

# Chemisch-mechanische Charakterisierung der kriechbeständigen bariumhaltigen Mg-Al-Ca-Legierung DieMag422

Quasistatisches und zyklisches Verformungsverhalten in unterschiedlichen Korrosionszuständen\*

*Philipp Wittke, Martin Klein und Frank Walther, Dortmund*

Der Einfluss von Korrosion auf die Mikrostruktur und die damit einhergehenden mechanischen Eigenschaften der kriechbeständigen bariumhaltigen Mg-Al-Ca-Legierung DieMag422 wurden untersucht. Zur Bewertung des Korrosionsverhaltens wurden potenziodynamische Polarisationsmessungen und Immersionsversuche in pH7 mit und ohne Natriumchlorid durchgeführt. Die Korrosionsmechanismen wurden an Proben mit definierten Korrosionszuständen mikrostrukturell im REM analysiert. Die Festigkeits- und Verformungseigenschaften nichtkorrodierter und korrodierter Proben wurden in quasistatischen Zugversuchen verglichen, wobei ein signifikanter Abfall der Zugfestigkeit und Bruchdehnung mit steigendem Grad an korrosiver Schädigung festgestellt wurde. Die Ermüdungseigenschaften wurden in mehrstufigen und einstufigen Versuchen mithilfe von Hysteresis-, Temperatur- und elektrischen Widerstandsmessungen für verschiedene Korrosionszustände charakterisiert. Der Laststeigerungsversuch ermöglicht eine Abschätzung der Dauerfestigkeit und die Bestimmung der zum Bruch führenden Spannungsamplitude mit einer Probe. Die Ermüdungsergebnisse belegen einen signifikanten Abfall der Dauerfestigkeit und Bruchspannungsamplitude mit steigendem Korrosionsgrad. Die eingesetzten Messverfahren erlauben gleichermaßen die Charakterisierung der Ermüdungseigenschaften und die Darstellung des aktuellen Ermüdungszustands. Die thermische und elektrische Werkstoffreaktion verhält sich proportional zur zyklischen plastischen Verformung und bietet die Möglichkeit den aktuellen Ermüdungszustand von Bauteilen selbst unter Betriebsbedingungen im Sinne eines Condition-Monitorings zu bewerten.

Aufgrund ihrer geringen Dichte und guten spezifischen Festigkeiten besitzen Magnesiumlegierungen ein hohes Leichtbaupo-

tenzial [1]. Allerdings stellt ihre geringe Korrosionsbeständigkeit bei pH-Werten kleiner 8,5, insbesondere in Anwesenheit von Chlorid-Ionen, eine große Einschränkung für den breiten industriellen Einsatz dar [2]. Besonders negativ wirkt sich Korrosion auf die Lebensdauer aus, wenn sie

mit überlagerter mechanischer Beanspruchung auftritt. Untersucht wurde die Auswirkung korrosiver Vorschädigung auf die Mikrostruktur und die zugehörigen mechanischen Eigenschaften unter quasistatischer und zyklischer Beanspruchung für die neu entwickelte bariumhaltige Mg-Al-

\* Dieser Beitrag wurde auszugsweise auf der Tagung Werkstoffprüfung 2012 präsentiert

Ca-Legierung DieMag422. Im Fokus der Untersuchungen standen die Ermittlung und quantitative Beschreibung des Zusammenhangs zwischen dem Korrosionszustand und dem mikrostrukturbasierten Verformungsverhalten bzw. der Restlebensdauer.

**Werkstoff**

Die Untersuchungen wurden an der Magnesiumlegierung DieMag422 durchgeführt, die nominell 4 wt.-% Aluminium, 2 wt.-% Barium und 2 wt.-% Calcium enthält. Zum Abguss der Legierung wurde am Magnesium Innovations Center (MagIC) ein weiterentwickeltes Tütenguss-Verfahren angewandt. Die Schmelze wird dabei in eine vorgewärmte Stahlkokille gegossen,

wobei die Temperatur oberhalb der Liquidustemperatur gehalten wird, um eine homogene Verteilung der Legierungselemente zu gewährleisten. Die Kokille wird anschließend mit definierter Geschwindigkeit in ein Wasserbad abgesenkt, wodurch eine Erstarrung vom Kokillenboden her einsetzt. Dabei wird stetig Schmelze nachspeist, die über der Erstarrungsfront nachläuft. Die mit diesem Gießverfahren hergestellten Gussteile zielen auf ein fehlerfreies Gefüge ab.

Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen (Bilder 1a und 1b) und EDX-Untersuchungen zeigen, dass das Gefüge aus drei Phasen besteht. An den Korngrenzen der primären  $\alpha$ -Mg-Phase scheiden sich eine kompakte Ba-reiche Phase und eine lamellare Ca-reiche Phase aus. Der mi-

crostrukturelle Aufbau der DieMag422-Legierung ähnelt dem der mittels Kokillenguss hergestellten Magnesiumlegierung AXJ530, bestehend aus 4,4 wt.-% Al, 2,6 wt.-% Ca und 0,15 wt.-% Sr [3], für die ebenfalls die Ausscheidung einer eutektischen interdendritischen  $\alpha$ -Mg-Phase in lamellarer Form beschrieben wird, innerhalb derer sich die  $(Mg, Al)_2Ca$ -Phase befindet.

Mithilfe der REM-Aufnahmen war zwischen den Gefügen aus dem Rand- und mittleren Bereich der Gussmassel ( $d = 105\text{ mm}$ ) kein Unterschied in Bezug auf Phasenverteilungen bzw. Korngrößen erkennbar. Im Randbereich der Gussmassel wurden mittels bildanalytischer Auswertemethoden als Bestandteile 5,0 Fl.-% Ba-reiche Phase, 10,8 Fl.-% Ca-reiche Phase und als Rest  $\alpha$ -Mg-Phase bestimmt. Die Phasenanteile aus dem mittleren Bereich der Massel weichen mit Werten von 5,1 Fl.-% Ba-reicher und 9,6 Fl.-% Ca-reicher Phase nur geringfügig vom Randbereich ab. Im Gegensatz zu den mikroskopischen Gefügeuntersuchungen zeigten Mikrohärtemessungen eine Ortsabhängigkeit. Während im Randbereich der Gussmassel die Mikrohärtigkeit der Ba-reichen Phase (222 HV 0,005) niedriger ist als im mittleren Bereich (353 HV 0,005), liegt die Mikrohärtigkeit der Ca-reichen Phase (116 HV 0,005) höher als im mittleren Bereich (78 HV 0,005). Die  $\alpha$ -Mg-Phase weist am Rand und im Zentrum der Massel dieselbe Mikrohärtigkeit (67 HV 0,005) auf. Die Ortsabhängigkeit der Mikrohärtigkeit für die Ba-

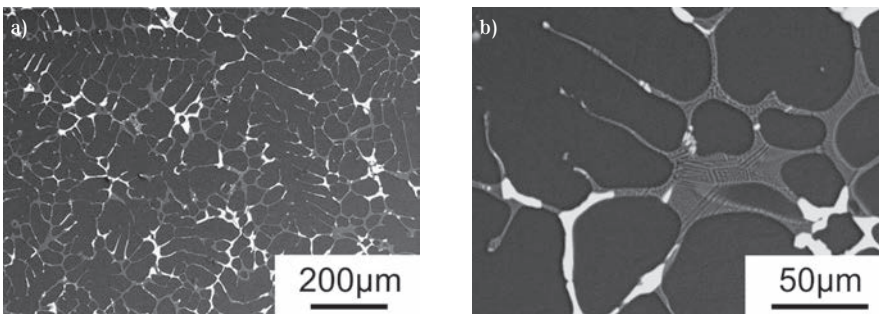


Bild 1. REM-Aufnahmen der DieMag422-Legierung im Ausgangszustand, a) Übersicht, b) Detail

Figure 1. SEM images of the DieMag422 alloy in the as-delivered condition, a) Overview, b) Detail

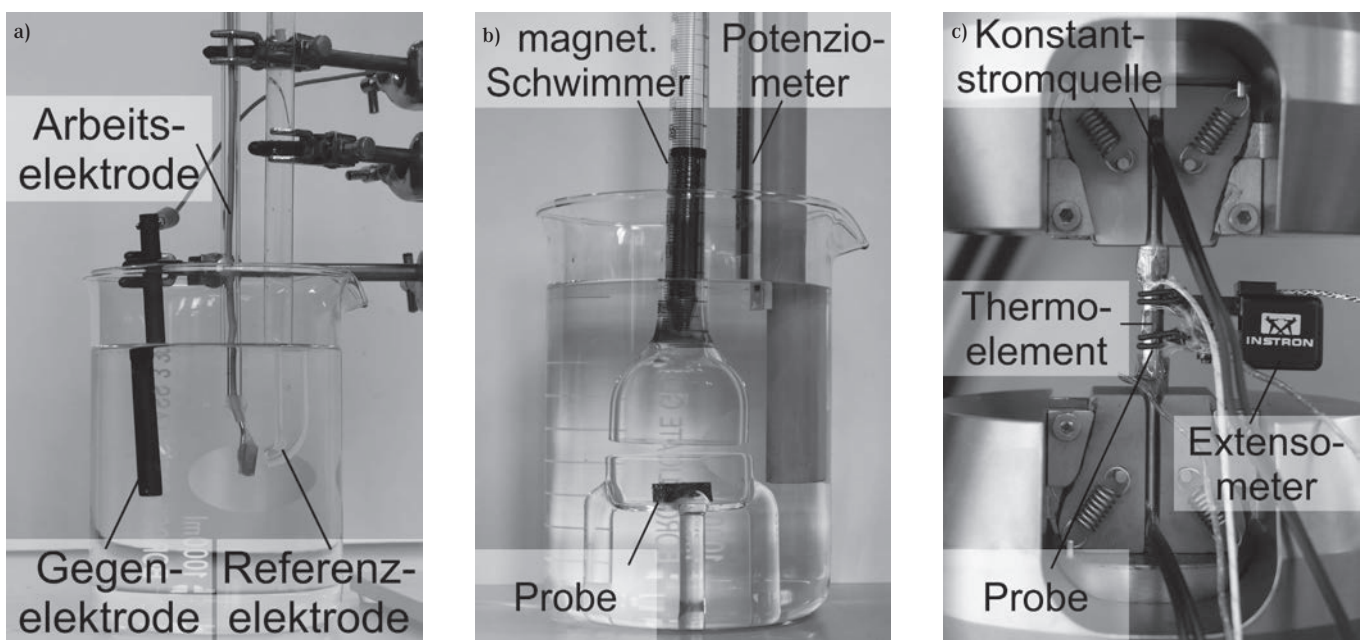


Bild 2. Versuchsaufbauten für elektrochemische (a, b) und mechanische (c) Untersuchungen

Figure 2. Experimental setup for electrochemical (a, b) and mechanical (c) investigations

und Ca-reichen Phasenanteile wird durch die gegenseitig integrale Bestimmung der Makrohärte kompensiert, die über den Maselquerschnitt ( $53 \pm 2$  HV 10) nahezu konstant ist. Zur Gewährleistung der Vergleichbarkeit der Ergebnisse wurden sowohl für die Korrosions- als auch für die Verformungsuntersuchungen unter quasistatischer und zyklischer Beanspruchung ausschließlich Proben aus dem Randbereich der Gussmasse entnommen.

### Versuchsaufbau und -parameter

Das Korrosionsverhalten wurde anhand von potenziodynamischen Polarisationsmessungen und Immersionsversuchen (Tauchversuchen) in bidestilliertem Wasser mit pH7 und in 0,1 molarer NaCl-Lösung mit pH7 untersucht, wobei die pH-Werte mit einer 0,1 molaren Kaliumhydroxid(KOH)-Lösung eingestellt wurden. Für die potenziodynamischen Polarisationsmessungen wurde eine Standard-Dreielektrodenzelle mit einer gesättigten Kalomel-Elektrode (GKE) als Referenzelektrode, einer Graphitelektrode als Gegenelektrode und einer DieMag422-Probe als Arbeitselektrode verwendet (Bild 2a). Vor jeder Polarisationsmessung wurde der Elektrolyt 30 min mit Argon gespült und anschließend das Ruhepotenzial ebenfalls 30 min lang aufgenommen. Die Messungen wurden mit einem Potenziostat (Fa. Gamry, Typ PCI 4300) mit einer Scanrate von 0,8 mV/s durchgeführt. Für die Immersionsversuche wurde der von

Song et al. [4] vorgestellte Versuchsaufbau in leicht modifizierter Form eingesetzt. Die spezifische Wasserstoffentwicklung wurde mit einem am Fachgebiet Werkstoffprüftechnik (WPT) der TU Dortmund entwickelten Messsystem zur kontinuierlichen Füllstandsmessung, basierend auf einem magnetischem Schwimmer in Kombination mit einem Potenziometer, ermittelt (Bild 2b). Die Proben für die mechanischen Verformungsuntersuchungen wurden für eine Stunde bzw. 24 Stunden in bidestilliertem Wasser mit pH7 und für 24 Stunden in 0,1 molarer NaCl-Lösung mit pH7 vorkorrodieren.

Zugversuche zur Ermittlung der quasi statischen Eigenschaften wurden an einem Universalprüfsystem (Fa. Instron, Typ 3369,  $F_{\max} = 50$  kN) mit einer Dehngeschwindigkeit von  $\dot{\epsilon} = 2,5 \times 10^{-4}$  1/s bei Raumtemperatur durchgeführt. Für die Untersuchung des Ermüdungsverhaltens wurden die Proben in kontinuierlichen Laststeigerungsversuchen und Einstufenversuchen mit einer dreieckförmigen Last-Zeit-Funktion bei einem Spannungsverhältnis von  $R = -1$  und einer Frequenz von  $f = 10$  Hz bei Raumtemperatur beansprucht. Als Werkstoffreaktionsgrößen wurden plastische Dehnungsänderungen sowie verformungsinduzierte Temperatur- und elektrische Widerstandsänderungen der Magnesiumlegierung erfasst, vgl. [5]. Neben einem taktilen Extensometer zur Dehnungsmessung, auf Basis derer aus Spannung-Dehnung-Hysteresen die plastische Dehnungsamplitude  $\epsilon_{a,p}$  berechnet wurde, dienten auf der Probenoberfläche applizierte Thermoelemente

der Detektion der durch plastische Verformungsvorgänge induzierten Temperaturänderung  $\Delta T$ . Zudem wurde eine Gleichstrompotenzialsonde an die Probe angekoppelt und die durch verformungsinduzierte Mikrostrukturveränderung hervorgerufene elektrische Widerstandsänderung  $\Delta R$  der Magnesiumprobe als Funktion der Lastspielzahl hochauflösend gemessen.

Da für die neu entwickelte Magnesiumlegierung DieMag422 weder quasistatische noch zyklische Werkstoffeigenschaften vorlagen, wurde im Anschluss an die Zugversuche zunächst die Dauerfestigkeit für  $2 \times 10^6$  Lastwechsel in Laststeigerungsversuchen abgeschätzt [6] und weiterführend in Einstufenversuchen validiert. Bild 2c zeigt eine in das für die Ermüdungsexperimente verwendete servohydraulische Prüfsystem (Fa. Instron, Typ 8872,  $F_{\max} = 10$  kN) eingespannte Probe mit angebrachten physikalischen Messsensoren zur Erfassung der Dehnungs-, Temperatur- und Widerstandsänderungen als Werkstoffreaktionen auf die Ermüdungsbeanspruchung. Nach der Applikation der Messsensoren auf der Probenoberfläche und der Einstellung eines Wärmeausgleichs entlang der Probe wurde die Umgebungstemperatur im Prüfraum während der Versuche überwacht, um thermische Störeinflüsse zu vermeiden.

Die Probenform für die quasistatischen und zyklischen Untersuchungen ist in Bild 3a schematisch dargestellt. Die Proben wurden mithilfe konventioneller metallbearbeitender Fertigungsverfahren aus der Gussmasse gefertigt (Bild 3b).

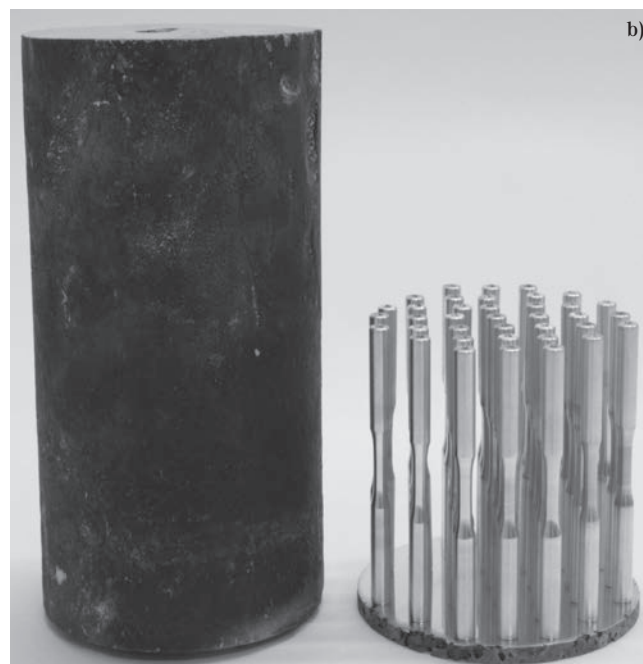
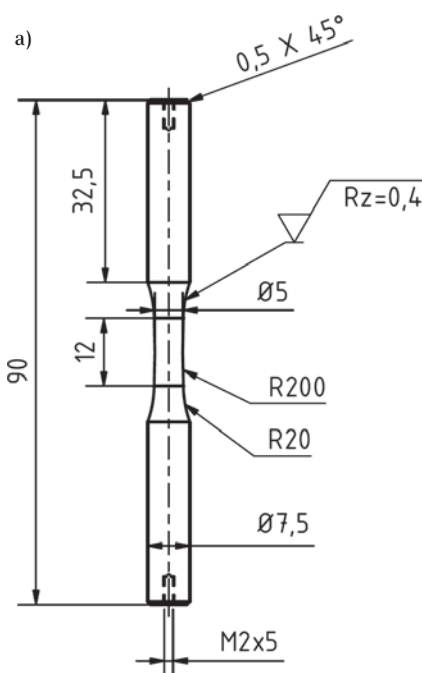


Bild 3. a) Probenform für mechanische Untersuchungen, b) Probenentnahme aus der Gussmasse (b)

Figure 3. a) Specimen geometry for mechanical investigations, b) Specimen preparation from ingot (b)

**Ergebnisse**

**Korrosionseigenschaften.** Bild 4a zeigt die Stromdichte-Potenzial(i-U)-Kurven von DieMag422 in pH7 und 0,1 molarer NaCl-Lösung. Als Referenz sind zudem die i-U-Kurven der im Druckgussverfahren hergestellten Magnesiumlegierung AZ91D dargestellt, die als Standardlegierung im Automobilbau eingesetzt wird [7]. Die i-U-Kurve ist grundsätzlich durch einen anodischen und einen kathodischen Ast gekennzeichnet. Die Korrosionsstromdichte, die charakteristisch für das Korrosionsverhalten ist, wird durch die asymptotische Annäherung der anodischen und kathodischen Äste mittels Tafelgeraden und durch die Bestimmung des Schnittpunkts ermittelt. Variationen in der Form bzw. der Neigung der Äste verursachen Abweichungen bei der Berechnung der Korrosionsstromdichte. Zur Minimierung dieser Abweichungen wurde die Software „Gamry Echem Analyst“ genutzt, mit der die Korrosionsstromdichten modellbasiert berechnet werden können und somit von dem Auswertenden unabhängig sind.

Die ermittelten Korrosionsstromdichten  $i_{kor}$  in pH7 betragen für DieMag422  $2,5 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  und für AZ91D (Druckguss)  $8,6 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$ . Mithilfe des Faraday'schen Gesetzes wurden die Korrosionsraten  $\dot{m}_{kor}$  zu  $0,001 \text{ g/(cm}^2 \times \text{a)}$  für DieMag422 und  $0,034 \text{ g/(cm}^2 \times \text{a)}$  für AZ91D berechnet. Die Korrosionsstromdichten in 0,1 molarer NaCl-Lösung steigen für DieMag422 auf  $119 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  und für AZ91D auf  $7,4 \times 10^{-6} \text{ A/cm}^2$  an. Die entsprechenden Korrosionsraten ergeben sich zu  $0,473 \text{ g/(cm}^2 \times \text{a)}$  für DieMag422 und  $0,029 \text{ g/(cm}^2 \times \text{a)}$  für AZ91D. Demzufolge weist die DieMag422-Legierung gegenüber der AZ91D-Legierung in pH7 eine niedrigere Anfälligkeit gegen Korrosion auf, wohingegen ihre Korrosionsneigung in 0,1 molarer NaCl-Lösung sehr viel stärker ausgeprägt ist.

In Bild 4b ist die spezifische Wasserstoffentwicklung, die während der Immersion von DieMag422 in pH7 und 0,1 molarer NaCl-Lösung entsteht, über der Zeit aufgetragen. Wie zu erwarten, entsteht bei der Korrosion im natriumchloridhaltigen Medium innerhalb kurzer Zeit deutlich mehr Wasserstoff als in pH7. Außerdem ist ersichtlich, dass die spezifische Wasserstoffentwicklung in 0,1 molarer NaCl-Lösung zunächst einem exponentiellen Verlauf bis ca.  $t = 20 \text{ h}$  folgt und im Anschluss annähernd linear steigt. Aus diesem Grund können zwei unterschiedliche Korrosionsraten aus dem Immersionsversuch in 0,1 mola-

rer NaCl-Lösung für den Versuchsbeginn bis 20 h und den Zeitraum danach ermittelt werden: Die ermittelte Korrosionsrate  $\dot{m}_{kor}$  beträgt  $0,33 \text{ g/(cm}^2 \times \text{a)}$  bis 20 h und danach  $2,66 \text{ g/(cm}^2 \times \text{a)}$ . Die spezifische Wasserstoffentwicklung in bidestilliertem Wasser mit pH7 ist linear über den Versuchszeitraum und die Korrosionsrate beträgt  $0,022 \text{ g/(cm}^2 \times \text{a)}$ .

Rasterelektronenmikroskopische (REM) Aufnahmen der DieMag422-Legierung nach potenziodynamischen Polarisationsmes-

sungen in pH7 zeigen deutlich einen selektiven korrosiven Angriff der lamellaren Ca-reichen Phase (Bild 5a). Der korrosive Angriff konzentriert sich dabei insbesondere auf die Grenzfläche zwischen der  $\alpha$ -Mg-Phase und der lamellaren Ca-reichen Phase (Bild 5b). Die  $\alpha$ -Mg-Phase sowie die kompakte Ba-reiche Phase weisen hingegen keinen nachweisbaren Korrosionsangriff auf.

**Mechanische Eigenschaften.** In quasi-statischen Zugversuchen mit der Dehngeschwindigkeit  $\dot{\epsilon} = 2,5 \times 10^{-4} \text{ 1/s}$  wurden der

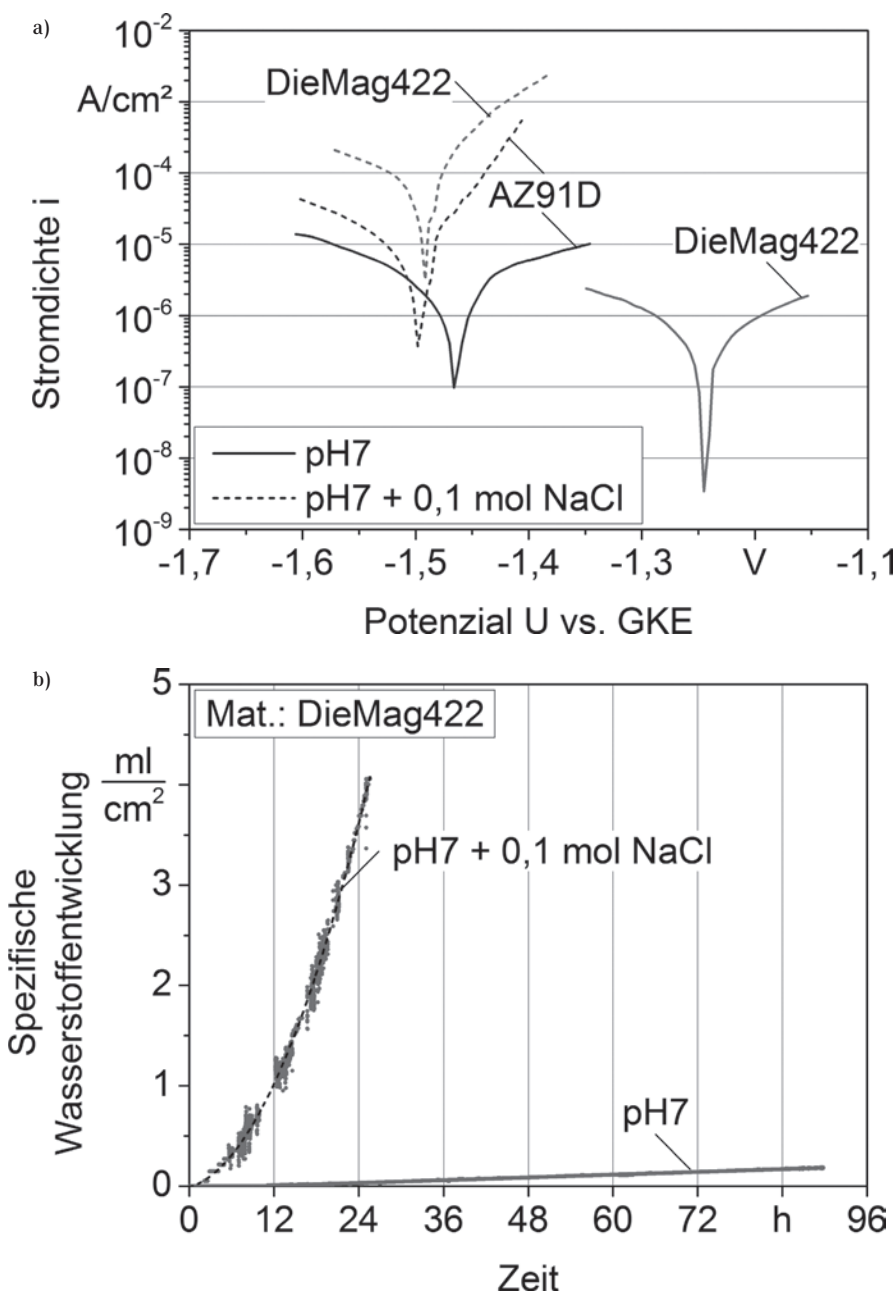


Bild 4. Korrosionsversuche in pH7 und 0,1 molarer NaCl-Lösung, a) potenziodynamische Polarisationsmessungen, b) Immersionsversuche

Figure 4. Corrosion tests in pH7 and 0.1 molar NaCl solution, a) potentiodynamic polarization measurements, b) immersion tests

E-Modul, die Dehngrenze  $R_{p0,01}$ , die Zugfestigkeit  $R_m$  und die Totaldehnung  $A_t$  für nichtkorrodierte und vorkorrodierte DieMag422-Proben ermittelt (Tabelle 1). Mit zunehmendem Grad an korrosiver Vorschädigung nehmen die Werte für Zugfestigkeit bzw. Totaldehnung um bis zu 12 % bzw. 24 % ab. Die zugehörigen Verfestigungskurven sind in einem

Nennspannung-Totaldehnung( $\sigma_n$ - $\epsilon_t$ )-Diagramm in Bild 6 gegenübergestellt. Im Kurvenverlauf der nichtkorrodierten sowie der für 24 h in 0,1 molarer NaCl-Lösung vorkorrodierten Probe ist bei einer Nennspannung von ca. 15 MPa eine Steigungsänderung des Kurvenverlaufs zu erkennen. Als Ursache ist von verformungsinduzierter Zwillingsbildung

auszugehen (vgl. [8]), die noch näher untersucht werden wird, jedoch keinen Einfluss auf den weiteren Verlauf ausübt.

In Bild 7a sind für einen kontinuierlichen Laststeigerungsversuch (LSV) einer nichtkorrodierten DieMag422-Probe die Spannungsamplitude  $\sigma_a$  als Regelgröße sowie als Werkstoffreaktionsgrößen auf die mechanische Beanspruchung die aus Spannung-Dehnung-Hysteresen ermittelte plastische Dehnungsamplitude  $\epsilon_{a,p}$ , die verformungsinduzierte Temperaturänderung  $\Delta T$  sowie die auf Mikrostrukturveränderungen beruhende elektrische Widerstandsänderung  $\Delta R$  als Funktionen der Lastspielzahl  $N$  dargestellt. Die Position der applizierten Sensoren an der Probe ist schematisch in Bild 7b zu erkennen. Um den Einfluss der auslagerungsbedingt auf der Magnesiumoberfläche gebildeten Korrosionsschichten auf die Temperaturmessung gegenüber nichtkorrodierten Probenoberflächen auszuschließen, wurde  $\Delta T$  nur in der Probenmitte detektiert. Ausgehend von der Startspannungsamplitude  $\sigma_{a,Start} = 10$  MPa wird die Spannungsamplitude  $\sigma_a$  kontinuierlich mit der Steigung  $d\sigma_a/dN = 8$  MPa/ $10^4$  bis zum Probenbruch erhöht. Die plastische Dehnungsamplitude  $\epsilon_{a,p}$  nimmt mit der Lastspielzahl annähernd linear bis ca.  $N = 4 \times 10^4$  ( $\sigma_a = 46$  MPa) und danach etwas steiler ansteigend bis  $N = 7,3 \times 10^4$  zu, bevor der exponentielle Anstieg den Probenbruch ankündigt. Die Temperaturänderung  $\Delta T$  steigt bis  $N = 3 \times 10^4$  ( $\sigma_a = 38$  MPa) leicht und danach steiler an. Die elektrische Widerstandsänderung fällt bis  $N = 4 \times 10^4$  leicht ab und steigt nach diesem Minimum bis zum Versuchsende an, ab  $N = 7,1 \times 10^4$  einem ausgeprägten exponentiellen Verlauf folgend. Der exponentielle  $\Delta R$ -Anstieg gibt den frühesten und markantesten Hinweis auf das Werkstoffversagen bei  $\sigma_a = 72$  MPa nach  $N_B = 7,4 \times 10^4$ , so dass ab der Indikation ca. 4 % Restlebensdauer verbleiben.

Im Folgenden werden die in Laststeigerungsversuchen ermittelten physikalischen Messgrößen und die Lebensdauer der nichtkorrodierten Probe mit denen vorkorrodierten Proben (1 h bzw. 24 h in pH7 und 24 h in 0,1 molarer NaCl-Lösung) verglichen, um den Einfluss der Korrosion auf die Ermüdungseigenschaften der DieMag422-Legierung zu bewerten. Die Auslagerung für 1 h in pH7 führt hinsichtlich Lebensdauer zu keiner nennenswerten Veränderung. Die Bruchlastspielzahl ist mit  $N_B = 7,2 \times 10^4$  etwa 3 % geringer als im nichtkorrodierten Zustand und die sich unmittelbar vor Probenbruch einstellenden

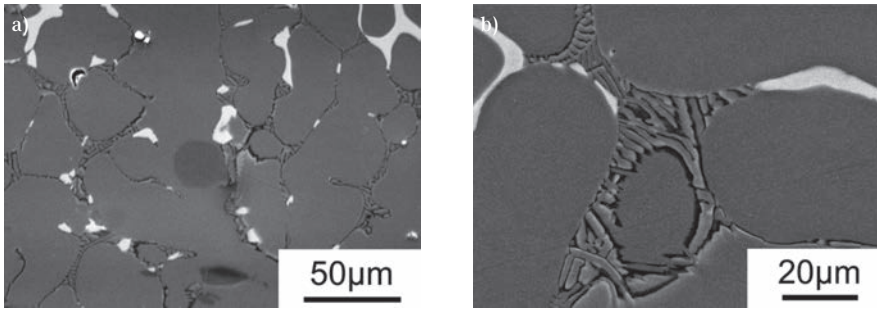


Bild 5. REM-Aufnahmen der DieMag422-Legierung nach potenziodynamischen Polarisationsmessungen (pH7), a) Übersicht, b) Detail

Figure 5. SEM images of the DieMag422 alloy after potentiodynamic polarization measurements (pH7), a) overview, b) detail

Probe	E-Modul [MPa]	$R_{p0,01}$ [MPa]	$R_m$ [MPa]	$A_t$ [%]
nichtkorrodiert	44,437	15	122	1,72
pH7, 24 h	43,074	17	112	1,35
pH7 + 0,1 mol NaCl, 24 h	45,234	15	107	1,30

Tabelle 1. Mechanische Eigenschaften nichtkorrodiertes und vorkorrodiertes DieMag422-Proben unter quasistatischer Beanspruchung

Table 1. Mechanical properties of non- and pre-corroded DieMag422 specimens under quasistatic loading

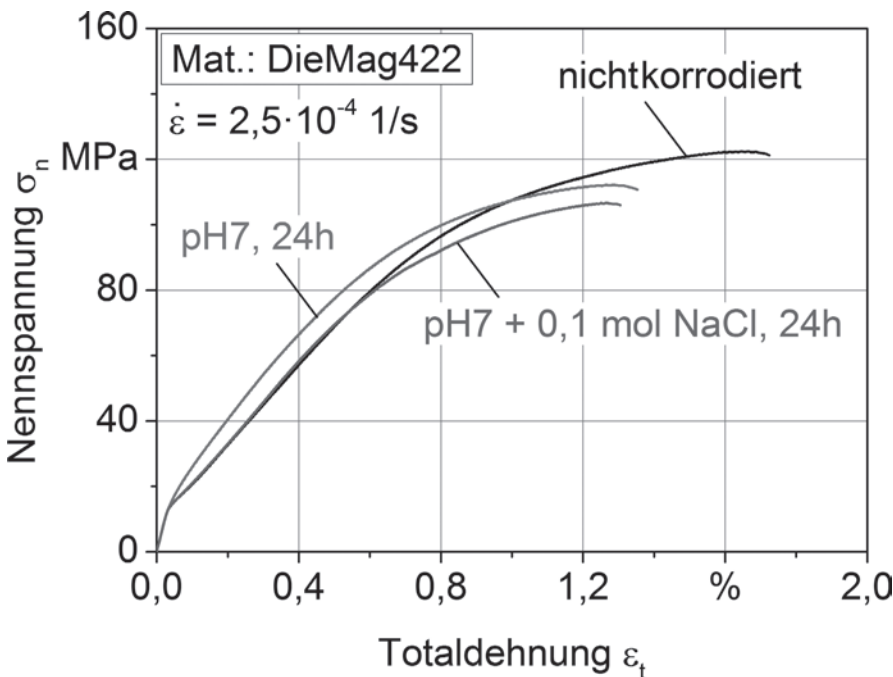


Bild 6. Nennspannung-Totaldehnung-Diagramm für nichtkorrodierte und vorkorrodierte DieMag422-Proben

Figure 6. Stress-strain-diagram for non- and pre-corroded DieMag422 specimens

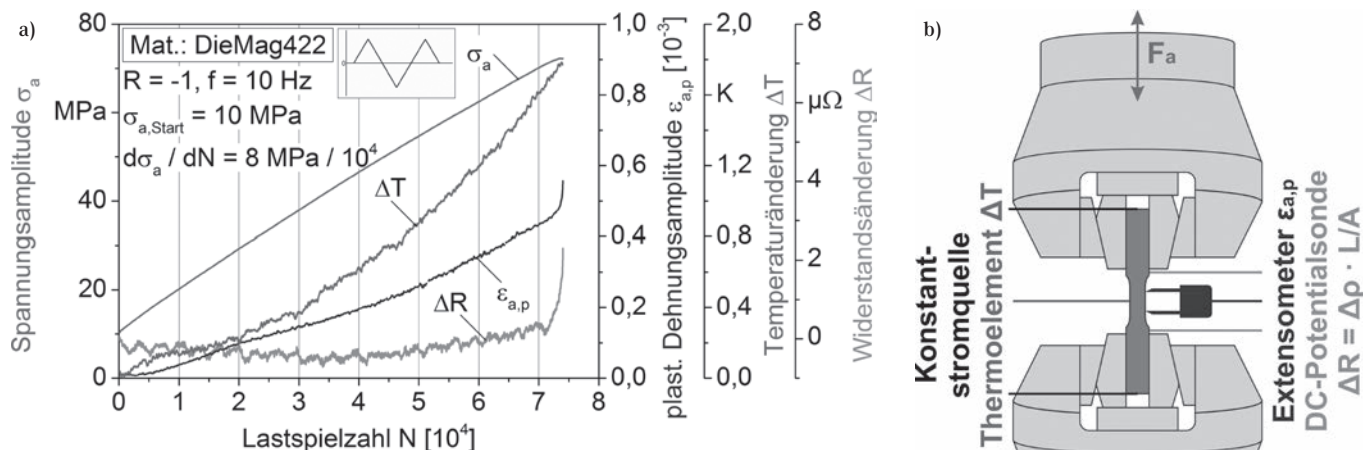


Bild 7. a) Kontinuierlicher Laststeigerungsversuch einer nichtkorrodierten DieMag422-Probe, b) schematische Darstellung einer eingespannten Probe mit applizierten Sensoren

Figure 7. a) Continuous load increase test with a non-corroded DieMag422 specimen, b) schematic illustration of clamped specimen with applied sensors

Maximalwerte betragen  $\epsilon_{a,p} = 0,45 \times 10^{-3}$  und  $\Delta T = 1,1 \text{ K}$ . Mit steigendem Grad korrosiver Vorschädigung wird ein Anstieg der plastischen Dehnungsamplitude und der Temperaturänderung beobachtet. Die plastische Dehnungsamplitude der 24 h lang in 0,1 molarer NaCl-Lösung vorkorrodierten Probe steigt im Vergleich zur nichtkorrodierten Probe bei  $\sigma_a = 45 \text{ MPa}$  von  $\epsilon_{a,p} = 0,19 \times 10^{-3}$  auf  $0,26 \times 10^{-3}$  an und zudem wird ab  $N = 4 \times 10^4$  ein exponentieller Anstieg beobachtet. Die Temperaturänderung  $\Delta T$  steigt für die gleiche Probe auf 1,34 K bis kurz vor Bruch an.

Bild 8 zeigt die aus den kontinuierlichen Laststeigerungsversuchen (LSV) auf der Grundlage der Werkstoffreaktionsgrößen abgeschätzte Dauerfestigkeit  $\sigma_{a,D(LSV)}$  für  $N = 2 \times 10^6$  und die zum Bruch führende Spannungsamplitude  $\sigma_{a,B(LSV)}$  für die DieMag422-Legierung im Ausgangszustand (nichtkorrodiert) und in den untersuchten Korrosionszuständen. Zur Abschätzung der Dauerfestigkeit  $\sigma_{a,D(LSV)}$  wurde der Verlauf der Werkstoffreaktionsgröße asymptotisch angenähert (in Anlehnung an die asymptotische Annäherung der anodischen und kathodischen Äste mittels Tafelgeraden zur Bestimmung der Korrosionsstromdichte). Die am Schnittpunkt der Geraden vorherrschende Beanspruchungsamplitude, die zu einer ausgeprägten Veränderung der Werkstoffreaktionsgröße führt, darf als abgeschätzte Dauerfestigkeit angesehen werden, vgl. [5, 6]. Bereits in pH7 sinkt die abgeschätzte Dauerfestigkeit von 45 auf 43 MPa. Nach 24 h in 0,1 molarer NaCl-Lösung beträgt sie mit  $\sigma_{a,D(LSV)} = 35 \text{ MPa}$  nur noch ca. 78 % der nichtkorrodierten

DieMag422-Probe ( $\sigma_{a,D(LSV)} = 45 \text{ MPa}$ ). Die im Laststeigerungsversuch zum Bruch führende Spannungsamplitude  $\sigma_{a,B(LSV)}$  zeigt eine vergleichbare Tendenz, der Quotient zwischen  $\sigma_{a,D(LSV)}$  und  $\sigma_{a,B(LSV)}$  beträgt etwa 66 % für alle Korrosionszustände. Mit zunehmendem Korrosionsgrad sinkt die Bruchspannungsamplitude von 72 MPa um ca. 11 % in pH7 auf 64 MPa und um ca. 26 % in 0,1 molarer NaCl-Lösung auf 53 MPa.

Im Anschluss an die Laststeigerungsversuche wurde die Spannungsamplitude  $\sigma_a = 50 \text{ MPa}$  für eine vergleichende Bewertung des Korrosionseinflusses auf das Ermüdungsverhalten in Einstufenversuchen ausgewählt (Bild 9). Im Verlauf der  $\Delta T$ - $N$ -Wechselverformungskurven sind deutlich aufeinanderfolgende ausgeprägte zyklische Ent- und Verfestigungsvorgänge nach anfänglichen korrosionszustandsabhängi-

gen Inkubationsintervallen mit  $\Delta T$  nahe null erkennbar. Die Bruchlastspielzahl für den höchsten Korrosionsgrad ist im Vergleich zur vorkorrodierten Probe für 1 h in pH7 um ca. 86 % von  $N_{B,pH7,1h} = 9,3 \times 10^4$  auf  $N_{B,0,1 \text{ NaCl},24h} = 1,3 \times 10^4$  reduziert. Zudem wurde in diesem Versuch die höchste maximale Temperaturänderung  $\Delta T_{\text{max}}$  von 0,8 K detektiert. Im Vergleich dazu hat sich die Bruchlastspielzahl der für 24 h in pH7 vorkorrodierten Probe um ca. 65 % auf  $N_{B,pH7,24h} = 3,3 \times 10^4$  reduziert. Die maximale Temperaturänderung erreicht einen Wert von 0,7 K. Die für 1 h in pH7 vorkorrodierte Probe weist die geringste maximale Temperaturänderung von 0,55 K auf. Daraus folgt, dass sich mit zunehmendem Grad korrosiver Vorschädigung höhere Werte für die Verformungsmessgrößen und kürzere Lebensdauern einstellen.

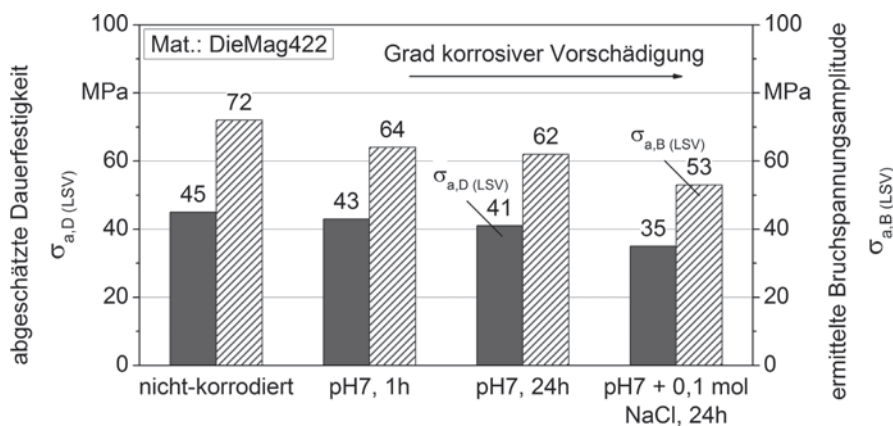


Bild 8. In Laststeigerungsversuchen abgeschätzte Dauerfestigkeit und ermittelte Bruchspannungsamplitude der DieMag422-Legierung

Figure 8. In load increase tests estimated endurance limit and determined failure stress amplitude for the DieMag422 alloy

In Bild 10 ist der qualitative und quantitative Zusammenhang zwischen den auf den x-Achsen aufgetragenen Korrosionsgrößen und den auf den y-Achsen aufgetragenen Ermüdungskenngrößen im Sinne einer Struktur-Eigenschaft-Beziehung für die korrosionsbeanspruchte Magnesiumlegierung DieMag422 dargestellt. Hierfür wurden die in Einstufenversuchen ermittelte maximale Temperaturänderung  $\Delta T_{max}$  und die Bruchlastspielzahl  $N_B$  als Funktion der in Immersionsversuchen ermittelten spezifischen Wasserstoffentwicklung  $\Delta hf$  und des spezifischen Massenverlusts  $\Delta m$  inklusive formelmäßiger Beschreibung dargestellt. Die spezifische Wasserstoffentwicklung bzw. der Massenverlust repräsentiert den Korrosionszustand. Während die maximale Temperaturänderung mit ansteigendem Korrosionsgrad nach  $\Delta T_{max} = 0,82 - 0,02\Delta hf^{0,38}$  zunimmt, fällt die Bruchlastspielzahl mit steigendem Korrosionsgrad nach  $N_B = 1,65\Delta hf^{0,24}$  ab.

**Zusammenfassung**

Die neu entwickelte kriechbeständige bariumhaltige Mg-Al-Ca-Legierung DieMag422 weist gegenüber der Druckgusslegierung AZ91D in chloridhaltigen Elektrolyten eine geringere Korrosionsbeständigkeit auf. Der korrosive Angriff findet selektiv an der Phasengrenze zwischen der Alpha-Magnesium-Phase und der lamellaren calciumreichen Phase statt, was auf die Ausbildung galvanischer Elemente zwischen den Phasen hindeutet.

Mit zunehmendem Korrosionsgrad nehmen sowohl die quasistatischen Kennwerte Zugfestigkeit und Totaldehnung ab, wie auch die in kontinuierlichen Laststeigerungsversuchen abgeschätzte Dauerfestigkeit und die bruchauslösende Spannungsamplitude. Die angewandten physikalischen Messverfahren korrelieren sehr gut mit dem Ermüdungs- und Schädigungszustand, so dass sich mit zunehmendem Korrosionszustand größere Werte einstellen. Zur Darstellung des aktuellen Ermüdungszustands können gleichermaßen die aus Spannung-Dehnung-Hysteresen ermittelte plastische Dehnungsamplitude, die verformungsinduzierte Temperaturänderung und die mikrostrukturverursachte elektrische Widerstandsänderung herangezogen werden. Auf der Basis von Einstufenversuchen konnte die qualitative und quantitative Bewertung des Einflusses korrosiver Schädigung auf das Wechselverformungs- und Lebensdauerverhalten vorgenommen werden, wobei Korrosion

in salzhaltigem Medium erheblich die Lebensdauer der DieMag422-Legierung senkt. Mit zunehmender spezifischer Wasserstoffentwicklung und zunehmendem spezifischen Massenverlust, die beide den Korrosionszustand kennzeichnen, nehmen potenziellen Verläufen folgend die den Ermüdungszustand charakterisierenden

Werkstoffreaktionsgrößen zu und die Lebensdauer ab.

**Ausblick**

Die vorliegenden Ergebnisse bilden die Grundlage für weiterführende Untersuchungen, wie z. B. In-situ-Ermüdungsversu-

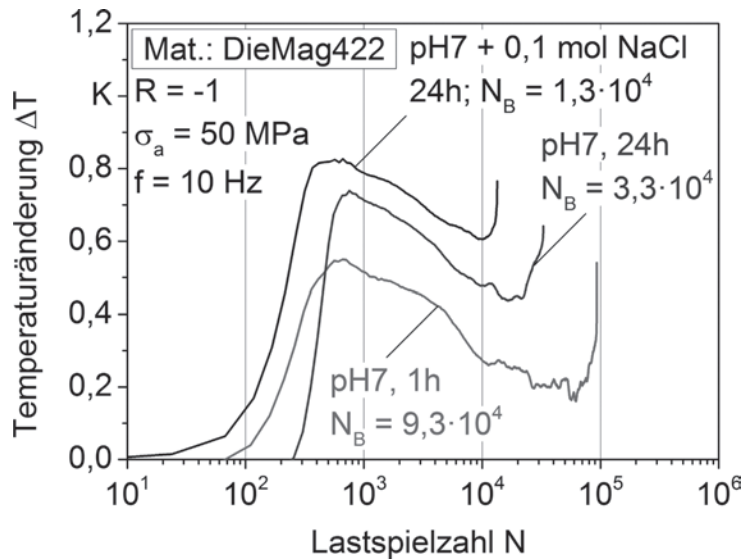


Bild 9. Temperaturänderung  $\Delta T$  in Einstufenversuchen vorkorrodierter DieMag422-Proben

Figure 9. Changes in temperature  $\Delta T$  in single step tests with corroded DieMag422 specimens

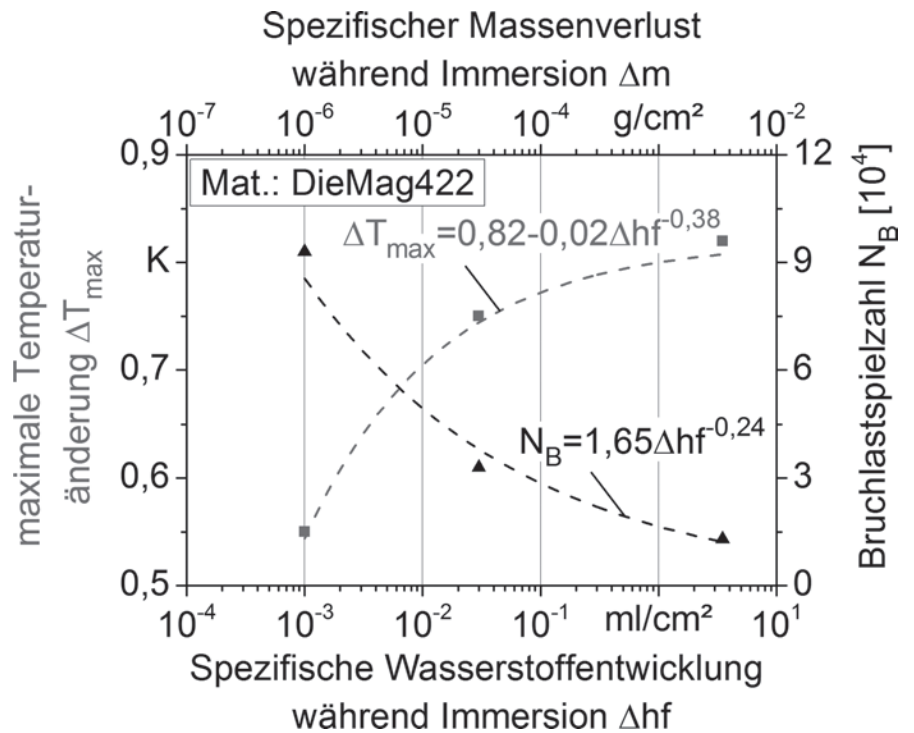


Bild 10. Zusammenhang zwischen dem Korrosionszustand und den Ermüdungseigenschaften in Einstufenversuchen für vorkorroderte DieMag422-Proben

Figure 10. Relationship between corrosion condition and fatigue properties in single step tests with corroded DieMag422 specimens

che in korrosiven Umgebungsmedien, zur Validierung und Erweiterung des beschriebenen quantitativen Modells zur Beschreibung der Struktur-Eigenschaft-Beziehungen für unterschiedliche Korrosionszustände sowie zur Ableitung von Maßnahmen zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit der untersuchten Magnesiumlegierung DieMag422.

## Dank

Die Autoren danken dem Magnesium Innovations Center (MagIC) im Helmholtz-Zentrum Geesthacht (HZG) für die Zurverfügungstellung der neu entwickelten Magnesiumlegierung DieMag422 im Rahmen einer exzellenten wissenschaftlichen Kooperation, insbesondere mit Herrn Dr. Hajo Dieringa.

## Literatur

- 1 M. Easton, M. Gibson, A. Beer, M. Barnett, C. Davies, Y. Durandet, S. Blacket, X. Chen, N. Birbilis, T. Abbott: The application of magnesium alloys to the lightweighting of automotive structures, Proceedings of the 4<sup>th</sup> Int. Conf. on Sustainable Automotive Technologies 2012, S. 17-23
- 2 G. Song: Recent progress in corrosion and protection of magnesium alloys, *Advanced Engineering Materials* 7 (2005), No. 7, S. 563-586
- 3 S. Amira, D. Dubé, R. Tremblay, E. Ghali: Influence of the microstructure on the corrosion behavior of AXJ530 magnesium alloy in 3.5 % NaCl solution, *Materials Characterization* 59 (2008), No. 10, S. 1508-1517
- 4 G. Song, A. Atrous: Understanding magnesium corrosion, *Advanced Engineering Materials* 12 (2003), No. 5, S. 837-858
- 5 F. Walther, D. Eifler: Cyclic deformation behavior of steels and light-metal alloys, *Materials Science and Engineering A* 468-470 (2007), S. 259-266
- 6 B. Ebel-Wolf, F. Walther, D. Eifler: Cyclic deformation behaviour and lifetime calculation of the magnesium die-cast alloys AZ91D, MRI 153M and MRI 230D, *International Journal of Materials Research* 98 (2007), No. 2, S. 117-122
- 7 R. C. Zeng, W. Dietzel, N. Hort, K. U. Kainer: Electrochemical behavior of magnesium alloys in simulated body fluids, *Transactions of Nonferrous Metals Society of China* 17 (2007), No. 1, S. 166-170
- 8 M. R. Barnett: Twinning and the ductility of magnesium alloys – Part I: “Tension” twins, *Materials Science and Engineering A* 464 (2007), No. 1-2, S. 1-7

## Die Autoren dieses Beitrages

Dipl.-Ing. Philipp Wittke, Jahrgang 1982, studierte an der Ruhr-Universität Bochum Maschinenbau mit dem Schwerpunkt Werkstoffe. Nach dem Abschluss seiner Diplomarbeit war er in den Monaten Juli und August 2011 als wissenschaftliche Hilfskraft am Fachgebiet Werkstoffprüfung

## Abstract

**Chemical-Mechanical Characterization of the Creep-Resistant Mg-Al-Ca Alloy DieMag422 Containing Barium – Quasistatic and Cyclic Deformation Behavior in Different Defined Corrosion Conditions.** The influence of corrosion on the microstructure and the depending mechanical properties was investigated for the creep-resistant Mg-Al-Ca alloy DieMag422 containing barium. In order to investigate the corrosion behavior, potentiodynamic polarization measurements and immersion tests were performed in pH7 without and with sodium chloride. Specimens in defined corrosion conditions were investigated by SEM for microstructure-related assessment of corrosion mechanisms. Strength and strain properties of non-corroded and corroded specimens were compared in tensile tests, underlining a significant decrease of tensile strength and fracture strain with increasing corrosion grade. The fatigue behaviour of the DieMag422 alloy in different corrosion conditions was characterized in multiple step and single step tests by means of mechanical stress-strain-hysteresis, temperature and electrical resistance measurements. Load increase tests allow to estimate the endurance limit and to determine the stress amplitude leading to fracture with one specimen. Fatigue results also showed a significant decrease in the estimated endurance limit and the failure stress with increasing corrosion grade. The applied physical measurement techniques can be equivalently used for the characterization of the fatigue behavior and representation of the actual fatigue state. The thermal and electrical materials responses were proportional to cyclic plastic deformation and provide the opportunity to evaluate the actual fatigue state of components under service loading in terms of condition monitoring.

an der Ruhr-Universität Bochum, unter Leitung von Prof. Pohl, tätig. Seit September 2011 ist er als wissenschaftlicher Angestellter am Fachgebiet Werkstoffprüftechnik (WPT) an der TU Dortmund, unter Leitung von Prof. Walther, im Bereich der zerstörenden Werkstoffprüfung tätig.

M.Eng. Martin Klein, Jahrgang 1987, studierte an der Hochschule Niederrhein Chemieingenieurwesen mit dem Schwerpunkt Technische Chemie. Nach dem Abschluss seiner Masterarbeit ist er seit August 2012 als wissenschaftlicher Angestellter am Fachgebiet Werkstoffprüftechnik (WPT) an der TU Dortmund, unter Leitung von Prof. Walther, im Bereich Korrosion und zerstörender Werkstoffprüfung tätig.

Prof. Dr.-Ing. habil. Frank Walther, Jahrgang 1970, studierte von 1992 bis 1997 Maschinenbau mit Vertiefungsrichtung Werkstofftechnik an der TU Kaiserslautern und promovierte 2002 am dortigen Lehrstuhl für Werkstoffkunde (WKK) über das Ermüdungsverhalten hochbeanspruchter ICE-Radstähle. Nach der Tätigkeit als Leiter des Forschungsbereichs Schwingfestigkeit

am WKK von 2002 bis 2008, im Rahmen derer er sich 2007 in Werkstoffkunde habilitierte, war er bei der Schaeffler Technologies GmbH & Co. KG in Herzogenaurach in der Zentralen Entwicklung für öffentliche Forschungsförderung und werkstoffwissenschaftliche Sonderprojekte verantwortlich. Seit Dezember 2010 ist er Professor für Werkstoffprüftechnik (WPT) in der Fakultät Maschinenbau der TU Dortmund. Im Bereich der zerstörenden und zerstörungsfreien Werkstoff- und Bauteilprüfung beschäftigt er sich mit der mess- und prüftechnischen Ermittlung von Struktur-Eigenschaft-Beziehungen von Konstruktionswerkstoffen unter Berücksichtigung der Einflussgrößen Fertigung, Betriebsbeanspruchung und Korrosion. Daneben stellen die Charakterisierung des Ermüdungsverhaltens unter mechanischen und/oder thermischen Randbedingungen vom Low-Cycle-Fatigue(LCF)- bis Very-High-Cycle-Fatigue(VHCF)-Bereich sowie die Berechnung des Schädigungsfortschritts und der (Rest-)Lebensdauer einen weiteren Forschungsschwerpunkt dar.

You will find the article and additional material by entering the document number MP110519 on our website at [www.materialstesting.de](http://www.materialstesting.de)