατά την κοπή, χωρίς θερμική καταπόνηση, προέκυψε υψηλής ακρίβειας κατεργασία και υψηλής ποιότητας κοπή. Η ταχύτητα κοπής ορίστηκε στα 0.15 mm/s (Εικόνα 3.3.1α).

Τα δοκίμια που κόπηκαν στα επιθυμητά κομμάτια, εγκιβωτίστηκαν με ψυχρό και θερμό εγκιβωτισμό ανάλογα τη χρήση που χρειάστηκε. Στον θερμό εγκιβωτισμό χρησιμοποιήθηκε ρητίνη (βακελίτης) τύπου multifast της εταιρείας Struers και πραγματοποιήθηκε μέσω της συσκευής Struers Labopress 1. Τα δοκίμια τοποθετήθηκαν στον θάλαμο, ακολούθως τοποθετήθηκε η ρητίνη και θερμάνθηκε στους 180 °C για πέντε min με εφαρμογή δύναμης 20 kN. Τέλος ο θάλαμος ψύχθηκε με συνεχή ροή νερού γύρω από τον θάλαμο για διάστημα 5 min και ακολούθησε η εξαγωγή του εγκιβωτισμένου πλέον δοκιμίου. Ο ψυχρός εγκιβωτισμός έγινε με χρήση εποξειδικής ρητίνης σε μορφή σκόνης, αναμιγμένη με την κατάλληλη αναλογία υγρού ακριλικού καταλύτη της εταιρείας Presi και στερεοποιήθηκε πλήρως σε 20 min.

Ακολούθησε η λείανση των δοκιμίων με σκοπό την απομάκρυνση των ατελειών και την αποκάλυψη της μεταλλικής επιφάνειας όσο το δυνατόν ομοιόμορφα, με σκοπό την προετοιμασία για τις διάφορες πειραματικές διαδικασίες. Η λείανση πραγματοποιήθηκε με τη συσκευή Rotorol-25 της εταιρείας Struers. Η ταχύτητα περιστροφής του δίσκου ήταν 200 rpm και η δύναμη που ασκήθηκε στα δοκίμια κατά τη διάρκεια της διαδικασίας λείανσης έγινε δια χειρός με συνεχή παροχή νερού. Τα χαρτιά που χρησιμοποιήθηκαν είχαν αποξεστική ικανότητα 80, 360, 500, 600, 800, 1200 και 2400 particle/in² με λειαντικό μέσο SiC. Αφού ολοκληρώθηκε η διαδικασία λείανσης, ακολούθησε η στίλβωση των δοκιμίων για να εξαλειφθούν τυχόν γρατσουνιές και να αποκαλυφθεί η λαμπερή μεταλλική επιφάνεια του δοκιμίου για την παρατήρηση της δομής του. Η στίλβωση πραγματοποιήθηκε στο ίδια συσκευή και χρησιμοποιήθηκε πανί στίλβωσης 1μm. Στην διαδικασία στίλβωσης δεν χρησιμοποιήθηκε παροχή νερού, αλλά σπρί με αδαμάντινους κόκκους της Presi με μέγεθος 1 μm. Η ταχύτητα περιστροφής ορίστηκε στις 200 rpm και η δύναμη που ασκήθηκε στα δοκίμια εφαρμόστηκε δια χειρός.



Εικόνα 3.3.1 α) Συσκευή κοπής Accutom-5, β) Συσκευή εγκιβωτισμού Laborpress-1, γ) Συσκευή λείανσης Rotorol-25 δ) Kit υγρού εγκιβωτισμού Presi, αποτελούμενο από εποξειδική ρητίνη σε σκόνη και σκληρυντικό υγρό (ακρυλικός καταλύτης).

Για την αποκάλυψη της μικροδομής των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε χημική προσβολή (Etching). Η χημική προσβολή είναι μια ελεγχόμενη διαδικασία διάβρωσης η οποία είναι αποτέλεσμα της ηλεκτροχημικής αντίδρασης ανάμεσα σε επιφάνειες του δοκιμίου με διαφορετικό δυναμικό. Η χημική προσβολή μπορεί να δημιουργήσει μεταλλογραφική αντίθεση με δυο τρόπους ανάλογα το αντιδραστήριο: i) διαμέσου των μεταλλικών εδρών, δηλαδή πιο γρήγορη προσβολή στα όρια των κόκκων λόγω των διαφορετικών προσανατολισμών και αποκάλυψή τους λόγω της διαφοράς στην αντανακλαστικότητα, ii) με την προσβολή των ορίων κόκκων ή ορίων φάσεων, δημιουργώντας αυλακώσεις. Τα χημικά διαλύματα που χρησιμοποιούνται για χημική προσβολή συνήθως απαρτίζονται από τρία κύρια συστατικά: i) το διαβρωτικό μέσο ii) μετατροπέα για μείωση του ιονισμού και iii) ένα οξειδωτικό μέσο [119]. Υπάρχουν διαλύματα που κάποιο συστατικό μπορεί να κάνει ταυτόχρονα δυο από τις παραπάνω λειτουργίες. Για να θεωρηθεί αποτελεσματική μια χημική προσβολή θα πρέπει η επιφάνεια του να είναι επίπεδη και προσεκτικά γυαλισμένη σε όλα τα μέρη ώστε να μπορέσει αν αποκαλυφθεί η μικροδομή του για να μελετηθεί έπειτα στο οπτικό μικροσκόπιο και στο SEM.

Τα δείγματα της παρούσας εργασίας υποβλήθηκαν σε χημική προσβολή με $84\text{H}_2\text{O}-15\text{HNO}_3-1\text{HF}$, με χρήση απιονισμένου νερού. Ο χρόνος προσβολής ήταν 15-30 s σε θερμοκρασία περιβάλλοντος, ανάλογα με τη θερμική διαδικασία. Ακολούθησαν και συμπληρωματικά πειράματα για αποκάλυψη συγκεκριμένης φάσης με διάλυμα υπερθεϊκού αμμωνίου $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ αραιωμένο σε απιονισμένο νερό 100g/L για μια έως έξι h.

3.4 Θερμικές κατεργασίες

Για την υλοποίηση των θερμικών κατεργασιών χρησιμοποιήθηκε η χρήση ηλεκτρικού φούρνου αντίστασης (“θαλάμου” – “box furnace”) (Εικόνα 3.4.1).

Οι θερμικές κατεργασίες των μετάλλων αποτελούν από τα βασικά στάδια παραγωγής στη βαριά βιομηχανία, όπως στην κατασκευαστική βιομηχανία χάλυβα, καθώς και στην βιομηχανία αλουμινίου (είτε παράγει θερμικά σκληρυνόμενα κράματα είτε όχι). Με τον όρο θερμική κατεργασία ορίζεται η διαδικασία κατά την οποία, το προς κατεργασία αντικείμενο υφίσταται ένα θερμικό κύκλο με τα ακόλουθα στάδια: i)θέρμανση από τη θερμοκρασία περιβάλλοντος στην επιθυμητή θερμοκρασία, σε περιβάλλον θέρμανσης (αέρα), με δυνατότητα ορισμού του ρυθμού αύξησης της θερμοκρασίας μέχρι την επίτευξη της επιθυμητής θερμοκρασίας, ii) για συγκεκριμένο χρονικό διάστημα (ισόθερμη παραμονή) στην εν λόγω θερμοκρασία και iii) ψύξη μέχρι την θερμοκρασία περιβάλλοντος, είτε αυτή είναι σε κάποιο ελεγχόμενο περιβάλλον ψύξης (μέσα στον φούρνο με συγκεκριμένο ρυθμό απόψυξης) είτε γίνεται άμεση απόψυξη (βαφή) σε αέρα, νερό, λάδι κτλ.

Οι βασικότερες θερμικές κατεργασίες των μεταλλικών υλικών είναι: i) η μαρτενσιτική βαφή ii) η κλιμακωτή βαφή (μπενιτική ή μαρτενσιτική) iii) η μαρτενσιτική επαναφορά μετά από βαφή, iv) ισοθερμοκρασιακή ανόπτηση, v) γήρανση (που περιλαμβάνει τα στάδια της ομογενοποίησης/διαλυτοποίησης, υπερβαφής και φυσικής ή τεχνητής γήρανσης).

Στην παρούσα διατριβή εφαρμόστηκαν δυο θερμικές κατεργασίες, για την τελική επιλογή της καταλληλότερης θερμικής κατεργασίας. Οι δυο θερμικές κατεργασίες είχαν τον ίδιο ρυθμό θέρμανσης και ίδιο χρόνο παραμονής στην επιθυμητή θερμοκρασία αλλά διαφορετικό τρόπο ψύξης. Αφού κόπηκαν τα δοκίμια, τοποθετήθηκαν σε κεραμική πλάκα και υποβλήθηκαν σε θέρμανση σε φούρνο Nabertherm N 7/H (Εικόνα 3.4.1) στους 450 °C για 24 h, με ρυθμό θέρμανσης 100 °C /h. Κατά την πρώτη κατεργασία πραγματοποιήθηκε ψύξη μέσα στον φούρνο μέχρι να φτάσει στην θερμοκρασία περιβάλλοντος και κατά την δεύτερη μετά το πέρας των 24 h τα δοκίμια εξάγονταν από τον φούρνο και η ψύξη γίνονταν στον αέρα. Η θερμική κατεργασία που επιλέχτηκε για το σύνολο των δοκιμίων μετά από χημική προσβολή και παρατήρηση στο οπτικό μικροσκόπιο ήταν αυτή με την ψύξη στον αέρα που τα αποτελέσματά της θα αναλυθούν στο επόμενο κεφάλαιο.



Εικόνα 3.4.1 Φούρνος Nabertherm N 7/H Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας, Πανεπιστημίου Ιωαννίνων.

3.5 Οπτική μικροσκοπία

Η οπτική μικροσκοπία είναι μια βασική και πολύ σημαντική μέθοδος παρατήρησης και ερμηνείας της μικροδομής των υλικών στην μεταλλογραφία. Η πιο σωστή διαδικασία είναι αρχικά να παρατηρείται το υλικό σε μακροσκοπικό επίπεδο πριν προχωρήσει σε μικροσκοπικές λεπτομέρειες της μικροδομής. Έτσι η παρατήρηση ξεκινάει από μικρή μεγέθυνση για την παρατήρηση των χαρακτηριστικών της μικροδομής και αυτό είναι ιδιαίτερα σημαντικό λόγω της γεωμετρίας της ανάπτυξης των προς μελέτη δοκιμίων 3-d printer. Η οπτική μικροσκοπία βοήθησε σημαντικά στην κατανόηση και ανάλυση της μικροδομής για το αν η επιφάνεια που βλέπουμε βρίσκεται στο εσωτερικό του στρώματος εναπόθεσης ή στα όρια συγκόλλησης μεταξύ των στρωμάτων εναπόθεσης. Επίσης με την οπτική μικροσκοπία παρατηρήθηκε η κατανομή των σωματιδίων (ομοιογενής ή μη), η διεπιφάνεια των μετάλλων και η μικροδομή του υποστρώματος. Έπειτα ακολούθησε η μελέτη σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις. Επίσης είναι πολύ σημαντική για την παρατήρηση της μικροδομής πριν και μετά την εφαρμογή των θερμικών κατεργασιών, δείχνοντας πως αυτές επιδρούν (με πιθανές κατεργασίες χημικής προσβολής) τόσο στην κοκκομετρία όσο και στην κατακρήμνιση ή μετασχηματισμό φάσεων.

Τα βασικά εξαρτήματα που απαρτίζουν το οπτικό μικροσκόπιο είναι i) το σύστημα φωτισμού, ii) ο συγκεντρωτικός φακός, iii) τα φίλτρα φωτός, iv) ο αντικειμενικός φακός, v) ο προσοφθάλμιος φακός και vi) η αντικειμενοφόρος πλάκα.

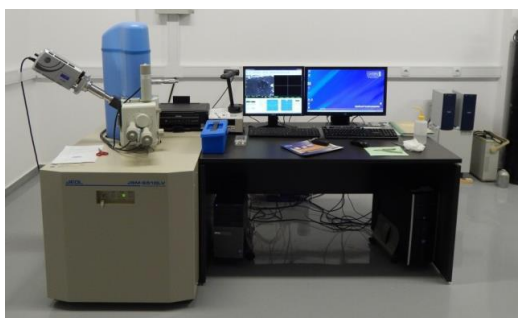
Τα δοκίμια της παρούσας εργασίας μελετήθηκαν τόσο ως προς την μικροδομή, πριν και μετά την εφαρμογή θερμικής κατεργασίας, όσο και ως προς τη διάβρωση μετά από κατάλληλη μεταλλογραφική επεξεργασία (κάθετος τομή, λείανση στίλβωση) στο οπτικό μικροσκόπιο του Εργαστηρίου Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας Leica DM4000 M. Οι μεγεθυντικοί φακοί που χρησιμοποιήθηκαν ήταν x50, x100, x200 και x500. Στη συνέχεια μέσω σύνδεσης του μικροσκοπίου με τον Η/Υ και ειδικού λογισμικού της Leica, πάρθηκαν φωτογραφίες.

3.6 Ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης SEM

Το ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης έδωσε τη λύση στο πρόβλημα τις μικρής μεγέθυνσης του οπτικού μικροσκοπίου και βοήθησε στην ταυτοποίηση φάσεων. Η λειτουργία του στηρίζεται στην υψηλής ενέργειας δέσμης ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια λόγω της κυματικής τους φύσης μπορούν να εστιαστούν σε πολύ μικρότερη επιφάνεια (μεγάλη μεγέθυνση) και να σαρώσουν την επιφάνεια του δείγματος με την οποία αλληλεπιδρούν. Από την αλληλεπίδραση αυτή προκύπτουν πληροφορίες σε σχέση με τα άτομα των στοιχείων που απαρτίζουν την υπό εξέταση περιοχή. Οι ανιχνευτές του SEM ανιχνεύουν τα ηλεκτρόνια (οπισθοσκεδαζόμενα, δευτερογενή ή και ακτίνες -x) που εκπέμπονται από τα στοιχεία που απαρτίζουν την επιφάνεια και καθίσταται δυνατή η τρισδιάστατη απεικόνιση. Έτσι το SEM αξιοποιεί τις πληροφορίες που προέρχονται τις πληροφορίες που προέρχονται από τα δευτερογενή ηλεκτρόνια (Secondary Electrons), τα οπισθοσκεδαζόμενα ηλεκτρόνια (Backscattered Electrons - BSE), τις χαρακτηριστικές ακτίνες-X και το φως (καθοδική εκπομπή ακτινοβολίας, Cathodoluminescence - CL), δίνοντάς μας την δυνατότητα να επιλέξουμε το είδος της πληροφορίας που χρειαζόμαστε.

Το SEM απαρτίζεται από: i) πηγή ηλεκτρονίων (electron gun), ii) φακούς συμπύκνωσης (condenser lenses), iii) σύστημα κενού (vacuum chamber), iv) θάλαμο του δείγματος (sample chamber) και v) ανιχνευτές (detectors).

Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης Leo 1455 VP με ανιχνευτή ametek EDX, tescan Mira SEM με ανιχνευτή EDX Oxford, και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης JEOL 6510 LV του Τμήματος Μηχανικών Επιστήμης Υλικών (Εικόνα 3.6.1), εξοπλισμένο με ανιχνευτές οπισθοσκεδαζόμενων ηλεκτρονίων (BSE) και στοιχειακής ανάλυσης (EDX). Τα προς εξέταση δοκίμια είχαν υποστεί μεταλλογραφική προετοιμασία όπως αναφέρθηκε στην παράγραφο 3.3.



Εικόνα 3.6.1 Ηλεκτρονικό μικροσκόπιο σάρωσης (SEM) JEOL 6510 LV.

3.7 Επεξεργασία δεδομένων με το πρόγραμμα ImageJ

Το ImageJ είναι λογισμικό βασισμένο στη γλώσσα προγραμματισμού Java για την επεξεργασία και ανάλυση επιστημονικών εικόνων με δυνατότητα επεκτασιμότητας

μέσω μακροεντολών. Αναπτύχθηκε στο Εθνικά Ινστιτούτα Υγείας και στο Εργαστήριο Οπτικών και Υπολογιστικών Οργάνων (LOCI, Πανεπιστήμιο του Ουισκόνσιν).

Το ImageJ μπορεί να εμφανίζει, να επεξεργάζεται, να αναλύει και να αποθηκεύει εικόνες έγχρωμες και ασπρόμαυρες 8, 16 και 32 bit, με δυνατότητα ανάγνωσης πολλών μορφών αρχείων εικόνας όπως TIFF, GIF, PNG, FITS κ.α. Μπορεί να υπολογίσει με τη χρήση των ανάλογων μακροεντολών, στατιστικά στοιχεία για περιοχή, στην οποία ορίζονται από τον χρήστη, αντιστοιχία στον αριθμό των pixel ή οριζόμενων περιοχών (ευθεία-scalebar) της εικόνας, καθώς και περιοχών επιλεγμένων με όριο έντασης σήματος (χρωματισμού). Επίσης μπορεί να μετρήσει αποστάσεις και γωνίες, να δημιουργήσει ιστογράμματα πυκνότητας, να υποστηρίξει τυπικές λειτουργίες επεξεργασίας εικόνας και αριθμητικές πράξεις μεταξύ εικόνων, χειρισμό αντίθεσης, εξομάλυνσης και ανίχνευση ακμών.

Στην μεταλλουργία χρησιμοποιείται κυρίως για επεξεργασία των εικόνων ηλεκτρονικής μικροσκοπίας με σκοπό την αριθμητική και ποσοτική ανάλυση των ενδομεταλλικών των διαφόρων αποχρώσεων, την μέτρηση μεγέθους των κόκκων, την κατανομή τους κ.α. Στην παρούσα διπλωματική εργασία χρησιμοποιήθηκε για αριθμητική και ποσοτική ανάλυση φωτεινών και σκοτεινών αποχρώσεων ενδομεταλλικών, εισάγοντας περιορισμούς ανάλογα το πεδίο ενδιαφέροντος (καταμέτρηση του όλου φωτεινών ή σκούρων ενδομεταλλικών ή μέρος αυτών με περιορισμό στο μέγεθος που καταλαμβάνουν).

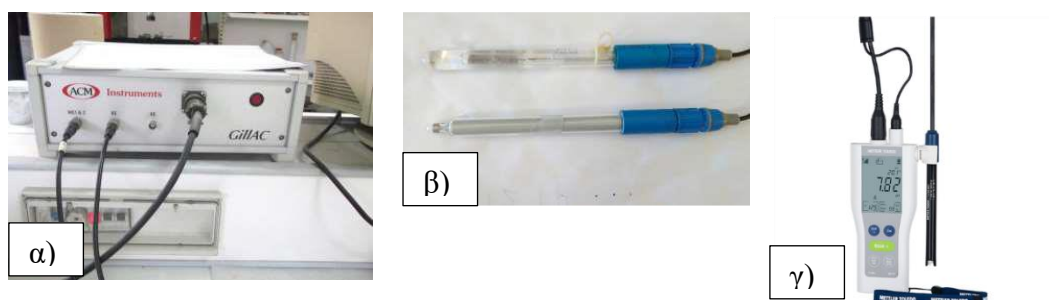
3.8 Ηλεκτροχημικά πειράματα διάβρωσης (Ποτενσιοδυναμική Πόλωση)

Για την μελέτη διάβρωσης των δοκιμίων πραγματοποιήθηκαν πειράματα κυκλικής ποτενσιοδυναμική πόλωσης σε 3.5% NaCl. Για την διεξαγωγή των πειραμάτων χρησιμοποιήθηκε ο γαλβανοστάτης/ποτενσιοστάτης Gill AC της εταιρίας ACM μοντέλο 1044 (Εικόνα 3.8.1α). Οι παράμετροι για την διεξαγωγή των πειραμάτων εισήχθησαν σε ειδικό συνοδευτικό λογισμικό, το οποίο είναι απαραίτητο για την διεξαγωγή των πειραμάτων και την λήψη των αποτελεσμάτων καθώς και την ερμηνεία τους.

Τα ηλεκτρόδια που χρησιμοποιήθηκαν ήταν της εταιρίας Schott (Εικόνα 3.8.1β), με ηλεκτρόδιο αναφοράς αυτό του χλωριούχου αργύρου (Ag/AgCl) σε διάλυμα 3,5 M KCl και βοηθητικό ηλεκτρόδιο πλατίνας σύμφωνα με τα πρότυπα ASTM G5-94 και G61. Το ηλεκτρόδιο πλατίνας αποτελεί τον πιο σύνηθες τύπο βοηθητικού ηλεκτροδίου σε τέτοιου είδους μετρήσεις λόγω της ικανότητας του να καθοδηγεί τα ηλεκτρόδια γύρω από την άνοδο και κάθοδο, εμποδίζοντάς τα από το να διαχυθούν στον ηλεκτρολύτη. Όλα τα αποτελέσματα των δυναμικών αναφέρονται με βάση το δυναμικό αναγωγής του Ag/AgCl ($E_{Ag/AgCl} = E_{SHE} + 200 \text{ mV}$). Τα ηλεκτρόδια φυλάσσονται σε δοχείο που περιέχει διάλυμα KCl συγκέντρωσης 3.5 M, ίσης με αυτή του διαλύματος στο ηλεκτρόδιο, με σκοπό την αποφυγή διάχυσης KCl από το εσωτερικό του ηλεκτροδίου αναφοράς στο διάλυμα.

Για την διενέργεια των πειραμάτων διάβρωσης τα δοκίμια υπέστησαν μεταλλογραφική προετοιμασία λείανσης μέχρι το λειαντικό χαρτί 2400 particle/in², όπως περιγράφηκε στην παράγραφο 3.3. Στο πίσω μέρος του εκάστοτε δοκιμίου τοποθετήθηκε καλώδιο, απογυμνωμένο στην περιοχή επαφής με το μέταλλο, σε επαφή με αλουμινοταινία, η οποία εξασφάλιζε την σταθερότητα και την συνεχή ροή ρεύματος κατά την διάρκεια του πειράματος. Το δοκίμιο αφού ελέγχθηκε για την σωστή κόλληση με χρήση πολυμέτρου (επιθυμητή τιμή αντίστασης ~1 Ω), τυλίχτηκε αρχικά με μονωτική ταινία sealant tape και από πάνω με Teflon σε όλη την επιφάνεια του δοκιμίου εκτός από την εξεταζόμενη επιφάνεια.

Τα πειράματα διάβρωσης διεξήχθησαν σε διάλυμα 3.5% κ.β. NaCl. Σε δοχείο ζέσεως προστέθηκε ποσότητα απιονισμένου νερού ίση με 800 ml και έπειτα προστέθηκε ποσότητα NaCl ίση με 28 g. Ακολούθησε πολύ καλή ανάδευση για την πλήρη ομογενοποίηση του διαλύματος. Το pH του διαλύματος μετρήθηκε με πεχάμετρο FiveGo pH meter F2 της εταιρίας Mettler Toledo με ηλεκτρόδιο LE438 IP67 (Εικόνα 3.8.1γ) και χρησιμοποιήθηκε ποσότητα διαλύματος εξισορρόπησης (buffer solution) για την επιθυμητή τιμή του pH ίση με 7.5.



Εικόνα 3.8.1 α) γαλβανοστάτης / ποτενσιοστάτης Gill AC 1044 της ACM Instruments, β) ηλεκτρόδιο αναφοράς (Ag/AgCl) (πάνω) και βοηθητικό ηλεκτρόδιο πλατίνας (Pt) (κάτω), γ) πεχάμετρο FiveGo pH meter F2 της εταιρίας Mettler Toledo με ηλεκτρόδιο LE438 IP67.

Για την εκτέλεση ενός πειράματος διάβρωσης θα ακολουθήσει η περιγραφή της πειραματικής διαδικασίας:

Το δοκίμιο προς διάβρωση (ενεργό ηλεκτρόδιο) μέσω του καλωδίου συνδέεται στον γαλβανοστάτη στο βύσμα με ένδειξη WE, το ηλεκτρόδια αναφοράς Ag/AgCl και το βοηθητικό ηλεκτρόδιο Pt συνδέονται στα βύσματα RE και AE αντίστοιχα. Και τα τρία τοποθετούνται μέσα στο δοχείο διαλύματος με τρόπο ώστε να μην ακουμπάνε στα τοιχώματα ή στον πυθμένα του δοχείου ζέσεως. Το δοκίμιο πρέπει να απέχει απόσταση ίση από δυο ηλεκτρόδια χωρίς η απόσταση να είναι μεγάλη.

Αφού έχει μετρηθεί το εμβαδόν της επιφάνειας προς διάβρωση, η οποία είναι πάντα τουλάχιστον 1 cm², συμπληρώνονται οι παράμετροι στο βοηθητικό πρόγραμμα του

ηλεκτρονικού υπολογιστή για την διεξαγωγή του πειράματος. Οι παράμετροι αυτοί είναι :

- i) Η παραμονή του δοκιμίου προς διάβρωση μέσα στον ηλεκτρολύτη για δυο ώρες (7200 s), μέχρι να σταθεροποιηθεί το δυναμικό διάβρωσης με τον γαλβανοστάτη σε λειτουργία δυναμικού ανοιχτού κυκλώματος (OCP) ή E_{rest} με παράλληλη καταγραφή του ρεύματος και του δυναμικού με σχέση το χρόνο.
- ii) Οι συνθήκες κυκλικής πόλωσης με εύρος δυναμικών ως προς το E_{rest} , - 300 mV έως +500 mV, με ρυθμό σάρωσης 10 mV/min.

Για κάθε προς εξέταση περιοχή (θα αναλυθεί σε επόμενο κεφάλαιο) διεξήχθησαν τρεις τουλάχιστον επαναλήψεις μέχρι να έχουμε καλή επαναληψιμότητα.

Μετά το τέλος κάθε πειράματος, τα ηλεκτρόδια και το ποτήρι ζέσεων πλενόταν με απεσταγμένο νερό. Τα ηλεκτρόδια πλατίνας και χλωριούχου αργύρου αποθηκεύονταν στο δοχείο με διάλυμα KCl όπως προαναφέρθηκε, για την εύρυθμη λειτουργία τους σε επόμενα πειράματα.

Δ. Αποτελέσματα – Συζήτηση

Κεφάλαιο 4: Εισαγωγή – Τρόπος και δομή ανάπτυξης της διατριβής

Η τρισδιάστατη εκτύπωση και η τεχνολογία του WAAM είναι μια νέα τεχνολογία η οποία έχει αναπτυχθεί τα τελευταία χρόνια και έχει γίνει αντικείμενο μεγάλης μελέτης. Λόγο του νέου της τεχνολογίας είναι μεγάλο το ερευνητικό ενδιαφέρον τόσο στην αποδοτικότητά της όσο και στην επιλογή των κατάλληλων μετάλλων. Οι λόγοι που αναπτύχθηκε αυτή η τεχνολογία (πολύπλοκες γεωμετρίες, έλλειψη φυσικών πόρων κ.α.) έχει ως επακόλουθο την έρευνα πάνω σε μέταλλα τα οποία χρησιμοποιούνται στους αντίστοιχους κλάδους. Γιό αυτόν τον λόγο και τα μέταλλα που χρησιμοποιήθηκαν στην παρούσα διατριβή είναι από τα δυο πιο κοινά χρησιμοποιούμενα μέταλλα στην βιομηχανία του αλουμινίου.

Λόγο του ότι η τεχνική του WAAM είναι μια τεχνική μεγάλης κλίμακας αντικειμένων, με μεγάλο ρυθμό απόθεσης και “μεγάλου” πάχους στρώσης σε σύγκριση με άλλες τεχνικές, έγινε μια προσπάθεια χαρακτηρισμού της μικροδομής του αντικειμένου στις ιδιαίτερες ζώνες που δημιουργούνται λόγω των επαναλαμβανόμενων στρώσεων εναπόθεσης. Λόγω του πάχους του σύρματος πλήρωσης και κατ’ επέκταση του πάχους στρώματος του δοκιμίου που αναπτύσσεται φαίνεται να υπάρχουν διαφορές στην μικροδομή μεγαλύτερες σε σχέση με άλλες τεχνολογίες (lazer και άλλες (Πίνακας 1.1)). Όπως έχει προηγηθεί και σε προηγούμενη έρευνα που διεξάχθηκε στο Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας του Πανεπιστημίου Ιωαννίνων και δημοσιεύτηκε από τους Azar et al. [117], έγινε μεγάλη ανάλυση στην μικροδομή και τον τρόπο διάβρωσης στις διάφορες περιοχές σε δοκίμια μη θερμικώς κατεργασμένα.

Στην παρούσα διατριβή θα αναλυθεί η μικροδομή και η αντίσταση σε διάβρωση σε δοκίμια τρισδιάστατης εκτύπωσης πριν και μετά από θερμική κατεργασία, με σκοπό την επιλογή θερμικής κατεργασίας, την μελέτη της θερμικής κατεργασίας και πως αυτή επιδρά στην μικροδομή και την αντίσταση σε διάβρωση.

Για την μελέτη της μικροδομής μετά από θερμική κατεργασία, τα δοκίμια που κόπηκαν ήταν αναπόφευκτο να περιέχουν περιοχές του εσωτερικού στρώματος εναπόθεσης και ζώνες ορίων στρώματος εναπόθεσης. Για την καλύτερη όμως κατανόηση και επιλογή επιφάνειας για διάβρωση θα πρέπει να αναλυθεί το σκεπτικό ανάπτυξης της γεωμετρίας των πειραμάτων.

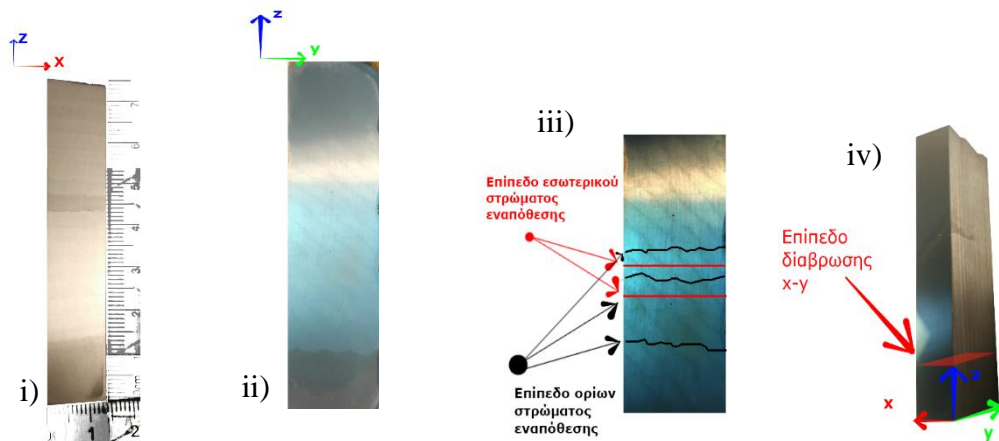
Για τα πειράματα διάβρωσης με ποτενσιοδυναμική πόλωση πρέπει η διαβρωμένη επιφάνεια να έχει μέγεθος μεγαλύτερο από 1 cm^2 . Όπως φαίνεται στην i) λόγω της γεωμετρίας που αναπτύσσεται το αντικείμενο δεν είναι εφικτή η επιλογή τέτοιας περιοχής (μόνο εσωτερικό στρώματος εναπόθεσης ή μόνο όρια στρώματος εναπόθεσης) αφού το καλώδιο εναπόθεσης πριν την τήξη έχει μέγεθος διαμέτρου 12 mm. Όπως φαίνεται στην Εικόνα 4.1 στις κατευθύνσεις z-x (Εικόνα 4.1 i)) και z-y

(Εικόνα 4.1 ii)) η πυκνότητα των ορίων και των εσωτερικών στρωμάτων εναπόθεσης φαίνεται να είναι σχετικά σταθερές. Έτσι για την επιλογή του επιπέδου προς διάβρωση επιφάνειας και την πιθανή διαφορά στα αντίστοιχα επίπεδα επιλέχτηκε το x-y επίπεδο (Εικόνα 4.1 iv). Αφού γυαλίστηκαν οι z-x και z-y επιφάνειες των δοκιμίων τοποθετήθηκαν στο κοπτικό μηχάνημα με τέτοιο τρόπο ώστε να κοπεί το δοκίμιο σε επίπεδα ορισμένα ως εσωτερικό στρώματος εναπόθεσης και ορίων στρωμάτων εναπόθεσης (Εικόνα 4.1 iii)). Προφανώς οι τομές που ονομάστηκαν εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης περιέχουν τα όρια στρώματος που είναι “κατακόρυφα” αλλά είναι πολύ λιγότερα σε επιφάνεια σε σχέση με αυτά που είναι σε κάποιες από τις άλλες κατευθύνσεις (z-x, z-y). Από την Εικόνα 4.1iii φαίνεται επίσης ότι τα επίπεδα ορίων στρωμάτων εναπόθεσης δεν είναι όλα σε ευθεία γραμμή. Η τομή σε αυτές τις περιοχές έγινε μετά από επιλογή των καλύτερα “ευθυγραμμισμένων” επιπέδων. Έτσι κατά την λείανση των δοκιμίων στο επίπεδο x-y, αποκαλύφθηκαν περιοχές ορίων στρωμάτων εναπόθεσης μεγαλύτερες σε επιφανειακή κάλυψη συγκριτικά με τους άλλους πιθανούς τρόπους κοπής (κοπή κατά την z-x και z-y κατεύθυνση).

4.1 Μελέτη της μικροδομής: Επίδραση ΘΚ στη μικροδομή του συστήματος προσθετικής κατασκευής

Η επιλογή της θερμικής κατεργασίας για την εφαρμογή στα δοκίμια βασίστηκε στις θερμικές κατεργασίες που εφάρμοσαν οι Choi et al. [120] για την βελτίωση των χαρακτηριστικών διάβρωσης λόγω της κατακρήμνισης της β φάσης, της οποίας ο ρόλος αναλύθηκε στο θεωρητικό μέρος της διπλωματικής εργασίας στο εδάφιο 2.7.1, σε κράμα 5xxx περιεκτικότητας 6.5% Mg. Έτσι εφάρμοσε ομογενοποίηση στους 450 °C για διαφορετικούς χρόνους. Παρατήρησε ότι στις 24 h παραμονής και άνω, βελτίωση της αντίστασης σε διάβρωση λόγω της διάλυσης της β φάσης και τ φάσης (λόγω ύπαρξης Zn), και λόγω της μείωσης ενδομεταλλικών φάσεων $Al_6(Mn,Fe)$.

Άρα βάσει της μελέτης επιλέχτηκε η ομογενοποίηση στους 450°C για 24 h και η ψύξη των δοκιμίων έγινε με δυο τρόπους: i) μέσα στον φούρνο τη θερμοκρασία περιβάλλοντος και ii) αμέσως μετά το πέρας των 24 h η ψύξη των δοκιμίων πραγματοποιήθηκε στον αέρα. Για την επιλογή του καταλληλότερου ρυθμού ψύξης πραγματοποιήθηκε χημική προσβολή και τα δοκίμια μελετήθηκαν στο οπτικό μικροσκόπιο.



Εικόνα 4.1 Επιφάνεια i) z-x και ii) z-y του κομμένου δοκιμίου iii) Ορισμός επιπέδων σε επιφάνεια z-y iv) τρισδιάστατος σχεδιασμός επιφάνειας προς διάβρωση.

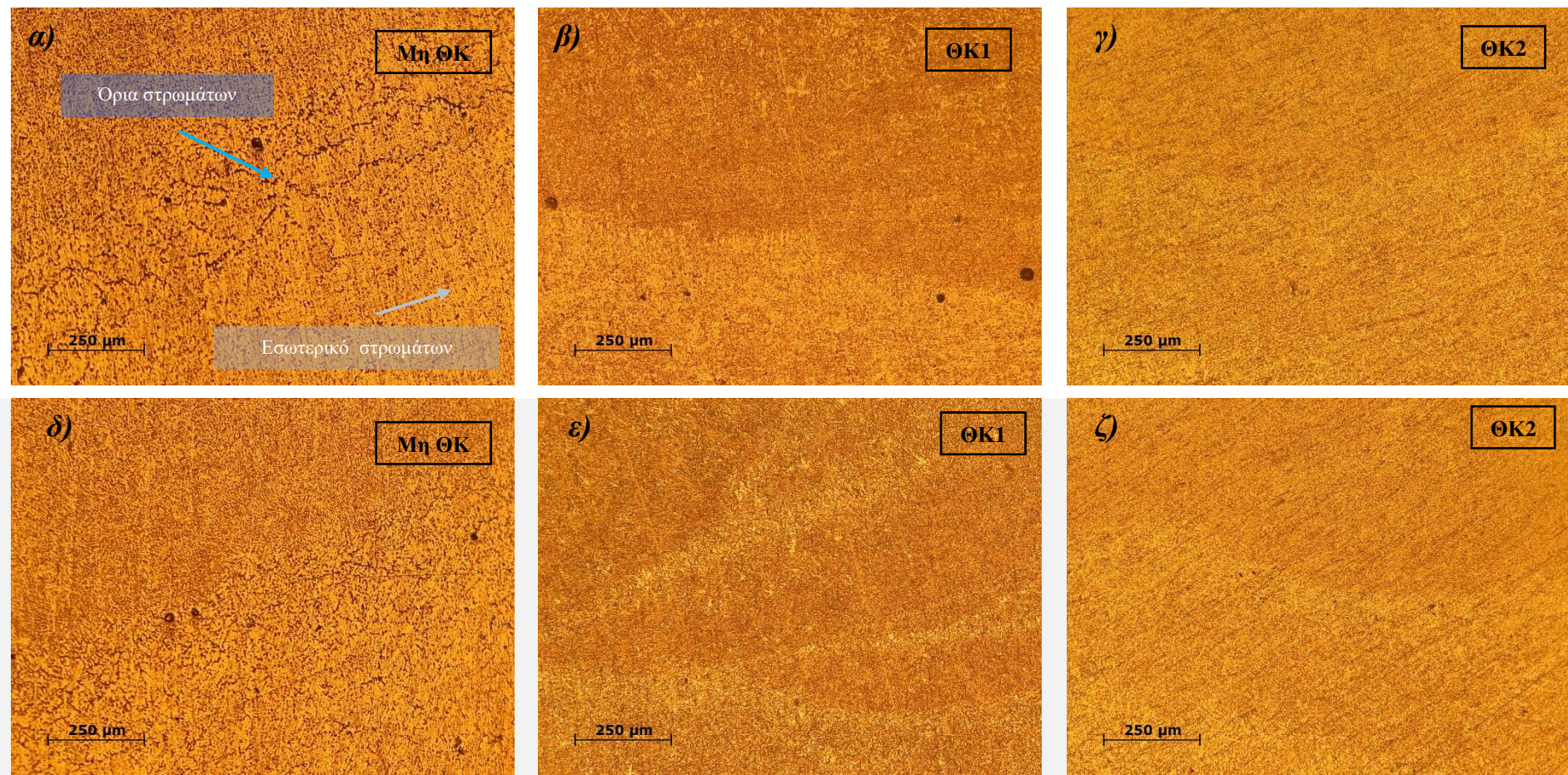
4.1.1 Μελέτη μικροδομής με οπτική μικροσκοπία – Επιλογή θερμικής κατεργασίας

Για την μελέτη της μικροδομής των δοκιμίων στο οπτικό μικροσκόπιο πραγματοποιήθηκαν τα στάδια μεταλλογραφικής προετοιμασίας (κοπή, εγκιβωτισμός, λείανση, στίλβωση) σε δοκίμια μη θερμικώς κατεργασμένα (Μη ΘΚ), θερμικώς κατεργασμένα με ψύξη στον φούρνο (ΘΚ1) και θερμικώς κατεργασμένα με ψύξη στον αέρα (ΘΚ2), ακολούθησε χημική προσβολή σε διάλυμα $84\text{H}_2\text{O}-15\text{HNO}_3-1\text{HF}$ για 15-30 s. Έτσι στην Εικόνα 4.1.1 φαίνεται η μικροδομή μετά από χημική προσβολή για τα μη θερμικώς κατεργασμένα (Εικόνα 4.1.1α,δ) με εμφανή τη ζώνη ορίου στρωμάτων εναπόθεσης (έντονα όρια κόκκων) και δίπλα από αυτή το εσωτερικό στρώματος εναπόθεσης. Αντίστοιχα στη ΘΚ1 φαίνονται αντίστοιχα (Εικόνα 4.1.1β,ε) τα όρια στρωμάτων λιγότερα έντονα, με διαφορετικό χρωματισμό, πιο αχνά σε σχέση με τα Μη ΘΚ και στην ΘΚ2 (Εικόνα 4.1.1γ,ζ) πολύ πιο αχνά σε σχέση με τις προηγούμενες εικόνες.

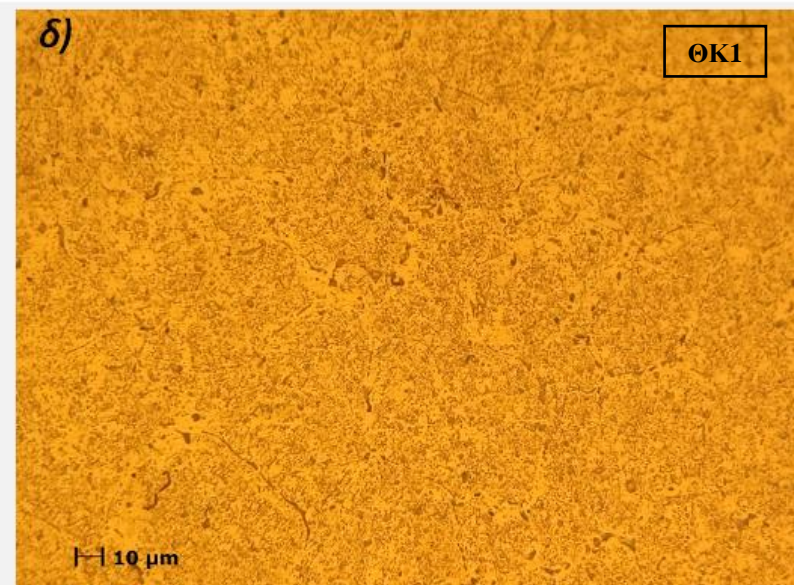
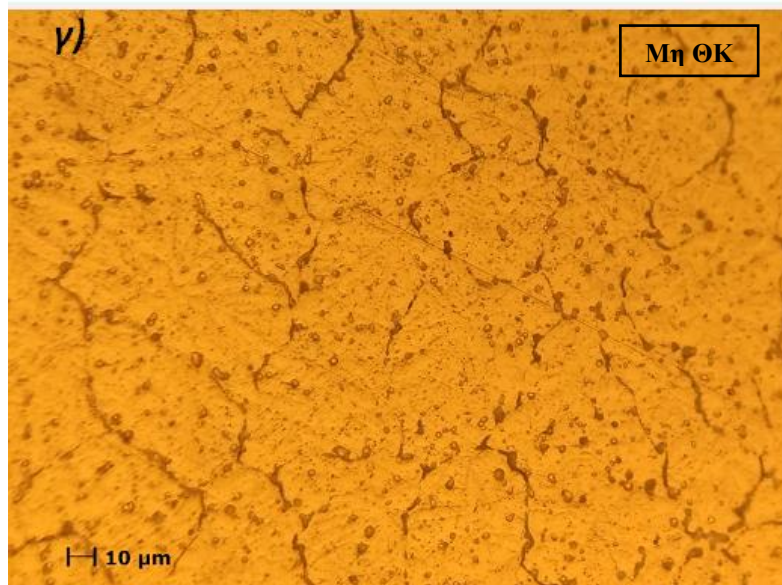
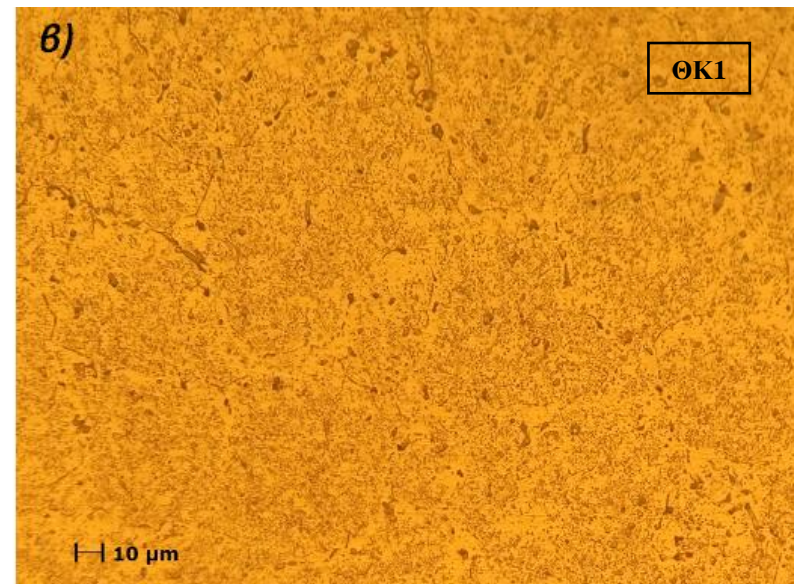
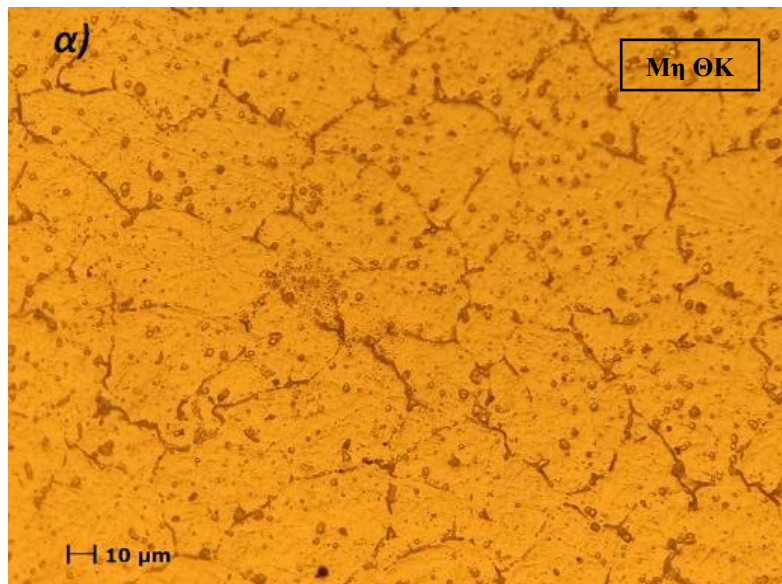
Για την επιλογή της τελικής θερμικής κατεργασίας βοήθησε η επιλογή σε μεγαλύτερη μεγέθυνση x500 στην Εικόνα 4.1.2 και 4.1.3. Στην Εικόνα 4.1.2 φαίνεται η μικροδομή της Μη ΘΚ (Εικόνα 4.1.2 α,γ) με διακριτά όρια κόκκων πιθανόν λόγω των επάλληλων συγκολλήσεων με συνέπεια την κατανομή υψηλής ενέργειας στα άτομα που βρίσκονται στα όρια κόκκων και την πιθανή κατακρήμνιση της φάσης σε αυτά, ενώ στην Εικόνα 4.1.2 β), δ) φαίνονται αχνά τα όρια κόκκων στην ΘΚ1 με μεγαλύτερο μέγεθος των κόκκων λόγω της θερμοκρασίας της θερμικής κατεργασίας μεγαλύτερης της θερμοκρασίας ανακρυστάλλωσης. Στην ΘΚ1 γίνεται οπτικά εμφανές ότι στα όρια των κόκκων υπάρχει διαφορά χρωματισμού ανάμεσα στην διαλυτοποιημένη μήτρα εντός κόκκου, δίπλα στα όρια των κόκκων τα οποία φαίνονται να είναι καθαρά από σωματίδια και εμφανή τα όρια κόκκων με πιθανή κατακρήμνιση κάποιας φάσης σε αυτά. Συγκρίνοντας τις Εικόνες 4.1.3 α),γ) με τις 4.1.3β),δ) φαίνεται ότι η ΘΚ2 οδήγησε σε μεγαλύτερη διαλυτοποίηση των περικρυσταλλικών κατακρήμνισμάτων με αποτέλεσμα τα όρια κόκκων στην ΘΚ2 να μην φαίνονται

σχεδόν καθόλου, με μόνο εμφανή τη διαλυτοποιημένη μήτρα (Al, Mg) και κάποιες σποραδικά διασκορπισμένες ενδομεταλλικές ενώσεις.

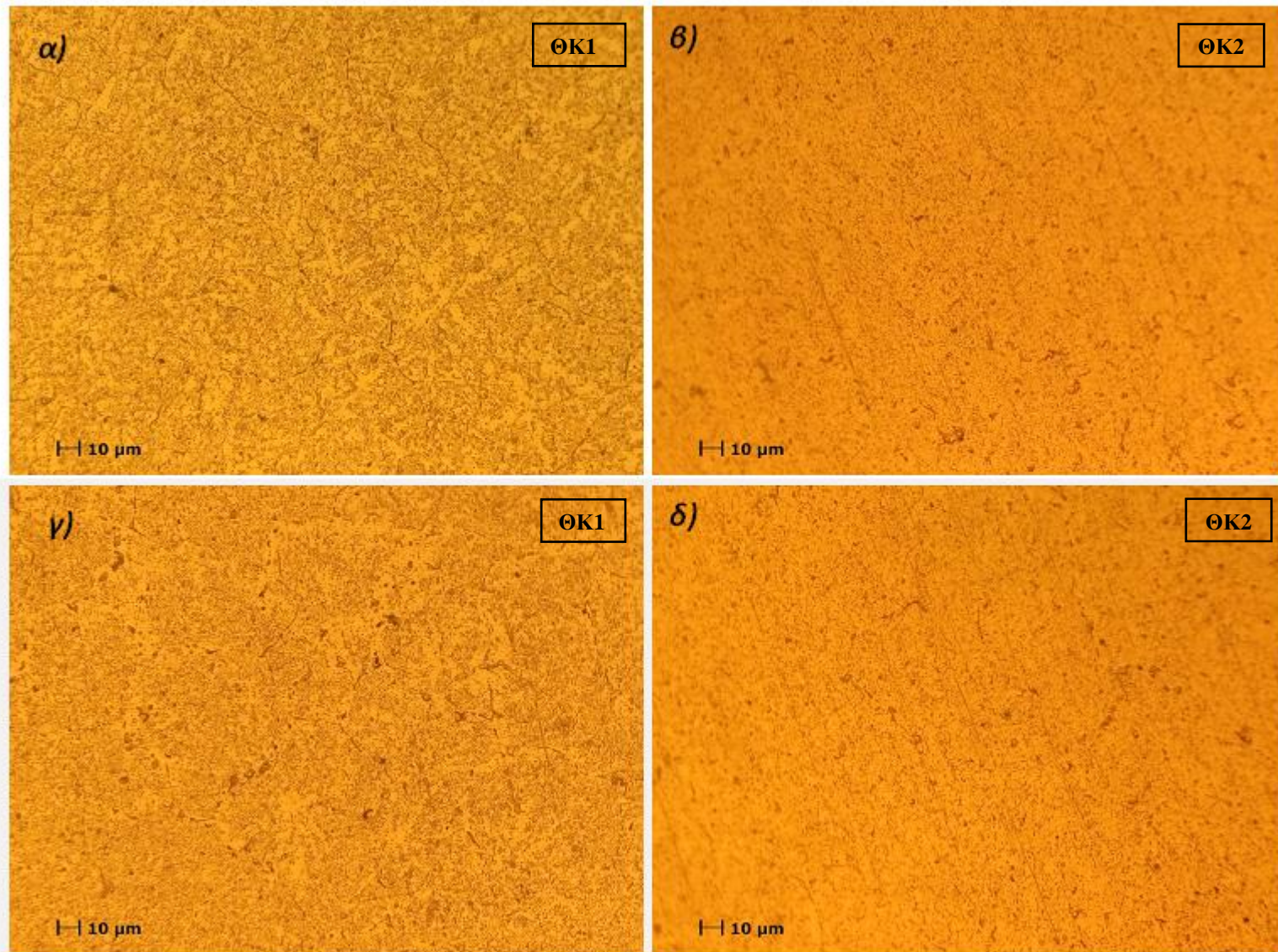
Τα δοκίμια της ΘΚ2 αφέθηκαν και παραπάνω χρόνο στο αντιδραστήριο για ενδεχόμενη εμφάνιση ορίου κόκκων, κατά την οποία δεν εμφανίστηκε κάποια διαφορά στα όρια κόκκων αλλά η αλλοίωση της παρατηρούμενης επιφάνειας, χωρίς κάποιο παραπάνω στοιχείο. Έτσι η ΘΚ2 (450 °C, 24 h, ψύξη στον αέρα) επιλέχτηκε ως η πιο κατάλληλη ΘΚ. Η κατωτερότητα της ΘΚ1 αποδίδεται στην επανακατακρήμνιση φάσεων στα όρια κόκκων λόγω της βραδείας ψύξης. Δεν εφαρμόστηκε ταχεία ψύξη (βαφή σε νερό ή λάδι) για την αποφυγή μετασταθών φάσεων και πιθανών θερμικών τάσεων. Βέβαια σε επόμενη μελέτη θα μπορούσαν να μελετηθούν και οι δυο αυτοί γρήγοροι ρυθμοί ψύξης.



Εικόνα 4.1.1 Μικροδομή AA 5083 με μεγέθυνση $\times 100$ α)δ) χωρίς θερμική κατεργασία, β)ε) 1η θερμική κατεργασία: $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24h, ψύξη στον φούρνο, γ)ζ) 2η θερμική κατεργασία: $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24h, ψύξη στον αέρα (χημική προσβολή με $84\text{H}_2\text{O}-15\text{HNO}_3-1\text{HF}$)



Εικόνα 4.1.2 Μικροδομή AA 5083 με μεγέθυνση $\times 500$ α) γ) χωρίς θερμική κατεργασία, β) δ) 1η θερμική κατεργασία: $450\text{ }^{\circ}\text{C}$, 24h, ψύξη στον φούρνο (χημική προσβολή με $84\text{H}_2\text{O}-15\text{HNO}_3-1\text{HF}$)



Εικόνα 4.1.3 Μικροδομή AA 5083 με μεγέθυνση $\times 500$ α)γ) 1η θερμική κατεργασία, β)δ) 2η θερμική κατεργασία: 450 °C, 24h, ψύξη στον αέρα (χημική προσβολή με 84H2O-15HNO3-1HF)

4.2 Μελέτη μικροδομής με οπτική μικροσκοπία για αναγνώριση φάσης ευαισθητοποίησης (Al_3Mg_2) στα μη θερμικώς κατεργασμένα και στα θερμικώς κατεργασμένα δοκίμια

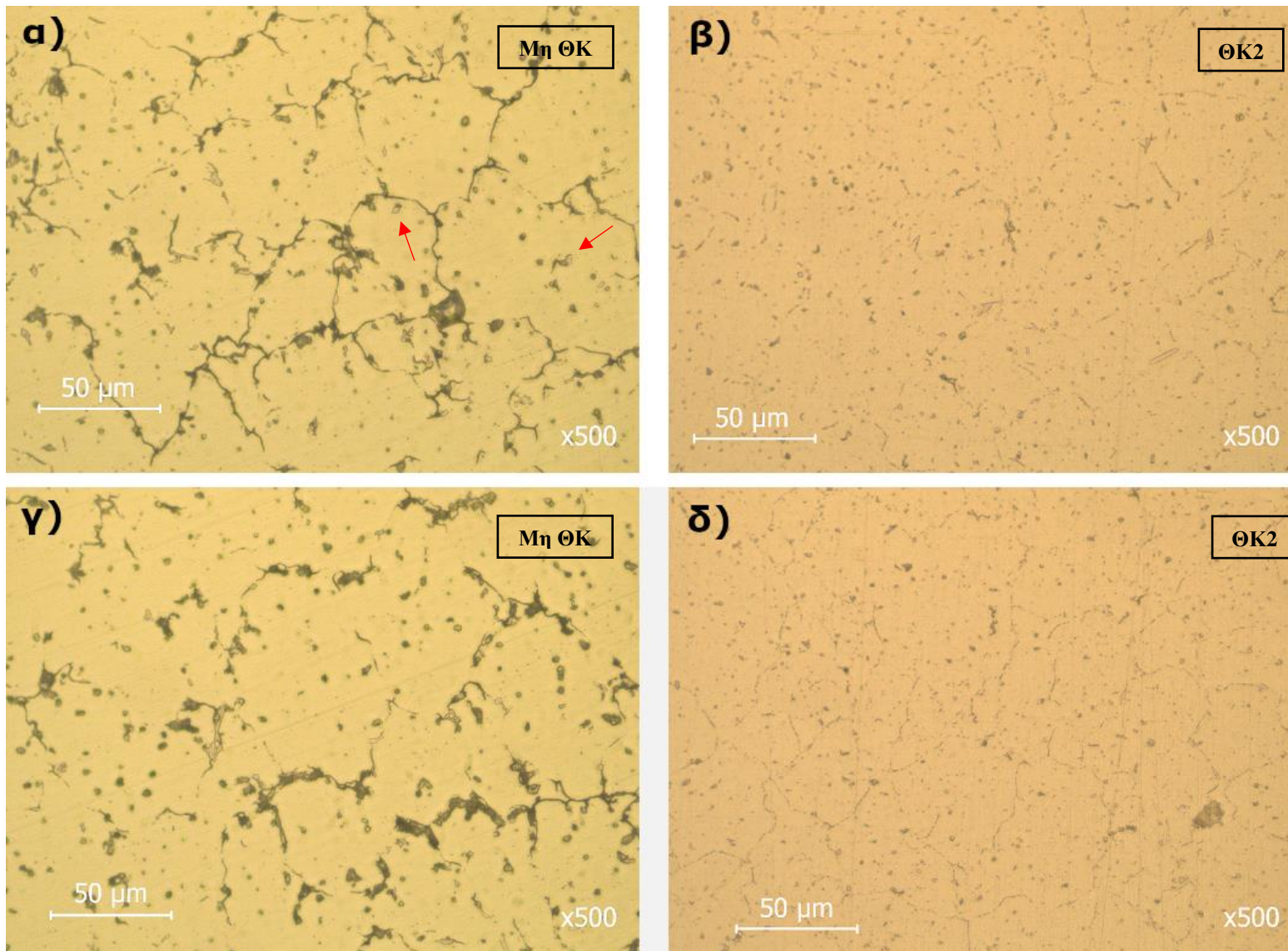
Κατά την διεξαγωγή των πειραμάτων για την ανάλυση της μικροδομής μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας και την χαρακτηρισμό των ενδομεταλλικών ενώσεων, όπως θα φανεί στην παράγραφο 4.3 παρατηρήθηκε η απουσία ή η μη εμφάνιση της φάσης Al_3Mg_2 . Σύμφωνα με την βιβλιογραφική ανασκόπηση που προηγήθηκε, τα κράματα Al 5xxx με μεγαλύτερο ποσοστό από 3,5% Mg είναι επιρρεπής στην ευαισθητοποίηση εφόσον εκτεθούν για ένα χρονικό διάστημα στις κατάλληλες θερμοκρασίες. Στις διάφορες τεχνικές συγκολλήσεων (GMAW, GTAW) με κράματα 5xxx, είτε πρόκειται για καλώδια πλήρωσης της συγκόλλησης, είτε πρόκειται για το βασικό μέταλλο κοντά στη συγκόλληση [66, 86, 121], έχει παρατηρηθεί η ύπαρξη β φάσης, χωρίς αναγκαστικά να εμφανιστεί συνεχόμενο δίκτυο σωματιδίων [122]. Για την ανάπτυξη του δοκιμίου, το υπόστρωμα διατηρείται σε υψηλά καθορισμένη θερμοκρασία για ομοιόμορφη εκτύπωση, καθώς και λόγω των επάλληλων τήξεων μέσω της τεχνολογίας CMT, δεν είναι ξεκάθαρο αν ο χρόνος παραμονής στην καθορισμένη θερμοκρασία και οι επανατήσεις αρκούν για την ανάπτυξη δικτύου σωματιδίων της β φάσης.

Οι Seong et al [123] αναφέρουν ότι το ευαισθητοποιημένο κράμα αλουμινίου 5083 παρουσιάζει τροποποιημένο επιφανειακό στρώμα κατόπιν στίλβωσης και είναι πολύ πιθανό να μην παρατηρηθεί η φάση Al_3Mg_2 εφόσον δεν αποφευχθεί η δημιουργία του στρώματος είτε η αφαίρεσή του μετά από συγκεκριμένη διαδικασία που αναφέρεται από τους ανωτέρω συγγραφείς. Παρόλα αυτά οι Yang et al. [124] χρησιμοποίησαν διάλυμα υπερθεικού αμμωνίου $(NH_4)_2S_2O_8$ αραιωμένο σε απιονισμένο νερό 100g/L για την εμφάνιση της ύπαρξης ή όχι της φάσης Al_3Mg_2 όπου παρατηρήθηκε η αποκάλυψη της φάσης. Έτσι στην διατριβή αυτή πραγματοποιήθηκαν συμπληρωματικά πειράματα με το συγκεκριμένο διάλυμα για την εμφάνιση της φάσης Al_3Mg_2 , εφόσον υπάρχει, η οποία είναι υπεύθυνη για την ανάπτυξη περικρυσταλλικής διάβρωσης και εργοδιάβρωσης. Έτσι πάρθηκαν συμπληρωματικές φωτογραφίες μετά από χημική προσβολή με το παραπάνω αντιδραστήριο στο οπτικό μικροσκόπιο για την παρατήρηση της συγκεκριμένης φάσης στις Εικόνες 4.2.2 και 4.2.1 για τα Μη ΘΚ και τα ΘΚ2 δοκίμια μετά από 1 h και 6 h χημικής προσβολής αντίστοιχα.

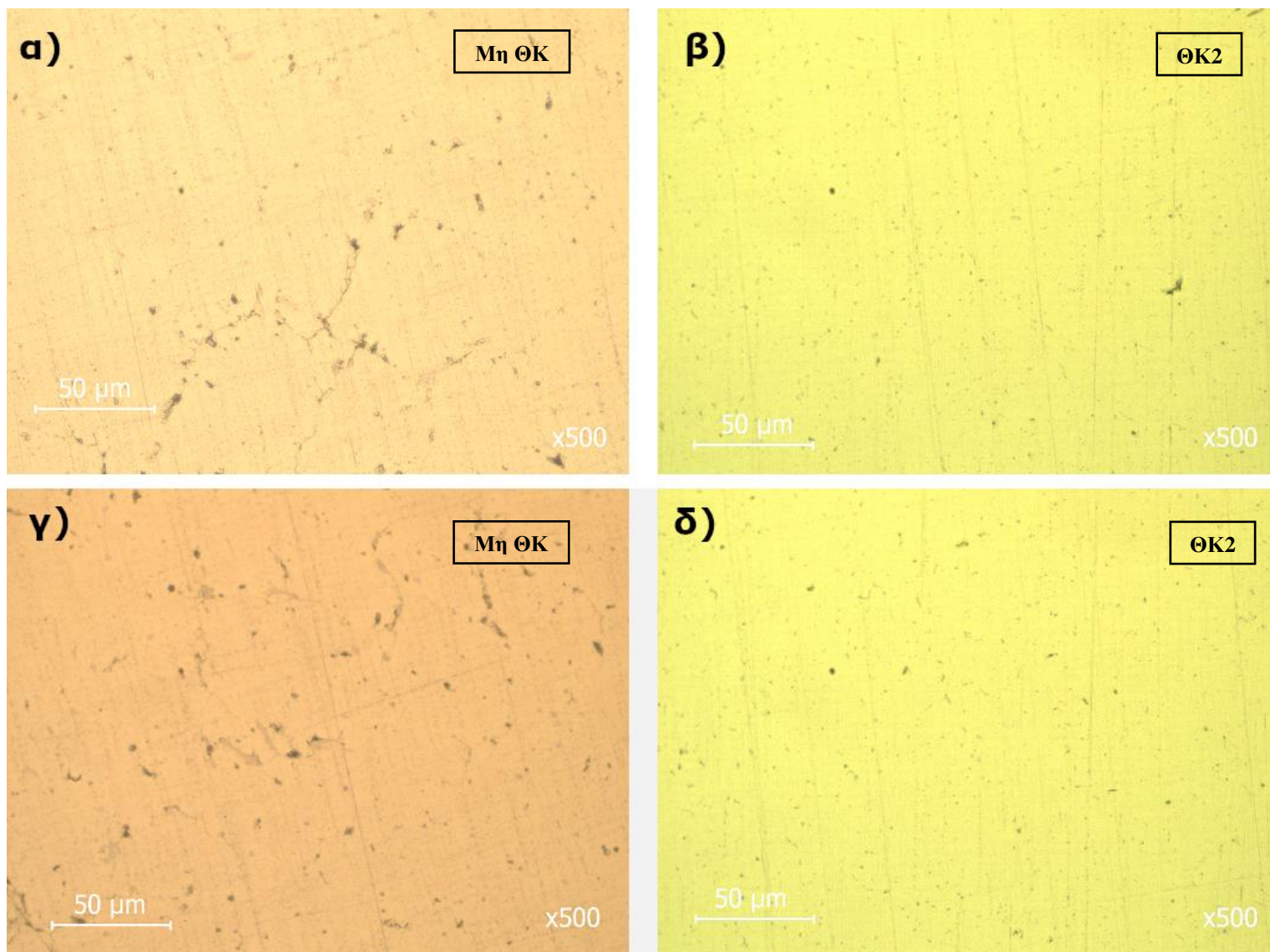
Αρχικά εφαρμόστηκε χημική προσβολή και παραμονή του Μη ΘΚ δοκιμίου στο διάλυμα για 6 ώρες. Παρατηρήθηκε έντονη εμφάνιση των ορίων κόκκων στα όρια στρωμάτων-συγκόλλησης, καθώς και σωματιδίων εσωτερικά των κόκκων με μαύρη ή σκούρα απόχρωση (Εικόνα 4.2.1 α,γ)), τα οποία μοιάζουν στην περιγραφή με τον χρωματισμό που περιγράφει οι Yang et al. Η έντονη μαύρη ή σκούρα απόχρωση στα όρια κόκκων, υποδηλώνει ύπαρξη δικτύου σωματιδίων β φάσης και τα μαύρα σωματίδια εντός των κόκκων πιθανή ύπαρξη σωματιδίων β φάσης κοντά σε λευκές ενδομεταλλικές ενώσεις (κόκκινα βέλη στην Εικόνα 4.1.2α)), πιθανόν της φάσης Al_6Mn [40, 121]. Αντίστοιχα εφαρμόστηκε χημική προσβολή για ίδιο χρονικό

διάστημα και διάλυμα στα δοκίμια ΘΚ2 για την εμφάνιση ή όχι των ορίων κόκκων και των πιθανών σωματιδίων και την πιθανή ύπαρξη της φάσης (Εικόνα 4.2.1 β)δ)). Για τα ΘΚ2 φαίνονται ελαφρά τα όρια κόκκων, χωρίς την ύπαρξη σκούρων ή μαύρων, πιθανόν σωματιδίων, τα οποία παρατηρήθηκαν στα Μη ΘΚ, με την εμφάνιση και στις δυο περιπτώσεις των υπολοίπων ενδομεταλλικών ενώσεων με διαφορετικό χρωματισμό. Εμφανές είναι το γεγονός στην εμφάνιση των κόκκων ότι έχουν κατακρημνιστεί κατά μεγάλο ποσοστό ενδομεταλλικές ενώσεις με διαφορετικό χρωματισμό οι οποίες θα χαρακτηριστούν στη συνέχεια.

Λόγω της έντονης χάραξης των ορίων κόκκων και των πιθανών σωματιδίων άρα και της πιθανής ύπαρξης της φάσης Al_3Mg_2 και πιθανόν διάλυσής της λόγω του μεγάλου χρόνου παραμονής στο αντιδραστήριο, για την μελέτη και τον χαρακτηρισμό στο οπτικό και ηλεκτρονικό μικροσκόπιο θεωρήθηκε συνετό να γίνει και χημική προσβολή για μικρότερο χρονικό διάστημα κατά το οποίο θα αρχίσουν να εμφανίζονται τα όρια κόκκων και τα πιθανά σωματίδια και πάρθηκαν φωτογραφίες στο οπτικό μικροσκόπιο αντίστοιχα για τα Μη ΘΚ και για τα ΘΚ2 δοκίμια (Εικόνα 4.2.2). Στα Μη ΘΚ εμφανίστηκαν όρια κόκκων και σκούρα/ μαύρα περικρυσταλλικά σωματίδια, ενώ στα ΘΚ2 δεν εμφανίστηκαν. Έτσι σύμφωνα με τους Yang et al. [124], αρχικά μέσω του οπτικού μικροσκοπίου φαίνεται η αποκάλυψη ορίων κόκκων και των σκούρων, πιθανών σωματιδίων β φάσης, για την επιβεβαίωση της φύσης των, ακολούθησαν μετρήσεις ηλεκτρονικής μικροσκοπίας.



Εικόνα 4.2.1 Μικροδομή AA 5083 με μεγέθυνση $\times 500$ α)γ) χωρίς θερμική κατεργασία, β)δ) 2η θερμική κατεργασία, μετά από 6 h χημική προσβολή, με αντιδραστήριο $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.



Εικόνα 4.2.2 Μικροδομή AA 5083 με μεγέθυνση x500 α)γ) χωρίς θερμική κατεργασία, β)δ) 2η θερμική κατεργασία, μετά από 1 h χημική προσβολή, με αντιδραστήριο $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$.

4.3 Μελέτη μικροδομής με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM/EDX)

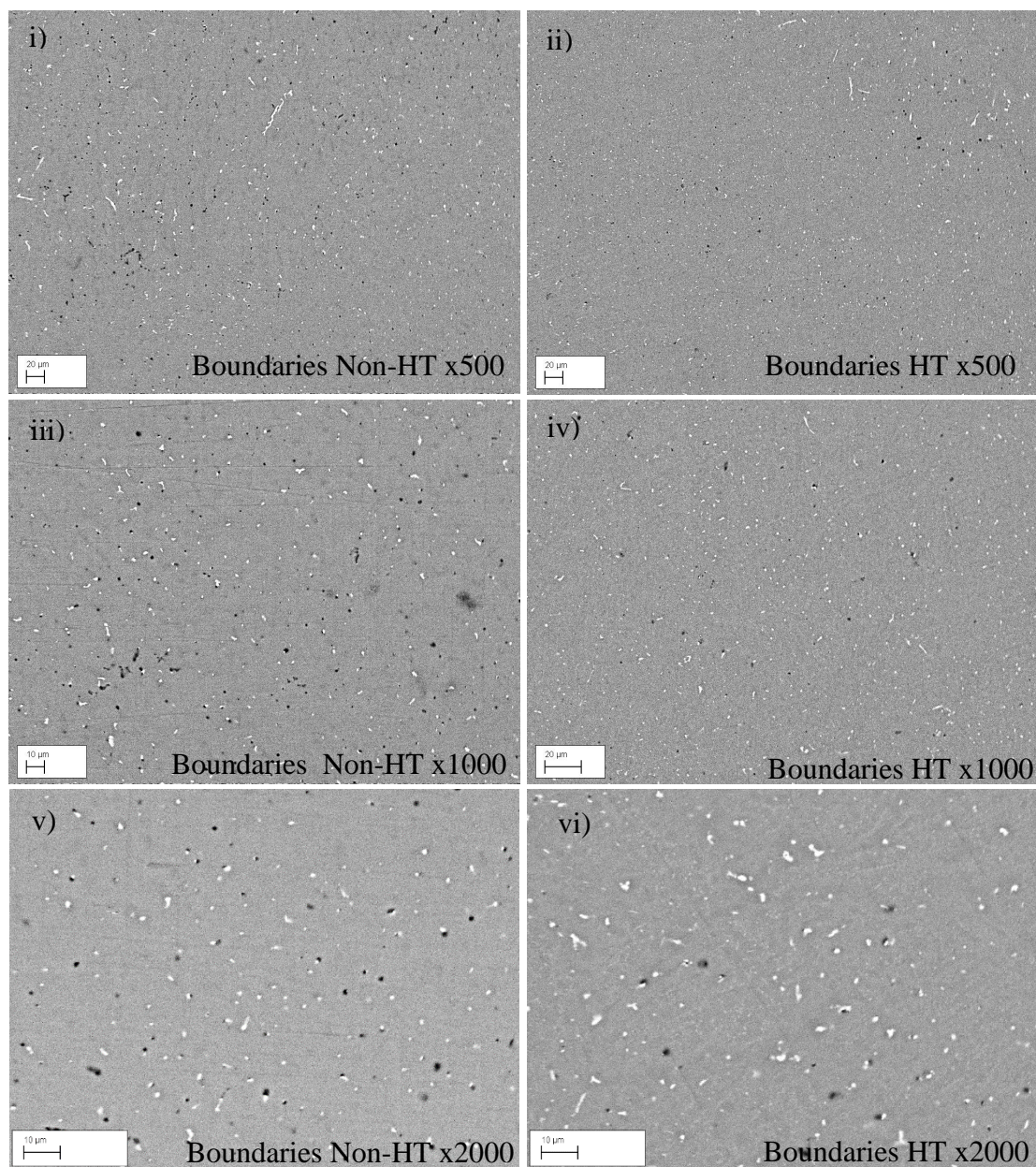
Όπως αναφέρθηκε παραπάνω λόγω της ιδιαιτερότητας του κράματος διεξήχθησαν πειράματα ηλεκτρονικής μικροσκοπίας αρχικά για την παρατήρηση και χαρακτηρισμό της μικροδομής στις χαρακτηριστικές ζώνες και μετά πραγματοποιήθηκαν συμπληρωματικά για την παρατήρηση, ύπαρξης ή μη, της φάσης ευαισθητοποίησης.

4.3.1 Μελέτη μικροδομής με SEM πριν και μετά την θερμική κατεργασία στις χαρακτηριστικές ζώνες του δοκιμίου

Ήδη μετά τη στίλβωση της τομής z-y στην Εικόνα 4.1 φαίνεται διαφορά στην αντίθεση των διάφορων ζωνών/περιοχών υποδεικνύοντας διαφοροποιήσεις στη μικροδομή. Κατά την μελέτη της οπτικής μικροσκοπίας (Εικόνα 4.1.1) παρατηρήθηκε η διαφορά στα όρια και εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης καθώς και η διαφορά στη μικροδομή πριν και μετά τη ΘΚ. Έτσι ακολούθησε μελέτη μέσω SEM/EDX για τις χαρακτηριστικές περιοχές/ζώνες του αντικειμένου πριν τη θερμική κατεργασία και πως η θερμική κατεργασία επέδρασε στην μικροδομή.

Με την βοήθεια της ηλεκτρονικής μικροσκοπίας στα όρια στρωμάτων εναπόθεσης, στην Εικόνα 4.3.1, φαίνεται η διαφορετική μικροδομή με μεγάλες ενδομεταλλικές ενώσεις με ανομοιόμορφη κατανομή κατά περιοχές μεταξύ δοκιμίων στα Μη ΘΚ και ΘΚ. Στα ΘΚ φαίνεται η μείωση της πυκνότητας των ενδομεταλλικών με σκούρα σκίαση της οποίας η στοιχειακή ανάλυση θα γίνει στην παράγραφο 4.3.2. Σύμφωνα με τους Engler et al. [54, 125] σε ευαισθητοποιημένα κράματα οι σκούρες ενδομεταλλικές αποτελούνται από τις φάσεις Al_3Mg_2 και Mg_2Si και με την εφαρμογή διαδικασίες ομογενοποίησης ενός και δυο σταδίων, εύρους 430-545 °C, με ταχεία ψύξη (βαφή σε νερό) παρατηρείται η διαλυτοποίηση της φάση Al_3Mg_2 , καθώς στα κράματα Al 5xxx μικρής περιεκτικότητας σε Si, η φάση Mg_2Si διαλύεται μεταξύ 550-600 °C [53, 54]. Στις φωτογραφίες της Εικόνας 4.3.1 παρατηρείται στα ΘΚ η αισθητή μείωση των σκούρων ενδομεταλλικών πιθανόν λόγω διάλυσης της φάσης Al_3Mg . Στις Εικόνες 4.3.1vi) και 4.3.4 παρατηρείται η πιθανή δημιουργία διάσπορου, φωτεινές περιοχές (κόκκινοι κύκλοι) εντός της μήτρας Al,Mn και περιοχές ελεύθερες από φωτεινά σωματίδια γύρω από τις ενδομεταλλικές (μαύρα βέλη). Σύμφωνα με τους Halap et al. [126] μετά από κατεργασία ομογενοποίησης στους 430 °C, με ταχεία ψύξη βαφής σε νερό, προκύπτει η αποσύνθεση του υπερκορεσμένου στερεού διαλύματος με κατακρήμνιση διασποράς, με βάση το Al-Mn. Σε μεγαλύτερες θερμοκρασίες ομογενοποίησης (550 °C) εμφανίζεται διασπορά της μορφής $Al_6(Fe,Mn)$, με επικράτηση των σωματιδίων Al_6Mn , λόγω του μεγάλου κλάσματος Mn/Fe. Σύμφωνα με τους Engler et al. [54] με χρήση προγράμματος προσομοίωσης διαγραμμάτων φάσης ισορροπίας και πειράματα επαλήθευσης, για ομογενοποίηση ανάμεσα από 400-500 °C, παρατήρησε τη δημιουργία διάσπορου της μορφής $Al_6(Fe, Mn)$. Με χρήση του προγράμματος Image J, διενεργήθηκε ποσοτική και αριθμητική ανάλυση, όπου

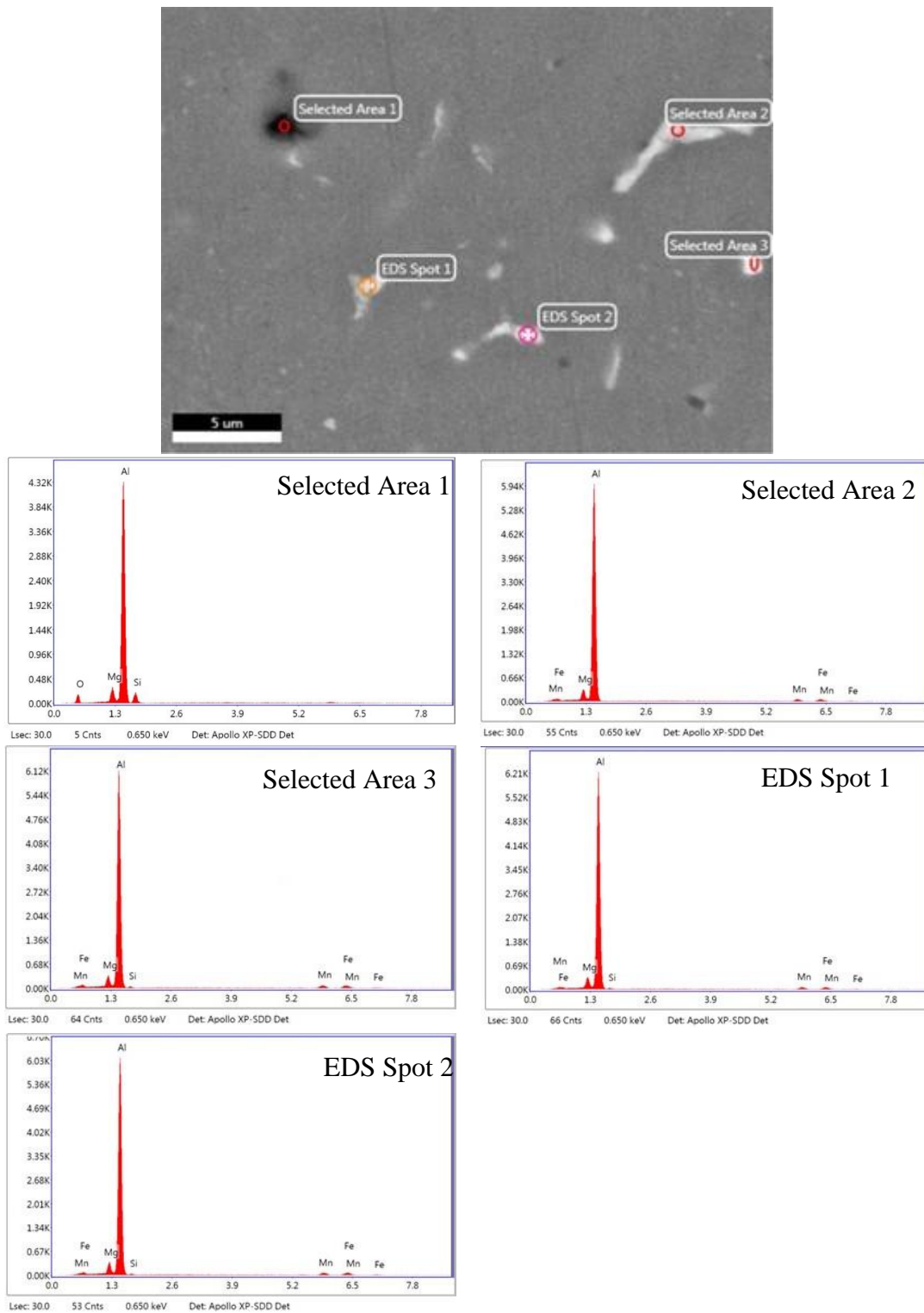
παρατίθεται στο παράρτημα εικόνων Image J. Στην Im. J εικόνα 1 μελετήθηκε η ποσοτική και ποιοτική ανάλυση των σκούρων ενδομεταλλικών, στις περιοχές εσωτερικού και ορίου στρωμάτων εναπόθεσης στα Μη ΘΚ δοκίμια. Στις εικόνες Im. J εικόνα 2 (όρια στρωμάτων), Im. J εικόνα 3 (εσωτερικό στρωμάτων), Im. J εικόνα 4 (διεπιφάνειας μετάλλων), και Im. J εικόνα 5 (υποστρώματος) επιβεβαιώνουν την αύξηση του ποσοστού λευκών σωματιδίων μετά την εφαρμογή τη ΘΚ (μετά από ImageJ ανάλυση).



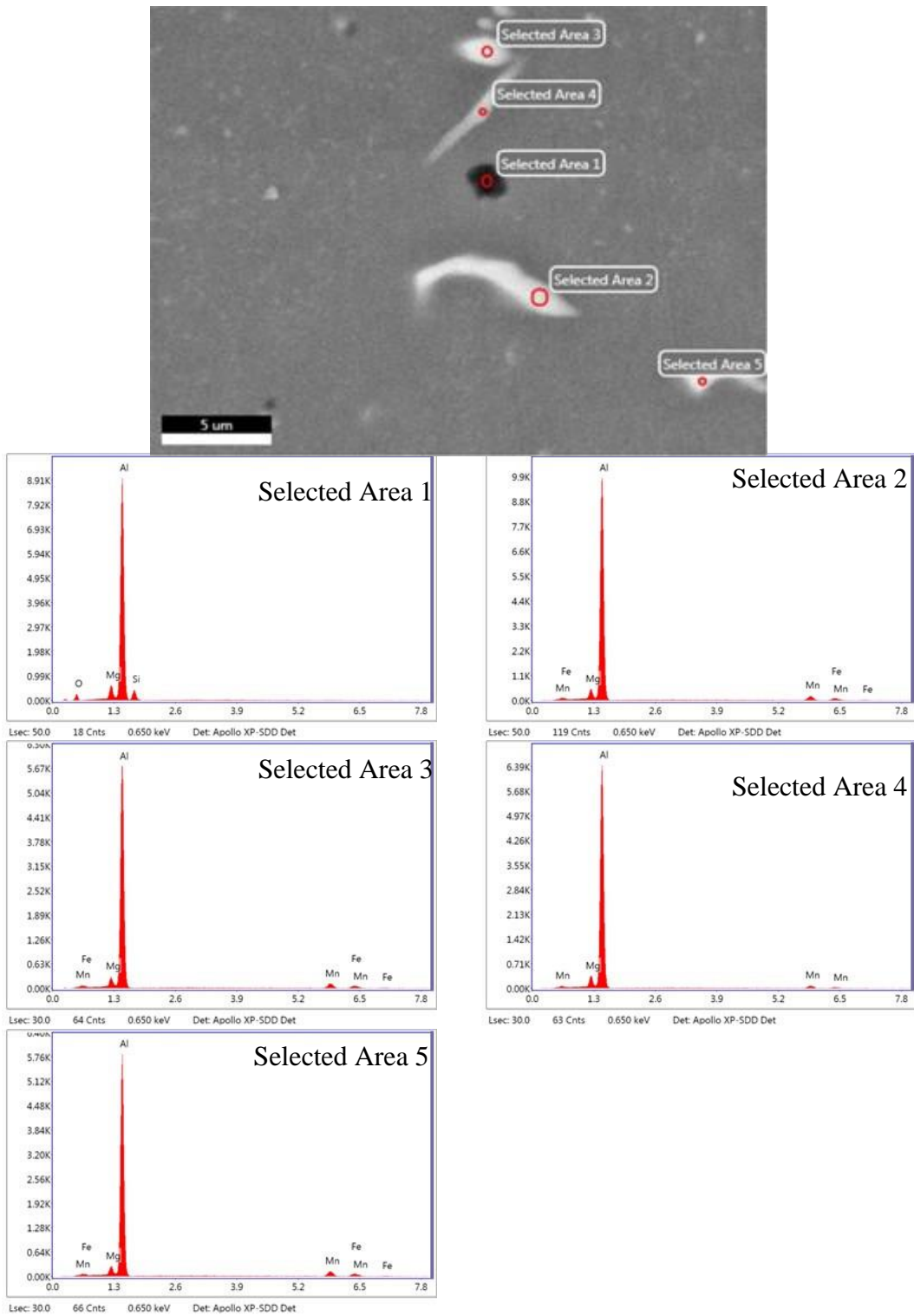
Εικόνα 4.3.1 Μικροδομή Ορίου στρωμάτων εναπόθεσης σε Μη ΘΚ i)iii) και σε ΘΚ ii)iv) με μεγέθυνση x500, x1000 και x2000, BSE (Back Scattering image).

Με τη βοήθεια σημειακής ανάλυσης και ανάλυσης περιοχής στις Εικόνες 4.3.2 και 4.3.3 παρατηρούμε σκούρα και λευκά σωματίδια (δηλαδή σκούρας και φωτεινής αντίθεσης). Τα σκούρα (Εικόνα 4.3.2 selected area 1, Εικόνα 4.3.3 selected area 1) αντιστοιχούν στην ενδομεταλλική Mg_2Si . Τα λευκά είναι κυρίως ενδομεταλλικές Al-Fe-Si-Mn (Εικόνα 4.3.2 Selected Area 3, EDS Spot 1,2), Al-Fe-Mn (Εικόνα 4.3.3

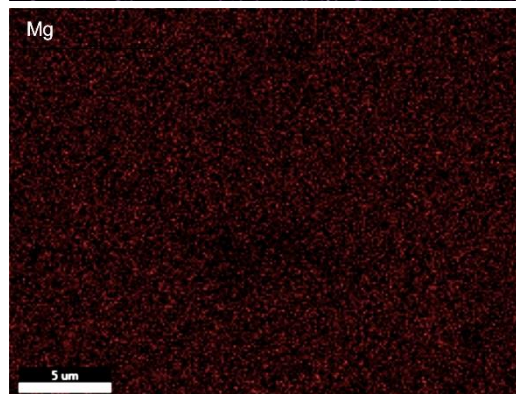
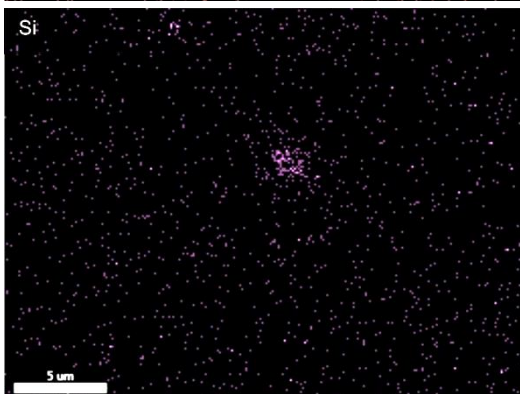
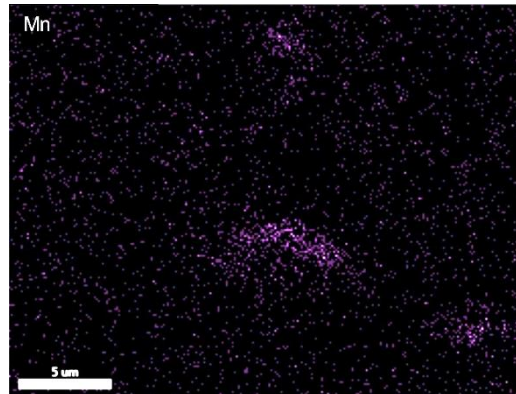
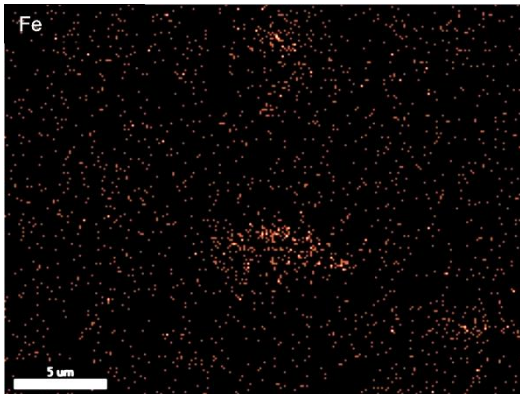
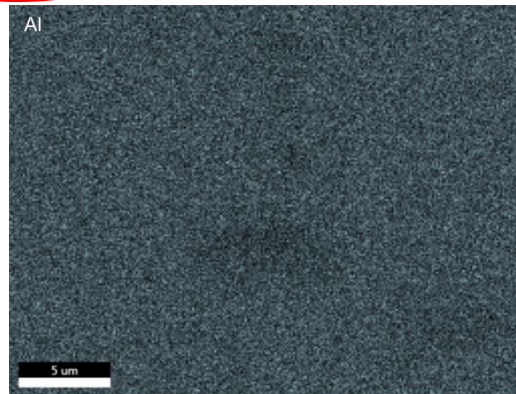
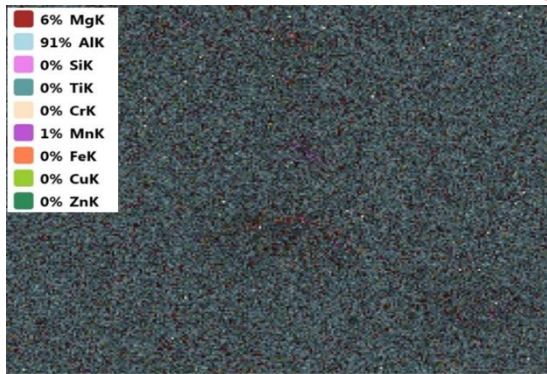
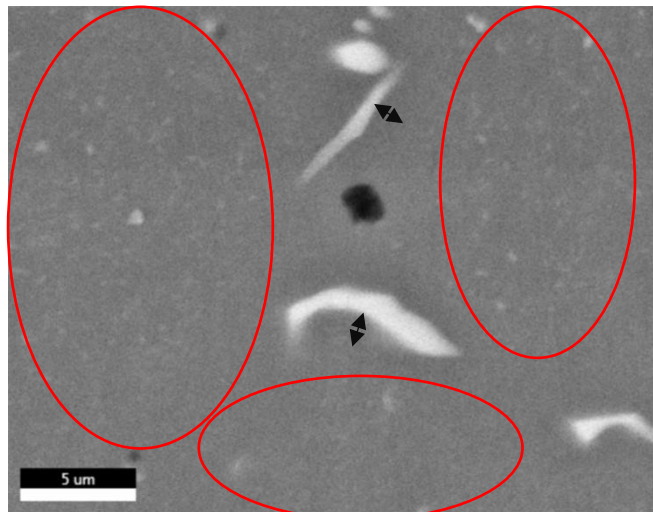
Selected Area2, Εικόνα 4.3.3 Selected Area 2,3,5) και ύπαρξη σωματιδίων Al-Mn (Εικόνα 4.3.3 Selected Area 4).

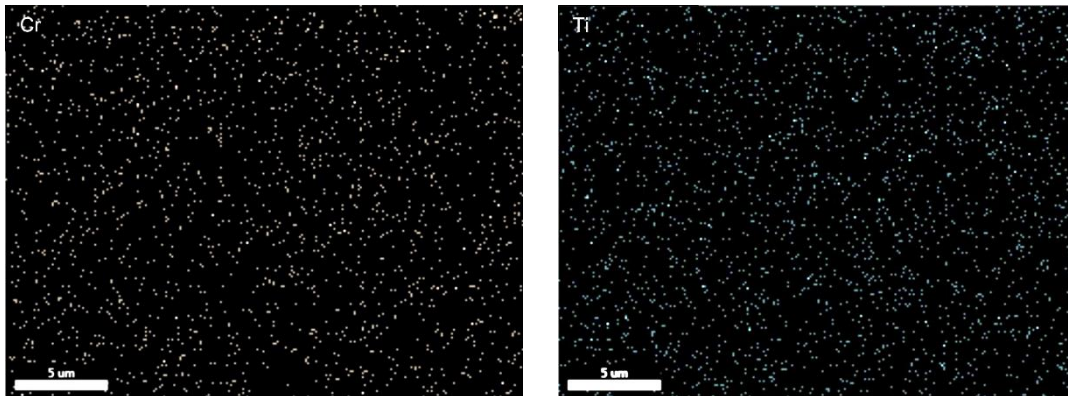


Εικόνα 4.3.2 Σημειακή ανάλυση και ανάλυση περιοχής μικροδομής στα όρια στρωμάτων, BSE (Back Scattering image).



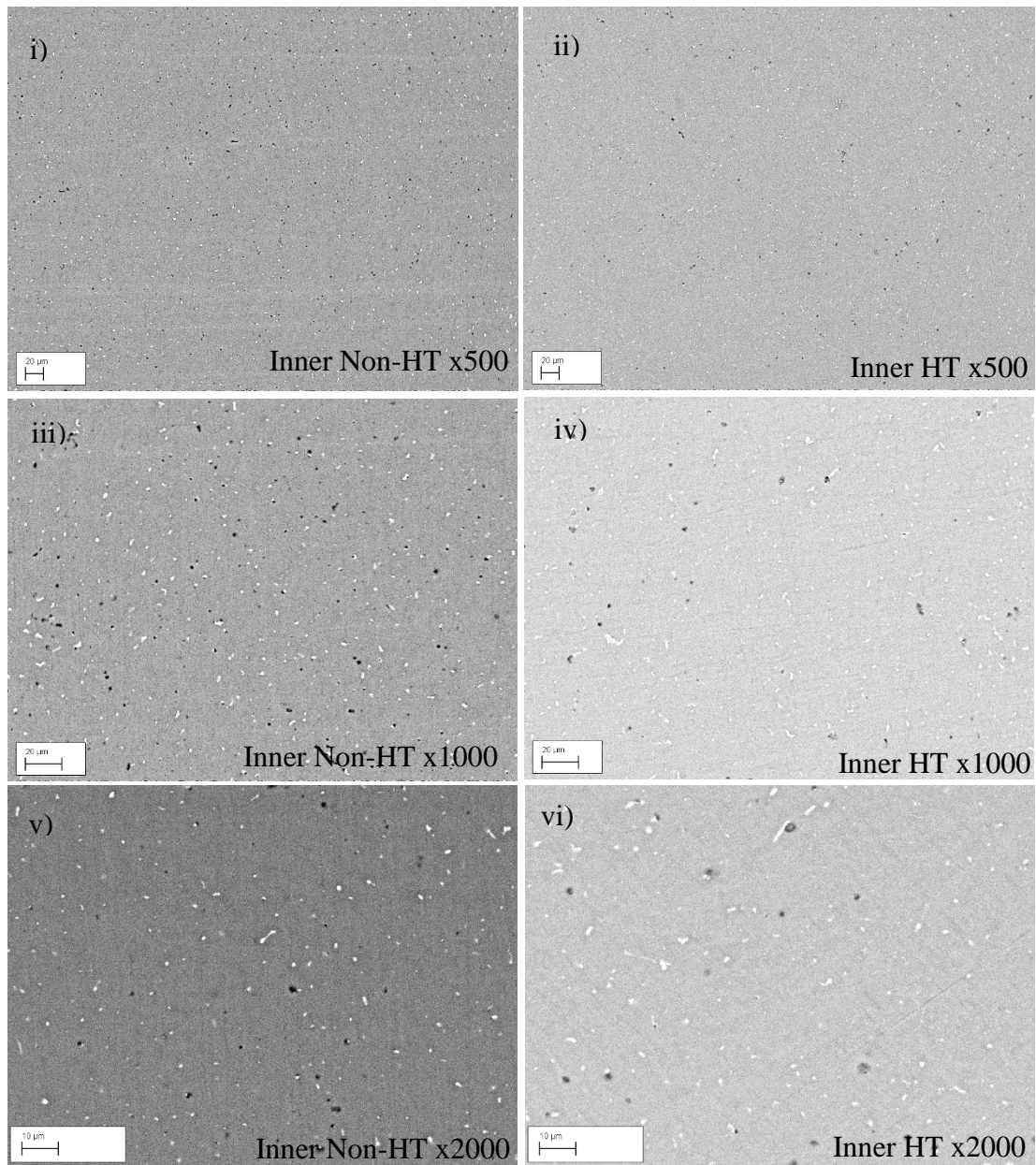
Εικόνα 4.3.3 Στοιχειακή ανάλυση περιοχής μικροδομής στα όρια στρωμάτων εναπόθεσης ΘΚ, BSE (Back Scattering image).



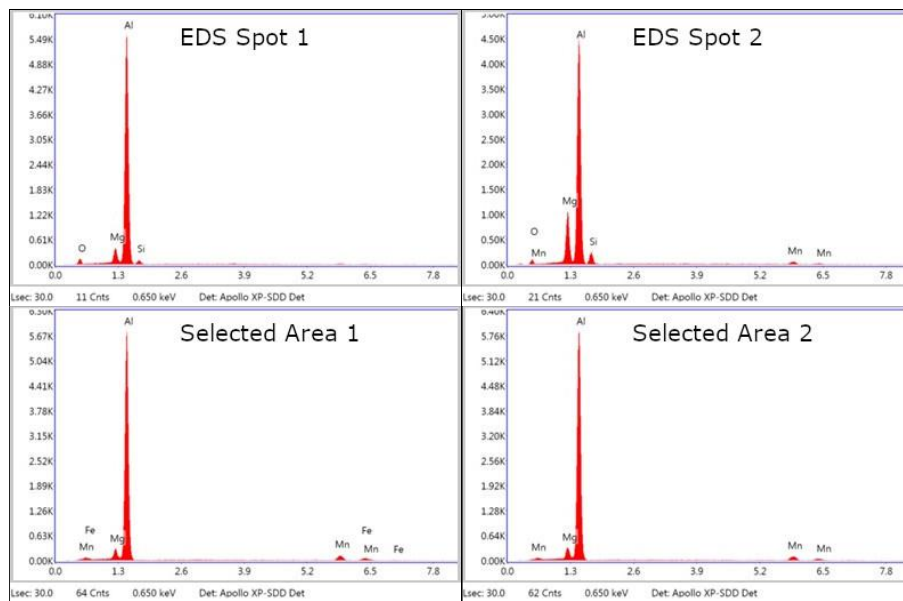
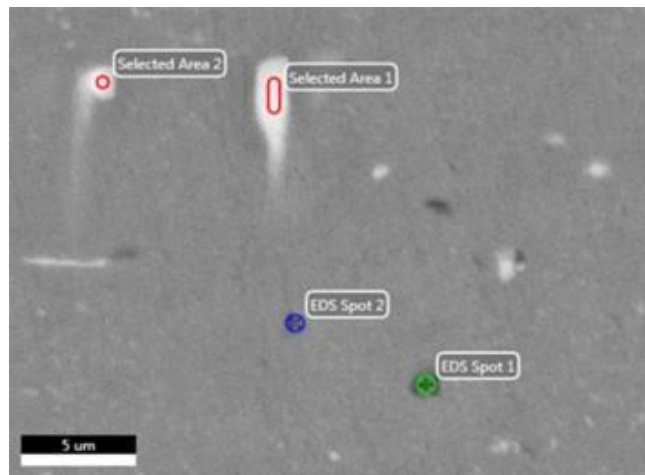


Εικόνα 4.3.4 Στοιχειακή χαρτογράφηση περιοχής στα όρια στρωμάτων εναπόθεσης ΘΚ, BSE (Back Scattering image).

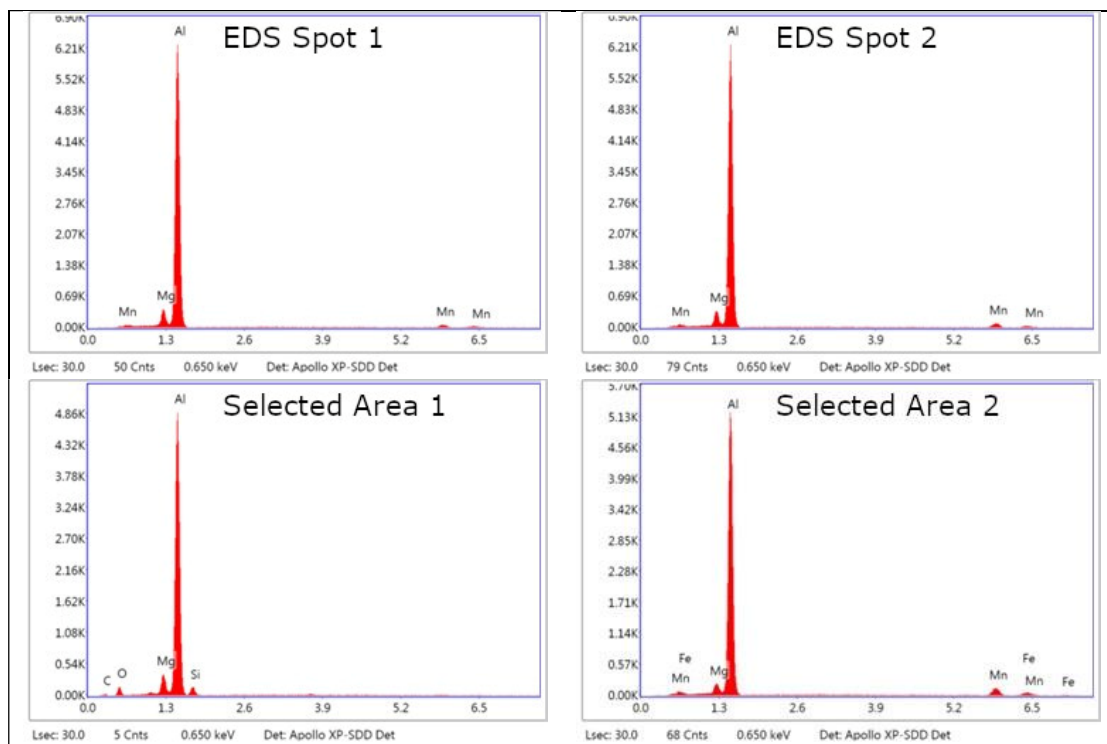
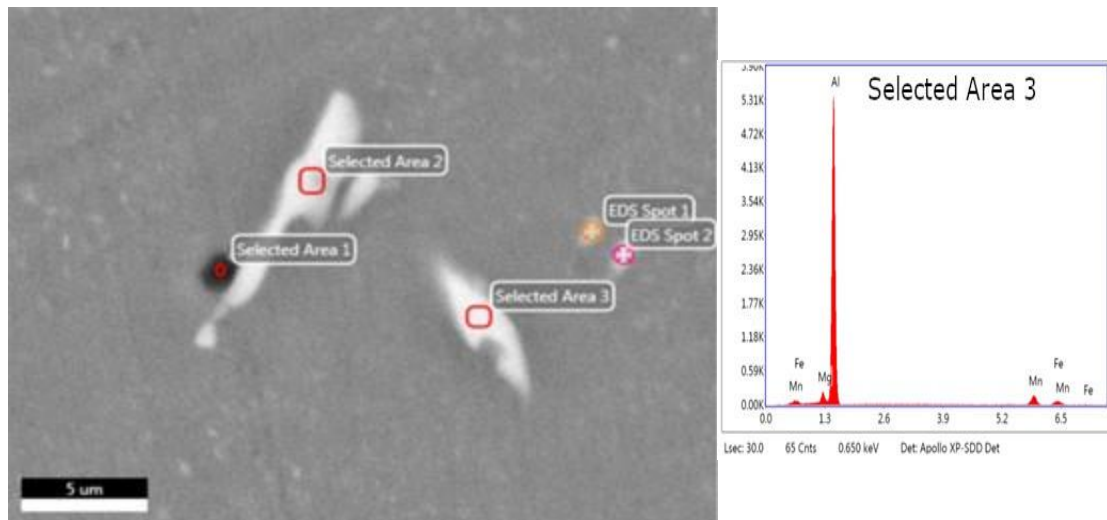
Στο εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης (Εικόνα 4.3.5) βλέπουμε σχεδόν ομοιόμορφη κατανομή της μήτρας αλουμινίου με ομοιόμορφη κατανομή των ενδομεταλλικών ενώσεων. Στις Εικόνες 4.3.5v) και 4.3.5vi) φαίνεται η πιθανή ύπαρξη διασποράς λόγω της ΘΚ. Στην Εικόνα 4.3.8 επιβεβαιώνεται η ύπαρξη της διασποράς με εμφάνιση πολύ μικρών φωτεινών αποχρώσεων (κόκκινοι κύκλοι) μέσα στην μήτρα (Al,Mg), με περιοχές δίπλα από τις ενδομεταλλικές ελεύθερες από φωτεινές αποχρώσεις/σωματίδια περιοχές (μαύρα βέλη). Στο εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης (Εικόνα 4.3.5) παρατηρείται στα Μη ΘΚ να υπάρχει μεγαλύτερη πυκνότητα μαύρων σωματιδίων σε σύγκριση με τα ΘΚ, η εξαφάνιση των οποίων πιθανότητα οφείλεται στην ΘΚ και όπως εξηγήθηκε παραπάνω στην διάλυση της Al_3Mg_2 . Οι ενδομεταλλικές που παρατηρούνται μέσω της ανάλυσης EDX φαίνεται να αποτελούνται από μαύρα και από λευκά σωματίδια, τα οποία αντίστοιχα αποτελούνται από την ενδομεταλλική Mg_2Si (Εικόνα 4.3.6 EDS spot 1,2) και λευκές ενδομεταλλικές από Al-Mn (Εικόνα 4.3.6 Selected area 2), και μικρότερα σε μέγεθος σωματίδια Al-Mn (Εικόνα 4.3.7 EDS spot 1,2). Τα σωματίδια αυτά είναι μικρότερα σε μέγεθος καθώς είναι πιθανόν δευτερογενή και η κατακρήμνισή τους είναι αποτέλεσμα διάχυσης σε στερεά κατάσταση λόγω της επίδρασης της ΘΚ. Η υπόθεση των δευτερογενών σωματιδίων και την ύπαρξη του διασπόρου λόγω της ΘΚ ενισχύεται σε συνδυασμό με την ποσοτική και ποιοτική ανάλυση μέσω Im. J εικόνα 3 και την έρευνα των Olaf et al. [54]. Επίσης παρατηρούνται ενδομεταλλικές ενώσεις της μορφής Al-Fe-Mn (Εικόνα 4.3.7 Selected area 2,3) και σωματίδια, πιθανόν δευτερογενή, Al-Fe-Mn (Εικόνα 4.3.6 Selected area 1,2). Από την ανάλυση χάρτη μέσω EDS δεν φαίνεται κάποια συμμετοχή τιτανίου ή χρωμίου σε ενδομεταλλικές.



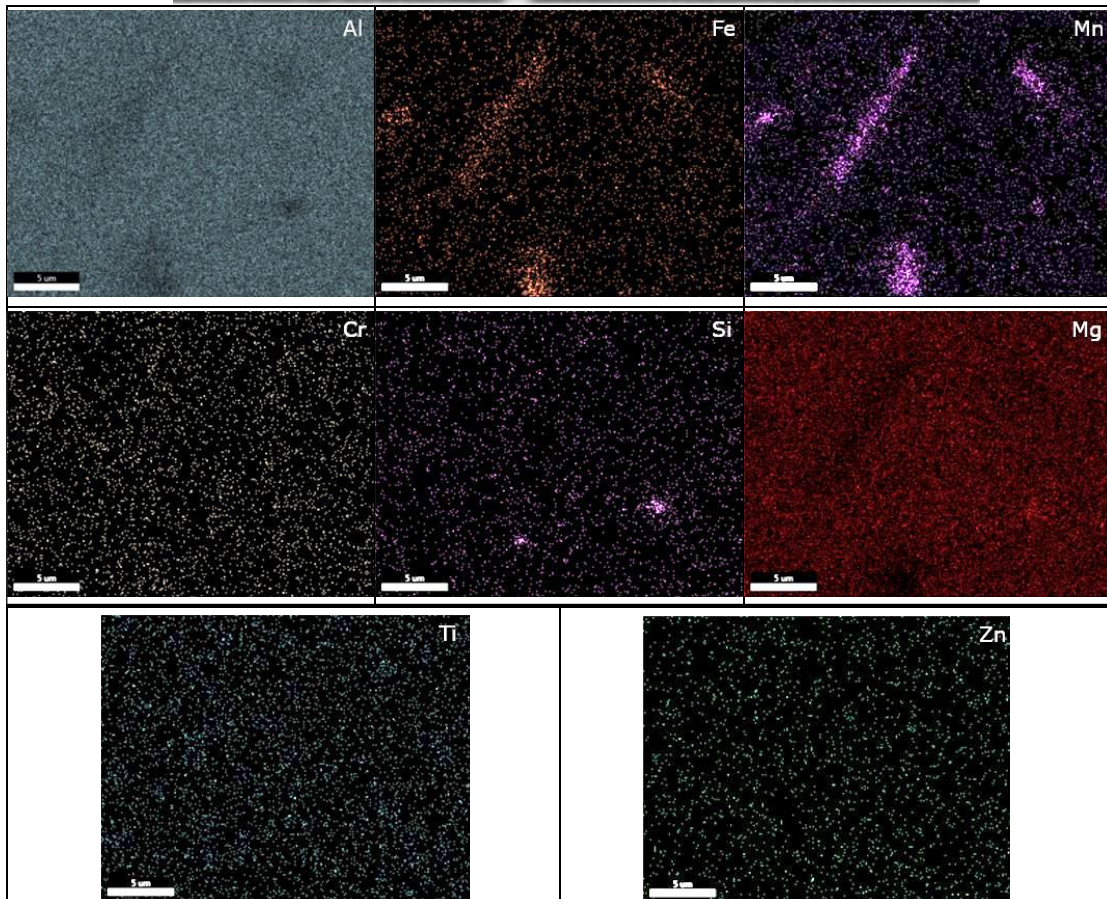
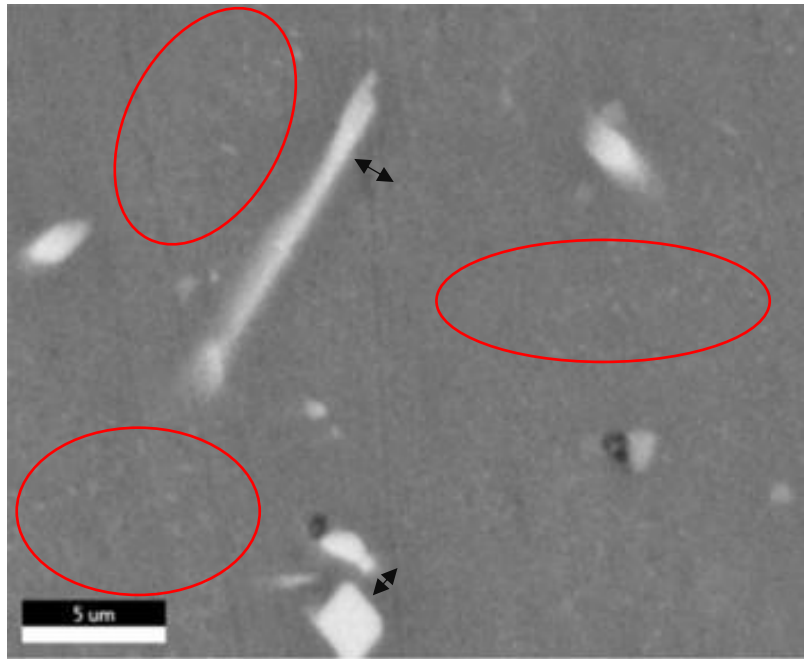
Εικόνα 4.3.5 Μικροδομή εσωτερικού στρώματος εναπόθεσης σε Μη ΘΚ i)iii) και σε ΘΚ ii)iv) με μεγέθυνση x500 x1000 και x2000, BSE (Back Scattering image).



Εικόνα 4.3.6 Στοιχειακή ανάλυση περιοχής και σημείου μικροδομής στο εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης ΘΚ, BSE (Back scattering image).



Εικόνα 4.3.7 Στοιχειακή ανάλυση περιοχής και σημείου μικροδομής στο εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης ΘK , BSE (Back scattering image).



Εικόνα 4.3.8 Στοιχειακή χαρτογράφηση περιοχής στο εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης ΘΚ, BSE (Back scattering image).

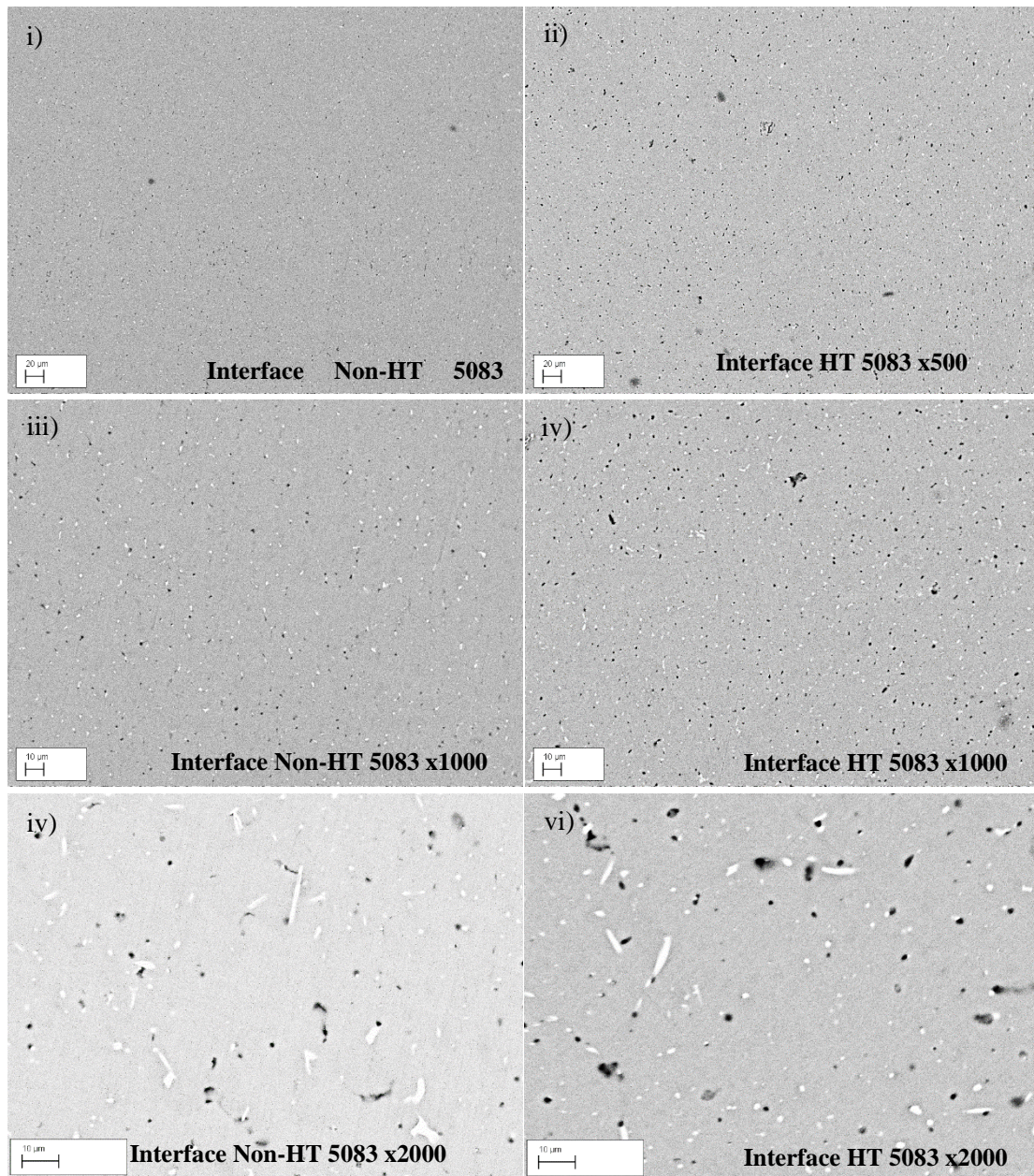
Η Εικόνα 4.3.9 δείχνει την μικροδομή του AA 5083, στην διεπιφάνεια των μετάλλων υποστρώματος (AA 6061) και της πρώτης επίστρωσης (AA 5083). Παρατηρείται η μικροδομή να είναι ομοιόμορφη με ύπαρξη και μεγαλύτερων

ενδομεταλλικών (Εικόνα 4.3.9 ν,vi). Παρόλα αυτά, αν και στις περιοχές της επίστρωσης (AA 5083 όρια και εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης) παρατηρείται η μείωση των ενδομεταλλικών μαύρης αντίθεσης, στην διεπιφάνεια παρατηρείται μετά την εφαρμογή της ΘΚ, η αύξηση της συγκέντρωσης των σκούρων-μαύρων ενδομεταλλικών.

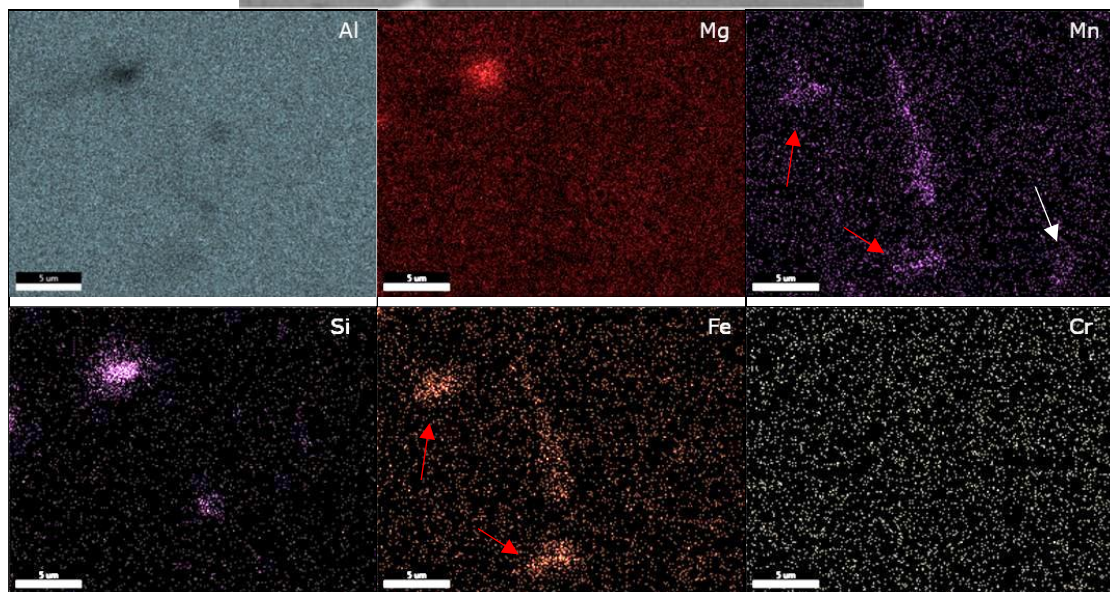
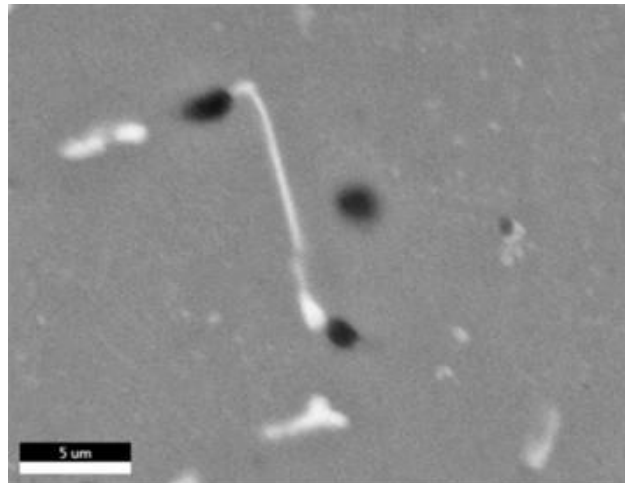
Κατά τους Engler et al. [54] κατά την διάρκεια της ομογενοποίησης του κράματος αλουμινίου 5083, παρατηρείται η πυρηνοποίηση της φάσης Mg_2Si . Σημαντικό ρόλο στη δημιουργία της παίζει η περιεκτικότητα σε πυρίτιο. Όσο μεγαλύτερη περιεκτικότητα Si τόσο αυξάνεται η εμφάνιση της Mg_2Si φάσης. Κατά τους Wang et al. [127], σε συγκολλήσεις τεχνολογίας MIG με εναπόθεση σταγόνας (droplet), με κύκλο δημιουργίας τόξου – βραχυκύκλωσης και εναπόθεσης σταγόνας, με χαμηλή μεταφορά ενέργειας, παρατηρείται η εξάτμιση ποσοστού του μαγνησίου από $\approx 5\%$ σε $\approx 4.1\%$. Στην παρούσα εργασία η διάχυση Si από το AA 6061 (με αρχικό ποσοστό 0.5% Si) στο AA 5083 (με αρχικό ποσοστό 0.1% Si), στη λίμνη συγκόλλησης, ευνόησαν την κατακρήμνιση της Mg_2Si φάσης στο AA 5083 της διεπιφάνειας υποστρώματος/πρώτης επίστρωσης.

Από την σημειακή ανάλυση και χαρτογράφηση EDX στην διεπιφάνεια στην μεριά επίστρωσης (AA 5083), φαίνεται στις Εικόνες 4.3.10 και 4.3.11 η ύπαρξη ενδομεταλλικών Al-Fe-Mn (Εικόνα 4.3.10 χάρτης Fe-Mn) και Al-Mn (Εικόνα 4.3.11 Selected Areas 3,4). Στην Εικόνα 4.3.10 παρατηρούνται οι ενδομεταλλικές με Al-Fe-Mn (κόκκινα βέλη) και Al-Mn (λευκό βέλος) να είναι μικρές σε μέγεθος. Πιθανόν αυτές αποτελούν δευτερογενή σωματίδια τα οποία δημιουργήθηκαν κατά την ΘΚ. Η υπόθεση αυτή ενισχύεται συνδυαστικά με την αριθμητική και ποσοτική ανάλυση στην Im. J εικόνα 4 όπου παρατηρείται η αύξηση των λευκών σε αντίθεση ενδομεταλλικών. Επίσης παρατηρούνται και οι ενδομεταλλικές Mg_2Si (Εικόνα 4.3.10 και Εικόνα 4.3.11 Selected Area 1, EDS Spot 1).

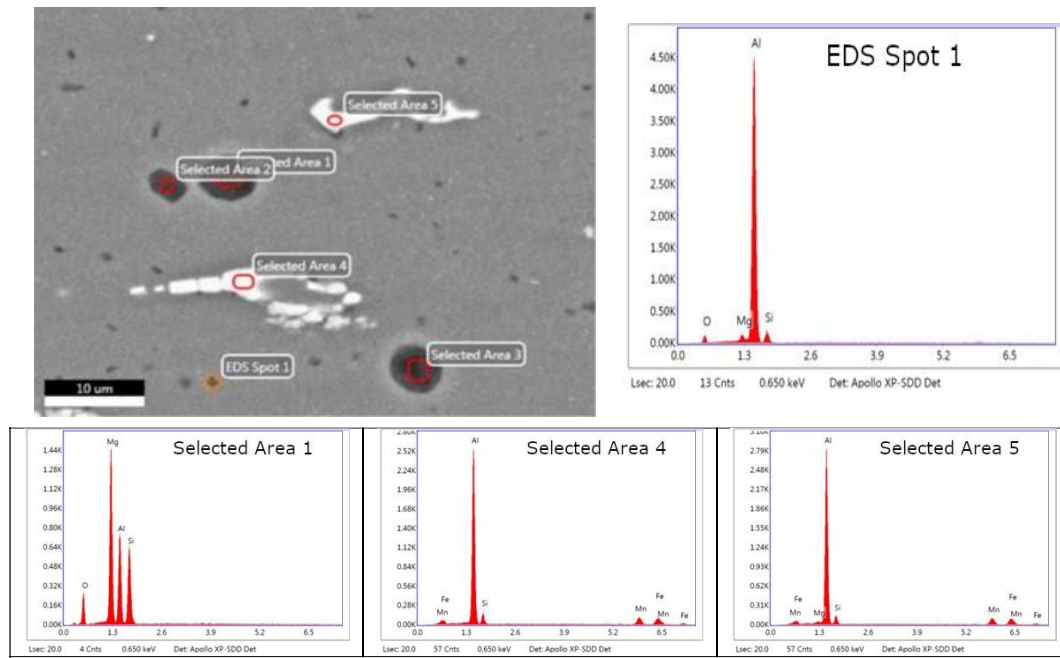
Στην διεπιφάνεια στην μεριά του υποστρώματος AA 6061 (Εικόνα 4.3.12) παρατηρείται η ύπαρξη ενδομεταλλικών Mg_2Si με σφαιροειδή σχήμα λόγω της ΘΚ (Selected Area 1,2,3). Το σφαιροειδές σχήμα αποδίδεται στις διεργασίες διάχυσης κατά την ομογενοποίηση. Ακόμα παρατηρούνται πολύ λεπτά σωματίδια της ίδιας φάσης, τα οποία δεν έχουν παρατηρηθεί πριν την θερμική κατεργασία και εικάζεται ότι δημιουργήθηκαν κατά την απόψυξη μετά την ΘΚ.



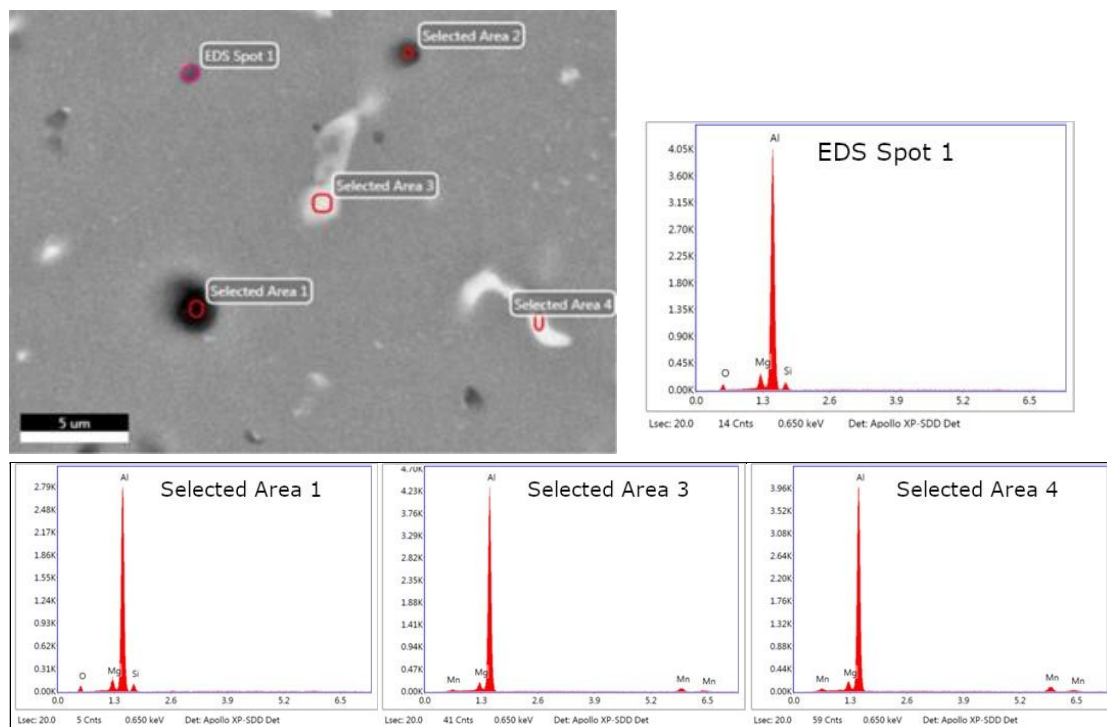
Εικόνα 4.3.9 Μικροδομή διεπιφάνειας 5083/6061 με απεικόνιση του 5083 σε μεγέθυνση x500, x1000, x2000, BSE (Back Scattering image).



Εικόνα 4.3.10 Στοιχειακή χαρτογράφηση περιοχής διεπιφάνειας ΘΚ 5083/6061 με απεικόνιση περιοχής 5083, BSE (Back scattering image).



Εικόνα 4.3.12 Σημειακή ανάλυση και ανάλυση περιοχής μικροδομής διεπιφάνειας ΘΚ 5083/6061 με απεικόνιση περιοχής 6061, BSE (Back scattering image).

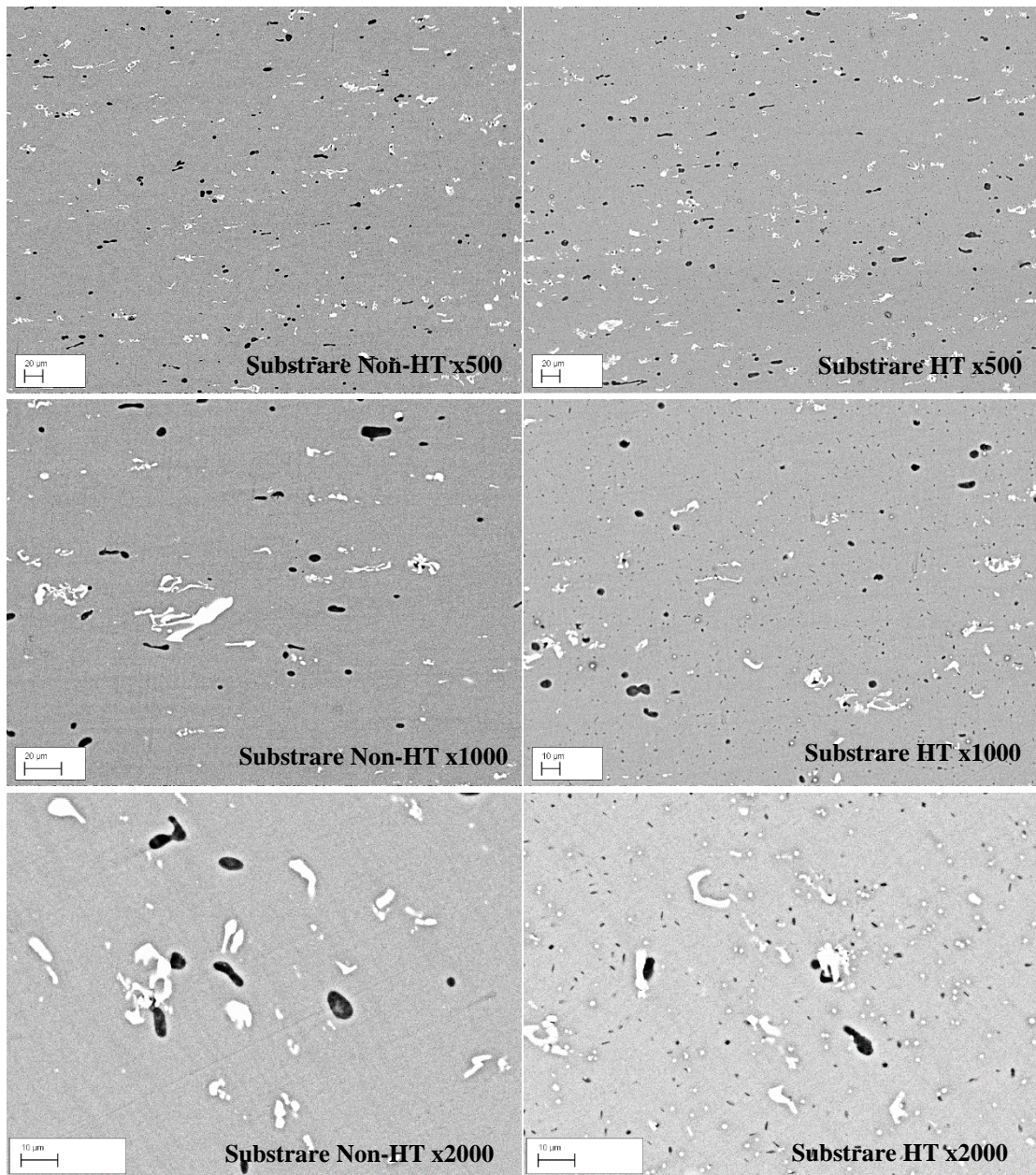


Εικόνα 4.3.11 Σημειακή ανάλυση και ανάλυση περιοχής μικροδομής διεπιφάνειας ΘΚ 5083/6061 με απεικόνιση περιοχής 5083, BSE (Back scattering image).

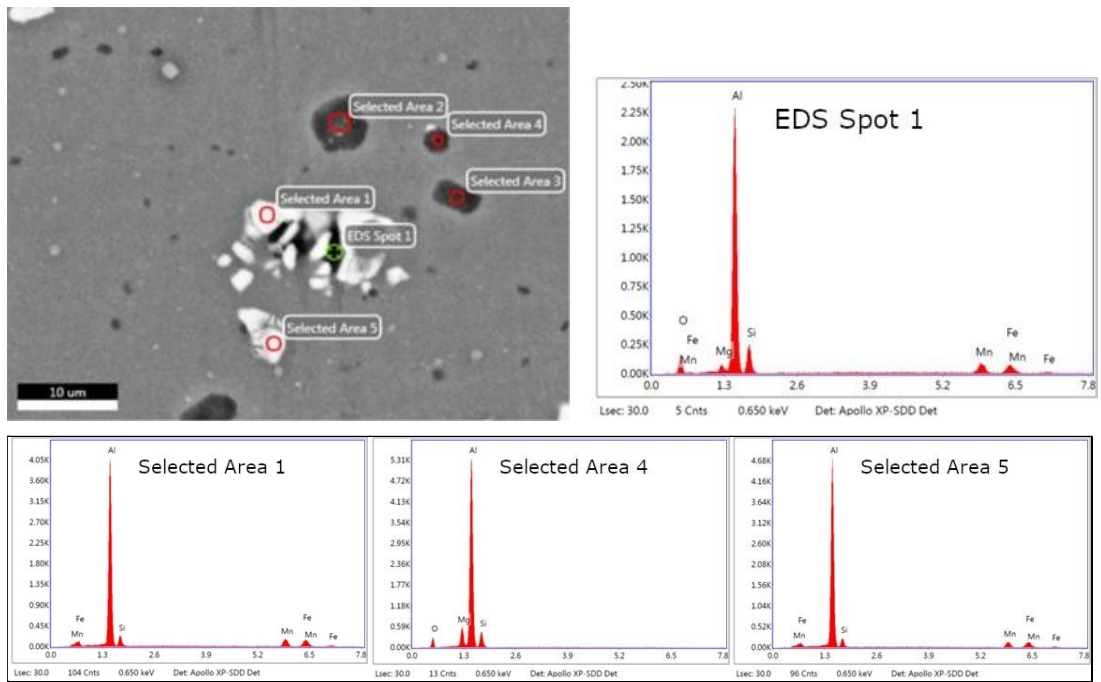
Στην Εικόνα 4.3.13 παρατηρείται η μικροδομή του υποστρώματος με τις εικόνες των ΜΗ ΘΚ (Εικόνα 4.3.13 i),iii),v)) να δείχνουν έναν οριζόντιο προσανατολισμό κυρίως των ενδομεταλλικών Mg_2Si (μαύρα σωματίδια) πιθανόν λόγω της ψυχρής κατεργασίας σκλήρυνσης. Στα υπόστρωμα παρατηρείται κατά την ΘΚ

σφαιροποίηση των ενδομεταλλικών και πιθανή νέα κατακρήμνιση της ενισχυτικής φάσης Mg_2Si (Εικόνα 4.3.13ii),iv)) σε μεγάλο αριθμό το οποίο είναι αναμενόμενο καθώς οι θερμοκρασίες που εφαρμόστηκε η ΘΚ είναι χαρακτηριστική για την ανάπτυξη της φάσης για κράματα AA 6xxx [128]. Η κατακρήμνιση της φάσης φαίνεται να γίνεται στα όρια κόκκων λόγω της τάσης που δείχνει το πυρίτιο να συγκεντρώνεται στις περιοχές που στερεοποιούνται τελευταίες, δηλαδή στα όρια κόκκων [129]. Επίσης παρατηρήθηκε (Εικόνα 4.3.13vi)) η ανάπτυξη φωτεινών ,μικρών σε μέγεθος σωματιδίων τα οποία πιθανόν αποτελούνται από α -διάσπορο (α -Al-Fe-Mn-Cr-Si) λόγω της επίδρασης της ΘΚ [130]. Την υπόθεση του α -διάσπορου και των νέων σωματιδίων ενισχύει και αριθμητική και ποσοτική ανάπτυξη μέσω Image J (Im. J εικόνα 5).

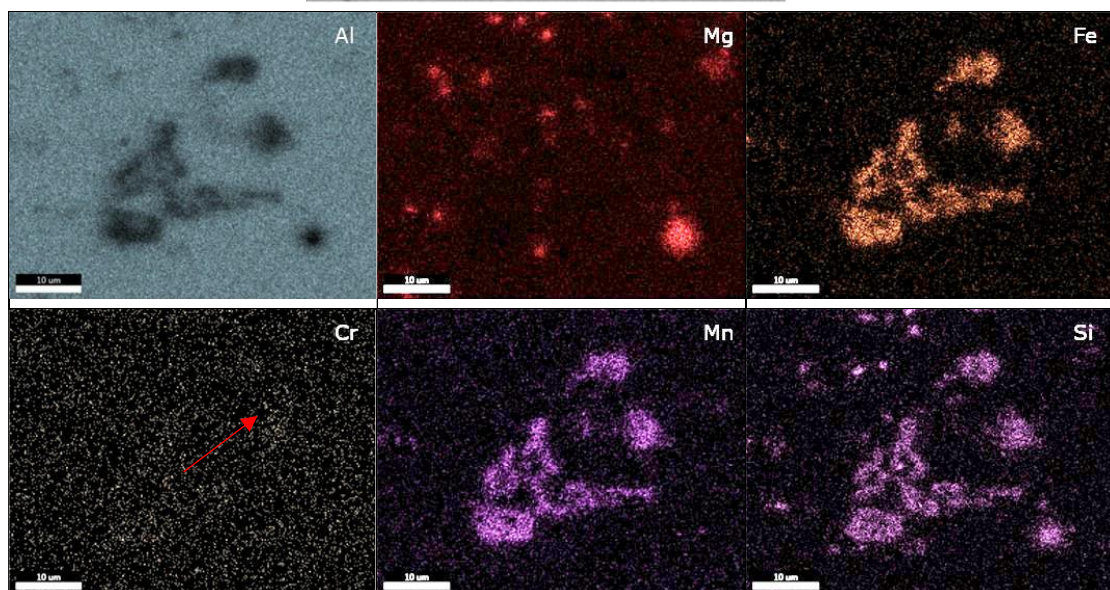
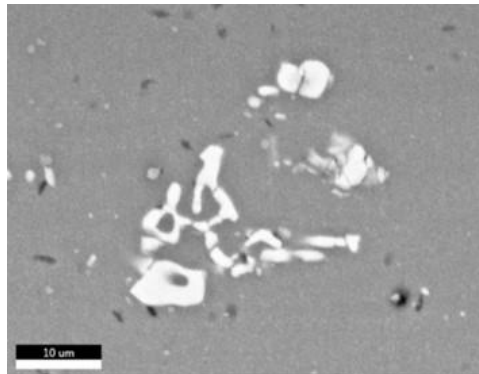
Οι εικόνες EDX ανάλυσης περιοχής και στοιχειακής χαρτογράφησης περιοχής, (Εικόνα 4.3.14 και 4.3.15) δείχνουν ότι οι μαύρες ενδομεταλλικές είναι Mg_2Si (Εικόνα 4.3.14 selected area 4). Οι λευκές ενδομεταλλικές αποτελούνται από Al-Fe-Mn-Si (Εικόνα 4.3.14 EDS Spot 1, Selected areas 1, 5, Εικόνα 4.3.16 sp21, sp21) και από ενδομεταλλικές Al-Fe-Mn-Cr-Si (Εικόνα 4.3.16 sp 23, sp25, 28, Εικόνα 4.3.15 κόκκινο βέλος).



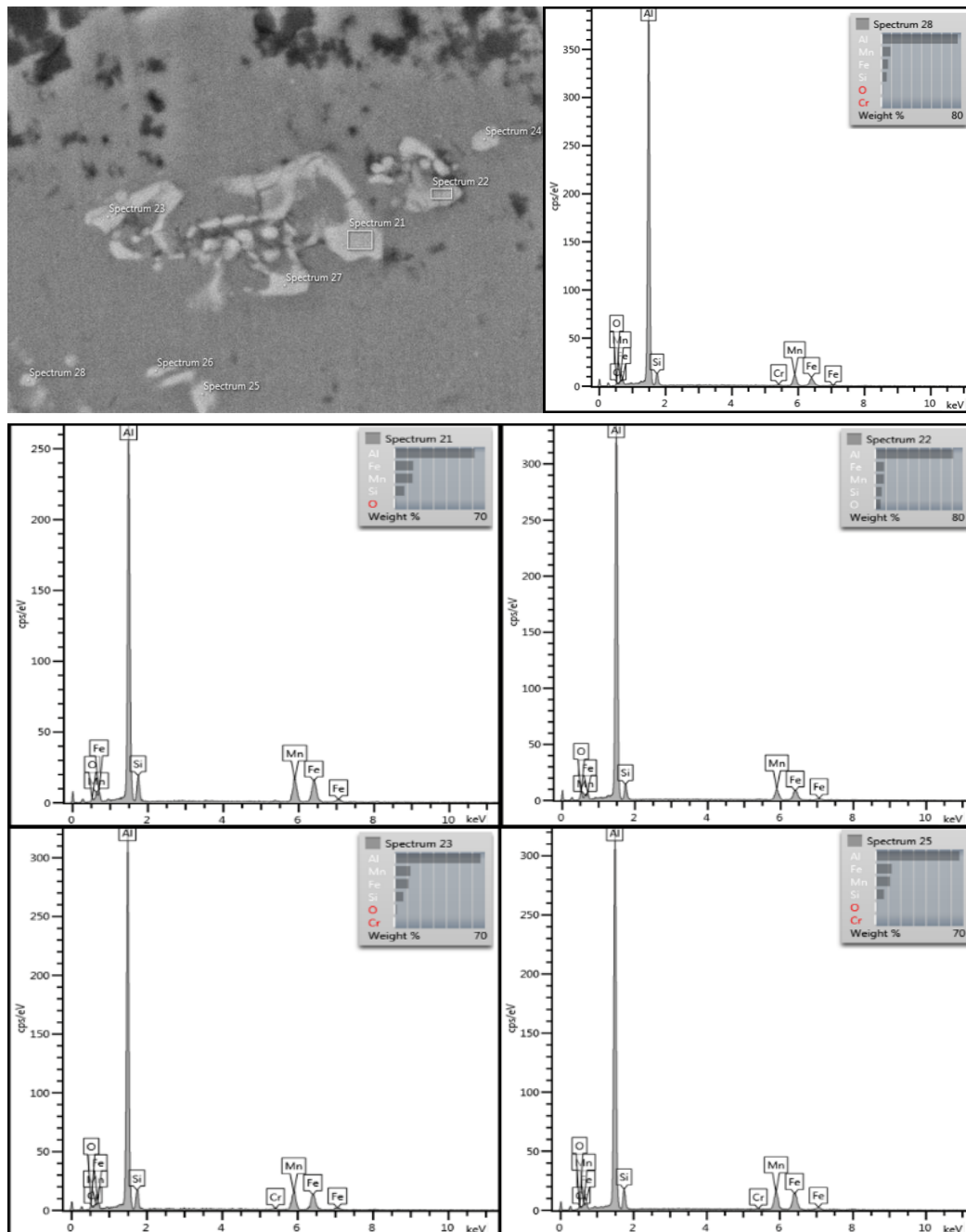
Εικόνα 4.3.13 Μικροδομή υποστρώματος 6061 σε μεγέθυνση x500, x1000, x2000, BSE (Back Scattering image).



Εικόνα 4.3.14 Σημειακή ανάλυση και ανάλυση περιοχής μικροδομής υποστρώματος ΘΚ 6061, BSE (Back Scattering image).



Εικόνα 4.3.15 Στοιχειακή χαρτογράφηση περιοχής υποστρώματος ΘΚ 6061, BSE (Back Scattering image).

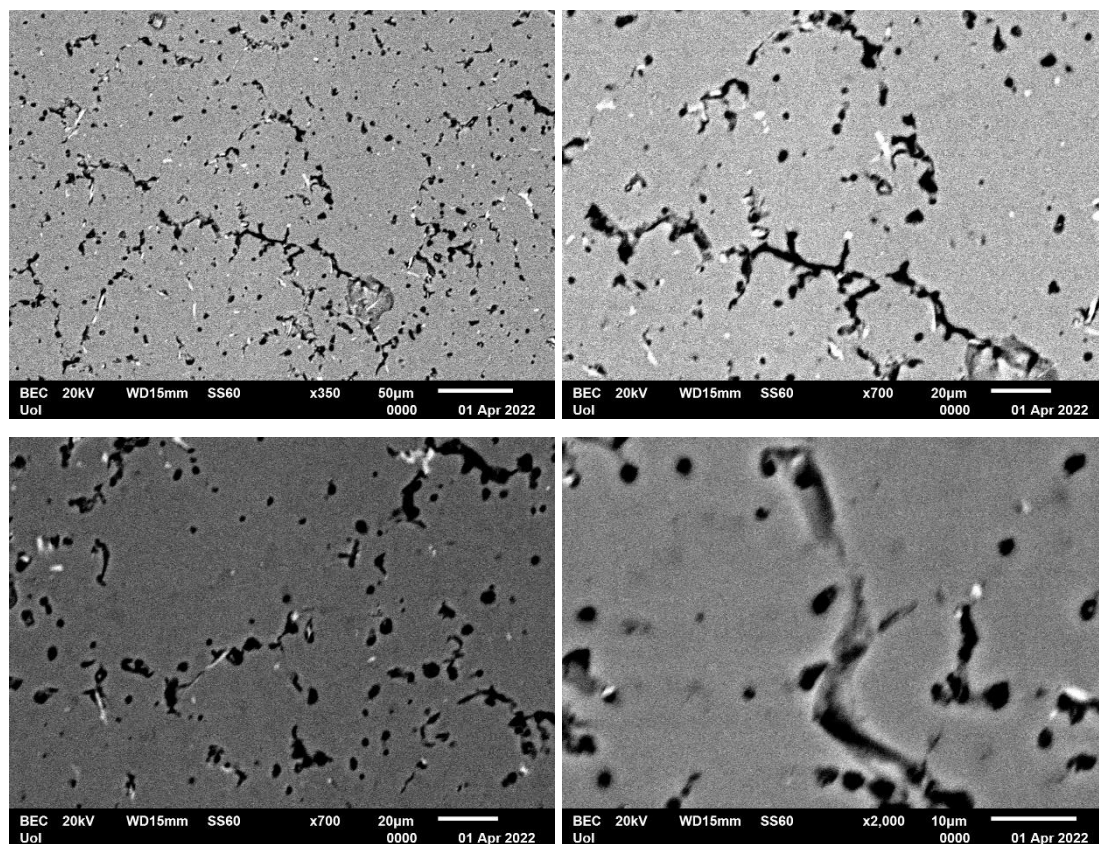


Εικόνα 4.3.16 Σημειακή ανάλυση μικροδομής υποστρώματος ΘΚ 6061, BSE (Back Scattering image).

4.3.2 Μελέτη μικροδομής για αναγνώριση φάσης ευαισθητοποίησης (Al_3Mg_2) με ηλεκτρονική μικροσκοπία.

Αμέσως μετά την έρευνα που έγινε μέσω της οπτικής μικροσκοπίας για τον αποκάλυψη της φάσης Al_3Mg_2 στην παράγραφο 4.1.3, ακολούθησε ανάλυση SEM/EDX για την επιβεβαίωση της ύπαρξης της φάσης ευαισθητοποίησης στα δοκίμια στα οποία πάρθηκαν οι φωτογραφίες της οπτικής μικροσκοπίας μετά από 1 και 6 h χημικής προσβολής.

Στην Εικόνα 4.3.17 φαίνεται η μικροδομή στα όρια στρωμάτων του AA 5083 πριν την θερμική κατεργασία, μετά από χημική προσβολή 6 h σε διάφορες μεγεθύνσεις.

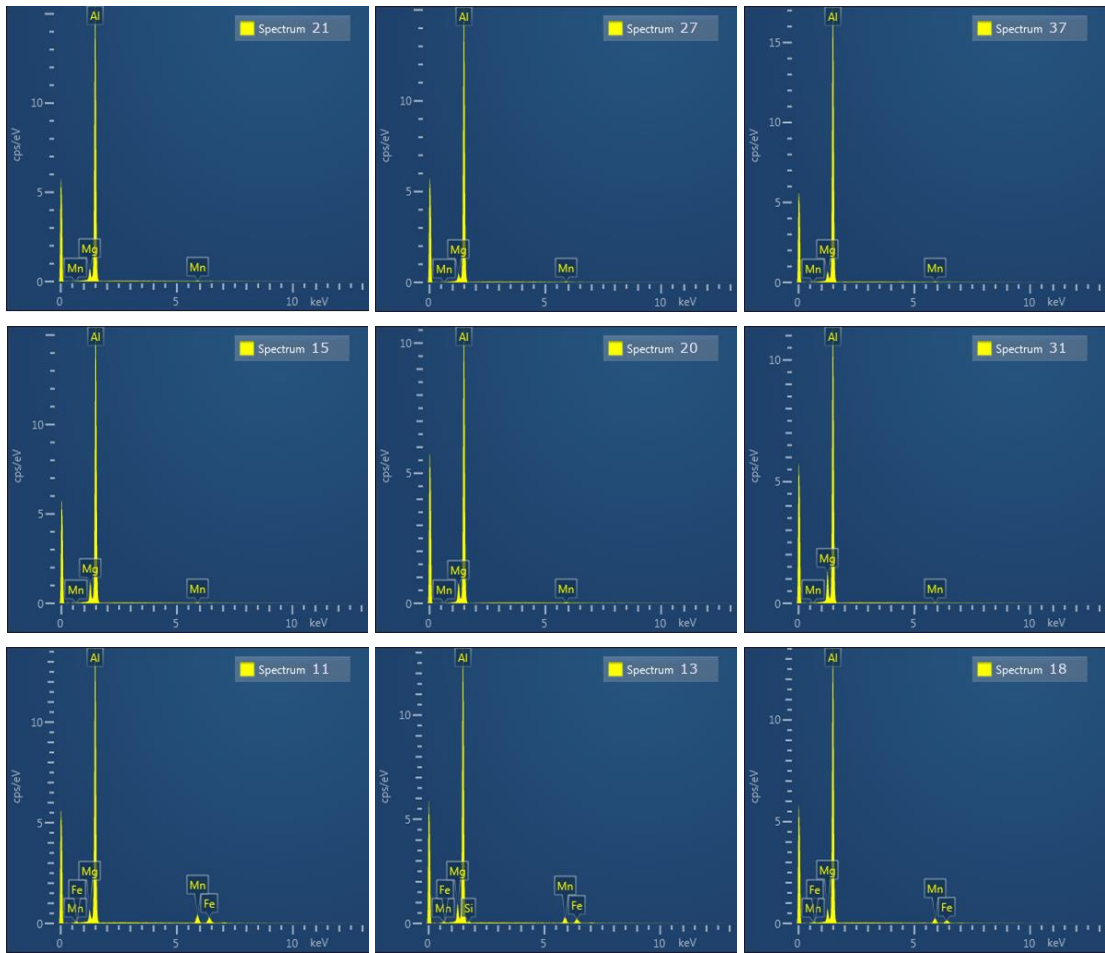
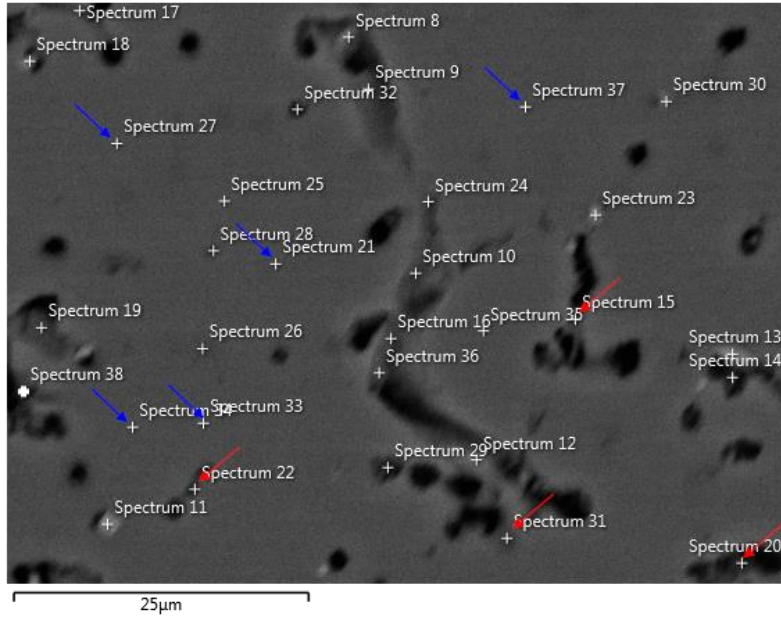


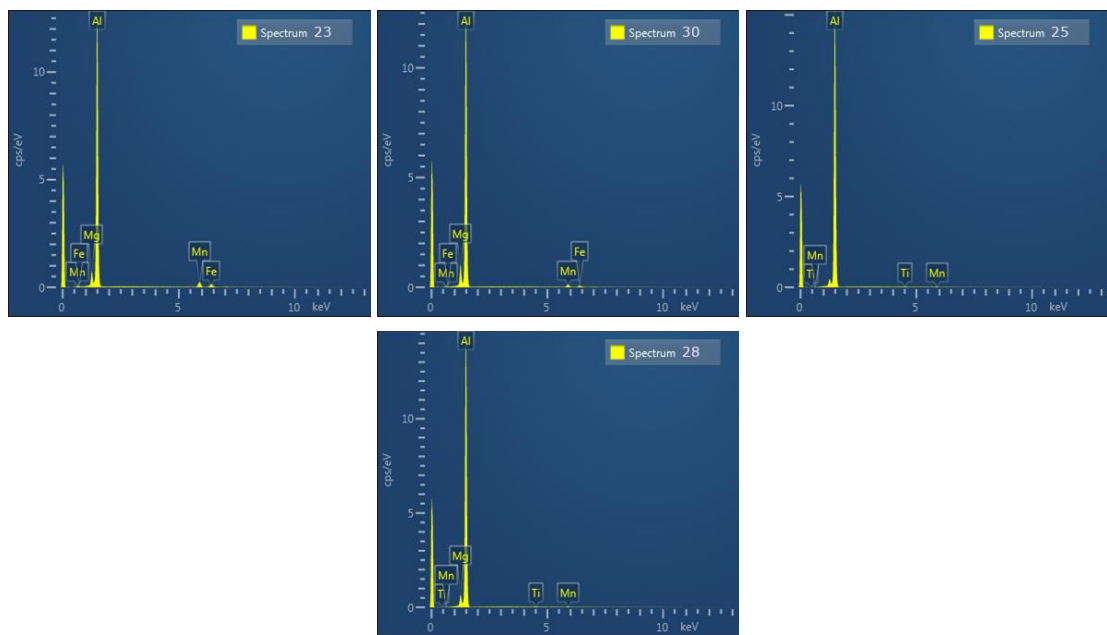
Εικόνα 4.3.17 Μικροδομή AA 5083 Μη ΘΚ, στα όρια στρωμάτων σε διάφορες μεγεθύνσεις (χημική προσβολή με διάλυμα $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ για 6 h), BSE (Back Scattering image).

Στην Εικόνα 4.3.18 παρουσιάζεται η σημειακή στοιχειακή ανάλυση για τον χαρακτηρισμό των διάφορων ενδομεταλλικών κυρίως στα όρια που αποκαλύφθηκαν με την χημική προσβολή. Στοιχειακή ανάλυση έγινε σε πληθώρα σημείων και στη μήτρα (μπλε βελάκια: sp 21, 27, 37, 33, 34), και κυρίως στις περικρυσταλλικές μαύρες περιοχές, είτε αυτές είναι συνεχόμενες είτε είναι σημειακές (κόκκινα βελάκια: sp 15, 20, 22, 31). Εμφανής παρουσία Mg εντοπίζεται σε όλα τα σημεία αλλά σε πολύ μικρά ποσοστά μη δείχνοντας στα συγκεκριμένα σημεία κάποια ενδομεταλλική ένωση αλλά την ύπαρξη του. Αναλύθηκαν και σημεία σε λευκά σωματίδια (sp 11, 13, 18, 23, 25, 28, 30) τα οποία έδειξαν να ανήκουν σε ενδομεταλλικές Al-Fe-Mn, Al-Fe-Mn-Si και Al-Mn-Ti.

Τα 3 πρώτα φάσματα της Εικόνας 4.3.18 παρουσιάζουν στοιχειακές αναλύσεις της μήτρας. Τα επόμενα 3 (2^η σειρά) παρουσιάζουν στοιχειακές αναλύσεις “μαύρων” περιοχών σχετικά μεγάλου πάχους. Οι στοιχειακές αναλύσεις των μαύρων σημείων εμφανίζουν ελαφρώς αυξημένη ένταση του Mg σε σχέση με τη μήτρα. Όμως δεδομένου και του μικρού πάχους των μαύρων περιοχών που αναλύθηκαν, δεν μπορούν να βγουν ασφαλή συμπεράσματα, καθώς υπάρχει μεγάλη επίδραση από την περιβάλλουσα μήτρα.

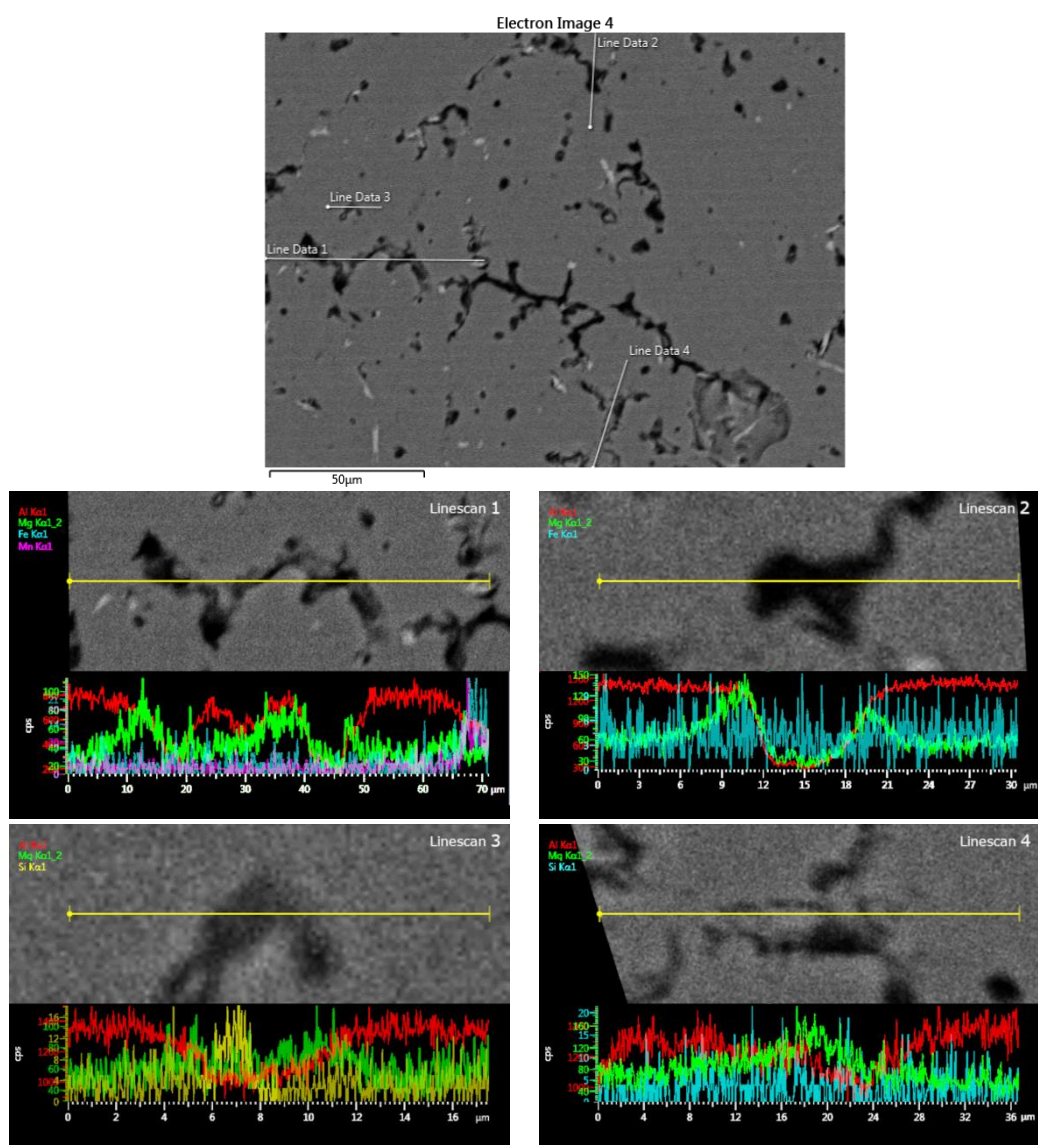
Electron Image 5





Εικόνα 4.3.18 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση μικροδομής στα όρια στρωμάτων MH ΘΚ ΑΑ 5083 κατόπιν χημικής προσβολής με διάλυμα $(NH_4)_2S_2O_8$ για 6h.

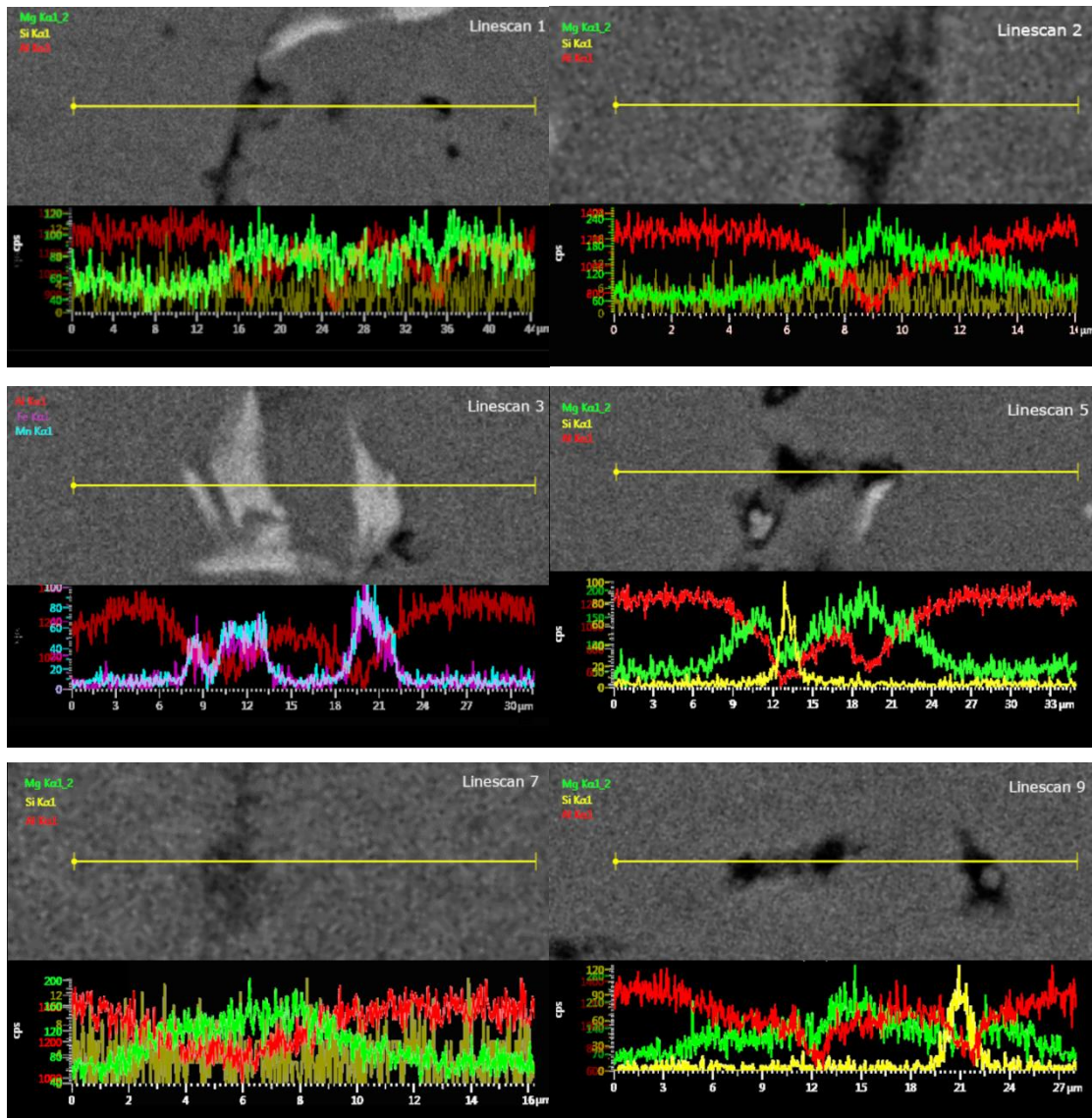
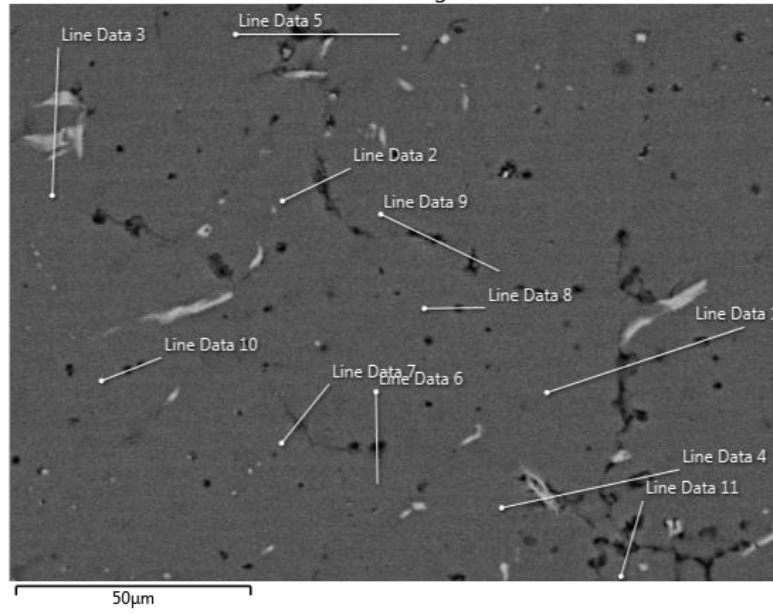
Στην συνέχεια ακολούθησε στοιχειακή ανάλυση σε γραμμή (Linescan) για επιπλέον πληροφορία. Η ανάλυση παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.3.19. Σε όλα τα linescan που πραγματοποιήθηκαν στις σκούρες περιοχές φαίνεται η μείωση του αλουμινίου, με αύξηση του μαγνησίου στις γειτονικές περιοχές των σκούρων περιοχών, με χαρακτηριστική αυτή του linescan 2 όπου διπλασιάζεται η ένταση του Mg σε σχέση με την ένταση στη μήτρα αλουμινίου σε απόσταση 1,5 μm από το όριο της μαύρης περιοχής με τη διαλυτοποιημένη μήτρα. Στο linescan 1 φαίνεται και η ύπαρξη ενδομεταλλικής Al-Fe-Mn στο φωτεινό κατακρήμισμα. Επίσης στο linescan 3 η σκούρα περιοχή φαίνεται να είναι η ενδομεταλλική Mg_2Si λόγω ύπαρξης πυριτίου.

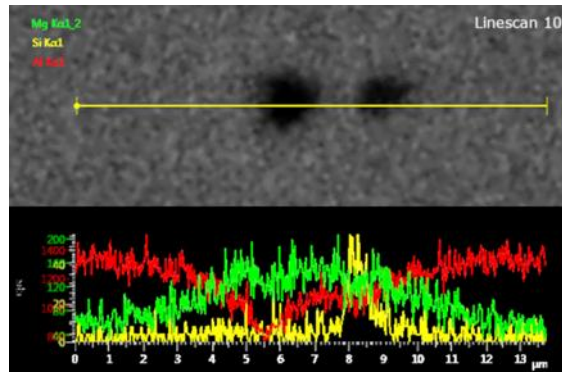


Εικόνα 4.3.19 Στοιχειακή ανάλυση σε σάρωση γραμμής (line scan) στα ΜΗ ΘΚ (όρια στρωμάτων) κατόπιν χημικής προσβολής με διάλυμα $(NH_4)_2S_2O_8$ μετά από 6h σε μεγέθυνση x700.

Όπως αναφέρθηκε και στην παράγραφο 4.2, πραγματοποιήθηκε μελέτη των δοκιμίων μετά από 1 h χημική προσβολή. Πραγματοποιήθηκε linescan σε μια σειρά από περιοχές. Η επιλογή των περιοχών έγινε με τρόπο ώστε να συμπεριλαμβάνει γραμμική περιοχή μήτρας και των χαρακτηριστικών μαύρων περιοχών ώστε να γίνεται αντιληπτή η μεταβολή των διάφορων κραματικών στοιχείων. Τα linescan 1, 2, 7 της Εικόνας 4.3.20 πραγματοποιήθηκαν σε περιοχές ορίων κόκκων και φαίνεται η πτώση της έντασης του Al και ο διπλασιασμός τουλάχιστον της συγκέντρωσης του Mg. Κάποια linescan (5, 9, 10) που πέρασαν και από μαύρα σωματίδια έδειξαν την παρουσία Si σε αυτά και συνεπώς την πιθανότητα να αποτελούν την ενδομεταλλική Mg_2Si .

Electron Image 2

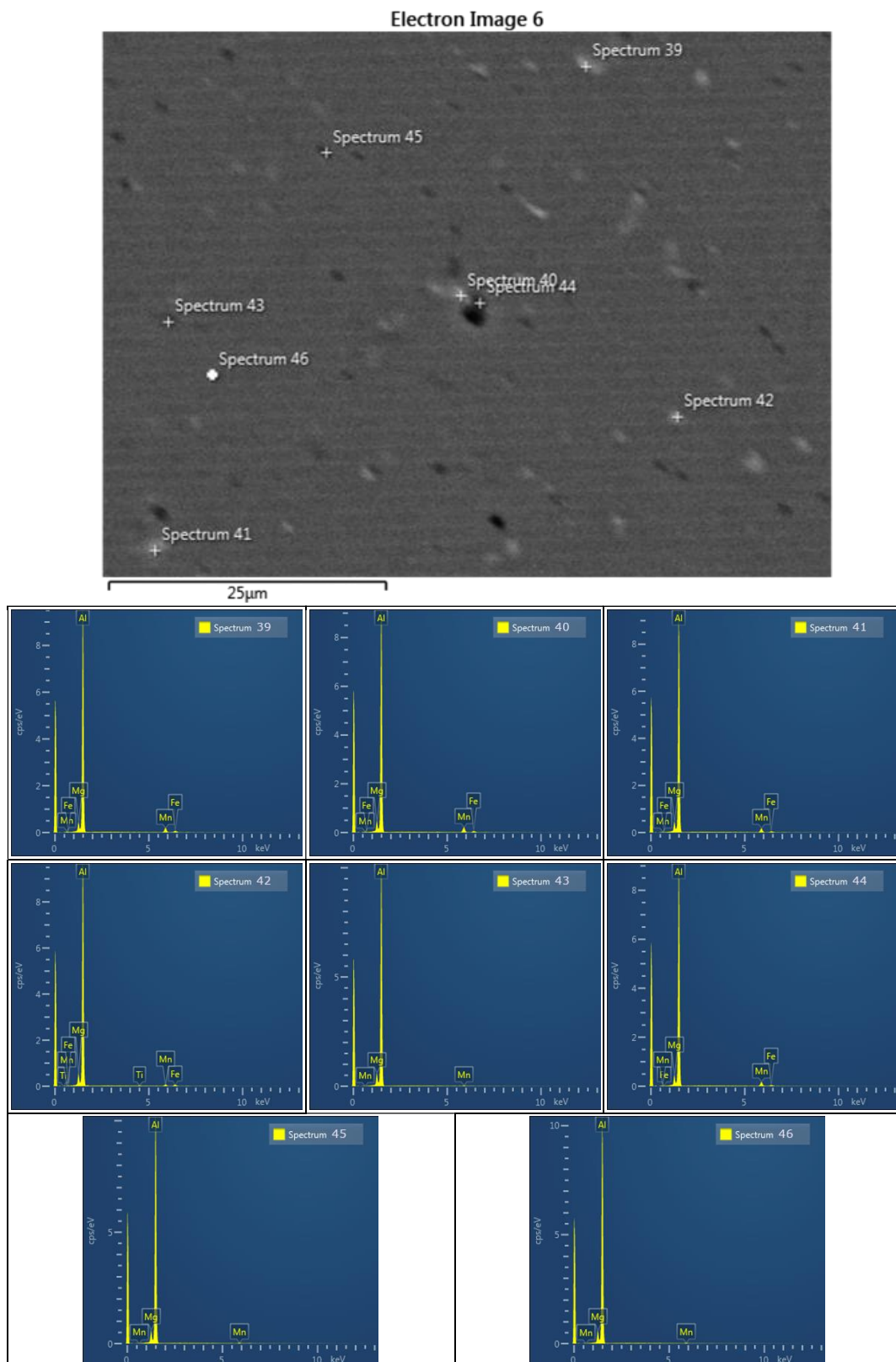




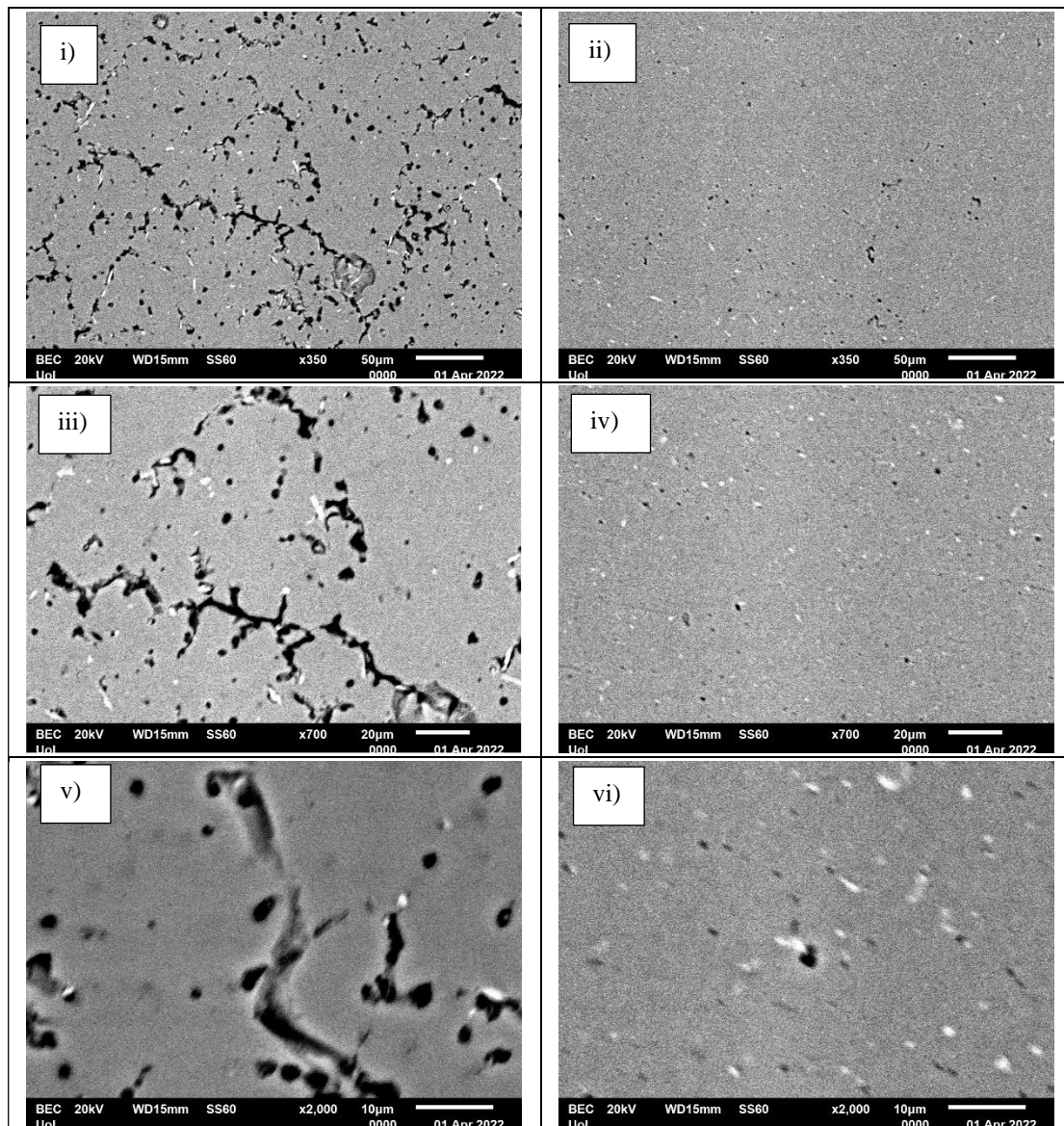
Εικόνα 4.3.20 Στοιχειακή ανάλυση σάρωση γραμμής (line scan) στα ΜΗ ΘΚ (όρια στρωμάτων) κατόπιν χημικής προσβολής με διάλυμα $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ για 1h σε μεγέθυνση $\times 800$.

Για τα θερμικά κατεργασμένα δοκίμια πραγματοποιήθηκε μελέτη με ηλεκτρονική μικροσκοπία στο δοκίμιο με χημική προσβολή 6 h καθώς στην 1 h δεν φάνηκε κάποια ιδιαίτερη ευαισθητοποίηση και εμφάνιση των ορίων κόκκων ενώ στις 6 ώρες φάνηκαν πολύ αχνά στο οπτικό μικροσκόπιο όρια κόκκων. Έτσι στην Εικόνα 4.3.21 φαίνεται η μικροδομή της επιφάνειας στο SEM με μη εμφάνιση των ορίων κόκκων σε αυτή, με μόνο εμφάνιση λευκών και μαύρων σημείων με πολύ μικρό μέγεθος.

Κατά την στοιχειακή ανάλυση που παρουσιάζεται στην Εικόνα 4.3.21, δεν εμφανίστηκαν όρια κόκκων. Η ανάλυση των μαύρων σημείων δεν φαίνεται να έχει κάποια ιδιαίτερη διαφορά σε σχέση με τα μήτρα προφανώς λόγω μικρού μεγέθους. Η σύγκριση των μικροδομών των ορίων στρωμάτων των Μη ΘΚ και ΘΚ δοκιμίων μετά από χημική προσβολή για 6 h Εικόνα 4.3.22 (i, iii, v) και Εικόνα 4.3.22 (ii, iv, vi) αντίστοιχα, δείχνει την εμφανή μείωση των σκούρων σωματιδίων καθώς και την “εξαφάνιση” των ορίων κόκκων στα ΘΚ δοκίμια. Εννοείται ότι τα όρια κόκκων δεν έχουν εξαφανιστεί αλλά έχουν διαλυθεί σε μεγάλο βαθμό τα κατακρημνίσματα που υπάρχουν σε αυτά. Συνεπώς βασιζόμενοι στις ενδείξεις της ανάλυσης SEX/EDX σε Μη ΘΚ δοκίμια συμπεραίνουμε την ισχυρή πιθανότητα ύπαρξης φάσης Al_3Mg_2 στα όρια των κόκκων.



Εικόνα 4.3.21 Σημειακή στοιχειακή ανάλυση μικροδομής στα ΘΚ κατόπιν χημικής προσβολής στα όρια στρωμάτων με διάλυμα $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ για 6 h σε μεγέθυνση $\times 2000$.



Εικόνα 4.3.22 εικόνες BEC στα όρια στρωμάτων μετά από χημική προσβολή για 6 h σε μεγεθύνσεις x350, x700, x2000 για τα ΜΗ ΘΚ(i, iii, iv) και τα ΘΚ (ii, iv, vi).

4.4 Συμπεριφορά σε διάβρωση: Επίδραση ΘΚ στη συμπεριφορά σε διάβρωση του συστήματος προσθετικής κατασκευής

Ακολούθως θα αναλυθεί η συμπεριφορά σε διάβρωση σε διάλυμα 3.5% NaCl με pH 7.5, σε δοκίμια του επιπέδου x-y πριν και μετά την θερμική κατεργασία στις περιοχές του υποστρώματος, της διεπιφάνειας υποστρώματος/επικάλυσης, στις περιοχές εσωτερικού στρωμάτων εναπόθεσης και στα όρια διαδοχικών στρωμάτων εναπόθεσης και θα συγκριθούν οι διάφορες περιοχές στην ίδια θερμική κατεργασία και οι αντίστοιχες περιοχές μεταξύ τους πριν και μετά την θερμική κατεργασία στα υποκεφάλαια που ακολουθούν.

Τα πειράματα που εκτελέστηκαν είναι πειράματα ποτενσιοδυναμικής πόλωσης οπτική μικροσκοπία και ηλεκτρονική μικροσκοπία (SEM/EDX) για τη μελέτη της μικροδομής της διάβρωσης και τον προσδιορισμό των μορφών της.

4.4.1 Συμπεριφορά περιοχών των Μη ΘΚ σε διαβρωτικό περιβάλλον 3,5% NaCl

Οι κυκλικές καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των προαναφερθεισών περιοχών, που εξετάστηκαν σε διάβρωση σε περιβάλλον 3,5% NaCl στην επιφάνεια x-y, παρουσιάζονται στο Διάγραμμα Δ.1. Στα Μη ΘΚ για τις διάφορες περιοχές που εξετάστηκαν καταγράφονται, παρά τις διαφορετικές μορφολογίες της μικροδομής των περιοχών, παρόμοιες τιμές στα δυναμικά διάβρωσης E_{corr} με το δυναμικό οπών E_{pit} . Μια μικρή διαφορά εμφανίζεται μόνο στο E_{corr} της της διεπιφάνειας (5083/6061) με εμφάνιση μικρής περιοχής μείωσης του ρεύματος. Βέβαια και αυτήν την περίπτωση το E_{pit} είναι το ίδιο με των άλλων καμπυλών. Οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης των περιοχών είναι μεταξύ -720 και -680mV vs. Ag/AgCl και οι τιμές του δυναμικού οπών μεταξύ -684 και -655 mV vs. Ag/AgCl. Παρόμοια φαίνεται να είναι η συμπεριφορά κατά την ανοδική πόλωση και στην ανάστροφη σάρωση για όλες τις περιοχές με ελαφρώς ευγενέστερο το δυναμικό $E_{a/c \text{ tr}}$ (δυναμικό μετάβασης από την ανοδική στην καθοδική πόλωση) για την διεπιφάνεια 5083/6061.

Όλες οι περιοχές φαίνεται να έχουν υποστεί παρόμοιους μηχανισμούς διάβρωσης ανεξαρτήτως διαφορών μικροδομής. Στο ανοδικό κομμάτι της πόλωσης δεν φαίνεται συμπεριφορά παθητικοποίησης. Στη διεπιφάνεια των μετάλλων (AA 5083/AA 6061) παρατηρείται αρχικά η διάβρωση της μήτρας αλουμινίου με επικράτηση της ανοδικής αντίδρασης ($\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$) και αμέσως μετά για μικρό εύρος δυναμικών στη μετάβαση E_{corr} με E_{pit} παρατηρείται μείωση της πυκνότητας ρεύματος, προσπαθώντας να αναπτύξει στρώμα παθητικοποίησης μέχρι να φτάσει στο δυναμικό οπών E_{pit} . Μετέπειτα παρατηρείται απότομη αύξηση του ρυθμού διάβρωσης με επίπεδη κλήση της καμπύλης για περισσότερες από τρεις τάξεις μεγέθους, υποδηλώνοντας τοπική διάβρωση. Το υπόστρωμα παρουσιάζει τιμές $E_{\text{corr}} \approx E_{\text{pit}}$ με το ανοδικό κομμάτι της καμπύλης να παρουσιάζει σχεδόν επίπεδη κλήση και αύξηση ρεύματος για πέντε τάξεις μεγέθους υποδηλώνοντας τοπική διάβρωση οπών. Στις περιοχές εσωτερικού στρωμάτων εναπόθεσης και στα όρια στρωμάτων εναπόθεσης φαίνεται σχεδόν ίδια ή με διαφορά λιγότερο από δυο δεκάδων mV τα δυναμικά διάβρωσης E_{corr} με τα δυναμικά οπών E_{pit} . Έτσι φαίνεται ότι στο κράμα έχει ξεκινήσει εντοπισμένη διάβρωση είτε από το δυναμικό ανοιχτού κυκλώματος [131, 132] είτε κατά την διάρκεια της καθοδικής πόλωσης [133, 134] με το αλουμίνιο να είναι ήδη πολωμένο στο δυναμικό οπών. Τα σχήματα των καμπυλών της ανοδικής πόλωσης είναι χαρακτηριστικά των του αλουμινίου και των κραμάτων του σε αεριζόμενο υδατικό περιβάλλον NaCl [135]. Θεωρείται ότι για τις περιοχές που αποτελούνται από το κράμα 5083 κατόπιν του εντοπισμού της φάσης Al_3Mg_2 στις περιοχές του εσωτερικού στρωμάτων εναπόθεσης αλλά πιο έντονα στα όρια στρωμάτων εναπόθεσης λόγω του χαμηλού δυναμικού E_{pit} της β φάσης ($E_{\text{pit}} \beta$ φάσης σε 0.6 M NaCl = -0.960 eV) [136]

ξεκινάει η διάβρωση της β φάσης κατά την διάρκεια του ανοιχτού κυκλώματος καθώς και κατά της διάρκεια της καθοδικής πόλωσης διαρρηγνύοντας έτσι το προστατευτικό φιλμ του αλουμινίου με πιθανή περικρυσταλλική διάβρωση [122] λόγω της εναπόθεσης της β φάσης στα όρια κόκκων όπως αναπτύχθηκε στο υποκεφάλαιο 2.7.1. Σημαντικό ρόλο στην διάβρωση οπών θεωρείται ότι έχουν και τα κατακρημνίσματα Al-Fe-Mn και γενικά όλα τα βελονοειδή κατακρημνίσματα που περιέχουν Fe, καθώς είναι και περικρυσταλλικά, και αρκετά ευγενέστερα της μήτρα Al ή (Al,Mg) ώστε να προξενήσουν διάβρωση οπών γύρω τους, εξελισσόμενη σε περικρυσταλλική [117] αλλά και εργοδιάβρωση λόγω βελονοειδούς σχήματος [117].

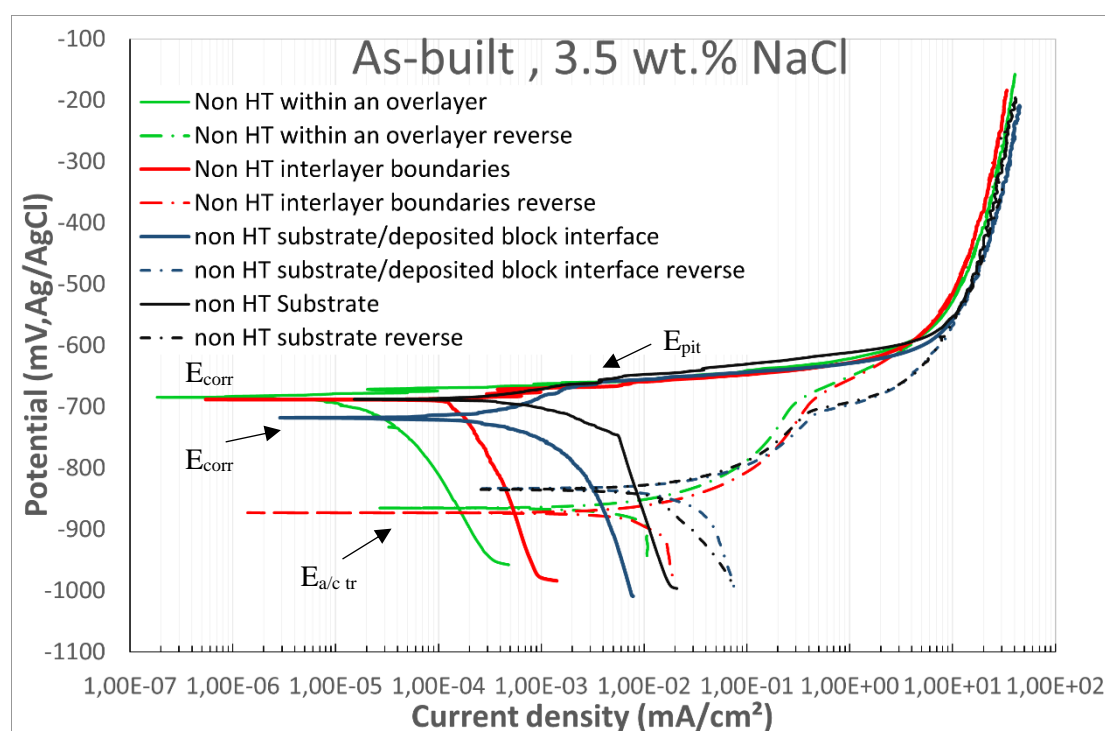
Οι βρόγχοι υστέρησης κατά την ανάστροφη πόλωση είναι αρνητικοί με πυκνότητα ρεύματος για τις ίδιες τιμές δυναμικού μεγαλύτερες από την ορθή πόλωση επιβεβαιώνοντας τη δράση τοπικών μορφών διάβρωση (οπών που εξελίχθηκε σε περικρυσταλλική και πιθανή εργοδιάβρωση σύμφωνα με τους Azar et al.[117]).

Το γεγονός ότι όλες οι καμπύλες ανοδική πόλωσης έχουν την ίδια μορφή και αντιστοιχούν στις ίδιες ηλεκτροχημικές τιμές ανεξαρτήτως κράματος και μελετώμενης περιοχής, υποδεικνύει ότι η ανοδική πόλωση ελέγχεται από την μήτρα (Al, Mg).

Στις καμπύλες πόλωσης, η κύρια διαφορά παρατηρείται στις καμπύλες καθοδικών πολώσεων. Οπτικά από τις πυκνότητες ρεύματος στην καθοδική πόλωση και ύστερα από τον υπολογισμό του καθοδικού ρεύματος διάβρωσης i_{corr} οι τιμές ακολουθούν την αλληλουχία: υπόστρωμα > διεπιφάνεια υποστρώματος/επίστρωσης > όρια διαδοχικών στρωμάτων εναπόθεσης > εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης, με τις τιμές να παρατίθενται στον Πίνακα 4.1. Εδώ πρέπει να σημειωθεί ότι ο υπολογισμός του i_{corr} δεν έχει πρακτική σημασία καθώς αναφέρεται στο ρυθμό γενικής διάβρωσης, ενώ στην προηγούμενη περίπτωση η διάβρωση ελέγχεται από τοπικά φαινόμενα. Παρόλα αυτά στην εργασία αυτή υπολογίστηκε για να χρησιμοποιηθεί βοηθητικά στην εξήγηση διαφόρων τάσεων.

Αυτή η αλληλουχία κατά την καθοδική πόλωση υποδηλώνει την ύπαρξη περισσότερων ευμεγεθών καθοδικών σωματιδίων, ή την ύπαρξη μεγαλύτερων καθοδικών επιφανειών (π.χ. τοπικά πυκνή διασπορά μικρών καθοδικών σωματιδίων) του υποστρώματος στην επιφάνεια διάβρωσης. Η διεπιφάνεια φαίνεται να έχει ρυθμό γενικής διάβρωσης και καθοδικά σωματίδια ενδιάμεσα από το υπόστρωμα και την επίστρωση, υποδεικνύοντας επίσης την ύπαρξη καθοδικών σωματιδίων/περιοχών επιφάνειας αρκετά μεγάλης ώστε να υποστηρίξει καθοδικές αντιδράσεις. Το ρεύμα διάβρωσης στα όρια στρωμάτων εναπόθεσης είναι μεγαλύτερο από το εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης και αυτό οφείλεται στα μεγάλα καθοδικά σωματίδια που παρατηρούνται στην Εικόνα 4.3.1 καθώς και στην μεγαλύτερη πυκνότητα της β φάσης στα όρια στρωμάτων σε σχέση με την πυκνότητα στο εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης, μετά και εφαρμογή του προγράμματος Image J για την επιβεβαίωση της αριθμητικής ποσότητας των β σωματιδίων (Im. J εικόνα 1).

Η β-φάση είναι ανοδική ως προς τη μήτρα (Al, Mg), όπως αναφέρθηκε στην B.2.7.1, οπότε δεν οδηγεί σε αύξηση των καθοδικών ρευμάτων και μετατόπιση της καθοδικής καμπύλης προς μεγαλύτερα ρεύματα. Επίσης, αυξημένη πυκνότητα ανοδικών σωματιδίων Al_3Mg_2 στα όρια στρωμάτων δεν αναμένεται να οδηγήσει σε σημαντική αύξηση του ρυθμού διάβρωσης λόγω της αύξησης του λόγου ανοδικής επιφάνειας – προς καθοδική επιφάνεια. Η παρουσία της β Al_3Mg_2 είναι καταστροφική για την τοπική διάβρωση καθώς δημιουργεί οπές λόγω διάλυσης Al_3Mg_2 που αναπτύσσονται και συνενώνονται οδηγώντας σε περικρυσταλλική διάβρωση. Επομένως, ο πολύ μεγαλύτερος ρυθμός γενικής διάβρωσης των ορίων στρωμάτων εναπόθεσης αποδίδεται κυρίως στα μεγάλα καθοδικά κατακρημνίσματα που περιέχουν Fe (Al-Fe-Mn, Al-Fe-Si, Al-Fe-Mn-Si) και όχι στην περικρυσταλλική β- φάση.



Διάγραμμα Δ.1 Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση Al 5083 (within an overlay and interlayer boundaries) Al 6061 (substrate) και AA5083/AA6061 (interface) μη ΘΚ σε υδατικό διάλυμα 3.5% NaCl.

Πίνακας 4.1 Ηλεκτροχημικά μεγέθη, (το i_{corr} υπολογίστηκε με τη μέθοδο Tafel) για τις περιοχές επίστρωσης (AA 5083): εσωτερικό και όρια στρωμάτων, διεπιφάνειας (AA 5083/AA 6061) και υποστρώματος (AA 6061), προ ΘΚ.

Περιοχή διάβρωσης	E_{corr} (mV)	E_{pit} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)
Non HT within an overlayer	-684	-672	2,95E-05
Non HT interlayer boundaries	-688	-663	1,95E-04
Non HT substrate/deposited block interface	-718	-660	1,36E-03
Non HT Substrate	-688	-640	4,10E-03

4.4.2 Συμπεριφορά των περιοχών ΘΚ των δοκιμών, σε διαβρωτικό περιβάλλον 3,5% NaCl

Αντίστοιχα κυκλικές ποτενσιοδυναμικές πολώσεις πραγματοποιήθηκαν και για τα θερμικά κατεργασμένα δοκίμια στις αντίστοιχες χαρακτηριστικές περιοχές κατά την x-y επιφάνεια σε υδάτινο διάλυμα με 3,5 % NaCl με pH 7.5. Οι καμπύλες που ελήφθησαν παρουσιάζονται στο Διάγραμμα Δ.2.

Στις θερμικώς κατεργασμένες περιοχές υπάρχει διαχωρισμός του δυναμικού διάβρωσης E_{corr} με το δυναμικό οπών E_{pit} υποδηλώνοντας ότι το ΘΚ κράμα δεν βρίσκεται σε κατάσταση οπών κατά την καθοδική πόλωση, ούτε κατά την κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος, ούτε κατά την πόλωση στο E_{corr} . Οι τιμές του δυναμικού διάβρωσης E_{corr} κυμαίνονται μεταξύ από -790 με -720 mV vs. Ag/AgCl και οι τιμές δυναμικού οπών E_{pit} από -690 με -655 mV vs. Ag/AgCl. Οι καμπύλες ανοδικής πόλωσης έχουν παρόμοια μορφή εκτός από τη καμπύλη ορίου στρωμάτων εναπόθεσης που θα αναλυθεί παρακάτω. Οι ανάστροφες καμπύλες παρουσιάζουν ίδια μορφή για όλες τις περιοχές του αντικειμένου.

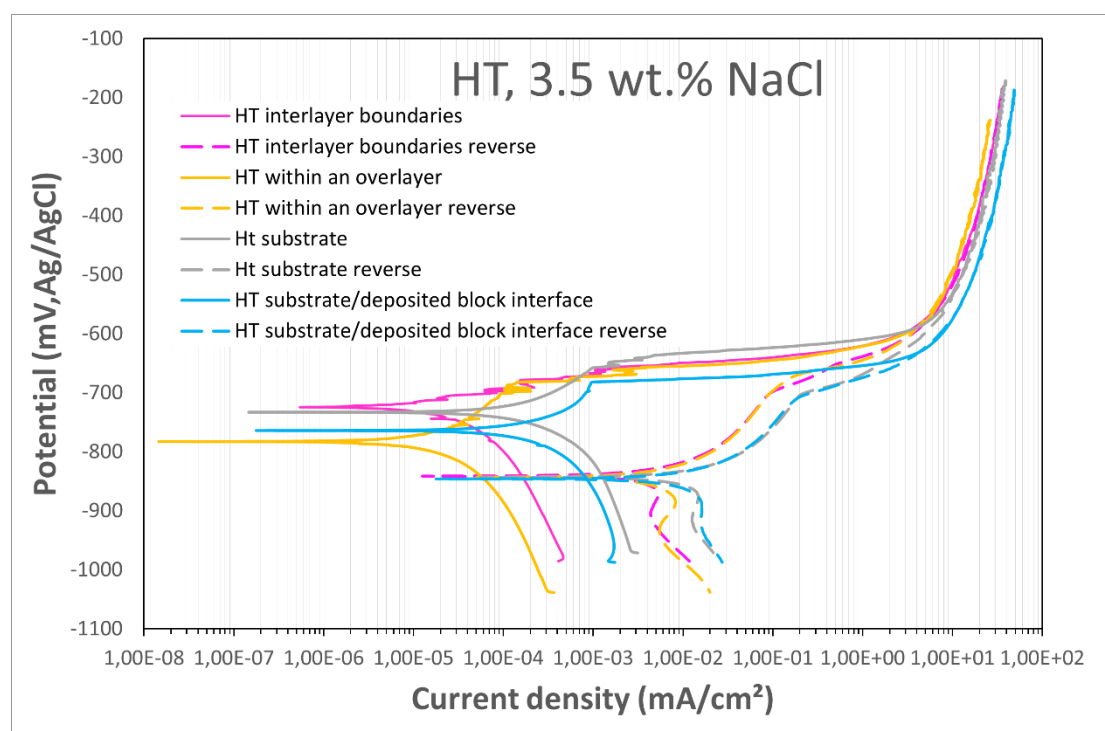
Όλες οι περιοχές του αντικειμένου εκτός της περιοχής ορίου στρωμάτων εναπόθεσης φαίνεται να έχουν τους ίδιους μηχανισμούς διάβρωσης εμφανίζοντας περιοχές μείωσης ρεύματος. Είναι εμφανής η διαφορά του δυναμικού διάβρωσης από το δυναμικό κατάρρευσης – οπών με διαφορά 7-10 δεκάδων mV. Στα δυναμικά αμέσως άνω του E_{corr} φαίνεται η αύξηση ρεύματος λόγω επικράτησης της ανοδικής αντίδρασης του αλουμινίου $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$ έως ότου ξεκινάει η δραστική μείωση πυκνότητας ρεύματος, υποδεικνύοντας συμπεριφορά ανάλογης της παθητικοποίησης. Αυτό σημαίνει ότι κατά την διάρκεια της καθοδικής πόλωσης, έχει ξεκινήσει η διάρρηξη του προστατευτικού φιλμ και η έκθεση της μήτρας αλουμινίου στο διαβρωτικό περιβάλλον με το αλουμίνιο να ανασυνθέτει το προστατευτικό στρώμα. Αφού η εφαρμοζόμενη υπερτάση υπερβεί το δυναμικό κατάρρευσης – οπών, επικρατεί απότομη αύξηση της

πυκνότητας ρεύματος με οριζόντια κλίση των καμπυλών για τουλάχιστον τρεις τάξεις μεγέθους. Ακολουθεί σταθεροποίηση σε υψηλά ρεύματα διάβρωσης.

Η ανοδική καμπύλη της επιφάνειας ορίων στρωμάτων εναπόθεσης φαίνεται να παρουσιάζει ήδη οπές κατά την προηγούμενη καθοδική πόλωση με κατά περιοχές καμπύλης να έχουν οριζόντια κλίση με μικρές μεταβολές στα δυναμικά μέχρι να επικρατήσει η οριζόντια κλίση της ανοδικής καμπύλης χωρίς κάποια διακύμανση για τουλάχιστον τρεις τάξεις μεγέθους ρεύματος. Ακολουθεί σταθεροποίηση σε υψηλά ρεύματα διάβρωσης.

Οι βρόγχοι υστέρησης κατά την ανάστροφη πόλωση είναι αρνητικοί με πυκνότητα ρεύματος για τις ίδιες τιμές δυναμικού μεγαλύτερες από την ορθή πόλωση επιβεβαιώνοντας τη δράση μορφών τοπικής διάβρωσης.

Όπως και στα Μη ΘΚ δοκίμια, έτσι και στα ΘΚ η κύρια διαφορά αφορά τις καθοδικές πολώσεις και στις πυκνότητες των καθοδικών ρευμάτων. Οι πυκνότητες ρεύματος διάβρωσης (i_{corr}) ακολουθούν την αλληλουχία: υπόστρωμα > διεπιφάνεια υποστρώματος/επίστρωσης > όρια στρωμάτων εναπόθεσης > εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης. Οι αντίστοιχες τιμές παρατίθενται στον Πίνακα 4.2.



Διάγραμμα 4.2 Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση θερμικά κατεργασμένων Al 5083 (within an overlayer and interlayer boundaries) Al 6061 (substrate) και AA5083/AA6061 (interface) σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl

Πίνακας 4.2 Ηλεκτροχημικά μεγέθη (το i_{corr} υπολογίστηκε με τη μέθοδο Tafel) για τις περιοχές διάβρωσης για τις περιοχές επίστρωσης (AA 5083) εσωτερικό και όρια στρωμάτων, διεπιφάνειας (AA 5083/AA 6061) και υποστρώματος (AA 6061) μετά από ΘΚ.

Περιοχή διάβρωσης	E_{corr} (mV)	E_{pit} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)
HT within an overlayer	-783	-680	4,14E-05
HT interlayer boundaries	-724	-681	5,28E-05
HT substrate/deposited block interface	-764	-691	4,60E-04
HT Substrate	-733	-657	5,84E-04

4.4.3 Σύγκριση συμπεριφοράς διάβρωσης ΘΚ – Μη ΘΚ δοκιμίων (ανά χαρακτηριστική ζώνη AM – block), σε διαβρωτικό περιβάλλον 3,5% NaCl.

Στο Διάγραμμα Δ.3 παρατίθενται οι καμπύλες κυκλικής πόλωσης για τις Μη ΘΚ περιοχές/ζώνες σε σύγκριση με τις αντίστοιχες ΘΚ περιοχές για να διαλευκανθεί η επίδραση που έχει η θερμική κατεργασία στη συμπεριφορά σε διάβρωση. Στον Πίνακα 4.3 δίνονται οι τιμές χαρακτηριστικών ηλεκτροχημικών μεγεθών για κάθε ζώνη προ και μετά τη ΘΚ.

Στις περιοχές εσωτερικού στρωμάτων εναπόθεσης (Διάγραμμα Δ.3α)) φαίνεται ότι στα μη θερμικώς κατεργασμένα το δυναμικό διάβρωσης είναι σχεδόν ίδιο με το δυναμικό οπών, δηλαδή το κράμα στο E_{corr} είναι ήδη πολωμένο στο δυναμικό οπών του αλουμινίου. Αντίθετα στο θερμικά κατεργασμένο υπάρχει σαφής διαχωρισμός του δυναμικού διάβρωσης από το δυναμικό οπών με γρήγορη μείωση της πυκνότητας ρεύματος παραπέμποντας σε παθητικοποίηση της διαλυτοποιημένης μήτρας αλουμινίου. Η παθητικοποίηση στα ΘΚ μπορεί να αποδοθεί στη μείωση των μεγάλων καθοδικών κατακρημνισμάτων (βλέπε φωτεινά σωματίδια Εικόνα 4.3.5), και στη μείωση των ανοδικών κατακρημνισμάτων (βλέπε σκούρα κατακρημνίσματα Εικόνα 4.3.5), με ομοιόμορφο παθητικό φιλμ στη μήτρα του Al. Αφού το δυναμικό φτάσει στο δυναμικό κατάρρευσης E_{pit} , επικρατεί κατακόρυφη αύξηση της πυκνότητας ρεύματος για τουλάχιστον τρεις τάξεις μεγέθους, ένδειξη επικράτησης τοπικής διάβρωσης, χαρακτηριστικής για το αλουμίνιο σε υδατικό διάλυμα 3.5% NaCl. Στην καθοδική πόλωση, τα ΘΚ δοκίμια παρουσιάζουν σαφώς μειωμένη πυκνότητα ρεύματος σε σχέση με τα ΜΗ ΘΚ, που σημαίνει μείωση των καθοδικών αντιδράσεων. Η μείωση αυτή αποδίδεται στη μείωση των μεγάλων καθοδικών κατακρημνισμάτων (βλέπε Εικόνα 4.3.5). Η μείωση των ανοδικών β-σωματιδίων οδηγεί σε μείωση της διάβρωσης οπών κατά την καθοδική πόλωση, συνεπώς αποφεύγονται οι μεγάλες αυξήσεις ρεύματος λόγω υδρολύσεων μέσα στις οπές. Δεν είναι όμως βέβαιο ότι η μείωση της β- φάσης έχει οδηγήσει σε αύξηση του καθοδικού ρεύματος. Στον Πίνακα 4.3 το δυναμικό διάβρωσης του ΘΚ είναι 100 mV χαμηλότερο από το E_{corr} του ΜΗ ΘΚ. Αναμενόμενο

καθώς το Μη ΘΚ στο E_{corr} είναι ήδη πολωμένο στο E_{pit} ($E_{\text{corr}} \approx E_{\text{pit}}$). Το i_{corr} του ΘΚ είναι λίγο μεγαλύτερο από το i_{corr} του Μη ΘΚ, λόγω του εμπλουτισμού της μήτρας Al με το ανοδικότερο Mg (εξαιτίας της διάλυσης των ανοδικών κατακρημνισμάτων). Όπως όμως έχει προαναφερθεί στην 4.4.1, ο ρυθμός γενικής διάβρωσης δεν έχει καμία πρακτική σημασία στα κράματα Al σε θαλάσσια περιβάλλοντα, καθώς η διάβρωση της στα θαλάσσια περιβάλλοντα ελέγχεται από τοπικές μορφές διάβρωσης. Επαναλαμβάνεται ότι στην παρούσα διατριβή το i_{corr} υπολογίζεται μόνο για να εξηγηθούν/ επιβεβαιωθούν τα διάφορα φαινόμενα και θεωρήσεις. Στην ανάστροφη πόλωση παρατηρούμε ότι το $E_{a/c \text{ tr}}$ των ΘΚ είναι ευγενέστερο σε σχέση με τα μη θερμικώς κατεργασμένα, υποδεικνύοντας ευγενέστερες επιφάνειες στο $E_{a/c \text{ tr}}$.

Στις περιοχές ορίων στρωμάτων εναπόθεσης (Διάγραμμα Δ.3β)) φαίνεται στα μη θερμικώς κατεργασμένα το δυναμικό διάβρωσης να είναι σχεδόν ίδιο με το δυναμικό οπών, ήδη πολωμένο στο δυναμικό οπών του αλουμινίου, ενώ στο θερμικά κατεργασμένο να υπάρχει διαχωρισμός του δυναμικού διάβρωσης με το δυναμικό οπών με κατά διαστήματα περιοχές δυναμικών με οριζόντια κλήση υποδηλώνοντας ανάπτυξη οπών μέχρι το δυναμικό κατάρρευσης -οπών E_{pit} όπου παρατηρείται οριζόντια κλήση με αύξηση της πυκνότητας ρεύματος για τουλάχιστον τρεις τάξεις μεγέθους. Και στις δυο περιπτώσεις φαίνεται να επικρατεί τοπική διάβρωση παρά τις διαφορές, στα ΘΚ δεν φαίνεται να αναπτύσσεται ταχεία μείωση του ρεύματος. Στην καθοδική πόλωση, παρουσιάζεται μειωμένη πυκνότητα ρεύματος στα θερμικώς κατεργασμένα συγκριτικά με τα Μη θερμικώς κατεργασμένα, που σημαίνει μείωση των καθοδικών αντιδράσεων λόγω της μείωσης των μεγάλων καθοδικών κατακρημνισμάτων (βλέπε Εικόνα 4.3.1). Το μεγαλύτερο E_{corr} στα ΘΚ σε σχέση με τα ΘΚ οφείλεται στο ότι τα Μη ΘΚ κατά το E_{corr} είναι ήδη πολωμένο στο E_{pit} , δηλαδή βρίσκονται ήδη σε κατάσταση οπών από την καθοδική πόλωση ή/και από την κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος σε μεγαλύτερο βαθμό από ότι στα ΘΚ. Ο μειωμένος βαθμός διάβρωσης (i_{corr}) για τα ΘΚ αποδίδεται στη μείωση των καθοδικών αντιδράσεων λόγω μείωσης των κατακρημνισμάτων με μεγάλες καθοδικές επιφάνειες. Η αυξημένη διάλυση και της φάσης Al_3Mg_2 και της φάσης Mg_2Si , κάνει μεν πιο ανοδική τη μήτρα (Al, Mg) αλλά παράλληλα και ο λόγος ανοδικής επιφάνειας-προς-καθοδική επιφάνεια αυξάνεται (λόγω και μείωση των καθοδικών κατακρημνισμάτων αλλά και αύξησης της ανοδικής επιφάνειας της μήτρας) με συνολικό αποτέλεσμα τη μείωση του ρυθμού γενικής διάβρωσης για τα ΘΚ δοκίμια. Στην ανάστροφη πόλωση παρατηρούμε ότι για τα ίδια δυναμικά, μειωμένη πυκνότητα ρεύματος στο θερμικώς κατεργασμένα σε σχέση με τα μη θερμικώς και το δυναμικό διάβρωσης από την ανοδική στην καθοδική πόλωση - $E_{a/c \text{ tr}}$ είναι ευγενέστερο σε σχέση με τα μη θερμικώς κατεργασμένα, ενδείξεις ευγενέστερων επιφανειών στο $E_{a/c \text{ tr}}$ και μικρότερης τελικής αγωγιμότητας για τα Μη ΘΚ.

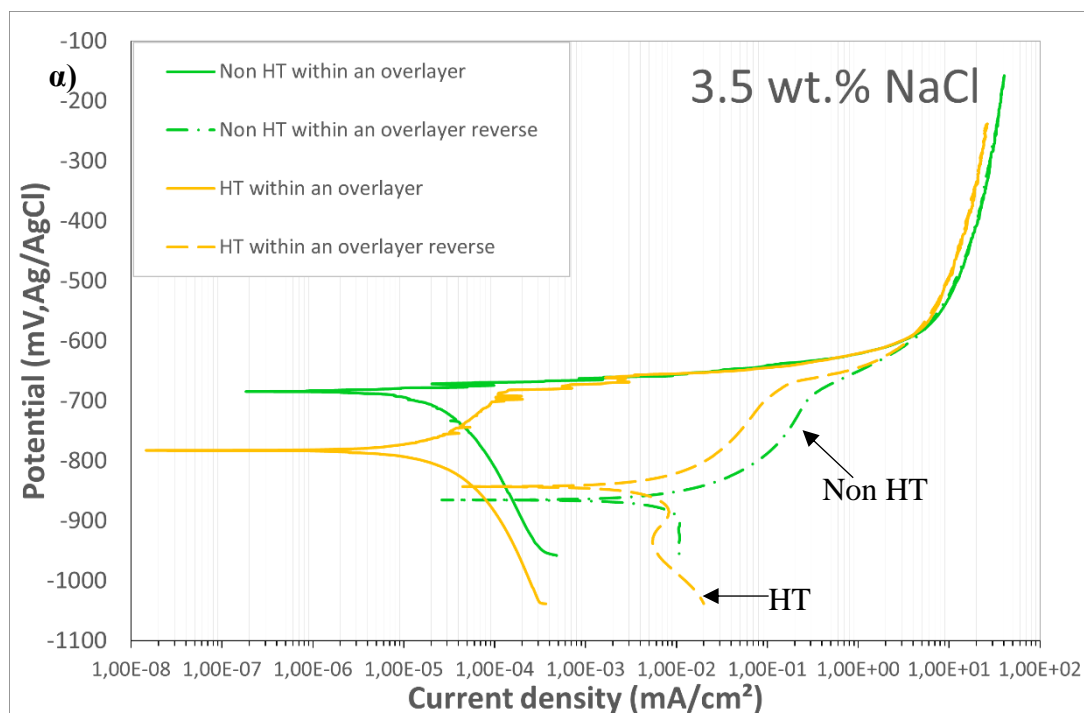
Στις περιοχές της διεπιφάνειας 5083/6061 (Διάγραμμα Δ.3 γ)) φαίνεται και για τις δυο περιπτώσεις διαφορά ανάμεσα στο δυναμικό διάβρωσης και στο δυναμικό κατάρρευσης οπών, η οποία είναι μικρότερη για τα Μη ΘΚ. Και τα 2 κράματα

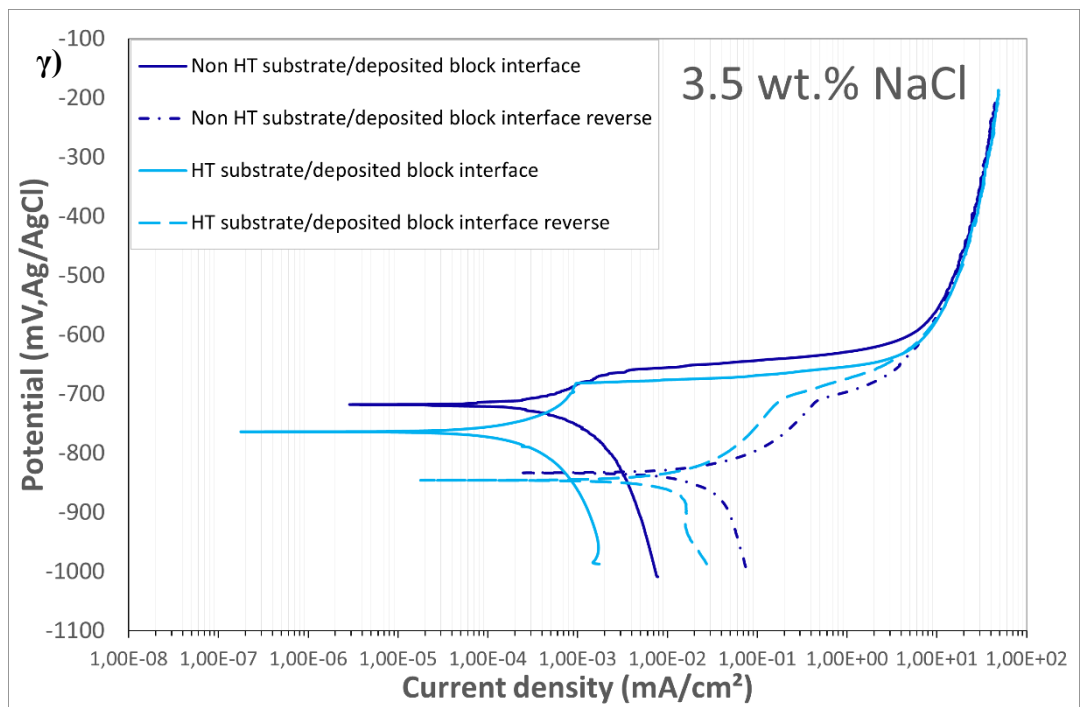
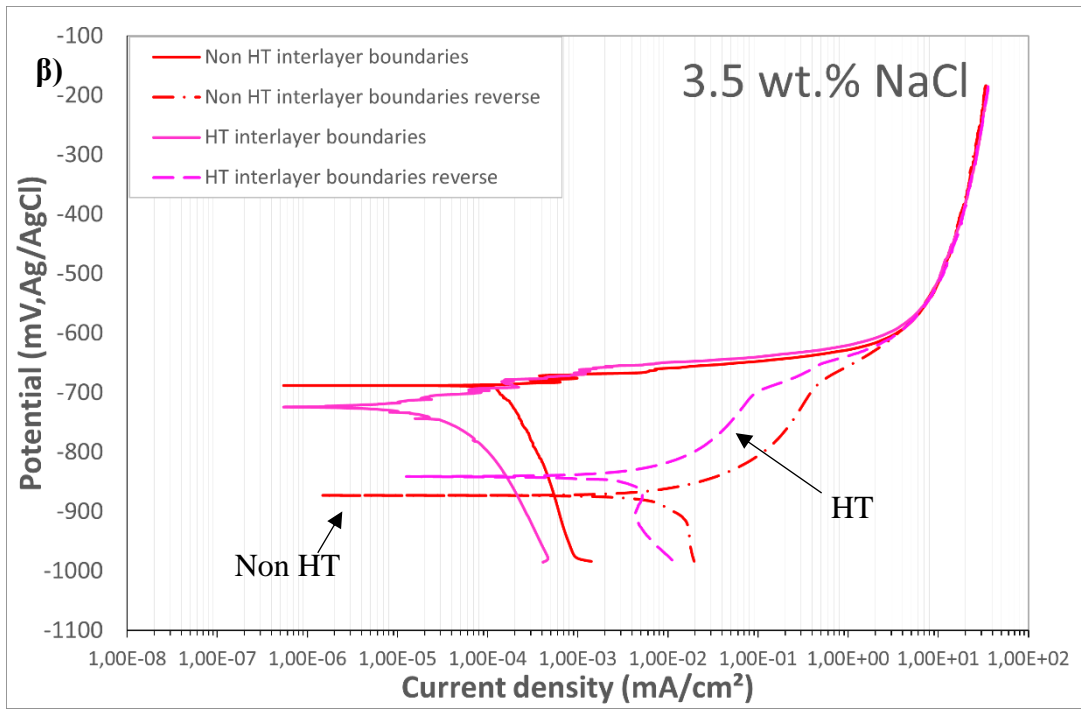
παρουσιάζουν σχετικά μεγάλη μείωση ρεύματος αμέσως μετά το στάδιο της ενεργής διάλυσης του Al ($\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$), ο ρυθμός της οποίας είναι πολύ πιο μικρός για το ΘΚ. Η μείωση αυτή υποδεικνύει την μερική ανάπτυξη του διερρηγμένου παθητικού στρώματος-φιλμ της μήτρας αλουμινίου κατά την καθοδική αντίδραση. Όταν φτάσει στο δυναμικό κατάρρευσης παρατηρείται απότομη αύξηση της πυκνότητας ρευμάτων για τουλάχιστον τρεις τάξεις μεγέθους χαρακτηριστικό της τοπικής διάβρωσης. Στην καθοδική πόλωση παρατηρείται όπως και στις προηγούμενες περιοχές ότι τα ΘΚ παρουσιάζουν σαφώς μικρότερα καθοδικά ρεύματα ένδειξη μείωσης ή και εκλέπτυνσης των καθοδικών κατακρημνισμάτων. Ένας άλλος πιθανός λόγος για τα μικρότερα καθοδικά ρεύματα των ΘΚ (διεπιφάνεια 5083/6061) είναι η παρουσία της ομοιόμορφης λεπτής διασποράς σφαιροειδών Mg_2Si (Εικόνα 4.3.9). Η μορφολογία αυτή οδηγεί σε σχετικά ομοιόμορφο παθητικό φιλμ που προστατεύει από ανοδικές αντιδράσεις κατά την καθοδική πόλωση ή και την παραμονή σε κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος. Ως εκ τούτου, η επιφάνεια των ΘΚ κατά την καθοδική πόλωση παρουσιάζει μικρότερη αγωγιμότητα. Και στην περίπτωση της διεπιφάνειας 5083/6061, το E_{corr} είναι υψηλότερο για τα ΜΗ ΘΚ καθώς αυτά ήδη είναι πολωμένα στο E_{pit} . Το μικρότερο i_{corr} για τα ΘΚ επίσης εξηγείται από τον μεγαλύτερο λόγο επιφάνειας ανόδου προς κάθοδο και λόγω της διάλυσης μεγάλων καθοδικών κατακρημνισμάτων, και λόγω της διάσπαρτης σχετικά πυκνής παρουσίας μικρών ανοδικών κατακρημνισμάτων. Ακόμη και τα δευτερογενή Al-Mn είναι πολύ μικρά για να υποστηρίξουν καθοδικές αντιδράσεις. Η καλύτερη συμπεριφορά των ΘΚ ακόμη, φαίνεται και στο ρεύμα διάβρωσης από τον Πίνακα 4.3 όπου φαίνονται οι μικρότερες τιμές κατά μια τάξη μεγέθους σε σχέση με τα μη θερμικώς κατεργασμένα. Στην ανάστροφη πόλωση παρατηρείται η μείωση του ρεύματος για τα ΘΚ αποδεικνύοντας τελικές επιφάνειες μικρότερης αγωγιμότητας.

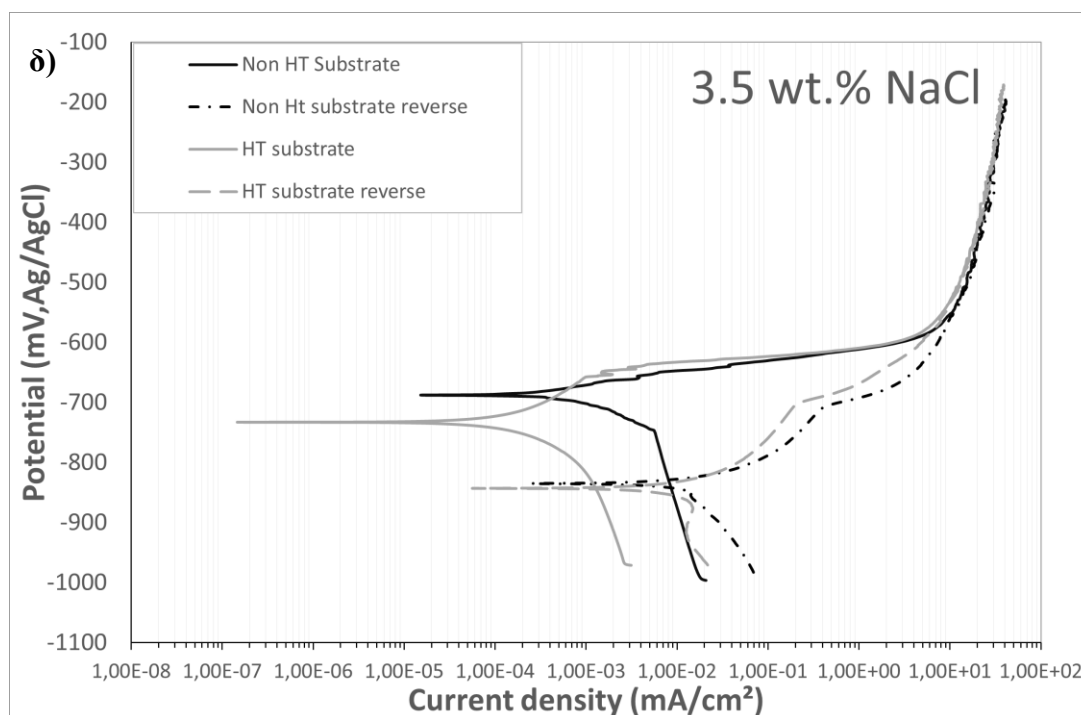
Στις περιοχές του υποστρώματος (Διάγραμμα Δ.3δ)) φαίνεται τυπική συμπεριφορά διάβρωσης του αλουμινίου 6061 σε υδατικό διάλυμα με NaCl, χωρίς την ύπαρξη παθητικής περιοχής στα μη θερμικώς κατεργασμένα ($E_{\text{pit}} \approx E_{\text{corr}}$). Στα θερμικώς κατεργασμένα παρατηρείται επικράτηση διάβρωσης της μήτρας αλουμινίου στην αρχή με μείωση της πυκνότητας ρεύματος για μικρό εύρος δυναμικών της ορθής πόλωσης, μερικής ανάπτυξης του διερρηγμένου προστατευτικού φιλμ κατά την καθοδική πόλωση. Όταν το δυναμικό φτάσει στο δυναμικό κατάρρευσης – δυναμικό E_{pit} παρατηρείται η απότομη αύξηση των ρευμάτων χαρακτηριστικό της τοπικής διάβρωσης. Κατά την καθοδική πόλωση παρατηρούνται σημαντική μείωση της πυκνότητας καθοδικών ρευμάτων στα θερμικώς κατεργασμένα σε σχέση με τα ΘΚ που σημαίνει τη μείωση των καθοδικών αντιδράσεων υποδηλώνοντας λιγότερο ή και λεπτότερα καθοδικά κατακρημνίσματα (βλέπε Εικόνα 4.3.15) Επίσης η σφαιροποίηση των ανοδικών Mg_2Si και η λεπτή ομοιόμορφη διασπορά δευτερογενών Mg_2Si στα ΘΚ έχει οδηγήσει σε ποιο ομοιογενές και προστατευτικό επιφανειακό φιλμ που προστατεύει από ανοδικές διεργασίες κατά την καθοδική πόλωση και οδηγεί σε χαμηλότερες αγωγιμότητες της επιφάνειας του ΘΚ. Η καλύτερη συμπεριφορά φαίνεται και στον Πίνακα 4.3 με το ρεύμα διάβρωσης να είναι μικρότερο στα θερμικά

κατεργασμένα. Η διάλυση των μεγάλων καθοδικών σφαιροειδών κατακρημνισμάτων οδηγεί σε αύξηση του λόγου επιφάνειας ανόδου-προς-επιφάνεια καθόδου με αποτέλεσμα μικρότερο ρυθμό διάβρωσης (γενικής για τα ΘΚ). Στην ανάστροφη πόλωση, τα ΘΚ παρουσιάζουν χαμηλότερα ρεύματα δείχνοντας τελικές επιφάνειες με μικρότερη αγωγιμότητα και καλύτερη αντίσταση σε διάβρωση.

Διάγραμμα Δ.3 Κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση σε υδατικό διάλυμα 3,5% NaCl με pH 7.5 προ και μετά την εφαρμογή θερμικής κατεργασίας του AM block: α) εσωτερικά στρώματος επίστρωσης (AA 5083), β) όρια στρωμάτων επίστρωσης (AA 5083), γ) διεπιφάνεια υποστρώματος/επίστρωσης (AA 6061/AA 5083), δ) υπόστρωμα (AA 6061).







Πίνακας 4.3 Ηλεκτροχημικά μεγέθη (το i_{corr} υπολογίστηκε με τη μέθοδο Tafel) για τις περιοχές επίστρωσης (AA 5083), εσωτερικό και όρια στρωμάτων, διεπιφάνειας (AA 5083/AA 6061) και υποστρώματος (AA 6061) πριν και μετά τη ΘΚ (3.5 wt% NaCl, θερμοκρασία δωματίου).

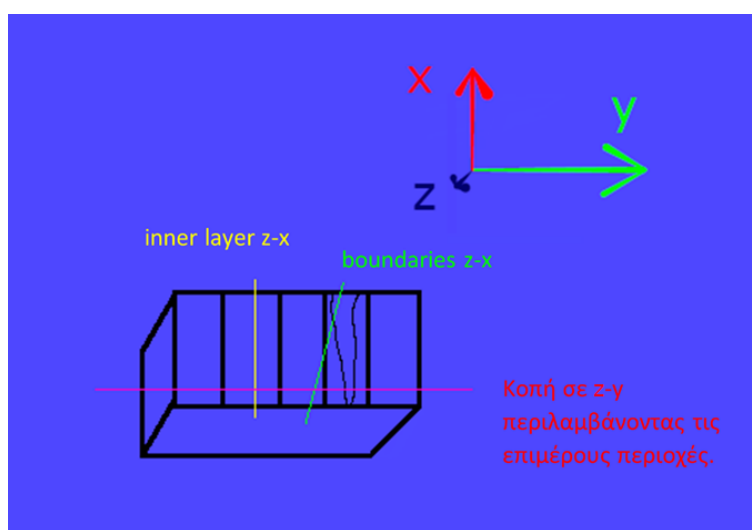
Περιοχές διάβρωσης	Θερμική κατεργασία	E_{corr} (mV)	i_{corr} (mA/cm ²)
Within an overlayer	Non HT	-684	2,95E-05
	HT	-783	4,14E-05
Interlayer boundaries	Non HT	-688	1,95E-04
	HT	-724	5,28E-05
Interface	Non HT	-718	1,36E-03
	HT	-764	4,60E-04
substrate	Non HT	-688	4,10E-03
	HT	-733	5,00E-04

4.4.4 Μελέτη μικροδομής της διάβρωσης με οπτική μικροσκοπία

Λόγω της περίπλοκης γεωμετρίας σε όλα τα δοκίμια μετά από κυκλικές πολώσεις ελήφθησαν τομές κατά τον άξονα z-x (Εικόνα 4.4.1) για την διερεύνηση του βάθους, της μορφής και του μηχανισμού διάβρωσης. Ιδιαίτερη σημασία δόθηκε για την διερεύνηση στα όρια στρωμάτων κατά το οποίο η τομή έγινε ελαφρώς διαγώνια για να διασφαλιστεί ότι θα περιλαμβάνεται το βάθος διάβρωσης και ως περιλαμβάνονται και περιοχές εσωτερικού στρώματος εναπόθεσης, εστιάζοντας όμως στην περιοχή των ορίων. Λόγω της ιδιαιτερότητας των συγκεκριμένων περιοχών για την παρατήρηση διάβρωσης έγιναν σε άλλα δοκίμια και τομές κατά τον άξονα z-y για να υπάρχει

συνολική εποπτεία της διάβρωσης των περιοχών. Στην Εικόνα 4.4.1 παρατίθεται σχηματική αναπαράσταση για τις περιοχές και τους άξονες τομής. Τα δοκίμια για τα όρια και το εσωτερικό στρωμάτων στον άξονα z-x είναι διαφορετικά. Η τομή κατά τον z-y άξονα αφορά ένα δοκίμιο το οποίο περιέχει διαφορετικές περιοχές/ζώνες.

Ακολούθησαν πειράματα οπτικής μικροσκοπίας για την παρατήρηση του μηχανισμού διάβρωσης στα Μη ΘΚ και στα ΘΚ για τις διάφορες περιοχές τα οποία παρατίθενται στις παρακάτω εικόνες. Αρχικά στην Εικόνα 4.4.2 παρατίθενται οι χαρακτηριστικές περιοχές για τα Μη ΘΚ δοκίμια, στην Εικόνα 4.4.3 οι χαρακτηριστικές περιοχές για τα ΘΚ δοκίμια και στις Εικόνες 4.4.4 και 4.4.5 παρατίθενται οι συγκριτικές φωτογραφίες στις χαρακτηριστικές περιοχές για τα Μη ΘΚ με τα ΘΚ δοκίμια.



Εικόνα 4.4.1 Σχηματική αναπαράσταση των περιοχών και αξόνων τομής των διαβρωμένων δοκιμίων (επιφάνεια διάβρωσης x-y).

4.4.4.1 Μη θερμικώς κατεργασμένα δοκίμια.

Στα όρια διαδοχικών στρωμάτων εναπόθεσης στα Μη ΘΚ (Εικόνα 4.4.2α) παρατηρούμε μεγάλο βάθος διάβρωσης με κυρίαρχο μηχανισμό διάβρωσης αυτόν της περικρυσταλλικής. Παρατηρείται αποκόλληση της μήτρας αλουμινίου. Επίσης στη μεγέθυνση x500 (Εικόνα 4.4.2α.3) φαίνεται η ανάπτυξη της διάβρωσης με διάλυση μήτρας γύρω από λευκά σωματίδια.

Στο εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης (Εικόνα 4.4.2β) παρατηρείται αντίστοιχα περικρυσταλλική διάβρωση με σαφώς μικρότερο βάθος διάβρωσης σε σχέση με τα όρια στρωμάτων όπως φαίνεται από τις μικρότερες μεγεθύνσεις (Εικόνα 4.4.2α.1 και Εικόνα 4.4.2β.1 με διπλάσιο τουλάχιστον βάθος διάβρωσης για τα διαδοχικά όρια στρωμάτων με μέτρο σύγκρισης το scalebar (μπλε βέλος)) και σε μεγαλύτερες μεγεθύνσεις (Εικόνα 4.4.2β.3). Δεν παρατηρείται τόσο σημαντική αποκόλληση της μήτρας αλουμινίου όσο στην περίπτωση των ορίων στρωμάτων εναπόθεσης. Στην Εικόνα 4.4.2α.2 και Εικόνα 4.4.2β.2 συγκρίνεται η αποκόλληση της μήτρας στα όρια και εσωτερικά των στρωμάτων εναπόθεσης. Η αποκόλληση

απεικονίζεται με κόκκινη γραμμή σε σχέση με το scalebar (πράσινη διακεκομμένη γραμμή).

Στην περιοχή διεπιφάνειας επίστρωσης (AA 5083) /υποστρώματος (AA 6061) φαίνεται η επιλεκτική διάβρωση του υποστρώματος δίπλα ακριβώς από την διεπιφάνεια (Εικόνα 4.4.2γ.1, γ.2). Ο κύριος μηχανισμός διάβρωσης του AA 6061 φαίνεται να είναι η διάβρωση αποφλοίωσης, χαρακτηριστική για κράματα διαμόρφωσης με εργοσκληρυνση [49]. Στην περιοχή του AA 5083 στην Εικόνα 4.4.2γ.3) φαίνεται αντίστοιχα να κυριαρχεί η περικρυσταλλική διάβρωση.

Στην περιοχή του υποστρώματος στα Μη ΘΚ Εικόνα 4.4.2δ.1, δ.2 φαίνεται να κυριαρχεί η προσανατολισμένη διάβρωση σε οριζόντιες κατευθύνσεις γύρω από ενδομεταλλικές χαρακτηριστικό της διάβρωσης αποφλοίωσης, η οποία είναι αποτέλεσμα της εξέλιξης της περικρυσταλλικής διάβρωσης Εικόνα 4.4.2δ.2 με παρατήρηση μεγάλων ενδομεταλλικών της φάσης Al(Fe,Mn)Si σε μορφή Chinese script, Εικόνα 4.4.2δ.3 (κόκκινο βέλος) [137]. Επίσης κατά τόπους η αποφλοίωση γύρω από λευκά κατακρημνίσματα, έχει οδηγήσει και σε διάβρωση χαραγών (Εικόνα 4.4.2δ.3).

4.4.4.2 Θερμικώς κατεργασμένα δοκίμια

Στην Εικόνα 4.4.3 φαίνονται τα βάθη διάβρωσης για τις διαφορετικές ζώνες των ΘΚ αντικειμένων (μικρότερες μεγεθύνσεις) και ο μηχανισμός διάβρωσης (μεγαλύτερες μεγεθύνσεις).

Στα όρια στρωμάτων εναπόθεσης στα ΘΚ δοκίμια (Εικόνα 4.4.3.α)) παρατηρείται διάβρωση με αποκόλληση της μήτρας αλουμινίου, που έχει προχωρήσει σε μικρότερο βάθος σε σχέση με τα Μη ΘΚ. Αυτό φαίνεται συγκρίνοντας την Εικόνα 4.4.2α.1 με το βάθος διάβρωσης να ισούται περίπου ίσο με το scalebar και με την Εικόνα 4.4.3α.1 με πολύ μικρό βάθος διάβρωσης (κόκκινη γραμμή). Η κυρίαρχη μορφή διάβρωσης είναι η περικρυσταλλική σύμφωνα με την Εικόνα 4.4.3α.3.

Στο εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης (Εικόνα 4.4.3β) παρατηρείται αντίστοιχα περικρυσταλλική διάβρωση (Εικόνα 4.4.3 β.3) με μικρότερο βάθος διάβρωσης σε σχέση και με τα όρια στρωμάτων και με το Μη ΘΚ εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης. Παρόλα αυτά στα ΘΚ παρατηρείτε αποκόλληση της μήτρας αλουμινίου και θα εξεταστεί στις συγκριτικές Εικόνες 4.4.4 και 4.4.5. Βέβαια το προφίλ του εσωτερικού στρωμάτων είναι πιο ομαλό από το προφίλ της επιφάνειας των ορίων στρωμάτων εναπόθεσης υποδεικνύοντας μικρότερη αποκόλληση (κόκκινες γραμμές στις Εικόνες 4.4.3α.1 και 4.4.3β.1).

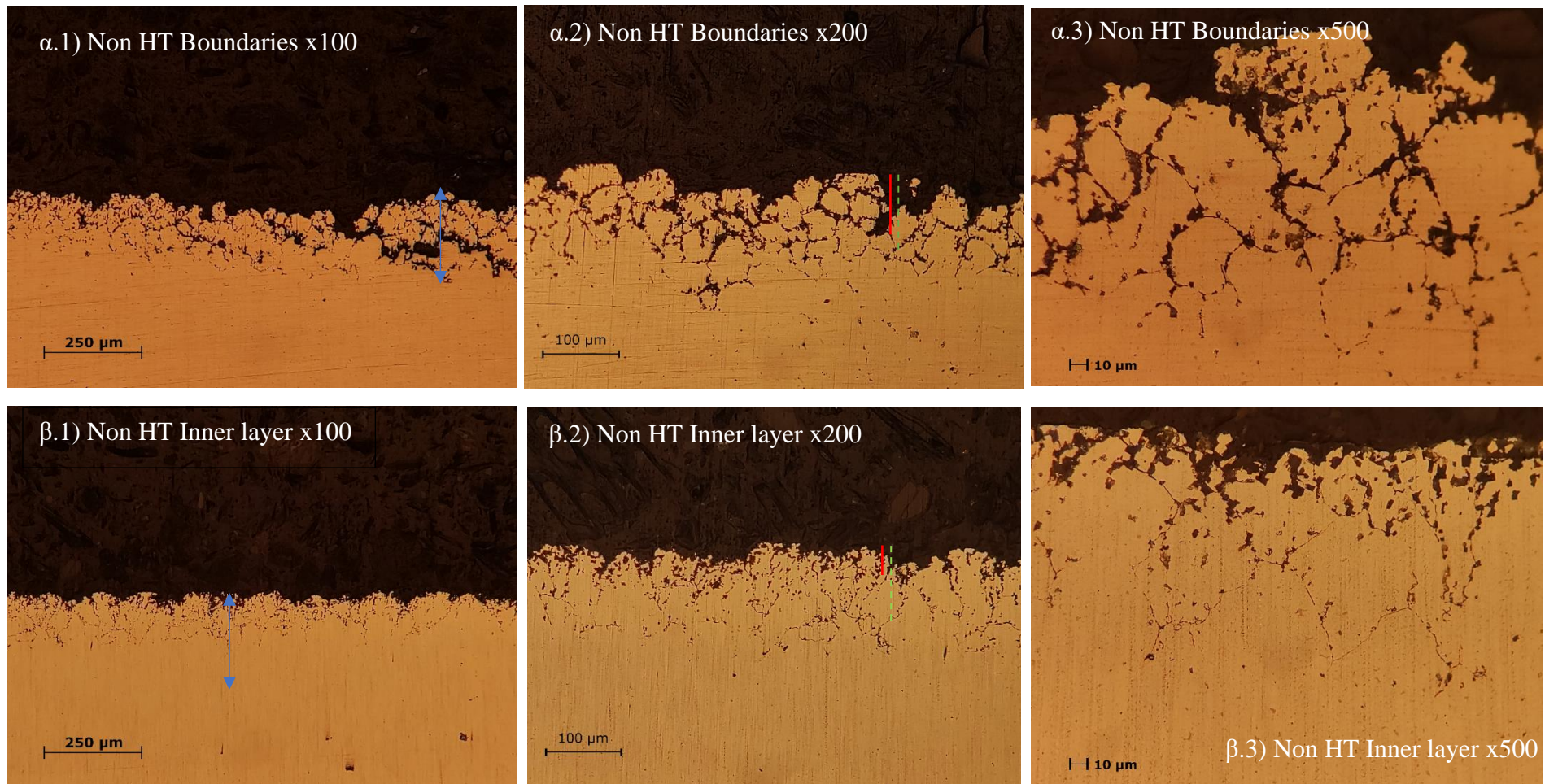
Στην περιοχή διεπιφάνειας επίστρωσης (AA 5083)/υποστρώματος (AA 6061) ότι, όπως και στα Μη ΘΚ, η διάβρωση του 6061 είναι πολύ πιο έντονη από τη διάβρωση του 5083. Σύγκριση της διάβρωσης του 6061 στο Μη ΘΚ δείχνει πολύ πιο έντονη διάβρωση του 6061 στο Μη ΘΚ (πράσινη γραμμή στην Εικόνα 4.4.2γ.1 για τα Μη ΘΚ και Εικόνα 4.4.3γ.1 για τα ΘΚ). Από την άλλη όμως η διάβρωση του 5083 στη

διεπιφάνεια του ΘΚ φαίνεται μεγαλύτερη σε σχέση με αυτή του 5083 στη διεπιφάνεια του Μη ΘΚ. Δηλαδή στην περίπτωση του Μη ΘΚ το 6061 έχει λειτουργήσει με μεγαλύτερη επιτυχία ως θυσιαζόμενη άνοδος από ότι στην περίπτωση του ΘΚ. Η ΘΚ έχει εξασθενήσει την ένταση του γαλβανικού κελιού. Ο μηχανισμός διάβρωσης που επικρατεί στο υπόστρωμα-AA 6061 είναι η διάβρωση οπών γύρω από σωματίδια και περικρυσταλλική διάβρωση περιορισμένης έντασης. Στην περιοχή του AA 5083 κυριαρχούν η περικρυσταλλική διάβρωση και διάβρωση οπών.

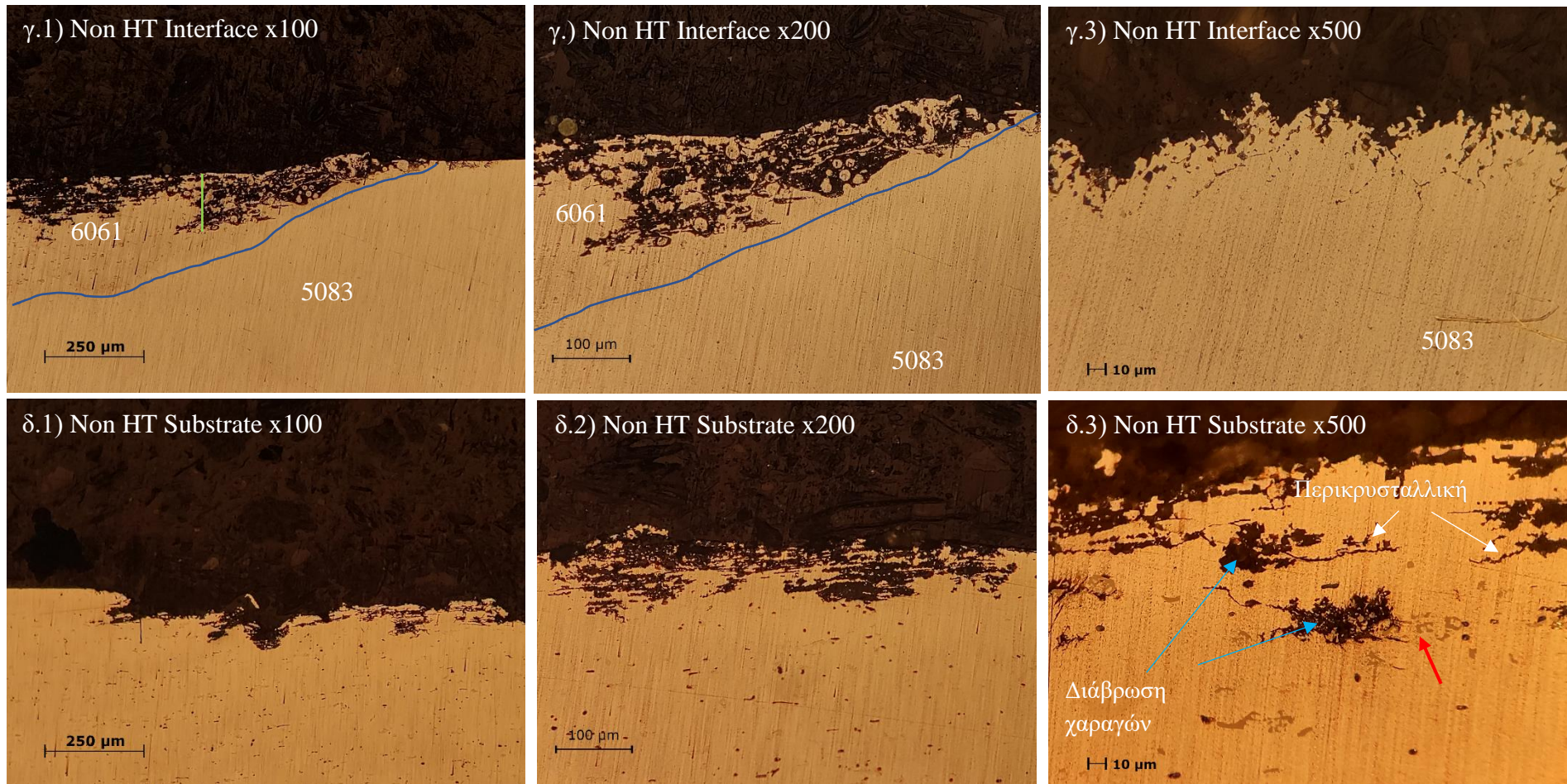
Στην περιοχή του υποστρώματος Εικόνα 4.4.3 δ.1), δ.2) παρατηρείται η μείωση της πολυστρωματικής διάβρωσης αποφλοίωσης σε σχέση με τα Μη ΘΚ. Η διάβρωση φαίνεται να είναι γενική έχοντας προχωρήσει σε μεγάλης έκτασης διάλυση επιφάνειας αλλά μικρού βάθους (Εικόνα 4.4.3δ.1). Αποφλοίωση μικρού βάθους πιθανόν έχει οδηγήσει σε γενικευμένη επιφανειακή διάλυση και έτσι εξηγείται η παρουσία μικρών περιοχών με ίχνη αποφλοίωσης.

4.4.4.3 Σύγκριση βάθους διάβρωσης στα Μη ΘΚ με τα ΘΚ

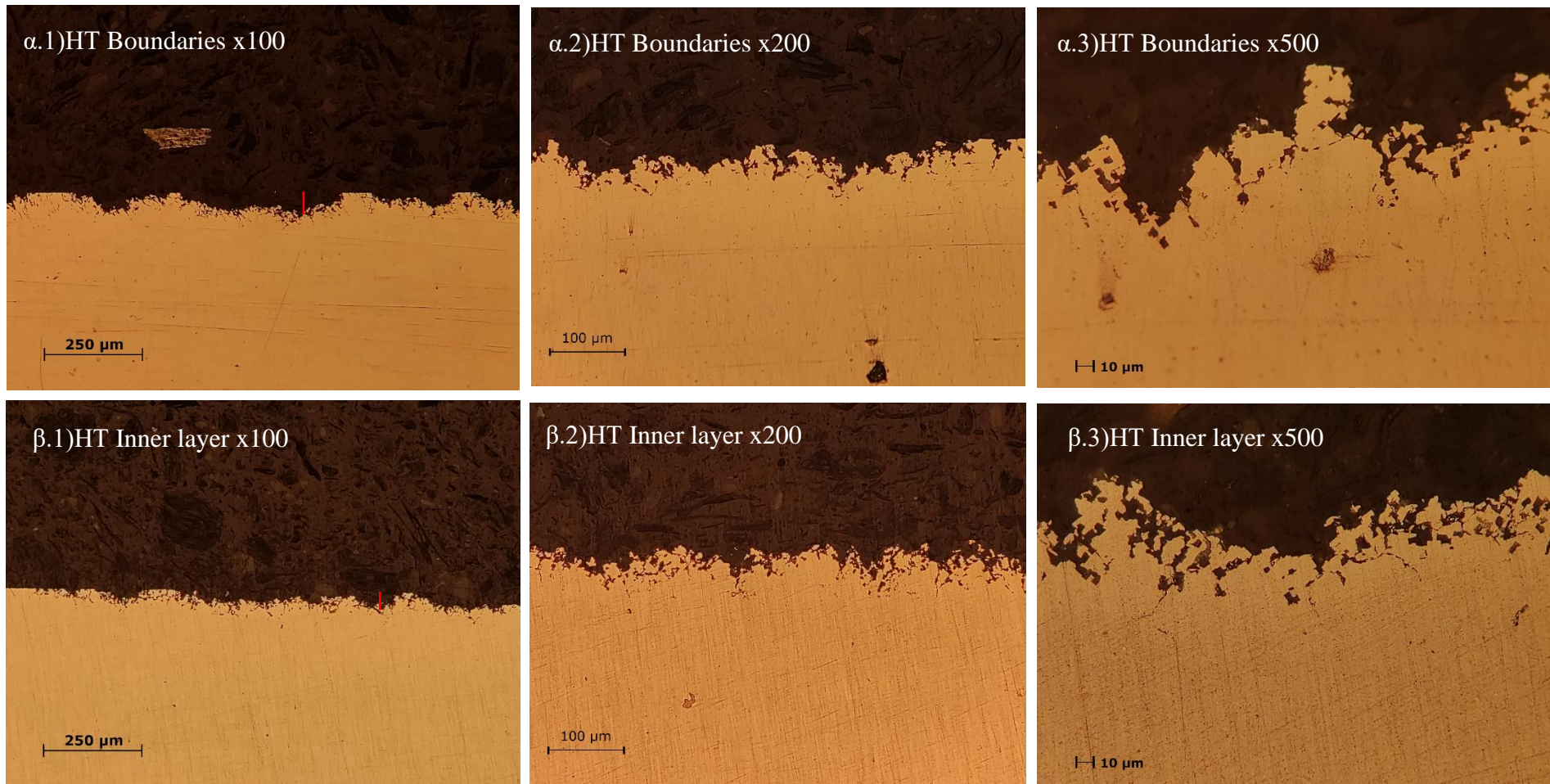
Στην Εικόνα 4.4.4 παρατίθενται οι τομές στις επιφάνειες διάβρωσης στα Μη ΘΚ και ΘΚ δοκιμίων ανά χαρακτηριστικές ζώνες διάβρωσης (κατεύθυνση κοπής z-x). Έτσι επιδεικνύεται η καλύτερη συμπεριφορά σε διάβρωση των θερμικώς κατεργασμένων δοκιμίων με εμφανώς λιγότερο βάθος διάβρωσης. Για περαιτέρω επαλήθευση λόγω της γεωμετρίας, όπως αναφέρθηκε παραπάνω έγινε τομή κατά τον άξονα z-y και παρατηρήθηκε η πρόοδος διάβρωσης (Εικόνα 4.4.5). Στην Εικόνα 4.4.5 παρατηρήθηκε η συμπεριφορά σε διάβρωση των θερμικώς κατεργασμένα δοκιμίων.



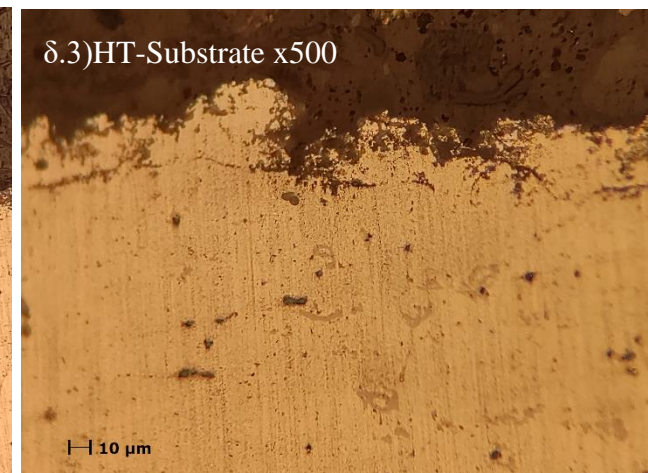
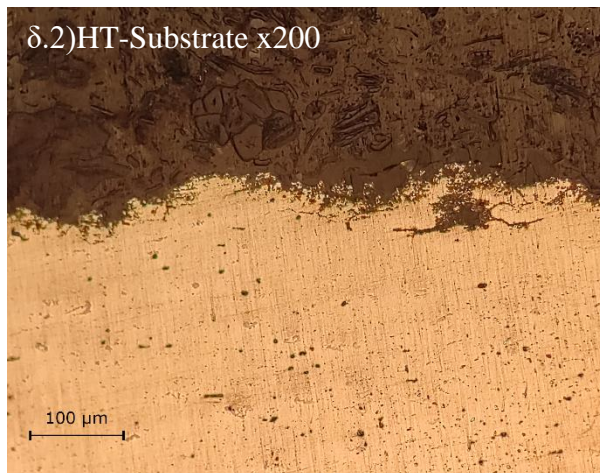
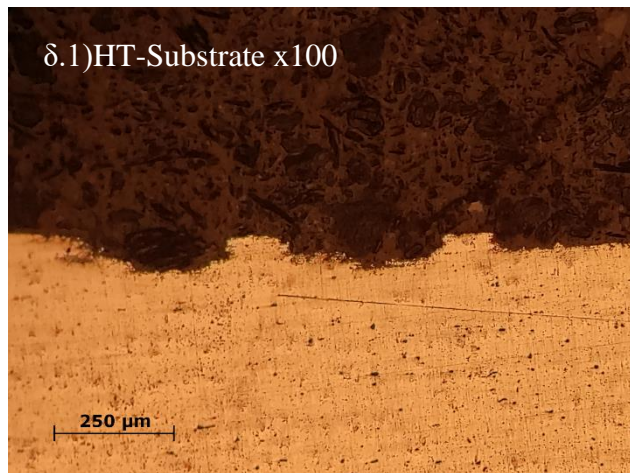
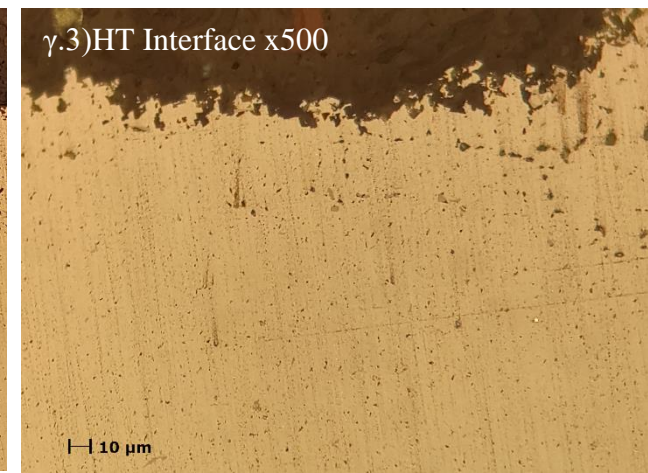
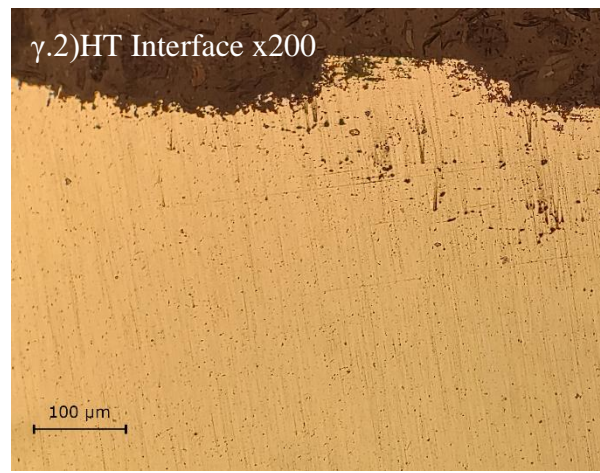
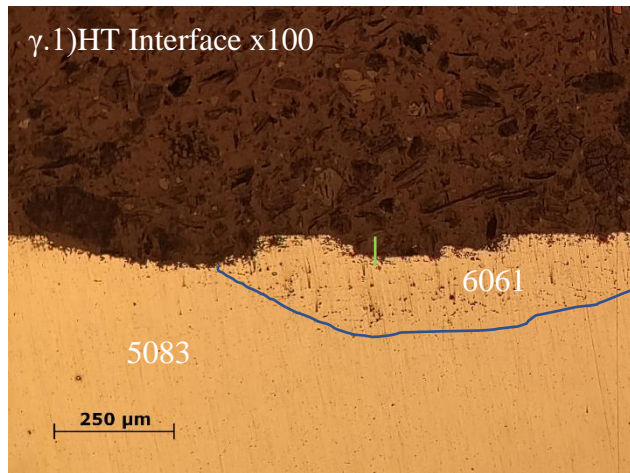
Εικόνα 4.4.2 Τομές επιφανειών διαβρωμένων δοκιμίων: Μη θερμικώς κατεργασμένα δοκίμια περιοχών: ορίων στρωμάτων εναπόθεσης (α.1, α.2, α.3), εσωτερικών στρωμάτων εναπόθεσης (β.1, β.2, β.3), διεπιφάνειας AA 6061/AA 5083 (γ.1, γ.2 γ.3), και υποστρώματος AA 6061 (δ.1, δ.2, δ.3) σε μεγεθύνσεις x100, x200, x500 με κατεύθυνση κοπής κατά το επίπεδο z-x.



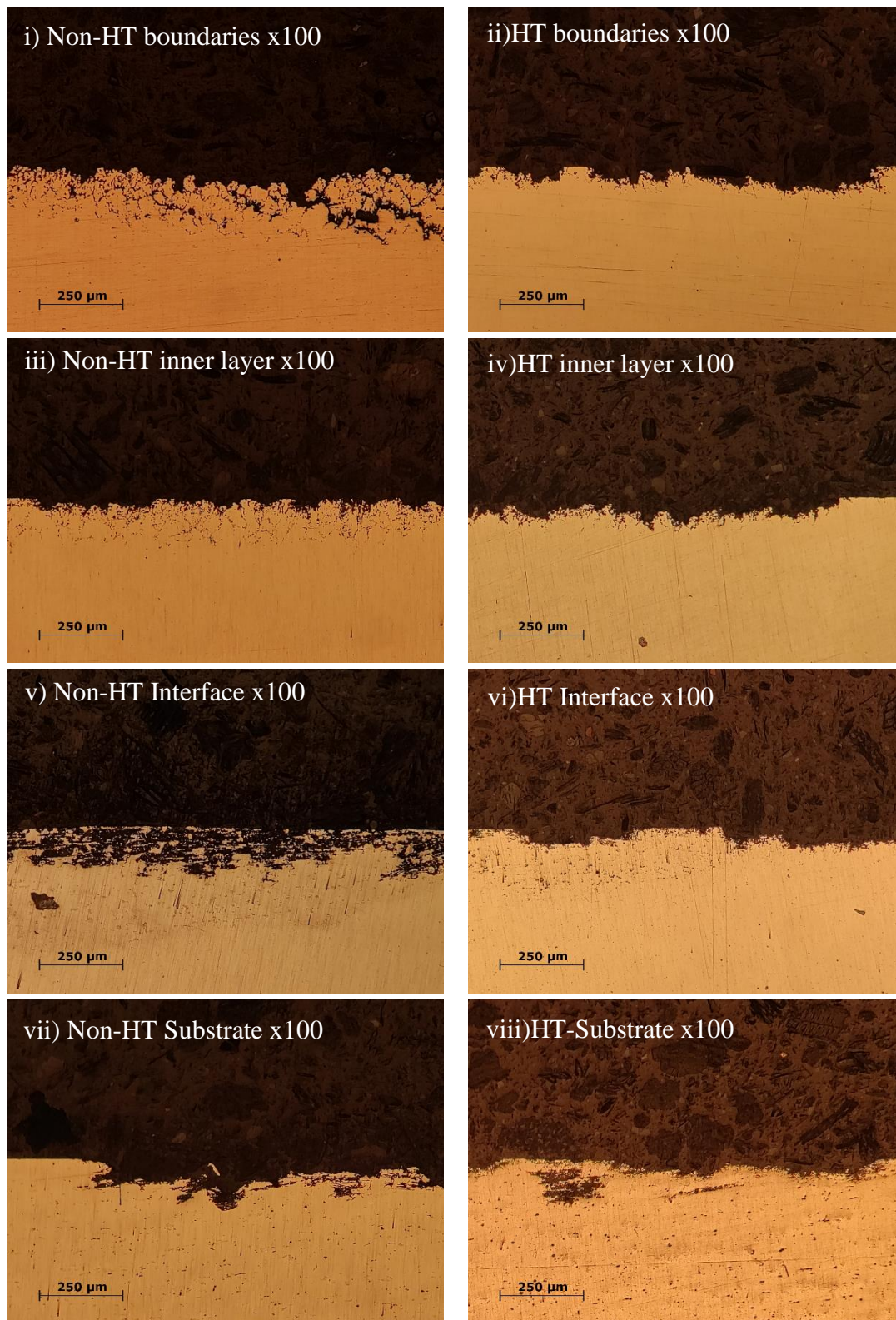
Εικόνα 4.4.2 (συνέχεια): Τομές επιφανειών διαβρωμένων δοκιμίων: Μη θερμικώς κατεργασμένα δοκίμια περιοχών: ορίων στρωμάτων εναπόθεσης (α.1, α.2, α.3), εσωτερικών στρωμάτων εναπόθεσης (β.1, β.2, β.3), διεπιφάνειας AA 6061/AA 5083 (γ.1, γ.2 γ.3), και υποστρώματος AA 6061 (δ.1, δ.2, δ.3) σε μεγεθύνσεις x100, x200, x500 με κατεύθυνση κοπής κατά το επίπεδο z-x.



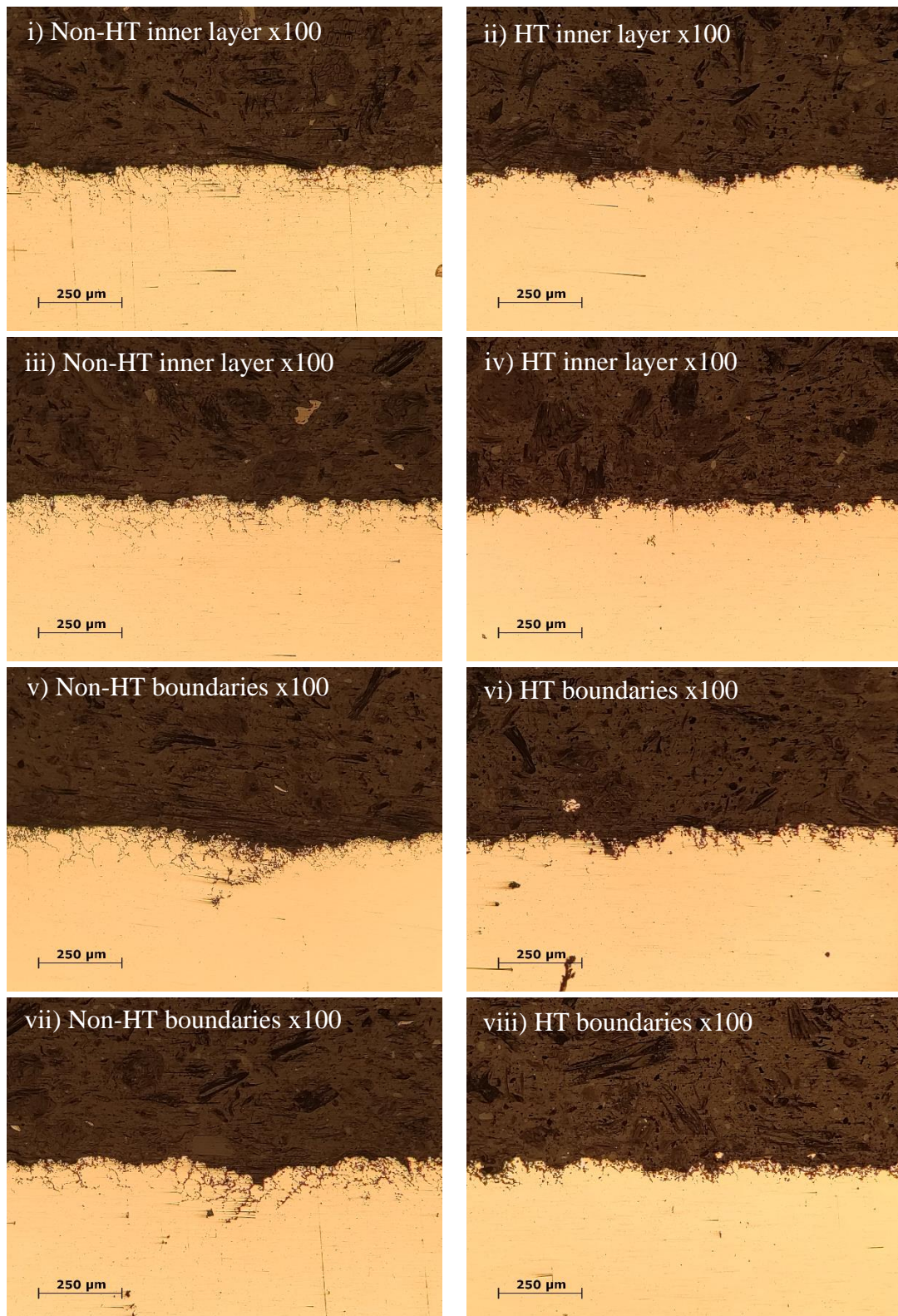
Εικόνα 4.4.3 Τομές στις επιφάνειες διαβρωμένων δοκιμίων: ΘΚ δοκίμια περιοχών/ζωνών ορίων στρωμάτων εναπόθεσης (α.1, α.2, α.3), εσωτερικών στρωμάτων εναπόθεσης (β.1, β.2, β.3), διεπιφάνειας AA 6061/AA 5083 (γ.1, γ.2, γ.3), και υποστρώματος AA 6061 (δ.1, δ.2, δ.3) σε μεγεθύνσεις x100, x200, x500 με κατεύθυνση κοπής κατά το επίπεδο z-x.



Εικόνα 4.4.3 (συνέχεια): Τομές στις επιφάνειες διαβρωμένων δοκιμίων: ΘΚ δοκίμια περιοχών/ζωνών: ορίων στρωμάτων εναπόθεσης(α.1, α.2, α.3), εσωτερικών στρωμάτων εναπόθεσης (β.1, β.2, β.3), διεπιφάνειας AA 6061/AA 5083(γ.1 ,γ.2, γ.3), και υποστρώματος AA 6061 (δ.1, δ.2, δ.3) σε μεγεθύνσεις x100, x200, x500 με κατεύθυνση κοπής κατά το επίπεδο z-x.



Εικόνα 4.4.4 Τομές διαβρωμένων επιφανειών : σύγκριση περιοχών/ζωνών Μη θερμικώς κατεργασμένων περιοχών με τις θερμικώς κατεργασμένες περιοχές με κατεύθυνση κοπής z-x σε μεγέθυνση x100.



Εικόνα 4.4.5 Τομές διαβρωμένων επιφανειών: σύγκριση περιοχών Μη θερμικώς κατεργασμένων περιοχών/ζωνών: εσωτερικού στρώματος εναπόθεσης i)iii) και ορίων στρώματος εναπόθεσης v)vii) με τις θερμικώς κατεργασμένες περιοχές εσωτερικού ii)iv) και ορίων στρωμάτων εναπόθεσης vi)viii) αντίστοιχα με κατεύθυνση κοπής z-γ σε μεγέθυνση x100.

4.4.5 Μελέτη μικροδομής και μηχανισμού διάβρωσης με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης (SEM/EDX)

Στην Εικόνα 4.4.6 μέσω ηλεκτρονικής μικροσκοπίας φαίνεται η μικροδομή της διαβρωμένης επιφάνειας x-y σε τομή σε διεύθυνση z-x στις χαρακτηριστικές περιοχές/ζώνες του εκτυπωμένου δοκιμίου πάνω στο υπόστρωμα για τα Μη-ΘΚ και ΘΚ δοκίμια.

4.4.5.1 Μελέτη μικροδομής και μηχανισμού διάβρωσης με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης στις μη θερμικώς κατεργασμένες περιοχές.

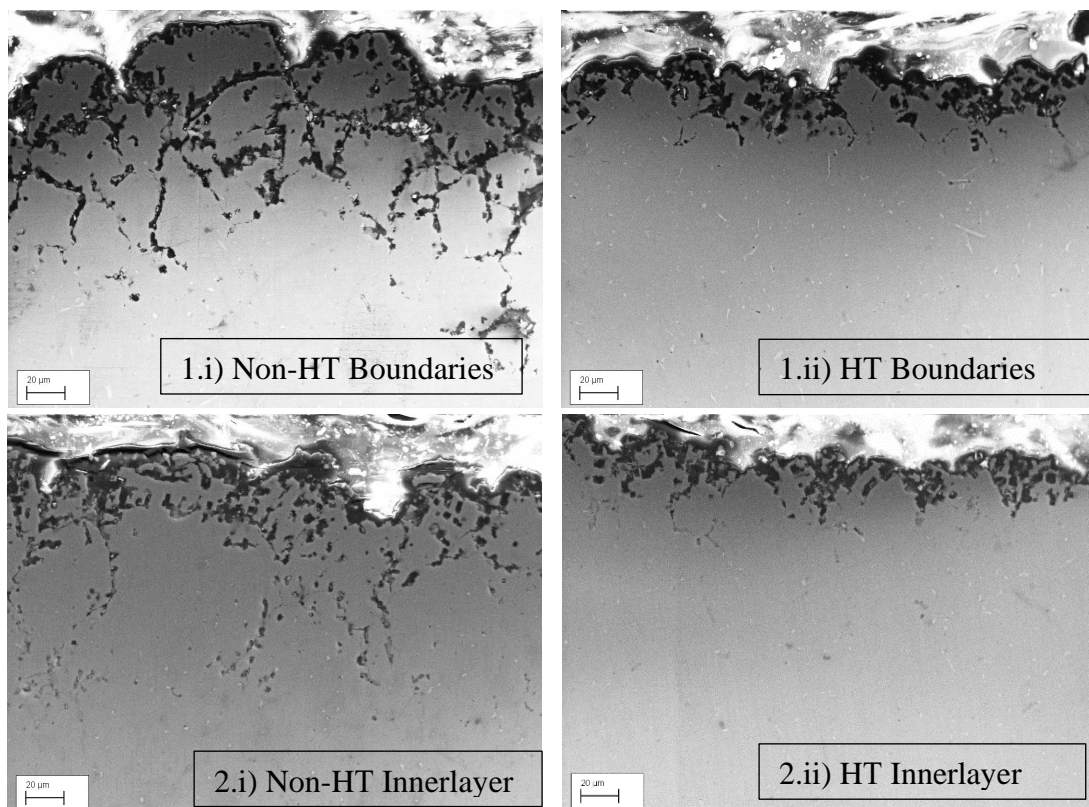
Από τις φωτογραφίες 1.i, 2.i της Εικόνας 4.4.6 φαίνεται και στα όρια στρωμάτων και στο εσωτερικό των στρωμάτων η δημιουργία οπών και η ανάπτυξη διάβρωσης γύρω από φωτεινά (καθοδικά) σωματίδια και η εξέλιξή της σε περικρυσταλλική διάβρωση. Το μεγαλύτερο βάθος διάβρωσης και η μεγαλύτερη διάλυση στα όρια κόκκων στα όρια στρωμάτων σε σχέση με το εσωτερικό τους οφείλεται στην ύπαρξη της μεγαλύτερης ανομοιογένειας στην κατακρήμνιση και στο μεγαλύτερο μέγεθος των καθοδικών σωματιδίων Al-Fe-Mn, Al-Fe-Mn-Si (Εικόνα 4.3.1i) τα οποία στο εσωτερικό στρωμάτων φαίνεται να έχουν μεγαλύτερη ομοιογένεια και μικρότερα σε μέγεθος (Εικόνα 4.3.5i). Επίσης μεγάλο ρόλο στην δημιουργία και την ανάπτυξη της περικρυσταλλικής διάβρωσης παίζει η ύπαρξη της φάσης Al_3Mg_2 . Η φάση αυτή λειτουργεί ως άνοδος σε σχέση με τη μήτρα αλουμινίου και φαίνεται να κατακρημνίζεται περικρυσταλλικά (Εικόνα 4.3.20) και εντοπίζεται σε μεγαλύτερο ποσοστό στα όρια στρωμάτων σε σχέση με το εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης (μετά και από την αριθμητική και ποσοτική μέτρηση μέσω του Image J (Im. J εικόνα 1)) λόγω συγκέντρωσης ελαττωμάτων σε αυτές τις επιφάνειες (υψηλή ενέργεια παραμόρφωσης λόγω θερμικών τάσεων).

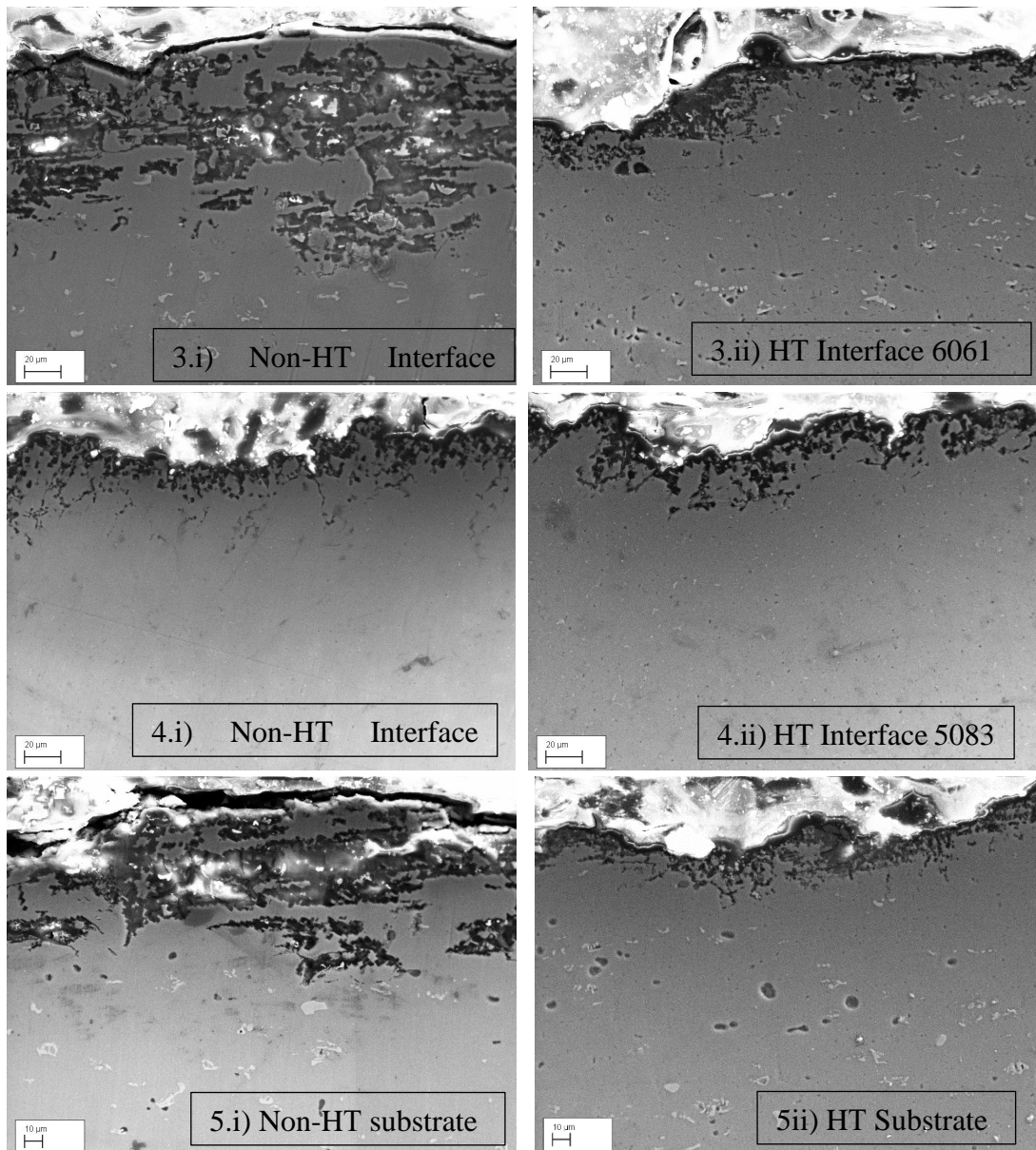
Στις φωτογραφίες 3.i και 4.i της Εικόνας 4.4.6, φαίνεται η διάβρωση στην διεπιφάνεια ανάμεσα στο υπόστρωμα 6061 και στην πρώτη επίστρωση 5083. Στην φωτογραφία 3.i φαίνεται ότι η διάβρωση του AA 6061 αναπτύσσεται γύρω από τα καθοδικά σωματίδια (λευκά) με ανάπτυξη και συγχώνευση οπών σε οριζόντια κατεύθυνση οδηγώντας σε διάβρωση αποφλοίωσης. Η μορφή αυτή διάβρωσης οφείλεται στην εξώθηση του υποστρώματος κατά την παραγωγή του σε συνδυασμό με τις παραμένουσες τάσεις που ασκούνται κατά την διάρκεια της εναπόθεσης του επιστρώματος κάθετες στην ανάπτυξη του AA 6061. Αυτό υποδηλώνεται και από την οριζόντια κατευθυντικότητα των ενδομεταλλικών και της διάβρωσης στην φωτογραφία 5.i της Εικόνας 4.4.6 (υπόστρωμα).

Στην φωτογραφία 4.i της Εικόνας 4.4.6 φαίνεται η διάβρωση του 5081 στην περιοχή της διεπιφάνειας, η οποία φαίνεται να διαβρώνεται πολύ λιγότερα συγκριτικά με την περιοχή της διεπιφάνειας με την περιοχή του 6061 καθώς και με τις υπόλοιπες περιοχές (εσωτερικά και όρια στρωμάτων) της επίστρωσης. Αυτό πιθανόν οφείλεται

στην επιμέρους διάβρωση του κατώτερου σε αντίσταση κράματος 6061, το οποίο δρα ως θυσιαζόμενη άνοδος όπως προαναφέρθηκε στην 4.4.4.2. Ακόμα μπορεί να οφείλεται και στην πιθανή μειωμένη παρουσία της φάσης Al_3Mg_2 . Η πιθανή μείωση της Al_3Mg_2 από τα όρια των κόκκων του επιστρώματος στη διεπιφάνεια με το υπόστρωμα μπορεί να συμβαίνει λόγω της μείωσης του ποσοστού του μαγνησίου κατά την τήξη [125, 138] πάνω στο 6061, λόγω χαμηλού σημείου βρασμού του μαγνησίου και στην διάχυση κατά την συγκόλληση δημιουργώντας μη ευνοϊκές συνθήκες για την ανάπτυξη καταστροφικού δικτύου (μερική ή πλήρης απουσία της καταστρεπτικής φάσης).

Στην Εικόνα 4.4.6, 5.i φαίνεται η διάλυση της μήτρας αλουμινίου στο υπόστρωμα γύρω από τα σωματίδια δεύτερης φάσης η οποία εξελίσσεται σε διάβρωση αποφλοίωσης. Η κατευθυντικότητα της ανάπτυξης των χαραγών έχει οριζόντια κατεύθυνση και φαίνεται να οφείλεται στη διαδικασία επιλεκτικής κατακρήμνισης κατά μήκος των διευθύνσεων ενδοτράχυνσης σε συνδυασμό με παραμένουσες τάσεις. Έτσι η διάβρωση του υποστρώματος έχει τη μορφή διάβρωσης αποφλοίωσης.



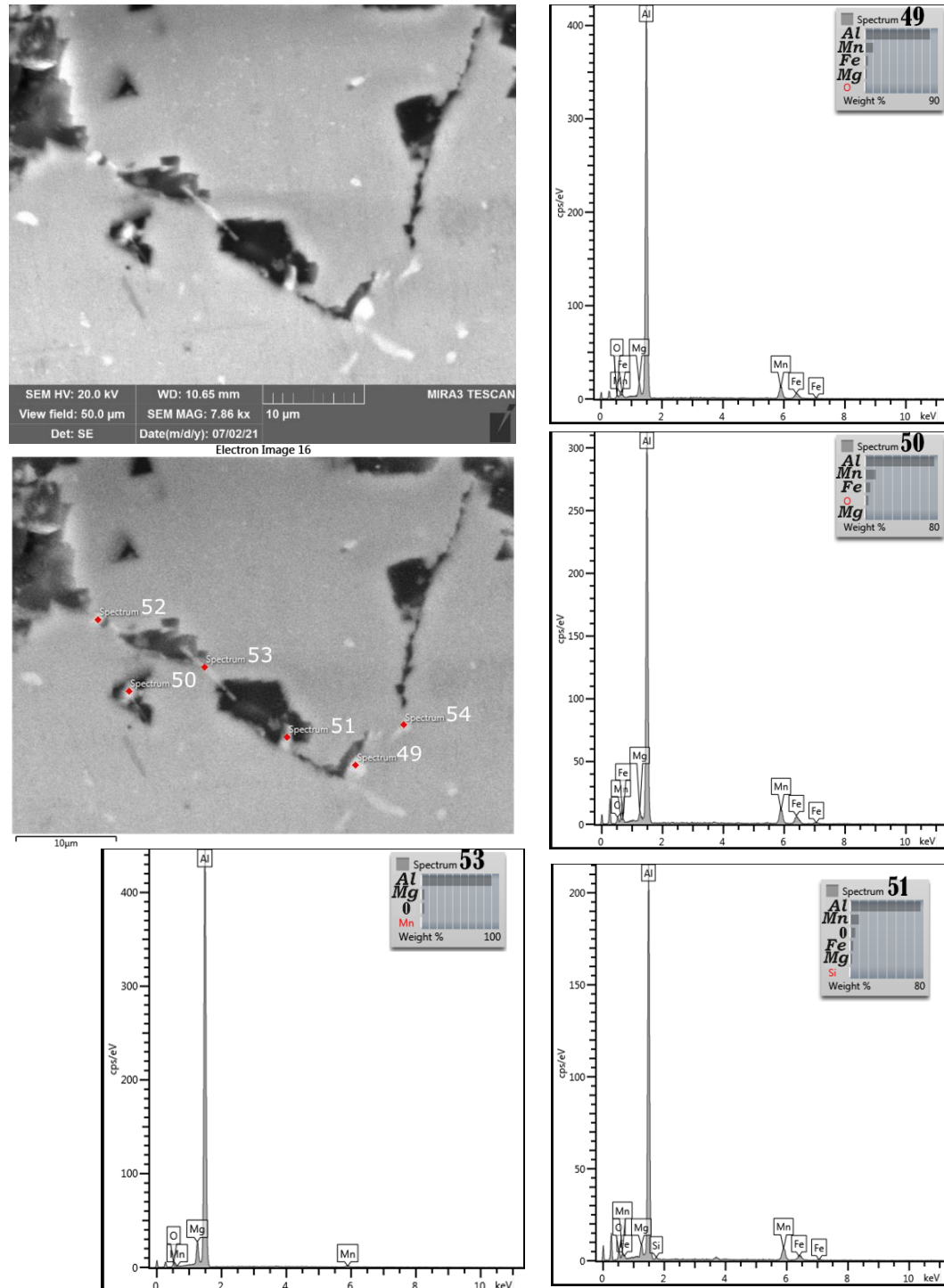


Εικόνα 4.4.6 Διαβρωμένες επιφάνειες (σε τομή) σε Μη ΘΚ και ΘΚ δοκιμίων με κατεύθυνση κοπής z-x σε μεγέθυνση $\times 1000$, BSE (Back Scattering image).

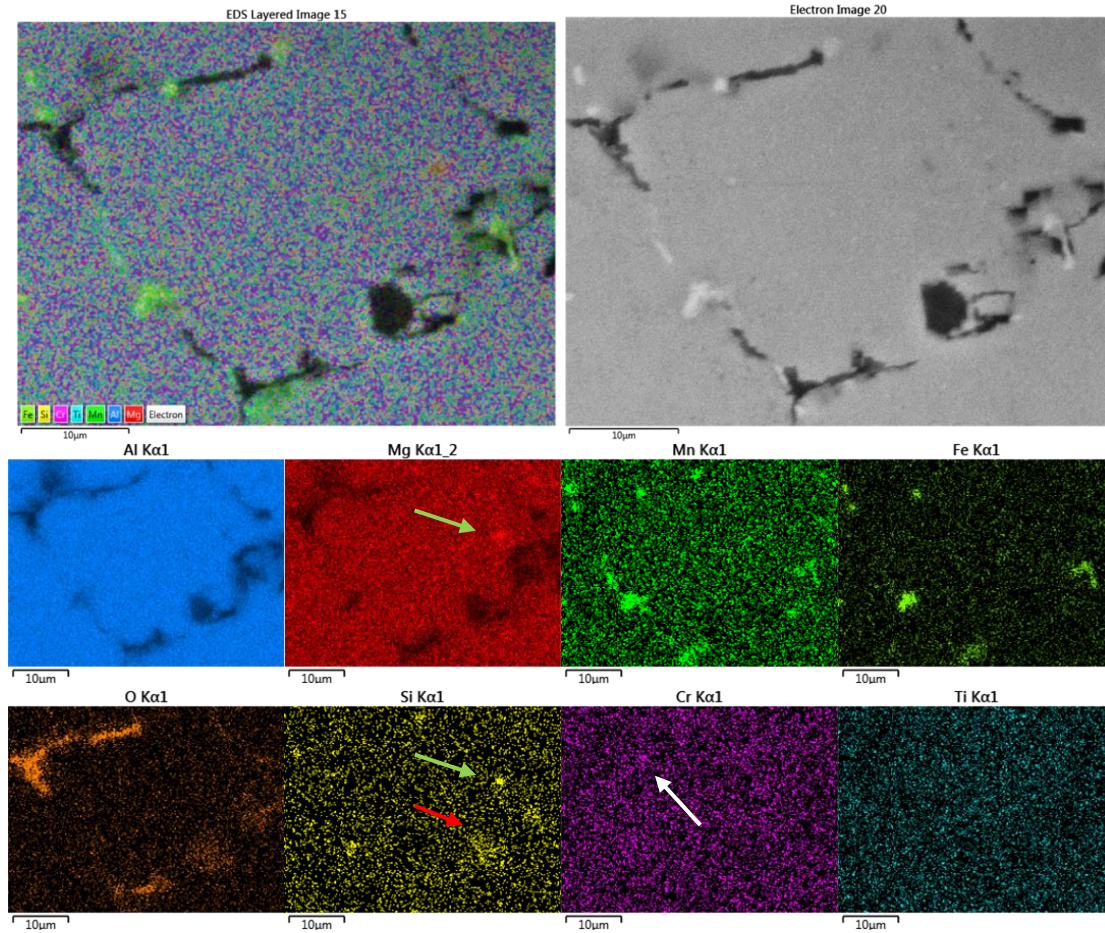
4.4.5.2 Μελέτη μικροδομής και μηχανισμού διάβρωσης με ηλεκτρονική μικροσκοπία σάρωσης και στοιχειακής ανάλυσης (SEM/EDX) στα θερμικώς κατεργασμένες περιοχές/ζώνες.

Οι Εικόνες 4.4.7, 4.4.8 δείχνουν ανάπτυξη σπών γύρω από κατακρημνίσματα στα όρια στρωμάτων εναπόθεσης. Από τον χαρακτηρισμό μέσω EDX, τα σωματίδια γύρω από τα οποία αναπτύσσεται η περικρυσταλλική διάβρωση της μήτρας (Al,Mg) είναι ενδομεταλλικές ενώσεις του τύπου Al-Fe-Mn (Εικόνα 4.4.7, sp 49, sp50), Al-Mn (Εικόνα 4.4.7, sp53) και Al-Fe-Mn-Si (Εικόνα 4.4.7, Sp 51). Από την στοιχειακή ανάλυση με EDX που στην Εικόνα 4.4.8 φαίνεται η διάβρωση της μήτρας γύρω από τις ενδομεταλλικές Al-Fe-Mn, Al-Fe-Mn-Si, Al-Mn-Si, Al-Fe-Mn-Cr. Η παρουσία του Si και Cr κάνουν τις ενδομεταλλικές ακόμα πιο καθοδικές. Επίσης στην στοιχειακή ανάλυση παρατηρείται η ύπαρξη πυριτίου (κόκκινο βέλος) με την αντίστοιχη απουσία

στην συγκεκριμένη περιοχή αλουμινίου και μαγνησίου υποδηλώνοντας την ύπαρξη της ενδομεταλλική φάσης Mg_2Si , η οποία αρχικά λειτουργεί ανοδικά, με τη διάλυση του μαγνησίου και στη συνέχεια λειτουργεί ως κάθοδος, με την διάλυση της μήτρας αλουμινίου γύρω από το εναπομείναν πυρίτιο [99].

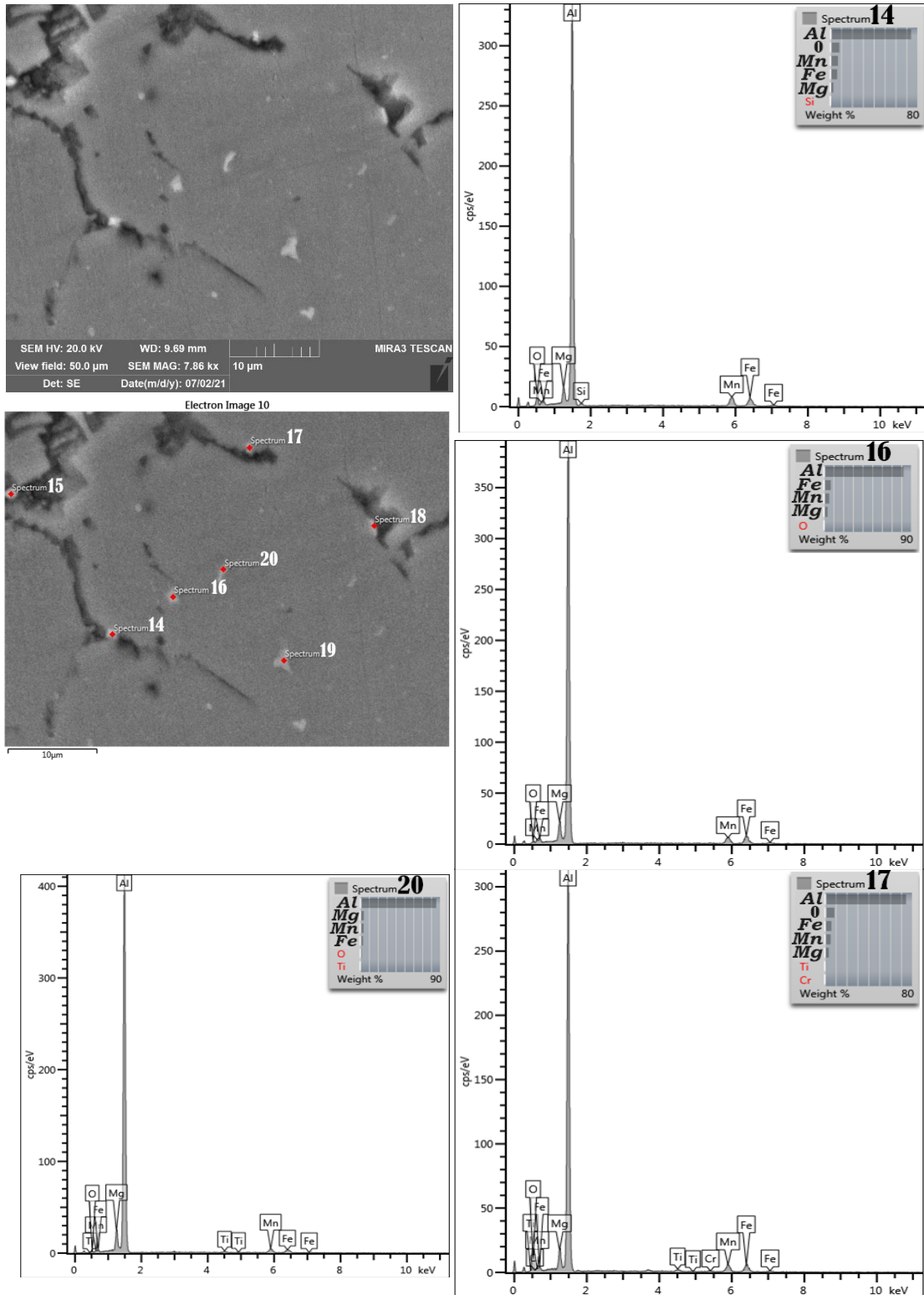


Εικόνα 4.4.7 Στοιχειακή σημειακή ανάλυση στην τομή διαβρωμένης επιφάνειας στα όρια στρωμάτων εναπόθεσης ΘΚ.

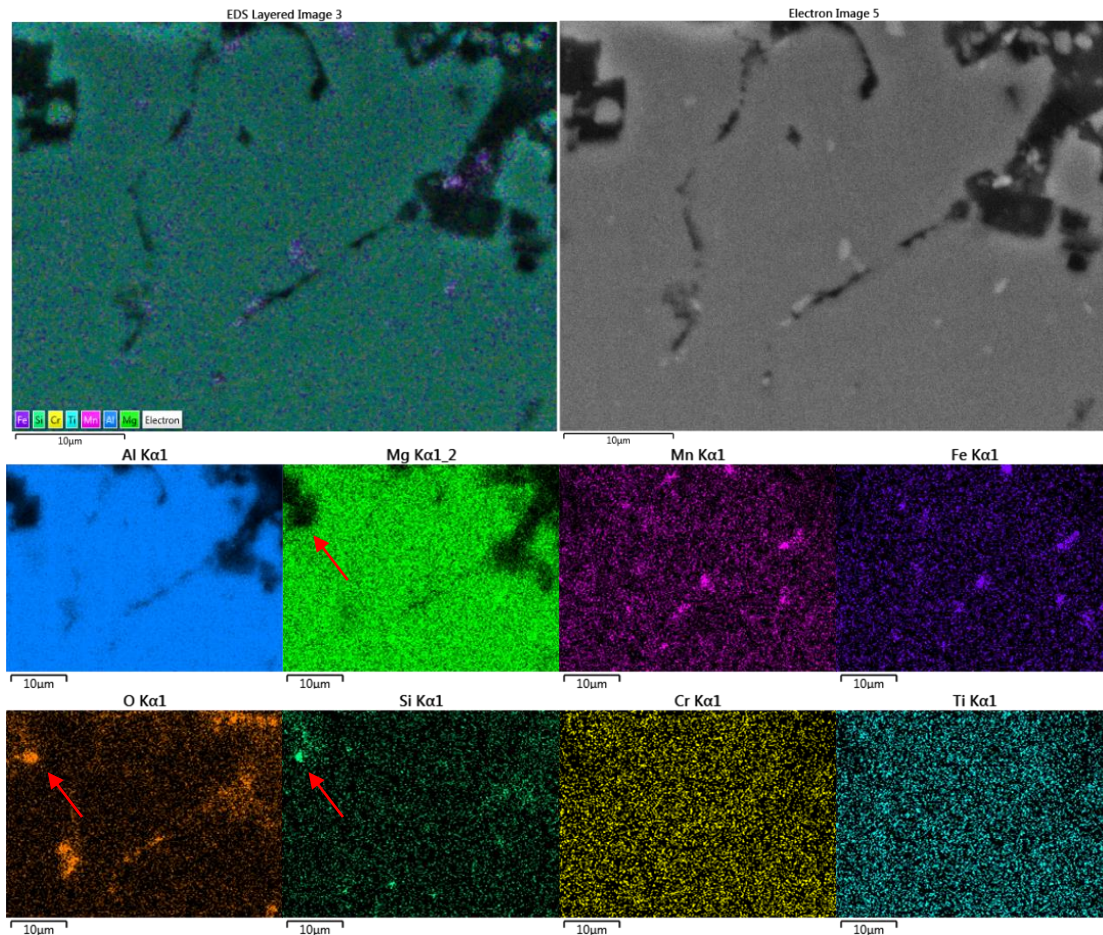


Εικόνα 4.4.8 Στοιχειακή χαρτογράφηση περιοχής στην τομή διαβρωμένης επιφάνειας στα όρια στρωμάτων εναπόθεσης ΘΚ.

Αναφορικά με το εσωτερικό των στρωμάτων εναπόθεσης για τα ΘΚ φαίνεται στις Εικόνες 4.4.9 και 4.4.10 η ανάπτυξη οπών και διάλυση της μήτρας αλουμινίου γύρω από σωματίδια. Από τον χαρακτηρισμό μέσω EDX στην Εικόνα 4.4.9 παρατηρείται η διάβρωση της μήτρα αλουμινίου γύρω από τα σωματίδια τύπου Al-Fe-Mn (Εικόνα 4.4.9 sp 16), Al-Fe-Mn-Si (Εικόνα 4.4.9 sp 14) καθώς και διάβρωση της μήτρας αλουμινίου γύρω από ενδομεταλλικές με παρατήρηση τιτανίου Al-Fe-Mn-Ti (Εικόνα 4.4.9 sp 20) και Al-Fe-Mn-Ti-Cr (Εικόνα 4.4.9 sp 17). Από την στοιχειακή ανάλυση με EDX παρ στην Εικόνα 4.4.10 φαίνεται η διάβρωση της διαλυτοποιημένης μήτρας γύρω από τις Ενδομεταλλικές Al-Fe-Mn, Al-Fe-Mn-Si. Επίσης στην στοιχειακή χαρτογράφηση περιοχής παρατηρείται η ύπαρξη πυριτίου (κόκκινα βέλη) με την αντίστοιχη απουσία στην συγκεκριμένη περιοχή αλουμινίου και μαγνησίου υποδηλώνοντας την ύπαρξη της ενδομεταλλική φάσης Mg_2Si , η οποία αρχικά λειτουργεί ανοδικά, με τη διάλυση του μαγνησίου και στη συνέχεια λειτουργεί ως κάθοδος, με την διάλυση της μήτρας αλουμινίου γύρω από το εναπομείναν πυρίτιο [99].

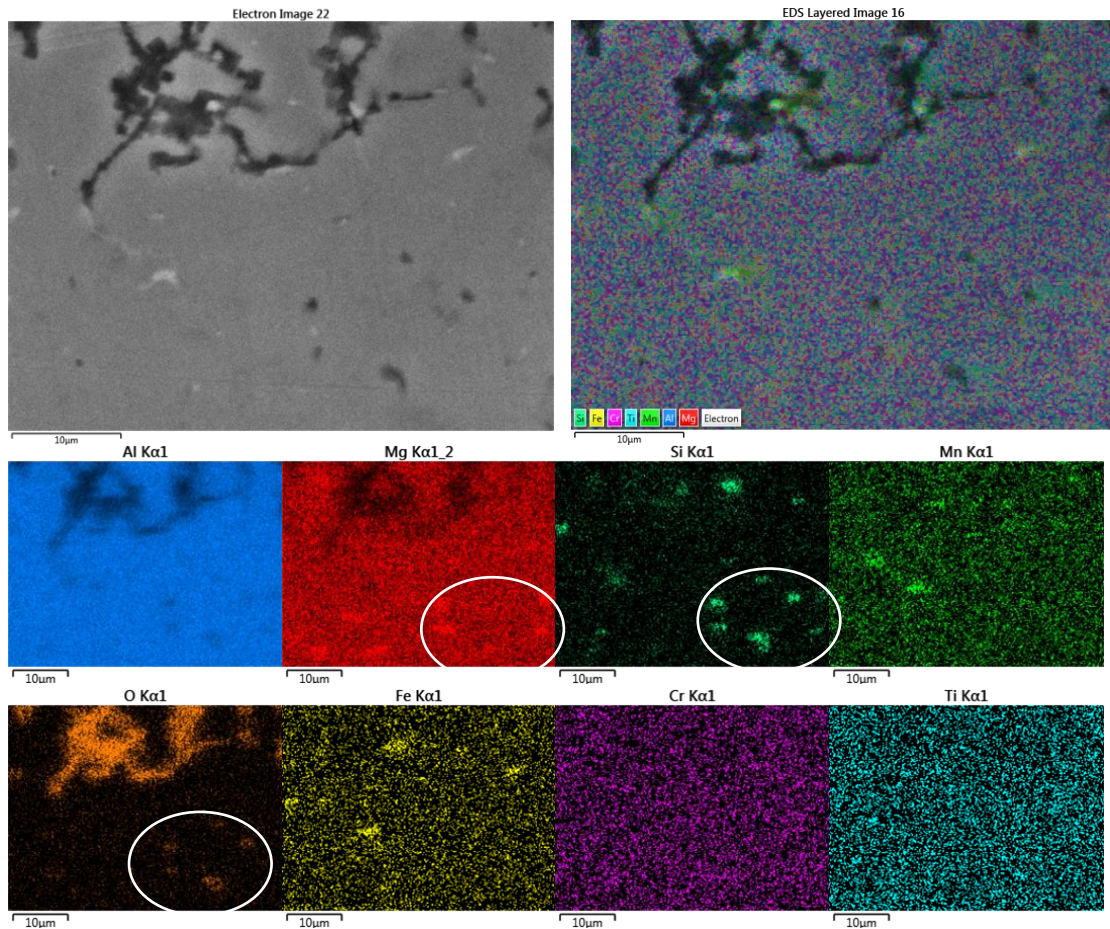


Εικόνα 4.4.9 Στοιχειακή σημειακή ανάλυση στην τομή διαβρωμένης επιφάνειας στο εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης ΘΚ

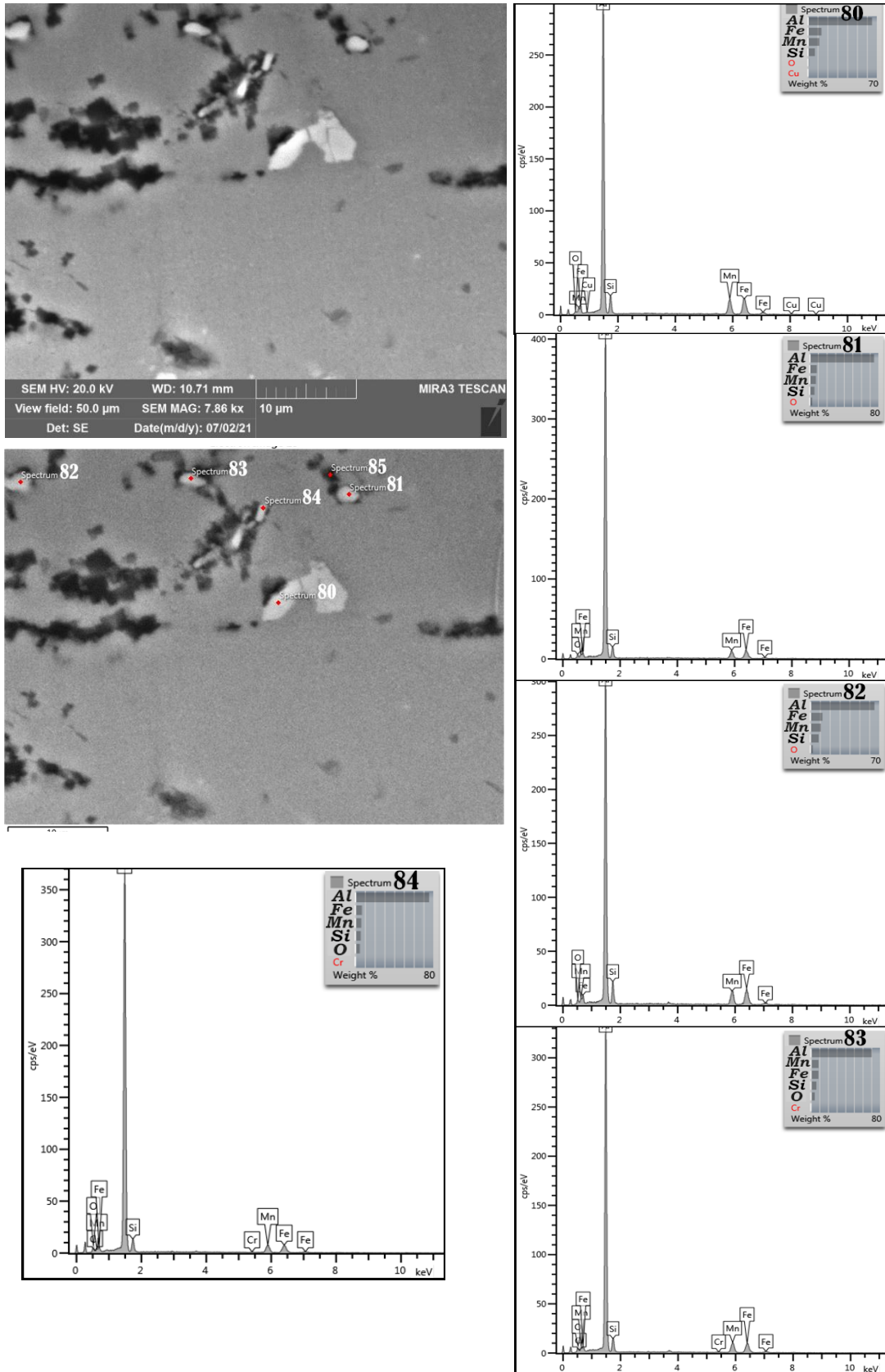


Εικόνα 4.4.10 Στοιχειακή χαρτογράφηση περιοχής στην τομή διαβρωμένης επιφάνειας στο εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης ΘΚ

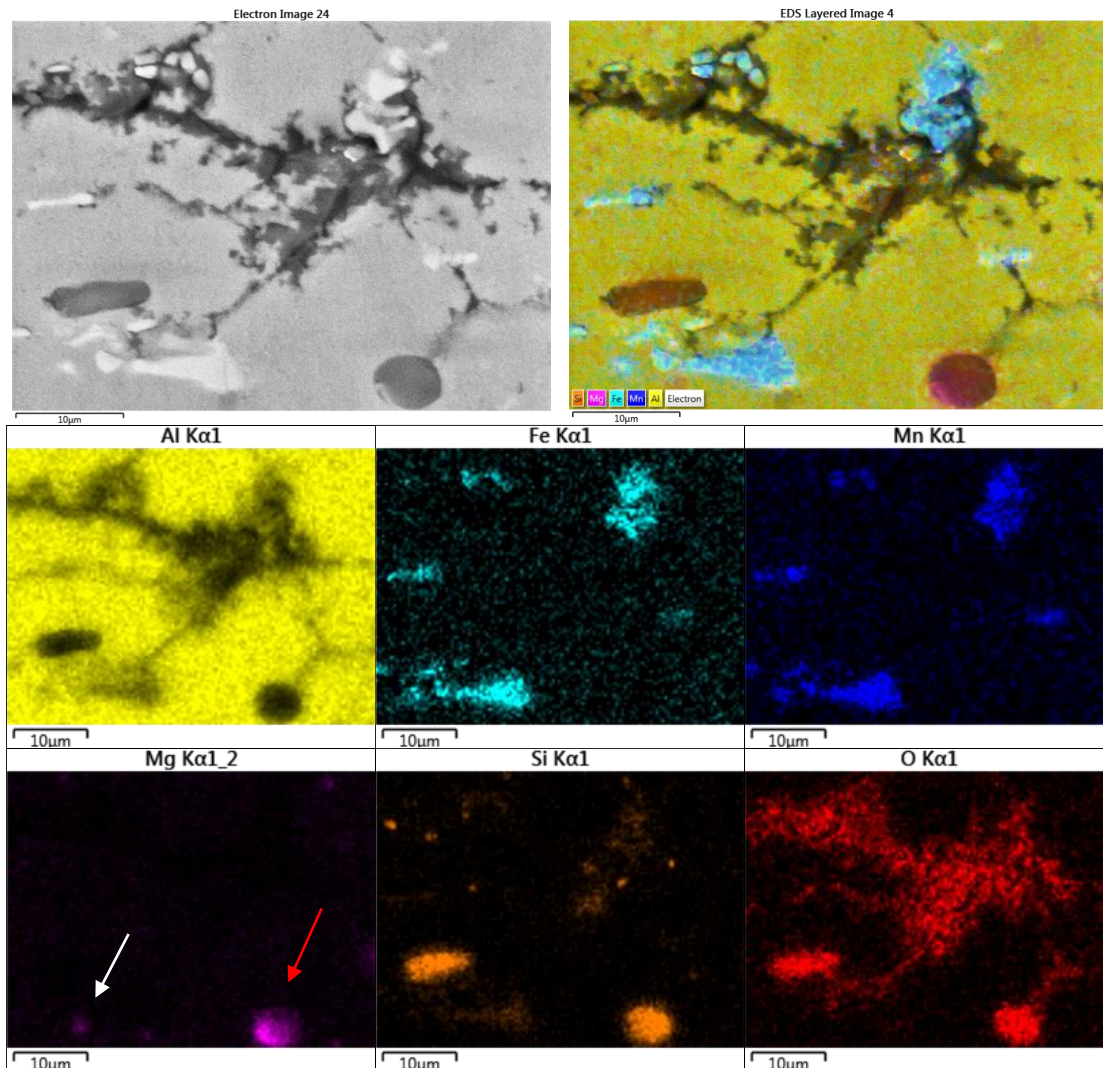
Στην διεπιφάνεια από τη μεριά επίστρωσης φαίνεται η ανάπτυξη οπών (Εικόνα 4.4.11) και η ανάπτυξη οπών λόγω γαλβανικού ζεύγους στη διεπιφάνεια από την μεριά του υποστρώματος (Εικόνα 4.4.12, 4.4.13). Στην διεπιφάνεια, μεριά επίστρωσης, στην Εικόνα 4.4.11 παρατηρούμε από τον χάρτη του οξυγόνου, διάβρωση της μήτρας γύρω από ενδομεταλλικές Al-Fe-Si, Al-Fe-Mn-Si περικρυσταλλικά και διάβρωση της φάσης Mg_2Si , όπου έχει διαλυθεί επιλεκτικά το Mg έναντι του Si, χωρίς να έχει προλάβει να διαλυθεί όλο το Mg (ενδομεταλλικές μέσα στον κύκλο στους στοιχειακούς χάρτες O, Mg, Si). Στην διεπιφάνεια, μεριά υποστρώματος, στις Εικόνες 4.4.12, 4.4.13, φαίνεται η δημιουργία οπών στη μήτρα γύρω από ενδομεταλλικές Al-Fe-Mn-Si (Sp. 81, 82 της Εικόνας 4.4.12) με παρουσία ενδομεταλλικών παρουσία χρωμίου, χαλκού παρουσιάζοντας ακόμα πιο καθοδική συμπεριφορά σε σχέση με τη μήτρα αλουμινίου (Εικόνα 4.4.12, sp. 80, 83, 84), και περικρυσταλλικά (άνω μέρος Εικόνας 4.4.13) και κατά την διεύθυνση της έλασης (αποφλοιώση). Στη στοιχειακή χαρτογράφηση της Εικόνας 4.4.13 (διεπιφάνεια μεριά υποστρώματος) φαίνεται και η ύπαρξη και ανοδική συμπεριφορά της φάσης Mg_2Si με την πλήρη διάλυση του Mg της φάσης (λευκό βέλος) και την μερική διάλυση της φάσης (κόκκινο βέλος) σε συνδυασμό με τον χάρτη του οξυγόνου.



Εικόνα 4.4.11 Στοιχειακή χαρτογράφηση περιοχής στην τομή διαβρωμένης επιφάνειας στην διεπιφάνεια (AA 5083/AA 6061), περιοχή επίστρωσης (AA 5083) ΘΚ.



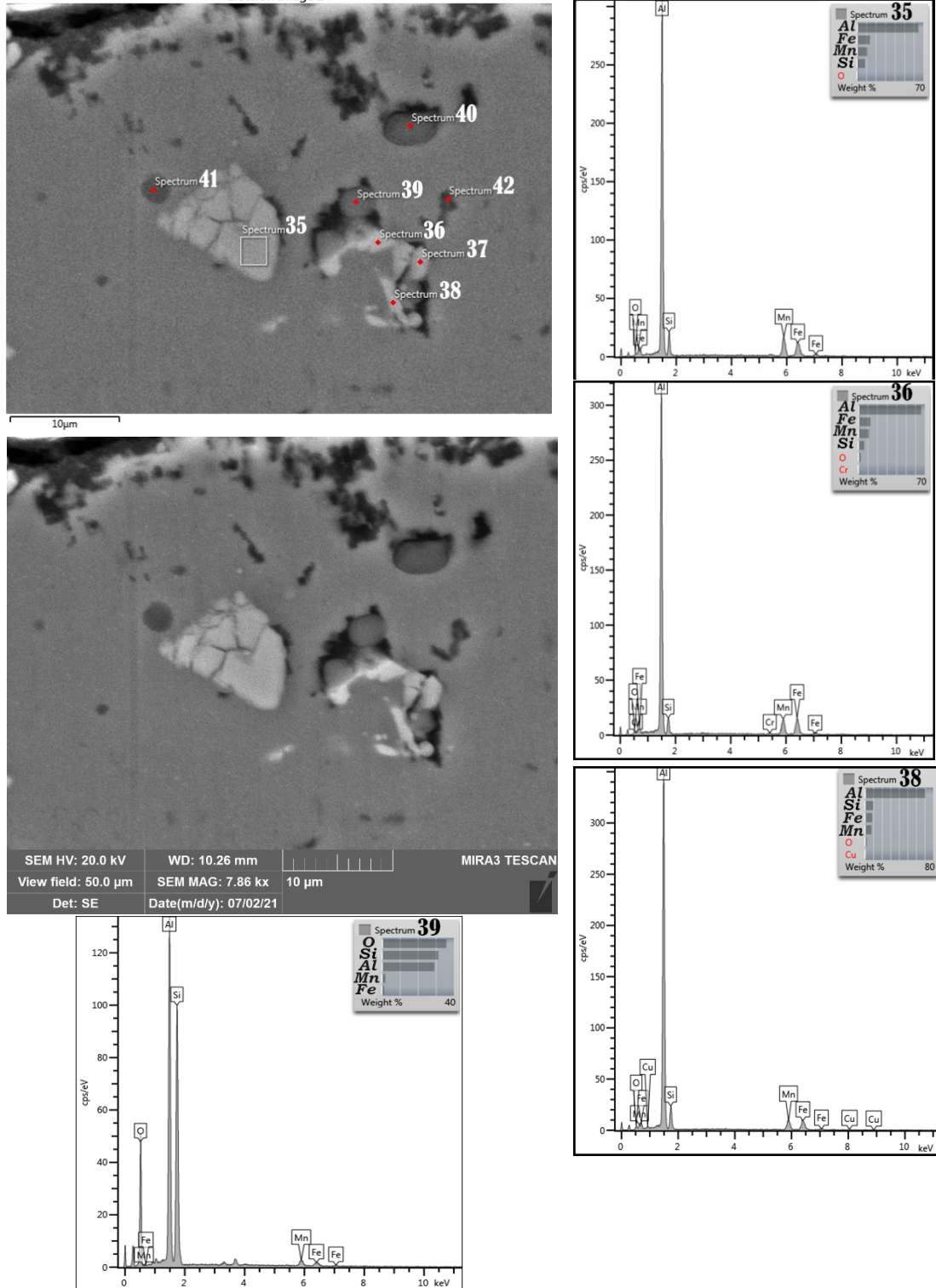
Εικόνα 4.4.12 Στοιχεική σημειακή ανάλυση στην τομή διαβρωμένης επιφάνειας στην διεπιφάνεια (AA 5083/AA 6061), περιοχή υποστρώματος (AA 6061) ΘΚ.



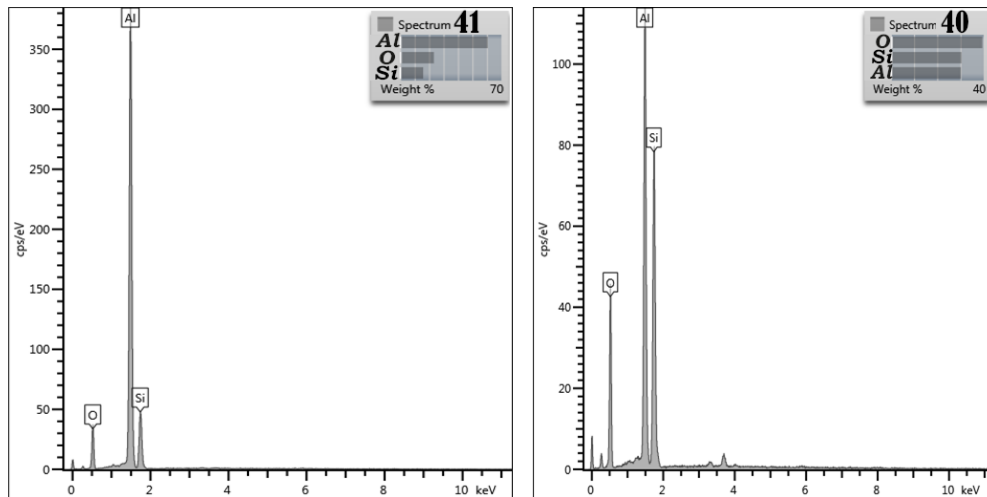
Εικόνα 4.4.13 Στοιχειακή χαρτογράφηση περιοχής στην τομή διαβρωμένης επιφάνειας στην διεπιφάνεια (AA 5083/AA 6061), περιοχή υποστρώματος (AA 6061) ΘΚ.

Στο υπόστρωμα μετά την θερμική κατεργασία φαίνεται στις Εικόνες 4.4.14 και 4.4.15, η διάβρωση της μήτρας αλουμινίου γύρω από τα σωματίδια της φάσης Al-Fe-Mn-Si (Εικόνα 4.4.14 sp 35, Εικόνα 4.4.15,) με παρουσία ενδομεταλλικών με ύπαρξη χρωμίου (Λευκό βέλος, Εικόνα 4.4.14 sp 36), και των ενδομεταλλικών φάσεων Al-Fe-Mn-Si-Cr (Εικόνα 4.4.14, sp 36), Al-Fe-Mn-Si-Cu (Εικόνα 4.4.14, sp 37). Η παρουσία Cu και Cr στα ενδομεταλλικά σωματίδια τα κάνει ακόμα πιο καθοδικά ως προς το Al, εντείνοντας την διάλυση του μετάλλου. Δεν παρατηρείται κάποια Q-AlCuMgSi φάση λόγω της διάλυσης της, κατά την ομογενοποίηση (>430 °C) [139]. Στην Εικόνα 4.4.14 sp 40-41 φαίνεται η διάβρωση της μήτρας αλουμινίου λόγω του μικρογαλβανικού κελιού ανάμεσα στο $Al_2O_3-SiO_2$. Λόγω του ότι ο λόγος περιεκτικότητας του κράματος Mg/Si ($1/0.5$) > 1,73, δηλαδή δεν υπάρχει περίσσεια πυριτίου, θεωρείται ότι τα αναλυθέντα έχουν προχωρήσει στο τρίτο στάδιο της διάβρωσης της φάσης Mg_2Si της Εικόνας 2.7.10 [99], όπου η ενδομεταλλική μετά το πέρας της διάλυσης του μαγνησίου και της συμπεριφέρεται ως καθοδική σε σχέση με τη μήτρα αλουμινίου. (Το στρόγγυλο σχήμα των Mg_2Si αποδίδεται στην ΘΚ-T6).

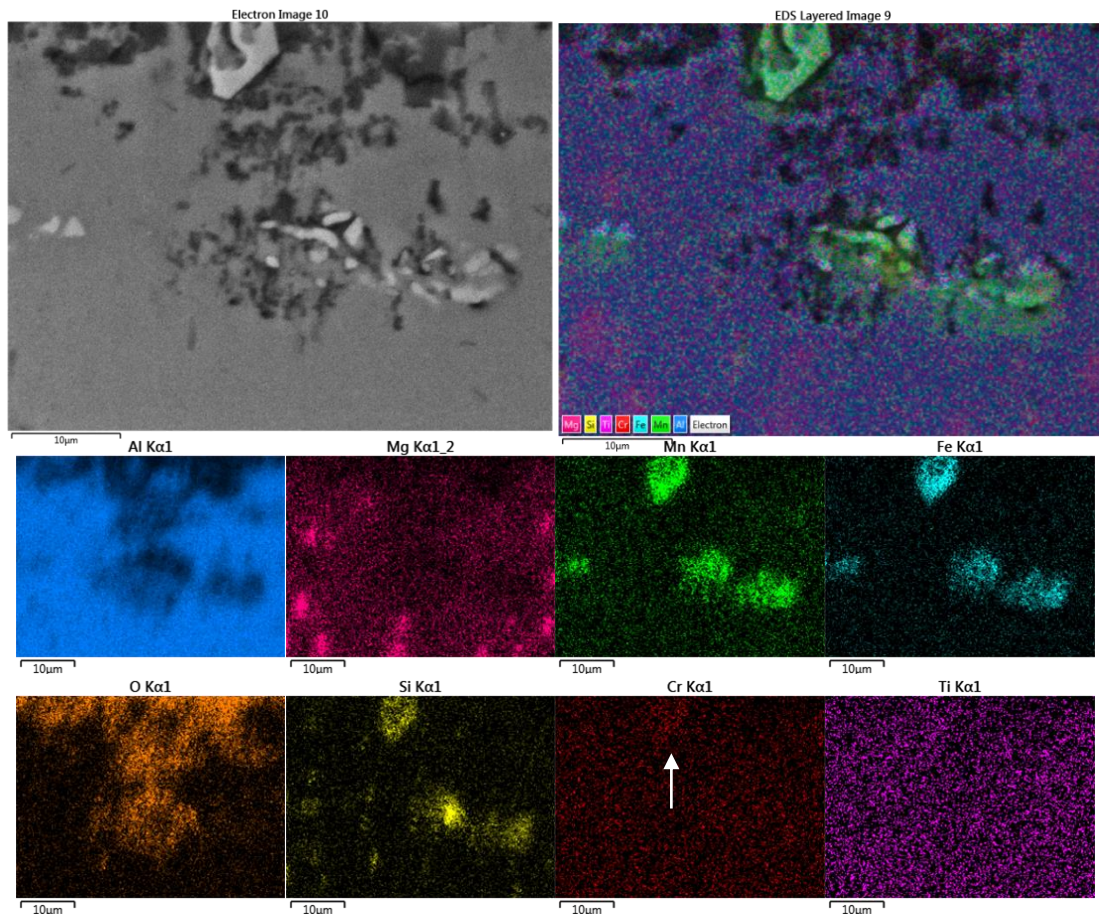
Electron Image 14



Εικόνα 4.4.14 Στοιχειακή σημειακή ανάλυση στην τομή διαβρωμένης επιφάνειας στην περιοχή υποστρώματος (AA 6061), ΘΚ.



Συνέχεια Εικόνας 4.4.14 Στοιχειακή σημειακή ανάλυση στην τομή διαβρωμένης επιφάνειας στην περιοχή υποστρώματος (AA 6061), ΘΚ.



Εικόνα 4.4.15 Στοιχειακή χαρτογράφηση περιοχής στην τομή διαβρωμένης επιφάνειας στο υπόστρωμα (AA 6061), ΘΚ.

Ανακεφαλιώνοντας, μετά την θερμική κατεργασία στις περιοχές της επίστρωσης (εσωτερικά επιστρωμάτων και όρια διαδοχικών στρωμάτων εναπόθεσης) δεν ανιχνεύεται η β φάση. Μετά την κυκλική πόλωση, συμβαίνει διάβρωση της μήτρας

αλουμινίου γύρω από σωματίδια διαφόρων συνδυασμών ενώσεων της Al-Fe-Mn-Si με την παρουσία των Si, Cr, Cu, Ti να τα κάνει ακόμα πιο καθοδικά. Παράλληλα με τη ΘΚ δημιουργούνται σωματίδια σε λεπτή διασπορά της μορφής Al(Fe, Mn) (κυρίως Al-Mn λόγω μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε Mn). Τα σωματίδια αυτά δεν συμβάλουν ιδιαίτερα στην διάβρωση λόγω της μικρής απόκλισης στην ηλεκτροχημική σειρά ανάμεσα σε αυτά και στην διαλυτοποιημένη μήτρα (Al, Mg) [140]. Επίσης η φάση Mg₂Si δεν συμβάλει ιδιαίτερα στην διάβρωση λόγω της υψηλής διάλυσης Mg στη μήτρα του Al με τη ΘΚ, που έχει σαν συνέπεια: α) το Al γίνεται πιο ανοδικό και το γαλβανικό κελί Al-Mg₂Si πιο ασθενές, β) η φάση Mg₂Si βρίσκεται σε λεπτή και ομοιόμορφη διασπορά μέσα στο Al διάλυσης της Mg₂Si ή ανακατακρήμνισης με την ΘΚ, με αποτέλεσμα αύξηση του λόγου επιφάνειας ανόδου/επιφάνειας καθόδου και ομογενοποίηση παθητικών φιλμ.

Στην διεπιφάνεια (AA 5083) παρατηρείται πληθώρα φωτεινών και σκούρων σωματιδίων συγκριτικά με το υπόλοιπο κομμάτι της επίστρωσης το οποίο οφείλεται στην αυξημένη διάχυση λόγω αυξημένων ελαττωμάτων, δημιουργώντας τις κατάλληλες συνθήκες για την ανάπτυξη σωματιδίων φάσης Mg₂Si λόγω της παραμονής στις θερμοκρασίες της θερμικής κατεργασίας. Επίσης κατά την θερμική κατεργασία αυξήθηκαν σε αριθμό λόγω δημιουργίας δευτερογενών σωματιδίων της μορφής Al(Fe, Mn) (με κύρια την επικράτηση του Al-Mn λόγω μεγαλύτερης περιεκτικότητας σε Mn). Η διάβρωση λαμβάνει χώρα γύρω κυρίως από τα καθοδικά σωματίδια όπως στο υπόλοιπο κομμάτι της επίστρωσης, με τις λεπτομερείς δευτερογενείς φάσεις να μην λαμβάνουν ιδιαίτερα μέρος στη διάβρωση. Στην διεπιφάνεια (AA 6061) παρατηρείται η κατακρήμνιση ενδομεταλλικών Mg₂Si και η δημιουργία διασποράς πιθανόν της μορφής (α-Al-Fe-Mn-Cr-Si). Η διάβρωση που κυριαρχεί είναι οπών γύρω από τα καθοδικά κατακρημνίσματα και περιορισμένες περικρυσταλλικής/αποφλοιώσης (περιορισμός λόγω των λεπτότερων δευτερογενών σωματιδίων και της σχετικής ομοιόμορφης διασποράς τους).

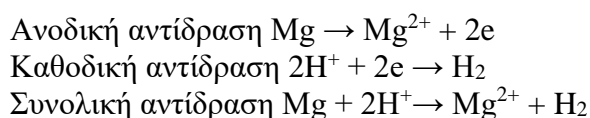
4.5 ΜΗΧΑΝΙΣΜΟΣ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ ΣΤΑ ΜΗ ΘΚ ΚΑΙ ΣΤΑ ΘΚ ΔΟΚΙΜΙΑ.

Ακολούθως θα συζητηθεί ο μηχανισμός διάβρωσης για τα ΘΚ και Μη ΘΚ δοκίμια περιγράφοντας αρχικά τα κοινά χαρακτηριστικά ανεξαρτήτως ΘΚ. Στη συνέχεια θα περιγραφούν τα διαφορετικά χαρακτηριστικά του μηχανισμού για τα Μη ΘΚ.

Σε όλες τις περιοχές του εκτυπωμένου δοκιμίου μαζί με το υπόστρωμα, που παρήχθησαν με την μέθοδο προσθετικής κατασκευής WAAM, η διάβρωση προκαλείται από [117]: 1) τη μεγάλη ηλεκτροχημική διαφορά μεταξύ των ενδομεταλλικών ενώσεων Al-Fe-Mn-Si με της μήτρας [64, 75, 83, 140]. 2) Τη θερμοδυναμική σταθερότητα του παθητικού φιλμ που παρουσιάζουν τα σωματίδια ενδομεταλλικών Al-Fe σε αλκαλικά περιβάλλοντα [141] και 3) τη διαλυτότητα του παθητικού φιλμ του αλουμινίου Al₂O₃ σε αλκαλικά pH [61]. Τα τοπικά αλκαλικά pH

προκύπτουν από τα γαλβανικά κελιά που δημιουργείται ανάμεσα στην μήτρα αλουμινίου (άνοδος) με τις ενδομεταλλικές ενώσεις που λειτουργούν ως κάθοδο (π.χ. ενδομεταλλικές σιδήρου), όπου λαμβάνει μέρος η αναγωγή του οξυγόνου, $O_2 + H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$, δημιουργώντας τις προϋποθέσεις (τοπικά αλκαλικό περιβάλλον) για την διάρρηξη του προστατευτικού φιλμ του αλουμινίου.

Στα Μη Θερμικά Κατεργασμένα δοκίμια όπου ανιχνεύτηκε στα όρια κόκκων η φάση ευαισθητοποίησης Al_3Mg_2 στο AA5083. Έτσι κατά την παραμονή του στην ισορροπία και αργότερα στην καθοδική πόλωση λαμβάνει η συνολική αντίδραση διάβρωσης της β φάσης με επιλεκτική διάλυση του Mg [48, 64, 81, 122].



Έτσι κατά την καθοδική πόλωση παρατηρείται η διάλυση του μαγνησίου, δημιουργώντας που έχει κατακρημνιστεί κατά κόρον σύμφωνα με τη βιβλιογραφία παραπάνω στα όρια κόκκων, έχοντας δημιουργηθεί ήδη περικρυσταλλικά διάρρηξη της μήτρας αλουμινίου με δημιουργία οπών λόγω της δημιουργίας αλκαλικού pH κατά την διάλυση του μαγνησίου.

Ο παραπάνω μηχανισμός διάβρωσης ισχύει μόνο στα ΜΗ ΘΚ και στο κομμάτι της επίστρωσης. Παρακάτω αναλύεται ο μηχανισμός διάβρωσης ο οποίος ισχύει και για τα Μη ΘΚ δοκίμια στο κομμάτι επίστρωσης, παράλληλα με τον παραπάνω μηχανισμό διάβρωσης και στα ΘΚ δοκίμια ανεξαρτήτως αν είναι κομμάτι επίστρωσης ή υποστρώματος(ΘΚ και Μη ΘΚ για το υπόστρωμα). Ο μηχανισμός διάβρωσης που έλαβε χώρα έχει ως εξής [117, 142, 143]:

- 1) Προσρόφηση χλωριδίου στην επιφάνεια του φιλμ αλούμινας, επιλεκτικά στις επιφάνειες μεταξύ των μη συνεκτικών σωματιδίων, όπως τα Al-Fe-Mn-Si και της μήτρας Al. Τα σωματίδια αυτά λειτουργούν ως κάθοδος με την διαλυτοποιημένη μήτρα να παίζει τον ρόλο της ανόδου [144].
- 2) Χημική αντίδραση του προσροφημένου χλωριδίου με το ανιόν του αλουμινίου ($Al(OH)_3$) [145].
- 3) Επιτάχυνση της διάλυσης του προστατευτικού-παθητικού φιλμ [145] λόγω της ασυνέχειας ή ατελειών, η οποία (ασυνέχεια) μπορεί να οφείλεται σε ενδομεταλλικές που μπορεί να μην παρουσιάζουν προστατευτικό φιλμ, ή λόγω ενδομεταλλικών οι οποίες παρουσιάζουν ελάττωμα αφού το φιλμ είναι διαλυτό στα τοπικά αλκαλικά pH που αναπτύσσονται από την αντίδραση αναγωγής του οξυγόνου [60, 146].

- 4) Τοπική διάβρωση – διάβρωση οπών σε μικρό βάθος, η οποία δημιουργείται κατά τη διάρρηξη του προστατευτικού φιλμ αλουμινίου λόγω του τοπικού αλκαλικού περιβάλλοντος το οποίο παρουσιάζεται κατά την δημιουργία γαλβανικού ζεύγους ανάμεσα στη μήτρα (Al, Mg) με τις ευγενέστερες ενδομεταλλικές ενώσεις [75].
- 5) Εμβάθυνση των κοιλοτήτων/οπών. Η διάβρωση οπών αποτελεί μια αυτοκαταλυτική διεργασία κατά την οποία μόλις οπές αρχίσουν να αναπτύσσονται και οι συνθήκες είναι κατάλληλες, ευνοείται η ανάπτυξή τους λόγω σχηματισμού κελιών διαφορικού αερισμού [147].
- 6) Όξυνση των αναπτυσσόμενων κοιλοτήτων της αντίδρασης υδρόλυσης του αλουμινίου $Al^{3+} + 3H_2O \rightarrow Al(OH)_3 + 3H^+$. Λόγω της εξάντλησης του οξυγόνου παρατηρείται κελί διαφορικού αερισμού με εμπλουτισμό του πυθμένα της οπής με Al^{3+} and Cl^- [147].
- 7) Ανάπτυξη και πολλαπλασιασμός των οπών λόγω του επιθετικού όξινου χλωριούχου περιβάλλοντος προς το αλουμίνιο, που εμποδίζει την αναπαθητικοποίηση των οπών, με περαιτέρω ανάπτυξη των οπών [147].

Έτσι στην μεριά του επιστρώματος στα μη θερμικώς κατεργασμένα δοκίμια, η κύρια μορφή διάβρωσης είναι η περικρυσταλλική με δυο μηχανισμούς: έναν επιβεβαιωμένο όπου το Al γύρω από τα καθοδικά κατακρημνίσματα Al-Fe-Mn, Al-Fe-Mn-Si διαλύεται και έναν μη επιβεβαιωμένο, όπου τα ανοδικά καρακτημνίσματα Al_3Mg_2 διαλύονται. Για τον 2^ο μηχανισμό υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις, όπως η αυξημένη παρουσία του Mg στα όρια των κόκκων των Μη ΘΚ και η μη ανίχνευση της ή μειωμένη παρουσία Mg στα όρια των κόκκων των ΘΚ, η οποία συνδέεται με ασθενέστερη περικρυσταλλική διάβρωση. Η ΘΚ λοιπόν έχει οδηγήσει στη διάλυση της β-φάσης ευαισθητοποίησης, με αποτέλεσμα η κύρια μορφή διάβρωσης να είναι η περικρυσταλλική σύμφωνα με τον πρώτο μηχανισμό. Η περικρυσταλλική διάβρωση στα ΘΚ ξεκινά με διάβρωση οπών η οποία οφείλεται στα καθοδικά σωματίδια τα οποία αναπτύσσονται περικρυσταλλικά κατά την εναπόθεση, και εξελίσσεται σε περικρυσταλλική διάβρωση, με μικρότερο όμως βάθος και ρεύματα διάβρωσης, από ότι στα ΘΚ.

Στο υπόστρωμα παρατηρείται στα μη θερμικά κατεργασμένα ο πρώτος μηχανισμός διάβρωσης, δηλαδή ο μηχανισμός που ξεκινά με οπές στο Al γύρω από τις ενδομεταλλικές που περιέχουν Fe. Η διάβρωση οπών είναι πιο κοντά στο υπόστρωμα από ότι στο επίστρωμα λόγω αυξημένων Fe και Si. Η ανάπτυξη οπών και η εξέλιξη σε περικρυσταλλική διάβρωση σε συνδυασμό την άσκηση παραμενουσών τάσεων εφελκυστικών κάθετων στην κατεύθυνση έλασης του υποστρώματος, οδηγούν σε διάβρωση αποφλοιώσης καθώς και περιοχές με διάβρωση χαραγών. Μετά την θερμική

κατεργασία ισχύει ο ίδιος μηχανισμός διάβρωσης οπών, με μικρότερο ρεύμα και βάθος διάβρωσης δίνοντας την εντύπωση γενικής διάβρωσης λόγω εκτεταμένης αποφλοίωσης σε μικρό βάθος.

Ε. Συμπεράσματα- Μελλοντική έρευνα

Κεφάλαιο 5: Συμπεράσματα

5.1 Συμπεράσματα ως προς τη μικροδομή προ και μετά θερμικής κατεργασίας

Για τις εκάστοτε χαρακτηριστικές περιοχές/ζώνες παρατηρήθηκαν οι διαφορές στην μικροδομή. Για τα Μη θερμικώς κατεργασμένα δοκίμια:

- 1) Στα όρια στρωμάτων εναπόθεσης επικάλυψης παρατηρήθηκε η ανομοιόμορφη κατανομή, μεγάλων σε μέγεθος ενδομεταλλικών ενώσεων της μορφής Al-Fe-Si, Al(Fe,Mn)Si με παράλληλη ύπαρξη φάσεων Al-Mn, Mg₂Si και σοβαρές ενδείξεις για ύπαρξη της βάσης ευαισθητοποίησης Al₃Mg₂.
- 2) Στο εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης παρατηρήθηκε ομοιόμορφη κατανομή των ανωτέρω ενδομεταλλικών ενώσεων, σε μικρότερο μέγεθος και ποσό σε σχέση με τη όρια στρωμάτων. Επίσης υποδείχθηκε η ύπαρξη της φάσης ευαισθητοποίησης Al₃Mg₂. Επιπροσθέτως, παρατηρήθηκε η ύπαρξη ενδομεταλλικών σκούρας αντίθεσης, φάσης Mg₂Si.
- 3) Στην διεπιφάνεια μετάλλων AA 5083/AA 6061 (πλευρά) 5083 εμφανίστηκε ομοιόμορφη διασπορά των ενδομεταλλικών, μεγαλύτερων σε πυκνότητα και σε μέγεθος από τις αντίστοιχες των επιστρωμάτων. Παρατηρήθηκαν επίσης λίγα ενδομεταλλικά σωματίδια σκούρας αντίθεσης, χωρίς να γίνει ο χαρακτηρισμός τους.
- 4) Στο υπόστρωμα AA 6061, παρατηρήθηκε η ομοιόμορφη κατανομή σωματιδίων ενδομεταλλικών ενώσεων, με αυτά της φάσης Mg₂Si να παρουσιάζουν οριζόντιο προσανατολισμό λόγω ψυχρής κατεργασίας σκλήρυνσης.

Στα ΘΚ δοκίμια, για τις αντίστοιχες περιοχές/ζώνες, παρατηρήθηκαν τα εξής χαρακτηριστικά στη μικροδομή.

- 1) Στα όρια στρωμάτων εναπόθεσης επιστρώσεων παρατηρήθηκε επίσης ανομοιόμορφη κατανομή με ευμεγέθη σωματίδια ενδομεταλλικών ενώσεων της μορφής Al-Fe-Mn, Al(Fe,Mn)Si (σε μικρότερο μέγεθος σε σχέση με τα ως έχει δοκίμια). Παρατηρήθηκε και δημιουργία δευτερογενών σωματιδίων, πιθανόν Al-Mn, Al(Mn,Fe) βάσει θεωρίας και λόγω ποσοτικής αύξησης των φωτεινών ενδομεταλλικών με παράλληλη παρατήρηση διασποράς. Η ΘΚ οδήγησε σε αισθητή μείωση των σκούρων σωματιδίων. Τα εναπομένοντα εξ αυτών αναλύθηκαν στοιχειακά και αντιστοιχούν στην ενδομεταλλική Mg₂Si. Έμμεσα

συμπεραίνεται και η πλήρης διαλυτοποίηση της φάσης Al_3Mg_2 που αποτελούσε και τον κύριο λόγο εφαρμογής της ΘΚ.

- 2) Στο εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης παρατηρήθηκε η ομοιόμορφη κατανομή ενδομεταλλικών ενώσεων μορφής $Al(Fe,Mn)Si$, $Al-Fe-Mn$, $Al-Mn$ και Mg_2Si . Παρατηρήθηκε και δημιουργία δευτερογενών σωματιδίων, πιθανόν $Al-Mn$, $Al(Mn,Fe)$ βάσει θεωρίας και λόγω ποσοτικής αύξησης των φωτεινών ενδομεταλλικών με παράλληλη παρατήρηση διασποράς. Επίσης αντίστοιχα με τα όρια στρωμάτων παρατηρήθηκε η δραστική μείωση των σκούρων ενδομεταλλικών, με τα εναπομένοντα σκούρα σωματίδια να αποτελούν την ενδομεταλλική Mg_2Si . Έτσι, συμπεραίνεται και η πλήρης διαλυτοποίηση της φάσης Al_3Mg_2 .
- 3) Στη διεπιφάνεια υποστρώματος/επιστρώσεων (πλευρά επίστρωσης AA 5083), παρατηρήθηκαν περισσότερες ενδομεταλλικές $Al(Fe,Mn)Si$, $Al-Fe-Mn$, $Al-Mn$, λόγω της υψηλής περιεκτικότητας Si σε σχέση με τις επιστρώσεις. Η διαφορά της περιεκτικότητας οφείλεται στη διάχυση Si από το υπόστρωμα στο επίστρωμα (στα όρια τους). Έτσι κατά την εφαρμογή της ΘΚ, πέραν της δημιουργίας διασποράς και της αύξησης των λεπτών φωτεινών σωματιδίων στην εναπόθεση, παρατηρήθηκε σημαντική αύξηση των σκούρων σωματιδίων σε αντίθεση με τις ζώνες της εναπόθεσης. Οι ενδομεταλλικές αυτές χαρακτηρίστηκαν ως Mg_2Si και η αύξηση τους αποδίδεται στην αυξημένη διάχυση του Si λόγω της τήξης.
- 4) Στο υπόστρωμα AA 6061, παρατηρήθηκε η ύπαρξη φωτεινών ενδομεταλλικών της μορφής $Al-Fe-Mn$, $Al-Fe-Mn-Cr-Si$, $Al(Fe,Mn)Cr$ και η ύπαρξη σκούρων της Mg_2Si φάσης ενίσχυσης. Λόγω της επίδρασης της ΘΚ, παρατηρήθηκε η δημιουργία διασποράς πιθανόν $\alpha-Al-Fe-Mn-Cr-Si$ βάσει θεωρίας καθώς και κατακρήμνιση δευτερογενών σωματιδίων λόγω αύξησης των ενδομεταλλικών ενώσεων. Επιπροσθέτως, λόγω της ΘΚ, παρατηρήθηκε η σφαιροποίηση των Mg_2Si ενδομεταλλικών.

5.2 Συμπεράσματα ως προς τη συμπεριφορά σε διάβρωση (κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση) στα Μη Θερμικά κατεργασμένα δοκίμια

- 1) Όλες οι Μη ΘΚ ζώνες του block (εσωτερικό επιστρωμάτων, όρια διαδοχικών επιστρώσεων, διεπιφάνεια επιστρώσεων (AA 5083)/υποστρώματος (AA 6061) και υπόστρωμα) υπέστησαν τοπική διάβρωση, ήδη από την παραμονή στην κατάσταση ηρεμίας και από την καθοδική πόλωση, πειραματικές διαδικασίες που προηγήθηκαν της ανοδικής πόλωσης, όπως φαίνεται από τις παρόμοιες τιμές E_{corr} και E_{pit} , από την απότομη αύξηση του ρεύματος στο E_{corr} και από τους αρνητικούς βρόγχους υστέρησης ($i_{reverse} > i_{forward}$).
- 2) Παρά τη διαφορά στην μικροδομή όλων των περιοχών, παρατηρείται παρόμοια συμπεριφορά κατά την ανοδική πόλωση με ελαφριά απόκλιση της διεπιφάνειας

(AA 5083/AA 6061), υποδεικνύοντας ότι η διάβρωση ελέγχεται από τη διάβρωση της μήτρας (Al, Mg).

- 3) Κατά την καθοδική πόλωση ή/και την κατάσταση ελεύθερης διάβρωσης, συμβαίνει διάβρωση λόγω των ευμεγεθών καθοδικών κατακρημνισμάτων, της ανοδικής β φάσης και λόγω των ανοδικών Mg_2Si . Αυτό φαίνεται από το ότι οι ζώνες στο E_{corr} είναι ήδη πολωμένες στο E_{pit} κατά την ανοδική πόλωση.
- 4) Οι καμπύλες ποτενσιοδυναμικής πόλωσης των τεσσάρων περιοχών στα ΜΗ ΘΚ παρουσίασαν ίδια συμπεριφορά κατά την ανοδική πόλωση αλλά διαφορετική συμπεριφορά στις καθοδικές πολώσεις με τις τιμές πυκνότητας καθοδικού ρεύματος να ακολουθούν την αλληλουχία: υπόστρωμα > διεπιφάνεια υποστρώματος/επιστρώσεων > όρια στρωμάτων εναπόθεσης > εσωτερικών στρωμάτων εναπόθεσης, ανάλογα με τη σειρά μεγέθους καθοδικών σωματιδίων.
- 5) Οι τιμές πυκνότητας ρεύματος (γενικής) διάβρωσης (i_{corr}), υπολογισμένου με τη μέθοδο Tafel στο καθοδικό τμήμα παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές και ακολουθούν την εξής αλληλουχία: υπόστρωμα > διεπιφάνεια υποστρώματος/επιστρώσεων > όρια στρωμάτων εναπόθεσης > εσωτερικών στρωμάτων εναπόθεσης, αντιστρόφως ανάλογα με το λόγο ανοδικής επιφάνειας προς καθοδική επιφάνεια. Ο λόγος αυτός είναι μεγάλος στην περίπτωση του εσωτερικού των στρωμάτων εναπόθεσης λόγω σχετικά λίγων και λεπτών καθοδικών σωματιδίων και ομοιόμορφης διασποράς λεπτομερών ανοδικών και καθοδικών σωματιδίων.
- 6) Στο εναποτιθέμενο μέταλλο (AA 5083) παρατηρείται η ανάπτυξη της β φάσης ευαισθητοποίησης - Al_3Mg_2 που είναι ανοδική ως προς το Al καθώς και η παρουσία ευμεγεθών σωματιδίων Al-Fe-Mn-Si, Al-Fe-Mn, Al-Mn, οι οποίες παίζουν σημαντικό ρόλο στην ανάπτυξη περικρυσταλλικής διάβρωσης και εργοδιάβρωσης.
- 7) Μετά την κυκλική πόλωση, εμφανώς η διάβρωση παρατηρείται στην διαλυτοποιημένη μήτρα αλουμινίου (Al,Mg) γύρω από τις καθοδικές ενδομεταλλικές ενώσεις (Al(Fe,Mn)Si).
- 8) Η κύρια μορφή διάβρωσης στις περιοχές του εναποτιθέμενου μετάλλου είναι η περικρυσταλλική διάβρωση του (Al,Mg) γύρω από τα καθοδικά κατακρημνίσματα (κυρίως Al-Fe-Mn, Al-Fe-Mn-Si, Al-Mn). Η διάβρωση ξεκινάει με διάβρωση οπών λόγω διαφοράς ηλεκτροχημικού δυναμικού Al και καθοδικών σωματιδίων. Η διαφορά αυτή είναι ακόμα πιο μεγάλη λόγω διάλυσης του ανοδικότερου Mg στο καθοδικότερο Al. Με την πρόοδο της διάβρωσης, οι οπές συγχωνεύονται και η διάβρωση εξελίσσεται σε περικρυσταλλική. Η διάβρωση στα όρια των στρωμάτων είναι πιο έντονη από ότι στο εσωτερικό λόγω περισσότερων και μεγαλύτερων κατακρημνισμάτων

έχοντας οδηγήσει σε αποκόλληση μήτρας. Στη διεπιφάνεια υποστρώματος/επιστρώσεων (πλευρά επικάλυψης), παρατηρείται κυρίως περικρυσταλλική διάβρωση. Στη διεπιφάνεια υποστρώματος/επιστρώσεων (πλευρά υποστρώματος) παρατηρείται κυρίως διάβρωση αποφλοιώσης. Το υπόστρωμα παρουσιάζει διάβρωση οπών γύρω από καθοδικά σωματίδια, με εξέλιξή της στην κύρια μορφή διάβρωσης που είναι η διάβρωση αποφλοιώσης (σε επιλεκτική κατεύθυνση αυτή της έλασης).

- 9) Η περικρυσταλλική διάβρωση λόγω παρουσίας Al_3Mg_2 δεν επιβεβαιώνεται. Όμως υπάρχουν ισχυρές ενδείξεις και λόγω της βιβλιογραφίας και λόγω της αυξημένης παρουσίας Mg στα όρια των κόκκων των Μη ΘΚ ζωνών (προ διάβρωσης). Η διάβρωση ξεκινά με διάλυση της ανοδικής Al_3Mg_2 , ως διάβρωση οπών και εξελίσσεται σε περικρυσταλλική όπως στο συμπέρασμα 8.
- 10) Ο ρόλος των ανοδικών σωματιδίων Mg_2Si (ειδικά στη διάβρωση του 6061) δεν επιβεβαιώνεται, πιθανόν λόγω της T6 που τα έχει μειώσει αισθητά. Ούτως ή άλλως δεν αναμένεται να είναι σημαντικός καθώς αυτά δεν αποτελούν συνεχή φάση με αποτέλεσμα η διάλυση τους να μην προχωράει στη γειτονική μήτρα (Al,Mg).

5.3 Συμπεράσματα όσον αφορά στη συμπεριφορά σε διάβρωση (κυκλική ποτενσιοδυναμική πόλωση) στα Θερμικά Κατεργασμένα δοκίμια.

- 1) Μετά την θερμική κατεργασία παρατηρήθηκε η απουσία της φάσης ευαισθητοποίησης Al_3Mg_2 , η εκλέπτυνση των σιδηρούχων καθοδικών σωματιδίων (με πιθανό σχηματισμό δευτερογενών λεπτών σωματιδίων), η σφαιροποίηση των Mg_2Si σωματιδίων, η ομοιόμορφη λεπτή διασπορά στη μεταλλική μήτρα και η εκλέπτυνση των ορίων κόκκων, επομένως και η επιτυχία της θερμικής κατεργασίας.
- 2) Όλες οι περιοχές έχουν υποστεί τοπική διάβρωση, όπως φαίνεται από τους αρνητικούς βρόγχους υστέρησης και τις απότομες αυξήσεις ανοδικού ρεύματος στο E_{pit} .
- 3) Όλες οι ΘΚ ζώνες παρουσιάζουν E_{corr} χαμηλότερα του E_{pit} , με ενδιάμεσες περιοχές μικρού εύρους δυναμικών όπου συμβαίνει παθητικοποίηση, υποδηλώνοντας μείωση τοπικής διάβρωσης κατά την ελεύθερη διάβρωση/καθοδική πόλωση σε σχέση με τα Μη ΘΚ, λόγω εκλεπτυσμένης μικροδομής, όπως αναφέρεται στο 1^ο συμπέρασμα.
- 4) Οι τιμές ρεύματος γενικής διάβρωσης (i_{corr}) παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές με αυτές να ακολουθούν την εξής αλληλουχία: υπόστρωμα > διεπιφάνεια υποστρώματος/επιστρώσεων > όρια στρωμάτων εναπόθεσης > εσωτερικών στρωμάτων εναπόθεσης, αντιστρόφως ανάλογα με το λόγο της ανοδικής επιφάνειας προς καθοδική επιφάνεια.

- 5) Τα καθοδικά ρεύματα επίσης παρουσιάζουν σημαντικές διαφορές ακολουθώντας την ίδια αλληλουχία με τα ρεύματα διάβρωσης, η οποία είναι ανάλογη με το μέγεθος των καθοδικών σωματιδίων.
- 6) Κατά την ανοδική πόλωση, η διάβρωση παρατηρείται στην διαλυτοποιημένη μήτρα αλουμινίου (Al,Mg) κυρίως γύρω από τις καθοδικές ενδομεταλλικές ενώσεις (Al(Fe,Mn)Si).
- 7) Η κύρια μορφή διάβρωσης στις περιοχές του εναποτιθέμενου μετάλλου είναι περικρυσταλλική, που αποτελεί εξέλιξη της διάβρωσης οπών γύρω από τις καθοδικές ενδομεταλλικές. Η διεπιφάνεια από την πλευρά της επίστρωσης παρουσιάζει περικρυσταλλική διάβρωση και διάβρωση οπών. Η διεπιφάνεια από την πλευρά του υποστρώματος παρουσιάζει διάβρωση οπών γύρω από τα σωματίδια και γενική διάβρωση περιορισμένης έκτασης (ακόμα πιο περιορισμένη αποφλοιώσης). Το υπόστρωμα παρουσιάζει χαρακτηριστικά γενικής διάβρωσης μικρού βάθους πιθανόν λόγω αποφλοιώσης μικρού βάθους που οδήγησε σε γενικευμένη επιφανειακή διάλυση.

5.4 Συμπεράσματα επίδρασης θερμικής κατεργασίας στη συμπεριφορά σε διάβρωση

Μετά την εφαρμογή της θερμικής κατεργασίας στα δοκίμια καταλήξαμε στα εξής συμπεράσματα:

- Η θερμική κατεργασία συνέβαλε στη δραστική μείωση της ανοδικής β-φάσης ευαισθητοποίησης, στη σφαιροποίηση των ανοδικών Mg_2Si κατακρημνισμάτων και στην μερική διάλυση / εκλέπτυνση των καθοδικών κατακρημνισμάτων με Fe, σε όλα τα μέρη της εναπόθεσης (AA 5083).
- Η αντίσταση σε διάβρωση βελτιώθηκε με τη ΘΚ αναφορικά με: βάθος διάβρωσης και απώλεια υλικού. Τα Μη ΘΚ δοκίμια παρουσίασαν εκτεταμένη τοπική διάβρωση ήδη κατά την παραμονή σε κατάσταση ανοιχτού κυκλώματος και κατά την καθοδική πόλωση σε αντίθεση με τα ΘΚ που εμφάνισαν παθητικοποίηση σε μικρό εύρος ανοδικών δυναμικών. Τα ΘΚ δοκίμια εμφάνισαν μικρότερο ρυθμό γενικής διάβρωσης από τα Μη ΘΚ, μικρότερη αγωγιμότητα επιφάνειας κατά την καθοδική πόλωση και μετά το τέλος της κυκλικής πόλωσης.
- Αν και η μορφή διάβρωσης παρέμεινε η ίδια για τις αντίστοιχες περιοχές, με μείωση της έντασης και του βάθους, ο μηχανισμός διάβρωσης για την επικάλυψη διαφέρει στα Μη ΘΚ με τα ΘΚ (π.χ. απουσία Al_3Mg_2 , περιορισμένη παθητικοποίηση, σχηματισμός καθοδικών δευτερογενών κατακρημνισμάτων).
- Η θερμική κατεργασία οδήγησε σε σχηματισμό καθοδικών δευτερογενών κατακρημνισμάτων πιθανόν $Al_6(Fe,Mn)$, Al_6Mn . Το λεπτό μέγεθος και η

ομοιόμορφη διασπορά τους δεν επέτρεψαν την υποβάθμιση της συμπεριφοράς σε διάβρωση.

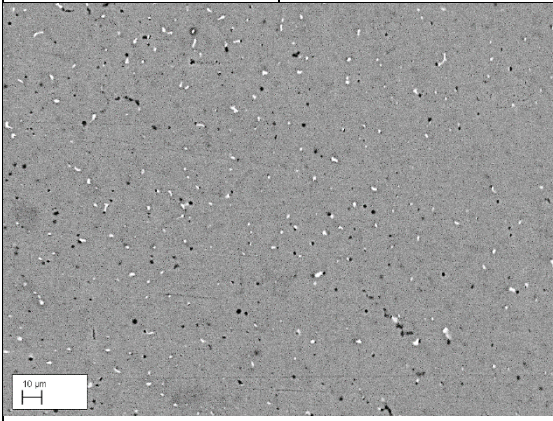
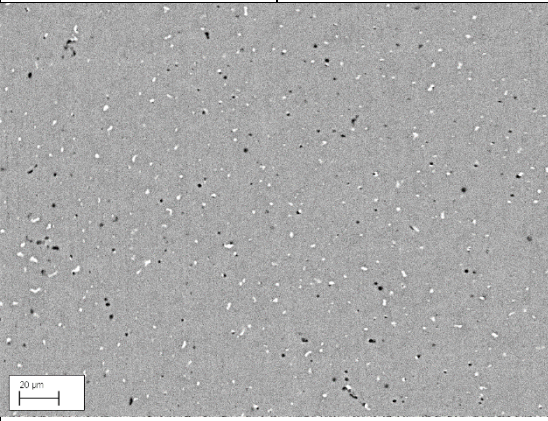
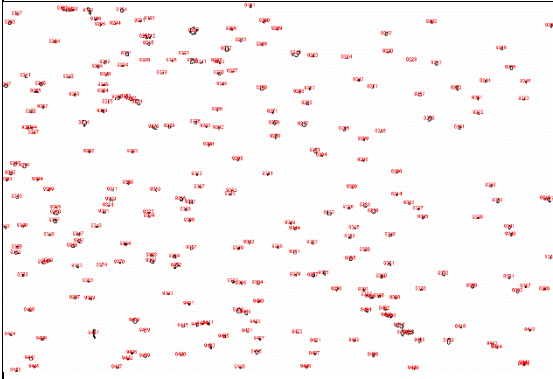
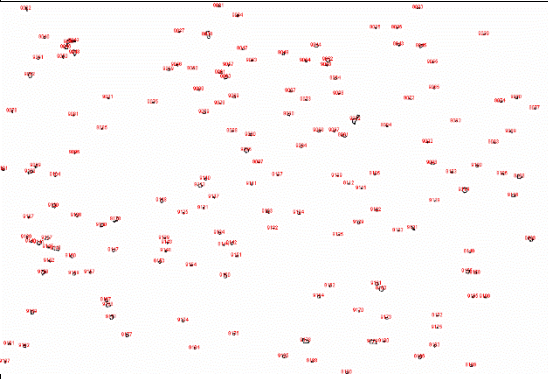
5.5 Συμπεράσματα ως προς την θερμική κατεργασία.

Συγκεντρωτικά, μετά τα συμπεράσματα ως προς τη μικροδομή και τη βελτίωση αντίστασης σε διάβρωση μετά την θερμική κατεργασία (ΘΚ) σε όλες τις ζώνες/περιοχές, με τη διαλυτοποίηση της φάσης ευαισθητοποίησης Al_3Mg_2 για τις επικαλύψεις και τη μείωση των παραμενουσών τάσεων, η επιλογή της θερμικής κατεργασίας (450 °C, 24 h, ψύξη στον αέρα) μπορεί να χαρακτηριστεί ως επιτυχής.

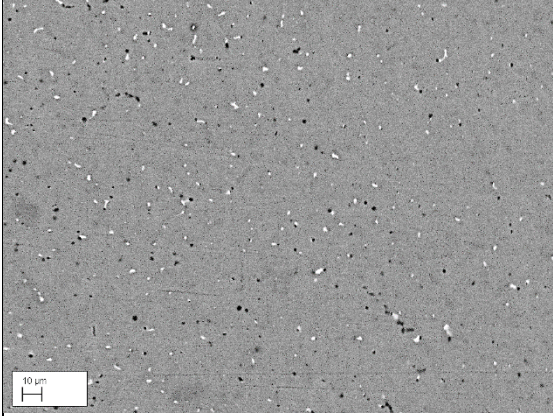
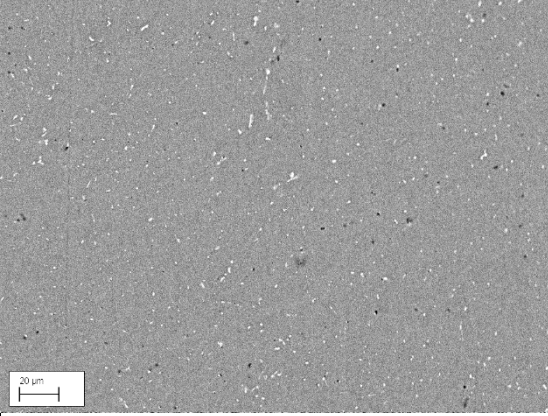
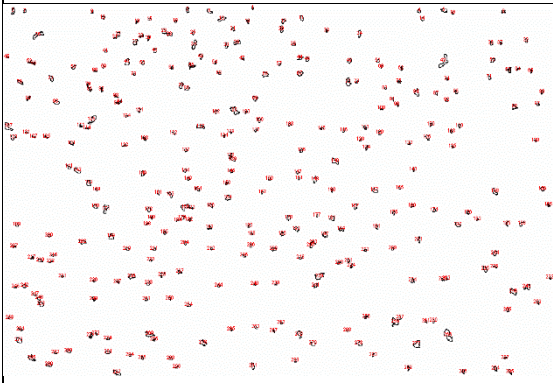
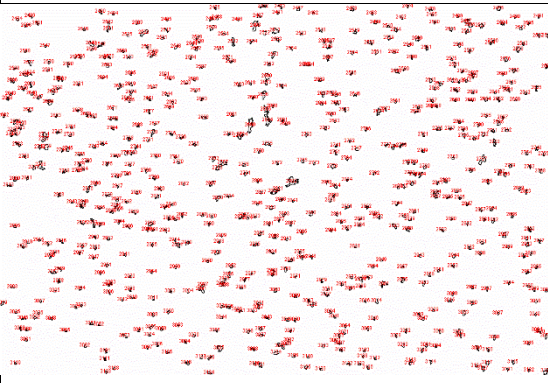
5.6 Μελλοντικές έρευνες μπορούν να εστιαστούν σε:

- Σε δοκίμια που έχουν υποστεί την ίδια θερμική κατεργασία, να πραγματοποιηθούν πειράματα μικρο και μακρο σκληρότητας καθώς και εφελκυσμών για την επίδραση στη μηχανικές ιδιότητες μετά την θερμική κατεργασία
- Στην επιλογή κατάλληλης θερμικής κατεργασίας για τα ίδια μέταλλα, με γνώμονα την καλύτερη αντίσταση σε διάβρωση, σε συνδυασμό με τη βελτίωση των μηχανικών ιδιοτήτων. Η θερμική κατεργασία θα πρέπει να επιλεγεί ανάλογα με την χρήση ή όχι του υποστρώματος στο τελικό αντικείμενο (αν θα είναι διαβαθμισμένο λειτουργικό υλικό (functionally graded material (FGM) ή χρήση μόνο της επίστρωσης). Για την πρώτη περίπτωση (FGM), θα ήταν δόκιμη η επιλογή θερμικής κατεργασίας δύο σταδίων, συνυπολογιζόμενου και του μετασχηματισμού της φάσης ενίσχυσης του 6061. Εφόσον χρησιμοποιηθεί μόνο η επίστρωση για το προς δημιουργία αντικείμενο μπορεί να εφαρμοστεί θερμική κατεργασία υψηλότερων θερμοκρασιών.
- Την διεξαγωγή πειραμάτων NAML (Nitric Acid Mass Loss). Η πειραματική διαδικασία παρέχει ένα ποσοτικό μέτρο της ευαισθητοποίησης κραμάτων της σειράς AA 5xxx. Κατά την βύθιση του δοκιμίου συγκεκριμένου εμβαδού μέσα σε νιτρικό οξύ, το οξύ διαλύει κατά προτίμηση τη β-φάση ευαισθητοποίησης, σε σχέση με τη μήτρα (Al-Mg). Έτσι μέσω της απώλειας μάζας προσδιορίζεται το ποσοστό ευαισθητοποίησης που έχει αναπτυχθεί στα κράματα AA 5xxx σύμφωνα με το ASTM G67-18. Την διεξαγωγή πειραμάτων NAML σε όλους τους προσανατολισμούς του δοκιμίου για την εξέταση της κατανομής και ανάπτυξης της β φάσης και κατ' επέκταση την συμπεριφορά σε περικρυσταλλική διάβρωση και εργοδιάβρωση.
- Την πιθανή αντικατάσταση του υποστρώματος από ένα καταλληλότερο υπόστρωμα με παρόμοια συμπεριφορά σε διάβρωση πιθανόν της σειράς 5xxx.

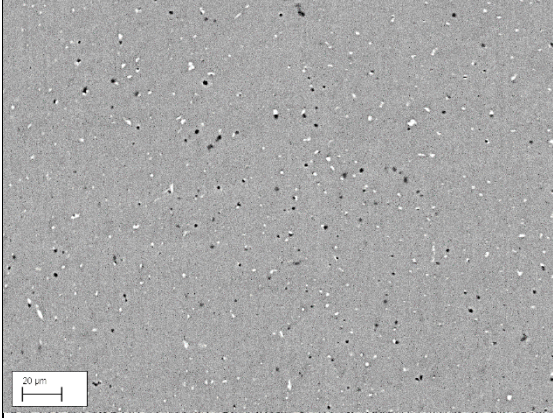
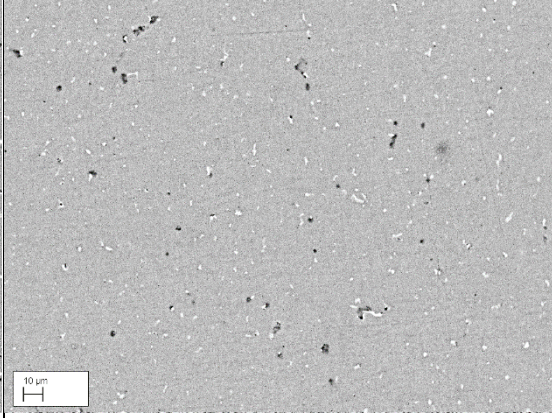
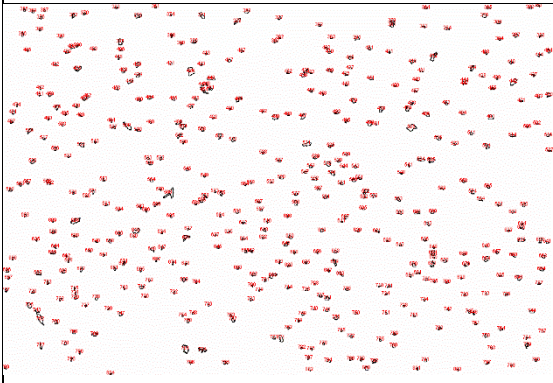
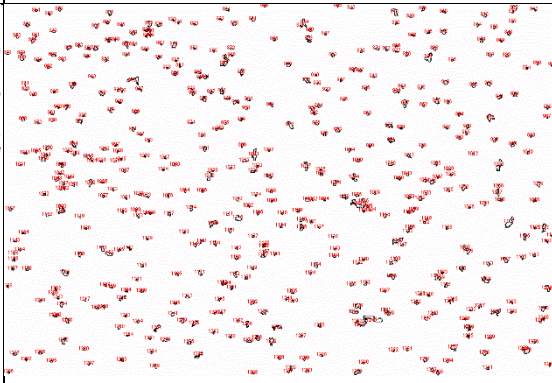
Παράρτημα εικόνων Image J

Boundaries BE X1000 3.tif		Inner BE X1000 2.tif	
Count	%Area (dark intermetallics)	Count	%Area (dark intermetallics)
260	0.604	160	0.396
			
			

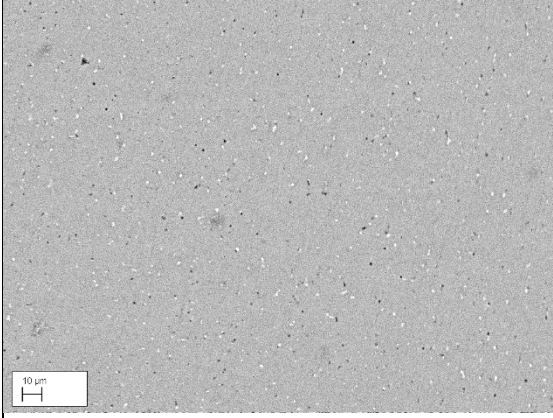
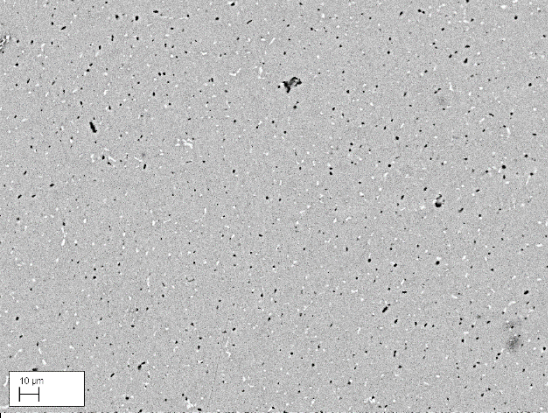
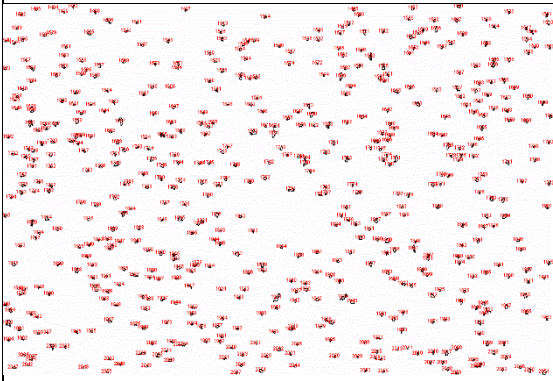
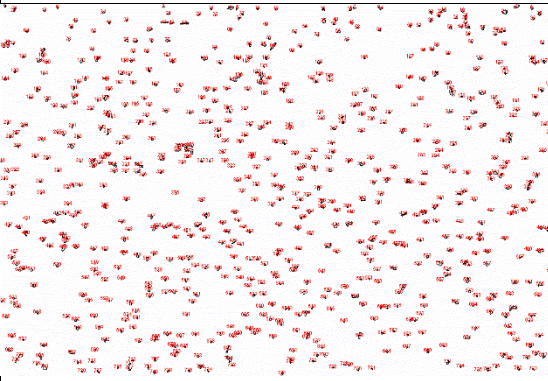
Im. J εικόνα 1: Σύγκριση σκούρων ενδομεταλλικών οι οποίες αποτελούν σε μεγάλο ποσοστό την β-φάση ευαισθητοποίησης και η διαφορά πυκνότητας στα όρια στρωμάτων με το εσωτερικό στρωμάτων εναπόθεσης με την βοήθεια του Image J στις ΜΗ ΘΚ χαρακτηριστικές περιοχές.

Boundaries BE X1000 3.tif		Boundaries HT BE X1000 3.tif	
Count	%Area	Count	%Area
297	1.201	663	1.822
			
			

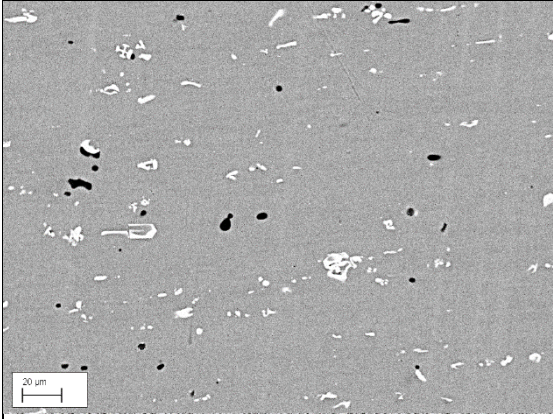
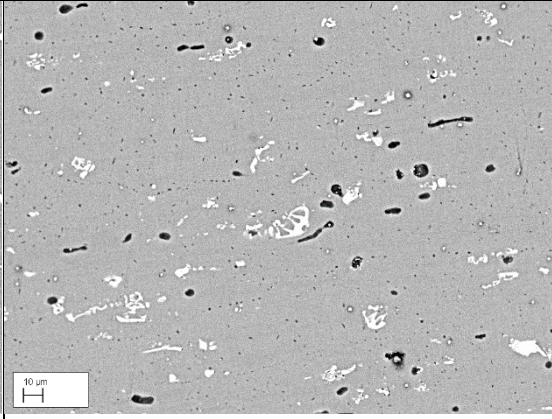
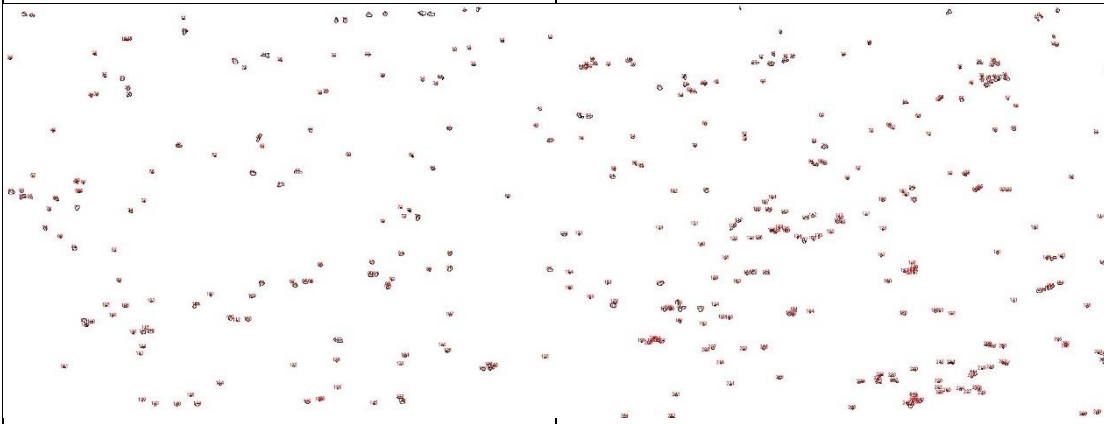
Im. J εικόνα 2: Αριθμητική και ποσοτική ανάλυση με τη βοήθεια του *Image J* στα όρια στρωμάτων για τις φωτεινές ενδομεταλλικές στα Μη ΘΚ (πρώτη στήλη) και στα ΘΚ(δεύτερη στήλη) στα διαδοχικά όρια στρωμάτων.

Inner BE X1000 1.tif		Inner HT BE X1000 4.tif	
Count	%Area	Count	%Area
445	1.384	504	1.692
			
			

Im. J εικόνα 3: Αριθμητική και ποσοτική ανάλυση με τη βοήθεια του *Image J* στο εσωτερικό στρωμάτων για τις φωτεινές ενδομεταλλικές στα Μη ΘΚ (πρώτη στήλη) και στα ΘΚ (δεύτερη στήλη).

ZRA2 BE X1000 4.tif		ZRA2b HT BE X1000 2.tif	
Count	%Area	Count	%Area
568	1.312	741	1.338
			
			

Im. J εικόνα 4: Αριθμητική και ποσοτική ανάλυση με τη βοήθεια του *Image J* στην διεπιφάνεια στο AA 5083 για τις λευκές ενδομεταλλικές στα Μη ΘΚ (πρώτη στήλη) και στα ΘΚ (δεύτερη στήλη).

Substrate BE X1000 4.tif		Substrate HT BE X1000 1.tif	
Count	%Area	Count	%Area
146	0.446	252	0.607
			
			
<p>Στην ποσοτική και αριθμητική καταμέτρηση εφαρμόστηκε περιορισμός εμβαδού (0,3 έως 5 μm^2) στα σωματίδια για να φανεί η διαφορά στη δημιουργία σωματιδίων λόγω επίδρασης ΘΚ.</p>			

Im. J εικόνα 5: Αριθμητική και ποσοτική ανάλυση με τη βοήθεια του Image J στο υπόστρωμα για τις λευκές ενδομεταλλικές στα Μη ΘΚ (πρώτη στήλη) και στα ΘΚ (δεύτερη στήλη).

Βιβλιογραφία

- [1] H. Bikas, P. Stavropoulos, G. Chryssolouris, Additive manufacturing methods and modelling approaches: a critical review, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 83 (2016) 389-405.
- [2] A. Zocca, J. Luchtenborg, T. Mühler, J. Wilbig, G. Mohr, T. Villatte, F. Léonard, G. Nolze, M. Sparenberg, J. Melcher, Enabling the 3D printing of metal components in μ -gravity, *Advanced Materials Technologies*, 4 (2019), Article 1900506.
- [3] K.V. Wong, A. Hernandez, A review of additive manufacturing, *International scholarly research notices*, 2012 (2012).
- [4] A. Du Plessis, C. Broeckhoven, I. Yadroitsava, I. Yadroitsev, C.H. Hands, R. Kunju, D. Bhate, Beautiful and functional: a review of biomimetic design in additive manufacturing, *Additive Manufacturing*, 27 (2019) 408-427.
- [5] I. Campbell, D. Bourell, I. Gibson, Additive manufacturing: rapid prototyping comes of age, *Rapid prototyping journal*, 18 (2012) pp. 255-258.
- [6] I. Gibson, D. Rosen, B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies*, 2 ed., Springer New York, NY, 2015.
- [7] I. Γιαννατσής, Β. Δεδούσης, Β. Κανελλίδης, Σύγχρονες τεχνολογίες κατασκευής με τη βοήθεια Η/Υ, Κάλλιπος, Ανοικτές Ακαδημαϊκές Εκδόσεις, 2016.
- [8] P.K. Venuvinod, W. Ma, *Rapid prototyping: laser-based and other technologies*, Springer Science & Business Media, 2004.
- [9] W.J. Sames, F. List, S. Pannala, R.R. Dehoff, S.S. Babu, The metallurgy and processing science of metal additive manufacturing, *International Materials Reviews*, 61 (2016) 315-360.
- [10] M. Molitch-Hou, Overview of additive manufacturing process, in: *Additive manufacturing*, Elsevier, 2018, pp. 1-38.
- [11] ASTM, Designation F2792-12a Standard Terminology for Additive Manufacturing Technologies, (2013).
- [12] M.L. Dezaki, A. Serjouei, A. Zolfagharian, M. Fotouhi, M. Moradi, M. Ariffin, M. Bodaghi, A Review on Additive/Subtractive Hybrid Manufacturing of Directed Energy Deposition (DED) Process, *Advanced Powder Materials*, (2022) 100054.
- [13] C. Deckard, Part generation by layer-wise selective laser sintering, MS, University of Texas-Austin, Austin, TX, (1986).
- [14] F.G. Arcella, F. Froes, Producing titanium aerospace components from powder using laser forming, *JOM*, 52 (2000) 28-30.
- [15] L. Magerramova, B. Vasilyev, V. Kinzburskiy, Novel designs of turbine blades for additive manufacturing, in: *Turbo Expo: Power for Land, Sea, and Air*, American Society of Mechanical Engineers, 2016, pp. V05CT18A001.
- [16] A. Behera, Processes and Application in Additive Manufacturing: Practices in Aerospace, Automobile, Medical, and Electronic Industries, in: *Additive Manufacturing applications for metals and composites*, IGI Global, 2020, pp. 25-47.
- [17] D. Sher, GE Aviation already 3D printed 30,000 fuel nozzles for its LEAP engine, <https://www.3dprintingmedia.network/ge-aviation-already-3d-printed-30000-fuel-nozzles-for-its-leap-engine/>, in, October 5, 2018.
- [18] P. Alexandra, 3i-PRINT project creates 3D printed front end on classic Caddy 1 car, <https://www.3dnatives.com/en/3i-print-project-caddy-1-car040920174/#!>, in, 3D natives your source for 3D printing, September 4, 2017.
- [19] M.R. Nichols, How does the automotive industry benefit from 3D metal printing?, *Metal Powder Report*, 74 (2019) 257-258.
- [20] Κ. Παπακωνσταντίνου, Σχεδίαση οστικών εμφυτευμάτων, in: *Τμήμα Μηχανικών Σχεδίασης Προϊόντων και Συστημάτων*, Πανεπιστήμιο Αιγαίου, Σύρος, 2006.
- [21] M. Tilton, G.S. Lewis, G.P. Manogharan, Additive manufacturing of orthopedic implants, in: *Orthopedic Biomaterials*, Springer, 2018, pp. 21-55.

- [22] T. England, J. Pagkalos, L. Jeys, R. Botchu, R.C. Smith, Additive manufacturing of porous titanium metaphyseal components: Early osseointegration and implant stability in revision knee arthroplasty, *Journal of Clinical Orthopaedics and Trauma*, 15 (2021) 60-64.
- [23] S. Lewin, I. Fleps, J. Åberg, S.J. Ferguson, H. Engqvist, C. Öhman-Mägi, B. Helgason, C. Persson, Additively manufactured mesh-type titanium structures for cranial implants: E-PBF vs. L-PBF, *Materials & Design*, 197 (2021), Article 109207.
- [24] A. Singh, S. Kapil, M. Das, A comprehensive review of the methods and mechanisms for powder feedstock handling in directed energy deposition, *Additive Manufacturing*, 35 (2020), Article 101388.
- [25] R. Baker, Method of making decorative articles, in: Patent Office United States 1925.
- [26] S.W. Williams, F. Martina, A.C. Addison, J. Ding, G. Pardal, P. Colegrove, Wire+ arc additive manufacturing, *Materials science and technology*, 32 (2016) 641-647.
- [27] S.K. Everton, M. Hirsch, P. Stravroulakis, R.K. Leach, A.T. Clare, Review of in-situ process monitoring and in-situ metrology for metal additive manufacturing, *Materials & Design*, 95 (2016) 431-445.
- [28] M. Leary, *Design for Additive Manufacturing*, 1st ed., Elsevier, 2019.
- [29] B. Dutta, Directed Energy Deposition (DED) Technology, in: P. Nandwana, E. Gordo (Eds.) *Encyclopedia of Materials: Metals and Alloys*, Elsevier, 2022, pp. 66-84.
- [30] B. Wu, Z. Pan, D. Ding, D. Cuiuri, H. Li, J. Xu, J. Norrish, A review of the wire arc additive manufacturing of metals: properties, defects and quality improvement, *Journal of Manufacturing Processes*, 35 (2018) 127-139.
- [31] L. Wang, S.D. Felicelli, J.E. Craig, Thermal modeling and experimental validation in the LENS™ process, in: 2007 International Solid Freeform Fabrication Symposium, 2007.
- [32] D. Ding, Z. Pan, D. Cuiuri, H. Li, Wire-feed additive manufacturing of metal components: technologies, developments and future interests, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 81 (2015) 465-481.
- [33] Γ.Ν. Χαϊδεμενόπουλος, Εισαγωγή στις συγκολλήσεις Τζιολα Θεσσαλονίκη, 2016.
- [34] T. Klein, M. Schnall, Control of macro-/microstructure and mechanical properties of a wire-arc additive manufactured aluminum alloy, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 108 (2020) 235-244.
- [35] B. Cong, J. Ding, S. Williams, Effect of arc mode in cold metal transfer process on porosity of additively manufactured Al-6.3% Cu alloy, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, 76 (2015) 1593-1606.
- [36] J. Feng, H. Zhang, P. He, The CMT short-circuiting metal transfer process and its use in thin aluminium sheets welding, *Materials & Design*, 30 (2009) 1850-1852.
- [37] K. Furukawa, New CMT arc welding process—welding of steel to aluminium dissimilar metals and welding of super-thin aluminium sheets, *Welding international*, 20 (2006) 440-445.
- [38] T. Kurşun, Cold metal transfer (CMT) welding technology, *The Online Journal of Science and Technology*, 8 (2018) 35-39.
- [39] R. Atwood, P. Lee, Simulation of the three-dimensional morphology of solidification porosity in an aluminium–silicon alloy, *Acta materialia*, 51 (2003) 5447-5466.
- [40] R. Goswami, G. Spanos, P. Pao, R. Holtz, Precipitation behavior of the β phase in Al-5083, *Materials Science and Engineering: A*, 527 (2010) 1089-1095.
- [41] X. Fang, L. Zhang, G. Chen, X. Dang, K. Huang, L. Wang, B. Lu, Correlations between microstructure characteristics and mechanical properties in 5183 aluminium alloy fabricated by wire-arc additive manufacturing with different arc modes, *Materials*, 11 (2018) <https://doi.org/10.3390/ma11112075>.
- [42] J.R. Davis, Aluminum and aluminum alloys, in: *Alloying: Understanding the Basics*, ASM international, Materials Park, Ohio, 2001, pp. 351-416.
- [43] J.G. Kaufman, Introduction to aluminum alloys and tempers, in, ASM international, United States of America, 2000, pp. 9-30, 40-76, 130-138.
- [44] M. Kutz, *Materials and Mechanical Design*, John Wiley and Sons, 2006.
- [45] Ι.Γ. Αθανασάτος, Μελέτη της διάδοσης ρωγμών σε ενισχυμένα και υβριδικά ελάσματα κραμάτων αλουμινίου μέσω δοκιμών σε συμπαγή δοκίμια εφελκυσμού μικρής κλίμακας (CT),

in: Σχολή Ναυπηγών Μηχανολόγων Μηχανικών Τομέας Θαλάσσιων Κατασκευών, Εθνικό Μετσόβιο Πολυτεχνείο, Αθήνα, 2009.

[46] R. Verma, A. Ghosh, S. Kim, C. Kim, Grain refinement and superplasticity in 5083 Al, *Materials Science and Engineering: A*, 191 (1995) 143-150.

[47] R. Wang, B. Wang, G.C. Barber, J. Gu, J.D. Schall, Models for prediction of surface roughness in a face milling process using triangular inserts, *Lubricants*, 7 (2019) <https://www.mdpi.com/2075-4442/2077/2071/2079>.

[48] E. Ghali, Corrosion resistance of aluminum and magnesium alloys: understanding, performance, and testing, John Wiley & Sons, 2010.

[49] Α. Λεκάτου, Η διάβρωση και προστασία των μετάλλων με απλά λόγια, Νημερτής, 2013.

[50] J.G. Lenard, Hot Rolling of Aluminium, in: *Primer on flat rolling* Elsevier, 2013, pp. 279-289.

[51] J. Hirsch, Aluminium sheet fabrication and processing, in: *Fundamentals of aluminium metallurgy*, Elsevier, 2011, pp. 719-746.

[52] L. He, X. Li, X. Liu, X. Wang, H. Zhang, J. Cui, Effects of homogenization on microstructures and properties of a new type Al-Mg-Mn-Zr-Ti-Er alloy, *Materials Science and Engineering: A*, 527 (2010) 7510-7518.

[53] T. Radetić, M. Popović, E. Romhanji, Microstructure evolution of a modified AA5083 aluminum alloy during a multistage homogenization treatment, *Materials characterization*, 65 (2012) 16-27.

[54] O. Engler, S. Miller-Jupp, Control of second-phase particles in the Al-Mg-Mn alloy AA 5083, *Journal of Alloys and Compounds*, 689 (2016) 998-1010.

[55] C.-b. Zheng, X. Chen, C.-l. Li, X.-l. Shen, K. Cheng, The effect of heat treatment on corrosion resistance of 6061 aluminum alloy, *Int. J. Electrochem. Sci*, 11 (2016) 7254-7261.

[56] Η. Μαύρος, Ανάπτυξη σύνθετων υλικών μεταλλικής μήτρας και αξιολόγηση της περιβαλλοντικής συμπεριφοράς, in: *Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 2013.

[57] M.G. Fontana, N.D. Greene, *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill Book Company, 1985.

[58] B.N. Popov, *Corrosion engineering: principles and solved problems*, Elsevier, 2015.

[59] G. Scamans, N. Birbilis, R. Buchheit, Corrosion of aluminum and its alloys, in: *Shreir's Corrosion*, Elsevier, 2010, pp. 1974-2010.

[60] Z. Szklarska-Smialowska, Pitting corrosion of aluminum, *Corrosion Science*, 41 (1999) 1743-1767.

[61] M. Pourbaix, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solution, *NACE*, 307 (1974).

[62] K. Yasakau, M. Zheludkevich, M. Ferreira, Role of intermetallics in corrosion of aluminum alloys. Smart corrosion protection, in: R. Mitra (Ed.) *Intermetallic matrix composites*, Woodhead Publishing, 2018, pp. 425-462.

[63] K.-H. Choi, B.-H. Kim, D.-B. Lee, S.-Y. Yang, N.-S. Kim, S.-H. Ha, Y.-O. Yoon, H.-K. Lim, S.-K. Kim, Intergranular Corrosion and Microstructural Evolution in a Newly Designed Al-6Mg Alloy, *Materials*, 14 (2021) <https://doi.org/10.3390/ma14123314>.

[64] C. Vargel, *Corrosion of aluminium*, Elsevier, 2020.

[65] K.K. Sankaran, R.S. Mishra, Aluminum Alloys, in: *Metallurgy and design of alloys with hierarchical microstructures*, Elsevier, 2017, pp. 131-133.

[66] M. Ilman, N. Triwibowo, A. Wahyudianto, M. Muslih, Environmentally assisted fatigue behaviour of stress relieved metal inert gas (MIG) AA5083 welds in 3.5% NaCl solution, *International Journal of Fatigue*, 100 (2017) 285-295.

[67] Ε. Μερκεκίδης, Βελτίωση των αντιδιαβρωστικών ιδιοτήτων ομοσιλ επιστρώσεων με κράμα αργιλίου 2024-T3 με την χρήση ναοδοχείων Ce-Ti εμπλουτισμένο με αναστρολεις διάβρωσης, in: *Τμήμα Επιστήμης των Υλικών*, Πανεπιστήμιο Πατρών, Πάτρα, 2010.

[68] Δ. Σιούλας, Ηλεκτροχημική διάβρωση υπερκράματος Ni-CrNb-Fe., in: *Εργαστήριο Εφαρμοσμένης Μεταλλουργίας*, Πανεπιστήμιο Ιωαννίνων, Ιωάννινα, 2009.

[69] M. Lim, J. Scully, R. Kelly, Intergranular corrosion penetration in an Al-Mg alloy as a function of electrochemical and metallurgical conditions, *Corrosion*, 69 (2013) 35-47.

- [70] N.H. Holroyd, G.M. Scamans, Sensitization, Intergranular Corrosion, and Environment-Induced Cracking of Aluminum-Magnesium Alloys, *Corrosion*, 72 (2016) <https://doi.org/10.5006/0010-9312-5072.5002.5135>.
- [71] N. Sukiman, X. Zhou, N. Birbilis, A. Hughes, J. Mol, S. Garcia, X. Zhou, G. Thompson, Durability and corrosion of aluminium and its alloys: overview, property space, techniques and developments, *Aluminium Alloys-New Trends in Fabrication and Applications*, 5 (2012) 47-97.
- [72] W. Wei, Study of sensitization in AA5083 aluminium alloy, in: Faculty of Science and Engineering, The University of Manchester (United Kingdom), 2017.
- [73] G.E. Totten, D.S. MacKenzie, Handbook of Aluminum: Volume 2: Alloy production and materials manufacturing, CRC press, 2003.
- [74] J. Park, C. Paik, Y. Huang, R. Alkire, Influence of Fe-Rich intermetallic inclusions on pit initiation on aluminum alloys in aerated NaCl, *Journal of the electrochemical society*, 146 (1999) 517-523.
- [75] N. Birbilis, R.G. Buchheit, Electrochemical characteristics of intermetallic phases in aluminum alloys: an experimental survey and discussion, *Journal of the Electrochemical Society*, 152 (2005) DOI 10.1149/1141.1869984.
- [76] M.B. Kannan, P.B. Srinivasan, V. Raja, Stress corrosion cracking (SCC) of aluminium alloys, in: *Stress corrosion cracking*, Elsevier, 2011, pp. 307-340.
- [77] S.-J. Kim, S.-K. Kim, J.-C. Park, The corrosion and mechanical properties of Al alloy 5083-H116 in metal inert gas welding based on slow strain rate test, *Surface and Coatings Technology*, 205 (2010) S73-S78.
- [78] K. Subbaiah, M. Geetha, B. Shanmugarajan, S. Koteswara Rao, Comparative evaluation of tungsten inert gas and laser beam welding of AA5083-H321, *Sadhana*, 37 (2012) 587-593.
- [79] H. Ezuber, A. El-Houd, F. El-Shawesh, A study on the corrosion behavior of aluminum alloys in seawater, *Materials & Design*, 29 (2008) 801-805.
- [80] K. Nisancioglu, Electrochemical behavior of Al3Fe intermetallic compound, *Journal of Japan Institute of Light Metals*, 43 (1993) 319-327.
- [81] K.A. Yasakau, M.L. Zheludkevich, S.V. Lamaka, M.G. Ferreira, Role of intermetallic phases in localized corrosion of AA5083, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 7651-7659.
- [82] M. Arenas, M. Bethencourt, F. Botana, J. De Damborenea, M. Marcos, Inhibition of 5083 aluminium alloy and galvanised steel by lanthanide salts, *Corrosion Science*, 43 (2001) 157-170.
- [83] W.-D. Ren, J.-F. Li, Z.-Q. Zheng, W.-J. Chen, Localized corrosion mechanism associated with precipitates containing Mg in Al alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 17 (2007) 727-732.
- [84] Y.S. Ding, K.Y. Gao, C.-J. Lin, S.P. Wen, H. Huang, X.L. Wu, Z.-R. Nie, D.J. Zhou, The effect of Mg content on intergranular corrosion of Al-Mg-Mn alloys after annealing, in: *Materials Science Forum*, Trans Tech Publ, 2017, pp. 514-521.
- [85] S. Jain, M. Lim, J. Hudson, J. Scully, Spreading of intergranular corrosion on the surface of sensitized Al-4.4 Mg alloys: A general finding, *Corrosion science*, 59 (2012) 136-147.
- [86] A.V. Jebaraj, K. Aditya, T.S. Kumar, L. Ajaykumar, C. Deepak, Mechanical and corrosion behaviour of aluminum alloy 5083 and its weldment for marine applications, *Materials Today: Proceedings*, 22 (2020) 1470-1478.
- [87] R. Zhang, R. Gupta, C. Davies, A. Hodge, M. Tort, K. Xia, N. Birbilis, The influence of grain size and grain orientation on sensitization in AA5083, *Corrosion*, 72 (2016) 160-168.
- [88] W. Gao, D. Wang, M. Seifi, J.J. Lewandowski, Through-thickness inhomogeneity of environmentally assisted cracking (EAC) in AA5083-H128 alloy, *Materials Science and Engineering: A*, 740 (2019) 34-48.
- [89] W. Gao, D. Wang, M. Seifi, J.J. Lewandowski, Anisotropy of corrosion and environmental cracking in AA5083-H128 Al-Mg alloy, *Materials Science and Engineering: A*, 730 (2018) 367-379.
- [90] T. Radetić, A. Halap, M. Popović, E. Romhanji, Effect of the thermo-mechanical treatment on IGC susceptibility of AA 5083 alloy, in: J. Grandfield (Ed.) *Light Metals 2014*, Springer Cham, 2014, pp. 297-302.

- [91] R. Zhang, Y. Qiu, Y. Qi, N. Birbilis, A closer inspection of a grain boundary immune to intergranular corrosion in a sensitised Al-Mg alloy, *Corrosion Science*, 133 (2018) 1-5.
- [92] Z. Li, D. Yi, C. Tan, B. Wang, Investigation of the stress corrosion cracking behavior in annealed 5083 aluminum alloy sheets with different texture types, *Journal of Alloys and Compounds*, 817 (2020) <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152690>.
- [93] Y. Zhao, M.N. Polyakov, M. Mecklenburg, M.E. Kassner, A.M. Hodge, The role of grain boundary plane orientation in the β phase precipitation of an Al-Mg alloy, *Scripta Materialia*, 89 (2014) 49-52.
- [94] R. Jones, D. Baer, M. Danielson, J. Vetrano, Role of Mg in the stress corrosion cracking of an Al-Mg alloy, *Metallurgical and Materials Transactions A*, 32 (2001) 1699-1711.
- [95] C.B. Crane, R.G. Kelly, R.P. Gangloff, Crack chemistry control of intergranular stress corrosion cracking in sensitized Al-Mg, *Corrosion*, 72 (2016) 242-263.
- [96] S.G. Pantelakis, A. Kermanidis, Effect of corrosion on the mechanical behaviour of aircraft aluminum alloys, in: *Corrosion control in the aerospace industry*, Elsevier, 2009, pp. 67-108.
- [97] G. Svenningsen, J.E. Lein, A. Bjørgum, J.H. Nordlien, Y. Yu, K. Nisancioglu, Effect of low copper content and heat treatment on intergranular corrosion of model AlMgSi alloys, *Corrosion Science*, 48 (2006) 226-242.
- [98] G. Svenningsen, M.H. Larsen, J.H. Nordlien, K. Nisancioglu, Effect of high temperature heat treatment on intergranular corrosion of AlMgSi (Cu) model alloy, *Corrosion Science*, 48 (2006) 258-272.
- [99] F.-l. Zeng, Z.-l. Wei, J.-f. Li, C.-x. Li, T. Xing, Z. Zhang, Z.-q. Zheng, Corrosion mechanism associated with Mg₂Si and Si particles in Al-Mg-Si alloys, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 21 (2011) 2559-2567.
- [100] M. Zhu, B. Zhao, Y. Yuan, S. Guo, J. Pan, Effect of solution temperature on the corrosion behavior of 6061-T6 aluminum alloy in NaCl solution, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 29 (2020) 4725-4732.
- [101] S. Kairy, P. Rometsch, C. Davies, N. Birbilis, The influence of copper additions and aging on the microstructure and metastable pitting of Al-Mg-Si alloys, *Corrosion*, 71 (2015) 1304-1307.
- [102] V. Guillaumin, G. Mankowski, Influence of overaging treatment on localized corrosion of Al 6056, *Corrosion*, 56 (2000) 12-23.
- [103] G. Svenningsen, M.H. Larsen, J.C. Walmsley, J.H. Nordlien, K. Nisancioglu, Effect of artificial aging on intergranular corrosion of extruded AlMgSi alloy with small Cu content, *Corrosion Science*, 48 (2006) 1528-1543.
- [104] M.H. Larsen, J.C. Walmsley, O. Lunder, K. Nisancioglu, Effect of excess silicon and small copper content on intergranular corrosion of 6000-series aluminum alloys, *Journal of the electrochemical society*, 157 (2009) C61 DOI 10.1149/1141.3261804.
- [105] W.J. Liang, P. Rometsch, L. Cao, N. Birbilis, General aspects related to the corrosion of 6xxx series aluminium alloys: Exploring the influence of Mg/Si ratio and Cu, *Corrosion science*, 76 (2013) 119-128.
- [106] M. Løvøy, Microstructural Analysis of Additive Manufactured Walls of AA5083 and AA4020 alloys produced by Cold Metal Transfer, in, 2018.
- [107] H.M. Khan, G. Özer, M.S. Yilmaz, E. Koc, Corrosion of additively manufactured metallic components: a review, *Arabian Journal for Science and Engineering*, (2022) 1-26.
- [108] J. Bai, H. Ding, J. Gu, X. Wang, H. Qiu, Porosity evolution in additively manufactured aluminium alloy during high temperature exposure, in: *IOP conference series: Materials science and engineering*, IOP Publishing, 2017, pp. 012045.
- [109] C. Örnek, Additive manufacturing—a general corrosion perspective, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 53 (2018) 531-535.
- [110] H. Torbati-Sarraf, S.A. Torbati-Sarraf, N. Chawla, A. Poursaee, A comparative study of corrosion behavior of an additively manufactured Al-6061 RAM2 with extruded Al-6061 T6, *Corrosion Science*, 174 (2020) 108838.
- [111] A. Leon, A. Shirizly, E. Aghion, Corrosion behavior of AlSi10Mg alloy produced by additive manufacturing (AM) vs. its counterpart gravity cast alloy, *Metals*, 6 (2016) 148.

- [112] R.I. Revilla, J. Liang, S. Godet, I. De Graeve, Local corrosion behavior of additive manufactured AlSiMg alloy assessed by SEM and SKPFM, *Journal of The Electrochemical Society*, 164 (2016) C27.
- [113] T. Rubben, R.I. Revilla, I. De Graeve, Influence of heat treatments on the corrosion mechanism of additive manufactured AlSi10Mg, *Corrosion Science*, 147 (2019) 406-415.
- [114] N. Hutasoit, M.A. Javed, R.A.R. Rashid, S. Wade, S. Palanisamy, Effects of build orientation and heat treatment on microstructure, mechanical and corrosion properties of Al6061 aluminium parts built by cold spray additive manufacturing process, *International Journal of Mechanical Sciences*, 204 (2021) 106526 <https://doi.org/10.1016/j.ijmecsci.102021.106526>.
- [115] S. Kumar, M. Kumar, N. Jindal, Overview of cold spray coatings applications and comparisons: a critical review, *World Journal of Engineering*, 17 (2020) 27-51.
- [116] P. Fathi, M. Rafieazad, E. Mohseni-Sohi, M. Sanjari, H. Pirgazi, B.S. Amirkhiz, M. Ghoncheh, A. Nasiri, M. Mohammadi, Corrosion performance of additively manufactured bimetallic aluminum alloys, *Electrochimica Acta*, 389 (2021) <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2021.138689>.
- [117] A.S. Azar, A. Lekatou, M.F. Sunding, J.S. Graff, N. Tzima, S. Diplas, Corrosion performance and degradation mechanism of a bi-metallic aluminum structure processed by wire-arc additive manufacturing, *npj Materials Degradation*, 5 (2021) 1-15.
- [118] M. Vishnukumar, R. Pramod, A.R. Kannan, Wire arc additive manufacturing for repairing aluminium structures in marine applications, *Materials Letters*, 299 (2021) 130112 <https://doi.org/10.1016/j.matlet.132021.130112>.
- [119] Γ. Τόκας, Μέτρηση μεγέθους κόκκου κράμματος αλουμινίου Al 6060 με χημική προσβολή και ανοδίαση, in: *Χημικών Μηχανικών Αριστοτέλειο Πανεπιστήμιο Θεσσαλονίκης* 2016.
- [120] I.-K. Choi, S.-H. Cho, S.-J. Kim, Y.-S. Jo, S.-H. Kim, Improved corrosion resistance of 5xxx aluminum alloy by homogenization heat treatment, *Coatings*, 8 (2018) <https://doi.org/10.3390/coatings8010039>
- [121] M. Umar, P. Sathiya, Influence of melting current pulse duration on microstructural features and mechanical properties of AA5083 alloy weldments, *Materials Science and Engineering: A*, 746 (2019) 167-178.
- [122] D.C. Ramachandran, S.P. Murugan, Y.-M. Kim, D. Kim, G.-G. Kim, D.-G. Nam, C. Jeong, Y. Do Park, Effect of microstructural constituents on fusion zone corrosion properties of GMA welded AA 5083 with novel Al–Mg welding wires of high Mg contents, *Metals and Materials International*, 26 (2020) 1341-1353.
- [123] J. Seong, F. Yang, F. Scheltens, G. Frankel, N. Sridhar, Influence of the altered surface layer on the corrosion of AA5083, *Journal of The Electrochemical Society*, 162 (2015) C209.
- [124] Y.-K. Yang, T. Allen, Direct visualization of β phase causing intergranular forms of corrosion in Al–Mg alloys, *Materials Characterization*, 80 (2013) 76-85.
- [125] O. Engler, K. Kuhnke, J. Hasenclever, Development of intermetallic particles during solidification and homogenization of two AA 5xxx series Al-Mg alloys with different Mg contents, *Journal of Alloys and Compounds*, 728 (2017) 669-681.
- [126] A. Halap, T. Radetić, M. Popović, E. Romhanji, Study of homogenization treatments of cast 5xxx series Al-Mg-Mn alloy modified with Zn, in: *Light Metals 2012*, Springer, 2012, pp. 387-392.
- [127] J. Wang, H. Nishimura, S. Katayama, M. Mizutani, Evaporation phenomena of magnesium from droplet at welding wire tip in pulsed MIG arc welding of aluminium alloys, *Science and Technology of Welding and Joining*, 16 (2011) 418-425.
- [128] M.N. Amado, F. Daroqui, Revision of the solvus limit of Al-Mg₂Si pseudo binary phase diagram, *Procedia Materials Science*, 8 (2015) 1079-1088.
- [129] Y. Wu, J. Xiong, R. Lai, X. Zhang, Z. Guo, The microstructure evolution of an Al–Mg–Si–Mn–Cu–Ce alloy during homogenization, *Journal of Alloys and Compounds*, 475 (2009) 332-338.

- [130] D. Wang, H. Zhang, H. Nagaumi, X. Li, J. Cui, Microstructural Refinement and α -Dispersoid Evolution in Direct-Chill Cast Al–Mg–Si–Fe Alloy, *Advanced Engineering Materials*, 22 (2020) <https://doi.org/10.1002/adem.202000517>.
- [131] A. Lekatou, A.K. Sfikas, C. Petsa, A.E. Karantzalis, Al-Co alloys prepared by vacuum arc melting: Correlating microstructure evolution and aqueous corrosion behavior with Co content, *Metals*, 6 (2016) 46, <https://doi.org/10.3390/met6030046>.
- [132] J.E. Hatch, Aluminum: properties and physical metallurgy, in, Aluminum Association Inc. and ASM International, 1984, pp. 58-104.
- [133] A. Aballe, M. Bethencourt, F. Botana, M. Cano, M. Marcos, Localized alkaline corrosion of alloy AA5083 in neutral 3.5% NaCl solution, *Corrosion Science*, 43 (2001) 1657-1674.
- [134] K. Jafarzadeh, T. Shahrabi, M. Hosseini, Effect of cathodic polarisation on pitting corrosion of AA5083-H321 aluminium–magnesium alloy in stagnant 3· 5% NaCl solution, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, 44 (2009) 144-148.
- [135] L.J. Korb, *Metals Handbook: Corrosion*, (1987).
- [136] M.L.C. Lim, R.G. Kelly, J.R. Scully, Overview of intergranular corrosion mechanisms, phenomenological observations, and modeling of AA5083, *Corrosion*, 72 (2016) 198-220.
- [137] M. Kral, A crystallographic identification of intermetallic phases in Al–Si alloys, *Materials Letters*, 59 (2005) 2271-2276.
- [138] T. Radetić, M. Popović, A. Alil, B. Markoli, I. Naglič, E. Romhanji, Effect of homogenization temperature on microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Si alloy containing low-melting point elements, *Journal of Alloys and Compounds*, 902 (2022) 163719 <https://doi.org/163710.161016/j.jallcom.162022.163719>.
- [139] F. Zupanič, M. Steinacher, S. Žist, T. Bončina, Microstructure and properties of a novel Al-Mg-Si alloy aa 6086, *Metals*, 11 (2021) 368, <https://doi.org/310.3390/met11020368>.
- [140] L. Tan, T. Allen, Effect of thermomechanical treatment on the corrosion of AA5083, *Corrosion Science*, 52 (2010) 548-554.
- [141] N. Birbilis, R. Buchheit, Investigation and discussion of characteristics for intermetallic phases common to aluminum alloys as a function of solution pH, *Journal of the Electrochemical Society*, 155 (2008) C117, DOI: 110.1149/1141.2829897.
- [142] A. Lekatou, D. Sioulas, A. Karantzalis, D. Grimanelis, A comparative study on the microstructure and surface property evaluation of coatings produced from nanostructured and conventional WC–Co powders HVOF-sprayed on Al7075, *Surface and Coatings Technology*, 276 (2015) 539-556.
- [143] A. Lekatou, A. Poulia, H. Mavros, A. Karantzalis, Thermal treatment, sliding Wear and saline corrosion of Al in situ reinforced with Mg₂Si and ex situ reinforced with TiC particles, *Journal of Materials Engineering and Performance*, 27 (2018) 5030-5039.
- [144] C. Stickels, R. Bush, Precipitation in the system Al-0.05 wt pct Fe, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2 (1971) 2031-2042.
- [145] R. Foley, Localized corrosion of aluminum alloys—a review, *Corrosion*, 42 (1986) 277-288.
- [146] T.J. Leclère, R.C. Newman, Self-regulation of the cathodic reaction kinetics during corrosion of AlCu alloys, *Journal of the Electrochemical Society*, 149 (2002) B52.
- [147] G. Frankel, Pitting corrosion of metals: a review of the critical factors, *Journal of the Electrochemical society*, 145 (1998) 2186, DOI 2110.1149/2181.1838615.