

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ  
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Тольяттинский государственный университет»

*на правах рукописи*

**Полюянов Виталий Александрович**

**ЗАКОНОМЕРНОСТИ КОРРОЗИОННОГО РАСТРЕСКИВАНИЯ ПОД  
НАПРЯЖЕНИЕМ В МАГНИЕВЫХ СПЛАВАХ**

Специальность 2.6.17. Материаловедение

Диссертация на соискание ученой степени

кандидата технических наук

Научный руководитель:  
доктор физико-математических  
наук, профессор

Мерсон Дмитрий Львович

Тольятти - 2021

## ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение.....	4
1 Литературный обзор.....	9
1.1 Факторы, влияющие на коррозионное растрескивание под напряжением магния и его сплавов.....	9
1.1.1 Влияние химического состава сплава.....	9
1.1.2 Влияние микроструктуры и термической обработки.....	14
1.1.3 Влияние среды.....	18
1.1.4 Влияние других факторов.....	23
1.1.5 Влияние скорости деформации.....	24
1.1.6 Методы механических испытаний на коррозионное растрескивание под напряжением магниевых сплавов.....	26
1.1.7 Диффузия водорода в магнии.....	30
1.2 Разрушение магниевых сплавов при коррозионном растрескивании под напряжением...31	31
1.2.1 Механика разрушения магния и его сплавов при коррозионном растрескивании под напряжением.....	31
1.2.2 Транс- и интеркристаллитное разрушение магния и его сплавов при коррозионном растрескивании под напряжением.....	33
1.2.3 Фрактография магния и его сплавов в условиях коррозионном растрескивании под напряжением.....	35
1.2.4 Механизмы разрушения магния и его сплавов при коррозионном растрескивании под напряжением.....	36
1.2.5 Водородная хрупкость магния и его сплавов при коррозионном растрескивании под напряжением.....	39
1.3 Выводы.....	44
2 Материалы и методика исследования.....	45
2.1 Материалы.....	47
2.2 Изготовление и термообработка образцов.....	47
2.3 Механические испытания.....	49
2.3.1 Механические испытания на коррозионное растрескивание под напряжением.....	50
2.3.2 Механические испытания на предэкспозиционную хрупкость.....	50
2.3.3 Механические испытания для определения влияния состава коррозионной среды на коррозионном растрескивании под напряжением и предэкспозиционную хрупкость.....	51
2.4 Газовый анализ.....	51
2.5 Микроскопия.....	53

2.5.1	Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия.....	53
2.5.2	Сканирующая электронная микроскопия.....	55
3	Коррозионное растрескивание под напряжением магния и его сплавов.....	56
3.1	Микроструктура исследуемых материалов.....	56
3.2	Механические испытания.....	59
3.3	Влияние величины зерна и предварительной пластической деформации на коррозионное растрескивание под напряжением магния и его сплавов.....	60
3.4	Анализ боковой поверхности образцов.....	63
3.5	Фрактографический анализ.....	64
3.6	Экстракционный анализ концентрации водорода.....	67
3.6.1	Концентрация водорода.....	68
3.6.2	Анализ экстракционных кривых.....	70
3.7	Выводы по главе 3.....	74
4	Предэкспозиционная хрупкость магния и его сплавов.....	76
4.1	Влияние времени предварительной выдержки в коррозионной среде на предэкспозиционную хрупкость магния и его сплавов.....	77
4.2	Влияние скорости деформации на предэкспозиционную хрупкость магния и его сплавов.....	82
4.3	Фрактографический анализ.....	85
4.4	Влияние продуктов коррозии на предэкспозиционную хрупкость магния и его сплавов.....	88
4.5	Выводы по главе 4.....	92
5	Влияние состава коррозионной среды на коррозионное растрескивание под напряжением и предэкспозиционную хрупкость сплава МА14.....	94
5.1	Влияние состава коррозионной среды на коррозионное растрескивание под напряжением.....	94
5.2	Влияние состава коррозионной среды на предэкспозиционную хрупкость.....	97
5.3	Анализ боковой поверхности рабочей части образцов.....	99
5.4	Фрактографический анализ.....	105
5.5	Исследование кинетики процесса коррозии.....	109
5.6	Металлографический анализ слоя продуктов коррозии.....	110
5.7	Экстракционный анализ концентрации водорода.....	112
5.8	Выводы по главе 5.....	119
	Заключение.....	121
	Список литературы.....	125
	Приложение А Акты внедрения результатов диссертационной работы.....	138

## ВВЕДЕНИЕ

В диссертационной работе представлены результаты комплексного исследования коррозионного растрескивания под напряжением и предэкспозиционной хрупкости, а также рассмотрено влияние различных факторов на механические свойства, характер и механизм разрушения при испытаниях как непосредственно в коррозионных средах различного состава, так и на воздухе после предварительной выдержки в коррозионной среде образцов чистого магния и широко используемых промышленных магниевых сплавов МА14 и МА2-1.

**Актуальность темы исследования и степень ее разработанности.** Магний и его сплавы в последнее время становятся все более популярными и перспективными материалами конструкционного и медицинского назначения. По информации базы данных Scopus за последние 20 лет тематике магниевых сплавов посвящено более 184 тысяч публикаций. Такая популярность обусловлена их уникальным комплексом физических и механических свойств. Как известно, магниевые сплавы обладают высокой удельной прочностью, в связи с чем они весьма привлекательны для применения в транспортных отраслях промышленности, например, автомобиле- и авиастроении, в космической отрасли, где масса конструкции является одной из важнейших характеристик. Тем не менее, массовое применение деформируемых сплавов на основе магния в промышленности ограничено, в частности, их низкой стойкостью к общей коррозии и, что принципиально важно, к еще более опасному явлению: коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН). Коррозионное растрескивание под напряжением – это преждевременное разрушение материала при одновременном воздействии напряжений (внутренних или внешних) и агрессивной среды. Опасность КРН заключается в том, что происходит оно внезапно и зачастую без видимой пластической деформации, что исключает возможность прогнозирования таких разрушений поэтому коррозионное растрескивание элементов ответственных конструкций может привести к необратимым и даже трагическим последствиям. В связи с этим, исследования, направленные на повышение стойкости магниевых сплавов к коррозионному растрескиванию на данный момент являются весьма актуальными. Для разработки научно-обоснованных принципов дизайна магниевых сплавов, обладающих повышенным сроком эксплуатации в агрессивных средах необходимо глубокое понимание механизмов зарождения и распространения трещин в таких материалах в условиях КРН. Согласно одной из наиболее популярных теорий КРН, фактически, является частным случаем водородной хрупкости (ВХ), т.е. зарождение и рост трещин происходит под действием водорода, который проникает в магний из коррозионной среды. Однако в отношении магния понимание природы этого явления в настоящее время находится на крайне низком уровне. В частности, на данный момент нет четкого понимания механизма воздействия водорода на коррозионное

растрескивание магниевых сплавов. Кроме того, неизвестна минимальная опасная концентрация водорода в магнии, необходимая для начала проявления КРН. Вместе с тем, вопрос возможности диффузии водорода в магнии при комнатной температуре до сих пор является открытым, что вовсе ставит под сомнение возможность реализации механизмов водородной хрупкости, включающих диффузию водорода в металле, в процессе коррозионного растрескивания магниевых сплавов.

Несмотря на то, что классическими механическими испытаниями на КРН считаются испытания непосредственно в коррозионной среде, в последнее время зачастую для исключения влияния коррозионного воздействия в процессе нагружения, применяют методику механических испытаний на воздухе образцов, предварительно выдержанных в коррозионной среде. Предполагается, что в процессе предварительной выдержки в среде материал насыщается водородом, а в результате последующих механических испытаний будет наблюдаться, так называемая, предэкспозиционная хрупкость (ПХ) («pre-exposure embrittlement» англ.), которая предположительно вызвана воздействием водорода. Однако степень влияния состава коррозионной среды, а также длительности предварительной выдержки образцов на свойства магниевых сплавов до сих пор не изучены. Кроме того, не исследовано влияние продуктов коррозии на поверхности предварительно выдержанных в агрессивной среде образцов на характеристики магниевых сплавов, испытанных на воздухе. Комплексное исследование, включающее механические испытания магния и его сплавов разных марок в условиях КРН и на воздухе после предварительной выдержки в коррозионной среде, в том числе после удаления продуктов коррозии, при различных скоростях деформации и с использованием различных агрессивных растворов, а также газовый и фрактографический анализ, позволило бы существенно повысить уровень понимания природы коррозионного растрескивания под напряжением магния и его сплавов, что в свою очередь должно способствовать созданию перспективных деформируемых магниевых сплавов стойких к КРН с повышенным ресурсом эксплуатации в агрессивных средах.

**Цель диссертационной работы.** Создание научных основ проектирования магниевых сплавов с повышенной стойкостью к коррозионному растрескиванию под напряжением.

**Задачи диссертационной работы.** Для достижения поставленной цели решались следующие задачи:

1. На основе анализа литературных источников разработать подходы к решению поставленной цели.

2. Оценить влияние величины зерна, состава коррозионной среды и предварительной пластической деформации на КРН магния и его сплавов.

3. Определить влияние времени предварительной выдержки в коррозионной среде, состава среды и скорости деформации на предэкспозиционную хрупкость магния и его сплавов.

4. Установить влияние продуктов коррозии, образовавшихся в процессе предварительной выдержки в коррозионной среде разного состава, и характера их распределения на предэкспозиционную хрупкость магния и его сплавов.

5. Провести фрактографическое исследование для выявления особенностей формирования поверхности разрушения магния и его сплавов при испытаниях на воздухе и в коррозионной среде, а также на воздухе после предварительной выдержки в агрессивном растворе.

6. Оценить влияние величины зерна, предварительной пластической деформации и продуктов коррозии на концентрацию диффузионно-подвижного водорода в магнии его сплавах.

**Объекты исследования.** В качестве объектов исследования выбраны: технически чистый магний в литом состоянии, промышленные магниевые сплавы MA14 (ZK60) в состоянии после экструзии и MA2-1 (AZ31) после горячей прокатки.

### **Научная новизна**

1. Результаты исследования частичного или полного восстановления пластичности по итогам механических испытаний на воздухе образцов исследуемых материалов, предварительно выдержанных в коррозионной среде и очищенных от продуктов коррозии, позволили установить, что ключевую роль в механизме ПХ играет наличие продуктов коррозии, а именно, их состав, морфология и толщина слоя на поверхности магниевых сплавов.

2. Впервые был установлен факт наличия продуктов коррозии на поверхности разрушения образцов, испытанных на воздухе после предварительной выдержки в коррозионной среде.

3. На основе анализа экстракционных кривых выхода водорода в образцах исследуемых материалов в различных состояниях экспериментально доказано, что диффузионно-подвижный водород не проникает в матрицу магния и его сплавов, а концентрируется в продуктах коррозии на поверхности металла.

4. В результате проведения комплексного исследования установлено что диффузионно-подвижный водород либо вообще не участвует в механизме коррозионного растрескивания магния и его сплавов, либо его роль незначительна.

### **Теоретическая и практическая значимость**

1. Полученные в работе новые данные о природе коррозионного растрескивания магния и его сплавов могут быть использованы при создании деформируемых магниевых сплавов с повышенным ресурсом эксплуатации в агрессивных средах.

2. Установленная в работе зависимость механических характеристик от наличия и свойств продуктов коррозии на поверхности исследуемых материалов может быть использована для повышения стойкости деформированных магниевых сплавов к КРН и ПХ.

3. Разработанные в ходе выполнения работы методические приемы по оценке содержания водорода в основном металле магниевых сплавов после выдержки или испытания в коррозионной среде могут послужить основой для создания соответствующей методики.

4. Результаты исследования внедрены в учебный процесс ФГБОУ ВО «Гольятинский государственный университет» и используются для подготовки бакалавров по направлению 22.03.01 «Материаловедение и технологии материалов».

**Методология и методы исследования.** Работа включала теоретическое изучение литературных источников и практические экспериментальные исследования различными методами, в том числе: газовый анализ методом экстракционного нагрева в потоке газа носителя, механические испытания по схеме одноосного растяжения образцов в различных состояниях в коррозионных растворах разного состава, и на воздухе, в том числе после предварительной выдержки в агрессивной среде, анализ поверхностей разрушения, боковой поверхности и микроструктуры образцов при помощи конфокальной лазерной сканирующей микроскопии (КЛСМ) и сканирующей электронной микроскопии (СЭМ).

**Степень достоверности полученных результатов.** Достоверность полученных в работе результатов обеспечивается корректностью поставленных задач, использованием апробированных экспериментальных методов, а также обоснованностью используемых приближений и совпадением результатов теоретического анализа с имеющимися экспериментальными данными.

**На защиту выносятся:**

1. Зависимость механических свойств магния и его сплавов в условиях КРН от предварительной пластической деформации, величины зерна и состава коррозионной среды.

2. Зависимость механических свойств магния и его сплавов, испытанных по схеме одноосного растяжения на воздухе после предварительной выдержки в коррозионной среде, от длительности выдержки, состава коррозионной среды и скорости деформации.

3. Описание влияния величины зерна и предварительной пластической деформации на концентрацию диффузионно-подвижного водорода в магнии и его сплавах.

4. Оценка роли диффузионно-подвижного водорода в механизме коррозионного растрескивания магния и его сплавов.

5. Оценка влияния наличия и свойств продуктов коррозии на поверхности магниевых сплавов на механические свойства при испытании на воздухе.

**Апробация результатов работы.** Основные результаты и положения диссертации докладывались и обсуждались на международных и всероссийских конференциях: LXI и LXII Международные конференции «Актуальные проблемы прочности» (Тольятти, 2019, 2021), Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» (Брест, Беларусь, 2019), Международный симпозиум «Перспективные материалы и технологии» (Минск, Беларусь, 2021), The 4th Russia-Japan international seminar on advanced materials (RJISAM-IV) (Кумамото, Япония, 2018), 3rd international conference on structural integrity (Функал, Мадейра, Португалия, 2019), International conference «Advanced Materials Week» (Санкт-Петербург, 2019).

**Публикации.** Результаты диссертации опубликованы в 16 работах из них 1 в издании, рекомендованном ВАК при Минобрнауки РФ, 6 в изданиях, индексируемых базами данных WoS и Scopus.

**Личный вклад автора.** Анализ литературных источников и состояния проблемы, подготовка основной части образцов, проведение 80% всех экспериментальных исследований и обработка полученных результатов проводились лично автором. Также автором лично были представлены результаты проведенных испытаний и исследований в форме устных докладов на региональных и международных конференциях. Обсуждение и интерпретация результатов проводилась автором совместно с научным руководителем и соавторами публикаций.

**Связь работы с научными программами и темами.** Работа выполнена в Тольяттинском государственном университете на научно-исследовательской базе НИИ «Прогрессивных технологий» при поддержке гранта РФ «Проведение фундаментальных научных исследований и поисковых научных исследований отдельными научными группами» соглашение № 18-19-00592 «Научные основы проектирования высокопрочных деформируемых магниевых сплавов с повышенной стойкостью к коррозионному растрескиванию под напряжением и водородной хрупкости».

**Объем и структура диссертации.** Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения и списка литературы, содержащего 150 наименований. Диссертация изложена на 139 страницах машинописного текста, включает 64 рисунка, 2 таблицы и 1 приложение.



## 1 ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

### 1.1 Факторы, влияющие на коррозионное растрескивание под напряжением магния и его сплавов

#### 1.1.1 Влияние химического состава сплава

##### *Восприимчивость чистого магния к коррозионному растрескиванию под напряжением*

Известно, что чистый магний имеет склонность к коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН) [1–6]. Так, например, в работе [6] была установлена довольно сильная восприимчивость чистого магния к КРН в водном растворе 5 г/л NaCl. Мелетис и Хочман в своих исследованиях [3] также показывали ухудшение механических свойств чистого магния под действием напряжений в коррозионном растворе 3,3% NaCl + 2% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Разрушение имело вид скола, состоящего из плоских параллельных фасеток в плоскости {2 $\bar{2}$ 03}, разделенных ступеньками в этой же плоскости. Предполагалось, что такое разрушение происходило за счет уменьшения поверхностной энергии под действием атомарного водорода или в связи с образованием гидроксида магния. Стампелла с коллегами [5] исследовали КРН технически чистого (99,5 %) и высокочистого (99,95 %) магния в растворе 10<sup>-3</sup> моль Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а также проводили испытания образцов на воздухе после предварительной выдержки в этой среде, в том числе после последующего вылеживания образцов в эксикаторе (рисунок 1.1). Они предположили, что разрушение происходит по механизму скола под действием атомарного водорода в твердом растворе на основании следующих результатов: 1) механические свойства образцов, испытанных в коррозионном растворе, были аналогичны свойствам образцов, испытанных на воздухе после предварительной выдержки в среде; 2) после вылеживания в эксикаторе свойства образцов, предварительно выдержанных в среде, частично восстанавливались, что по их мнению связано с выходом водорода во время вылеживания; 3) коррозионное растрескивание всегда сопровождалось образованием коррозионных язв (питтингов); 4) изломы образцов, разрушенных в условиях КРН, имели морфологию скола. В этой же работе было показано, что разрушение при КРН мелкозернистого (0,025 мм) чистого магния имеет исключительно транскристаллитный характер, а на изломах крупнозернистого (0,075 мм) высокочистого магния были области как транскристаллитного разрушения, так и межзеренного.

В работе Линча и Травены [2] исследовалось КРН литого магния чистотой 99,99% в водном растворе 3,3% NaCl + 2% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> при механических испытаниях образцов по схеме консольного изгиба при различных скоростях деформации. Они предположили, что КРН происходит путем локализованного слияния микропор, образующихся из-за дислокаций вблизи вершины трещины в результате ослабления межатомных связей под действием адсорбированного водорода. Также было отмечено, что вогнутые области, обнаруженные на

поверхности изломов, не совпадали с вогнутыми зонами на противоположной стороне излома. В связи с этим они предположили, что трубчатые пустоты образовывались на пересечении полос скольжения  $\{0001\}$  и  $\{10\bar{1}X\}$ , в результате чего поверхность трещины была срезана параллельно плоскостям  $\{10\bar{1}X\}$  (рисунок 1.2). Кроме того, в работе были представлены фрактографические снимки изломов образцов, разрушенных в условиях КРН при скоростях деформации от  $10^{-8}$  до  $5 \times 10^{-2}$  м/с. Они предположили, что разрушение вызвано именно адсорбированным водородом, т.к., например, при самых высоких скоростях роста трещины для диффузии водорода или локализованного анодного растворения было недостаточно времени, хотя по их же мнению при более низких скоростях деформации диффузия водорода перед вершиной трещины вполне вероятна.

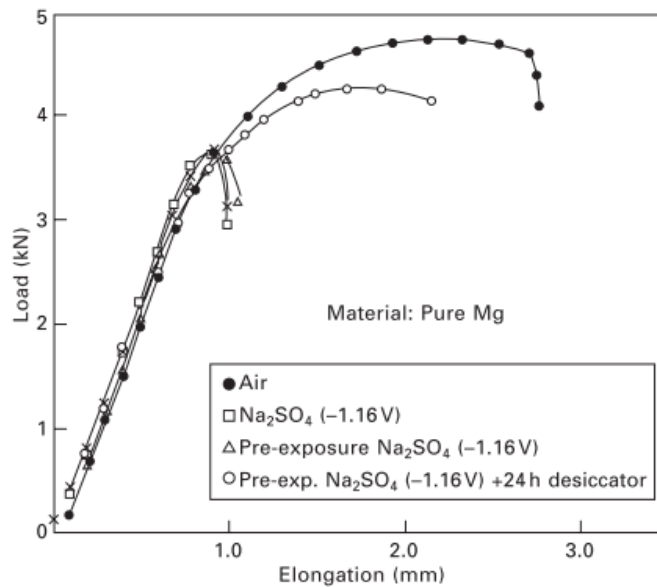


Рисунок 1.1 – Диаграммы растяжения образцов из чистого магния при различных условиях и состояниях

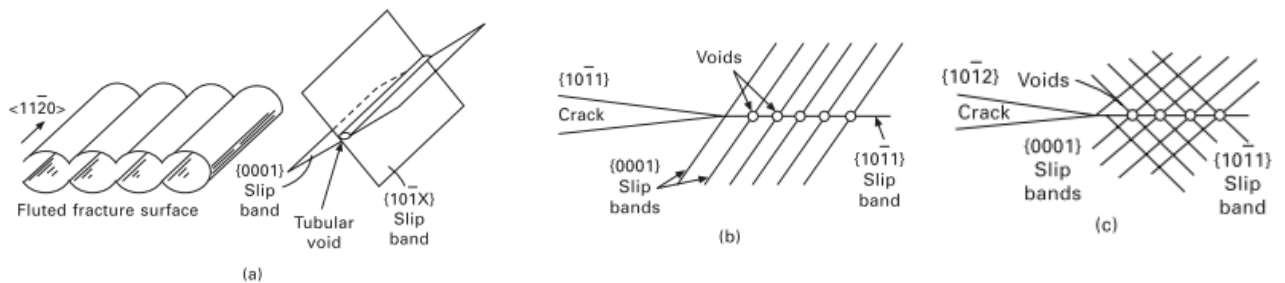


Рисунок 1.2 – Формирование трубчатой морфологии излома при КРН, образованной за счет коалесценции микропор

### *Алюминий*

Легирование магниевых сплавов алюминием, во-первых, приводит к улучшению литейных свойств, а во-вторых, увеличивает прочностные характеристики материала. Однако алюминий в составе магниевых сплавов, образуя  $\beta$ -частицы в виде интерметаллида  $Mg_{17}Al_{12}$  на границах зерен, способствует повышению восприимчивости магниевых сплавов к КРН.  $\beta$ -частицы, расположенные на границах зерен в виде отдельных включений или в виде непрерывной сетки, приводят к усиленному коррозионному растворению прилегающей матрицы. Известно, что сплавы системы Mg-Al восприимчивы к КРН [7,4,5,8–14] в таких средах как: дистиллированная вода, хлоридсодержащие водные растворы и даже на воздухе. Зарождение трещин в таких сплавах в условиях КРН может начаться уже при напряжении  $0,5\sigma_T$ . Увеличение содержания алюминия в Mg-Al сплавах от 1% до 8% приводит к увеличению их восприимчивости к коррозионному растрескиванию [11]. Миллер, в своем исследовании [12], проводил испытания на КРН сплавов AZ91, AM60, AS41, содержащих алюминий, в дистиллированной воде с постоянной величиной нагрузки, контролируя время до разрушения, в результате которых в течение 500 дней образцы разрушились при напряжениях около 40-50% от предела текучести (рисунок 1.3). Также КРН проявлялось при испытаниях сплава AZ31 в водном растворе 0,9% NaCl [13], и у сплава AZ91 в растворах 0,5 моль и 0,005 моль  $MgCl_2$ , при этом пороговое напряжение КРН было установлено около 1/3 от предела текучести [14]. В работе [15] показано, что увеличение содержания алюминия в Mg-Al сплавах с 1% до 9% увеличивает скорость репассивации материала, что объясняется чрезвычайно высокой способностью пассивации алюминия. Стоит отметить, что увеличение скорости репассивации, препятствует образованию коррозионных повреждений в материале в процессе деформации, усложняя протекание как коррозионных механизмов КРН, так и возможных механизмов водородной хрупкости, за счет ограничения доступа водорода в область локализации напряжений. Также было замечено, что алюминий в магниевых сплавах приводит к расширению диапазона pH, в котором магниевые сплавы образуют пассивирующую пленку.

Анализируя поверхностную защитную пленку  $Mg(OH)_2$ , образованную в водных растворах, с помощью рентгеновской дифракции и электронной дифракции, Фэйрман и Брэй [11] предположили, что два иона  $Al^{3+}$  замещают три иона  $Mg^{2+}$  в тетраэдрической решетке  $Mg(OH)_2$ , в результате чего остается вакантный узел решетки, а пленка получается толще. Тем самым, авторы объяснили повышенную общую коррозионную стойкость сплавов системы Mg-Al.

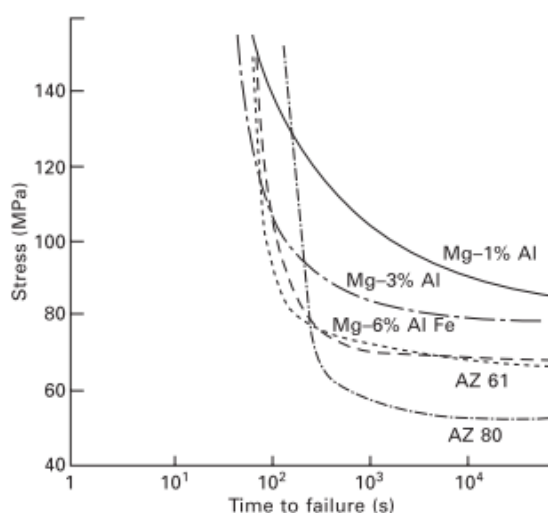


Рисунок 1.3 – Зависимость напряжения зарождения трещины от времени до разрушения сплавов системы Mg-Al с различным содержанием алюминия

#### *Редкоземельные металлы*

Зачастую магниевые сплавы легируют редкоземельными металлами, т.к. они способствуют образованию второй фазы по границам зерен, благодаря чему в этих сплавах увеличивается сопротивление ползучести [16, 17]. Кроме того, они улучшают литейные качества, повышают способность к упрочнению при термообработке [18] и коррозионную стойкость [19]. Установлено [20], что добавление ниодима в состав сплава системы Mg-Zn-Zr приводит к снижению восприимчивости к коррозионному растрескиванию. В работе [21] была исследована склонность к КРН в водном растворе 0,5% NaCl и в дистиллированной воде сплавов ZE41, QE22 и EV31A, в составе которых присутствуют редкоземельные элементы. Транскристаллитное разрушение при испытаниях на КРН в дистиллированной воде сплавов ZE41 и QE22 в этой работе связали с воздействием водорода, а основной причиной межзеренного разрушения сплавов ZE41, QE22 и EV31A в растворе 0,5% NaCl была признана микрогальваническая коррозия, усиленная наличием второй фазы по границам зерен. В работе Нордлиена [22] сообщается, что введение редкоземельных элементов улучшает пассивацию магниевых сплавов, однако Кришнамурти с коллегами [23] установили, что, так называемая, пассивация Mg-Nd сплавов связана исключительно с обогащением поверхности неодимом. Также, было установлено [24], что сплав EV31A, содержащий в своем составе такие элементы как цирконий, неодим и гадолиний, не только обладает относительно высокими механическими свойствами, но и образует гораздо более прочную и стабильную защитную пленку из смешанных оксидов

основных легирующих элементов, по сравнению с пассивирующим слоем магниевых сплавов, содержащих алюминий.

### *Цинк*

Миллер [1] установил, что наличие цинка в качестве одного из основных легирующих элементов в составе магниевого сплава приводит к повышению восприимчивости к КРН. Однако, считается, что сплавы Mg-Zn, содержащие редкоземельные элементы, такие как сплавы ZExx, имеют относительно невысокую склонность к коррозионному растрескиванию по сравнению со сплавами Mg-Al-Zn. Сплавы AZxx содержат в своем составе как алюминий, так и цинк и считаются особенно восприимчивыми к КРН в воздушной среде и в хлоридсодержащих растворах. Поскольку указанные системы легирования являются одними из наиболее распространенных, большинство исследований были выполнены на сплавах Mg-Al [25-31], Mg-Al-Zn [9,11,32-36] и чистом магнии [37,38,5]. Бен-Хаму [3] показал, что сплавы Mg-Zn-Mn чувствительны к КРН в растворе 3,5% NaCl, а входящий в их состав цинк способствует увеличению коэффициента диффузии водорода в  $\alpha$ -матрице, что довольно сильно сказывается на восприимчивости таких сплавов к КРН. В работе [39] при исследовании стойкости к КРН сплавов AZ31 и AM30 было установлено, что скорость роста трещин в сплаве AZ91 в условиях КРН была значительно выше. Этот эффект авторы связали с протеканием механизмов водородной хрупкости, где коэффициент диффузии водорода играл ключевую роль, при этом только в составе сплава AZ31 присутствовал цинк, а содержание алюминия в обоих сплавах было одинаковым.

### *Железо*

Железо присутствует в составе магниевых сплавов исключительно в качестве примеси и значительно увеличивает скорость общей коррозии [40,41,42,4], что может оказывать негативное влияние на стойкость этих материалов к КРН. Перриман в своем исследовании [30] наблюдал усиление восприимчивости сплава Mg-5Al к КРН в дистиллированной воде с увеличением содержания железа от 0,0019 до 0,13 %. Также, снижение стойкости сплавов системы Mg-5Al к КРН с увеличением содержания железа установили Пеленски и Галаччо [10]. Такую же закономерность наблюдали авторы в работе [36] при исследовании сплава AZ61. В то же время, рядом исследователей [11,12,43] показано, что наличие примеси железа в составе магниевого сплава влияет лишь на скорость общей коррозии, при этом абсолютно никак не воздействует на стойкость сплавов к КРН. Однако также есть данные о том, что железо в составе интерметаллида FeAl может увеличивать склонность магниевых сплавов к КРН за счет преимущественной ускоренной коррозии матрицы [9, 30, 44].

### *Другие элементы*

Данные о влиянии других элементов в литературе довольно сильно разнятся. Например, известно, что добавление в состав магниевых сплавов таких элементов как Li, Ag, Nd, Pb, Cu, Ni, Sn и Th либо влияет слабо, либо совсем не оказывают никакого влияния на восприимчивость сплавов к КРН [1,4]. Буск [8] заявил, что литые сплавы системы Mg-Zr имеют довольно слабую склонность к коррозионному растрескиванию. Также известно, что Cd, Ce и Sn могут повышать восприимчивость некоторых магниевых сплавов к КРН [4, 43]. При этом Рохлин [45] установил, что добавление Cd и Nd в составе сплава системы Mg-Zn-Zr способствует увеличению стойкости сплавов к КРН.

#### **1.1.2 Влияние микроструктуры и термической обработки**

Магниевые сплавы могут применяться как в литом состоянии, так и после пластической деформации, что формирует довольно различную микроструктуру. Согласно литературным данным, восприимчивость к коррозионному растрескиванию магниевых сплавов данного химического состава зависит от следующих основных факторов: 1) наличие и характер распределения  $\beta$ -фазы; 2) величина зерна; 3) остаточные напряжения. Указанные факторы формируются в зависимости от технологии литья, механической и термической обработок.

Например, в работе [46] показано, что восприимчивость сплава AZ63 в литом состоянии к КРН в естественной атмосфере ниже, чем у сплава AZ61 после экструзии или прокатки. Это может быть связано как с наличием остаточных напряжений, возникающих в результате деформационной обработки, так и с налипанием железа на поверхность материала в процессе прокатки [47]. В работе [48] выявили сильную склонность к КРН сплава AZ91E-T6 в литом состоянии в среде 3,5% NaCl. Также Линч и Тревена [2] наблюдали высокую чувствительность к КРН литого чистого магния (99,99%) в растворе 3,3% NaCl + 2% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>. Различные способы литья магниевых сплавов могут оказывать различное влияние на их склонность к коррозионному растрескиванию. В работе [15] сравнивали КРН сплавов системы Mg-1Al и Mg-9Al в растворе 3,5% NaCl + 4% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> после литья с быстрой кристаллизацией и обычного литья. В результате сравнений было выяснено, что репассивация происходила быстрее на образцах после литья с быстрым затвердеванием, при этом на сплавах после обычного литья наблюдалась более сильная и локализованная коррозия. Более высокую локальную коррозионную стойкость и более высокую скорость репассивации сплавов, полученных в результате быстрого затвердевания расплава, в данной работе связывают с большей гомогенизацией состава и микроструктуры сплава относительно обычных литых материалов. Растворимость алюминия в магниевой матрице при обычном литье составляет примерно 2%, именно поэтому с высокой долей вероятности в структуре сплава Mg-9Al будут присутствовать частицы интерметаллида Mg<sub>17</sub>Al<sub>12</sub>, при этом

метод литья с быстрым затвердеванием расплава способен увеличить растворимость алюминия в  $\alpha$ -фазе до 9%, что значительно снижает вероятность образования интерметаллидной сетки по границам зерен. Аналогичную закономерность наблюдали в работе [49] на сплаве AZ91D. Также известно, что литые сплавы в той или иной мере неоднородны по составу, что способствует развитию локализованной коррозии, протекающей за счет гальванического взаимодействия со второй фазой. В свою очередь локализованная коррозия способствует зарождению трещин в условиях КРН за счет нарушения сплошности защитной пленки и облегчения проникновения водорода вглубь металла [31].

Известно, что в результате выплавки или термической обработки, в сплавах могут присутствовать остаточные напряжения. В разных работах установлено, что остаточные растягивающие напряжения способствуют снижению порогового напряжения, необходимого для зарождения трещины в условиях коррозионного растрескивания [4,43, 9], но при этом могут быть сняты путем выдержки при повышенной температуре. В работе [43] установлено, что снятие остаточных напряжений в образцах сплава МА5 путем проведения отжига приводит к увеличению стойкости к КРН, причем этот эффект усиливается с увеличением температуры отжига. Также, в работе [50] обнаружили склонность к КРН в среде влажного воздуха сплава Mg-14Li-1Al после быстрого охлаждения от температуры 370°C, причем образцы были разрушены по границам зерен. Авторы это связали с образованием второй фазы во время быстрого охлаждения из-за наличия алюминия в составе сплава. Однако данное мнение выглядит недостаточно убедительным, поскольку, как обсуждалось выше, частицы второй фазы выделяются, наоборот, при медленном, а не быстром охлаждении. В указанной работе устойчивость исследуемого сплава к КРН была восстановлена путем нагрева до температуры 150°C и выдержки при этой температуре в течение 24 часов. В работе [51] наблюдали коррозионное растрескивание сплава системы Mg-Y-Zn в водном растворе NaCl после горячей пластической деформации, однако путем проведения отжига для снятия остаточных растягивающих напряжений удалось частично восстановить механические свойства в агрессивной среде.

Существует мнение о том, что пороговый коэффициент интенсивности напряжений и скорость роста трещины в условиях КРН для всех высокопрочных магниевых сплавов (включая сплавы ZKxx) существенно не изменяются в результате термической обработки [52]. Это означает, что восприимчивость к КРН высокопрочных магниевых сплавов не зависит от старения в отличие от высокопрочных сталей и алюминиевых сплавов. Однако многими исследователями неоднократно показано, что наличие интерметаллидных частиц и дисперсность структуры, управляемые, в том числе, термической обработкой, являются одними из основных факторов, влияющих на КРН магниевых сплавов. В структуре магниевых сплавов, содержащих более 2%

алюминия [15], может присутствовать интерметаллид  $Mg_{17}Al_{12}$ , который выделяется при медленном охлаждении либо от температуры термообработки [1], либо от температуры плавления [53]. В работе [9] наблюдали транскристаллитное разрушение при КРН в хлоридно-хроматном растворе сплава Mg-6Al-1Zn, после нагрева до  $345^{\circ}C$ , выдержки при этой температуре в течение 24 часов и последующей закалки в воду, при этом когда образцы охлаждали медленно с печью разрушение проходило по границам зерен. В работе [34] было проведено сравнение стойкости к КРН прокатанного сплава AZ61 в исходном состоянии и после термообработки по следующей схеме: 1) отжиг при  $475^{\circ}C$  в течение 90 мин и закалка в воду; 2) старение при  $200^{\circ}C$  в течение 48 ч. В результате образцы в исходном состоянии разрушились по границам зерен, а изломы термообработанных образцов имели транскристаллитный характер, при этом термообработка существенно не повлияла на механические свойства материала при КРН.

В работе [35] исследовали влияние размера зерна и скорости охлаждения на стойкость к КРН деформируемого сплава AZ61 в хлоридно-хроматном растворе. Образцы нагревали и выдерживали при температурах 345, 425 и  $480^{\circ}C$  в течение 24 ч. после чего охлаждали медленно в печи, либо закаливали в воде. В результате данной работы в структуре образцов после медленного охлаждения присутствовали выделения интерметаллида  $Mg_{17}Al_{12}$  по границам зерен, а излом при этом преимущественно имел интеркристаллитную морфологию, а вот образцы после быстрого охлаждения в основном разрушались транскристаллитно. Это объясняется тем, что быстрое охлаждение увеличивает растворимость алюминия в матрице, и ограничивает выделение частиц второй фазы, наличие которых способствует межзеренному разрушению при КРН. Также в работе отмечалось, что образцы, прошедшие термообработку при 425 и  $480^{\circ}C$ , имели более крупные зерна, чем образцы, обработанные при  $345^{\circ}C$ , и это коррелировало с большей областью излома с транскристаллитным типом разрушения. В работе [54] проводили исследование влияния различной дисперсности микроструктуры сплава ZK60 на характер распространения трещины в условиях КРН, при этом различная величина зерен формировалась за счет выдержки различной длительности образцов при температуре  $330^{\circ}C$ . В результате данной работы авторы установили, что восприимчивость сплава ZK60 к коррозионному растрескиванию увеличивалась с увеличением размера зерен. Кроме того, было показано, что в мелкозернистой структуре трещина преимущественно распространяется по границам зерен, а в крупнозернистой наоборот по телу зерна с образованием сколоподобной морфологии излома. В то же время, если структура материала состоит из зерен разной дисперсности, то и тип разрушения при этом будет смешанным. Схема распространения трещин в зависимости от дисперсности структуры, предложенная в данной работе, показана на рисунке 1.4. Кроме того, авторы утверждают, что разрушение сплава ZK60 в условиях КРН управляется декогезионным механизмом водородной хрупкости.



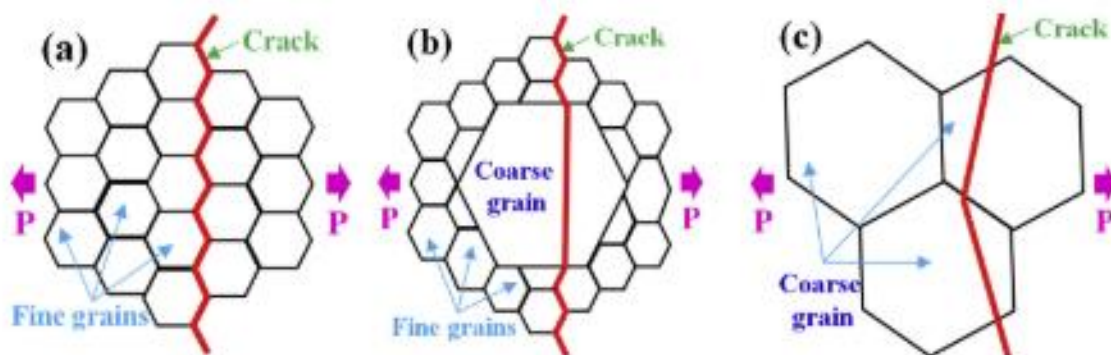


Рисунок 1.4 – Схематичная модель распространения трещины в условиях КРН в магниевых сплавах с микроструктурой различной дисперсности

Винзер с коллегами в работе [39] исследовали коррозионное растрескивание сплавов AZ91, AZ31 и AM30 путем проведения механических испытаний на растяжения с постоянными либо скоростью деформации, либо скоростью нагружения в дистиллированной воде [55,56]. Микроструктура сплава AZ91 состоит из  $\alpha$ -матрицы со значительным количеством  $\beta$ -фазы, а структура сплавов AZ31 и AM30 практически полностью состоит из  $\alpha$ -матрицы с такой же концентрацией алюминия, как и в  $\alpha$ -матрице сплава AZ91. В результате испытаний все сплавы показали достаточно высокую восприимчивость к коррозионному растрескиванию в дистиллированной воде. Начало развития коррозионного растрескивания при испытаниях с постоянной скоростью деформации сплавов AZ31 и AM30 наблюдалось при гораздо больших значениях напряжений, чем в случае сплава AZ91. Зарождения трещин в сплаве AZ91 происходило при достижении напряжений порядка 55-75 МПа, такие чрезвычайно низкие пороговые напряжения объяснялись, во-первых, тем, что сами  $\beta$ -частицы склонны к разрушению, а, во-вторых, тем, что  $\beta$ -частицы могут служить ловушками водорода, которые облегчают перенос водорода внутри материала, что может привести к снижению прочности частиц за счет декогезии, согласно декогезионному механизму водородной хрупкости (HEDE). Кроме того, не исключен эффект скопления дислокаций за счет понижения поверхностной энергии на границе раздела  $\alpha$ - $\beta$  фаз и их высокой подвижности, вследствие воздействия водорода, что также может привести к образованию трещин на частицах второй фазы. Таким образом авторы заключают, что увеличение склонности магниевых сплавов к КРН с увеличением концентрации алюминия в составе связано исключительно с наличием и размером  $\beta$ -фазы.

Еще одним технологическим процессом, которому часто подвергаются магниевые сплавы в составе конструкций является сварка. Сварка плавлением в результате термического воздействия изменяет микроструктуру материала в области сварного шва, кроме того, химический состав материала в области сварного шва может довольно сильно отличаться от основного металла в зависимости от использования сварочных материалов. Все эти изменения,

безусловно, в той или иной мере влияют на стойкость этих материалов к коррозионному растрескиванию под напряжением. Одним из достаточно распространенных способов сварки магниевых сплавов является лазерная сварка. Широкое применение данного способа обусловлено рядом его преимуществ: 1) высокая скорость сварки; 2) очень узкие сварные швы с уменьшенной зоной термического влияния; 3) высокая прочность сварного соединения, приближенная к прочности основного металла [57]. Еще один метод сварки, применяемый к магниевым сплавам, – сварка трением. Достоинством такого способа является обеспечение соединения при температурах ниже температуры плавления основного металла, что позволяет избежать проблем, связанных с плавлением сплава [58]. В работе [59] была установлена довольно сильная восприимчивость листа сплава AZ31, сваренного методом плавления с использованием вольфрамового электрода в среде инертного газа. В сварных образцах зарождение трещины при КРН происходит на границе раздела между металлом самого шва и зоной термического влияния. В работе [60] также сообщается о высокой восприимчивости к КРН сплава AZ31, подверженного лазерной сварке, разрушение при этом происходит на границе сварного соединения. Авторы предположили, что в данном случае основной движущей силой образования и роста трещин является усиленная гальваническая коррозия между зоной сварного соединения (зоной плавления) и основным металлом, вызванная различием в концентрации алюминия. При этом на поверхности разрушения присутствуют области с морфологией как транскристаллитного разрушения, так и интеркристаллитного.

В работе [60] наблюдали склонность к КРН сплава AZ31 после сварки трением, разрушение при этом происходит в самом соединении. Авторы предполагают, что преждевременное разрушение в данном случае может быть вызвано совокупным воздействием водорода и высокой плотности дислокаций в зоне соединения. Один из популярных методов защиты сварных магниевых сплавов от коррозии – это нанесение покрытий на поверхность. В работах [61, 62] исследовали влияние плазменного электролитического оксидирования сплава AZ31 после лазерной сварки и сплава AZ61, сваренного методом трения. В результате этой работы авторы установили, что данное покрытие действительно способно увеличить коррозионную стойкость, но при этом стойкость исследуемых сплавов к КРН не увеличивалась, что, скорее всего, обусловлено хрупкостью самого покрытия.

### **1.1.3 Влияние среды**

#### *Атмосфера*

Сухой воздух считается инертным по отношению к чистому магнию [2,5,11], при этом рядом исследователей отмечалось проявление КРН магниевых сплавов во влажной атмосфере и на открытом воздухе. В работе [10] отмечалось, что все сплавы типа AZ показывали

восприимчивость к КРН на открытом воздухе, в том числе в морской атмосфере, причем восприимчивость к КРН при этом возрастала с увеличением периодов повышения влажности и температуры. Также, в этой же работе установили, что сплав Mg-1.2Mn обладает относительно высокой стойкостью к КРН в атмосфере морского воздуха. В работе [50] сообщалось о восприимчивости быстро охлаждаемых сплавов Mg-14Li, содержащих 1-1.5% алюминия к преждевременному разрушению под действием влажного воздуха. Также отмечалось о проявлении КРН сплава AZ61 в прокатанном и отожженном состоянии в материковой и прибрежной атмосфере [63].

В работе [64], в ходе исследования коррозионного растрескивания на воздухе сплава WE43-T6 заметили, что зарождение и рост трещины происходили при относительно высоких напряжениях. Авторы связали этот эффект с растрескиванием интерметаллида, расположенного по границам зерен, т.к. он не способен выдерживать локальную высокую пластическую деформацию  $\alpha$ -матрицы. Согласно этим данным, можно предположить, что все многофазные магниевые сплавы в той или иной мере восприимчивы к КРН на воздухе.

#### *Водород*

Считается, что водород, взаимодействуя с магниевыми сплавами, способен проникать вглубь металла и приводить к его охрупчиванию [39,29,31]. Так, авторы в работе [39], исследуя влияние водорода на свойства сплава AZ91, проводили испытания образцов после предварительной выдержки в среде водорода и аргона при температуре 300°C и давлении 3 МПа. В результате образец, выдержанный в аргоне, показал свойства, близкие к свойствам исходного образца, в то время как образец, предварительно выдержанный в среде газообразного водорода, разрушился при напряжении, лишь немного превышающем предел текучести (рисунок 1.5). Это говорит о том, что причиной падения механических свойств является воздействие газообразного водорода.

#### *Различные коррозионные среды*

Коррозионному растрескиванию под напряжением магниевых сплавов в водных растворах, содержащих хлорид- и хромат-ионы, посвящено большое количество литературы. Как известно, хромат-ионы способствуют подавлению коррозии за счет образования пассивирующей пленки на поверхности металла, а хлорид-ионы, наоборот, приводят к разрушению защитной пленки и выделению водорода, что провоцирует зарождение и распространение трещин в условиях КРН [15,25,31]. В работе [31] в ходе исследования влияния концентрации хлорид- и хромат-ионов на восприимчивость к КРН гомогенизированного мелкозернистого сплава Mg-9Al проводили механические испытания при постоянной растягивающей нагрузке, постоянной величиной деформации и при низкой скорости деформации. В результате установили, что

пороговое напряжение возникновения КРН было минимальным, когда соотношение хлорид- и хромат-ионов составляло приблизительно  $1 \div 2$ .

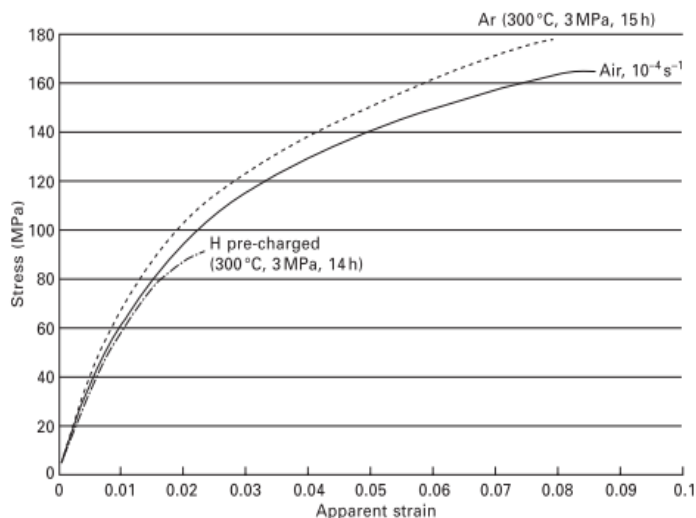


Рисунок 1.5 – Диаграммы растяжения образцов сплава AZ91 на воздухе, после предварительной выдержки в среде водорода, аргона и в исходном состоянии

Установлено, что для проявления КРН необходим баланс между активным и пассивным коррозионным поведением т.к. растворы, содержащие только хромат-ионы, приводят к полной пассивации металла, предотвращающей локальную коррозию, которая была необходима для проникновения водорода, а растворы, содержащие только хлорид-ионы, приводят к чрезмерной общей коррозии, которая опережает рост трещин. Однако в работе [10] авторы показали, что чувствительность к КРН сплава AZ61 возрастает по мере увеличения концентрации  $K_2CrO_4$  с 3 до 200 г/л в растворе 35 г/л NaCl и, аналогично, чувствительность увеличивается по мере увеличения концентрации NaCl с 40 до 200 г/л в растворе 5 г/л  $K_2CrO_4$ . Также известно, что в результате испытаний образцов из сплава AZ91 по схеме одноосного растяжения с постоянной скоростью деформации  $10^{-7} \text{ c}^{-1}$ , в среде, моделирующей организм человека, наблюдалось незначительное снижение прочности и пластичности, по сравнению с такими же испытаниями на воздухе.

При сравнении механических свойств однофазного сплава Mg-6.5Al в водных растворах NaCl +  $K_2Cr_2O_7$  и NaCl +  $K_2CrO_4$  было установлено, что наличие дихромата калия в составе коррозионной среды приводит к более сильному снижению порогового напряжения зарождения трещины в условиях КРН [33]. Также было показано [52], что рост трещин при КРН в дистиллированной воде ускоряется с добавлением ионов сульфата или бромида. В работе [11] в ходе исследования чистого магния, а также различных сплавов, таких как: Mg-Al, Mg-Al-Fe и Mg-Al-Zn в коррозионной среде состава 4% NaCl + 4%  $Na_2CrO_4$  обнаружили, что добавление к

раствору  $\text{NaNO}_3$  или  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  способствует восстановлению дефектов пассивирующей пленки, а также увеличению ее толщины, что ограничивает локализованную коррозию и образование питтингов, способствующих зарождению трещины. Также Франкенталь [65] изучал ингибирование КРН на сплаве Mg-6Al в хлоридно-хроматном растворе добавлением ионов  $\text{NO}_3^-$ . Он предположил, что ионы  $\text{NO}_3^-$  предотвращают разрушение защитной пленки, образовавшейся за счет хлорид- и хромат-ионов, и заметил, что в ненапряженном состоянии сплав Mg-6Al в растворе 4%  $\text{NaCl}$  + 4%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$  сильно подвержен локальной коррозии, однако при добавлении в раствор 3%  $\text{NaNO}_3$  наблюдалось сильное снижение коррозионной активности. Кроме того, добавление нитрата к хлоридно-хроматному раствору приводит к более положительному потенциалу коррозии, близкому к раствору, в составе которого присутствует только хромат.

В работе [66] было установлено, что сплав MA2 в растворе  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  +  $\text{NaOH}$  показывает аналогичную кинетику распространения КРН, что и в растворе  $\text{NaCl}$  +  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Схожие характеристики коррозии и времени до разрушения в условиях КРН наблюдались в ходе исследования сплавов Mg-Mn в разных растворах  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{NaCl}$  равной концентрации [67]. В работе [68] установили, что добавление  $\text{NaOH}$  в состав коррозионного раствора усиливает пассивацию магниевых сплавов. Также было показано, что сплав MA3 склонен к коррозионному растрескиванию в растворах  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , причем его восприимчивость увеличивается с увеличением концентрации раствора до определенного максимума, при дальнейшем увеличении концентрации раствора, восприимчивость исследуемого сплава к КРН снижается, т.к. доминирующим процессом при этом становится общая коррозия [43]. В этой же работе исследовалась устойчивость сплава Mg-8Al к КРН и общей коррозии в растворах 0,01 моль  $\text{NaCl}$ ,  $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{NaOH}$ ,  $\text{NaF}$  и  $\text{HF}$ . В растворе  $\text{NaF}$  общая коррозия была ограничена в связи с образованием плотной защитной пленки на поверхности, которая также препятствует развитию КРН. В растворе  $\text{NaOH}$  общая коррозия также была ограничена, однако при этом проявлялось коррозионное растрескивание, что объяснялось образованием менее плотной пассивирующей пленки. В таких средах как  $\text{HCl}$  и  $\text{NaCl}$  усиленная общая коррозия подавляла процесс развития КРН.

#### *Электрохимический потенциал*

Считается, что коррозионное растрескивание в магниевых сплавах ингибируется катодной поляризацией и ускоряется анодной [1]. В работе [5] показано, что развитию КРН чистого магния в растворе  $10^{-3}$  моль  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  всегда предшествует точечная коррозия при потенциале свободной коррозии. Анодная поляризация при потенциале -1,16 В приводит к более серьезной точечной коррозии и, соответственно, к развитию КРН. В то же время катодная поляризация при -1,5 В и -2,5 В приводит к увеличению толщины и целостности защитной пленки. Процесс репассивации, инициированный увеличением катодных потенциалов, способен

предотвратить механическое разрушение защитной пленки при скоростях деформации до  $5,7 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ . Предотвращение коррозионного растрескивания магниевых сплавов катодной поляризацией также было показано в работах [9, 69]. На рисунке 1.6 показано, что уменьшение приложенного потенциала приводит к снижению восприимчивости сплава Mg-9Al к КРН, которая в данном случае характеризовалась уменьшением площади [31]. В работе [70] наблюдали проявление КРН, катодно-поляризованного сплава AZ80 в дистиллированной воде, что объяснялось тем, что данные условия не позволяют формировать защитную пленку достаточно быстро, чтобы предотвратить коррозионное растрескивание.

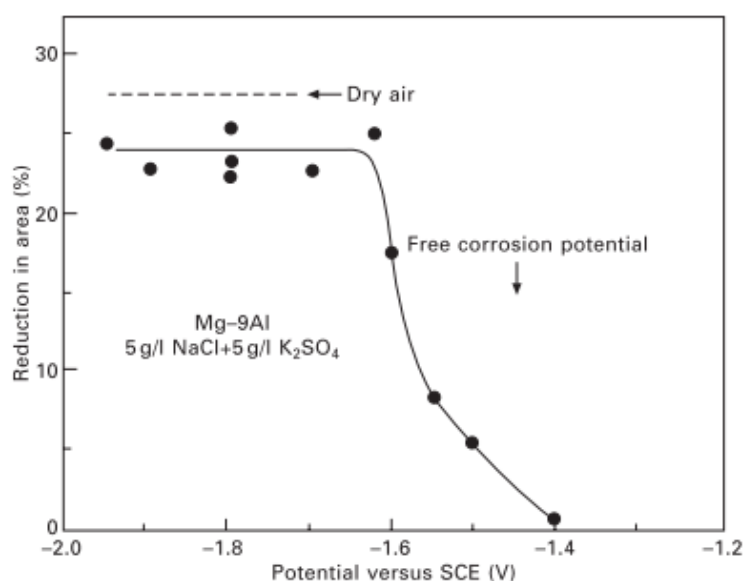


Рисунок 1.6 – Зависимость площади остаточного сечения образца от электрохимического потенциала сплава Mg-9Al, испытанного при скорости  $2 \times 10^{-6} \text{ с}^{-1}$  в среде 5г/л NaCl + 5г/л  $\text{K}_2\text{CrO}_4$

В работе [68] в ходе исследования КРН различных магниевых сплавов, содержащих алюминий, цинк, марганец и редкоземельные элементы в растворе NaCl наблюдалось увеличение скорости роста трещины при анодной поляризации, и наоборот, катодная поляризация способствовала уменьшению скорости распространения трещины. Авторы связали этот эффект с подщелачиванием и подкислением коррозионного раствора в области вершины трещины, что в свою очередь приводило к стабилизации и разрушению пассивирующей пленки соответственно. При этом, исследуя высокопрочный сплав Mg-7.6Y-1.7Zn-1.5Cd-0.3Zr в пассивирующих растворах 1 моль NaOH и 2 моль  $\text{CrO}_3$ , при катодной поляризации наблюдали ускоренное коррозионное растрескивание.

### *Уровень кислотности среды (pH)*

Исследований влияния уровня pH на коррозионное растрескивание не так много, но все они сводятся к тому, что в хлоридно-хроматных растворах при pH выше 12 проявление КРН маловероятно. В работе [71] показано, что время до разрушения сплава Mg-6.5Al-1Zn в хлоридно-хроматном растворе было постоянным в интервале значений pH от 5 до 12. При этом при более низких значениях pH восприимчивость этого сплава к КРН резко возрастала, а при увеличении pH выше 12 признаки КРН отсутствовали. В другой работе [10] также наблюдали проявление КРН сплава AZ61 в хлоридно-хроматном растворе при значениях pH от 2 до 12. Также известно, что в нефторидных растворах развитие КРН ингибируется при значениях pH выше 10,2, что, вероятно, связано с повышенной способностью образования защитной пленки в сильнощелочной среде.

### **1.1.4 Влияние других факторов**

#### *Температура*

Известно, что восприимчивость магниевых сплавов к КРН увеличивается с повышением температуры [1]. Так, например, в работе [10] сообщается, что восприимчивость сплава AZ61 к коррозионному растрескиванию в хлоридно-хроматном растворе была максимальной при  $\sim 40^{\circ}\text{C}$ , при этом степень проявления КРН сплавов MA2 и AZ80 в растворе  $\text{H}_2\text{SO}_4+\text{NaCl}$  увеличивалась с увеличением температуры до  $\sim 70^{\circ}\text{C}$ . Однако в пассивирующих растворах повышение температуры снижает восприимчивость магниевых сплавов к КРН за счет повышения способности образования защитной пленки [72]. Кроме того, не стоит забывать о том, что повышение температуры также увеличивает степень ползучести, что может вызвать релаксацию напряжений, приводящую к повышению сопротивления коррозионному растрескиванию, но, в то же время, это может способствовать нарушению сплошности пассивирующей пленки, что имеет совершенно противоположный эффект.

#### *Покрытия*

Основная функция нанесения покрытий на поверхность магниевых сплавов заключается в предотвращении контакта материала с агрессивной средой, что препятствует проявлению коррозионного растрескивания, но при этом разрушение такого покрытия резко повышает склонность материала к КРН, т.к. приводит к усиленной локализованной коррозии непокрытой области материала [43,66]. В работе [73] показано, что анодирование поверхности магниевых сплавов увеличивает срок службы материала в условиях воздействия напряжений и агрессивной среды. Также стоит отметить, что разрушение хрупких покрытий, нанесенных на поверхность магниевых сплавов может способствовать механистическому зарождению и росту трещин в основном металле.

### 1.1.5 Влияние скорости деформации

Корреляция между пороговым напряжением и коэффициентом интенсивности напряжений для КРН была замечена в работе [25], исследуя сплав Mg-7Al в растворе 3,5% NaCl + 2% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и [31] на сплаве Mg-9Al в водных растворах 35 г/л NaCl с различными концентрациями K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> при скорости деформации порядка 10<sup>-5</sup> с<sup>-1</sup>. В работе [31] исследовали влияние скорости деформации на восприимчивость литого сплава Mg-9Al к КРН, в результате чего авторы предположили, что механизм КРН включает в себя диффузию водорода, генерируемого в результате электрохимических процессов на поверхности металла, вглубь металла, и что развитие коррозионного растрескивания управляется противоположными эффектами, связанными со способностью проникновения водорода в область перед трещиной. Такого же мнения придерживались и авторы работы [25]. При низких скоростях деформации, из-за процесса репассивации целостность пленки непрерывно восстанавливалась, предотвращая проникновение водорода в металл, а с увеличением скорости деформации эффективность репассивации снижалась, что позволяло водороду беспрепятственно проникать вглубь металла. В то же время, при высоких скоростях деформации охрупчивание происходить не успевало, т.к. для проникновения водорода было недостаточно времени, и разрушение было вязким. Поэтому максимальное охрупчивание наблюдалось при средней скорости деформации (~10<sup>-4</sup> с<sup>-1</sup>) (рисунок 1.7). Кроме того, отмечалось, что по мере увеличения концентрации хромата, интенсивность репассивации возрастала, поэтому для предотвращения репассивации требовались более высокие скорости деформации, при этом общее сопротивление коррозионному растрескиванию увеличивалось.

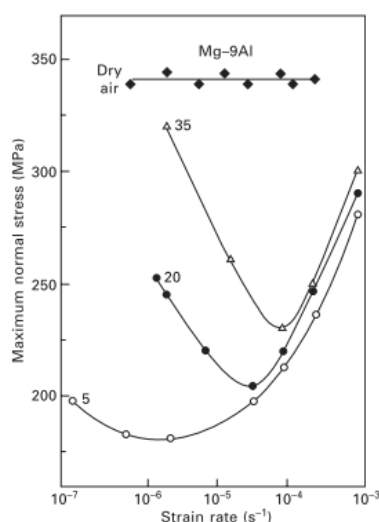


Рисунок 1.7 – Зависимость предела прочности от скорости деформации сплава Mg-9Al, испытанного в среде 5 г/л NaCl с различным содержанием хромата калия (K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>), указанным на каждой кривой



В работе [39] при исследовании влияния скорости деформации на восприимчивость к КРН сплавов AZ31 и AZ91 в дистиллированной воде наблюдали постоянное снижение механических свойств (уменьшение относительного удлинения до разрушения) с уменьшением скорости деформации. По сравнению с работой [25], здесь эффективность репассивации ничтожно мала, т.к. в работе [25] использовался раствор с содержанием довольно сильного пассиватора  $K_2CrO_4$ . Это говорит о том, что наиболее высокая восприимчивость к КРН при относительно средней скорости деформации ( $\sim 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ ) магниевых сплавов в сильно пассивирующих растворах, как например в работе [25], определяется составом коррозионной среды, а не свойствами сплавов. Также, в работе [32] наблюдали повышение восприимчивости к КРН с уменьшением скорости деформации с  $10^{-4}$  до  $10^{-7} \text{ с}^{-1}$  сплава AZ31В в дистиллированной воде, при этом восприимчивость была охарактеризована индексом восприимчивости  $I_{SCC}$ , определяющимся по формуле:

$$I_{SCC} = [(E_{oil} - E_{SCC}) / E_{oil}] \times 100\%, \quad (1.1)$$

где  $E_{SCC}$  и  $E_{oil}$  - площадь под кривой напряжение-деформация в коррозионном растворе и в масле, соответственно, при этом с увеличением степени восприимчивости сплава к КРН увеличивается и значение  $I_{SCC}$ . Исследуя сплав AZ31В на восприимчивость к КРН в разных средах и при разных скоростях деформации, было установлено, что склонность данного сплава к КРН в дистиллированной воде увеличивается с уменьшением скорости деформации, при этом в растворах 4% и 8% NaCl восприимчивость к КРН одинаково высокая независимо от изменения скорости деформации в интервале  $10^{-4}$ - $10^{-7} \text{ с}^{-1}$ . Также увеличение восприимчивости к коррозионному растрескиванию в дистиллированной воде сплавов AZ91, AZ31 и AM30 с уменьшением скорости деформации наблюдали в работе [39] при испытаниях на растяжение с постоянной скоростью деформации.

В работе [29] проводили оценку восприимчивости к коррозионному растрескиванию сплава Mg-7.5Al путем сравнения механических характеристик образцов в различных состояниях: 1) после предварительной выдержки без приложения нагрузки в растворе 4% NaCl + 4%  $K_2CrO_4$ , предполагая насыщение образцов водородом в процессе выдержки и 2) после предварительной выдержки в среде и последующего вакуумного отжига для обезводороживания.

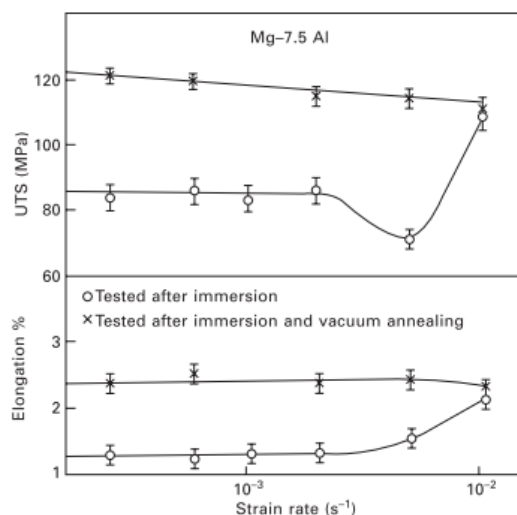


Рисунок 1.8 – Зависимость механических свойств от скорости деформации сплава Mg-7,5Al, испытанного после предварительной выдержки в среде 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, до и после вакуумного отжига

В результате, авторы показали, что разница в характеристиках растяжения предварительно выдержанных и отожженных в вакууме образцов сильно зависела от скорости деформации (рисунок 1.8). При низких скоростях деформации предел прочности и удлинение отожженных образцов были значительно выше, чем у образцов после предварительной выдержки. Однако с увеличением скорости деформации, разница между характеристиками образцов разных состояний минимизировалась. Кроме того, поверхности разрушения всех образцов, испытанных при высокой скорости деформации, имели морфологию вязкого разрушения, что позволяет предположить, что механизмы КРН и водородной хрупкости при относительно высокой скорости деформации не реализуются. Авторы предположили, что основной причиной такого эффекта является то, что при более высоких скоростях деформации недостаточно времени для диффузии водорода. В то же время разница в механических свойствах образцов после предварительной выдержки в среде и после вакуумного отжига, испытанных при низких скоростях деформации, была связана исключительно с обезводороживанием материала в процессе вакуумного отжига.

### 1.1.6 Методы механических испытаний на коррозионное растрескивание под напряжением магниевых сплавов

Наиболее распространенными типами механических испытаний для оценки восприимчивости магниевых сплавов к КРН являются испытания по схеме одноосного растяжения, такие как: 1) испытание с постоянной скоростью деформации (Constant extension rate test, CERT) и 2) испытание с линейно увеличивающейся нагрузкой (Linearly increasing stress test,

LIST). В работе [55] проводилось сравнение этих двух типов испытаний при оценке стойкости к КРН сплава AZ91 в дистиллированной воде и растворе 5г/л NaCl. На рисунке 1.9 схематично изображена установка для испытаний с линейно увеличивающейся нагрузкой, основанная, как видно, на принципе рычага. К одному концу плеча рычага крепится образец, к другому крепится груз с известной массой. Растягивающая нагрузка, приложенная к образцу, линейно увеличивается по мере увеличения расстояния между точкой опоры и грузом с помощью винтовой резьбы и сервопривода. Оба этих типа испытаний практически идентичны до начала зарождения трещины, после этого при испытании по типу LIST, поскольку испытание контролируется нагрузкой, разрушение происходит почти сразу, при достижении критического размера трещины, в то время как при испытании с постоянной скоростью деформации для достижения критической длины трещины, как правило, требуется гораздо больше времени. На рисунке 1.10 показаны диаграммы напряжение-деформация образцов после испытания по типу LIST при скорости нагружения  $7,3 \times 10^{-4}$  МПа/с и по типу CERT при скорости деформации  $10^{-7}$  с<sup>-1</sup> в одинаковых условиях окружающей среды. На стадии упругой деформации, образцы ведут себя идентично, однако, как описывалось выше, испытание с линейно увеличивающейся нагрузкой заканчивается вскоре после зарождения трещины, в то время как при испытании с постоянной скоростью деформации наблюдается довольно продолжительное распространение трещины. Такое испытание при одинаковых условиях, как правило, длится в два или три раза дольше. Также очень часто при исследовании склонности магниевых сплавов к КРН применяются испытания на растяжение с низкой скоростью деформации (slow strain rate tensile, SSRT). По сути, этот тип является разновидностью, описанного выше, типа испытаний с постоянной скоростью деформации (CERT).

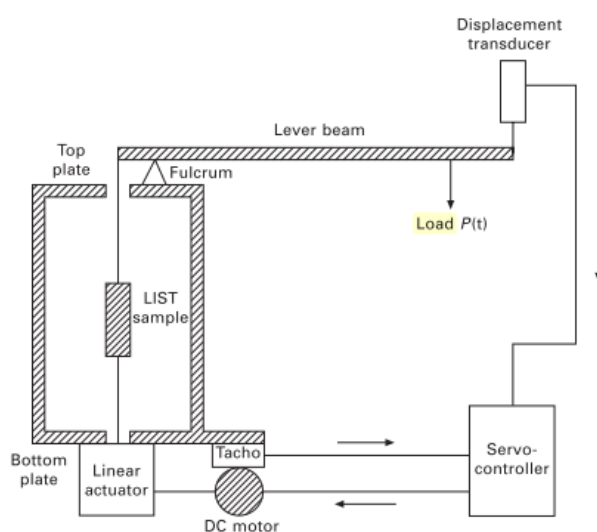


Рисунок 1.9 – Схема установки для испытаний на КРН с линейно увеличивающейся нагрузкой

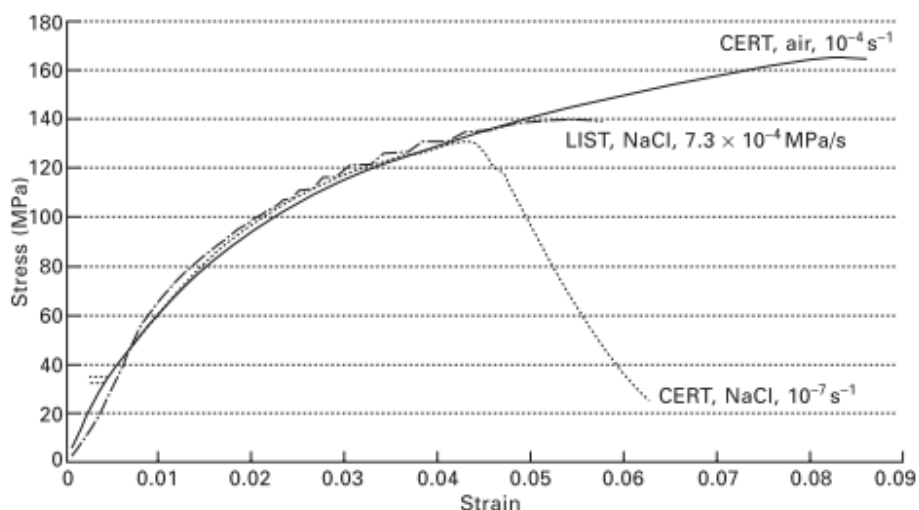
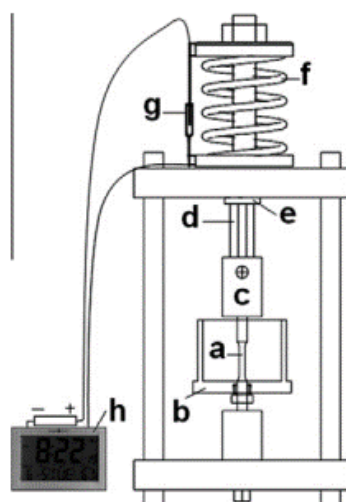


Рисунок 1.10 - диаграммы напряжение-деформация образцов после испытания с линейно увеличивающейся нагрузкой (LIST) при скорости нагружения  $7,3 \times 10^{-4}$  МПа/с и с постоянной скоростью деформации (CERT) при скорости деформации  $10^{-7} \text{ с}^{-1}$  в одинаковых условиях окружающей среды

Также весьма популярным методом испытаний магниевых сплавов на коррозионное растрескивание является испытание с постоянной величиной нагрузки (constant load test, CLT). Схема установки для испытаний по типу CLT показана на рисунке 1.11. Видно, что нагружение в данном случае обеспечивается тарированной пружиной, путем ручного затягивания гайки [24]. В литературе представлено множество подобных схем испытаний по типу CLT, однако стоит отметить, что из-за того, что все магниевые сплавы склонны к релаксации напряжений, при нагружении по такой схеме, величину нагрузки необходимо периодически корректировать, в результате чего, нагрузка фактически перестает быть постоянной, что может довольно сильно отразиться на результатах. В связи с этим, установка для механических испытаний на КРН по схеме CLT должна быть выполнена таким образом, чтобы релаксация напряжений не влияла на величину приложенной нагрузки. Тем не менее, такие испытания считаются более жесткими по сравнению с испытаниями с постоянной скоростью деформации [1, 36], например, в работе [74] при испытании магниевых сплавов на КРН с постоянной скоростью деформации эффект коррозионного растрескивания не наблюдался, в то время как при испытании образцов с постоянной нагрузкой при аналогичных условиях, материал показал заметное снижение механических свойств. При испытаниях с постоянной нагрузкой напряжение увеличивается по мере уменьшения площади поперечного сечения в процессе распространения трещины, тогда как при испытаниях с постоянной скоростью деформации, по мере удлинения трещины напряжение уменьшается.



а) – образец; б) - коррозионная ячейка; с) - элемент захвата; д) – тяга; е) - датчик перемещения; ф) - нагрузочная пружина; г) – зажим; h – часы.

Рисунок 1.11 - Схема установки для испытаний с постоянной величиной нагрузки (CLT)

#### *Испытания после предварительной выдержки в коррозионной среде*

Классическими испытаниями магниевых сплавов на коррозионное растрескивание под напряжением считаются механические испытания, в которых образец в процессе всего эксперимента находится непосредственно в коррозионной среде. При этом на материал помимо приложенной нагрузки воздействуют коррозионные процессы и водород, образующийся в результате этих процессов. В последнее время, различными исследователями все чаще применяется методика испытаний образцов на воздухе после предварительной выдержки в коррозионном растворе различного состава и разной продолжительности [75-79]. Такие испытания проводятся для того, чтобы исключить влияние коррозионных процессов во время испытания. Предполагается, что в процессе предварительной выдержки образцов в коррозионной среде без нагрузки происходит насыщение материала водородом и при последующем механическом испытании на воздухе можно будет более достоверно оценить влияние водорода на механические свойства образцов. Однако, стоит отметить, что в результате предварительной выдержки магниевых сплавов в коррозионной среде на поверхности материала неминуемо будут присутствовать продукты коррозии, причем площадь материала, покрытая продуктами коррозии, их состав и свойства сильно зависят от состава сплава и коррозионной среды. В некоторых работах проводились исследования восприимчивости к КРН различных сталей, в результате которых было показано, что продукты коррозии на поверхности материала оказывают довольно сильное влияние на стойкость испытываемых материалов к КРН [80-82]. В связи с этим, можно предположить, что продукты коррозии на поверхности магниевых сплавов также могут в той или иной мере сказаться на их механических свойствах даже при испытаниях на воздухе. Тем не

менее данные о влиянии продуктов коррозии на стойкость сплавов на основе магния к КРН в литературе отсутствуют.

### 1.1.7 Диффузия водорода в магнии

При анализе всех возможных предложенных механизмов КРН магниевых сплавов можно заметить то, что в основе большинства моделей лежит воздействие водорода. Коррозионное растрескивание магниевых сплавов представляет собой механическое или электрохимическое локальное повреждение защитной пленки, что приводит к взаимодействию коррозионной среды с незащищенным металлом, при котором происходит выделение водорода в результате катодной реакции. Для различных вариаций дальнейшего распространения трещины, необходимо понимание о скорости диффузии водорода в магнии и его сплавах. Имеющиеся литературные данные касательно скорости диффузии показаны на рисунке 1.12 [83].

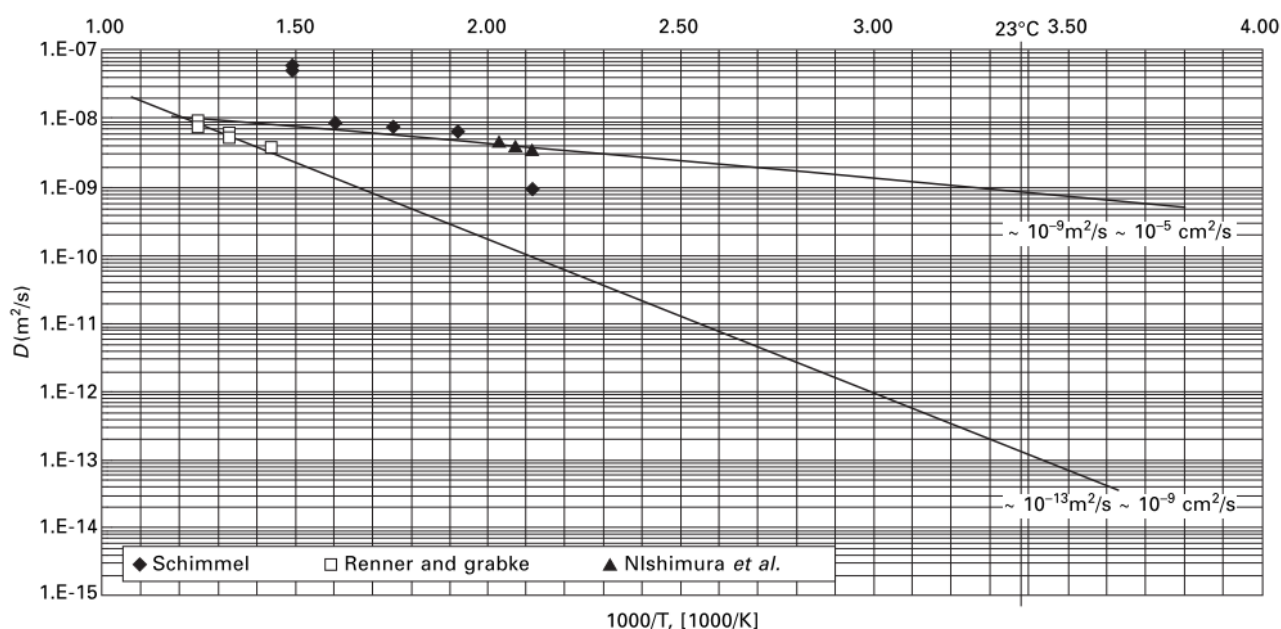


Рисунок 1.12 - Литературные данные по коэффициенту диффузии водорода в магнии

В работе [84], для определения коэффициента диффузии, проводили насыщение водородом образцов сплава Mg-Ce. Церий, как известно, при взаимодействии с водородом образует гидридный слой на поверхности металла, толщина которого напрямую зависит от коэффициента диффузии в сплаве. Полученные результаты, экстраполированные на температуру окружающей среды, показали довольно низкий коэффициент диффузии водорода  $\sim 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ , что ставит под сомнение [2] все модели механизма коррозионного растрескивания магниевых сплавов, в которых предполагается перенос водорода в область перед вершиной трещины. Однако в последствии появились другие данные о диффузионной способности водорода в магнии. Например, в работе [85] провели эксперименты по проникновению водорода через

мембрану толщиной  $0,6 \div 2,9$  мм из чистого (99,9%) магния. Также Шиммель [86] оценил коэффициент диффузии водорода молекулярно-динамическим моделированием. В результате этих исследований получились довольно схожие результаты и при их экстраполяции на температуру  $23^\circ\text{C}$  получили коэффициент диффузии  $\sim 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  ( $10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ ). Этого значения коэффициента диффузии водорода в магнии достаточно для значительного переноса водорода в область перед вершиной трещины в магнии в условиях коррозионного растрескивания под напряжением при комнатной температуре. Также в работе [87] проводилась оценка коэффициента диффузии водорода в сплаве AZ91 при комнатной температуре на основе моделирования испытаний на растяжение при постоянной скорости деформации в дистиллированной воде. В результате данной работы авторы получили значение коэффициента диффузии водорода  $2 \times 10^{-13} \text{ м}^2/\text{с}$ . Таким образом, судя по тому, что данные по коэффициенту диффузии водорода при комнатной температуре получены лишь путем моделирования или экстраполяции значений, измеренных при высоких температурах, можно сказать что вопросы диффузионной активности водорода в магнии и возможности реализации механизмов разрушения магниевых сплавов за счет воздействия водорода до сих пор можно считать открытыми.

## **1.2 Разрушение магниевых сплавов при коррозионном растрескивании под напряжением**

### **1.2.1 Механика разрушения магния и его сплавов при коррозионном растрескивании под напряжением**

Обычно трещины, образовавшиеся при коррозионном растрескивании под напряжением, считаются хрупкими, т.е. возникают при напряжениях ниже предела текучести и распространяются, по сути, в упругом теле. Для описания КРН используют теорию линейной механики упругого разрушения. Коэффициент интенсивности напряжения в вершине трещины в режиме раскрытия,  $K_I$ , представляет собой поле напряжений в области вершины трещины и механическую движущую силу для роста трещины. Коэффициент интенсивности напряжений в вершине трещины определяется как:

$$K_I = Y\sigma\sqrt{\pi a}, \quad (1.2)$$

где  $Y$  - геометрический коэффициент,  $\sigma$  - приложенное напряжение,  $a$  - длина трещины. На воздухе разрушение происходит, когда  $K_I$  превышает критическое значение  $K_{Ic}$ . На рисунке 1.13 представлены типичные графики скорости зарождения трещин в результате КРН [52]. Пороговое значение  $K_I$  для КРН, представляет собой коэффициент интенсивности напряжения,

выше которого происходит первое измеримое раскрытие трещины, при этом скорость ее распространения обычно выше  $10^{-10}$  м/с.

Типичная зависимость скорости роста трещины от коэффициента интенсивности напряжений включает в себя три стадии, при этом стадия 3 наблюдается не всегда, например, на рисунке 1.13 эта область отсутствует [52]. На первой стадии скорость трещины быстро увеличивается по мере увеличения коэффициента интенсивности напряжений. На второй стадии скорость трещины практически постоянна. На стадии 3, когда коэффициент интенсивности напряжений приближается к  $K_{Ic}$ , в механизме распространения трещин доминирует пластичный долом, при котором происходит ускоренный рост трещины, до разрушения. В работе [31] установлено, что условия окружающей среды могут значительно влиять на скорость трещины и пороговые значения напряжений (рисунок 1.14).

Преимущество использования параметра  $K_I$  для КРН заключается в его способности прогнозировать поведение материала при воздействии комбинации различных факторов, таких как: напряжение, размер и форма трещины, приводящей к разрушению. Поэтому коэффициент  $K_I$  для КРН может использоваться в качестве критерия при проектировании конструкций, что поможет предотвратить КРН в процессе эксплуатации.

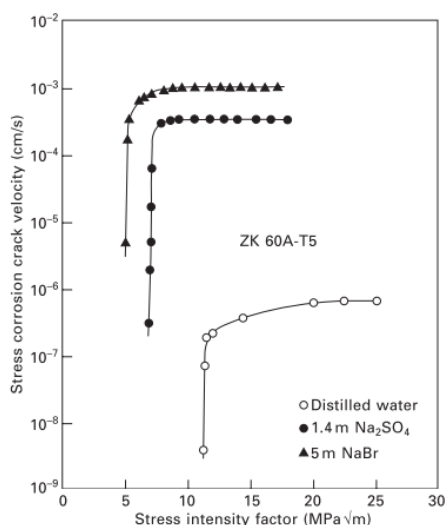


Рисунок 1.13 – Зависимость скорости роста трещины от коэффициента интенсивности напряжений сплава ZK60, испытанного в разных коррозионных средах



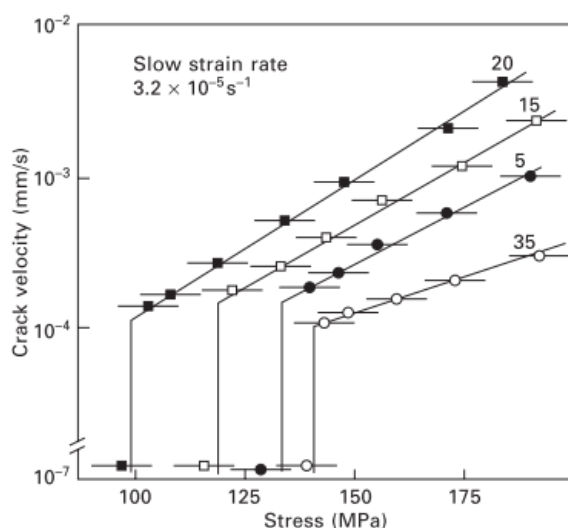


Рисунок 1.14 – Зависимость скорости роста трещины от порогового напряжения зарождения трещины сплава Mg-9Al, испытанного в среде 35 г/л NaCl с разной концентрацией хромата калия ( $K_2CrO_4$ ), указанной на каждой диаграмме в г/л

### 1.2.2 Транс- и интеркристаллитное разрушение магния и его сплавов при коррозионном растрескивании под напряжением

О том, к какому типу разрушений преимущественно приводит коррозионное растрескивание под напряжением магниевых сплавов различные исследователи спорят уже довольно давно. Одни [1] утверждают, что растрескивание в агрессивной среде происходит с образованием транскристаллитного разрушения, тем временем другие [3,5,9,35] считают, что при КРН магниевых сплавов доминирующим является межзеренное разрушение, при этом известно, что каждому из этих типов разрушений могут соответствовать совершенно разные механизмы распространения трещин. Известно, что одними из ключевых факторов, влияющих на механизм разрушения магниевых сплавов в условиях КРН являются микроструктура и окружающая среда. В работе [36] предположили, что в случае транскристаллитного разрушения при КРН, трещина распространяется прерывисто, при этом каждому скачку трещины предшествует процесс коррозионного растворения, в то же время интеркристаллитное разрушение происходит непрерывно и контролируется исключительно электрохимическим растворением. Также в работе указывается, что разрушения, инициируемые воздействием водорода, могут распространяться как по транскристаллитному пути, так и по границам зерен, в зависимости от величины зерна. В работе [5], исследуя КРН мелкозернистого (0,025 мм) чистого (99,5%) магния наблюдали транскристаллитное разрушение, в то же время разрушение крупнозернистого (0,075 мм) высокочистого (99,95%) магния имело смешанный тип, т.е. на изломе наблюдали участки как межзеренного разрушения, так и области, где трещина росла по телу зерна. Интеркристаллитное разрушение крупнозернистого материала в данной работе объясняется тем, что, дислокации,

скапливаясь в области границ зерен, способствуют высокой концентрации напряжений в этих местах, инициируя последующее разрушение. А вот Мелетис и Хочман [3] наблюдали транскристаллитное разрушение отожженного крупнозернистого чистого (99,9%) магния, в условиях КРН. В работах [9, 35] проводили исследования мелкозернистых (~ 5 мкм) сплавов системы Mg-Al-Zn и Mg-Al с непрерывной сеткой интерметаллида  $Mg_{17}Al_{12}$  в результате которых наблюдали межзеренное разрушение в агрессивной среде.

Фэйрман и Брэй [35] предположили, что сплавы системы Mg-Al при содержании алюминия более 6% склонны к межзеренному разрушению в условиях КРН. Авторы объяснили это тем, что в таких сплавах сплошная сетка интерметаллида  $Mg_{17}Al_{12}$  по границам зерен, создавая гальвано-пару с магниевой матрицей приводит к интенсивному коррозионному растворению  $\alpha$ -фазы вдоль границ, тем самым облегчая межзеренное распространение трещин (рисунок 1.15). В работах [1] и [36] считают этот механизм единственным возможным при интеркристаллитном разрушении магниевых сплавов при КРН, однако Прист с коллегами [9] утверждают, что помимо интерметаллидных выделений  $Mg_{17}Al_{12}$  еще одним ключевым фактором при реализации такого типа разрушения является некоторое предельное значение величины зерна, и в своей работе они установили, что межзеренное разрушение происходит в сплавах с величиной зерна не превышающей 28 мкм. Кроме того, в данной работе предположили, что в сплавах, в которых из-за наличия интерметаллидной фазы вероятны как интеркристаллитное разрушение, так и транскристаллитное, увеличение размера зерна способствует транскристаллитному разрушению.

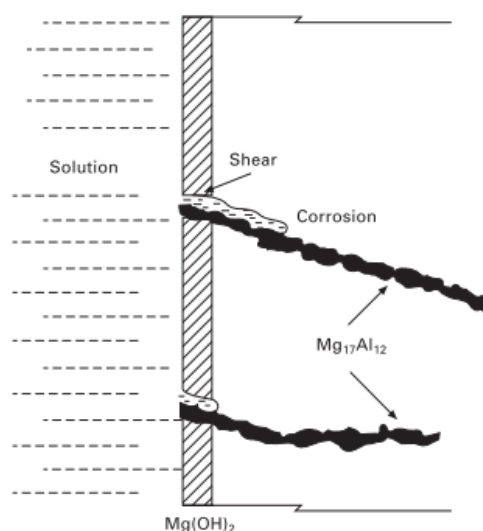


Рисунок 1.15 – Схематичное изображение усиленной коррозии металлической матрицы вдоль интерметаллидных частиц в условиях КРН

В работе [88] при испытании на КРН сплава Mg-6,5Al-1Zn в средах различного состава и уровня pH обнаружили, что при использовании раствора 3,5% NaCl + 2,0%  $K_2Cr_2O_7$  с pH 5,0

разрушение происходит по границам зерен, а в среде 3,5% NaCl + 4,0% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> с pH 8,1 трещина распространяется по телу зерна. Однако влияние pH на морфологию трещин при КРН магниевых сплавов было опровергнуто экспериментальными данными в работах [33] и [36]. В работе [33] при испытании однофазного сплава Mg-7Al-1Zn в хлоридно-хроматном растворе получили изломы транскристаллитного типа, и предположили, что такой тип разрушения в однофазных сплавах возникает по причине отсутствия частиц второй фазы.

### **1.2.3 Фрактография магния и его сплавов в условиях коррозионного растрескивания под напряжением**

Как известно, поверхность излома чистого магния и магниевых сплавов, разрушенных на воздухе, имеет вязкую морфологию. Мелетис и Хочман [3] при исследовании КРН чистого магния в растворе 3,3% NaCl + 2% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> получили излом с морфологией скола, состоящего из длинных параллельных фасеток, разделенных перпендикулярными ступенями с выступами по краям, при этом фасетки со ступенями располагались в плоскостях  $\{2\bar{2}03\}$ , причем выступы каждой ступени были ориентированы в направлении  $\langle 10\bar{1}1 \rangle$ . Изломы такого же вида были получены в работах [26,28,29] в результате испытаний сплава Mg-7.5Al в среде NaCl + K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, но при этом фасетки скола соответствовали плоскостям  $\{31\bar{4}0\}$ . Также в этих работах отмечалось наличие тонких параллельных бороздок, расположенных на расстоянии 1,5 мм друг от друга. Авторы предположили, что эти бороздки соответствуют местам остановки трещин, что предполагает их прерывистый характер распространения. Кроме того, в ряде работ [25,32,66] в результате испытаний магниевых сплавов в условиях КРН авторы наблюдали изломы с морфологией квази-скола.

Линч и Тревена [2], при фрактографическом анализе чистого магния, разрушенного в растворе NaCl + K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, установили, что поверхности излома состояли из канавок, содержащих равноосные лунки на плоскостях  $\{10\bar{1}X\}$  и на границах зерен, при этом канавки и ямки гораздо меньшего размера, чем при классическом ямочном вязком изломе, полученном в результате испытания на воздухе. В работе [89] авторы установили, что морфология разрушения магниевых сплавов, испытанных в условиях КРН весьма разнообразна, и зависит от таких факторов как: состав сплава, тип коррозионной среды, при этом даже в одном изломе могут быть участки с разной морфологией, по мере распространения трещины. Такое разнообразие морфологий трещин при КРН магния объясняется рядом различных механизмов, участвующих в зарождении и распространении трещин при коррозионном растрескивании под напряжением. Например, в работе [89] показаны значительные отличия в морфологии изломов при КРН сплавов AZ31 и AM30, которые в целом имеют схожую микроструктуру, за исключением того, что в сплаве AM30 более низкая концентрация цинка и, в связи с этим меньше частиц второй фазы.

Поверхности излома AZ31 состояли из относительно гладких участков, содержащих небольшие удлиненные ямки, тогда как поверхности излома сплава AM30 имели морфологию, похожую на скол.

#### **1.2.4 Механизмы разрушения магния и его сплавов при коррозионном растрескивании под напряжением**

Механизмы разрушения магния и его сплавов в условиях КРН в общем виде можно разделить на два типа: 1) непрерывное распространение трещины за счет анодного растворения в вершине трещины и 2) прерывистое движение трещины за счет каких-либо механических повреждений в области вершины трещины (рисунок 1.16) [1,5]. Механизм анодного растворения включает в себя общее коррозионное воздействие на металл, разрушение пассивирующей пленки и образование питтингов, а второй тип разрушений содержит в себе разрушение с морфологией скола и механизмы водородного охрупчивания. Также стоит отметить наличие третьего типа разрушений – комбинированный, который предполагает начало коррозионного растрескивания за счет образования коррозионных повреждений, образуя концентраторы напряжений и пути для проникновения водорода вглубь металла, а последующее распространение трещины за счет реализации механизмов водородной хрупкости.

##### *Усиленная коррозия*

Считается, что интеркристаллитное разрушение сплавов системы Mg-Al происходит в результате интенсивного растворения металлической матрицы, прилегающей к выделениям интерметаллида  $Mg_{17}Al_{12}$ , которые образуются на границах зерен при медленном охлаждении сплавов с содержанием алюминия, превышающем 2,1% [35]. В процессе раскрытия трещины под действием приложенного напряжения, в область ее вершины попадает агрессивная среда, после чего усиленное коррозионное растворение, вызванное разностью потенциалов между  $Mg_{17}Al_{12}$  и матрицей Mg-Al, способствует дальнейшему распространению трещины. В работе [35] наблюдали прерывистое распространение межзеренного разрушения при КРН, объясняя это пересечением трещин с неблагоприятно ориентированными зернами. Данный механизм характерен не только для сплавов системы Mg-Al, но и для других систем, т.к. большинство типов выделений второй фазы имеют тенденцию к ускорению коррозии магниевой матрицы [90].

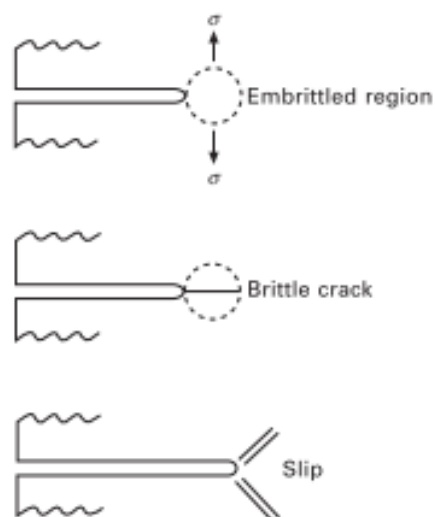


Рисунок 1.16 – Схематичная модель транскристаллитного разрушения магниевых сплавов в условиях КРН

#### *Гальваническая коррозия и разрушение защитной пленки*

В работе [69] предложили альтернативный электрохимический механизм, который предполагает, что при нарушении сплошности защитной пленки под действием приложенной деформации, между областью незащищенного металла и областью, покрытой катодной пленкой, возникает, так называемая, электрохимическая ячейка, причем, разности потенциалов, равной ~ 2 В, вполне достаточно для развития ускоренного коррозионного процесса. При таком механизме развитие разрушения управляется коэффициентом интенсивности напряжений в области вершины трещины, который необходим для предотвращения репассивации и непрерывного роста трещины. В работе [1] отметили, что при таком механизме непрерывный рост трещины возможен только там, где репассивация незначительна, в противном случае, разрушение будет распространяться прерывисто, за счет чередования конкурирующих процессов репассивации и разрушения защитной пленки.

#### *Туннелирование*

Модель туннельного механизма, предложенная в работе [92] предполагает, что в местах разрушения защитной пленки образуются локальные электрохимические ячейки, приводящие к образованию трубчатых ямок, питтингов. Направление этих питтингов первоначально определяется разностью электрохимических потенциалов между металлической матрицей и частицами второй фазы (например,  $Mg_{17}Al_{12}$ ), а в последствии, когда образовалась, так называемая, электрохимическая ячейка, способная предотвращать восстановление защитной пленки и поддерживать повышенное коррозионное растворение, распространение этих питтингов происходит независимо от расположения интерметаллидных частиц. Распространение

трещины при этом происходит за счет вязкого разрыва узких металлических соединений между параллельными питтингами (туннелями) (рисунок 1.17).

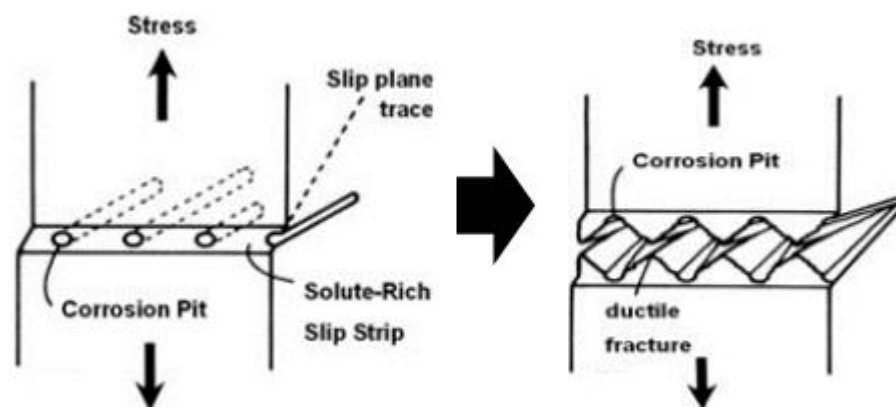


Рисунок 1.17 - Схема туннельного механизма коррозионного растрескивания под напряжением магниевых сплавов

Наиболее распространенным типом транскристаллитного разрушения магниевых сплавов в условиях КРН считается модель, при которой трещина распространяется прерывисто и поверхность разрушения имеет морфологию скола. Большинство магниевых сплавов имеют ГПУ кристаллическую решетку, которая, в силу малого числа активных систем скольжения, наиболее подвержена сколу [93]. В работе [36] предположили, что транскристаллитное разрушение сплава AZ61 при КРН инициируется образованием локализованного питтинга, в котором высокая концентрация напряжений приводит к зарождению трещины скола. При этом трещина распространяется внутри зерна до пересечения с ближайшим препятствием, которым может являться, например, граница зерна, после чего препятствие устраняется дальнейшей электрохимической коррозией и процесс повторяется. Чередование электрохимической и механической стадий распространения трещины, в этой работе, было подтверждено дискретной акустической эмиссией и флуктуацией коррозионного тока. Также возникновение хрупкого разрушения связывали с ограничением пластической деформации за счет блокирования движения дислокаций выделениями частиц FeAl внутри зерен.

В работе [32] разработали модель разрушения, предположив, что точечная коррозия инициируется разрушением защитной пленки из-за базисного скольжения с последующим образованием углублений, питтингов в местах разрушения пленки. Концентрация напряжений в основании этого углубления инициирует хрупкое разрушение в плоскости, наиболее перпендикулярной оси растяжения, о чем свидетельствует ступенчатая поверхность излома с широкими ступенями в плоскости растрескивания, при этом ширина ступеней коррелировала с величинами продольной деформации образцов. После распространения трещина останавливается из-за снятия напряжений, и в последующем весь процесс повторяется по мере

образования новых углублений, вызванных деформацией в вершине трещины. При достижении критической длины трещины происходит вязкий долом.

В работе [94] был предложен еще один вариант модели транскристаллитного разрушения магниевых сплавов в условиях КРН. В этой работе авторы предположили, что охрупчивание металла происходит непосредственно перед вершиной трещины за счет образования пористого поверхностного слоя оксида, отличного от  $MgO$ , а остановка трещины происходит из-за притупления вершины трещины, когда она доходит до пластичной неохрупченной зоны. Таким образом были предложены характерные чередующиеся стадии разрушения: 1) охрупчивание тонкого поверхностного слоя; 2) разрушения поверхностного слоя и распространение трещины; 3) остановка трещины.

В работах [36,26] подтвердили стадийность распространения трещин в магниевых сплавах при КРН дискретными всплесками акустической эмиссии. Ненапряженные образцы, находящиеся в коррозионном растворе, испускали непрерывную акустическую эмиссию, которая была связана с выделением водорода при протекании коррозионных процессов, а пластическая деформация образцов на воздухе никак не отражалась на АЭ. Однако при нагружении образцов в коррозионной среде, авторы наблюдали появление дискретных сигналов АЭ, наложенных на непрерывный шум от интенсивного выделения водорода при коррозии, что может свидетельствовать о прерывистом характере распространения трещин при КРН.

### **1.2.5 Водородная хрупкость магния и его сплавов при коррозионном растрескивании под напряжением**

Наиболее популярная теория механизма коррозионного растрескивания под напряжением магниевых сплавов заключается в том, что разрушение происходит за счет реализации различных механизмов водородной хрупкости. В работе [31] при исследовании стойкости к КРН сплавов системы  $Mg-Al$ , установили, что водород может проникать вглубь материала в поле напряжений в хлоридно-хроматных растворах на примере литого сплава  $Mg-9Al$ . Отмечалось, что растрескивание плоских образцов начиналось в областях локализованной точечной коррозии, кроме того, при низких скоростях деформации потенциал зарождения трещины совпадал с потенциалом точечной коррозии. В работе [29], наблюдали потерю пластичности образцов, испытанных в среде газообразного водорода, а также испытанных на воздухе после предварительной выдержки в коррозионном растворе, при этом на поверхности разрушения наблюдались фасетки скола. Также, было отмечено, что последующий вакуумный отжиг образцов привел к частичному восстановлению свойств, из-за выхода водорода в процессе термообработки (рисунок 1.8). В результате этой работы, авторы пришли к выводу о том, что механизм роста трещины представляет собой повторяющиеся циклы диффузии водорода в

область вершины трещины с последующим хрупким разрушением. Кроме того, было высказано предположение, что роль водорода в хрупком разрушении может заключаться в образовании хрупких гидридов или в возникновении декогезии.

*Механизм адсорбционно-индуцированной дислокационной эмиссии (AIDE)*

Механизм адсорбционно-индуцированной дислокационной эмиссии основан на адсорбции водорода на поверхности металла, в том числе в области вершины трещины, в результате чего, за счет понижения поверхностной энергии, облегчается образование и эмиссия дислокаций из вершины трещины [95]. Несмотря на то, что рост трещины происходит за счет эмиссии дислокаций, данный механизм включает в себя образование и слияние микро- и нанопор, в области, перед вершиной трещины, образовавшихся под действием высоких напряжений (рисунок 1.18) [96]. При реализации разрушения по этому механизму, поверхности трещин должны быть покрыты ямками или канавками, которые представляют собой трубчатые пустоты, образовавшиеся на пересечении полос скольжения.

Линч и Тревена [2], изучая механизм коррозионного растрескивания чистого магния, испытанного с различными скоростями деформации в водной среде и в среде щелочных металлов (Na, Cs и Rb) предположили, что жидкометаллическая хрупкость при высоких скоростях деформации происходит за счет адсорбции атомов металла на вершине трещины поскольку для других реакций было недостаточно времени, а растворимость этих металлов в магнии была пренебрежительно мала. В связи с этим, авторы предположили, что охрупчивание в водных коррозионных растворах при скорости деформации  $\sim 5 \times 10^{-2} \text{ с}^{-1}$  происходит аналогично, за счет адсорбции водорода (AIDE), поскольку для протекания локализованных коррозионных процессов или диффузии водорода недостаточно времени. Кроме того, отмечается, что дислокационный перенос водорода в данном случае также исключен из-за высокой скорости распространения трещины. В то же время при низких скоростях деформации, по мнению авторов, будет происходить диффузия водорода, однако адсорбционный механизм при этом все равно будет доминирующим при коррозионном растрескивании, что подтверждается корреляцией поверхностей изломов и направлениями распространения трещин между жидкометаллической хрупкостью и КРН при низких скоростях деформации. Также было отмечено, что на поверхностях трещин не было явных признаков образования гидридов. Важно отметить, что все расчеты в работе Линча и Травены были основаны на приблизительном значении коэффициента диффузии водорода  $\sim 10^{-9} \text{ см}^2/\text{с}$ , т.к. отсутствуют точные данные о значении коэффициента диффузии водорода в магнии. Однако в работе [15] предположили, что коэффициент диффузии водорода может достигать  $10^{-6} \text{ см}^2/\text{с}$ .



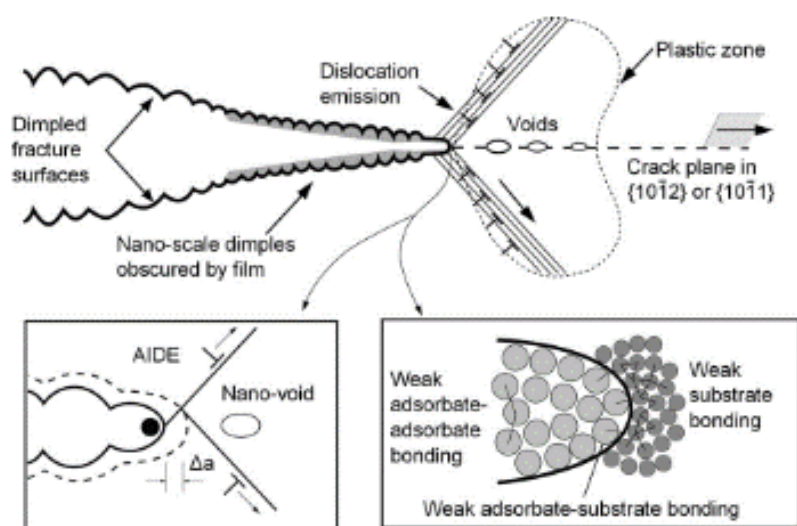


Рисунок 1.18 – Схема протекания механизма адсорбционно-индуцированной водородом дислокационной эмиссии

### *Декогезия, усиленная водородом (HEDE)*

Декогезионный механизм водородной хрупкости основан на ослаблении межатомных связей под действием водорода, в результате чего, напряжения, необходимые для разрыва этих связей, становятся значительно меньшими по сравнению с напряжениями пластической деформации, что в конечном итоге приводит к разрушению по хрупкому механизму ограничивая участие пластической деформации [95]. В работе [97] при исследовании КРН чистого магния при растяжении с постоянной скоростью деформации, анализируя поверхности разрушения, авторы наблюдали транскристаллитный излом с морфологией квази-скола, на котором также были видны хрупкие межзеренные трещины. Также авторы показали, что изломы, полученные в результате испытаний на КРН схожи в теми, что были получены при хрупком разрушении в жидком азоте, при этом отметили отсутствие пластичности и образования гидридов. В связи с этим, декогезионный механизм водородной хрупкости, по их мнению, наиболее применим к их результатам. Однако термин квази-скол, примененный в описании поверхности разрушения, обычно применяется для описания разрушений проходящих, вдоль плоскостей, не соответствующих плоскостям скола, а также имеющих, так называемый речной узор, на поверхности излома [98]. Такие поверхности разрушения указывают на локализованную дислокационную эмиссию под действием водорода [99,98].

В работе [89] при оценке восприимчивости к КРН сплавов AZ31 и AZ91 были высказаны предположения о реализации механизмов HELP или AIDE. В работе [100] также исследовали сплав AZ31 в дистиллированной воде и растворах NaCl, после чего изломы представляли собой квази-скол с наличием областей интеркристаллитного разрушения. В результате данной работы

авторы, предположили, что разрушение происходило по механизму, основанному на движении дислокаций под действием водорода.

#### *Замедленное гидридное растрескивание*

Известно, что образование и разрушение гидридов играет важную роль в цирконии, титане и их сплавах [101], которые являются металлами, обладающими ГПУ кристаллической решеткой и способными образовывать стабильные гидриды. Магний также является гидридообразующим ГПУ-металлом, но в отличие от остальных металлов, гидрид магния  $MgH_2$  не так стабилен и разлагается при температурах выше  $287^\circ C$  [102]. При анализе поверхности разрушения далеко не всегда можно обнаружить наличие гидридов в изломе [99], потому что в результате снятия напряжений при разрушении, гидридная фаза может стать нестабильной. Другая проблема идентификации гидрида магния на поверхности излома связана с тем, что он может разлагаться под электронным пучком при использовании СЭМ [103]. Кроме того, при взаимодействии с водой или влажной окружающей средой гидрид  $MgH_2$  может распадаться на гидроксид  $Mg(OH)_2$  и водород [104,105].

В работе [106] предложили модель развития КРН магния по механизму замедленного гидридного растрескивания (ДНС), который довольно часто реализуется при разрушениях гидридообразующих материалов. По мнению авторов, данным механизм включает в себя следующие стадии: 1) перемещение водорода в область максимального градиента напряжений; 2) образование и рост гидридной фазы; 3) разрушение гидрида при достижении критического размера; 4) остановка трещины на границе раздела гидрид/матрица. Однако данная модель весьма сомнительна, потому что некоторые, используемые в ней параметры до сих пор точно не установлены, например, неизвестна концентрация водорода, необходимая для образования гидрида  $MgH_2$ , нет точных данных о коэффициенте диффузии водорода в магнии и о критическом размере гидридных кластеров.

В работе [89], при исследовании КРН сплава AZ91, предварительно насыщенного водородом, а затем испытанного на растяжение с постоянной скоростью деформации на воздухе, авторы наблюдали, так называемую, квази-пористую поверхность разрушения. Кроме того, никаких конкретных подтверждений присутствия гидридов обнаружено не было. Тем не менее, авторы предположили, что в основе разрушения предварительно наводороженных образцов сплава AZ91 лежит механизм гидридного растрескивания с последующим разложением гидридов.

В работе [104] проводили насыщение водородом магниевых образцов в виде тонких пленок для просвечивающей микроскопии. Наводороживание проводилось в среде газообразного водорода, при давлении 5 МПа при температуре  $270^\circ C$  в течение 16 часов. В результате работы авторы подтвердили наличие гидридных частиц размером  $\sim 1\div 50$  мкм, при

этом на периферии гидридов, достигших предполагаемый критический размер ( $\sim 5\div 10$  мкм), наблюдались трещины. Также было отмечено, что при повышении температуры до  $250^\circ\text{C}$  гидриды разлагались. Согласно этим результатам, наличие напряжений не является обязательным условием для образования гидроксида.

В работе [9] авторы утверждают, что распространение трещины при коррозионном растрескивании сплавов системы Mg-Al носит прерывистый характер, т.к. при анализе поверхности разрушения, были замечены линии, перпендикулярные направлению трещины, которые были идентифицированы как места ее остановки. Отмечено, что это исключает растрескивание по адсорбционному механизму водородной хрупкости, т.к. при этом разрушение должно быть макроскопически непрерывным со скоростью, определяемой переносом ионов к вершине трещины. При этом на поверхности излома с морфологией скола, авторы наблюдали слой гидроксида магния  $\text{MgH}_2$  толщиной 1 мкм, который способствовал хрупкому разрушению по схеме, показанной на рисунке 1.16.

В работе [3] исследуя КРН чистого магния в хлоридно-хроматном растворе отметили, что распространение трещин при испытании сопровождается активным выделением водорода, кроме того, при анализе поверхностей разрушения, было установлено, что несмотря на то, что фасетки скола разделены ступеньками, они параллельны и лежат на плоскостях  $\{2203\}$ . Авторы предположили, что разрушение может происходить за счет уменьшения поверхностной энергии плоскостей  $\{2203\}$  под действием водорода в результате его накопления или образования гидроксида на этих плоскостях. Также было отмечено, что водород может абсорбироваться из раствора в область вершины трещины или переноситься дислокациями.

#### *Повышенная водородом локализованная пластичность (HELP)*

Механизм водородно-стимулированной локализованной пластичности представляет из себя локализованное пластическое течение металла в микрообъеме, обогащенном водородом. Как правило, обогащенная водородом область расположена впереди вершины трещины, при этом трещина распространяется вязко. В результате реализации разрушения по такому механизму поверхность разрушения выглядит гладкой, аналогично хрупкому разрушению, однако при больших увеличениях можно увидеть мелкие ямки, следы нано-пор, слияние которых происходило в процессе разрушения. В работе [89] при испытании на КРН сплавов AZ31 и AZ91 в дистиллированной воде, авторы высказали предположении о том, что механизм HELP может являться механизмом контролирующем рост трещин, т.к. на поверхности излома были обнаружены микро-ямки.

### 1.3 Выводы

На основании проведенного литературного обзора можно сделать вывод о том, что природа коррозионного растрескивания под напряжением магния и его сплавов до сих пор изучена недостаточно и имеет ряд вопросов. В частности, на данный момент нет четкого понимания о том, по какому механизму происходят зарождение и распространение трещин в магнии и его сплавах в условиях КРН. По мнению большинства исследователей, в основе коррозионного растрескивания магния лежит воздействие водорода, однако механизм этого воздействия однозначно не установлен. Кроме того, неизвестно в каком состоянии и в какой концентрации водород оказывает деструктивное влияние на магниевые сплавы. Также в литературе отсутствуют достоверные данные о диффузионной активности водорода в магнии при комнатной температуре, что ставит под сомнение возможность реализации механизмов водородной хрупкости, подразумевающих диффузию водорода в металле, в процессе коррозионного растрескивания магниевых сплавов.

Как уже упоминалось в обзоре, для оценки влияния водорода на механические свойства магниевых сплавов, многие исследователи используют методику проведения механических испытаний на воздухе образцов, предварительно выдержанных в коррозионной среде, наблюдая при этом, так называемую, предэкспозиционную хрупкость, однако оценка влияния длительности предварительной выдержки, а также состава коррозионной среды не проводилась. Кроме того, отсутствуют данные о степени влияния продуктов коррозии, которые присутствуют на поверхности материала после предварительной выдержки, на механические свойства магния и его сплавов. Таким образом, тема коррозионного растрескивания под напряжением требует дальнейшего всестороннего изучения с использованием передовых методик и новейшего оборудования.

## 2 МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Согласно литературным данным, в основе наиболее распространенной теории механизма КРН магния и его сплавов лежит влияние диффузионно-подвижного водорода, аналогично механизму водородной хрупкости сталей. Однако даже в сталях водородная хрупкость реализуется по разным механизмам и однозначные данные о том, какой именно механизм деструктивного влияния водорода отвечает за свойства магниевых сплавов при воздействии напряжений и агрессивных сред на данный момент отсутствуют. В связи с этим была разработана комплексная методика проведения исследования, которая включала в себя: механические испытания магния и его сплавов как на коррозионное растрескивание под напряжением, так и на предэкспозиционную хрупкость, анализ концентрации диффузионно-подвижного водорода в исследуемых материалах, а также анализ боковых поверхностей и поверхностей разрушения образцов исследуемых материалов. При этом, для определения влияния различных факторов, варьировались свойства и состояние материалов, а также условия проведения испытаний. Такое всестороннее комплексное исследование позволит расширить представления о механизме КРН магния и его сплавов и, следовательно, достичь поставленную цель диссертационного исследования.

В первую очередь в настоящей работе были проведены механические испытания магния и его сплавов в исходном состоянии в коррозионной среде и на воздухе. Также, основываясь на известных из литературы данных о том, что дислокации могут являться, так называемыми, ловушками водорода, что повышает способность материала поглощать водород, были испытаны образцы с увеличенной плотностью дислокаций, которая обеспечивалась путем проведения предварительной пластической деформации. Также известно, что наряду с дислокациями, увеличивать способность поглощения водорода могут и границы зерен, в связи с чем были испытаны образцы с различной протяженностью границ зерен, которая была достигнута путем варьирования величины зерен термическими термомеханическими способами. При этом, путем проведения газового анализа методом экстракции в потоке газа-носителя были получены зависимости концентрации диффузионно-подвижного водорода в магнии и его сплавах от величины зерна и предварительной пластической деформации. В литературе также существуют данные о том, что состав коррозионной среды может сильно влиять на восприимчивость магниевых сплавов к КРН, что послужило основанием для оценки влияния состава коррозионной среды на механические свойства исследуемых в данной работе материалов в условиях КРН путем проведения испытаний в растворах различного состава.

Как уже было описано в литературном обзоре, для оценки влияния водорода на свойства магниевых сплавов, исключая влияние электрохимических процессов на поверхности материала

в процессе приложения нагрузки, проводят испытания на предэкспозиционную хрупкость. Однако данные о влиянии длительности предварительной выдержки в коррозионной среде, а также состава этой среды на механические свойства магниевых сплавов, при последующих механических испытаниях на воздухе, отсутствуют. Для получения соответствующих зависимостей было проведено несколько серий испытаний на предэкспозиционную хрупкость исследуемых материалов с варьированием как длительности предварительной выдержки, так и состава коррозионной среды. Кроме того, с использованием газового анализа была получена зависимость концентрации диффузионно-подвижного водорода в магниевых сплавах от состава коррозионной среды после выдержки в агрессивном растворе. Из теории водородной хрупкости сталей известно, что деструктивное влияние водорода довольно сильно зависит от скорости деформации, в связи с чем в настоящей работе были проведены механические испытания на воздухе образцов исследуемых материалов, предварительно выдержанных в коррозионной среде, используя различные скорости деформации.

Известно, что в результате взаимодействия магниевых сплавов с коррозионной средой, на их поверхности неминуемо образуются продукты коррозии, при этом их свойства, морфология и состав зависят от химического состава как самого материала, так и агрессивной среды, а также от продолжительности их взаимодействия. Вместе с тем, как уже упоминалось в литературном обзоре, продукты коррозии могут оказывать довольно сильное влияние на механические свойства различных металлов, однако влияние продуктов коррозии на свойства магниевых сплавов до настоящего времени не изучено. В связи с этим в данной работе было проведено комплексное качественное и количественное исследование как самих продуктов коррозии, так и их влияния на механические свойства магния и его сплавов включающее в себя: анализ боковой поверхности образцов, испытанных в коррозионной среде и после предварительной выдержки в среде, определение массы и толщины слоя продуктов коррозии, их влияние на предэкспозиционную хрупкость и концентрацию диффузионно-подвижного водорода в магнии и его сплавах. При анализе концентрации водорода важное значение имеет температура экстракции водорода, поскольку она напрямую связана с энергией связи и состоянием водорода в металле, в связи с этим в работе был проведен анализ кривых экстракции водорода из образцов магния и его сплавов, который позволил по температурным пикам определить из какого состояния водород экстрагируется во всем температурном диапазоне анализа.

Безусловно, для определения механизмов зарождения и распространения трещин в магнии и его сплавах в условиях КРН и ПХ необходимо проведение анализа поверхностей разрушения. В настоящей работе путем фрактографического анализа с использованием сканирующей электронной микроскопии были выявлены морфология и особенности изломов исследуемых материалов, испытанных в различных состояниях и условиях. Подробное описание материалов

и способов подготовки образцов и основные методики, которые применялись в данной работе, приведены далее в настоящей главе.

## 2.1 Материалы

В качестве исследуемых материалов в настоящей работе использовались литой технически чистый магний, а также промышленные сплавы на основе магния МА14 (зарубежный аналог - ZK60) и МА2-1 (зарубежный аналог - AZ31). Эти сплавы являются наиболее популярными представителями высокопрочных деформируемых сплавов систем Mg-Zn и Mg-Al. В состоянии поставки сплав МА14 представлял собой экструдированный пруток круглого сечения диаметром 25 мм, а сплав МА2-1 поставлялся в виде листа толщиной 12 мм, после горячей прокатки. Химический состав всех исследуемых материалов был прецизионно определен при помощи оптико-эмиссионного спектрометра ARL 4460 (Thermo Fisher Scientific) (рисунок 2.1) и представлен в таблице 2.1.

Таблица 2.1 – Химический состав материалов исследования

Материал	Mg%	Al	Zn	Ca	Zr	Fe	Cu	Mn	Ce	Nd	Si
МА14	Основа	0.002	5.417	0.0004	0.471	0.001	0.002	0.005	0.002	0.003	0.003
МА2-1		4.473	0.887	0.0015	-	0.002	0.003	0.312	0.017	0.007	0.008
Чистый магний		0.005	-	0.0002	-	0.067	-	0.002	0.009	0.001	0.003

## 2.2 Изготовление и термообработка образцов

Для увеличения размера зерна заготовки под образцы, вырезанные из сплава МА14, подвергали отжигу в среде аргона при температуре 520 °С в течение 48 часов с использованием модернизированной вакуумной шахтной электропечи сопротивления СШВ-1.2,5/25-И1 (рисунок 2.2). Для измельчения зерна в чистом магнии пластины толщиной 14 мм были подвергнуты горячей прокатке при температуре 300 °С с последующим отжигом в среде аргона в течение 45 минут при температуре 250 °С. Конечная толщина пластин после прокатки составила 10 мм. Для увеличения плотности дислокаций все исследованные материалы в исходном состоянии подвергали пластической деформации путем одноосного растяжения до нагрузок, соответствующих 0,8÷0,9 от предела прочности. Таким образом, чистый магний, сплав МА14, а также сплав МА2-1 были продеформированы до 2, 4 и 11% соответственно. Для испытаний на одноосное растяжение из указанных материалов были вырезаны цилиндрические резьбовые образцы длиной 135 мм и размером рабочей части 30×6 мм (рисунок 2.3а). Кроме того, для исследования влияния выдержки в коррозионной среде на различные параметры магния и его сплавов, из всех исследуемых материалов были вырезаны цилиндры размером 30×6 мм (рисунок 2.3б), в точности, соответствующие размерам рабочей части образцов на растяжение. Для оценки

влияния продуктов коррозии и возможного гидридного слоя на поверхности исследуемых материалов на их свойства, проводились исследования с использованием образцов, с которых предварительно удалялись продукты коррозии, образованные в результате взаимодействия с агрессивной средой. Удаление продуктов коррозии с образцов проводилось по методике, регламентированной в [107], которая заключалась в выдержке образцов в стандартном водном растворе состава С.5.4 (20%  $\text{CrO}_3$  + 1%  $\text{AgNO}_3$ ) в течение 1 мин, после чего образец промывался в спирте и высушивался. Предварительно было установлено, что раствор для удаления продуктов коррозии не воздействует на основной металл.

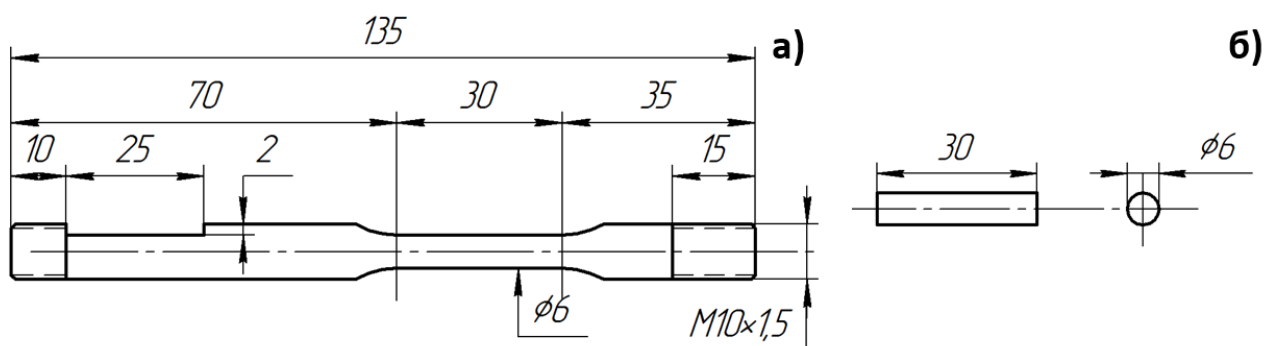


Рисунок 2.1 - Оптико-эмиссионный спектрометр Termo Fisher Scientific ARL 4460 OES



Рисунок 2.2 - модернизированная вакуумная шахтная электропечь сопротивления СШВ-1.2,5/25-И1



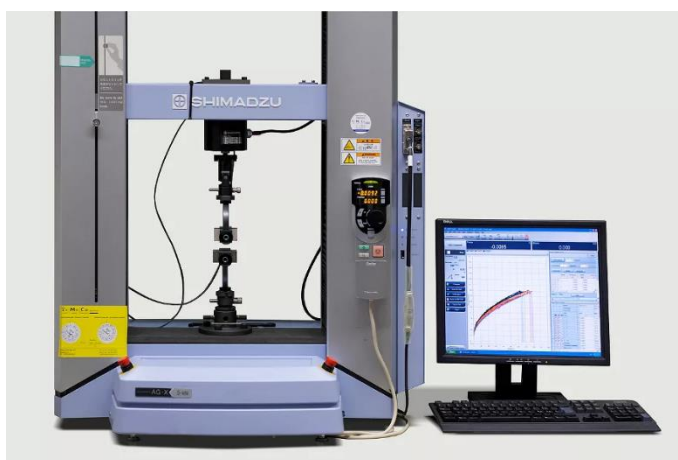


а) – для испытаний на растяжение; б) – для газового анализа

Рисунок 2.3 - Чертежи образцов, применявшихся в работе

### 2.3 Механические испытания

Механические испытания в настоящей работе проводили по схеме одноосного растяжения с использованием универсальных испытательных машин 1231У-10 и AG-X Plus, Shimadzu (Япония) (рисунок 2.4а). Управление испытательной машиной, регистрация данных и визуализация всего испытания производились с использованием оригинального программного обеспечения TrapeziumX с сохранением всех необходимых параметров на компьютер. При построении диаграмм растяжения в координатах «напряжение-деформация» производился пересчет полученных значений положения траверсы в деформацию, зная скорость движения траверсы. Значения напряжения рассчитывались автоматически при получении данных с датчика силы (максимальная нагрузка датчика 50 кН) и заранее установленной в программе величины площади поперечного сечения рабочей части образца. Относительное удлинение образцов рассчитывали из полученных диаграмм растяжения.



а)



б)

а) – испытательная машина AG-X Plus, Shimadzu (Япония); б) ячейка для испытаний на КРН

Рисунок 2.4 – оборудование для коррозионно-механических испытаний

### **2.3.1 Механические испытания на коррозионное растрескивание под напряжением**

Испытания для оценки механических свойств исследуемых материалов в исходном состоянии на воздухе и в условиях КРН, а также для определения влияния предварительной пластической деформации и величины зерна на восприимчивость магния и его сплавов к КРН проводились по типу SSRT (slow strain rate tensile testing). При испытаниях такого типа образцы подвергались одноосному растяжению в коррозионной среде состава 5 г/л NaCl + 5 г/л K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> при низкой скорости деформации  $5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ . На образец крепилась коррозионная ячейка из акрилового полимера (рисунок 2.4б), в которую заливалась коррозионная среда, а сам образец крепился к траверсам испытательной машины через оснастку. Испытание останавливали после полного разрушения образца. На одну экспериментальную точку (при одних и тех же условиях) было испытано как минимум два образца.

### **2.3.2 Механические испытания на предэкспозиционную хрупкость**

Хорошо известно, что обратимая ВХ сталей, механизм которой приписывают магниевым сплавам, усиливается с увеличением концентрации диффузионно-подвижного водорода, а также с уменьшением скорости деформации [12]. Поэтому логично было предположить, что, если движущей силой КРН магния и его сплавов, действительно, является диффузионно-подвижный водород, то с увеличением концентрации последнего в металле, а также с уменьшением скорости деформации КРН должно усиливаться. Причем, поскольку считается, что водород попадает в металл в процессе электрохимических коррозионных реакций, можно ожидать, что концентрация диффузионно-подвижного водорода будет расти с увеличением времени контакта металла с коррозионной средой. Таким образом, для оценки роли диффузионно-подвижного водорода в механизме охрупчивания магния и его сплавов проводилась серия механических испытаний образцов, предварительно выдержанных в коррозионной среде в течение разного времени, а также испытанных при разных скоростях деформации. Для того чтобы исключить влияние самой коррозионной среды, после выдержки в течение заданного времени образцы извлекали из коррозионной среды, сушили и сразу после этого испытывали на воздухе.

Также существует предположение, что вероятной причиной снижения механических свойств магниевых сплавов в коррозионной среде является образование хрупкого поверхностного слоя гидроксида магния. Для проверки данной гипотезы все указанные эксперименты дублировали на образцах, с которых после выдержки в коррозионной среде были удалены продукты коррозии. Поскольку гидрид магния разлагается при контакте с водой [8], предполагали, что в процессе выдержки образцов в водном растворе для удаления продуктов коррозии должен раствориться также и слой гидроксида.

Механические испытания образцов, предварительно выдержанных в коррозионной среде, для определения влияния длительности предварительной выдержки на ПХ, проводили, аналогично испытаниям на КРН, по схеме одноосного растяжения при низкой ( $5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ ) скорости деформации, но при этом испытания проводились на воздухе. Геометрия образцов была такая же, как и при испытаниях на КРН. Предварительная выдержка образцов в агрессивном растворе проводилась в ячейке из акрилового полимера без приложения нагрузки с использованием раствора  $4\% \text{ NaCl} + 4\% \text{ K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ . Длительность предварительной выдержки варьировалась индивидуально для каждого материала, в зависимости от площади, покрытой продуктами коррозии и составляла: для сплава МА14 – 1,5, 6 и 12 ч., для сплава МА2-1 – 6, 12 и 24 ч., для чистого магния – 6 и 24 ч.

Для определения влияния скорости деформации на механические свойства исследуемых материалов, предварительно выдержанных в коррозионной среде, дополнительно проводились испытания на предэкспозиционную хрупкость при скоростях деформации  $5 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$  и  $5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . При этом время выдержки было постоянным для каждого сплава и составляло 1,5 часа для сплава МА14, 6 часов для сплава МА2-1 и 24 часа для чистого магния. Как уже было указано выше, все испытания дублировались на образцах с удаленными продуктами коррозии.

### **2.3.3 Механические испытания для определения влияния состава коррозионной среды на коррозионное растрескивание под напряжением и предэкспозиционную хрупкость**

Для исследования влияния агрессивности коррозионной среды, на коррозионное растрескивание под напряжением и предэкспозиционную хрупкость сплава МА14 проводились испытания на одноосное растяжение при низкой скорости деформации  $5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$  (0.01 мм/мин). Образцы испытывались в 4-х различных состояниях: (1) на воздухе в исходном состоянии, (2) в коррозионной среде в исходном состоянии, (3) на воздухе после предварительной выдержки в коррозионной среде в течение 1,5 часов, (4) на воздухе после предварительной выдержки в коррозионной среде и удаления продуктов коррозии. Для варьирования агрессивности среды были использованы четыре коррозионных раствора различного состава, заимствованных из других источников [29,78,33]: (1) 0.1М (0.58 %) NaCl, (2) 4% NaCl + 4%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ , (3) 4% NaCl + 4%  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , (4) 5 г/л (0.5 %) NaCl + 5 г/л (0.5 %)  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ .

### **2.4 Газовый анализ**

Анализ концентрации водорода в магнии проводили с использованием газоанализатора Galileo G8 (Bruker) (рисунок 2.5). Данный прибор предназначен для определения концентрации газов (азот, кислород, водород) в металлах как методом плавления для определения полного

содержания водорода в металле, так и методом экстракционного нагрева, который позволяет определять концентрацию диффузионно-подвижного водорода с построением экстракционных кривых десорбции водорода. Перед началом анализа образец помещается аналитический объем в виде кварцевой трубки при анализе методом экстракционного нагрева или в виде графитового тигля в случае анализа методом плавления. При этом, через данный аналитический объем постоянно проходит инертный газ-носитель (азот или аргон). После начала анализа, образец нагревается до заданной температуры, что сопровождается десорбцией водорода из металла, после чего выделившийся водород вместе с газом-носителем через систему фильтров попадает в кондуктометрическую ячейку для дальнейшего анализа теплопроводности газовой смеси. Определение относительной концентрации водорода происходит по разнице теплопроводностей чистого газа-носителя и смеси газа носителя с водородом. Перед анализом производится калибровка прибора с использованием стандартных образцов с известным содержанием водорода.

Перед основной серией анализов, была проведена первичная, пробная серия, в ходе которой было установлено, что достоверный анализ полной концентрации водорода в магнии и его сплавах методом плавления в потоке как азота, так и аргона существенно затруднен. Получаемые результаты содержания водорода даже в образцах в исходном состоянии (не контактировавших с коррозионной средой) очень сильно зависят от температуры нагрева в процессе газового анализа. Кроме того, в процессе анализа наблюдалась сильная нестабильность сигнала потока водорода, что, вероятно, обусловлено интенсивным испарением магния при температурах, превышающих температуру плавления и его оседанием в аналитической системе. В связи с тем, что оптимальную температуру анализа концентрации водорода в магнии методом плавления ни аналитическим, ни экспериментальными способами определить не удалось, было принято решение от таких анализов отказаться. В связи с этим в основной серии экспериментов в данной работе, анализ концентрации водорода в исследуемых материалах проводился методом экстракционного нагрева в потоке азота. В ходе данной работы было проведено измерение концентрации водорода в образцах после испытаний как в коррозионной среде, так и на воздухе после предварительной выдержки в коррозионной среде, при этом были использованы различные составы коррозионных растворов. Кроме того, для определения концентрации водорода в магниевой матрице, все анализы были проведены как до, так и после удаления продуктов коррозии с поверхности образцов.

В ходе первичной пробной серии анализов концентрации водорода в магниевых образцах при достижении температуры, превышающей 450 °С наблюдалась реакция магния с кварцевым стеклом аналитической трубки, что также сопровождалось его испарением, что могло привести к повреждению прибора. В связи с этим при последующих анализах образец укладывался на

подложку, вместе с которой помещался в аналитическую трубку прибора, а для предотвращения испарения магния, максимальную температуру анализа ограничивали значением 450 °С. В связи с тем, что при достижении данной температуры десорбция водорода не прекращалась, в каждом анализе проводилась дополнительная выдержка в течение 600 сек. после чего нагрев отключался. Остановка анализа и определение количества выделившегося водорода происходили через 600 сек. после отключения нагрева. Таким образом, процедура анализа концентрации водорода во всех последующих анализах включала: 1) нагрев до 450°С с постоянной скоростью 38°С/мин, 2) выдержку при 450°С в течение 600 сек., 3) свободное охлаждение в потоке газа носителя в течение 600 сек.



Рисунок 2.5 - Анализатор газов Bruker G8 GALILEO

## 2.5 Микроскопия

### 2.5.1 Конфокальная лазерная сканирующая микроскопия

Исследование состояния поверхности образцов проводили при помощи конфокального лазерного сканирующего микроскопа (КЛСМ) Lext OLS4000, Olympus (рисунок 2.6). Данный микроскоп может работать в режиме, как обычного светового металлографического микроскопа, так и в режиме КЛСМ, позволяя получать точные топографические карты исследуемых поверхностей с высоким латеральным и аксиальным разрешением.

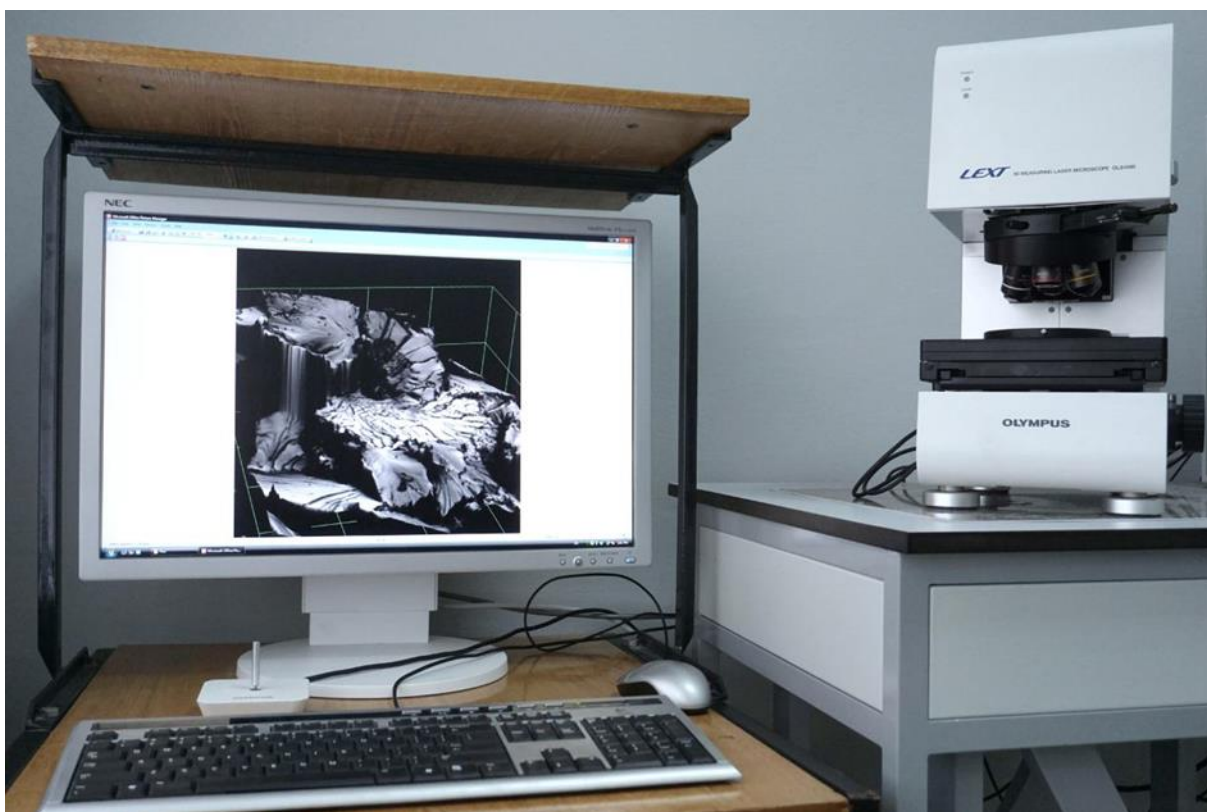


Рисунок 2.6 – Конфокальный лазерный сканирующий микроскоп LEXT OLS4000  
фирмы Olympus (Япония)

#### *Получение изображений*

Принцип работы КЛСМ Lext OLS4000 основан на использовании конфокальной оптической схемы. Суть ее заключается в специальной диафрагме, расположенной между объектом, на который падает свет и детектором отраженного излучения. Данная диафрагма, представляющая собой непрозрачный диск с отверстием маленького диаметра в центре, устанавливается таким образом, чтобы через нее могли проходить только те лучи света, которые отражаются от точек поверхности, находящихся в фокальной плоскости объектива микроскопа. В то же время попадание на детектор, так называемых, внефокусных лучей света, которые отражаются от областей поверхности, расположенных выше и ниже фокальной плоскости, оказывается ограничено. В качестве источника света в данном микроскопе используется полупроводниковый фиолетовый лазер с длиной волны 405 нм, что позволяет достичь разрешающей способности в плоскости XY равной ~120 нм. Интенсивность излучения лазера определяет яркость изображения и может задаваться пользователем. Луч лазера, пройдя через систему оптических элементов, попадает на двухкоординатный XY электромагнитный сканер, после чего проходит через один из объективов и фокусируется на определенной точке поверхности образца. Отразившись от поверхности, луч проходит через объектив и с помощью дихроичного зеркала перенаправляется в конфокальную диафрагму, отсекающую внефокусные лучи света, после чего попадает в детектор (фотоумножитель), где регистрируется мгновенное



значение интенсивности луча. С помощью XY сканера лазерный луч с высокой частотой «построчно» сканирует в горизонтальной плоскости поверхность объекта, находящуюся в поле зрения объектива. При этом детектор производит регистрацию значений интенсивности через равные промежутки времени и записывает их в память компьютера. Таким образом, изображение оказывается сформировано из некоторого количества точек (пикселей) с известными значениями интенсивности. Количество точек определяет разрешение получаемого изображения. Для стандартных задач оно равно 1024x1024 точек. Увеличение микроскопа регулируется путем выбора одного из шести стандартных объективов.

### 2.5.2 Сканирующая электронная микроскопия

Анализ микроструктуры и изломов образцов проводили с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ) SIGMA фирмы Karl Zeiss (Германия) (рисунок 2.7). Съемку изломов производили с использованием детекторов вторичных электронов – «in-lens» и SE, а также обратно-отраженных электронов – «AsB». Для получения картин дифракции обратно-отраженных электронов (EBSD) применялась камера Hikari XP фирмы EDAX, встроенная в СЭМ SIGMA. Анализ данных, полученных методом EBSD, производили с помощью оригинального программного обеспечения фирмы EDAX.



Рисунок 2.7 - Сканирующий электронный микроскоп SIGMA фирмы Karl Zeiss

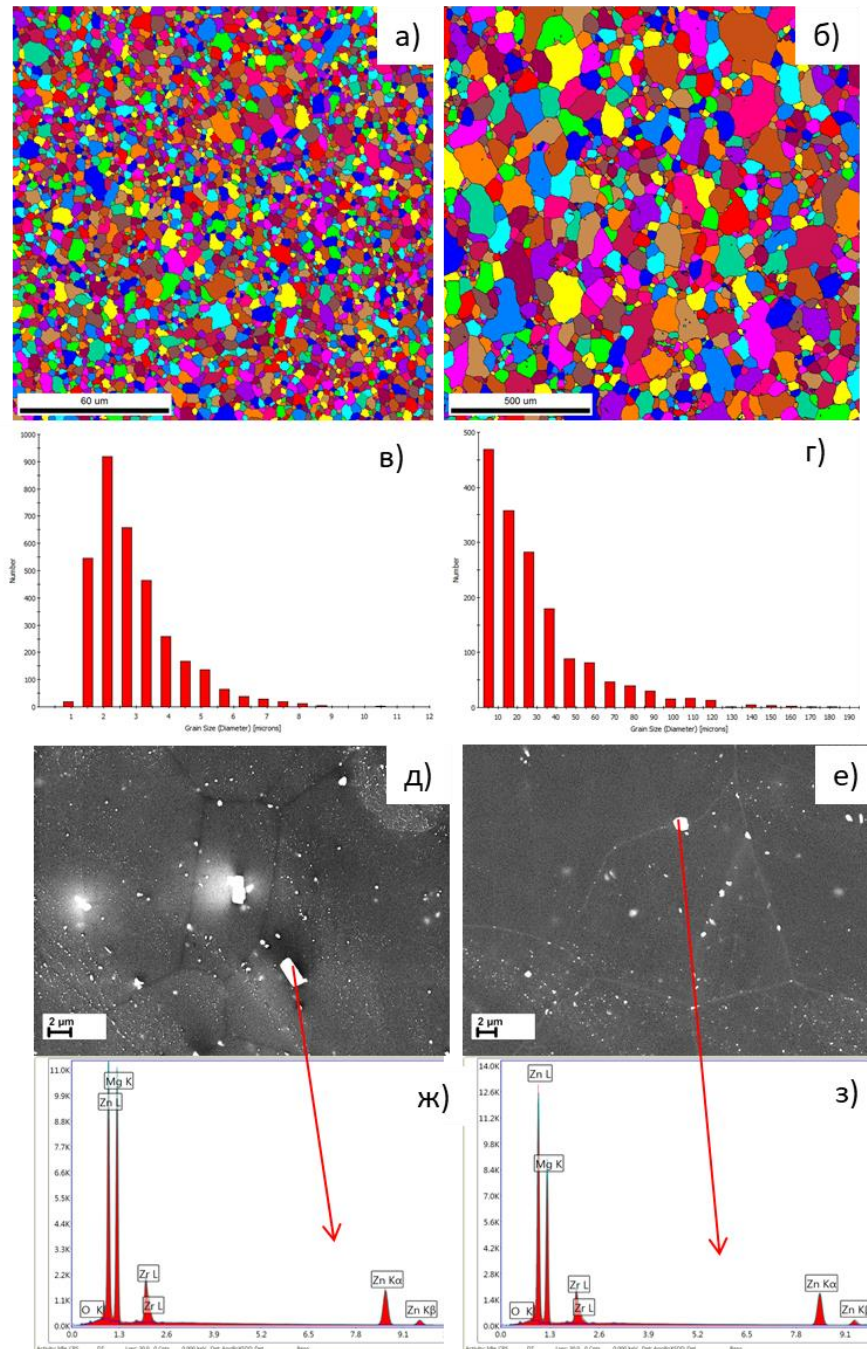
### 3 КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ МАГНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

#### 3.1 Микроструктура исследуемых материалов

Прежде чем перейти, непосредственно, к описанию результатов экспериментов, рассмотрим особенности микроструктуры исследуемых материалов.

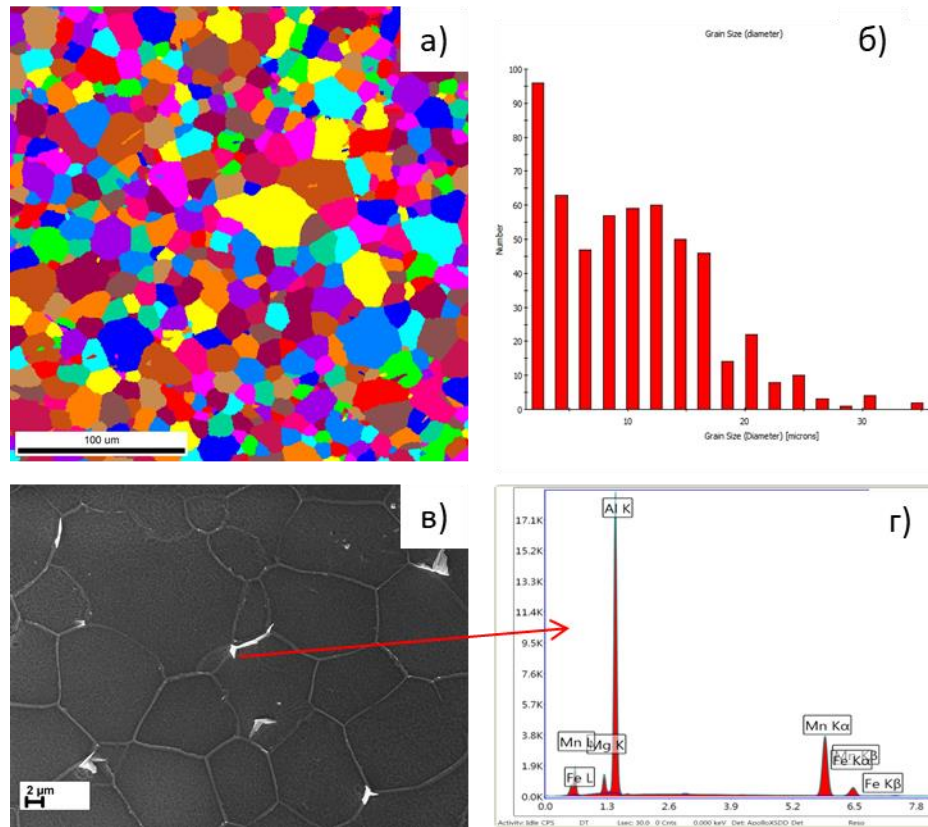
В результате металлографического исследования полученных материалов было установлено, что сплав МА14 в поперечной, относительно направления экструзии, плоскости имеет микроструктуру, состоящую из равноосных мелких зерен со средним диаметром 3 мкм (рисунок 3.1а,в). Кроме того, в микроструктуре наблюдается большое количество мелкодисперсных частиц вторичных фаз (рисунок 3.1д,ж), которые, согласно результатам микрорентгеноспектрального анализа, имеют состав типа Zn-Mg-Zr. После отжига при температуре 520 °С в течение 48 часов средний размер зерна в сплаве МА14 увеличился до 28 мкм, при этом морфология и размер частиц вторичных фаз практически не изменились (рисунок 3.1б,г,е,з). Микроструктура сплава МА2-1 состоит из равноосных зерен со средним диаметром 10 мкм (рисунок 3.2). В структуре присутствует большое количество частиц вторичных фаз типа Al-Mn-Mg, преимущественно, располагающихся по границам зерен (рисунок 3.2в,г). Чистый магний в исходном состоянии имеет очень крупные зерна со средним диаметром порядка 3 мм (рисунок 3.3а). После горячей прокатки и отжига зерна в микроструктуре чистого магния приобрели равноосный вид, а их средний диаметр уменьшился до 30 мкм (рисунок 3.3б, в).





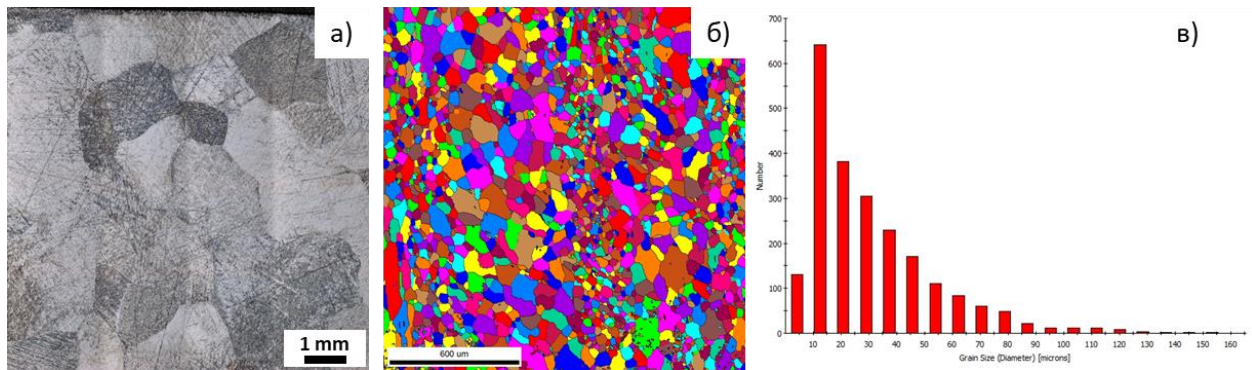
а, в, д, ж) - в состоянии поставки; б, г, е, з) - после отжига при 520 °С в течение 48 часов;  
 а, б) – карта зерен (EBSD); в, г) – распределение диаметров зерен (EBSD); д, е) –  
 микроструктура (СЭМ); ж, з) – химический состав частиц вторичных фаз, отмеченных  
 стрелками (EDX)

Рисунок 3.1 – Микроструктура и ее параметры для сплава МА14 в состоянии поставки и  
 после отжига при 520 °С в течение 48 часов



а) – карта зерен (EBSD); б) – распределение диаметров зерен (EBSD); в) – микроструктура (СЭМ); г) – химический состав частиц вторичных фаз, отмеченных стрелками (EDX)

Рисунок 3.2 – Микроструктура и ее параметры для сплава MA2-1



а) - в литом состоянии (оптическая микроскопия); б) - после горячей прокатки и отжига при 350 °С в течение 45 минут (EBSD); в) – после горячей прокатки и отжига при 350 °С в течение 45 минут (распределение диаметров зерен (EBSD))

Рисунок 3.3 – Микроструктура и ее параметры для технически чистого магния в литом и термообработанном состоянии

### 3.2 Механические испытания

#### *Механические испытания образцов в исходном состоянии на воздухе*

В ходе механических испытаний на одноосное растяжение образцов в исходном состоянии было установлено, что при растяжении на воздухе все материалы демонстрируют высокие значения относительного удлинения (рисунок 3.4). Согласно полученным данным, представленным в таблице 3.1, наилучшими механическими свойствами, в терминах удлинения, пределов прочности и текучести, обладает сплав МА14. Так, предел прочности образцов данного сплава может достигать порядка 300 МПа, а удлинение превышает 25%. Однако у данного сплава почти полностью отсутствует стадия деформационного упрочнения на диаграмме растяжения (рисунок 3.4а); практически сразу после предела текучести происходит шейкообразование и начинается стадия локализованной деформации, которая, при этом, достаточно протяженная. Сплав МА2-1 по своим механическим свойствам близок к сплаву МА14, хотя его предел прочности и удлинение немного ниже, чем у последнего. Наихудшие механические свойства имеет чистый магний в литом состоянии. Его пределы текучести и прочности составляют всего 15 и 55 МПа, соответственно, а удлинение 3,3%. На диаграмме растяжения присутствует заметная стадия деформационного упрочнения, а стадия локализованной деформации выражена слабо (рисунок 3.4г).

#### *Механические испытания на коррозионное растрескивание под напряжением образцов в исходном состоянии*

Испытания на КРН проводились по схеме одноосного растяжения при скорости перемещения траверсы равной 0,01 мм/мин, при этом рабочая часть образца находилась в акриловой ячейке с коррозионным раствором состава 5 г/л (0.5 %) NaCl + 5 г/л (0.5 %) K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Как и ожидалось, при испытаниях в коррозионной среде механические свойства всех исследованных материалов существенно ниже, чем на воздухе (таблица 3.1). Видно, что разрушение образцов из сплавов МА2-1 и МА14 всегда происходит при напряжении ниже предела текучести в области квази-упругой деформации на диаграмме растяжения (рисунок 3.4а, в). В то же время чистый магний в исходном литом состоянии всегда разрушается после заметной пластической деформации (рисунок 3.4г). По сравнению со сплавом МА2-1, сплав МА14 показывает более высокие абсолютные значения предела прочности при испытаниях в коррозионной среде. Однако, в единицах отношения предела прочности к пределу текучести сплав МА2-1 показывает более высокую стойкость к КРН. При таком сравнении чистый магний обладает существенно лучшей стойкостью к КРН, чем сплавы МА2-1 и МА14.

### **3.3 Влияние величины зерна и предварительной пластической деформации на коррозионное растрескивание под напряжением магния и его сплавов**

*Влияние величины зерна на механические свойства при испытаниях в условиях коррозионного растрескивания под напряжением*

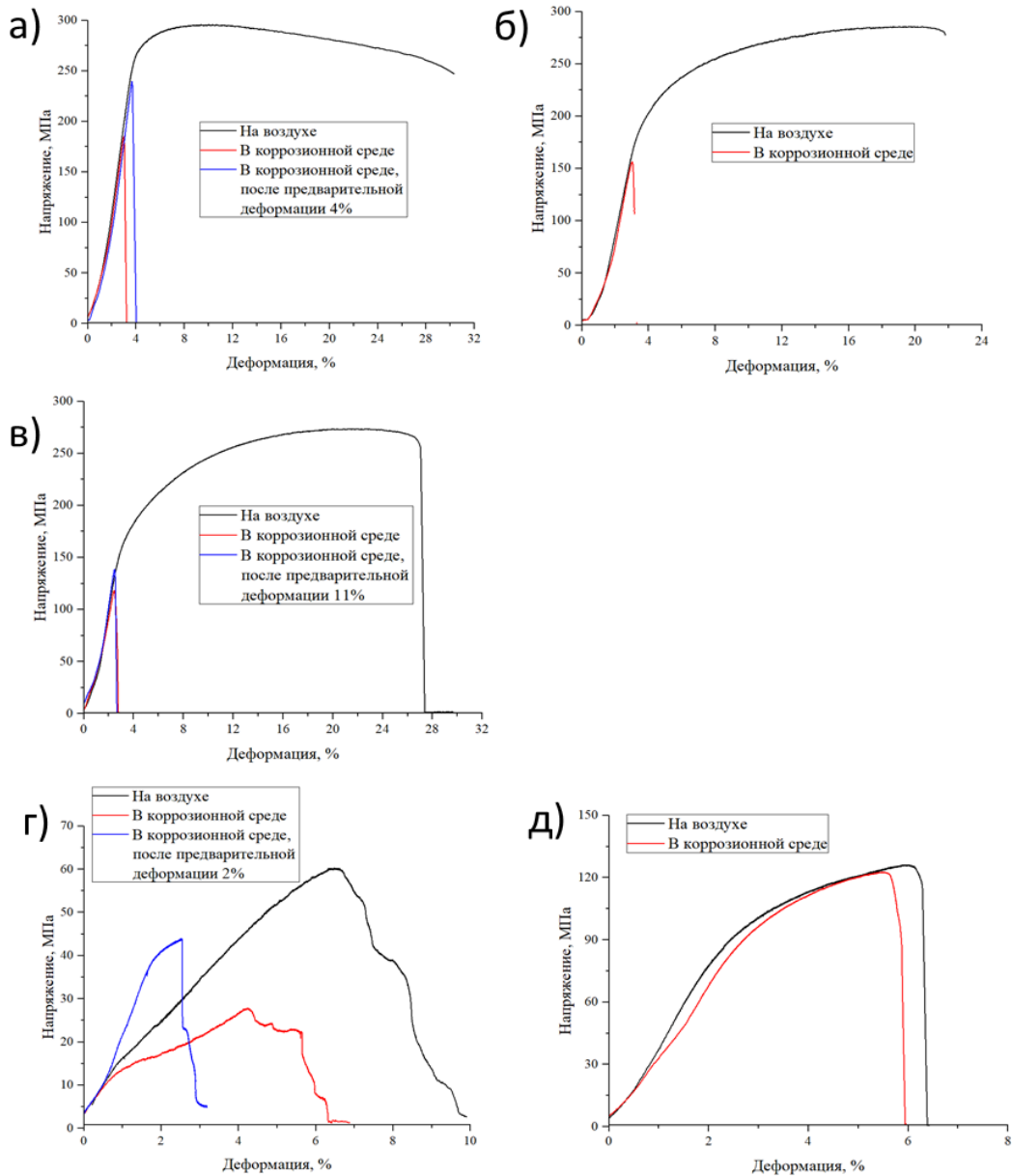
Исходя из теории влияния водорода на механические свойства сталей, известно, что различные структурные неоднородности, такие как, например, границы зерен, могут являться, так называемыми, ловушками или коллекторами водорода, за счет которых материал способен поглощать водород. При этом, как уже упоминалось в обзоре литературных данных, классические механизмы водородной хрупкости приписывают и коррозионному растрескиванию магниевых сплавов. Если это действительно так, то изменение протяженности границ зерен должно изменить способность исследуемых материалов поглощать водород, что должно отразиться на механических свойствах при испытании на КРН. Изменение протяженности границ зерен в данной работе обеспечивалось изменением величины зерен чистого магния и сплава МА14 путем горячей прокатки с последующим отжигом и длительным отжигом соответственно. В результате механических испытаний видно, что увеличение размера зерна сплава МА14 приводит к снижению предела текучести с 250 до 150 МПа, предела прочности с 296 до 286 МПа и удлинения с 25 до 17% в результате испытаний на воздухе. При этом на диаграмме появляется хорошо выраженная стадия деформационного упрочнения, а стадия локализованной деформации практически полностью исчезает (рисунок 3.4б). Таким образом отожженный сплав МА14 по своим механическим свойствам и виду диаграммы растяжения близок к сплаву МА2-1 в исходном состоянии, хотя его пределы прочности и текучести несколько выше, а удлинение немного меньше, чем у последнего.

При испытании в коррозионной среде разрушение образцов сплава МА14 как с крупным, так и с мелким зерном происходит в области квазиупругой деформации примерно при одном и том же напряжении. Тем не менее, для крупнозернистых образцов оно составляет 0,9, а для мелкозернистых – 0,7 от условного предела текучести.

После измельчения зерна путем термомеханической обработки, пределы прочности и текучести чистого магния, испытанного на воздухе, возрастают, примерно в 2 и 4 раза, соответственно, а удлинение остается приблизительно таким же, как в литом состоянии (рисунок 3.4д). Тем не менее еще более интересным результатом является то, что воздействие коррозионной среды в процессе механического испытания практически не оказывает влияния на механические свойства чистого магния с мелким зерном (рисунок 3.4г-д).

*Влияние предварительной пластической деформации на коррозионное растрескивание под напряжением магния и его сплавов*

На ряду с межзеренными границами, водородными ловушками в металлах могут являться и дислокации [108]. Однако эффективность дислокаций, в качестве коллекторов водорода значительно выше за счет большей энергией связи.



а) - МА14 в исходном состоянии; б) – МА14 в состоянии после отжига; в) – МА2-1 в исходном состоянии; г) чистый магний в исходном (литом) состоянии; д) – чистый магний в состоянии после отжига

Рисунок 3.4 – Диаграммы растяжения для образцов исследуемых материалов в различных состояниях

Также, в отличие, например, от границ зерен они являются подвижными ловушками, т.е. в процессе деформации металла происходит их перемещение. При этом водород может передвигаться вместе с ними. В данной работе проведено исследование влияния плотности дислокаций на механические свойства всех исследуемых материалов при испытаниях на воздухе и в коррозионной среде. При этом плотность дислокаций задавалась путем предварительного пластического деформирования образцов до заданной величины деформации.

Таблица 3.1 – Механические свойства исследованных материалов

Материал	Условия испытания	Удлинение, %	Условный предел текучести, МПа	Предел прочности, МПа	Деформация при разрушении, %	Отношение предела прочности к пределу текучести на воздухе
МА14 (экструзия)	На воздухе	25.2±2.2	254±8	296±1	28.3±2.1	1.2±0.1
	В коррозионной среде	-	-	157±20	2.2±0.3	0.7±0.1
	В коррозионной среде, после предварительной деформации 4%	-	-	224±16	2.9±0.2	0.9±0.1
МА14 (Отожженные)	На воздухе	15.5±1.7	181±1	285±0.5	19.7±2	1.6±0.1
	В коррозионной среде	-	-	166±10	3.0±0.1	0.9±0.1
МА2-1 (горячекатаный)	На воздухе	21.6±1.2	147±3	272±2	25.1±1.2	1.9±0.1
	В коррозионной среде	-	-	129±11	2.6±0.1	0,9±0.1
	В коррозионной среде, после предварительной деформации 11%	-	-	145±6	2.7±0.1	1±0.1
Чистый магний (литой)	На воздухе	3.3±0.7	15±1	55±6	6.9±0.1	3.7±0.2
	В коррозионной среде	3.8±0.1	12±1	26±3	5.6±0.3	1.7±0.2
	В коррозионной среде, после предварительной деформации 2%	1.8±1.2	30±8	42±3	3.6±1.2	2.8±0.2
Чистый магний (после прокатки и отжига)	На воздухе	3.8±0.2	74±4	125±1	6.6±0.4	1.7±0.1
	В коррозионной среде	3.1±0.3	95±5	123±2	5.6±0.1	1.7±0.1

Результаты проведенных испытаний показали, что предварительная пластическая деформация оказывает неоднозначное влияние на механические свойства магния и его сплавов.

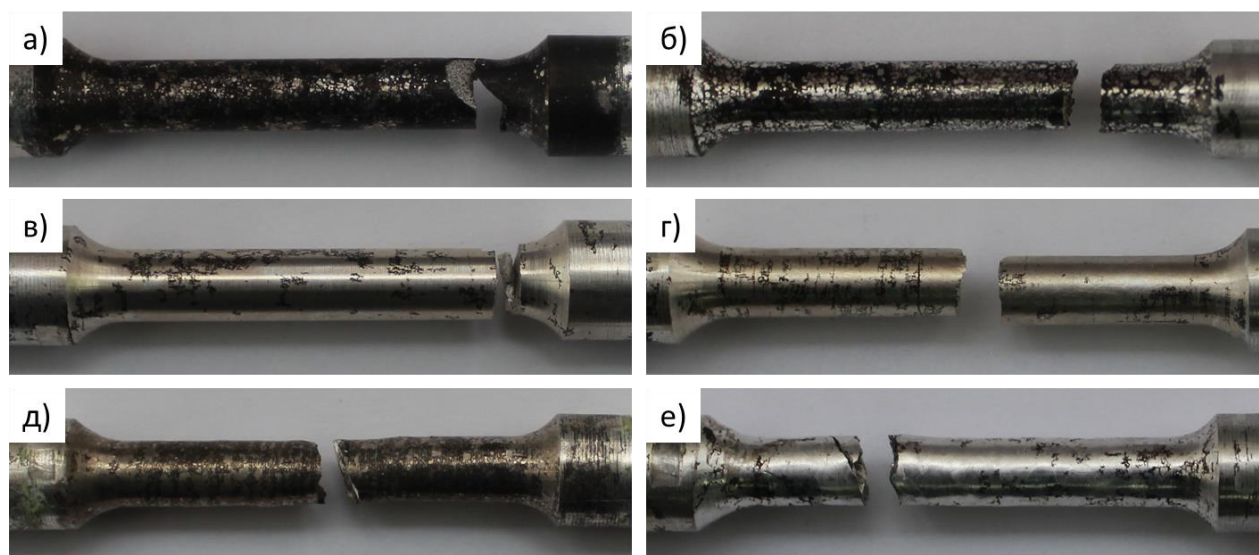
Так, предварительно деформированные образцы сплавов МА14 и МА2-1 при испытаниях в коррозионной среде показывают несколько более высокие значения напряжения и деформации при разрушении, чем образцы без предварительной деформации. Также, образцы из литого чистого магния, после предварительной пластической деформации, при испытаниях на КРН показали значительно меньшую пластичность, при этом их прочность увеличилась.

В целом можно утверждать, что ни изменение величины зерна, ни предварительная пластическая деформация не оказывают существенного влияния на механические свойства исследованных материалов при испытании на коррозионное растрескивание под напряжением.

### **3.4 Анализ боковой поверхности образцов**

После механических испытаний на КРН производилась фотосъемка внешнего вида боковой поверхности образцов. В результате анализа боковой поверхности образцов было установлено, что состояние поверхности разных материалов после взаимодействия с коррозионной средой сильно отличается (рисунок 3.5). На поверхности сплава МА14, испытанного в коррозионной среде, образуется плотная темная пленка продуктов коррозии (рисунок 3.5а). При этом предварительная пластическая деформация этого сплава приводит к уменьшению количества и сплошности пленки продуктов коррозии, образующейся при механических испытаниях в агрессивном растворе (рисунок 3.5б). Также, анализ боковой поверхности образцов показал, что из всех исследуемых в данной работе материалов, поверхность сплава МА2-1 наименее подвержена коррозионным повреждениям при испытаниях на КРН, т.к. на поверхности этих образцов наблюдались лишь небольшие темные области, покрытые продуктами коррозии на фоне остальной неповрежденной поверхности (рисунок 3.5в, г). Также стоит отметить, что предварительная пластическая деформация образцов сплава МА2-1 не повлияла на степень повреждения поверхности этих образцов при испытаниях на КРН. В процессе механических испытаний в агрессивной среде образцов чистого магния в исходном состоянии, как и в случае со сплавом МА14, на их боковой поверхности образуется темная пленка продуктов коррозии, распределенная по всей контактирующей поверхности, однако сама эта пленка значительно тоньше (рисунок 3.5д). Кроме того, в результате испытаний на КРН образцов чистого магния после предварительной пластической деформации поверхность одного образца была покрыта продуктами коррозии аналогично образцу без предварительно деформации, а на другом образце наблюдались лишь редкие и тонкие темные области на фоне неповрежденного металла (рисунок 3.5е).





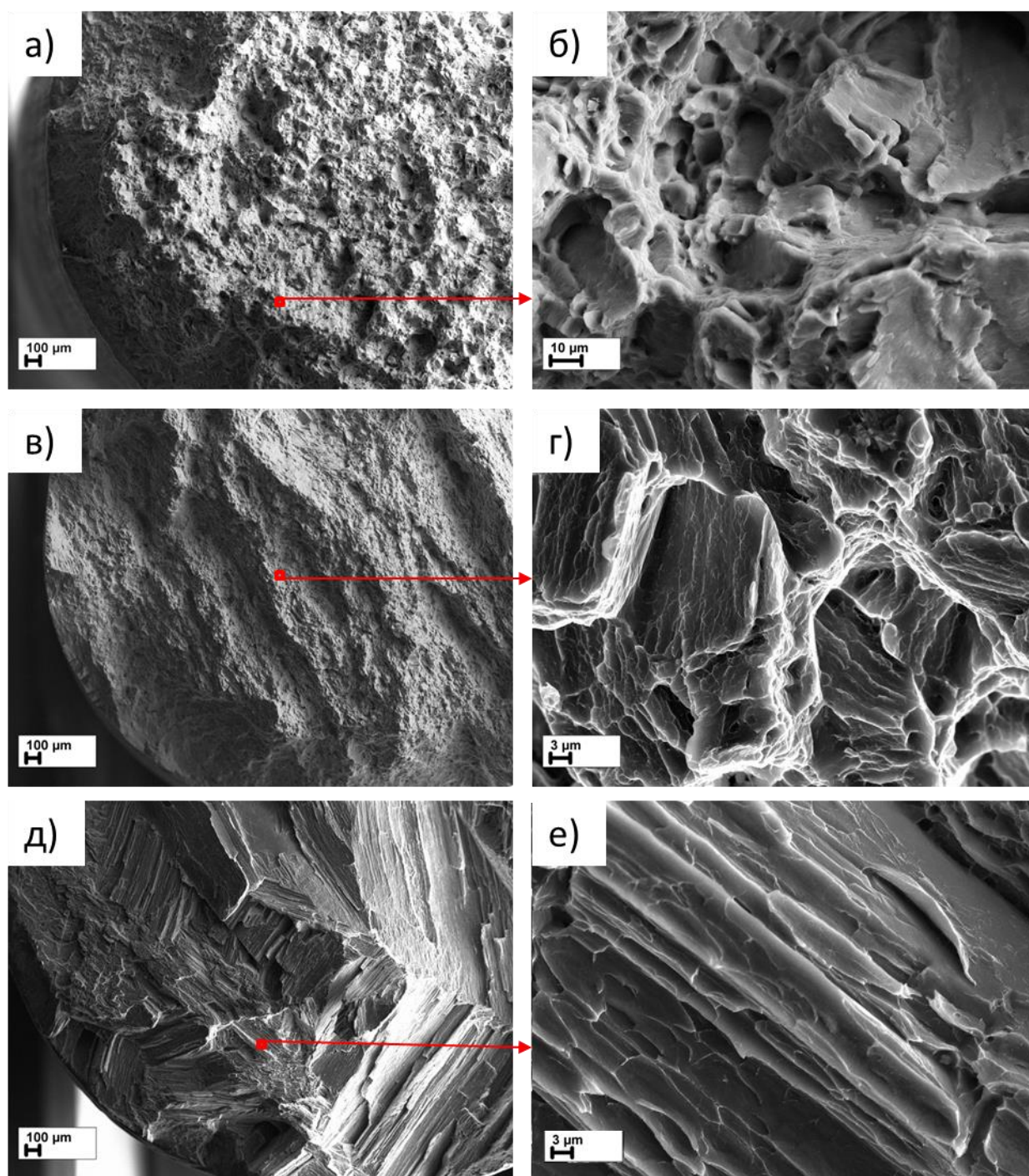
а) – МА14 в исходном состоянии; б) - МА14 после предварительной пластической деформации; в) – МА2-1 в исходном состоянии; г) - МА2-1 после предварительной пластической деформации; д) – чистый литой магний в исходном состоянии; е) - чистый литой магний после предварительной пластической деформации;

Рисунок 3.5 – Внешний вид боковой поверхности образцов исследуемых материалов, испытанных до и после предварительной пластической деформации

### 3.5 Фрактографический анализ

После механических испытаний образцов всех исследованных материалов был проведен фрактографический анализ с использованием сканирующего электронного микроскопа (СЭМ). В результате данного анализа было установлено, что поверхности разрушения всех образцов, испытанных на воздухе, имеют характерные признаки вязкого разрушения в виде ямок, гребней отрыва и губ среза (рисунок 3.6). В результате анализа изломов образцов чистого магния, было установлено, что разрушение имело типичный для данного материала характер, о чем свидетельствует наличие трубчатого рельефа с многочисленными ямками на поверхности разрушения (рисунок 3.6е). Подобные области с характерной трубчатой морфологией были обнаружены и в изломах образцов сплава МА2-1, которые располагались на дне отдельных крупных углублений (рисунок 3.6г). Механические испытания в коррозионной среде приводят к кардинальной смене механизмов разрушения всех исследуемых материалов с вязкого на более хрупкий, при этом наиболее сильные изменения наблюдаются при исследовании изломов образцов сплавов МА14 и МА2-1 (рисунок 3.7).





а, б) – сплав МА14; в, г) – сплав МА2-1; д, е) – чистый литой магний

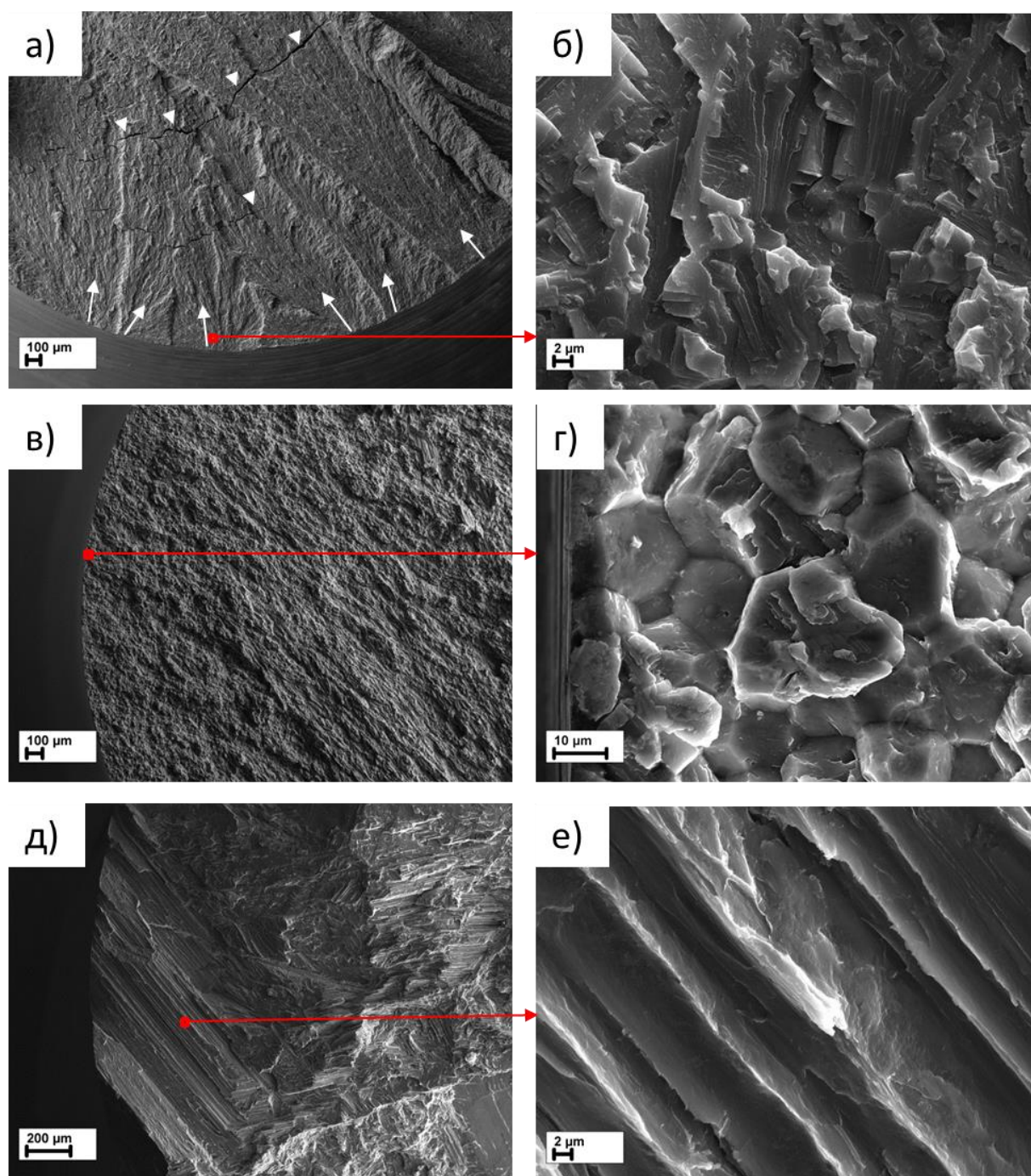
Рисунок 3.6 – Общий вид и характерные участки поверхности разрушения образцов после механических испытаний на воздухе

В результате анализа изломов образцов сплава МА14, испытанных в коррозионной среде, было установлено, что порядка 80% всей поверхности разрушения имеет сколоподобную морфологию, о чем свидетельствует наличие плоских гладких фасеток с ярко выраженным речным узором (рисунок 3.7б). При этом остальная часть поверхности разрушения имеет морфологию вязкого ямочного среза. В то же время, на границе между хрупкой и вязкой

составляющими излома, наблюдается переходная область с большим количеством вторичных трещин (отмечены белыми треугольниками на рисунке 3.7а). Анализ общего вида изломов образцов сплава МА14 показал, что зарождение и распространение трещин при испытании происходило из множества очагов, расположенных на боковой поверхности рабочей части образцов (обозначено стрелками на рисунке 3.7а). Морфология изломов образцов сплава МА2-1, испытанных в коррозионной среде имеет смешанный характер. Вдоль всей боковой поверхности наблюдается узкая кольцевая зона межзеренного разрушения шириной около 200-500 мкм с редкими фасетками транскристаллитного скола (рисунок 3.7в, г). Ближе к центру излома рельеф меняется на гладкий трубчатый со слабовыраженными ямками. Образцы из чистого литого магния, разрушенные в результате механических испытаний в коррозионной среде, аналогично образцам, испытанным на воздухе, имеют поверхность разрушения с трубчатым рельефом (рисунок 3.7д, е), однако в данном случае поверхность трубок более гладкая, а ямки на ней едва различимы.

Характер разрушения образцов из чистого магния, после испытаний на воздухе и в агрессивном растворе, установленный в данной работе очень похож на описанный в статье Линча и Тревены [2]. Авторы предположили, что распространение трещины в чистом магнии при механических испытаниях на воздухе и в коррозионной среде происходит за счет объединения трубчатых микропор, зарождающихся на пересечении полос скольжения впереди устья трещины. Согласно теории авторов, при испытании в коррозионном растворе, водород, адсорбирующийся на поверхности трещины, снижает поверхностную энергию и облегчает эмиссию дислокаций из устья трещины, благодаря чему распространение трещины происходит при меньших внешних напряжениях. При этом микропоры, расположенные перед устьем трещины, соединяются с ней, не успевая дорасти до крупных размеров, что приводит к формированию мелких неглубоких ямок на поверхности разрушения. Данный механизм водородной хрупкости известный под названием адсорбционно-индуцированная дислокационная эмиссия (АИДЕ) был применен также для объяснения ВХ сталей.





а, б) – сплав МА14; в, г) – сплав МА2-1; д, е) – чистый литой магний

Рисунок 3.7 – Общий вид и характерные участки поверхности разрушения образцов после механических испытаний в коррозионной среде

### 3.6 Экстракционный анализ концентрации водорода

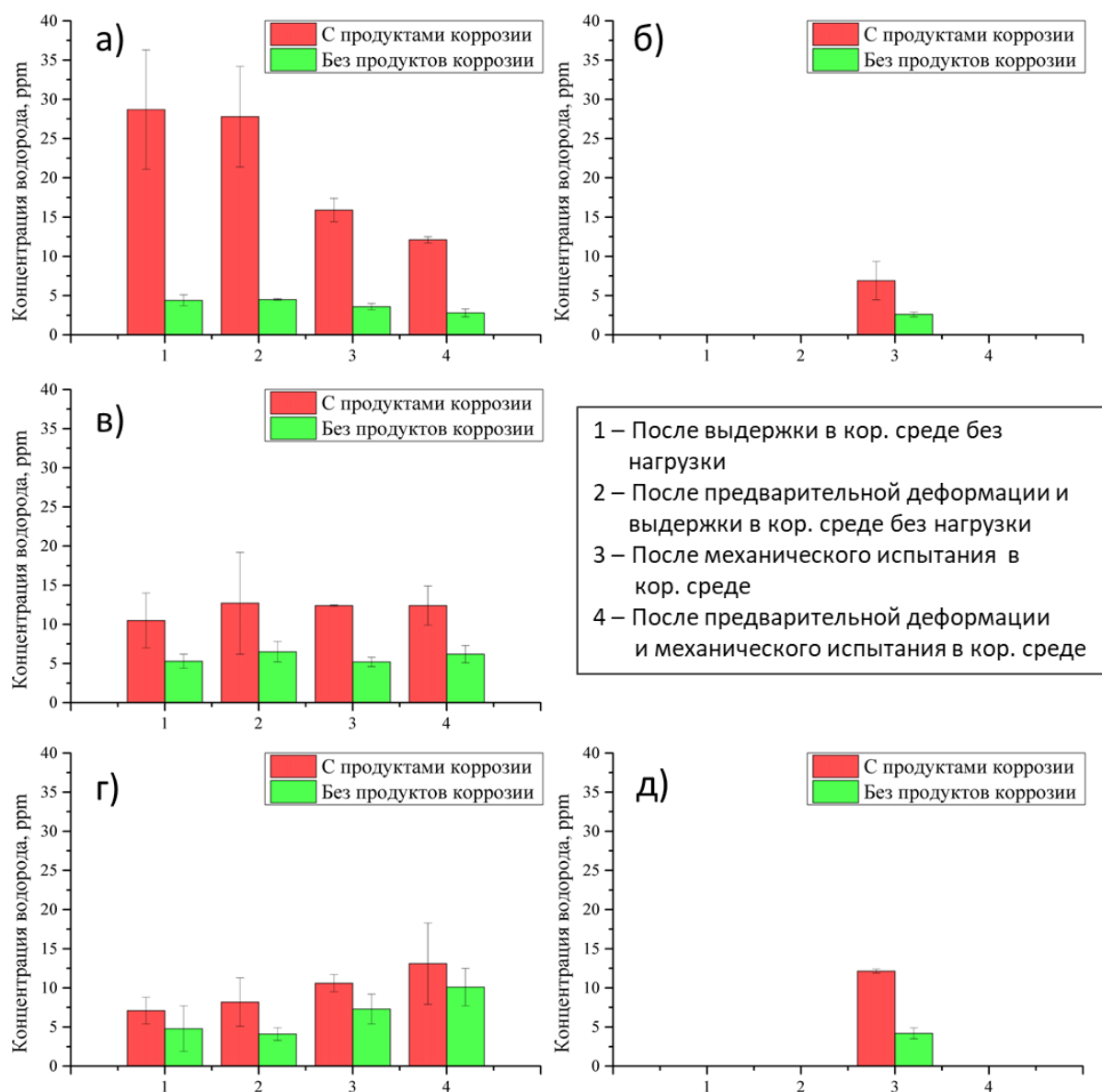
Экстракционный анализ концентрации водорода включал в себя две большие серии экспериментов. В ходе первой серии анализов определялось содержание водорода в образцах после механических испытаний в коррозионной среде. Кроме того, измерение концентрации водорода в образцах с разной дисперсностью микроструктуры проводилось для оценки влияния

границ зерен на способность исследованных сплавов поглощать водород при взаимодействии с коррозионной средой. Также для оценки влияния плотности дислокаций на степень наводороживания образцов в процессе испытаний на КРН были проведены экстракционные анализы образцов, испытанных после предварительной пластической деформации. Для оценки распределения содержания водорода между продуктами коррозии и основным металлом проводились анализы образцов как с продуктами коррозии, так и с полным их удалением с поверхности. В качестве образцов первой серии анализов использовали рабочую часть образцов на растяжение, испытанных в коррозионной среде. Сразу после окончания механического испытания из каждого образца механически вырезали рабочую часть, которую делили на два фрагмента, один фрагмент в течение 10 минут помещали в газоанализатор для экстракционного анализа, а второй погружали в жидкий азот для предотвращения возможных потерь диффузионно-подвижного водорода. После окончания анализа первого фрагмента образца второй фрагмент извлекали из жидкого азота и погружали на 1 минуту в стандартный водный раствор для удаления продуктов коррозии состава 20% CrO<sub>3</sub> + 1% AgNO<sub>3</sub>.

Для оценки влияния приложения внешних напряжений при взаимодействии образцов с коррозионной средой на способность данных материалов поглощать водород была проведена серия анализов, в которой использовались образцы в виде цилиндров размером 30×6 мм, повторяющих размер и форму рабочей части образцов на растяжение. Данные образцы выдерживали в коррозионной среде в течение такого же времени, какое провели в коррозионной среде аналогичные образцы в ходе испытаний на растяжение. Как и в предыдущем случае, каждый образец после извлечения из коррозионной среды был разделен на два фрагмента, один из которых анализировали сразу, а второй после выдержки в жидком азоте и удаления продуктов коррозии. Все образцы перед анализом промывались в четыреххлористом углероде для обезжиривания.

### **3.6.1 Концентрация водорода**

В результате проведения данных анализов было установлено, что при нагреве образцов сравнения, которые не взаимодействовали с агрессивным раствором, в интервале температур 25-450 °С существенной десорбции водорода не наблюдается. Также установлено, что механические испытания на КРН и выдержка образцов в коррозионной среде без нагрузки приводят к сильному увеличению концентрации водорода, причем эта зависимость наблюдается для всех исследуемых материалов.



а) - сплав МА14 в исходном состоянии; б) – сплав МА14 после отжига; в) – сплав МА2-1 в исходном состоянии; г) – чистый магний в исходном (литом) состоянии; д) – чистый магний после горячей прокатки и отжига

Рисунок 3.8 – Концентрация водорода, выделившегося при температуре 450 °С за время анализа методом экстракционного нагрева, в образцах исследуемых материалов в различных состояниях

Самое высокое содержание водорода наблюдается в образцах сплава МА14 (рисунок 3.8а). Также стоит отметить, что на поверхности именно этих образцов было обнаружено наибольшее количество продуктов коррозии (рисунок 3.5а). Наиболее важной и интересной особенностью является то, что удаление продуктов коррозии приводит к значительному снижению концентрации водорода во всех образцах, однако наиболее сильно это проявляется на образцах сплава МА14 на фоне самой высокой концентрации водорода, измеренной сразу после

взаимодействия с коррозионной средой. У образцов, после механических испытаний в коррозионной среде, концентрация водорода уменьшается с 16 до 3,5 ppm для сплава МА14, с 10,5 до 5 ppm для сплава МА2-1 и с 10,5 до 7,3 ppm для чистого литого магния. Также установлено, что внешние растягивающие напряжения в процессе выдержки в агрессивном растворе, как и предварительная пластическая деформация оказывают схожее влияние на концентрацию водорода в одном и том же материале, но для разных материалов это влияние отличается. Так, например, образцы сплава МА14, после механических испытаний в коррозионной среде, а также образцы, предварительно деформированные на воздухе, показывают более низкие концентрации водорода, чем те, которые не подвергались данным воздействиям. При этом удаление продуктов коррозии приводит к снижению степени проявления этого эффекта. В то же время в чистом литом магнии наблюдается обратный эффект – после механических испытаний концентрация водорода выше, чем после выдержки без приложения напряжений (рисунок 3.8г). Такая зависимость была замечена как до, так и после удаления продуктов коррозии. Влияние предварительной деформации в случае чистого магния оказывает менее заметный эффект на концентрацию водорода, причем, учитывая разброс значений, этот эффект можно считать незначительным. Также результаты исследования показали, что концентрация водорода в образцах сплава МА2-1 не зависит ни от плотности дислокаций, ни от приложения внешних напряжений в процессе взаимодействия с агрессивным раствором (рисунок 3.8в). Однако, стоит отметить, что после удаления коррозионного слоя с поверхности образцов концентрация водорода в образцах сплава МА2-1 после предварительной пластической деформации немного выше.

Концентрация водорода по отношению к дисперсности микроструктуры не имеет однозначной зависимости. В работе установлено, что в сплаве МА14 после отжига, средний размер зерна которого в среднем составляет порядка 30 мкм, концентрация водорода, примерно, в 2,5 раза ниже (рисунок 3.8б), чем в исходных образцах, в которых средний размер зерна составляет 3 мкм (рисунок 3.8а). Вместе с тем, уменьшение размера зерна чистого магния на два порядка с 3 мм до 30 мкм путем прокатки с последующим отжигом, показало незначительное изменение концентрации водорода с учетом разброса (рисунок 3.8д).

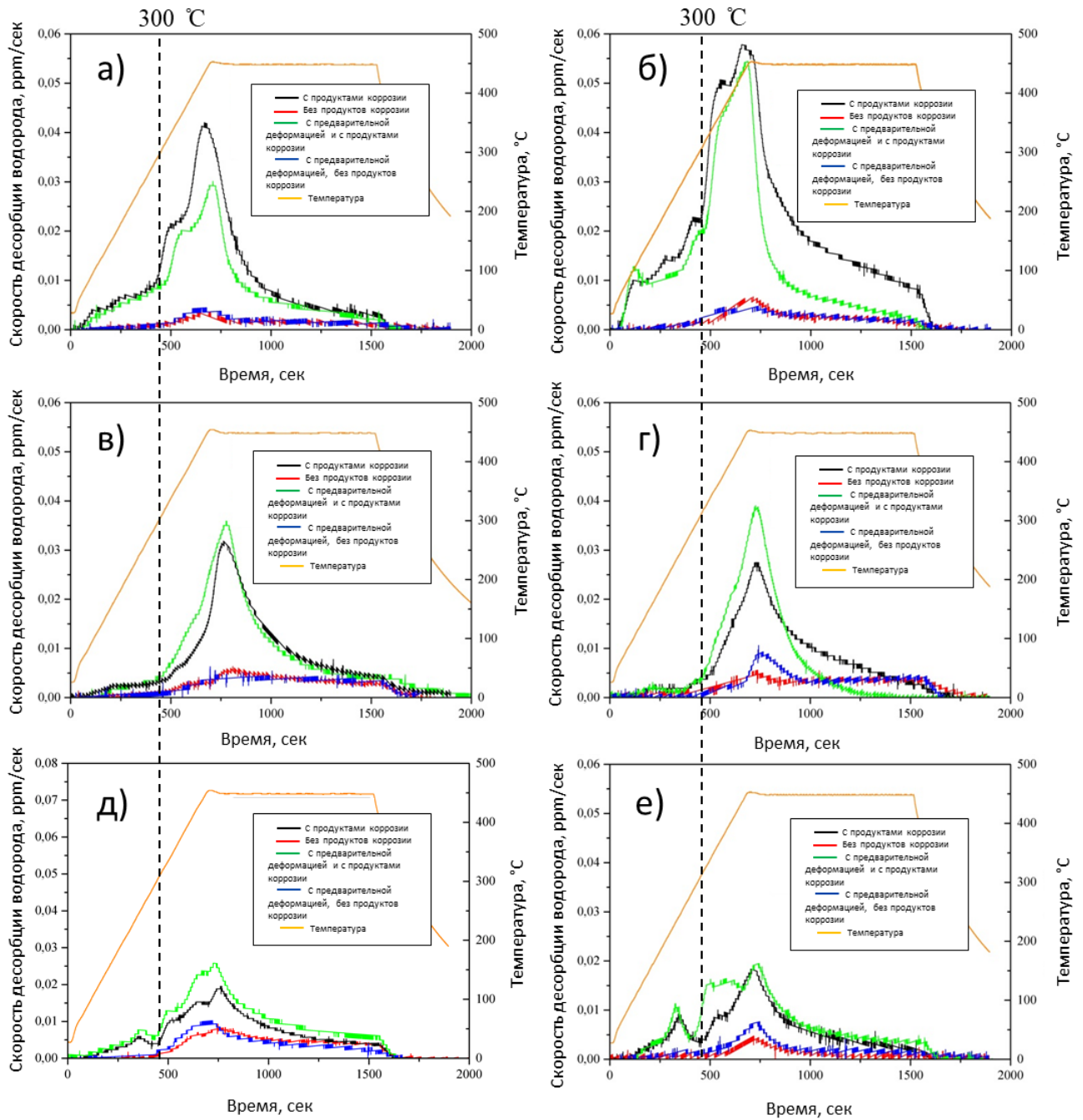
### **3.6.2 Анализ экстракционных кривых**

При анализе концентрации водорода к числу наиболее значимых характеристик относится температура десорбции водорода, т.к. с помощью нее можно охарактеризовать энергию связи и состояние водорода в металле. Как следует из литературных данных, условно принято считать, что водород, десорбированный при температурах ниже 300°C, можно считать диффузионно-подвижным [109], при этом водород в таком состоянии может беспрепятственно

перераспределяться внутри металла даже при комнатной температуре. Именно диффузионно-подвижный водород считается наиболее опасным для материала, т.к. он может скапливаться в области вершины трещины и способствовать ее ускоренному распространению. При этом водород, который выходит из материала при более высоких температурах принято считать связанным в, так называемых, водородных ловушках или химических соединениях. Поскольку концентрация диффузионно-подвижного водорода в магнии и его сплавах ранее не исследовалась, в данной работе принято, что температура десорбции, разделяющая диффузионно-подвижный и неподвижный водород, должна быть такой же, а именно 300°C. В связи с этим, полученные в данной работе, экстракционные кривые были условно разделены на низко- и высокотемпературную части, с граничной температурой 300 °C (отмечено пунктирной линией на рисунке 3.9).

В результате экстракционного анализа концентрации водорода, с помощью полученных экстракционных кривых было установлено, что десорбция водорода из образцов, с которых перед анализом не удалялся слой продуктов коррозии, происходит во всем температурном интервале анализа от 25 до 450°C. Экстракционные кривые, полученные в результате анализа всех исследуемых материалов, очевидно, являются результатом наложения нескольких десорбционных пиков, причем количество, высота, и температура этих пиков, зависят, в основном, от особенностей самого материала. При анализе всех образцов, было установлено, что большая часть водорода, десорбируется при температурах, превышающих 300°C. Кроме того, наиболее важным наблюдением, в процессе экстракционных анализов является то, что после удаления слоя продуктов коррозии с поверхности образцов, предварительно взаимодействовавших с коррозионной средой, экстракция водорода в температурном интервале до 300°C не наблюдается. Согласно экстракционным кривым, представленным на рисунке 3.3, после удаления продуктов коррозии (синие и красные графики) десорбция водорода из всех исследуемых материалов начинается лишь при температуре около 300°C. Данный результат свидетельствует о том, что в исследованных материалах источники водорода, выделяющегося при температурах ниже 300°C, находятся на поверхности образца или в его поверхностном слое глубиной не более 15 нм. Следовательно, концентрация диффузионно-подвижного водорода в матрице исследованных материалов на глубине более 15 нм ничтожно мала.





а) – сплав МА14 после механических испытаний в коррозионной среде; б) - сплав МА14 после выдержки в коррозионной среде без приложения нагрузки; в) - сплав МА2-1 после механических испытаний в коррозионной среде; г) - сплав МА2-1 после выдержки в коррозионной среде без приложения нагрузки; д) чистый магний в литом состоянии после механических испытаний в коррозионной среде; е) - чистый магний в литом состоянии после выдержки в коррозионной среде без приложения нагрузки

Рисунок 3.9 – Экстракционные кривые, показывающие скорость выхода водорода в данный момент времени при данной температуре, из образцов исследуемых материалов в различных состояниях



Также стоит отметить, что увеличение плотности дислокаций, обеспеченное за счет предварительной пластической деформации, не оказывает существенного влияния на десорбцию водорода при температурах ниже  $300^{\circ}\text{C}$ , что свидетельствует о том, что вероятно, в поверхностном слое диффузионной подвижный водород тоже отсутствует. Следовательно, в чистом магнии и его сплавах, исследованных в данной работе, водород не захватывается дислокациями, а значит, если он и содержится в материале, то не в диффузионно-подвижном состоянии.

Вероятно, источником водорода, десорбция которого происходит при температурах, не превышающих  $300^{\circ}\text{C}$ , являются продукты коррозии, образованные на поверхности образцов при их взаимодействии с коррозионной средой, которые разлагаются в данном температурном интервале, что приводит к интенсивному выделению водорода. Об этом свидетельствует, во-первых, то, что после удаления продуктов коррозии с поверхности образцов выделение диффузионно-подвижного водорода в этом интервале температур не наблюдается, а во-вторых то, что интенсивность водородной десорбции в данном температурном интервале коррелирует с количеством продуктов коррозии на поверхности образцов (наибольшая у сплава МА14 (рисунок 3.9а, б) и наименьшая у сплава МА2-1 (рисунок 3.9в, г)). Также важно отметить, что форма кривой экстракции в низкотемпературном интервале индивидуальна для каждого типа материала, например, экстракционные кривые десорбции водорода из образцов сплава МА14 включают в себя три отдельных пика (рисунок 3.9б). Образцы из чистого магния при экстракции водорода показывают один пик на экстракционной кривой (рисунок 3.9д, е). В то же время при анализе образцов сплава МА2-1 наблюдалась очень низкая интенсивность десорбции водорода до  $300^{\circ}\text{C}$ , что ограничивало возможность выделения отдельных пиков (рисунок 3.9в, г).

Как уже упоминалось ранее, водород, десорбция которого происходит при температуре выше  $300^{\circ}\text{C}$ , считается необратимо связанным в ловушках или в химических соединениях. Как показано на рисунке 3.9, высокотемпературная часть экстракционных кривых для всех исследованных материалов, аналогично с низкотемпературной областью, является наложением нескольких десорбционных пиков. Это говорит о том, что в данном интервале температур имеется более одного типа источника водорода. При этом было установлено, что удаление продуктов коррозии с поверхности образцов приводит к снижению высоты экстракционных пиков в высокотемпературном интервале, что, в свою очередь, свидетельствует о том, что основные источники водорода в этом случае находятся в поверхностном слое. В связи с этим, можно предположить, что пики на экстракционной кривой, наблюдаемые в высокотемпературном интервале десорбции, в данной работе, могут быть связаны с разложением гидроксида и гидрида магния при этих температурах. Известно, что такие химические соединения, как правило разлагаются как при взаимодействии с раствором для удаления

продуктов коррозии, так и при увеличении температуры до 450°C. Из литературы известно, что разложение гидроксида магния  $Mg(OH)_2$  на оксид магния и водород происходит при температуре 440°C. Таким образом, можно предположить, что выделение водорода при данной реакции, по всей видимости также вносит вклад в общую кривую экстракции. Также известно, что температура, при которой распадается гидрид магния зависит от различных факторов, и соответственно, может изменяться в довольно широком диапазоне. В работе [110], путем проведения теоретических расчетов, было установлено что разложение гидрида магния  $MgH_2$  происходит при температуре 282°C. Вместе с тем, в работе приведены экспериментально установленные значения температуры разложения гидрида в виде порошка, которые составляют 250 - 284°C, а также в немолотом состоянии - 438°C. В работе [111] было показано, что гидрид магния  $MgH_2$  в виде порошка разлагается в температурном интервале от 400 до 500°C, тогда как частично гидрированный магний  $MgH_x$  разлагается при температурах 300-450°C. Таким образом, можно утверждать, что температура разложения гидрида магния также попадает в интервал температур, в котором наблюдается десорбция водорода в настоящей работе. Кроме того, следует отметить, что наличие гидрида и гидроксида магния на поверхности исследуемых материалов, взаимодействовавших с агрессивным раствором вполне ожидаемо. В работе [112] показано образование гидрида  $MgH_2$  и гидроксида  $Mg(OH)_2$  при взаимодействии магния с водой, причем они являются стабильными фазами. Также наличие гидроксида  $Mg(OH)_2$  в продуктах коррозии на поверхности магния было установлено многими исследователями [110,113]. Также, в поверхностном слое магния и его сплавов было установлено наличие гидрида  $MgH_2$ , кроме того, гидрид магния может содержаться в частицах  $\beta$ -фазы. Таким образом, наблюдаемая в данной работе, десорбция водорода из образцов с удаленными продуктами коррозии при высоких температурах, вероятнее всего, связано с термическим разложением гидрида и гидроксида магния, содержащегося в матрице под поверхностью материалов, исследованных в данной работе.

Результаты диссертационного исследования, описанные в данной главе опубликованы в рецензируемых изданиях [114-117].

### **3.7 Выводы по главе 3**

1. В результате механических испытаний установлено, что изменение дисперсности микроструктуры, как и предварительная пластическая деформация оказывают достаточно слабое влияние на механические свойства исследованных материалов при испытаниях на КРН.

2. В ходе проведения фрактографического анализа было выяснено, что изломы образцов сплавов МА14 и МА2-1 в результате механических испытаний на КРН, преимущественно, имеют морфологию транс- и интеркристаллитного скола, соответственно, в отличие от поверхностей

разрушения этих сплавов, полученных при испытаниях на воздухе, которые имеют вязкий ямочный рельеф. Характер рельефа излома образцов чистого магния, полученного при испытании на КРН принципиально не отличается от излома после испытаний на воздухе.

3. Установлено, что при взаимодействии с коррозионной средой на поверхности магния и его сплавов образуется пленка продуктов коррозии, причем степень укрупненности и количество продуктов коррозии зависит от типа самого материала.

4. На основе результатов анализа концентрации водорода установлено, что взаимодействие магния, а также деформируемых промышленных сплавов на его основе с коррозионной средой приводит к существенному увеличению концентрации водорода в этих материалах.

5. С помощью газового анализа показано, что количество продуктов коррозии на поверхности исследованных материалов качественно коррелирует с концентрацией выделяющегося из них водорода.

6. Удаление продуктов коррозии с поверхности образцов исследованных материалов, взаимодействовавших с коррозионной средой, приводит к сильному снижению концентрации водорода, что свидетельствует о том, что основная часть водорода, выделяющегося из образцов при термодесорбции, находится в слое продуктов коррозии.

#### 4 ПРЕДЭКСПОЗИЦИОННАЯ ХРУПКОСТЬ МАГНИЯ И ЕГО СПЛАВОВ

В результате проведенных экспериментов, описанных в главе 3, было установлено, что концентрация диффузионно-подвижного водорода в чистом магнии и его сплавах МА14 и МА2-1 не зависит ни от плотности дислокаций (предварительной деформации), ни от протяженности границ зерен (величины зерна), и в целом ничтожно мала после испытаний на коррозионное растрескивание под напряжением (КРН). На основе этих результатов можно предположить, что проникновение диффузионно-подвижного водорода в магний, по каким-то причинам, ограничено. Это, в свою очередь, поставило под сомнение распространенную гипотезу [78,83] о том, что в основе механизма коррозионного растрескивания под напряжением магния и его сплавов лежит воздействие диффузионно-подвижного водорода, по аналогии с классической теорией водородной хрупкости сталей [118,119]. Также, результаты, полученные в предыдущей главе, не исключают, что к охрупчиванию магния и его сплавов может приводить образование хрупкого слоя гидроксида магния на поверхности материала, который в свою очередь может ограничивать проникновение водорода вглубь металла.

Известно, что увеличение концентрации диффузионно-подвижного водорода в железе или сталях приводит к усилению эффекта водородного охрупчивания. Кроме того, ухудшение механических свойств металлов под действием водорода сильно зависит от скорости деформации, а именно при увеличении скорости деформирования эффект охрупчивания снижается [120]. Таким образом, если ключевую роль в механизме КРН магния и его сплавов играет воздействие диффузионно-подвижного водорода, то этот эффект должен усиливаться с увеличением концентрации водорода и с уменьшением скорости деформации. Считается, что водород проникает в металл в результате электрохимических реакций, происходящих на его поверхности, в связи с этим можно предположить, что увеличение концентрации диффузионно-подвижного водорода будет зависеть от длительности взаимодействия металла с агрессивным раствором.

Для выяснения степени влияния диффузионно-подвижного водорода на охрупчивание магния и его сплавов в данной работе были проведены испытания на предэкспозиционную хрупкость, т.е. механические испытания на одноосное растяжение образцов всех исследуемых материалов на воздухе после предварительной выдержки в коррозионной среде без приложения нагрузки. Для исключения влияния самой коррозионной среды, после выдержки в течение заданного времени в агрессивном растворе образцы промывались и высушивались после чего проводились механические испытания. Также, для определения влияния скорости деформации на предэкспозиционную хрупкость, были проведены механические испытания на воздухе образцов, предварительно выдержанных в коррозионной среде, с разными скоростями

деформации. Кроме того, для оценки влияния продуктов коррозии, а также возможного гидридного поверхностного слоя на предэкспозиционную хрупкость магния и его сплавов, все механические испытания дублировались, используя аналогичные образцы, с поверхности которых, перед проведением испытаний были удалены продукты коррозии. Результаты диссертационного исследования, описанные в данной главе опубликованы в рецензируемых изданиях [121-124].

#### **4.1 Влияние времени предварительной выдержки в коррозионной среде на предэкспозиционную хрупкость магния и его сплавов**

Первичная пробная серия механических испытаний на предэкспозиционную хрупкость проводилась с использованием образцов сплава МА14, геометрия которых была такой же, как и при механических испытаниях на КРН, описанных в главе 3. В данной пробной серии испытаний предварительная выдержка образцов проводилась в растворе состава 5 г/л NaCl + 5 г/л K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, который также был использован ранее для механических испытаний на КРН. Длительность предварительной выдержки в коррозионной среде данной серии испытаний составляла 0,5; 1,5 и 12 ч.

В результате пробной серии механических испытаний было установлено, что увеличение длительности предварительной выдержки образцов в агрессивном растворе приводит к уменьшению деформации до разрушения и предела прочности (рисунок 4.1), причем удлинение от длительности предварительной выдержки в коррозионной среде зависит нелинейно. Наиболее сильное охрупчивание проявлялось у образцов уже после 30-90 минут выдержки, при этом с увеличением длительности предварительной выдержки до 12 часов, охрупчивание усиливалось в существенно меньшей степени. В результате механических испытаний на предэкспозиционную хрупкость, образцы всех исследуемых материалов показали значительно более высокие механические характеристики, по сравнению с результатами испытаний, проведенных непосредственно в коррозионной среде. При испытаниях в агрессивной среде все образцы разрушались в области квазиупругой деформации, в то время как при испытании на воздухе после предварительной выдержки в коррозионной среде, разрушение происходило после существенной пластической деформации, что подтверждается наличием участков деформационного упрочнения и локализованной деформации на диаграммах растяжения (рисунок 4.1).

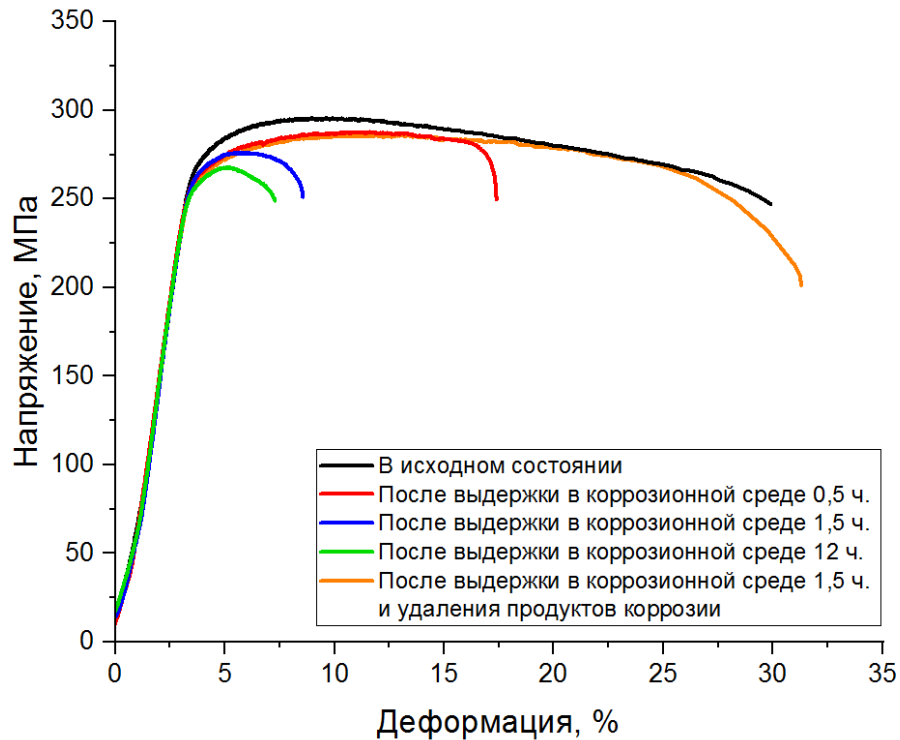
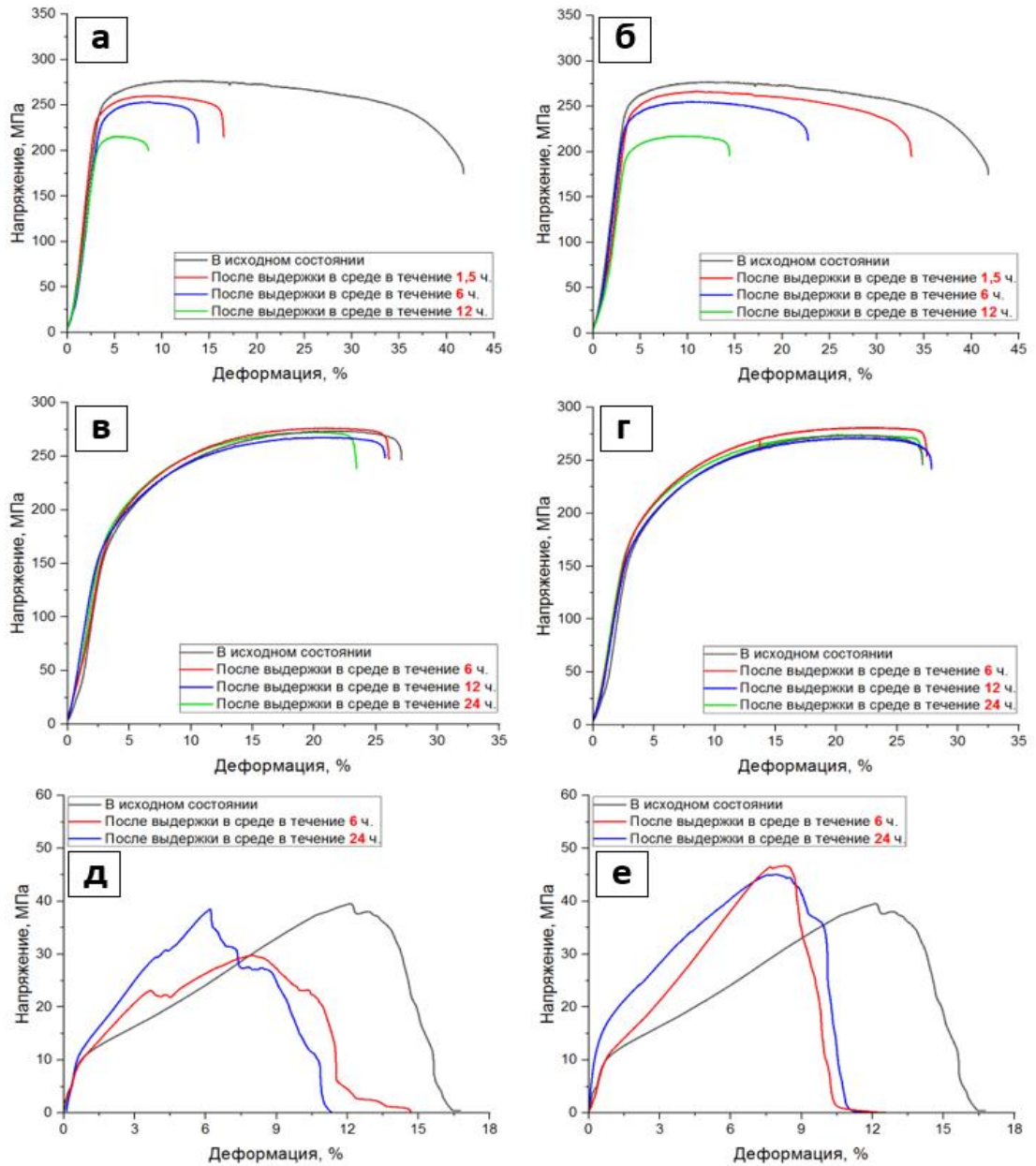


Рисунок 4.1 – Диаграммы растяжения образцов сплава МА14, испытанных на воздухе при скорости деформации  $5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$  в различных состояниях

Наиболее интересный результат, проведенной пробной серии экспериментов состоял в том, что после удаления продуктов коррозии с поверхности образцов, предварительно выдержанных в коррозионной среде, их механические свойства полностью восстанавливались (рисунок 4.1). Однако, статистическая погрешность результатов данной серии экспериментов была неудовлетворительной. На некоторых образцах после предварительной выдержки в коррозионной среде, вообще, не наблюдалось потери механических свойств. В связи с этим однозначно утверждать отсутствие признаков охрупчивания в образцах с удаленными продуктами коррозии недопустимо. Таким образом, на основании результатов, полученных в ходе первичной серии механических испытаний, в качестве коррозионной среды, используемой в основной серии экспериментов, был использован более агрессивный раствор состава 4% NaCl + 4%  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ , который обеспечивал значительно лучшую повторяемость. Также в основной серии испытаний, помимо сплава МА14 были исследованы чистый магний и сплав МА2-1. Детально, методика проведения испытаний на предэкспозиционную хрупкость описана в главе 2.

В результате данных исследований установлено, что увеличение времени выдержки в коррозионной среде приводит к усилению охрупчивания сплавов МА14 и МА2-1 (рисунок 4.2а, в и 4.3а, в). Причем, наибольшее снижение удлинения у сплава МА14, также, как и в пробной серии испытаний, наблюдалась в первые 1,5 часа предварительной выдержки. У всех образцов

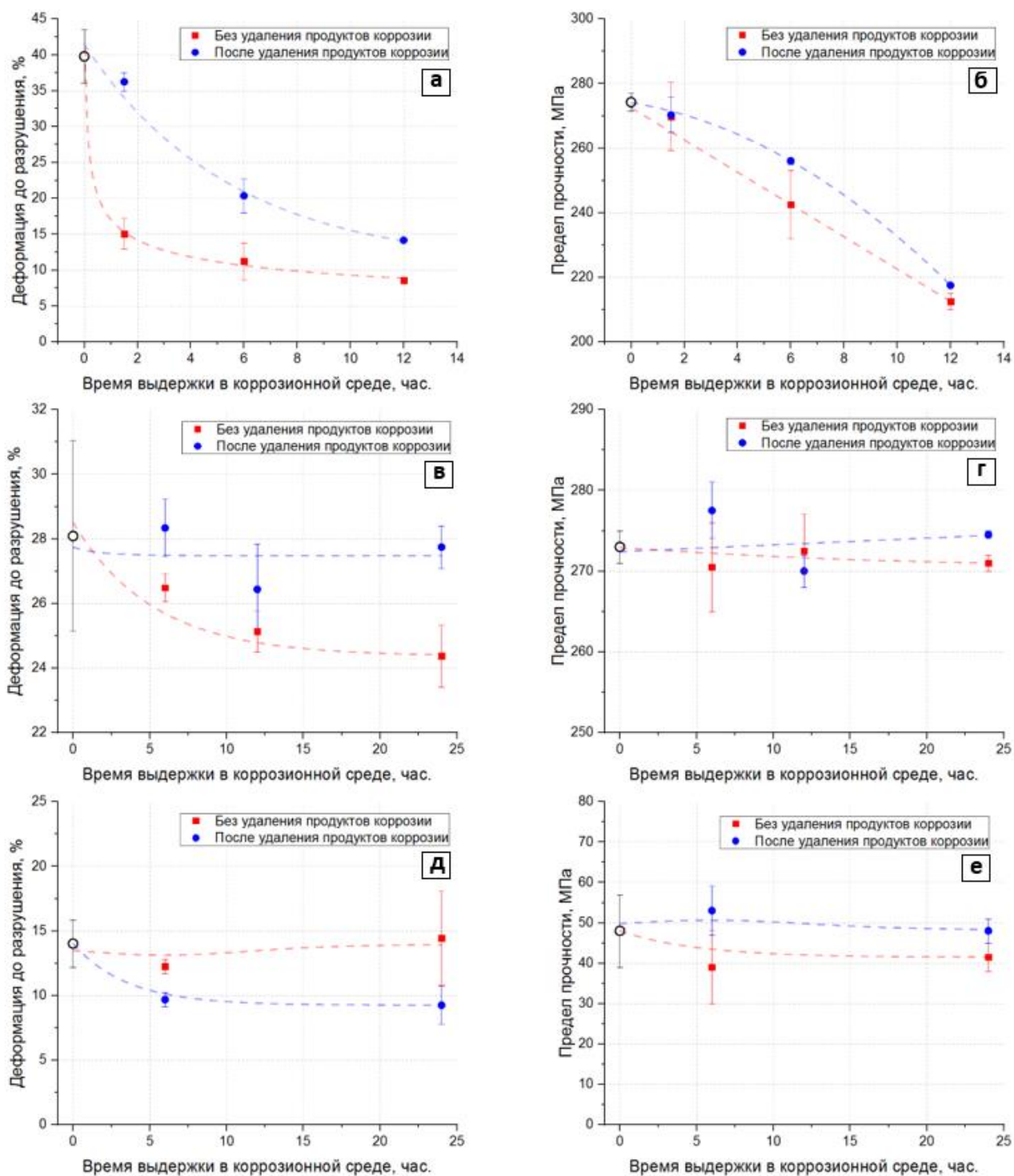
сплава МА14 после предварительной выдержки в коррозионной среде охрупчивание проявлялось значительно сильнее, чем у образцов сплава МА2-1. Также стоит отметить, что в отличие от пластичности, прочность образцов сплава МА14 снижалась линейно с увеличением длительности предварительной выдержки в агрессивном растворе (рисунок 4.2б). При этом в случае образцов сплава МА2-1 прочность практически не зависит от длительности предварительной выдержки (рисунок 4.3г). В результате механических испытаний образцов чистого магния было установлено, что время предварительной выдержки в коррозионной среде не оказывает влияния ни на прочность, ни на пластичность (рисунок 4.3д, е). Также в ходе экспериментальной части работы было установлено, что удаление продуктов коррозии, образовавшихся на поверхности образцов сплава МА14 приводит к частичному восстановлению их пластичности (рисунок 4.2б, 4а). Вместе с тем, с увеличением длительности предварительной выдержки в среде увеличивалась и степень необратимой потери свойств. Прочность, за счет удаления продуктов коррозии с поверхности образцов, восстанавливалась в гораздо меньшей степени, чем пластичность (рисунок 4.3б). Результаты испытаний образцов сплава МА2-1, представленные на рисунках 4.2г и 4.3в показали, что удаление продуктов коррозии приводит к полному восстановлению их пластичности, а прочностные характеристики при этом не изменились (рисунок 4.3г). Пластичность образцов чистого магния после удаления продуктов коррозии была немного ниже, чем до удаления (рисунок 4.3д), вместе с тем, на графиках (рисунок 4.3е) видно, что прочность этих образцов, аналогично образцам сплава МА2-1, после удаления продуктов коррозии не изменилась.



а) – сплав MA14 в исходном состоянии и после выдержки в коррозионной среде; б) – сплав MA14 в исходном состоянии и после выдержки в коррозионной среде с последующим удалением продуктов коррозии; в) – сплав MA2-1 в исходном состоянии и после выдержки в коррозионной среде; г) – сплав MA2-1 в исходном состоянии и после выдержки в коррозионной среде с последующим удалением продуктов коррозии; д) – чистый магний в исходном состоянии и после выдержки в коррозионной среде; е) – чистый магний в исходном состоянии и после выдержки в коррозионной среде с последующим удалением продуктов коррозии;

Рисунок 4.2 – Диаграммы растяжения образцов, испытанных на воздухе при скорости деформации  $5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$  в различных состояниях, до и после удаления продуктов коррозии





а, б) – сплав МА14; в, г) – сплав МА2-1; д, е) – чистый магний,

Рисунок 4.3 – Зависимость деформации до разрушения и предела прочности образцов исследуемых материалов, испытанных на одноосное растяжение при скорости деформации  $5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$  от времени предварительной выдержки в коррозионной среде до и после удаления продуктов коррозии

## 4.2 Влияние скорости деформации на предэкспозиционную хрупкость магния и его сплавов

В ходе первичной пробной серии экспериментов также были проведены испытания образцов сплава МА14 после предварительной выдержки в коррозионной среде 5 г/л NaCl + 5 г/л K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в течение 1,5 ч. используя две скорости деформации: низкую  $5 \cdot 10^{-6} \text{ с}^{-1}$ , которая использовалась при испытаниях на КРН, и высокую  $5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$ . Результаты механических испытаний, проведенных при разных скоростях деформации, показали, что при одной длительности предварительной выдержки в коррозионной среде пластичность была выше у образцов, испытанных при более высокой скорости деформации (рисунок 4.4). При этом удаление продуктов коррозии с поверхности образцов, предварительно выдержанных в коррозионной среде, также приводило к восстановлению их механических свойств (рисунок 4.4).

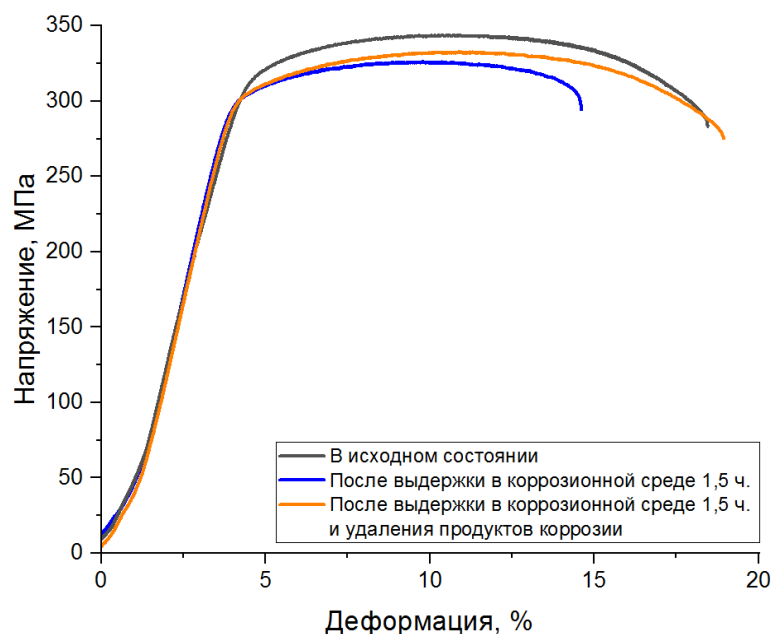
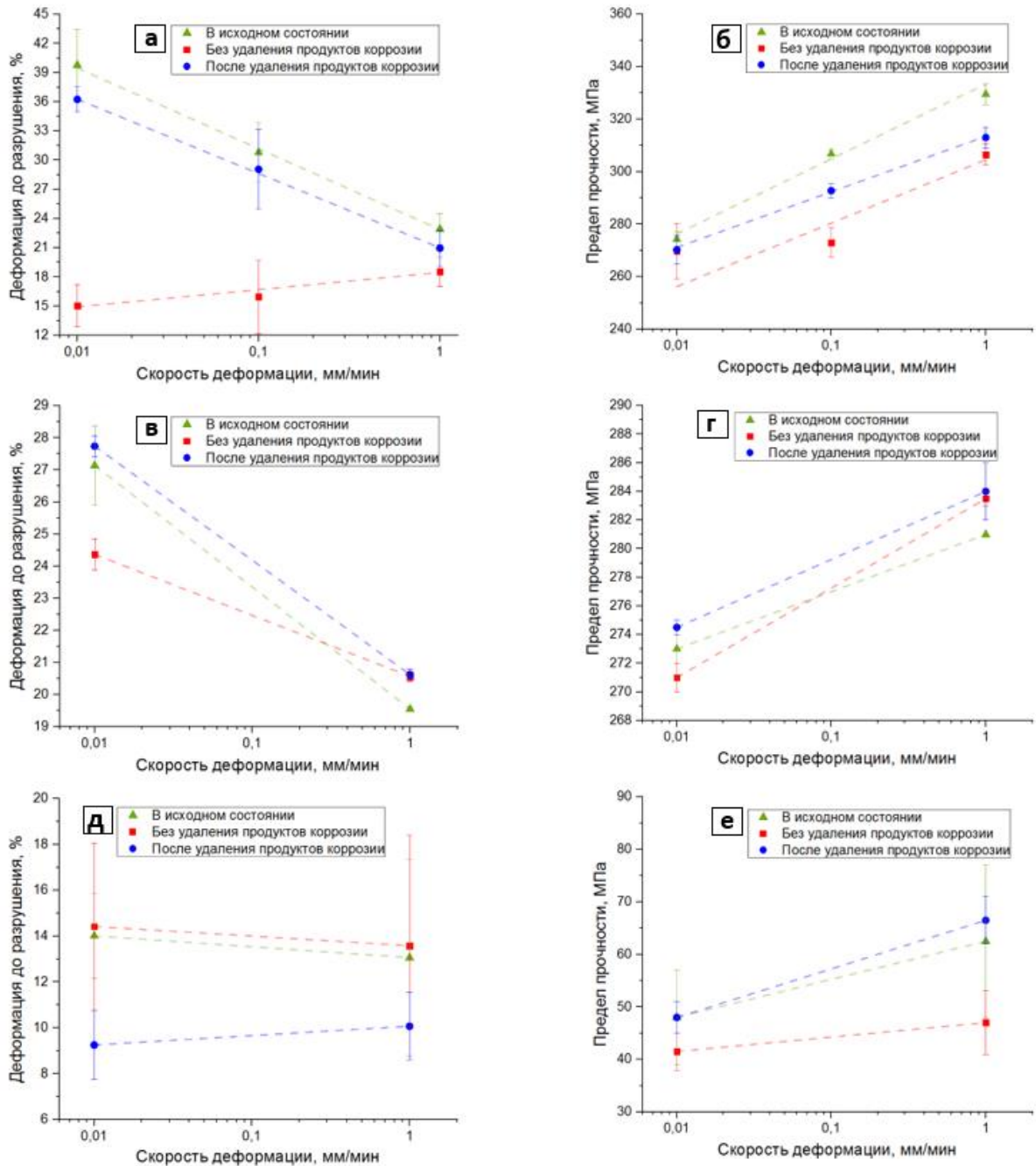


Рисунок 4.4 – Диаграммы растяжения образцов сплава МА14, испытанных на воздухе при скорости деформации  $5 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$  в различных состояниях

Результаты основной серии экспериментов показали, что пластичность образцов всех исследованных материалов в исходном состоянии (без предварительной выдержки в коррозионной среде) уменьшается с увеличением скорости деформации (рисунок 4.5а, в, д). В наибольшей степени этот эффект проявлялся при испытании образцов сплава МА14 (рисунок 4.5а), а в наименьшей у образцов чистого магния (рисунок 4.5д). Однако в результате механических испытаний образцов сплава МА14, подвергнутых предварительной выдержке в коррозионном растворе, было установлено, что увеличение скорости деформации приводит к увеличению их пластичности (рисунок 4.5а). При этом с увеличением скорости деформации

разница по удлинению между исходными и предварительно выдержанными в коррозионной среде образцами уменьшалась, т.е. наблюдалось уменьшение степени охрупчивания.



а, б) – сплав МА14 после выдержки в коррозионной среде в течение 1,5 ч.; в, г) – сплав МА2-1 после выдержки в коррозионной среде в течение 6 ч.; д, е) – чистый магний после выдержки в коррозионной среде в течение 24 ч.

Рисунок 4.5 – Зависимость деформации до разрушения и предела прочности образцов исследуемых материалов, в различных состояниях до и после удаления продуктов коррозии, от скорости деформации при испытании на одноосное растяжение на воздухе

Также, результаты механических испытаний на предэкспозиционную хрупкость при разных скоростях деформации показали, что пластичность образцов сплава МА2-1, предварительно выдержанных в коррозионной среде, уменьшалась с увеличением скорости деформации (рисунок 4.5в), но, также, как и в случае сплава МА14, потеря пластичности при этом сокращалась. Механические испытания образцов чистого магния показали, что их пластичность, как в исходном состоянии, так и после предварительной выдержки в коррозионной среде, независимо от скорости деформации при испытании была одинаковой (рисунок 4.5д). Также, на графиках (рисунок 4.5б, г, е) видно, что прочность всех исследованных материалов, независимо от их состояния, увеличивалась с увеличением скорости деформации. Интересно, что в результате механических испытаний предварительно выдержанных в коррозионной среде образцов сплава МА14 с удаленными продуктами коррозии наблюдалось восстановление пластичности этого материала. Кроме того, зависимость пластичности от скорости деформации образцов после выдержки в коррозионной среде и последующего удаления продуктов коррозии была такой же, как у образцов в исходном состоянии, не взаимодействовавших с коррозионной средой (рисунок 4.5а). Также, в результате механических испытаний образцов сплава МА2-1 после выдержки в агрессивной среде и удаления продуктов коррозии наблюдалось полное восстановление пластичности, независимо от скорости деформации (рисунок 4.5в), при этом пластичность образцов из чистого магния, в результате аналогичных испытаний, была лишь немного ниже, относительно образцов в исходном состоянии без предварительной выдержки в среде (рисунок 4.5д). Прочностные свойства всех исследуемых материалов, испытанных после предварительной выдержки в агрессивном растворе и последующего удаления продуктов коррозии незначительно увеличивались, при этом зависимость прочности от скорости деформации была такой же как и образцов в других состояниях (рисунок 4.5б, г, е).

В результате проведенных испытаний, было установлено, что взаимодействие сплавов МА14 и МА2-1 с агрессивной средой приводит к их охрупчиванию. Кроме того, показано, что увеличение длительности выдержки в коррозионной среде, а также уменьшение скорости деформации способствуют усилению эффекта охрупчивания, которое полностью или частично устраняется после удаления продуктов коррозии с поверхности материала. Стоит отметить, что повышение степени охрупчивания со снижением скорости деформации говорит о том, что охрупчивание происходит непосредственно в процессе деформации образца, аналогично эффекту водородной хрупкости, вызванному диффузионно-подвижным водородом. Также, аналогично классическому механизму водородной хрупкости, в данной работе наблюдалось усиление охрупчивания с увеличением длительности предварительной выдержки образцов в коррозионной среде, предполагая, при этом, увеличение концентрации диффузионно-подвижного водорода. Однако возможность полного восстановления пластичности образцов

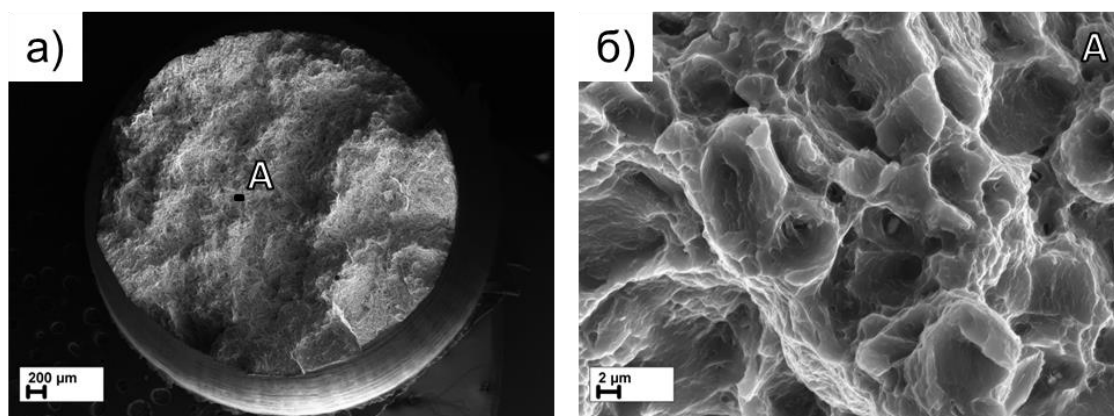
исследуемых материалов, охрупченных в результате предварительной выдержки в коррозионной среде свидетельствует о том, что деградация этих материалов происходит не под воздействием диффузионно-подвижного водорода, т.к. он не мог выйти из материала моментально в результате процедуры удаления продуктов коррозии. Даже при частичном восстановлении пластичности после удаления продуктов коррозии, которое наблюдалось у образцов сплава МА14 (рисунок 4.3б, 4.5а), остаточное охрупчивание, по всей видимости, не связано с воздействием диффузионно-подвижного водорода, т.к. в этом случае наблюдалось бы усиление деструктивного влияния с уменьшением скорости деформации. Наоборот, как было показано выше, остаточная потеря пластичности предварительно выдержанных в коррозионной среде образцов сплава МА14 после удаления продуктов коррозии не зависит от скорости растяжения, при этом пластичность таких образцов, аналогично исходным образцам, снижается с увеличением скорости деформирования (рисунок 4.5а).

### **4.3 Фрактографический анализ**

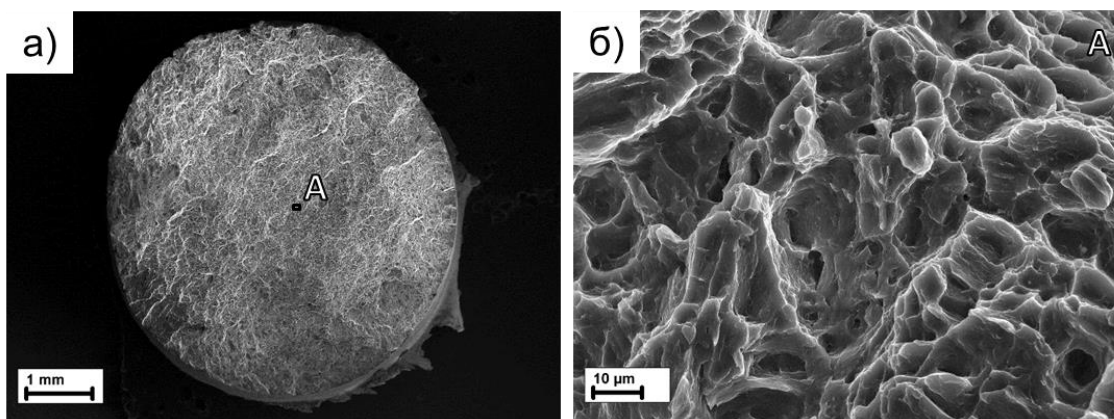
Поверхность разрушения исходных образцов сплава МА14, в результате механических испытаний на воздухе, имела вязкую морфологию, (рисунок 4.6а), что характеризовалось, типичным для данного типа изломов, ямочным рельефом (рисунок 4.6б). При этом аналогичный характер изломов наблюдался у образцов, испытанных после предварительной выдержки в коррозионной среде и последующего удаления продуктов коррозии (рисунок 4.7а, б). В результате анализа изломов предварительно выдержанных в коррозионной среде образцов, испытанных на воздухе, по всей периферийной области их поверхности разрушения наблюдалась кольцевая зона с хрупкой морфологией, причем площадь этой области увеличивалась с увеличением длительности предварительной выдержки в агрессивном растворе. Однако даже после предварительной выдержки в среде в течение 12 часов, площадь данной хрупкой области не превышала 20% от общей площади излома (рисунок 4.8), при этом ее ширина варьировалась от нескольких десятков до 700 мкм. В то же время морфология центральной области излома характеризовалась вязким ямочным рельефом, как и у исходных образцов, не взаимодействовавших с коррозионной средой (рисунок 4.7а, б). Также стоит отметить, что после испытаний образцов сплава МА14 непосредственно в коррозионной среде, площадь области с хрупкой морфологией составляла порядка 80% от общей площади поверхности разрушения.

Наиболее интересным результатом данного фрактографического анализа является то, что, в результате механических испытаний на воздухе образцов, предварительно выдержанных в коррозионной среде, аналогично образцам, испытанным в коррозионной среде, в периферийной области изломов были обнаружены продукты коррозии (рисунок 4.8г, 4.9б). Наличие на поверхности излома продуктов коррозии свидетельствует о том, что коррозионная среда

взаимодействовала с внутренней поверхностью трещины в процессе ее зарождения и распространения даже при механических испытаниях на воздухе образцов, предварительно выдержанных в коррозионной среде, несмотря на то, что после извлечения образцов из агрессивного раствора их поверхность тщательно высушивалась. Вероятно, коррозионная среда может оставаться в жидком виде либо под слоем продуктов коррозии, на границе раздела с основным металлом, либо в несплошностях самой корки продуктов коррозии.

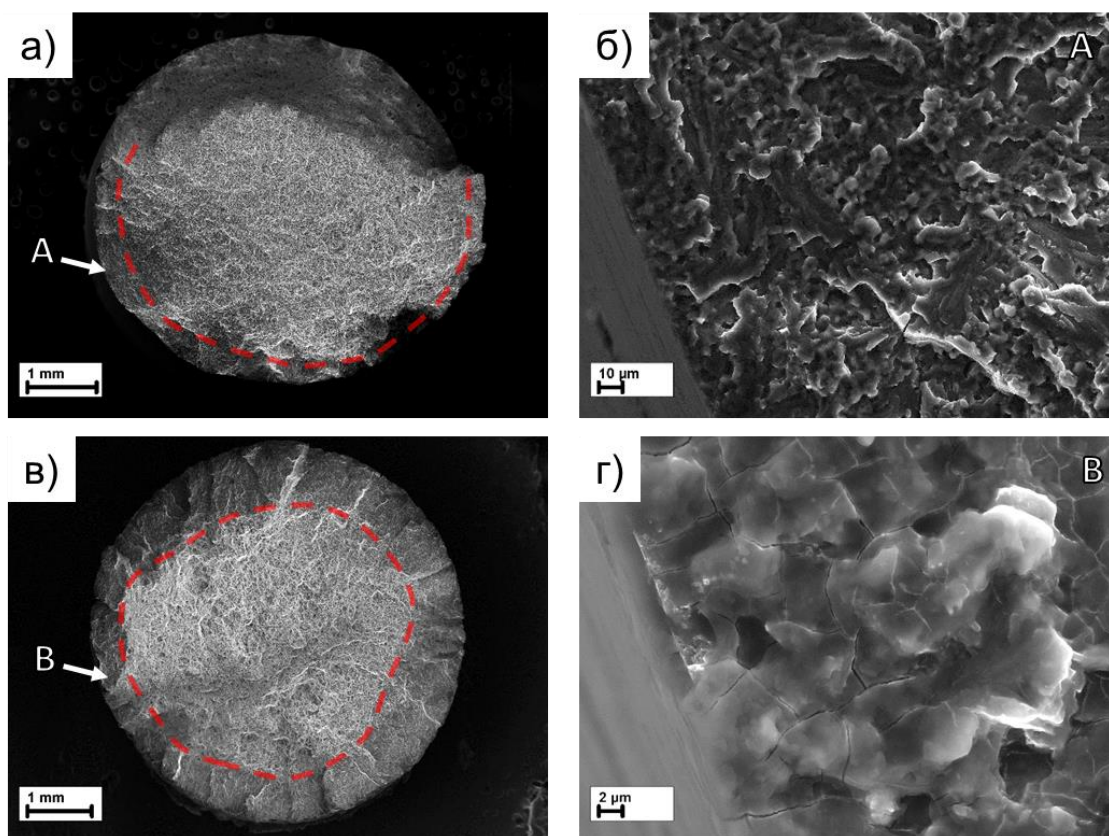


а) – общий вид; б) – область, отмеченная буквой «А» при большем увеличении  
Рисунок 4.6 – Внешний вид излома образца сплава МА14 в исходном состоянии, испытанного на воздухе



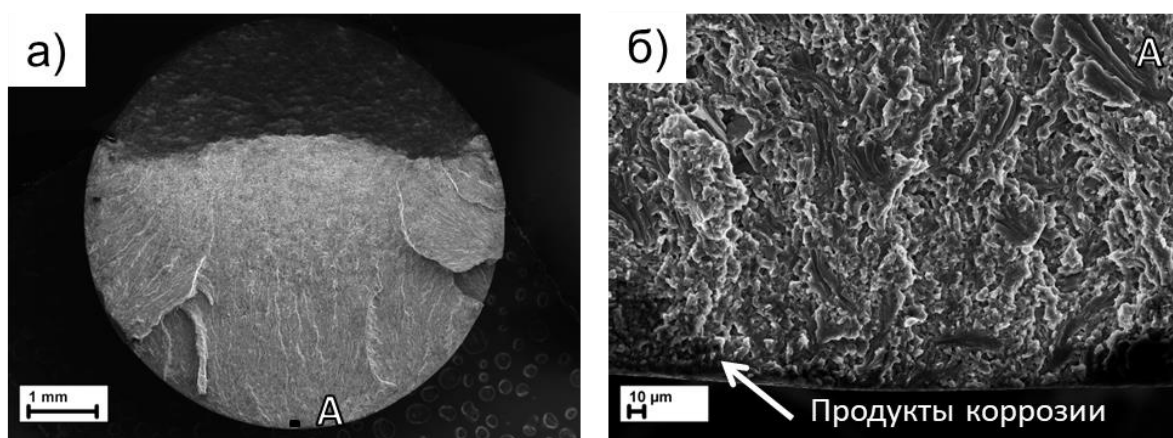
а) – общий вид; б) – область, отмеченная буквой «А» при большем увеличении  
Рисунок 4.7 – Внешний вид излома образца сплава МА14 испытанного на воздухе после выдержки в коррозионной среде в течение 1,5 часов и удаления продуктов коррозии





а) – общий вид излома образца, испытанного на воздухе после предварительной выдержки в коррозионной среде в течение 0,5 ч.; б) – область, отмеченная буквой «А» при большем увеличении; в) – общий вид излома образца, испытанного на воздухе после предварительной выдержки в коррозионной среде в течение 12 ч.; б) – область, отмеченная буквой «В» при большем увеличении

Рисунок 4.8 – Внешний вид изломов образцов сплава МА14 испытанных на воздухе после выдержки в коррозионной среде



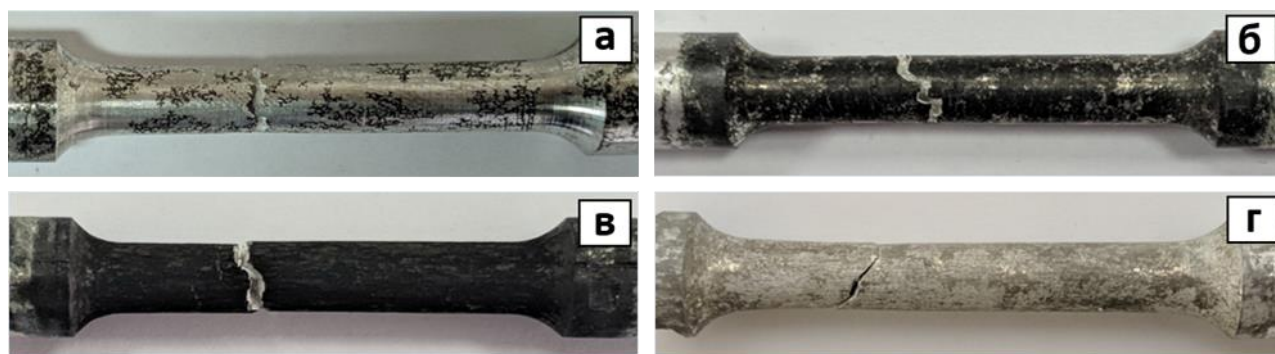
а) – общий вид; б) – область, отмеченная буквой «А» при большем увеличении

Рисунок 4.9 – Внешний вид излома образца сплава МА14 испытанного на воздухе после выдержки в коррозионной среде в течение 1,5 часов и удаления продуктов коррозии

#### **4.4 Влияние продуктов коррозии на предэкспозиционную хрупкость магния и его сплавов**

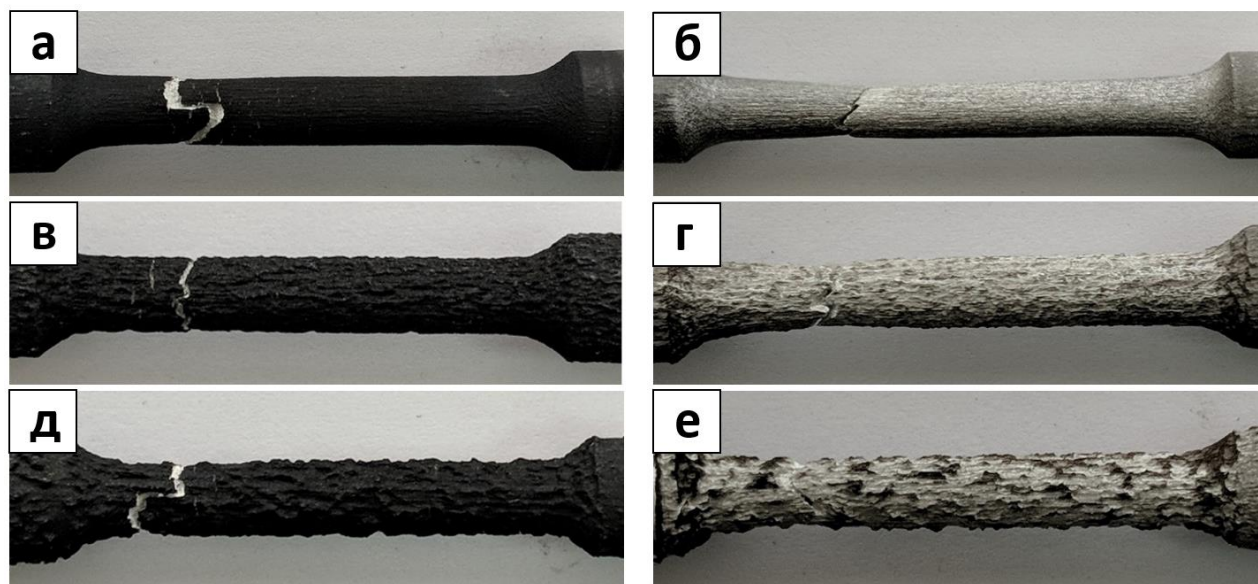
В процессе предварительной выдержки образцов в коррозионной среде, на их поверхности образуются продукты коррозии темного цвета. В результате анализа боковой поверхности образцов всех исследуемых материалов было установлено, что площадь и плотность продуктов коррозии увеличивались с увеличением длительности предварительной выдержки образцов в коррозионном растворе, при этом увеличение степени агрессивности коррозионного раствора усиливало этот эффект (рисунок 4.10-4.13). Так, например, после выдержки образца сплава МА14 в среде состава 5 г/л NaCl + 5 г/л K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в течение 1,5 часов на его поверхности оставались светлые пятна металла непокрытые продуктами коррозии (рисунок 4.10б). При этом в результате аналогичной длительности выдержки такого же образца в более агрессивном растворе состава 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> на его поверхности наблюдалась сплошная и очень плотная корка продуктов коррозии (рисунок 4.11а). Вероятно, такая более плотная корка продуктов коррозии способна удерживать большее количество агрессивной среды, что, в результате, приводит к усилению охрупчивающего эффекта. В свою очередь, данная гипотеза может объяснить относительно невысокую потерю пластичности образцов сплава МА2-1 и чистого магния, на поверхности которых после предварительной выдержки в коррозионной среде любой продолжительности слой продуктов коррозии был значительно менее плотный (рисунок 4.12-4.13) по сравнению с поверхностью образцов сплава МА14 (рисунок 4.11). При обсуждении результатов первичной серии механических испытаний было отмечено, что на некоторых образцах сплава МА14 после выдержки в коррозионной среде состава 5 г/л NaCl + 5 г/л K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> потери пластичности не наблюдалось, что, по всей видимости, вызвано недостаточной плотностью или сплошностью слоя продуктов коррозии на их поверхности из-за использования менее агрессивной коррозионной среды (рисунок 4.10).





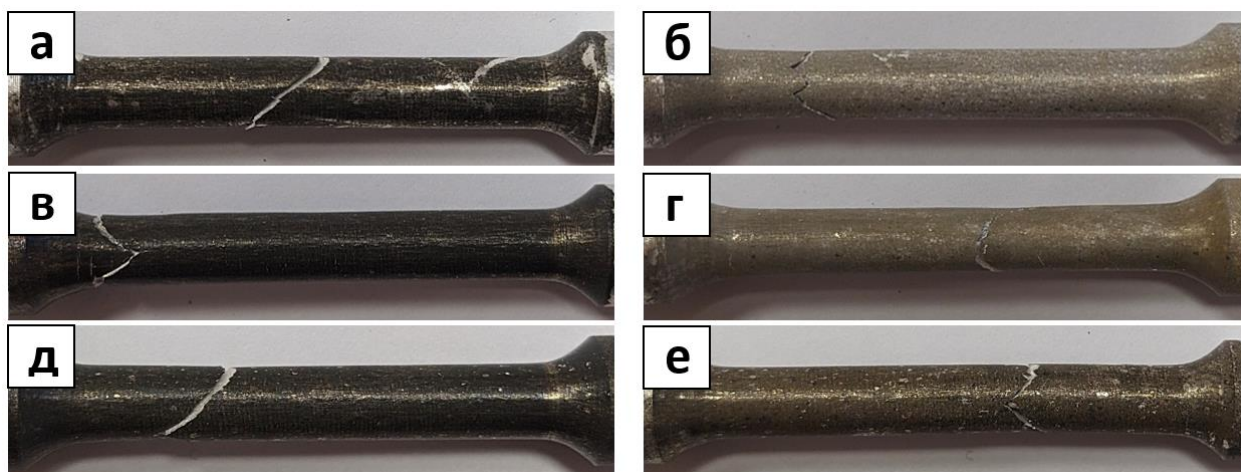
а) – 0,5 ч.; б) – 1,5 ч.; в) – 12 ч.; г) – 1,5 ч. с последующим удалением продуктов коррозии

Рисунок 4.10 – Внешний вид боковой поверхности образцов сплава МА14 после выдержки в коррозионной среде состава 5 г/л NaCl + 5 г/л K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>



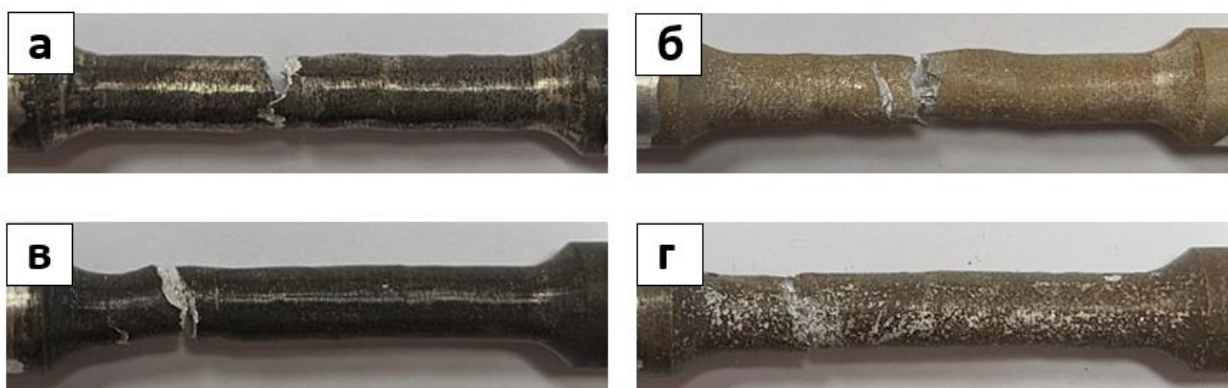
а) – 1,5 ч.; б) – 1,5 ч. (после удаления продуктов коррозии); в) - 6 ч.; г) – 6 ч. (после удаления продуктов коррозии); д) – 12 ч.; е) – 12 ч. (после удаления продуктов коррозии)

Рисунок 4.11 – Внешний вид поверхности образцов сплава МА14 после выдержки в коррозионной среде 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> различной длительности до и после удаления продуктов коррозии



а) – 6 ч.; б) – 6 ч. (после удаления продуктов коррозии); в) - 12 ч.; г) – 12 ч. (после удаления продуктов коррозии); д) – 24 ч.; е) – 24 ч. (после удаления продуктов коррозии)

Рисунок 4.12 – Внешний вид поверхности образцов сплава МА2-1 после выдержки в коррозионной среде 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> различной длительности до и после удаления продуктов коррозии



а) – 6 ч.; б) – 6 ч. (после удаления продуктов коррозии); в) - 24 ч.; г) – 24 ч. (после удаления продуктов коррозии)

Рисунок 4.13 – Внешний вид поверхности образцов чистого магния после выдержки в коррозионной среде 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> различной длительности до и после удаления продуктов коррозии

Вероятно, остаточное охрупчивание, которое наблюдается в результате механических испытаний образцов сплава МА14 после предварительной выдержки в коррозионной среде и последующего удаления продуктов коррозии, вызвано необратимыми повреждениями поверхности материала в процессе коррозионных процессов. Действительно, на поверхности таких образцов, после удаления продуктов коррозии наблюдалось наличие многочисленных коррозионных повреждений в виде язв (рисунок 4.11), причем их количество и глубина, также как и степень остаточного необратимого охрупчивания, увеличивались с увеличением

длительности выдержки в агрессивном растворе (рисунок 4.5а, 4.11). При этом, в результате исследования образцов сплава МА2-1 после предварительной выдержки в коррозионной среде и последующего удаления продуктов коррозии, не наблюдалось ни остаточного необратимого охрупчивания, ни коррозионных повреждений на поверхности материала (рисунок 4.5в, 4.12). Таким образом, можно утверждать о корреляции между степенью коррозионных повреждений на поверхности материала и величиной остаточного необратимого снижения пластичности. Также, судя по всему, уменьшение прочности образцов сплава МА14 после выдержки в коррозионной среде и удаления продуктов коррозии наблюдалось из-за наличия коррозионных язв на поверхности материала, что приводило к уменьшению «живого» сечения рабочей части образцов. Об этом свидетельствует тот факт, что только на образцах сплава МА14, предварительно выдержанных в коррозионной среде наблюдались как значительные поверхностные коррозионные повреждения (рисунок 4.11), так и снижение величины предела прочности (рисунок 4.5б). Кроме того, об этом говорит и то, что снижение прочности, в данном случае, было необратимым, т.е. не восстанавливалось после удаления продуктов коррозии с поверхности материала (рисунок 4.5б). Снижение пластичности образцов из чистого магния после выдержки в коррозионной среде и удаления продуктов коррозии, вероятно, связано с недостаточной статистической достоверностью данного результата, причем механические свойства данного материала в исходном состоянии, в результате испытаний на воздухе имели большой разброс от образца к образцу. Таким образом, поскольку разница в результатах пластичности образцов из чистого магния до и после удаления продуктов коррозии была небольшой, можно считать, что эти значения лежат в пределах статистического разброса. В главе 3 было показано, что в результате испытаний образцов из чистого магния в коррозионной среде наблюдается существенно меньшая склонность этого материала к КРН по сравнению со сплавами МА14 и МА2-1, поэтому, очевидно, что после выдержки в коррозионной среде, при испытании на воздухе охрупчивание в этом материале вовсе не проявляется.

Таким образом, согласно результатам, описанным в данной главе можно утверждать, что снижение механических свойств сплавов МА14 и МА2-1, которое проявляется при механических испытаниях на воздухе после предварительной выдержки этих материалов в коррозионной среде, предположительно может быть вызвано, во-первых, воздействием коррозионной среды, которая, вероятно, остается в жидком виде либо под слоем продуктов коррозии, либо в несплошностях толстой корки продуктов коррозии, а во-вторых, коррозионные повреждения поверхности образцов в виде язв, образовавшиеся в результате коррозионной реакции в процессе выдержки в агрессивном растворе. Предположение о наличии агрессивного раствора под слоем продуктов коррозии может объяснить, как снижение охрупчивающего эффекта у образцов при увеличении скорости деформации, так и восстановление их пластичности путем снятия продуктов коррозии

с их поверхности. На основании литературных данных [125-126], можно предположить, что коррозионная среда, проникая на внутреннюю поверхность трещины способствует снижению напряжений, необходимых для ее роста. В основе механизма данного эффекта может лежать как образование хрупкого гидрида в области перед вершиной трещины [28,29,78], так и адсорбционные процессы, по аналогии с эффектом жидкометаллической хрупкости, описанным в работе [2]. Известно, что для обеспечения ускоренного роста трещины по одному из таких механизмов необходимо постоянное наличие агрессивной среды в области вершины трещины, а также, возможно, некоторое время для образования хрупкой области перед ней. При отсутствии этих условий, и одновременном увеличении приложенных внешних растягивающих напряжений, распространение трещины будет проходить по вязкому механизму. В данной работе, данные условия демонстрируются при механических испытаниях образцов, предварительно выдержанных в коррозионной среде, с высокой скоростью деформации, когда пороговые напряжения вязкого роста трещины могут достигаться быстрее, чем подвод коррозионной среды к вершине трещины или создание хрупкой гидридной области перед ней. Также охрупчивание материала может не проявиться при недостаточном количестве коррозионной среды, необходимой для образования хрупкой зоны или реализации адсорбционных эффектов, например, при испытаниях образцов с тонкой и несплошной пленкой продуктов коррозии, которая не способна задержать коррозионную среду в необходимом для охрупчивания объеме. Это может объяснить существенно более высокую степень охрупчивания исследуемых материалов при механических испытаниях в коррозионной среде, по сравнению со свойствами тех же материалов, испытанных на воздухе после предварительной выдержки в агрессивном растворе. Таким образом, все эффекты, описанные в данной главе, могут реализоваться без участия диффузионно-подвижного водорода, что исключает его ключевую роль в механизме КРН магния и его сплавов, причем данный вывод совпадает с основным выводом предыдущей главы.

#### **4.5 Выводы по главе 4**

1. Эффект предэкспозиционной хрупкости магниевых сплавов МА14 и МА2-1 усиливается с увеличением длительности предварительной выдержки в коррозионной среде, а также с уменьшением скорости деформации.

2. Увеличение времени предварительной выдержки магниевых сплавов в коррозионной среде приводит к образованию необратимых коррозионных повреждений, которые сами по себе способствуют снижению механических свойств материала. Степень охрупчивания при этом зависит от степени коррозионных повреждений, которая в свою очередь зависит от коррозионной стойкости конкретного сплава.

3. Предэкспозиционное охрупчивание магниевых сплавов может быть полностью устранено путем удаления продуктов коррозии с поверхности материала, при условии, что необратимые коррозионные повреждения, возникшие во время предварительной выдержки в коррозионной среде, недостаточны для снижения механических свойств.

4. Роль диффузионно-подвижного водорода в механизме коррозионного растрескивания под напряжением и предэкспозиционной хрупкости магния и его сплавов незначительна.

## **5 ВЛИЯНИЕ СОСТАВА КОРРОЗИОННОЙ СРЕДЫ НА КОРРОЗИОННОЕ РАСТРЕСКИВАНИЕ ПОД НАПРЯЖЕНИЕМ И ПРЕДЭКСПОЗИЦИОННУЮ ХРУПКОСТЬ СПЛАВА МА14**

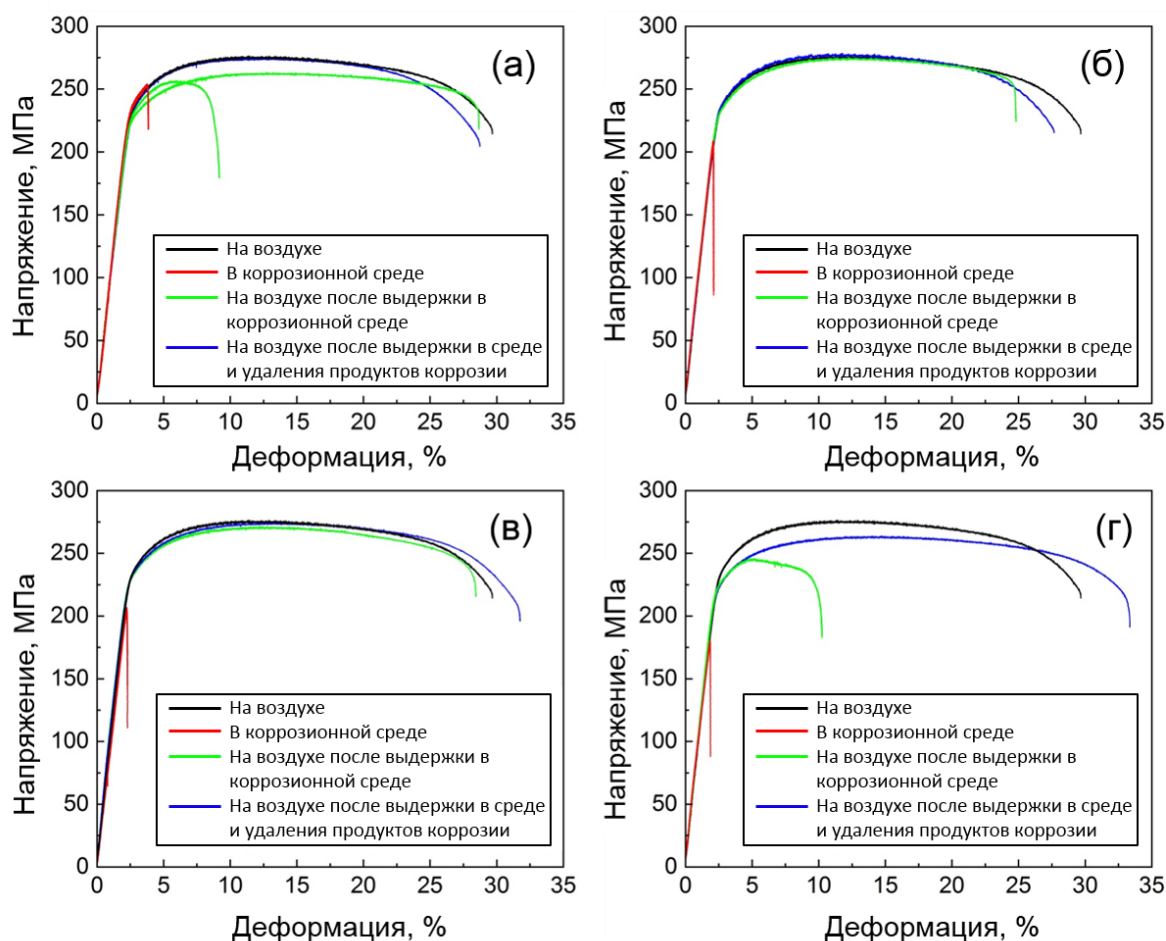
Как уже ранее обсуждалось в предыдущих разделах данной работы, согласно литературным данным, наиболее распространенной точкой зрения о природе КРН магния и его сплавов заключается в том, что КРН является разновидностью водородной хрупкости, которая вызывается диффузионно-подвижным водородом, проникающим в металл в результате коррозионных процессов, протекающих на его поверхности. Одним из аргументов в пользу данной теории, является то, что выдержка магниевых сплавов в коррозионной среде в течение некоторого времени может приводить к их охрупчиванию при последующих механических испытаниях на воздухе, к так называемой, предэкспозиционной хрупкости. Единственное объяснение, которое было предложено для данного явления в литературе заключается в том, что диффузионно-подвижный водород проникает в металл в процессе выдержки и вызывает охрупчивание. Однако описанные выше результаты, полученные в данной работе, показали, что ПХ сплавов МА14 и МА2-1 может быть полностью устранена, если сразу после выдержки в коррозионной среде с поверхности образцов удалить слой продуктов коррозии. Безусловно, это ставит под сомнение версию о том, что ПХ вызвана наводороживанием, но в то же время показывает, что слой продуктов коррозии, образующийся на поверхности образцов в процессе выдержки, играет ключевую роль в механизме ПХ и, вероятно, КРН магниевых сплавов. Также стоит отметить, что влияние продуктов коррозии, а именно их количества, состава и свойств на механические характеристики магниевых сплавов в условиях КРН и ПХ до сих пор не исследовались. В связи с этим, в настоящей главе приведены результаты исследования влияния различных особенностей продуктов коррозии на механические свойства и морфологию разрушения образцов сплава МА14, испытанных в условиях КРН и ПХ, а также на концентрацию водорода, выделившегося в различных температурных интервалах. Поскольку особенности слоя продуктов коррозии должны зависеть от состава коррозионной среды, в работе были использованы 4 агрессивных раствора, состав которых был заимствован из литературных источников, и описан в главе 2. Основные результаты диссертационной работы, описанные в данной главе опубликованы в высокорейтинговом рецензируемом издании [127].

### **5.1 Влияние состава коррозионной среды на коррозионное растрескивание под напряжением**

В результате проведения механических испытаний установлено, что образцы, испытанные непосредственно в коррозионной среде любого состава, претерпевали сильное охрупчивание в результате КРН (рисунок 5.1-5.3). Кроме того, видно, что степень охрупчивания

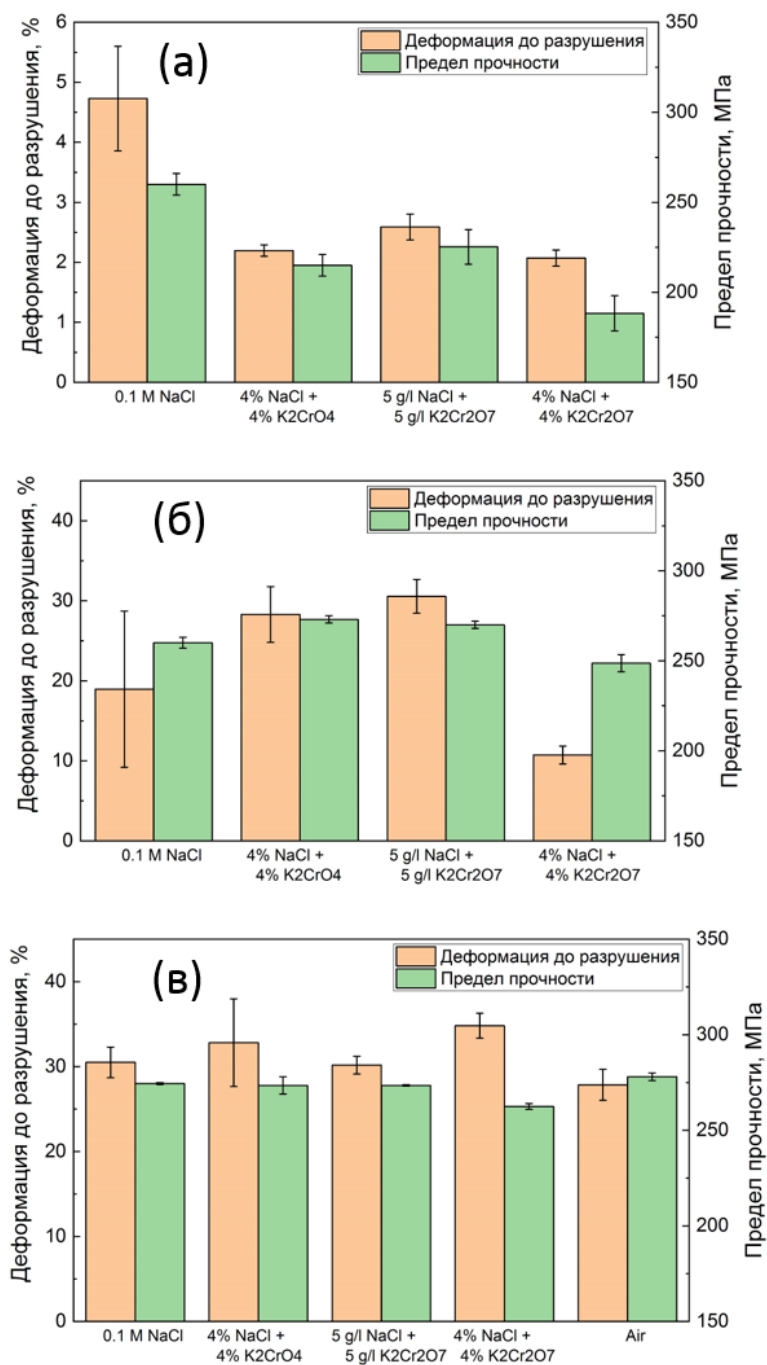


существенно зависит от состава коррозионной среды. Наибольшее охрупчивание наблюдалось в среде состава 4% NaCl + 4%  $K_2Cr_2O_7$ , при этом в этой среде, а также в растворах 4% NaCl + 4%  $K_2CrO_4$  и 5 г/л NaCl + 5 г/л  $K_2Cr_2O_7$  разрушение всегда происходит в области квазиупругой деформации на диаграмме напряжение-деформация. Среди всех используемых коррозионных растворов, раствор 0,1М NaCl оказывает наименьшее влияние на механические свойства исследуемого материала, тем не менее разрушение образцов при испытании в этой среде происходит при напряжениях, лишь немного превышающих условный предел текучести. Учитывая, что концентрация хлорида натрия в растворах 0,1М NaCl и 5 г/л NaCl + 5 г/л  $K_2Cr_2O_7$  практически одинакова, можно сделать вывод, что добавление пассиваторов в коррозионные среды способствует развитию КРН в сплаве МА14. Кроме того, сравнение механических свойств образцов, испытанных в растворах 4% NaCl + 4%  $K_2Cr_2O_7$  и 4% NaCl + 4%  $K_2CrO_4$ , показывает, что добавление дихромата калия приводит к наиболее сильному снижению свойств, чем добавление хромата калия. Этот результат согласуется с литературными данными [33].



а) - 0,1 М NaCl; б) - 4% NaCl + 4%  $K_2CrO_4$ ; в) - 5 г / л NaCl + 5 г / л  $K_2Cr_2O_7$ ; г) 4% NaCl + 4%  $K_2Cr_2O_7$

Рисунок 5.1 – Диаграммы растяжения образцов сплава МА14, испытанных в различных состояниях и с различным составом коррозионной среды



а) - в коррозионной среде; б) на воздухе после предварительной выдержки в коррозионной среде; в) на воздухе после предварительной выдержки в коррозионной среде и удаления продуктов коррозии

Рисунок 5.2 – Средние значения предела прочности и деформации до разрушения для образцов сплава МА14, испытанных в различных состояниях



Также следует отметить, что, согласно полученным результатам, одновременное увеличение концентраций как хлорида натрия, так и дихромата калия приводит к усилению охрупчивания сплава МА14 при испытаниях в условиях КРН.

## **5.2 Влияние состава коррозионной среды на предэкспозиционную хрупкость**

Результаты механических испытаний на предэкспозиционную хрупкость, представленные на рисунках 5.1 и 5.2 показали, что в среднем пластичность образцов, испытанных на воздухе после предварительного воздействия агрессивных сред, ниже, чем пластичность образцов, испытанных на воздухе в состоянии поставки, но выше, чем у образцов, испытанных в агрессивных средах. Тем не менее, не все образцы проявляют заметное охрупчивание после предварительной выдержки в коррозионном растворе. Фактически, резкая потеря пластичности наблюдается только после воздействия на образцы раствора 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (рисунок 5.1г, 5.2б). Интересно, что после воздействия раствора 0,1М NaCl только один образец показал заметное охрупчивание на воздухе. Кроме того, образцы, испытанные на воздухе после выдержки в растворах 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и 5 г/л NaCl + 5 г/л K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, также не показали существенного снижения механических свойств. Также на графиках видно, что предел прочности образцов, испытанных на воздухе после предварительной выдержки в коррозионной среде ниже, чем у исходных образцов, даже в тех случаях, когда предварительная выдержка существенно не повлияла на деформацию до разрушения. В отличие от образцов, испытанных в агрессивных средах, предварительно выдержанные в среде образцы всегда разрушаются после значительной пластической деформации с минимальным значением около 10%, которое показывают образцы, выдержанные в растворе 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

Также результаты механических испытаний показывают, что потеря пластичности, вызванная предварительным воздействием коррозионных сред, может быть полностью восстановлена путем удаления продуктов коррозии независимо от состава используемых коррозионных сред. Данные, представленные на рисунках 5.1 и 5.2в, показывают, что значение деформации до разрушения образцов, испытанных на воздухе, после удаления продуктов коррозии после предварительного воздействия любых агрессивных сред, имеет такую же величину или даже выше, чем у исходных образцов, испытанных на воздухе. Ни один из образцов с удаленными продуктами коррозии не показал уменьшения удлинения. Однако предел прочности этих образцов обычно немного ниже, чем у исходных образцов. Интересно, что среди образцов с удаленными продуктами коррозии самое большее снижение предела прочности и самые высокие значения удлинения наблюдались у образцов, которые подвергались воздействию раствора 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, то есть тех образцов, которые показали наибольшее снижение

пластичности при испытании на воздухе без удаления продуктов коррозии с поверхности материала.

Для лучшего понимания на рисунке 5.3 приведен сводный график, показывающий наиболее значимую статистику. Каждая экспериментальная точка показывает значения предела прочности и деформации до разрушения для одного образца, испытанного в конкретных экспериментальных условиях (на графике отмечены цветом и формой). Данные, представленные на рисунке 5.3, получены в результате испытаний образцов, изготовленных из разных прутков из одного и того же сплава МА14. Значительный разброс механических свойств исходных образцов, вероятно, вызван небольшой разницей в микроструктуре разных прутков из-за возможных различий в режимах горячей экструзии. Однако эта разница не меняет общих тенденций. Результаты, представленные на рисунке 5.3 показывают, что: 1) все образцы, испытанные в коррозионных средах, сильно охрупчиваются; 2) все образцы, испытанные на воздухе после предварительной выдержки в растворе 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> показывают значительное снижение механических свойств, хотя и в меньшей степени, чем образцы, испытанные в агрессивных средах; 3) предварительная выдержка в любом другом коррозионном растворе, как правило, не приводит к значительному охрупчиванию, хотя их механические свойства на воздухе в среднем несколько ниже, чем в исходном состоянии; 4) ни один из образцов, испытанных на воздухе после удаления продуктов коррозии, образованных на поверхности образца при выдержке в коррозионной среде, не показывает признаков охрупчивания, независимо от химического состава используемого коррозионного раствора. Следствием этих систематических наблюдений является то, что продукты коррозии, оставшиеся на поверхности образца после предварительного воздействия коррозионных сред, играют значительную, а возможно даже ключевую роль в механизме охрупчивания магниевых сплавов.

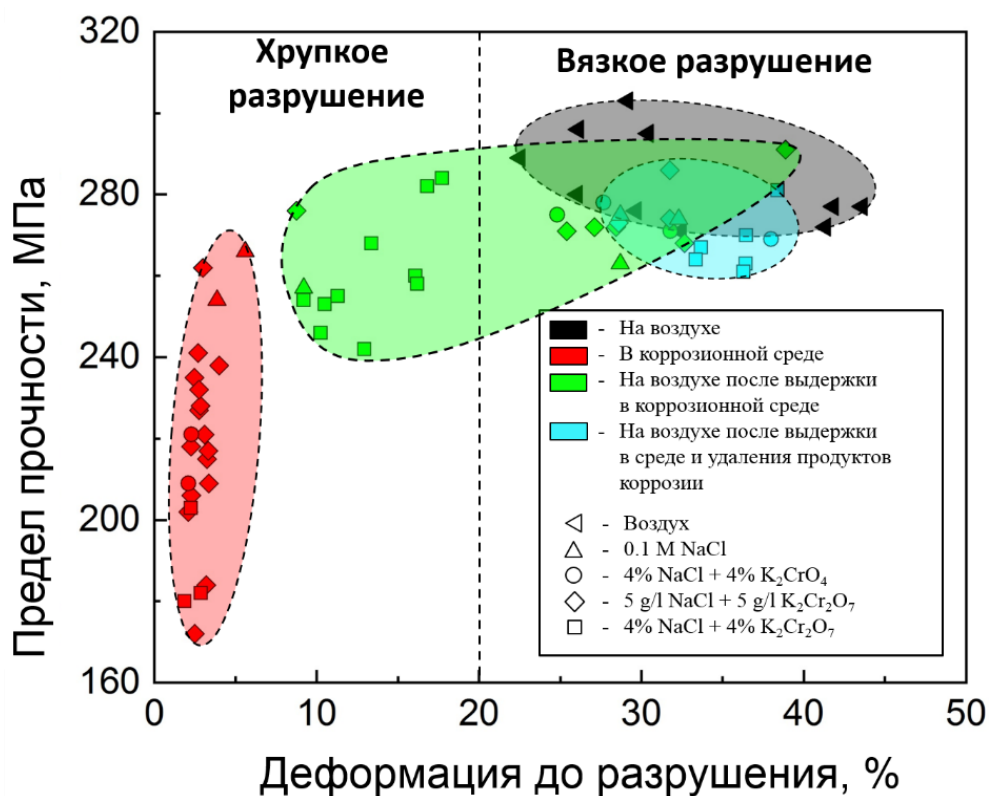


Рисунок 5.3 - Значения предела прочности и деформации до разрушения образцов сплава МА14, испытанных в различных условиях и коррозионных средах

### 5.3 Анализ боковой поверхности рабочей части образцов

Боковые поверхности образцов, испытанных в агрессивных средах или испытанных на воздухе после предварительного воздействия коррозионных растворов, покрываются продуктами коррозии, при этом морфологические особенности слоя продуктов коррозии зависят от химического состава коррозионного раствора (рисунок 5.4, 5.5). Образцы, испытанные в коррозионной среде, а также на воздухе после предварительной выдержки в растворе 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, полностью покрыты сплошным слоем темных продуктов коррозии. Хотя продукты коррозии на поверхности образцов, подвергнутых воздействию растворов 5 г/л NaCl + 5 г/л K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, также являются темными, они имеют меньшую степень укрупненности по сравнению с образцами, взаимодействующими с раствором 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>.

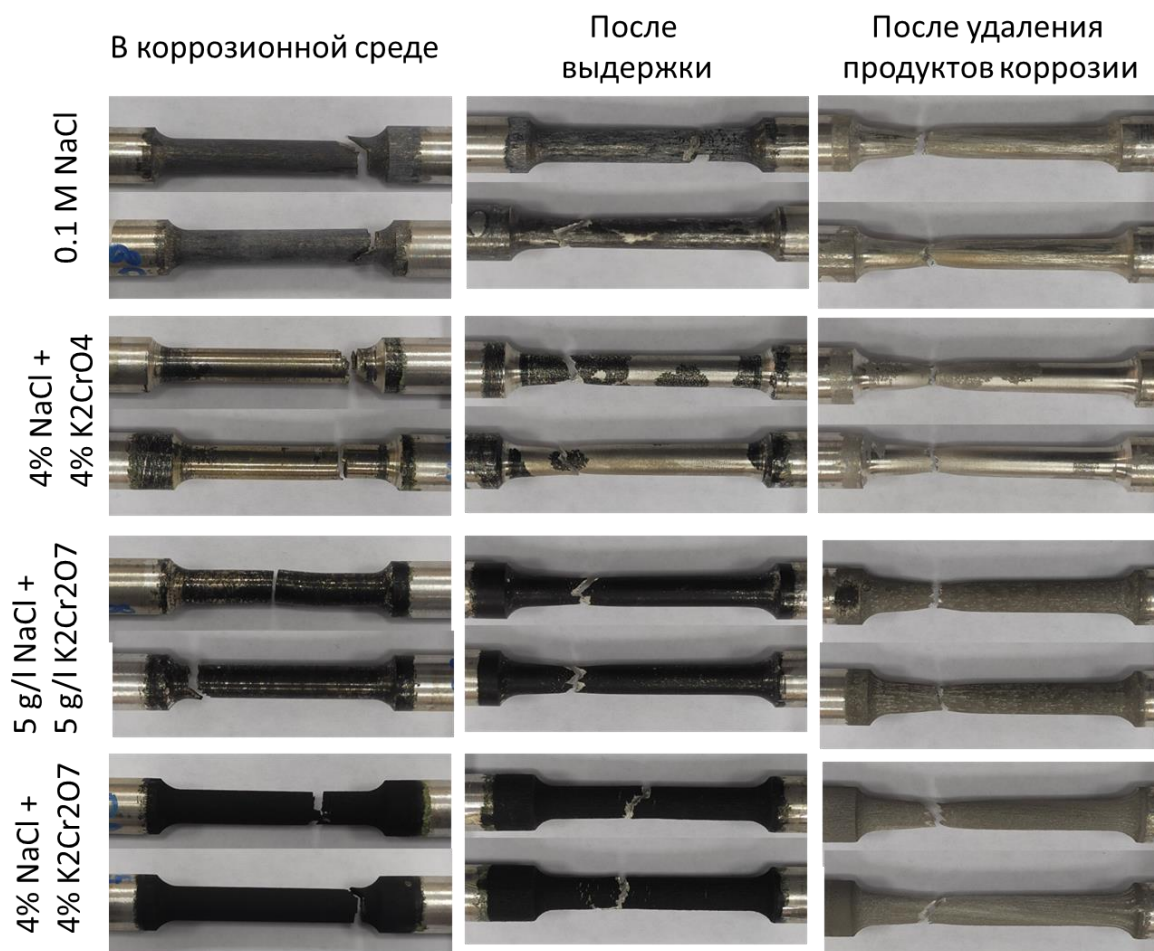


Рисунок 5.4 - Внешний вид образцов сплава МА14, испытанных в различных условиях и коррозионных средах

Продукты коррозии на поверхности образцов, контактировавших с раствором 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>, представляют собой лишь несколько темных пятен, в то время как остальная часть поверхности рабочей части образцов остается практически неповрежденной коррозией. Образцы, испытанные в среде 0,1M NaCl, довольно сильно покрыты слоем серых продуктов коррозии. Таким образом, можно сказать, что темный цвет продуктов коррозии связан с наличием в составе коррозионного раствора хромата или дихромата калия. После предварительной выдержки в среде состава 0,1M NaCl поверхность образца меньше покрыта продуктами коррозии, чем после испытаний в том же растворе и на его поверхности видны фрагменты исходного металла. После химического удаления продуктов коррозии боковая поверхность всех образцов становится матовой и серой на участках, занятых продуктами коррозии, а неповрежденные участки все также имеют блеск, как и до взаимодействия с коррозионной средой.

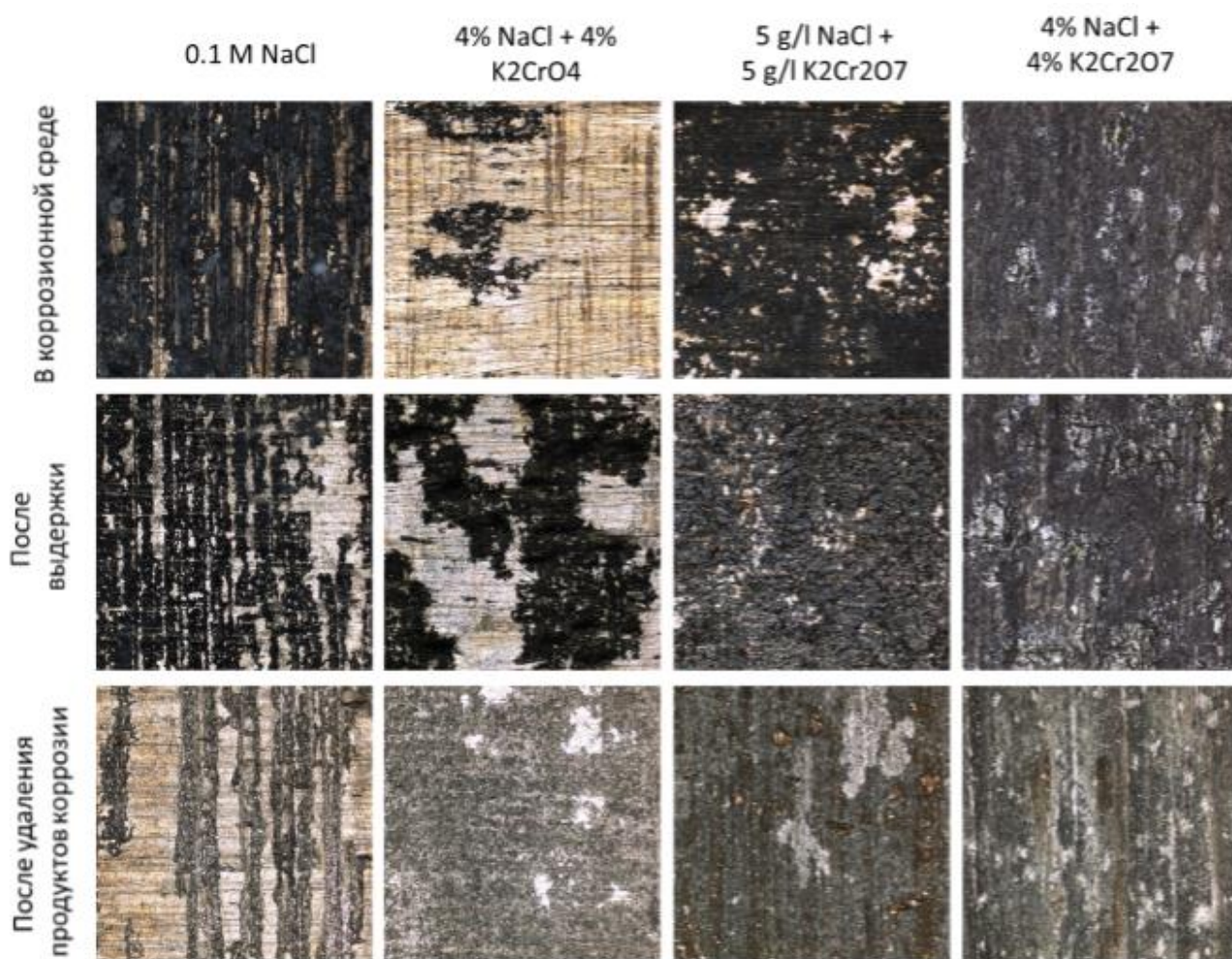


Рисунок 5.5 – КЛСМ снимки боковой поверхности образцов сплава МА14, испытанных в различных условиях и коррозионных средах

По снимкам образцов, представленных на рисунке 5.4, по их толщине и длине после испытаний можно в той или иной мере оценить их пластичность. Например, очевидно, что разрушению образцов с удаленными продуктами коррозии предшествовала значительная пластическая деформация и выраженная шейка. При этом образцы, испытанные в агрессивных средах, наоборот, разрушились хрупко без видимого удлинения. Аналогичные особенности хрупкого разрушения соответствуют всем образцам после предварительного воздействия раствора 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Эти особенности наблюдаются при значительном падении механических свойств. Также на рисунке 5.4 видно, что образцы, испытанные после предварительной выдержки в других средах, разрушились с образованием зубчатых кромок среза и значительного удлинения, при этом на рабочей части отчетливо видна деформационная шейка.

С помощью конфокальной лазерной сканирующей микроскопии были получены значения шероховатости боковой поверхности образцов в единицах среднеквадратичной высоты профиля – Sq. Как видно на гистограмме, представленной на рисунке 5.6, среднеквадратичная высота



рельефа поверхности является наибольшей у образцов, взаимодействующих с раствором 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, включая образцы с удаленными продуктами коррозии. Очевидно, что эти образцы подверглись гораздо более сильным коррозионным повреждениям во время предварительного воздействия по сравнению с образцами, предварительно подвергнутыми воздействию других коррозионных растворов. Это наблюдение, вероятно, может объяснить необратимое снижение предела прочности в этих образцах после удаления продуктов коррозии. Коррозионное повреждение, вызванное другими коррозионными растворами, вероятно, недостаточно для регистрации какой-либо связи между механическими свойствами образцов и шероховатостью поверхности.

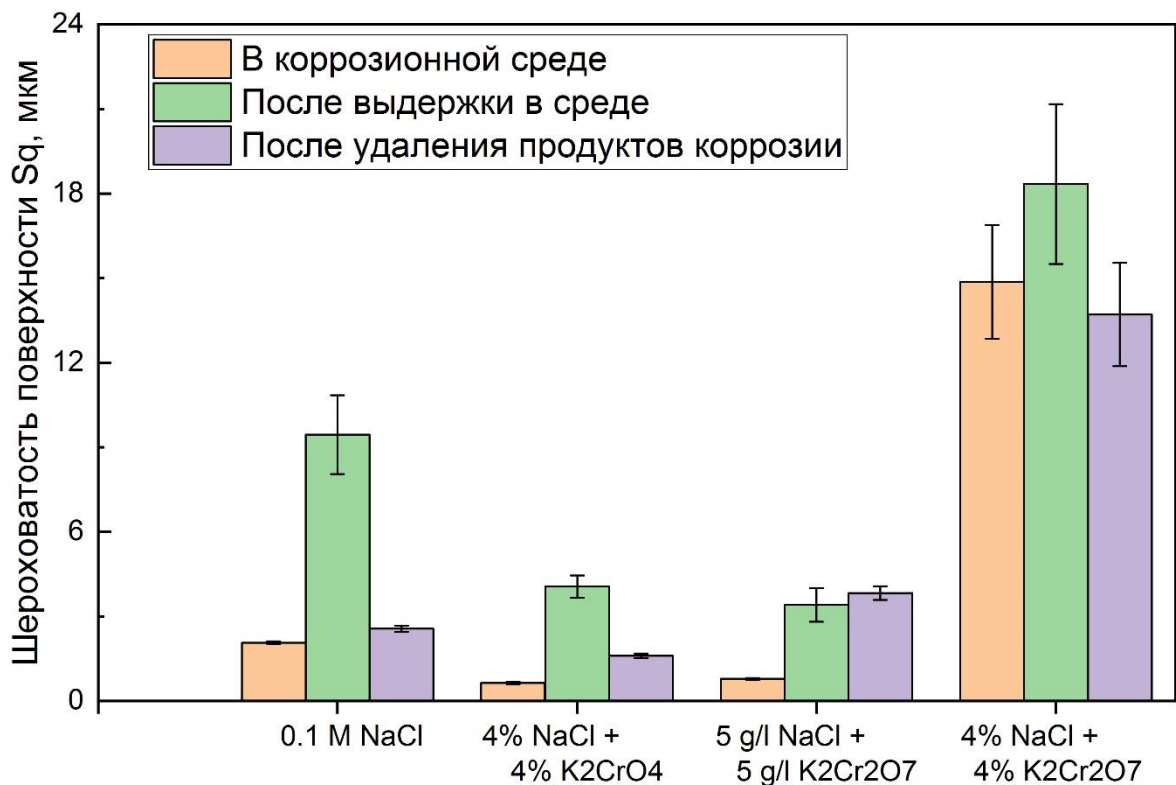
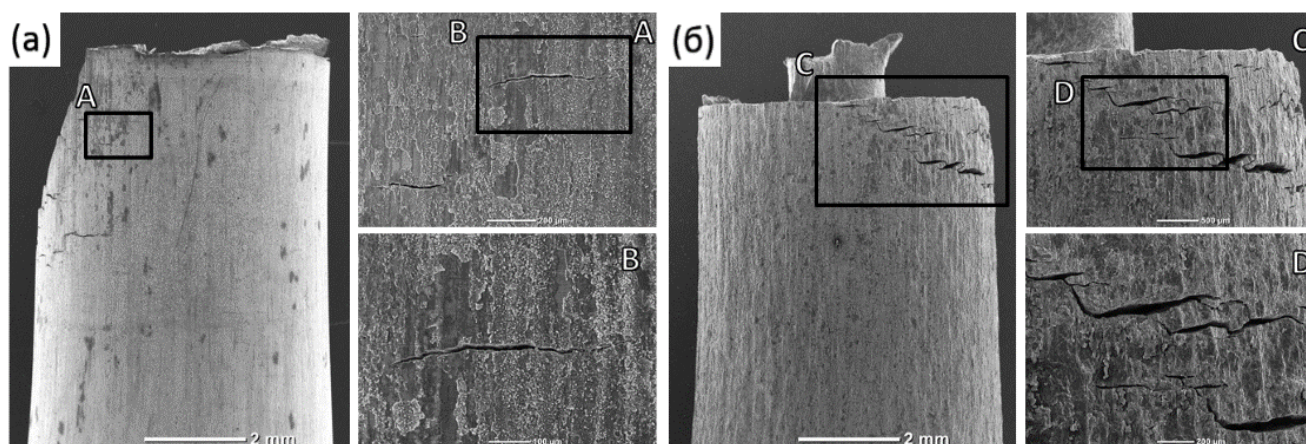


Рисунок 5.6 – Шероховатость поверхности в единицах среднеквадратичной высоты профиля - Sq образцов сплава МА14, взаимодействующих с различными коррозионными средами в процессе механических испытаний или в процессе предварительной выдержки

На боковой поверхности образцов, испытанных в агрессивных средах, а также после предварительной выдержки в коррозионных растворах, образуются вторичные макро- и микротрещины. При этом, на поверхности образцов, испытанных на воздухе после удаления продуктов коррозии, вторичных трещин не наблюдалось. Также на рисунке 5.7 можно увидеть, что образцы, испытанные в коррозионных средах, обычно содержат несколько длинных и глубоких трещин, расположенных близко к поверхности излома. Интересно, что трещины в образцах, испытанных в 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, имеют характерную S-образную форму (рисунок

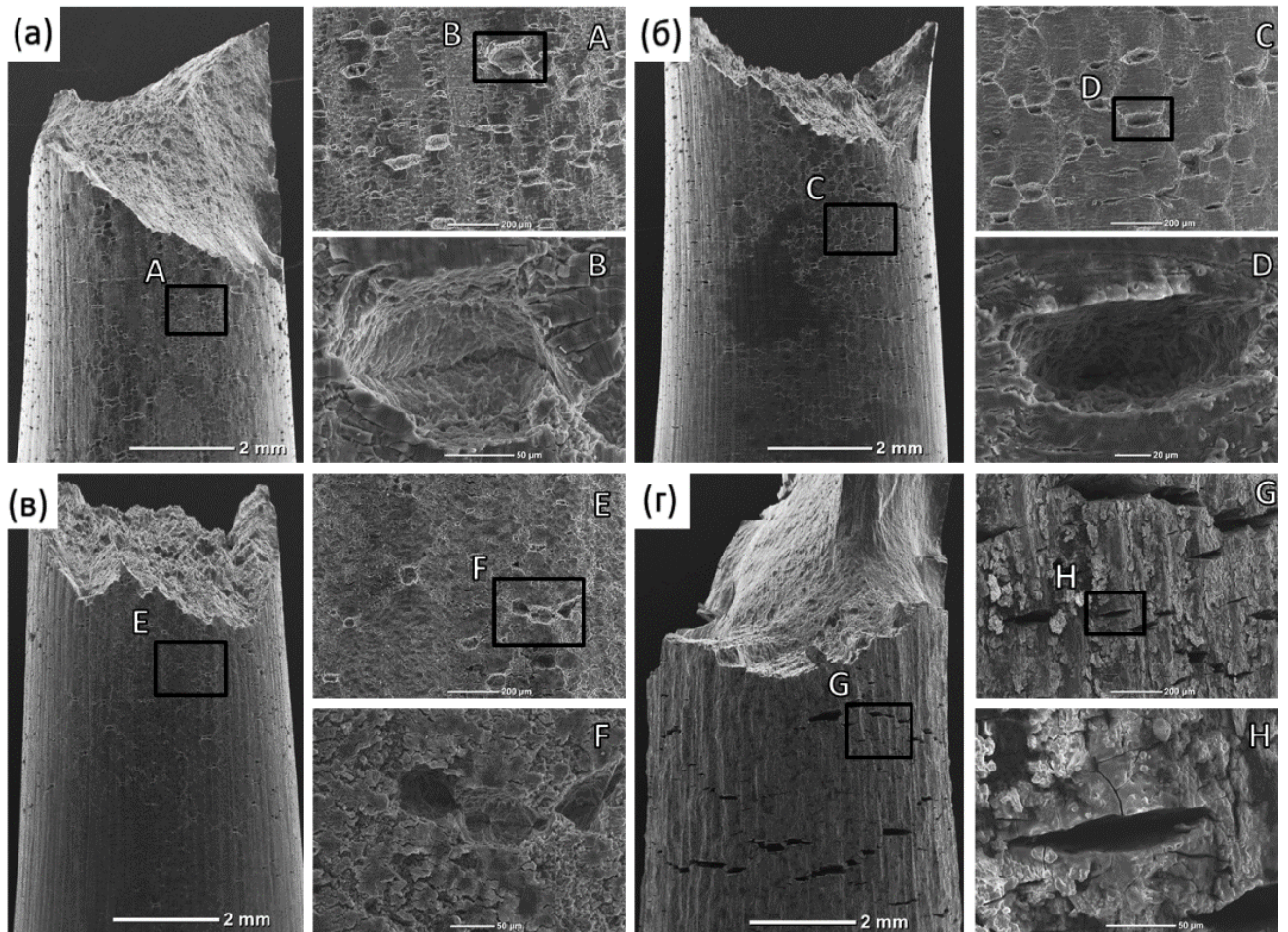
5.7б), которая напоминает трещины, образовавшиеся в низкоуглеродистой стали из-за водородного охрупчивания во время испытания на растяжение с in-situ новодороживанием [128,109].



а) - 0.1 М NaCl; б) - 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Рисунок 5.7 – СЭМ-изображения боковой поверхности образцов сплава МА14, испытанных в коррозионных средах различного состава

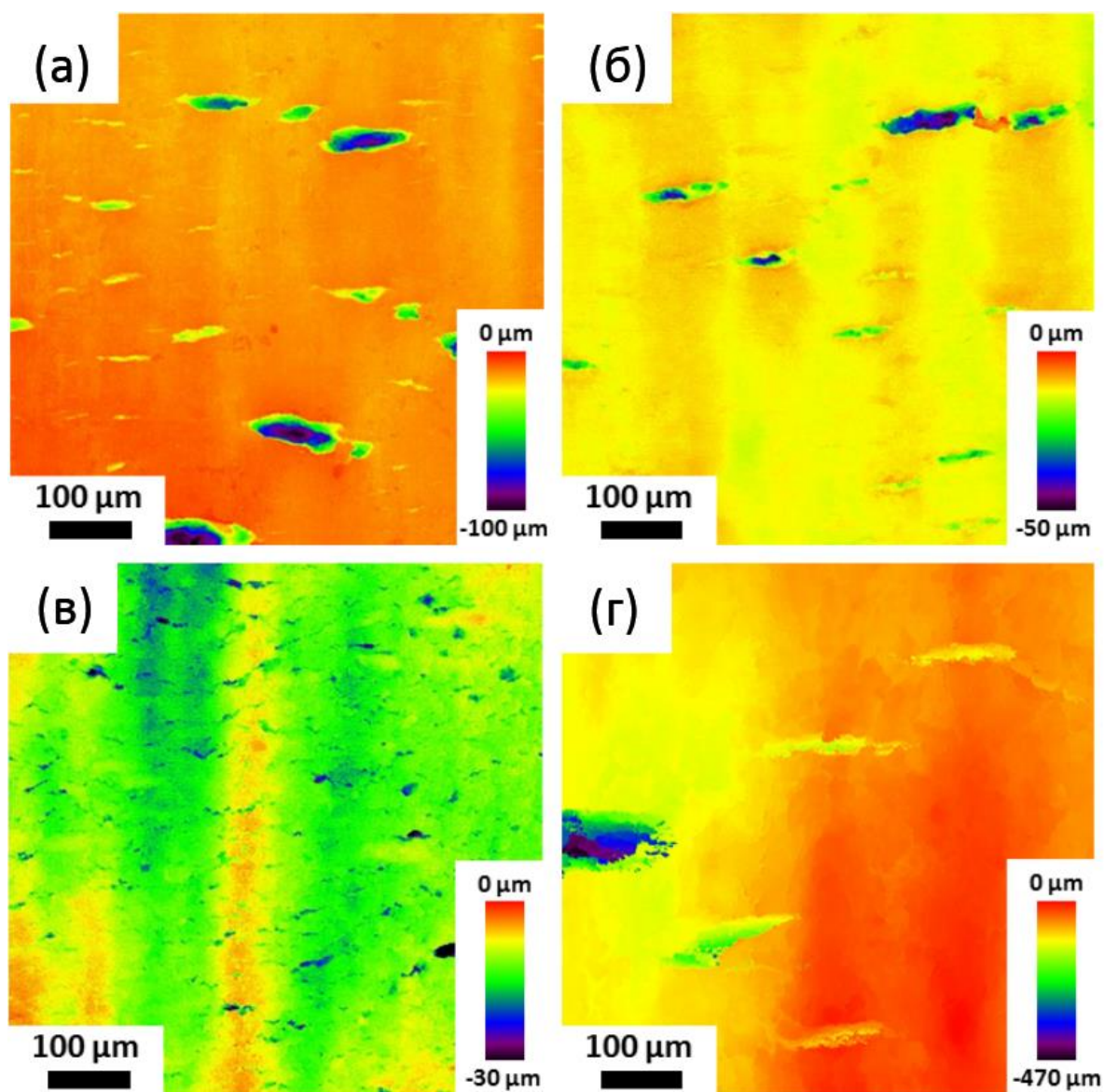
Образцы после предварительной выдержки в коррозионной среде и механических испытаний отличаются значительно большим количеством трещин, которые равномерно распределены по всей поверхности рабочей части (рисунок 5.8, 5.9). На снимках, полученных с помощью СЭМ и представленных на рисунках 5.8а-в и на картах профиля КЛСМ на рисунках 5.9а-в, видно, что даже образцы, которые не были сильно охрупчены (например, те, которые предварительно подвергались воздействию 0,1М NaCl, 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и 5 г/л NaCl + 5 г/л K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), содержат много раскрывшихся трещин. Однако более детальный анализ СЭМ при большем увеличении показал, что эти трещины затуплены и демонстрируют шероховатый рельеф поверхности вязкого излома (рисунок 5.8а-в). При этом, трещины на образцах, охрупченных в растворе 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, имеют более глубокий, острый и хрупкий вид (рисунок 5.8г и 5.9г). Помимо макротрещин можно заметить плотную сетку хрупких микротрещин, покрывающую боковую поверхность образцов, испытанных на воздухе после выдержки в агрессивных средах.



а) - 0,1M NaCl; б) - 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>; в) - 5 г/л NaCl + 5 г/л K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; г) - 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>

Рисунок 5.8 – СЭМ-изображения боковой поверхности образцов сплава МА14, испытанных на воздухе после предварительной выдержки в коррозионных средах различного состава





а) - 0,1M NaCl; б) - 4% NaCl + 4%  $K_2CrO_4$ ; в) - 5 г/л NaCl + 5 г/л  $K_2Cr_2O_7$ ; г) - 4% NaCl + 4%  $K_2Cr_2O_7$

Рисунок 5.9 – Карта высот боковой поверхности образцов сплава MA14, испытанных на воздухе после предварительной выдержки в коррозионных средах различного состава

#### 5.4 Фрактографический анализ

Поверхности разрушения образцов, которые были испытаны в агрессивных средах или на воздухе после предварительной выдержки в коррозионных средах, демонстрируют смешанную морфологию, т.е. на поверхности разрушения присутствуют области как хрупкого, так и вязкого разрушения (рисунок 5.10). По сравнению с образцами, испытанными на воздухе после предварительной выдержки в среде, на поверхности разрушения образцов, испытанных непосредственно в агрессивном растворе, наблюдается гораздо большая площадь областей с признаками хрупкого разрушения. На рисунке 5.10 видно, что разрушение в этих образцах

произошло в основном в результате роста доминирующей трещины с последующим вязким доломом.

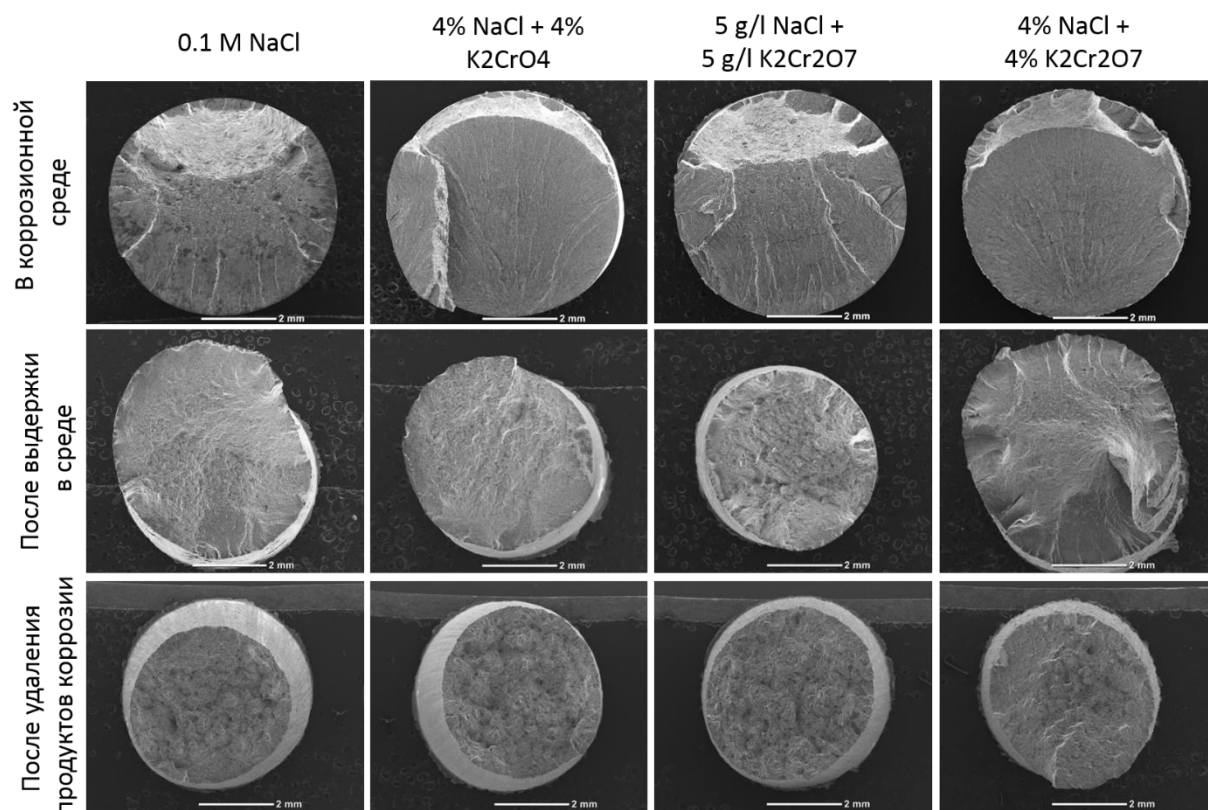
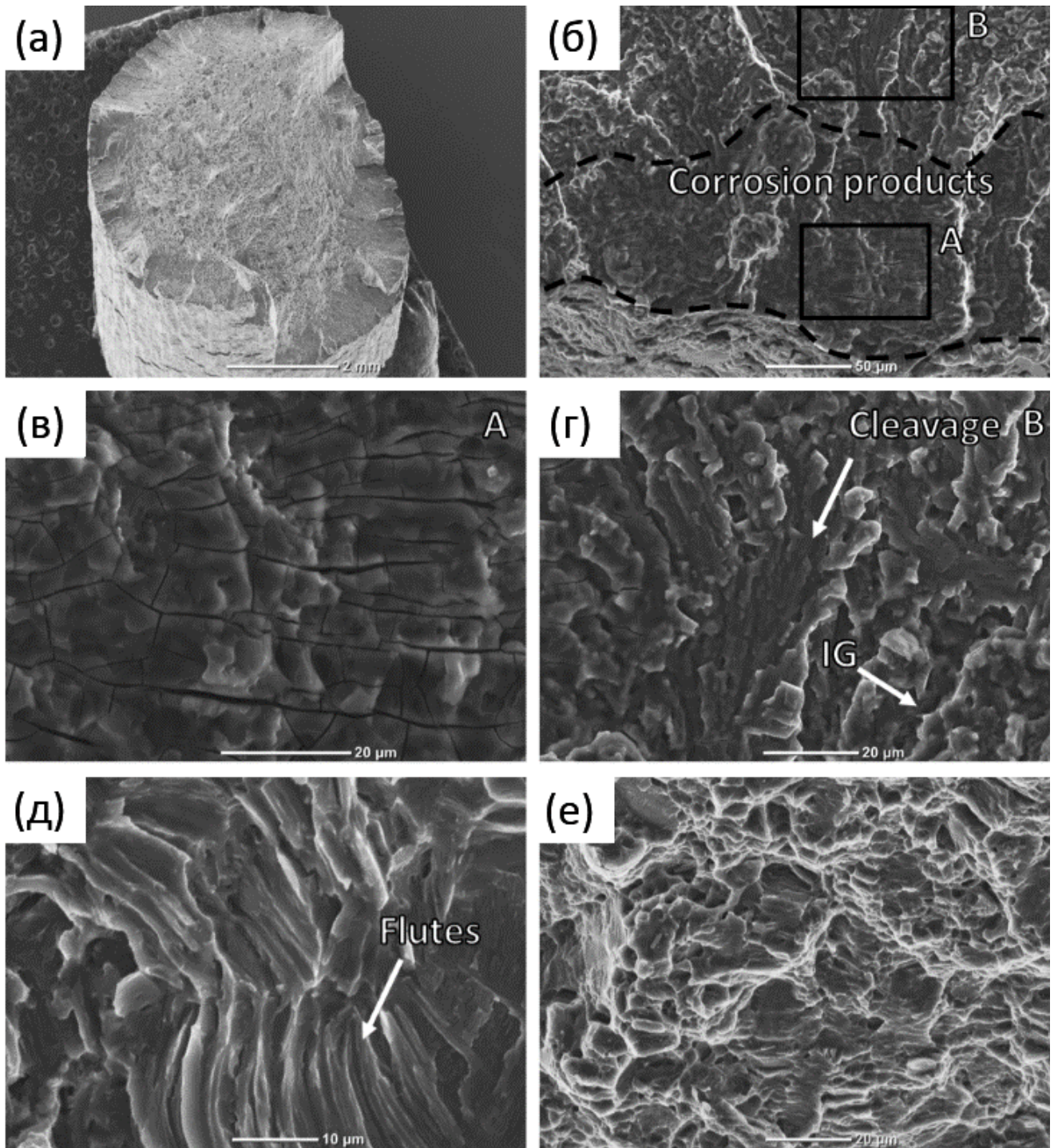


Рисунок 5.10 - изломы образцов сплава МА14, испытанных в различных условиях и коррозионных средах

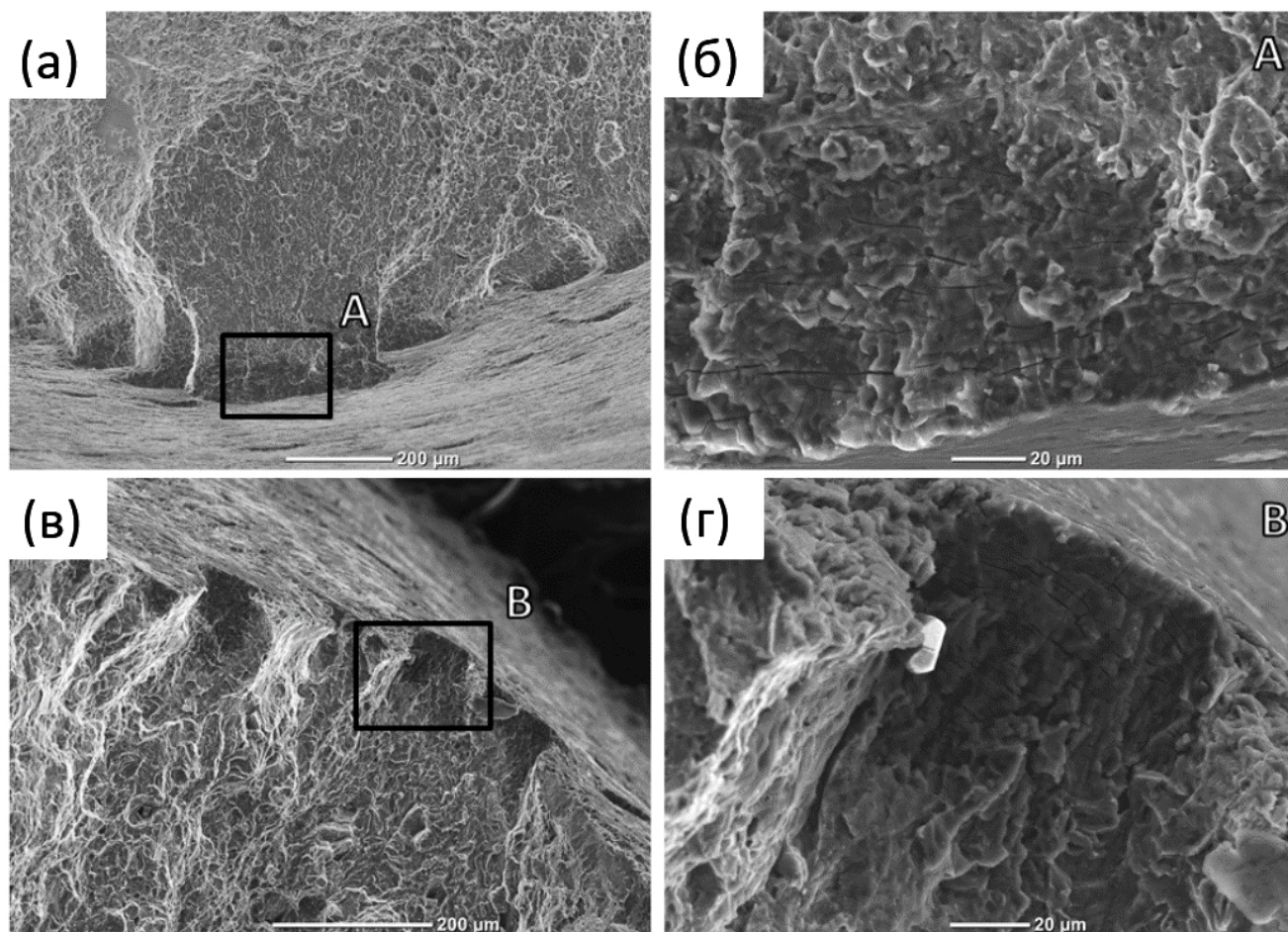
В отличие от образцов, испытанных в коррозионных растворах, образцы, испытанные на воздухе после предварительной выдержки в агрессивной среде, демонстрируют кольцевую хрупкую зону и пластичную морфологию в центральной части поверхности излома (рисунок 5.10 и 5.11а). Если смотреть под боковым углом, кольцевая хрупкая зона выглядит как винтообразная скрученная ступенчатая поверхность (рисунок 5.11а). Очевидно, что эти ступеньки образованы множеством отдельных трещин на боковой поверхности, которые наблюдаются при осмотре боковой поверхности (рисунок 5.8, 5.9). Эти трещины зарождаются и распространяются вдоль рабочей части образца, после чего сливаются, образуя характерную поверхность излома, представленную на рисунке 5.11а.



а) – общий вид излома; б) – краевая область излома, покрытая продуктами коррозии; в) – увеличенная область "А" на снимке (б); г) – увеличенная область "В" на снимке (б); д) – область с трубчатой морфологией; е) – ямочный рельеф в центральной части излома  
 Рисунок 5.11 – СЭМ-изображения особенностей морфологии изломов образцов сплава МА14, испытанных на воздухе после предварительной выдержки в коррозионной среде состава 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>



Также следует отметить, что среди предварительно выдержанных в среде образцов четко выраженная зона хрупкости наблюдается только у тех образцов, которые действительно показывают значительное снижение удлинения. Поверхность излома таких образцов аналогична морфологии изломов образцов, испытанных в коррозионных растворах, при этом у образцов после предварительной выдержки в коррозионной среде площадь краевых участков, покрытых продуктами коррозии, заметно больше (рисунок 5.11б). Морфологические детали этих участков скрыты под растрескавшимся плотным слоем продуктов коррозии (рисунок 5.11в).



а) - 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>; б) - область, отмеченная буквой «А» на снимке (а); в) - 5 г/л NaCl + 5 г/л K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>; г) - область, отмеченная буквой «В» на снимке (в)

Рисунок 5.12 – СЭМ-изображения краевой области изломов образцов сплава МА14, испытанных на воздухе после предварительной выдержки в коррозионных средах различного состава

Как видно на рисунке 5.12, поверхности излома образцов после предварительной выдержки в среде, которые не подвержены значительному охрупчиванию, например, те, которые предварительно выдерживались в растворах 5 г/л NaCl + 5 г/л K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> и 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub>,

в основном имеют морфологию вязкого разрушения. Тем не менее, на периферийной части поверхности разрушения этих образцов присутствуют участки, покрытые продуктами коррозии (рисунок 5.12).

В полном соответствии с результатами, описанными в предыдущих разделах данной работы, все образцы, предварительно выдержанные в коррозионных растворах, которые были испытаны на воздухе после удаления продуктов коррозии, имеют полностью вязкую поверхность излома без каких-либо признаков морфологии хрупкого разрушения независимо от состава используемой коррозионной среды (рисунок 5.10). Внешний вид поверхности излома этих образцов очень похож на поверхность излома исходных образцов, испытанных на воздухе.

### **5.5 Исследование кинетики процесса коррозии**

Поскольку результаты механических испытаний показали наличие сильной зависимости между коррозионной восприимчивостью сплава и его склонностью к предэкспозиционному охрупчиванию, в работе были проведены эксперименты на небольших цилиндрических образцах того же сплава для оценки скорости коррозии и характеристики слоя продуктов коррозии в различных растворах.

Значения скорости коррозии, измеренные гравиметрическим методом после выдержки образцов в различных коррозионных растворах в течение 1,5 ч. представлены на рисунке 5.9. Можно заметить, что скорость коррозии сплава в растворе 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, который является единственным раствором, вызывающим значительное снижение свойств при механическом испытании на воздухе после предварительного воздействия агрессивной среды, чрезвычайно высока и на порядок выше, чем в других растворах. Логично, что предварительная выдержка в этом растворе приводит к образованию большого количества продуктов коррозии, на что указывает их масса (рисунок 5.13) и толщина, оцененные по наблюдениям в поперечном сечении (рисунок 5.13, 5.14). Также стоит отметить, что значения скорости коррозии и массы продуктов коррозии, после выдержки в растворе 0,1M NaCl, значительно ниже, чем в среде 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Это также согласуется и с результатами механических испытаний, показавших, что предэкспозиционное охрупчивание образцов после выдержки в среде 0,1M NaCl проявляется не всегда. Наименьшие и близкие по величине значения скорости коррозии и массы продуктов коррозии соответствуют образцам, подвергнутым воздействию растворов 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> и 5 г/л NaCl + 5 г/л K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, в которых, при испытании на воздухе после предварительной выдержки в коррозионной среде, охрупчивания не наблюдалось.

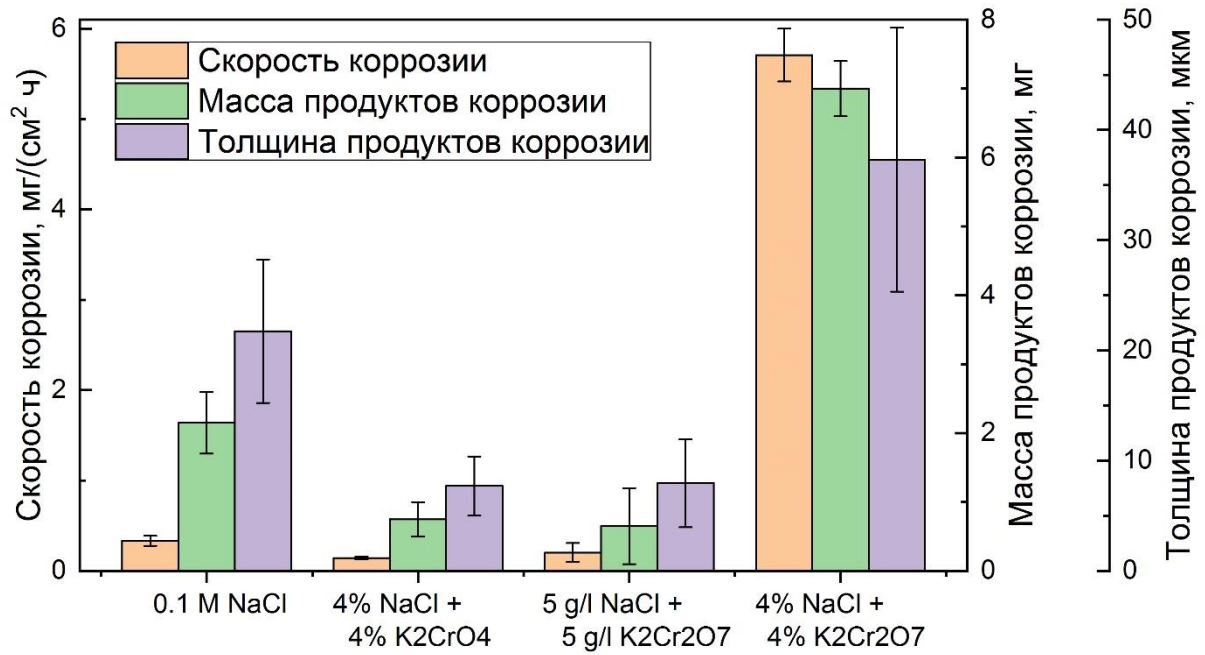
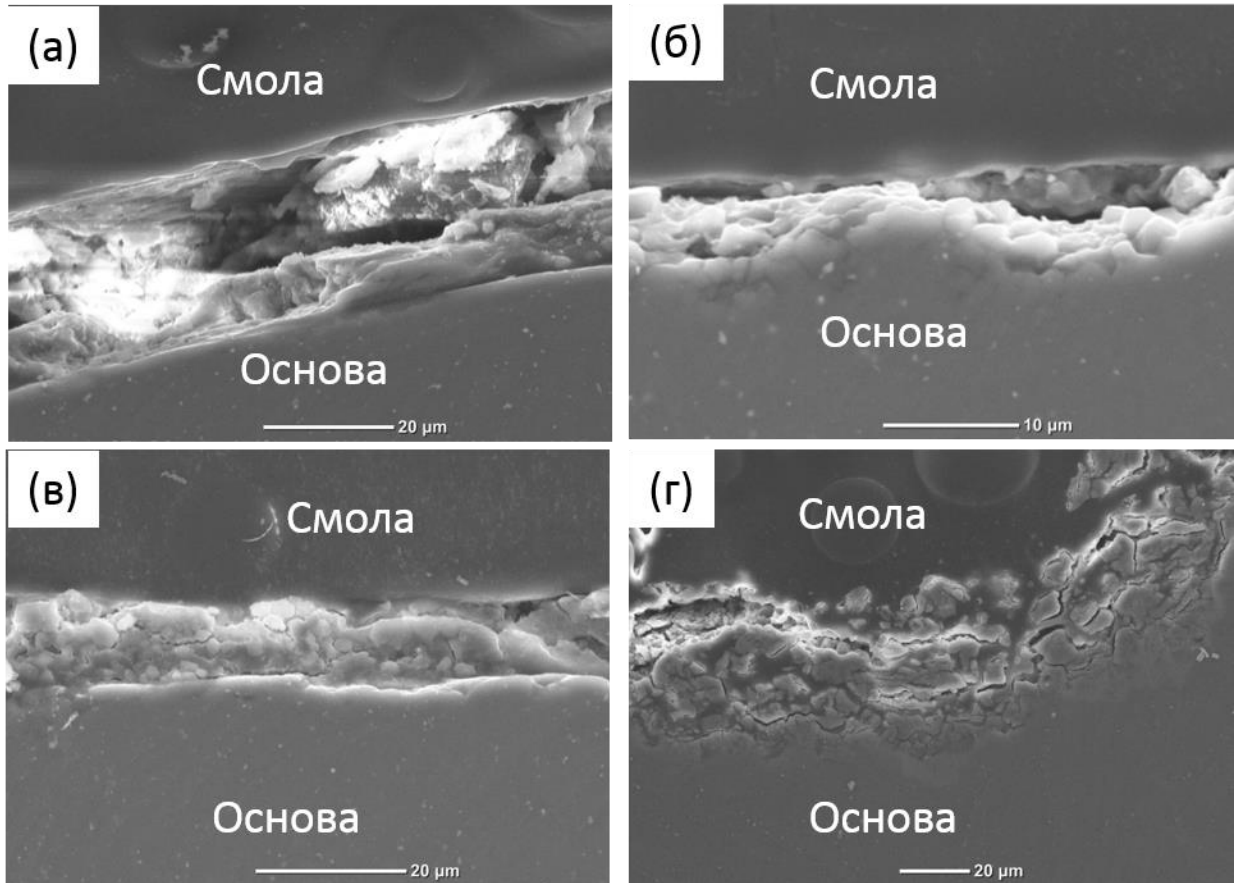


Рисунок 5.13 - Скорость коррозии, масса и толщина продуктов коррозии образцов сплава МА14 после выдержки в различных коррозионных средах

### 5.6 Металлографический анализ слоя продуктов коррозии

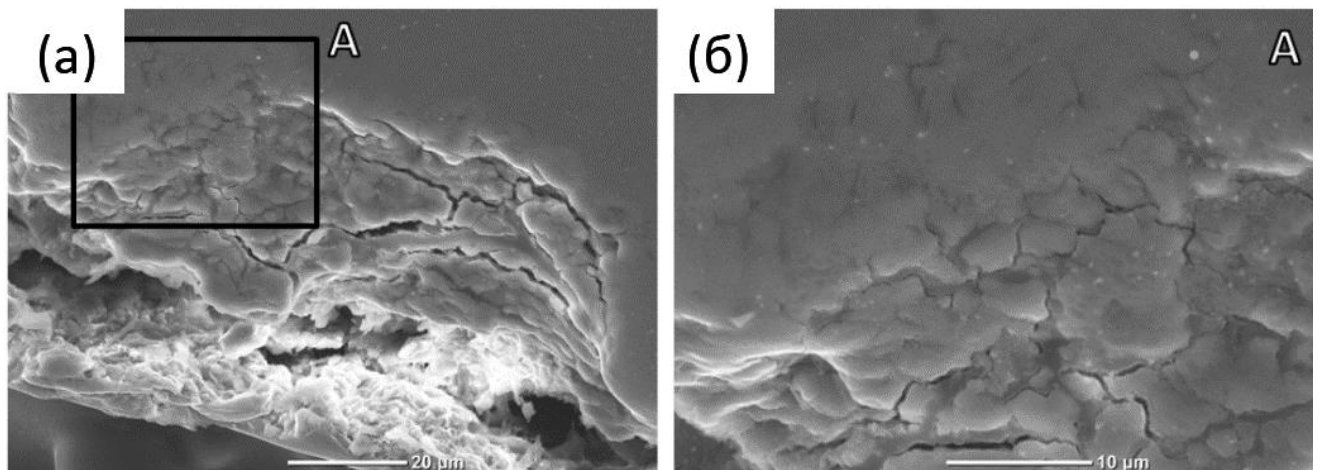
На рисунках 5.14 и 5.15 приведены снимки, полученные с помощью СЭМ, поперечных сечений миниатюрных цилиндрических образцов, которые были помещены в эпоксидную смолу сразу после выдержки в коррозионных растворах разного состава. Снимки на рисунке 5.14 показывают, что толщина слоя продуктов коррозии, а также коррозионное повреждение основного металла сильно зависят от химического состава коррозионных сред. Как и ожидалось, самый толстый слой продуктов коррозии и наиболее сильные коррозионные повреждения соответствуют образцам, которые выдерживались в растворе 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (рисунок 5.13 и 5.14г).

Тем не менее, толщина пленки продуктов коррозии на этих образцах довольно сильно меняется из-за глубоких коррозионных язв, наблюдаемых по всей боковой поверхности образца. Продукты коррозии внутри этих язв представляют собой плотную сетку микротрещин (рисунок 5.15а). Образцы, после предварительной выдержки в трех других коррозионных растворах, показали гораздо более слабые коррозионные повреждения, которые представляют собой несколько неглубоких коррозионных язв (рисунок 5.14б).



а) - 0,1 М NaCl; б) - 4% NaCl + 4%  $K_2CrO_4$ ; в) - 5 г / л NaCl + 5 г / л  $K_2Cr_2O_7$ ; г) 4% NaCl + 4%  $K_2Cr_2O_7$

Рисунок 5.14 – СЭМ-изображения продуктов коррозии на образцах сплава МА14 после выдержки в коррозионных средах различного состава



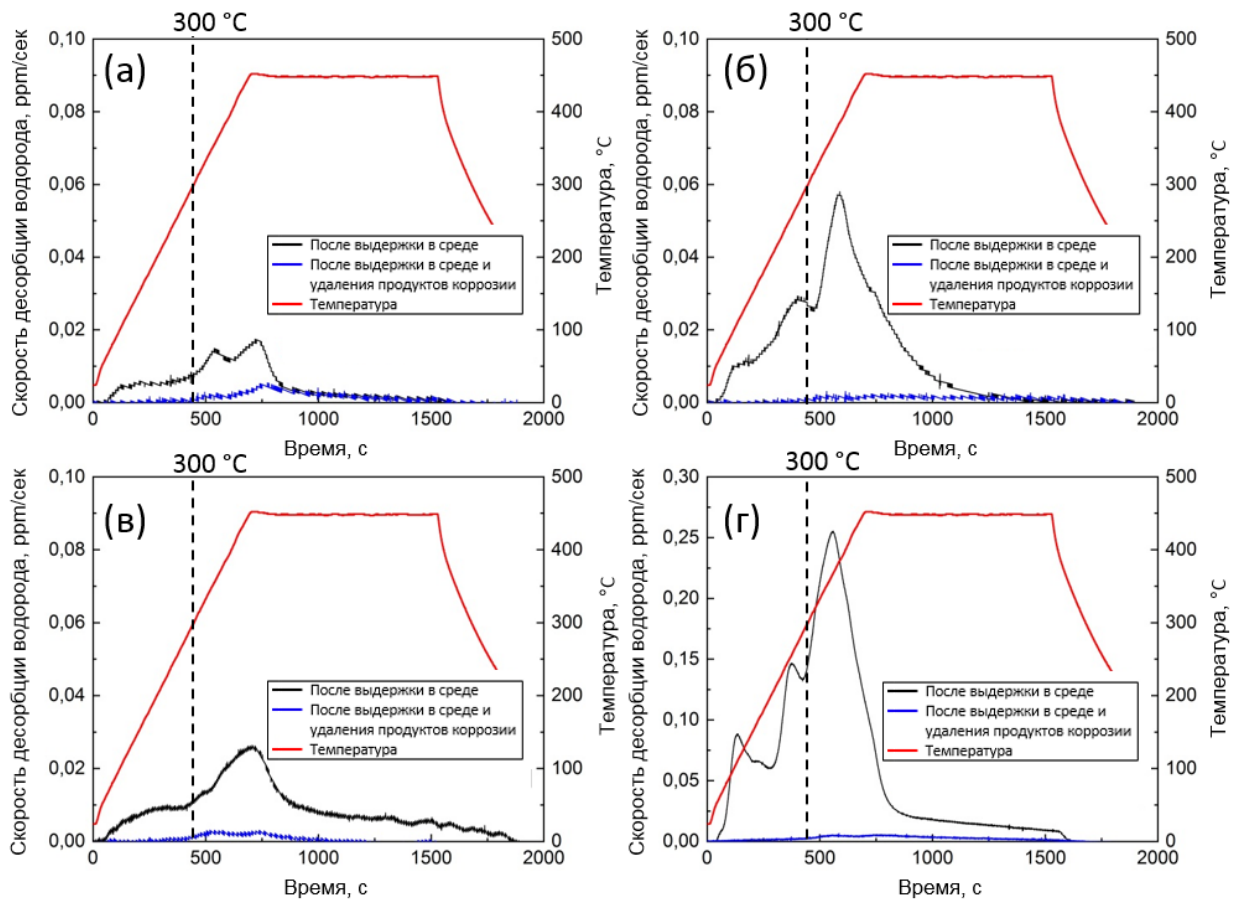
а) – общий вид; б) – область, отмеченная буквой «А» при большем увеличении

Рисунок 5.15 – СЭМ-изображения поперечного сечения слоя продуктов коррозии и подповерхностных коррозионных повреждений образца сплава МА14, после выдержки в растворе 4% NaCl + 4%  $K_2Cr_2O_7$



### 5.7 Экстракционный анализ концентрации водорода

Чтобы прояснить роль диффузионно-подвижного водорода в механизме предэкспозиционной хрупкости, было проведено газоаналитическое исследование. Считается, что слабосвязанный диффузионно-подвижный водород десорбируется из металлов, например, стали при температурах ниже  $300^{\circ}\text{C}$  [109], поэтому в данной работе был проведен десорбционный анализ концентрации водорода ниже и выше этой температуры. Кривые экстракции, представленные на рисунке 5.16, свидетельствуют о значительном выделении водорода из образцов после предварительной выдержки в агрессивной среде. В интервале температур  $25\text{-}450^{\circ}\text{C}$  на экстракционных кривых можно заметить несколько ярко выраженных пиков десорбции.



а) - 0,1 М NaCl; б) - 4% NaCl + 4%  $\text{K}_2\text{CrO}_4$ ; в) - 5 г / л NaCl + 5 г / л  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ; г) 4% NaCl + 4%  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$

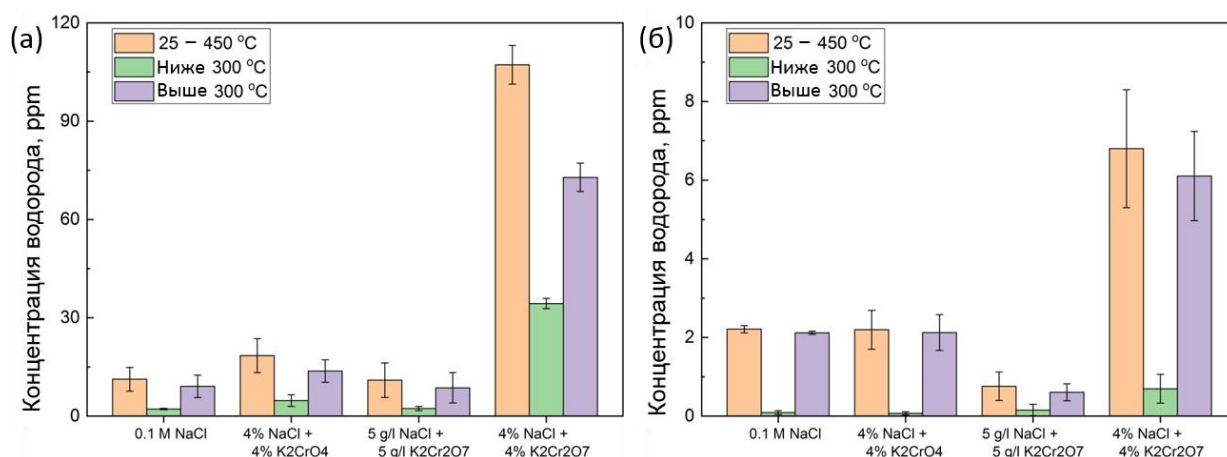
Рисунок 5.16 - Кривые экстракции водорода из образцов сплава МА14 после выдержки в коррозионных средах различного состава

Также следует отметить, что по крайней мере один пик систематически появляется в интервале температур  $25\text{-}300^{\circ}\text{C}$ . Как показано на рисунках 5.16 и 5.17а, концентрация водорода,



вышедшего из образцов, предварительно выдержанных в коррозионном растворе 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> (как ниже, так и выше 300°С), примерно на порядок превышает концентрацию водорода в образцах, предварительно выдержанных в других коррозионных средах.

В соответствии с результатами, описанными в предыдущих главах, после удаления продуктов коррозии десорбция водорода резко снижается и происходит в основном при температуре выше 300° С (рисунок 5.16 и 5.17б). Наибольшая концентрация водорода наблюдается в образцах, предварительно подвергнутых воздействию раствора 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, и при этом составляет менее 1 ppm. Таким образом, этот результат указывает на то, что в матрице образцов после предварительной выдержки в коррозионной среде может существовать лишь незначительная концентрация диффузионно-подвижного водорода, независимо от состава используемого коррозионного раствора. Как уже упоминалось ранее, считается, что десорбция водорода при температурах выше 300° С в основном связана с разложением продуктов коррозии, таких как Mg(OH)<sub>2</sub> и MgH<sub>2</sub> [125,111].



а) – без удаления продуктов коррозии; б) – после удаления продуктов коррозии

Рисунок 5.17 - Влияние состава коррозионных сред на концентрацию водорода, выделившегося в различных температурных интервалах из образцов сплава МА14, выдержанных в коррозионной среде до и после удаления продуктов коррозии

Представленные результаты показывают, что слой продуктов коррозии, свойства которого зависят от химического состава коррозионного раствора, образующиеся на поверхности образца во время предварительного воздействия в агрессивных средах оказывает сильное влияние на механические свойства и механизм разрушения магниевого сплава МА14. В данной главе, как в предыдущей, было подтверждено, что удаление продуктов коррозии с поверхности образца полностью восстанавливает пластичность материала, а в некоторых случаях пластичность даже немного увеличивается. В настоящее время сложно точно объяснить этот эффект основываясь на результатах, полученных в данной работе, а также на представленных в

литературе данных. Тем не менее, можно сделать вывод о превалирующей роли продуктов коррозии в механизме КРН и ПХ.

#### *Диффузионно-подвижный водород в матрице*

Согласно основной в настоящее время точке зрения, распространение трещин при КРН магниевых сплавов контролируется диффузионно-подвижным водородом, накопленным в области вершины трещины [125,126,129,76]. Считается, что водород, образующийся в результате коррозионных процессов, протекающих на поверхности, поглощается металлом. При приложении внешнего напряжения водород имеет склонность диффундировать в область растягивающих напряжений перед вершиной трещины. Накапливаясь около вершины трещины, водород способствует ее дальнейшему распространению с помощью одного из хорошо известных механизмов водородной хрупкости, особенности которых были описаны в первой главе, таких как HEDE, HELP, DHC и т. д. Как только трещина проходит через зону, обогащенную водородом, движение трещины прекращается и происходит ее затупление до тех пор, пока перед трещиной снова не накопится достаточно высокая концентрация водорода. Поскольку постоянная миграция водорода к вершине трещины является необходимым условием для роста трещины, ее движение происходит прерывисто, и именно фактором, ограничивающим скорость роста трещины, является скорость диффузии водорода в данном материале. Данный сценарий имитирует механизм растрескивания с участием водорода, который был предложен в нескольких вариантах многими авторами [118,29,130] для описания механизмов водородной хрупкости или коррозионного растрескивания под напряжением металлических материалов, включая магниевые сплавы и стали. Как следует из этого сценария, основным фактором, управляющим этим механизмом является диффузионно-подвижный водород.

Присутствие диффузионно-подвижного водорода в железе и его сплавах давно доказано и подтверждается многими экспериментальными методами, такими как термодесорбционная спектроскопия (TDS) [131–134], нейтронная томография [135,136] и др. Тем не менее экспериментальных данных о реальной концентрации диффузионно-подвижного водорода в сплавах на основе магния пока очень мало. В нескольких публикациях [29, 137-139] было установлено, что взаимодействие магниевых сплавов с коррозионной средой приводит к увеличению концентрации водорода в металле, при этом измерения концентрации водорода в этих исследованиях проводились в основном с использованием метода экстракции из расплава. Этот метод дает информацию об общей концентрации водорода, но не позволяет разделить концентрации химически связанного и диффузионно-подвижного водорода. Более того, отсутствуют публикации, которые содержат подробные сведения о состоянии продуктов коррозии на поверхности материала. Эти детали имеют важнейшее методологическое значение, поскольку разложение продуктов коррозии при повышенных температурах во время газового

анализа может сильно повлиять на результаты измерений концентрации водорода, вызывая усиление десорбции водорода, вызванной увеличением количества продуктов коррозии. В главе 3 было установлено, что удаление продуктов коррозии с поверхности образцов из сплавов МА14, МА2-1 и чистого магния, после испытаний на КРН, приводит к сильному снижению концентрации водорода, выделяющегося из металла в интервале температур 25-450°C. Более того, было обнаружено, что в образцах с удаленными продуктами коррозии концентрация диффузионно-подвижного водорода, т.е. водорода, десорбция которого происходит при температурах ниже 300°C [109], была пренебрежимо мала. Результаты, полученные в главе 5 подтверждают эти выводы и расширяют их за счет проведения исследований с использованием различных коррозионных растворов. Как было показано выше, после удаления продуктов коррозии концентрация диффузионно-подвижного водорода в образцах не превышала 1 ppm. Это справедливо даже для образцов, предварительно выдержанных в наиболее агрессивном растворе состава 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, в то время как около 33 ppm водорода десорбировалось при температуре ниже 300°C из образцов, с поверхности которых продукты коррозии не удалялись. Другой факт, описанный в главе 3, который ставит под сомнение возможность значительного накопления диффузионно-подвижного водорода в магниевых сплавах во время выдержки в коррозионных средах, заключается в том, что концентрация диффузионно-подвижного водорода не увеличивается с увеличением плотности дислокаций, которое было задано предварительной пластической деформацией и общей длины границ зерен, хотя и дислокации и границы зерен служат эффективными ловушками для водорода, что подробно описано для сталей [134,140,141].

Как упоминалось ранее, гипотеза о ключевой роли диффузионно-подвижного водорода в механизме КРН магниевых сплавов основана на результатах экспериментов с использованием образцов, предварительно выдержанных в агрессивных средах. В литературе имеется ряд исследований сплавов на основе магния [29,75-78,142,143] в которых были приведены результаты механических испытаний, проведенных на воздухе, образцов предварительно выдержанных в различных коррозионных средах различной продолжительности. Во всех этих исследованиях было установлено снижение пластичности и появление хрупких областей на поверхности разрушения образцов. Поскольку агрессивная среда не контактировала с образцами во время механических испытаний, наблюдаемое охрупчивание авторы связывали с воздействием диффузионно-подвижного водорода, абсорбированного во время предварительной выдержки в коррозионной среде. Результаты, полученные в данной работе, со всей определенностью показывают, что удаление продуктов коррозии позволяет полностью восстановить пластичность образцов магниевых сплавов, предварительно выдержанных в различных коррозионных растворах. Если предположить, что охрупчивание вызвано накоплением диффузионно-подвижного водорода в матрице образцов, то единственное

объяснение эффекта восстановления механических свойств при удалении продуктов коррозии состоит в том, что диффузионно-подвижный водород полностью выходит из образца после удаления продуктов коррозии. Действительно, толстая пленка продуктов коррозии, состоящая из гидроксида, оксида и гидрида магния и других компонентов, вероятно, может служить барьером для десорбции водорода из матрицы. В литературе есть информация о том, что слой  $Mg(OH)_2$  [75], а также  $MgH_2$  [144,145] на поверхности магния, препятствуют поглощению водорода. Однако промежуток времени между удалением продуктов коррозии и началом механических испытаний в данной работе был очень коротким (менее 5 мин). Весьма сомнительно, что такого короткого временного интервала достаточно для полной десорбции водорода из металла. Как было описано в главе 1, в литературе существует значительная неопределенность относительно величины коэффициента диффузии водорода в магнии и его сплавах [125]. Имеющиеся данные о значении коэффициента диффузии водорода в магнии при комнатной температуре варьируются в широких пределах от  $10^{-9}$  [126] до  $10^{-20}$  м<sup>2</sup>/с [144], в зависимости от разных методологических особенностей. Оценки верхнего предела получены путем экстраполяции от высоких температур [126]. Значения коэффициента диффузии, оцененные таким образом, например, для сталей обычно сильно завышены, потому что при низких температурах скорость диффузии водорода существенно зависит от, так называемых, водородных ловушек [146,147]. Если диффузионно-подвижный водород не может выделиться из образца после предварительной выдержки в коррозионной среде до начала механического испытания, то либо этот водород не вызывает охрупчивания, либо его просто нет в металле в достаточном количестве. Последнее объяснение согласуется с результатами газового анализа, проведенного на разных этапах данной работы. Следствием этих наблюдений является то, что поглощение водорода во время предварительной выдержки в агрессивных средах, вероятно, весьма ограничено. Водород и остаточный коррозионный раствор в продуктах коррозии

Эффект, создаваемый удалением продуктов коррозии, предполагает, что агент, повышающий хрупкость, может содержаться в слое продуктов коррозии. В качестве таких агентов могут выступать диффузионный или молекулярный водород. В качестве альтернативы можно предположить, что коррозионная среда в жидком виде, оставшаяся под слоем продуктов коррозии, может также приводить к охрупчиванию. Эти агенты могут быть расположены как на границе раздела между металлом и толстым слоем продуктов коррозии, так и внутри неоднородностей продуктов коррозии. В пользу версии о присутствии водорода в продуктах коррозии в настоящей работе, очевидно, свидетельствуют результаты газового анализа, показавшие значительную десорбцию водорода из образцов, покрытых продуктами коррозии, в интервале температур 25-300°С. Десорбция водорода при этих температурах может быть частично связана с выходом атомарного или молекулярного водорода, удерживающегося в

продуктах коррозии. Как атомарный, так и молекулярный водород может адсорбироваться на металлической поверхности образца, вызывая, при этом, разрушение по механизму AIDE. Взаимодействие поверхности магния с водородом также может привести к образованию хрупких гидридов, которые могут активировать рост трещин по механизму ДНС. Связь между водородом, накопленным в слое продуктов коррозии, и предэкспозиционным охрупчиванием дополнительно подтверждается наблюдением, что наибольшая концентрация водорода, десорбированного при температурах ниже 300°C измеряется в образцах, предварительно выдержанных в растворе 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, который в свою очередь имеет наиболее сильный охрупчивающий эффект.

Несмотря на то, что прямых доказательств наличия жидкой коррозионной среды под слоем продуктов коррозии до настоящего времени нет, полностью исключать возможность ее воздействия на ПХ пока рано. Жидкая фаза может сохраняться в слое продуктов коррозии, содержащем многочисленные трещины и неоднородности, как это наблюдается на поперечных сечениях образцов, предварительно выдержанных в среде 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Оставшаяся жидкость, если она существует, будет поддерживать коррозионные процессы под продуктами коррозии даже после извлечения образца из агрессивного раствора. Это приведет к образованию водорода, который может формировать пики низкотемпературной десорбции, обнаруженные в результате газового анализа. Кроме того, наличие жидкой коррозионной среды под слоем продуктов коррозии, взаимодействующей с поверхностью металла, должно приводить к КРН во время механических испытаний предварительно выдержанных в коррозионной среде образцов, также, как это происходит во время испытаний на КРН исходных образцов.

Если охрупчивание образцов после предварительной выдержки в среде вызвано водородом или жидким коррозионным раствором, содержащимся в продуктах коррозии или на границе раздела, между слоем продуктов коррозии и поверхностью металла, разумно ожидать отсутствия охрупчивания после удаления продукты коррозии. С другой стороны, присутствие охрупчивающих агентов в предварительно выдержанных в среде образцах ожидается только в том случае, если слой продуктов коррозии полностью покрывает поверхность, является достаточно толстым и, если он образуется достаточно быстро. Эти условия соответствуют результатам данной работы. Как обсуждалось в предыдущих разделах, сильное охрупчивание постоянно наблюдается только тогда, когда образцы предварительно подвергались воздействию раствора 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>, где толстая пленка продуктов коррозии покрывала всю поверхность, что подтверждается микроскопическим исследованием поперечного сечения и гравиметрическим методом. Образцы, предварительно выдержанные в других растворах, были покрыты продуктами коррозии лишь частично, образуя более тонкие слои, что привело к меньшему охрупчиванию или его отсутствию.

О наличии охрупчивающего агента также свидетельствуют результаты анализа боковой поверхности и поверхности излома. Осмотр боковой поверхности показывает, что пленка продуктов коррозии на поверхности образцов очень хрупкая. Об этом свидетельствуют многочисленные хрупкие трещины, которые предположительно зародились в слое продуктов коррозии, а затем распространились по направлению к основному металлу, образуя хрупкие участки на поверхности излома. Однако в образцах, которые после предварительной выдержки в коррозионной среде проявляют незначительное охрупчивание, трещины не растут глубоко, а образуют лишь небольшие участки, покрытые продуктами коррозии на поверхности излома. При этом в образцах, которые действительно проявляют значительное охрупчивание, трещины открываются гораздо меньше и на поверхности излома видна довольно большая область с морфологией хрупкого разрушения. Небольшие участки, покрытые продуктами коррозии, в этом случае обнаруживаются только вблизи боковой поверхности, а ближе к центральной части поверхности излома обнаруживаются элементы скола и бороздки. Этот факт, несомненно, свидетельствует о наличии охрупчивающего агента, который предотвращает затупление трещин в сильно охрупченных образцах, способствуя тем самым распространению хрупких трещин. Предположительно, в предварительно выдержанных в среде образцах, которые показывают меньшее охрупчивание или его отсутствие, охрупчивающий агент отсутствует, что способствует затуплению трещин.

#### *Напряжение, вызванное слоем продуктов коррозии*

Как уже упоминалось в главе 1, существует ряд работ, в которых установлено, что на механические свойства и механизм разрушения многих металлических материалов оказывает механическое влияние сама пленка продуктов коррозии. Указывается, что слой продуктов коррозии имеет внутренние напряжения, которые в свою очередь инициируют напряжения в металлической подложке [81]. Было показано, что такие напряжения, которые обычно являются растягивающими и имеют максимальную величину на границе раздела между пленкой продуктов коррозии и металлической подложкой, способствуют развитию КРН разных металлов [81-82, 148-150]. Авторы в этих работах пришли к выводу, что слой продуктов коррозии определяет поведение сплава при КРН, ускоряя стадии зарождения и распространения трещин. Хотя для магниевых сплавов это явление до сих пор не рассматривалось, результаты, приведенные в данной работе, показывают, что эффект КРН и ПХ исследованных материалов также может быть усилен напряжением, вызванным наличием слоя продуктов коррозии. На вероятность возникновения такого эффекта указывает выявленная в данной работе корреляция между склонностью исследованных материалов к ПХ и свойствами пленки продуктов коррозии. Таким образом, до сих пор не ясно, является ли это единственным (или доминирующим) фактором,

вызывающим охрупчивание предварительно выдержанных в коррозионной среде образцов, или он взаимодействует с, описанными ранее, охрупчивающими агентами.

#### *Необратимые коррозионные повреждения*

В главах 4 и 5 было показано, что удаление продуктов коррозии с поверхности образцов, предварительно выдержанных в коррозионной среде, приводит к полному восстановлению пластичности, однако предел прочности при этом обычно немного ниже, чем у исходных образцов, испытанных на воздухе. При этом, было установлено, что увеличение длительности коррозионного воздействия приводит к еще большему снижению прочности. Наиболее заметное необратимое снижение предела прочности происходит при испытании образцов, предварительно выдержанных в растворе состава 4% NaCl + 4% K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub>. Измерения скорости коррозии и шероховатости поверхности показали, что коррозионное повреждение, вызванное предварительной выдержкой образцов в этом растворе, на порядок выше, чем при использовании других агрессивных сред. Поскольку на поверхности излома образцов с удаленными продуктами коррозии не наблюдается областей с хрупкой морфологией, необратимое снижение предела прочности объясняется уменьшением площади поперечного сечения из-за обширных коррозионных повреждений. Также обнаружено, что после удаления продуктов коррозии удлинение предварительно выдержанных в среде образцов даже больше, чем у исходных образцов, испытанных на воздухе.

### **5.8 Выводы по главе 5**

1. Промышленный сплав МА14 сильно подвержен КРН при механических испытаниях в различных коррозионных растворах на основе хлорида натрия, что подтверждается значительным снижением механических свойств, образованием областей с морфологией хрупкого разрушения на поверхности излома, а также наличием хрупких вторичных трещин на боковой поверхности образцов.

2. Степень охрупчивания сплава МА14 при испытаниях на КРН зависит от состава коррозионной среды и увеличивается при: 1) добавлении в состав раствора хлорида натрия пассиваторов, таких как хромат или дихромат калия, 2) увеличении концентраций как NaCl, так и K<sub>2</sub>Cr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> в равных пропорциях.

3. Степень предэкспозиционного охрупчивания сплава МА14 увеличивается с увеличением массы, толщины и степени укрупненности продуктов коррозии на поверхности материала. В свою очередь, эти характеристики слоя продуктов коррозии зависят от химического состава коррозионного раствора и увеличиваются с увеличением скорости коррозии сплава.

4. Предэкспозиционное охрупчивание магниевых сплавов может быть полностью устранено путем удаления продуктов коррозии с поверхности материала, независимо от состава

коррозионной среды, используемой при предварительной выдержке, при условии, что необратимые коррозионные повреждения, возникшие во время предварительной выдержки в коррозионной среде, недостаточны для снижения механических свойств.

5. Концентрация диффузионно-подвижного водорода в матрице сплава МА14 после предварительной выдержки в коррозионной среде, независимо от ее состава, незначительна, что исключает главенствующую роль диффузионно-подвижного водорода в механизме предэкспозиционной хрупкости.



## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты, полученные в ходе проведенных исследований, позволили расширить представления о причинах и механизме коррозионного растрескивания под напряжением магния и его сплавов. Основываясь на наиболее распространенном мнении о том, что механизм КРН магниевых сплавов контролируется диффузионно-подвижным водородом по аналогии с ВХ сталей все исследования в данной работе были направлены на более детальное изучение этого механизма. В работе установлено, что увеличение плотности дислокаций и длины границ зерен микроструктуры, которые в свою очередь являются эффективными ловушками диффузионно-подвижного водорода, практически не влияют на склонность магния и его сплавов к КРН. Также было показано, что взаимодействие образцов с коррозионной средой приводит к образованию продуктов коррозии на их поверхности и к значительному увеличению концентрации диффузионно-подвижного водорода, однако согласно результатам газового анализа практически весь экстрагированный водород содержится в продуктах коррозии, что указывает на то, что насыщение магниевых сплавов водородом сильно ограничено, что противоречит теории о ключевой роли диффузионно-подвижного водорода в механизме КРН магния и его сплавов. В ходе выполнения работы были разработаны приемы для осуществления корректной оценки содержания водорода в основном металле магниевых сплавов после взаимодействия с агрессивной средой, которые легли в основу создания и внедрения в ЦЗЛ производителя магниевых сплавов соответствующей методики. Испытания на предэкспозиционную хрупкость, показали, что выдержка магниевых сплавов в коррозионной среде без нагрузки приводит к значительному снижению механических свойств при последующих механических испытаниях на воздухе, причем увеличение длительности выдержки в агрессивном растворе усиливает эффект охрупчивания. Одним из хорошо известных характерных признаков ВХ является снижение механических свойств с уменьшением скорости деформации, при этом результаты испытаний магниевых сплавов на ПХ, проведенные в данной работе, продемонстрировали аналогичную зависимость. Данные результаты хорошо согласуются с теорией о насыщении магниевых сплавов водородом в процессе предварительной выдержки в коррозионной среде и последующем их охрупчивании при испытании на воздухе, однако в данной работе было показано, что удаление продуктов коррозии с поверхности образцов, предварительно выдержанных в коррозионной среде, приводит к полному восстановлению механических свойств при последующих испытаниях на воздухе. Также было установлено, что ПХ магниевых сплавов усиливается с увеличением массы, толщины и степени укрупненности продуктов коррозии на поверхности материала, в то же время эти характеристики слоя продуктов коррозии зависят от химического состава коррозионного раствора и коррозионной стойкости самого материала и

увеличиваются с увеличением скорости коррозии. Таким образом, результаты, полученные в ходе данной работы, указывают на то, что роль диффузионно-подвижного водорода в механизмах КРН и ПХ магния и его сплавов незначительна. Следовательно, большинство приемов, применяемых в конструкционных сталях, с целью нивелирования негативного влияния диффузионно-подвижного водорода (например, применение микролегирования для создания искусственных ловушек для водорода) в случае магниевых сплавов становятся не актуальными. Поэтому для повышения стойкости магниевых сплавов к КРН необходимо применять в основном те же мероприятия, что и для повышения сопротивления общей коррозионной повреждаемости.

Основные выводы по диссертационной работе можно сформулировать следующим образом.

1) Установлено, что технически чистый магний в литом состоянии практически не восприимчив к коррозионному растрескиванию под напряжением (КРН), при этом промышленные деформируемые сплавы на основе магния сильно подвержены КРН при механических испытаниях в различных растворах на основе хлорида натрия, что проявляется в значительном снижении механических свойств, появлении областей хрупкого разрушения на поверхности излома, а также в образовании хрупких вторичных трещин на боковой поверхности образцов, при этом степень охрупчивания существенно зависит от состава коррозионной среды и увеличивается при: (1) добавлении в состав раствора хлорида натрия пассиваторов, таких как хромат или дихромат калия; (2) увеличении концентраций как  $\text{NaCl}$ , так и  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$  в равных пропорциях.

2) Выдержка магниевых сплавов в коррозионной среде приводит к сильному ухудшению механических свойств при последующих механических испытаниях на воздухе и образованию на поверхности материала коррозионных повреждений в виде продуктов коррозии и коррозионных язв, причем данные эффекты усиливаются с увеличением длительности предварительной выдержки в агрессивном растворе, однако данное предэкспозиционное охрупчивание может быть полностью устранено путем удаления продуктов коррозии с поверхности материала при условии, что необратимые коррозионные повреждения, возникшие во время предварительной выдержки в коррозионной среде, недостаточны для снижения механических свойств.

3) Выдержка магниевых сплавов в коррозионной среде приводит к увеличению концентрации водорода, при этом согласно экспериментальным данным практически весь десорбированный водород находится в продуктах коррозии: (1) количество продуктов коррозии на поверхности исследованных материалов качественно коррелирует с концентрацией выделяющегося из них водорода; (2) после удаления продуктов коррозии концентрация водорода

в образцах ничтожно мала, что говорит о том, что проникновение водорода в магний и его сплавы сильно ограничено.

4) Степень предэкспозиционного охрупчивания магниевых сплавов увеличивается с увеличением массы, толщины и степени искривленности продуктов коррозии на поверхности материала, в то же время эти характеристики слоя продуктов коррозии зависят от химического состава коррозионного раствора и коррозионной стойкости самого материала и увеличиваются с увеличением скорости коррозии.

5) На основе анализа экспериментальных данных по исследованию влияния протяженности границ зерен, плотности дислокаций и скорости деформации на механические свойства, а также результатов газового анализа магния и промышленных деформируемых сплавов на его основе можно утверждать, что роль диффузионно-подвижного водорода в механизме коррозионного растрескивания под напряжением и предэкспозиционной хрупкости магния и его сплавов незначительна.

6) Руководствуясь результатами, полученными в ходе диссертационного исследования, для снижения эффекта коррозионного растрескивания под напряжением при эксплуатации конструкций из промышленных деформируемых магниевых сплавов в агрессивной атмосфере рекомендуется: 1) использовать сплавы с повышенной стойкостью к общей коррозии; 2) не допускать образования целостного слоя продуктов коррозии на поверхности материала путем их периодического удаления.

**БЛАГОДАРНОСТИ**

Выражаю искреннюю благодарность своему научному руководителю Дмитрию Львовичу Мерсону за огромный опыт и всестороннюю помощь и поддержку на протяжении всего трудового и научного пути. Кроме того, хотелось бы выразить признательность всему коллективу НИО-2 НИИПТ и, в особенности, Мерсону Евгению Дмитриевичу и Мягих Павлу Николаевичу за помощь в проведении экспериментальной и аналитической части данной работы.

**СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ**

1. Miller, W.K. Stress Corrosion Cracking: Materials Performance and Evaluation / W.K. Miller, R.H. Jones // ASM international, Metals Park, Ohio, 1992. – 251 p.
2. Lynch, S.P. Stress corrosion cracking and liquid metal embrittlement in pure magnesium / S.P. Lynch, P. Trevena // Corrosion/ - 1988. - № 44. – P. 113–123.
3. Meletis, E.I. Crystallography of stress corrosion cracking in pure magnesium / E.I. Meletis, R.F. Hochman // Corrosion. – 1984. - № 40. - P 39–48.
4. Avedesian, M. ASM Specialty Handbook: Magnesium and Magnesium Alloys / M. Avedesian, H. Baker // ASM international, Metals Park, Ohio, 1999. – 211 p.
5. Stampella, R.S. Environmentally induced cracking of magnesium / R.S. Stampella, P.M. Procter, V. Ashworth // Corrosion Science. – 1984. - № 24. – P. 325–341.
6. Winzer, N. Corrosion Preventing / N. Winzer, G. Song, A. Atrens, W. Dietzel, C. Blawert // ACA, 2005, 37
7. Davised, J.R. ASM Handbook «Corrosion» / J.R. Davised // ASM international, Metals Park, Ohio, 1992. – vol 13.
8. Busk, R.S. Magnesium products design / R.S. Busk // New York, 1986, 256.
9. Priest, D.K. Stress corrosion mechanism in a magnesium-base alloy / D.K. Priest, F.H. Beck, M.G. Fontana // Transactions of the American Society for Metals. – 1955. - № 47. – P. 473–492.
10. Pelensky, M.A. Stress Corrosion Testing / M.A. Pelensky, A. Gallaccio // STP425, ASTM, West Conshohocken, Pennsylvania, 1967, 107.
11. Fairman, L. Transgranular SCC in magnesium alloys / L. Fairman, H.J. Bray // Corrosion Science. – 1971. - № 11. – P. 533–541.
12. Miller, W.K. Materials research society symposium proceedings / W.K. Miller. – 1988. - № 125. – P. 253.
13. Arnon, A. Stress corrosion cracking of nano/sub-micron E906 magnesium alloy / A. Arnon, E. Aghion // Advanced Engineering Materials. – 2008. - № 10. – P. 742–745.
14. Chen, J. Stress corrosion cracking behaviors of AZ91 magnesium alloy in deicer solution using constant load / J. Chen, M. Ai, J. Wang, E. Han, W. Ke // Materials Science and Engineering. – 2009. - A515. – P. 79–84.

15. Makar, G.L. Stress corrosion cracking of rapidly solidified magnesium alloys / G.L. Makar, J. Kruger, K. Sieradzki // *Corrosion Science*. – 1993. - № 34. – P. 1311–1342.
16. Nie, J.F. Enhanced age hardening response and creep resistance of Mg-Gd alloys containing Zn / J.F. Nie, X. Gao, S.M. Zhu // *Scripta Materialia*. – 2005. - № 53. – P. 1049–1053.
17. Sanchez, C. Elevated temperature behavior of rapidly solidified magnesium alloys containing rare earths / C. Sanchez, C. Nussbaum, P. Azavant, H. Octor // *Materials Science Engineering*. – 1996. - A221. – P. 48–57.
18. Lyon, P. The influence of alloying elements and heat treatment upon the properties of elektron 21 (EV31A) Alloy / P. Lyon, T. Wilks, I. Syed // *Magnesium technology 2005*, Warrendale, PA. – 2005. - P. 303.
19. Chang, J. Effect of heat treatment on corrosion and electrochemical behaviour of Mg–3nd–0.2zn–0.4zr (wt.%) alloy / J. Chang, X. Guo, P. Fu, L. Peng, W. Ding // *Electrochimica Acta*. – 2007. - № 52. – P. 3160–3167.
20. Rokhlin, L.L. Magnesium alloys containing rare earth metals / L.L. Rokhlin. – London: Taylor and Francis CRC Press, 2003. – P. 256.
21. Kannan, M.B. Stress corrosion cracking of rare-earth-containing magnesium alloys ZE41, QE22, and elektron 21 (EV31A) compared with AZ80 / M.B. Kannan, W. Dietzel, C. Blawert, A. Atrens, P. Lyon // *Materials Science and Engineering A*. – 2008. - № 480. – P. 529– 539.
22. Nordlien, J.H. Morphology and structure of water-formed oxides on ternary Mg-Al alloys / J.H. Nordlien, K. Nisancioglu, S. Ono, N. Masuko // *Journal of the Electrochemical Society*. – 1997. - № 144. – P. 461–466.
23. Krishnamurthy, S. Corrosion behaviour of rapidly solidified Mg-Nd and Mg-Y alloys / S. Krishnamurthy, M. Khobaib, E. robertson, F.H. Froes // *Materials Science Engineering*. – 1988. - № 99. – P. 507–511.
24. Padekar, B. S. Stress corrosion cracking of a recent rare-earth containing magnesium alloy, EV31A, and a common Al-containing alloy, AZ91E / B. S. Padekar, R. K. Singh Raman, V. S. Raja, L. Paul // *Corrosion Science*. – 2013. - № 71. – P. 1–9. doi:10.1016/j.corsci.2013.01.001.
25. Wearmouth, W.R. Role of stress in stress corrosion cracking of a Mg–Al alloy / W.R. Wearmouth, G.P. Dean, R.N. Parkins // *Corrosion*. – 1973. – № 29. – P. 251–260.

26. Chakrapani, D.G. The transgranular SCC of a Mg–Al alloy: Crystallographic, fractographic and acoustic-emission studies / D.G. Chakrapani, E.N. Pugh // *Metallurgical Transactions*. – 1975. - 6A. – P. 1155–1163.
27. Oryall, G. Transgranular stress corrosion cracking of solution treated and quenched Mg–86 Al alloy / G. Oryall, D. Tromans // *Corrosion*. – 1971. - № 27. – P. 334–341.
28. Chakrapani, D.G. On the fractography of transgranular stress corrosion failures in a Mg–Al alloy / D.G. Chakrapani, E.N. Pugh // *Corrosion*. – 1975. - № 31. – P. 247–251.
29. Chakrapani, D.G. Hydrogen embrittlement in a Mg–Al Alloy / D.G. Chakrapani, E.N. Pugh // *Metallurgical Transaction* – 1976 - 7A. – P. 173–178.
30. Perryman, C.W. Stress corrosion of magnesium alloys / C.W. Perryman // *Journal of the Institute of Metals*. – 1951. - № 79. – P. 621–642.
31. Ebtehaj, K. The influence of chloride–chromate solution composition on the stress corrosion cracking of a Mg–Al alloy / K. Ebtehaj, D. Hardie, R.N. Parkins // *Corrosion Science*. – 1993. - № 28. – P. 811–821.
32. Nozaki, T. Proceedings of the 13th Asian-Pacific Corrosion Control Conference / T. Nozaki, S. Hanaki, M. Yamashita, H. Uchida. – Osaka. – 2003. - K15.
33. Fairman, L. Stress corrosion cracking of a magnesium alloy / L. Fairman, J.M. West // *Corrosion Science*. – 1965. - № 5. – P. 711–716.
34. Moccari, A. An investigation of stress corrosion cracking in Mg AZ61 alloy in 3.5% NaCl + 2% K<sub>2</sub>CrO<sub>4</sub> aqueous solution at room temperature / A. Moccari, C.R. Shastri // *Journal of Materials Technology (Zeitschrift fur Werkstofftechnik)*. – 1979. - № 10. – P. 119–123.
35. Fairman, L. *British Corrosion Journal* / L. Fairman, H.J. Bray. – 1971. - № 6. – P. 170–174.
36. Pardue, W.M. Propagation of stress-corrosion cracking in a magnesium–base alloy as determined by several techniques / W.M. Pardue, F.H. Beck, M.G. Fontana // *Transactions of the American Society for Metals*. – 1961. - № 54ю – P. 539–548.
37. Lynch, S.P. Stress corrosion cracking and liquid metal embrittlement in pure magnesium / S.P. Lynch, P. Trevena // *Corrosion*. – 1988. - № 44. – P. 113–123.
38. Meletis, E.I. Crystallography of stress corrosion cracking in pure magnesium / E.I. Meletis, R.F. Hochman // *Corrosion*. – 1984. - № 40. – P. 39–48.



39. Winzer, N. Characterisation of stress corrosion cracking (SCC) of Mg–Al Alloys / N. Winzer, A. Atrens, W. Dietzel, V.S. Raja, G. Song, K.U. Kainer // *Materials Science and Engineering A*. – 2008. - № 488. – P. 339–351.
40. Song, G. Corrosion mechanisms of magnesium alloys / G. Song, A. Atrens // *Advanced Engineering Materials*. – 1999. - № 1. – P. 11.
41. Song, G.L. Understanding magnesium corrosion mechanism: a framework for improved alloy performance / G.L. Song, A. Atrens // *Advanced Engineering Materials*. – 2003. - № 5. – P. 837.
42. Liu, M. Calculated phase diagrams and the corrosion of die-cast Mg–Al alloys / M. Liu, P.J. Uggowitzer, A.V. Nagasekhar, P. Schmutz, M. Easton, G. Song, A. Atrens // *Corrosion Science*. – 2009. - № 51. – P. 602
43. Timonova, M.A. Intercrystalline corrosion and corrosion of metals under stress / M.A. Timonova, I.A. Levin. – London. – 1962. – P. 263.
44. Heidenrich, R. Transactions of the AIME / R. Heidenrich, C.H. Gerould, F.E. McNulty. – 1946. - № 166. – P. 15.
45. Rokhlin, L.L. Magnesium alloys containing rare earth metals / L.L. Rokhlin. – London: Taylor and Francis CRC Press, 2003. – P. 221.
46. Exterior stress corrosion resistance of commercial magnesium alloys, Report MT 19622, Dow Chemical USA. – 1966.
47. Song, G. The surface, microstructure and corrosion of magnesium alloy AZ31 sheet / G. Song, Z. Xu // *Electrochimica Acta*. – 2010. - № 55. – P. 4148.
48. Stephens, R.I. Society of Automotive engineers / R.I. Stephens, C.D. Schrader, D.L. Goodenberger, K.B. Lease, V.V. Ogarevic, S.N. Perov. – USA. – 1993. - № 930752.
49. Mathieu, S. Corrosion behaviour of high pressure die-cast and semi-solid cast AZ91D alloys / S. Mathieu, C. Rapin, J. Hazan, P. Steinmetz // *Corrosion Science*. – 2002. - № 44. – P. 2737– 2756.
50. Kiszka, J.C. Stress corrosion tests of some wrought magnesium–lithium base alloys / J.C. Kiszka // *Materials Protection*. – 1965. - № 4. – P. 28–29.
51. Timonova, M.A. Protection of Metals / M.A. Timonova, L.I. D’yalchenko, Y.M. Dolzhanskii, M.B. Al’tman, N.V. Sakharova, A.A. Blyablin. – 1983. - № 19. – P. 99–102.
52. Speidel, M.O. Corrosion Fatigue: Chemistry, Mechanics and Microstructure / M.O. Speidel, M.J. Blackburn, T.R. Beck, J.A. Feeney. - NACE-2. – 1972. – P. 324.

53. Zhao, M.C. Influence of the b-phase morphology on the Corrosion of the Mg Alloy AZ91 / M.C. Zhao, M. Liu, G. Song, A. Atrens // *Corrosion Science*. – 2008. - № 50. - 1939.
54. Wang, B.J. Effect of grain structure on the stress corrosion cracking (SCC) behavior of an as-extruded Mg-Zn-Zr alloy / B.J. Wang, D.K. Xu, J. Sun, En-Hou Han // *Corros. Sci.* – 2019. - Vol. 157. - P. 347–356.
55. Winzer, N. Comparison of the linearly increasing stress test and the constant extension rate test in the evaluation of transgranular stress corrosion cracking of magnesium / N. Winzer, A. Atrens, W. Dietzel, G. Song, K.U. Kainer // *Materials Science and Engineering A*. – 2008. - № 472. – P. 97–106.
56. Atrens, A. Linearly increasing stress test (list) for SCC research / A. Atrens, C.C. Brosnan, S. Ramamurthy, A. Oehlert, I.O. Smith // *Measurement Science and Technology*. – 1993. - № 4. – P. 1281.
57. Munitz, A. Electron beam welding of magnesium AZ91D plates / A. Munitz, C. Cotler, H. Shaham, G. Kohn // *Welding Journal*. – 2000. - № 79. – P. 202–208.
58. Zettler, R. The effect of process parameters and tool geometry on thermal field development and weld formation in friction stir welding of the alloy AZ31 and AZ61 / R. Zettler, A.C. Blanco, J.F. Dos Santos, S. Marya // *Magnesium Technology, TMs, the Minerals, Metals & Materials society*. – 2005. – P. 409–423.
59. Winzer, N. Stress corrosion cracking of gas-tungsten arc welds in continuous-cast AZ31 Mg alloy sheet / N. Winzer, P. Xu, S. Bender, T. Gross, Wes Unger, C.E. Cross // *Corrosion Science*. – 2009. – 51. – P. 1950–1963.
60. Kannan, M.B. Stress corrosion cracking behavior of Nd: YAG laser butt welded AZ31 Mg sheet / M.B. Kannan, W. Dietzel, C. Blawert, S. Riekehr, M. Kocak // *Materials Science and Engineering*. – 2007. - A444. – P. 220–226.
61. Srinivasan, P.B. A study on the effect of plasma electrolytic oxidation on the stress corrosion cracking behaviour of a wrought AZ61 magnesium alloy and its friction stir weldment / P.B. Srinivasan, R. Zettler, C. Blawert, W. Dietzel // *Materials Characterization*. – 2009. - № 60. – P. 389–396.
62. Srinivasan, P.B. Slow strain rate stress corrosion cracking behaviour of as-welded and plasma electrolytic oxidation treated AZ31HP magnesium alloy autogenous laser beam weldment / P.B. Srinivasan, S. Riekehr, C. Blawert, W. Dietzel, M. Kocak // *Materials Science and Engineering A*. – 2009. - A517. – P. 197–203.

63. Loose, W.S. Symposium on Stress Corrosion Cracking of Metals / W.S. Loose, H.A. Barbian // I.N. American Society for Testing Materials, USA. – 1945. – P. 273.
64. Marrow, T.J. Environment-assisted cracking of cast WE43-T6 magnesium / T.J. Marrow, A.B. Ahmad, I.N. Kahn, M.A. Sim, S. Torkamani // Materials Science and Engineering. – 2004. - A387-389. – P. 419–423.
65. Frankenthal, R.P. The inhibition of pitting and stress corrosion cracking of Mg–Al Alloys by NO<sub>3</sub> / R.P. Frankenthal // Corrosion Science. – 1967. - № 7. – P. 61–62.
66. Yakovlev, V.B. Influence of protective films on kinetics of stress corrosion cracking of magnesium alloy MA2-1 / V.B. Yakovlev, L.P. Trutneva, N.I. Isaev, G. Nemetch // Protection of Metals. – 1984. - № 20. – P. 300–306.
67. Tomashov, N.D. Intercrystalline Corrosion and Corrosion of Metals Under Stress / N.D. Tomashov, V.N. Modestova, I.A. Levin. – London. – 1962. – P. 251–262.
68. Marichev, V.A. Influence of electrochemical polarisation on crack growth in corrosion cracking and corrosion fatigue of magnesium alloys / V.A. Marichev, S.A. Shipilov // Soviet Materials Science. – 1986. - № 33. – P. 240–244.
69. Logan, H.L. Mechanism of stress-corrosion cracking in the AZ31B magnesium alloy / H.L. Logan // Journal of Research of the National Bureau of Standards. – 1958. - № 61. – P. 503–508.
70. Kannan, M.B. Hydrogen induced cracking in magnesium alloy under cathodic polarisation / M.B. Kannan, W. Dietzel, rK.S. Raman, P. Lyon // Scripta Materialia. – 2007. - № 57. – P. 579–581.
71. Sager, G.F. Symposium on Stress-Corrosion Cracking of Metals / G.F. Sager, R.H. Brown, R.B. Mears. – ASTM. – 1945. – P. 267.
72. Romanov, V.V. Intercrystalline Corrosion and Corrosion of Metals Under Stress / V.V. Romanov, I.A. Levin. – London. – 1962. – P. 283.
73. Scully, J.C. Corrosion, Butterworth Heinemann / J.C. Scully, L.L. Shrier, R.A. Jarman, G.T. Burstein. Oxford. – 1993. - № 8. – P. 115–142.
74. Rieck, R.M. The role of crack tip strain rate in the stress corrosion cracking of high strength steels in water / R.M. Rieck, A. Atrens, I.O. Smith // Metallurgical Transactions. – 1989. - № 20A. – P. 889.
75. Stampella, R.S. Environmentally-induced cracking of magnesium / R.S. Stampella, R.P.M. Procter, V. Ashworth // Corros. Sci. - 1984. - Vol. 24. - № 4. - P. 325–341.

76. Wang, S.D. Effect of solution treatment on stress corrosion cracking behavior of an as-forged Mg-Zn-Y-Zr alloy / S. D. Wang, D. K. Xu, B. J. Wang, L. Y. Sheng, E. H. Han, C. Dong // *Sci. Rep.* - 2016. - Vol. 6. - P. 1–12.
77. Song, R.G. A study on stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of AZ31 magnesium alloy/ R.G. Song, C. Blawert, W. Dietzel, A. Atrens // *Mater. Sci. Eng. A.* - 2005. - Vol. 399. - № 1–2. - P. 308–317.
78. Kappes, M. Pre-Exposure embrittlement and stress corrosion cracking of magnesium alloy AZ31B in chloride solutions / M. Kappes, M. Iannuzzi, R.M. Carranza // *Corrosion.* - 2014. - Vol. 70. - № 7. - P. 667–677.
79. Jafari, S. Stress corrosion cracking of an extruded magnesium alloy (ZK21) in a simulated body fluid / S. Jafari, R.K.S. Raman, C.H.J. Davies // *Eng. Fract. Mech.* - 2018. - Vol. 201. - P. 47–55.
80. Asawa, M. Effect of corrosion product layer on SCC susceptibility of copper containing type 304 stainless steel in 1 M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> / M. Asawa, A. Devasenapathi, M. Fujisawa // *Mater. Sci. Eng. A.* - 2004. - Vol. 366. - № 2. - P. 292–298.
81. Wang, W. Corrosion product film-induced stress facilitates stress corrosion cracking / W. Wang, Z. Zhang, X. Ren, Y. Guan, Y. Su // *Sci. Rep. Nature Publishing Group.* - 2015. - Vol. 5. - P. 1–11.
82. Du, X.S. Pre-strain enhances film rupture to promote SCC of brass in Mattsson's solution - A proposal for a film-rupture-induced SCC mechanism / X.S. Du, Y.J. Su, C. Zhang, J.X. Li, L.J. Qiao, W.Y. Chu, W.G. Chen, Q.S. Zhang, D.X. Liu // *Corros. Sci.* - 2013. - Vol. 69. - P. 302–310.
83. Atrens, A. Stress corrosion cracking and hydrogen diffusion in magnesium / A. Atrens, N. Winzer, G.L. Song, W. Dietzel, C. Blawert // *Advanced Engineering Materials.* – 2006. - № 8. – P. 749–751.
84. Renner, J. Bestimmung von Diffusionskoeffizienten bei der Hydrierung von Legierungen / J. Renner, H.J. Grabke // *Zeitschrift Metallkunde.* – 1978. - № 69. – P. 639.
85. Nishimura, C. Hydrogen permeation through magnesium / C. Nishimura, M. Komaki, M. Amano // *Journal of Alloys and Compounds.* – 1999. - № 329. – P. 293–295.
86. Schimmel, H.G. Towards a hydrogen-driven society / PhD thesis. – 2004. - Technical Univ Delft.
87. Dietzel, W. Testing and mesoscale modelling of hydrogen assisted cracking of magnesium / W. Dietzel, M. Pfuff, N. Winzer // *Engineering Fracture Mechanics.* – 2010. - № 77. – P. 257–263.

88. Mears, R.B. A generalized theory of corrosion in alloys, in symposium on stress-corrosion cracking of metals / R.B. Mears, R.H. Brown, E.H. Dix // American society for testing Materials, West-Conshohocken, Pennsylvania. – 1945. - № 323.
89. Winzer, N. The fractography of stress corrosion cracking (SCC) of Mg–Al alloys / N. Winzer, A. Atrens, W. Dietzel, G. Song, K.U. Kainer // Metallurgical and Materials Transactions A. – 2008. - № 39. – P. 1157.
90. Song, G.L. Understanding magnesium corrosion mechanism: a framework for improved alloy performance / G.L. Song, A. Atrens // Advanced Engineering Materials. – 2003. - № 5. – P. 837.
91. Bursle, A.J. Mechanisms of environment sensitive cracking of materials / A.J. Bursle, E.N. Pugh // Materials society, London. – 1977. – P. 471.
92. Pickering, H.W. Electron metallography of chemical attack upon some alloys susceptible to stress corrosion cracking / H.W. Pickering, P.R. Swann // Corrosion. – 1963. - № 19. – P. 373–389.
93. Anderson, T.L. Fracture Mechanics: Fundamentals and Applications, 2nd edition, CRC Press, Fl. - 1992.
94. Pugh, E.H. Fracture 1969: The Proceedings of the Second International Conference on Fracture / E.H. Pugh, J.As. Green, P.W. Slattery, P.L. Pratt // Chapman and Hall ltd. – London. – 1969. – P. 387.
95. Lynch, S.P. In Hydrogen Effects on Material Behavior and Corrosion Deformation Interactions / S.P. Lynch, N. R. Moody, A. W. Thompson, R. E. Ricker, G. W. Was // The minerals, metals & materials society. – 2003. – P. 449–466.
96. Lynch, S.P. Mechanistic and fractographic aspects of stress-corrosion cracking (SCC) / S.P. Lynch // Chapter 1 in Stress corrosion cracking: Theory and practice, V.S. Rajaand T. Shoji Editors. – 2011. - Woodhead Publishing, Oxford. - P. 3–89.
97. Stampella, R.S. Environmentally-induced cracking of magnesium / R.S. Stampella, R.P.M. Procter, V. Ashworth. // Corros. Sci. – 1984. - № 24. – P. 325.
98. Martin, M.L. On the formation and nature of quasi-cleavage fracture surfaces in hydrogen embrittled steels / M.L. Martin, J.A. Fenske, G.S. Liu, P. Sofronis, I.M. Robertson // Acta Mater. – 2011. - № 59. – P. 1601.
99. Birnbaum, H.K. Mechanisms of hydrogen related fracture of metals / H.K. Birnbaum, N.R. Moody, A.W. Thompson // Hydrogen Effects on Material Behavior. – 1990. - P. 639–658.

100. Song, R. G. A study on stress corrosion cracking and hydrogen embrittlement of AZ31 magnesium alloy / R. G. Song, C. Blawert, W. Dietzel, A. Atrens // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2005. – Vol. 399. – P. 308-317.
101. Wang, B.J. et al. Effect of grain structure on the stress corrosion cracking (SCC) behavior of an as-extruded Mg-Zn-Zr alloy // *Corros. Sci.* 2019. Vol. 157, № June. P. 347–356.
102. Okamoto, H. H-Mg (Hydrogen-Magnesium) / J. Okamoto // *Journal of Phase Equilibria.* – 2001. - № 22(5). – P. 598–599.
103. Beattie, S. D. Thermal desorption of hydrogen from magnesium hydride (MgH<sub>2</sub>): An in situ microscopy study by environmental SEM and TEM / S. D. Beattie, U. Setthanan, G. S. McGrady // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2011. - № 36. – P. 6014.
104. Schober, T. The magnesium-hydrogen system: Transmission electron microscopy / T. Schober // *Metall. Trans. A.* – 1981. - № 12. – P. 951.
105. Schober, T. On quenching of dilute Mg-H alloys / T. Schober and M. K. Chason // *Scr. Metall.* – 1981. - № 15. – P. 791.
106. Winzer, N. Evaluation of the delayed hydride cracking mechanism for transgranular stress corrosion cracking of magnesium alloys / N. Winzer, A. Atrens, W. Dietzel, G. Song, and K. U. Kainer // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2007. - № 466. – P. 18.
107. ГОСТ Р 9.907-2007 (ИСО 8407:1991) Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний. - М.: Стандартинформ, 2007. - 15 с.
108. Choo, W.Y. Thermal analysis of trapped hydrogen in pure iron / W.Y. Choo, J. Lee // *Metall. Trans. A.* – 1982. - № 13. – P. 135–140.
109. Laureys, A. Influence of sample geometry and microstructure on the hydrogen induced cracking characteristics under uniaxial load / A. Laureys, T. Depover, R. Petrov, K. Verbeken // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2017. - № 690. – P. 88–95. doi:10.1016/j.msea.2017.02.094.
110. Chen, J. States and transport of hydrogen in the corrosion process of an AZ91 magnesium alloy in aqueous solution / J. Chen, J. Wang, E. Han, J. Dong, W. Ke // *Corros. Sci.* – 2008. - № 50. – P. 1292–1305. doi:10.1016/j.corsci.2008.01.028.
111. Evard, E.A. Kinetics of hydrogen liberation from stoichiometric and nonstoichiometric magnesium hydride / E.A. Evard, I.E. Gabis, M.A. Murzinova // *Mater. Sci.* – 2007. - № 43. – P. 620–633. doi:10.1007/s11003-008-9002-5.

112. Perrault, G.G. The potential-pH diagram of the magnesium-water system / G.G. Perrault // *J. Electroanal. Chem. Interfacial Electrochem.* – 1974. - № 51. – P. 107–119. doi:10.1016/S0022-0728(74)80298-6.
113. Seyeux, A. ToF-SIMS depth profile of the surface film on pure magnesium formed by immersion in pure water and the identification of magnesium hydride / A. Seyeux, M. Liu, P. Schmutz, G. Song, A. Atrens, P. Marcus // *Corros. Sci.* – 2009. - № 51. – P. 1883–1886. doi:10.1016/j.corsci.2009.06.002.
114. Merson, E.D. On the role of hydrogen in stress corrosion cracking of magnesium and its alloys Gas-analysis study / E.D. Merson, P.N. Myagkikh, V.A. Poluyanov, D.L. Merson, A. Vinogradov // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2019. - № 748. – P. 337-346.
115. Merson, E.D. Effect of grain size on mechanical properties and hydrogen occluding capacity of pure magnesium and alloy MA14 subjected to stress-corrosion cracking / E.D. Merson, V.A. Poluyanov, P.N. Myagkikh, D.L. Merson, A.Y. Vinogradov // *Lett. Mater.* – 2020. - № 10. – P. 94-99.
116. Мягких, П.Н. О состоянии водорода в магниевых сплавах после коррозионного воздействия / П.Н. Мягких, Е.Д. Мерсон, В.А. Полуянов, Д.Л. Мерсон, А.Ю. Виноградов // *Вектор науки Тольяттинского государственного университета.* – 2020. - № 1(51). – С. 49-56.
117. Merson, E. Fractographic features of technically pure magnesium, AZ31 and ZK60 alloys subjected to stress corrosion cracking / E. Merson, V. Poluyanov, P. Myagkikh, D. Merson, A. Vinogradov // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2020. - № 772. - 138744.
118. Lynch, S.P. Hydrogen embrittlement phenomena and mechanisms / S.P. Lynch // *Corros.* – 2012. - Rev. 30. – P. 63–133.
119. Robertson, I.M. Hydrogen Embrittlement Understood / I.M. Robertson, P. Sofronis, A. Nagao, M.L. Martin, S. Wang, D.W. Gross // *Metall. Mater. Trans. A.* – 2015. - № 46. – P. 2323–2341. doi:10.1007/s11661-015-2836-1.
120. Колачев, Б.А. Водородная хрупкость металлов / Б.А. Колачев. – М.: Metallurgy, 1985. - 216 с.
121. Merson, E. On the role of pre-exposure time and corrosion products in stress-corrosion cracking of ZK60 and AZ31 magnesium alloys / E. Merson, V. Poluyanov, P. Myagkikh, D. Merson, A. Vinogradov // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2021. - № 806. - 140876.
122. Полуянов, В.А. Влияние времени предварительной выдержки в коррозионной среде на механические свойства сплава MA14 при испытаниях на растяжение / В.А. Полуянов, Е.Д. Мерсон, П.Н. Мягких, Д.Л. Мерсон, А.Ю. Виноградов. // *Сборник LXI Международной конференции "Актуальные проблемы прочности".* – 2019. – С. 179-180.
123. Полуянов, В.А. Влияние продуктов коррозии, времени предварительной выдержки в коррозионной среде и скорости деформации на механические свойства и механизм разрушения

сплава МА14 при испытаниях на воздухе / В.А. Полуянов, Е.Д. Мерсон, П.Н. Мягких, Д.Л. Мерсон, А.Ю. Виноградов. // Сборник материалов международного симпозиума. – 2019. – С. 402-404.

124. Полуянов, В.А. Влияние времени предварительной выдержки в коррозионной среде на механические свойства и механизм разрушения сплава МА14 при испытаниях на воздухе / В.А. Полуянов, Е.Д. Мерсон, П.Н. Мягких, Д.Л. Мерсон, А.Ю. Виноградов. // Сборник материалов международного симпозиума. – 2021. – С. 317-319.

125. Kappes, M. Hydrogen Embrittlement of Magnesium and Magnesium Alloys: A Review / M. Kappes, M. Iannuzzi, R.M. Carranza // J. Electrochem. Soc. – 2013. - № 160. – P. 168-178. doi:10.1149/2.023304jes.

126. Atrens, A. Stress corrosion cracking (SCC) of magnesium alloys / A. Atrens, W. Dietzel, P. Bala Srinivasan, N. Winzer, M. Bobby Kannan // Stress Corros. Crack., Elsevier. – 2011. – P. 341–380. doi:10.1533/9780857093769.3.341.

127. Merson, E. Inhibiting stress corrosion cracking by removing corrosion products from the Mg-Zn-Zr alloy pre-exposed to corrosion solutions / E. Merson, V. Poluyanov, P. Myagkikh, D. Merson, A. Vinogradov / Acta Mater. – 2021. - № 205. – 116570.

128. Merson, E.D. Quasi-cleavage hydrogen-assisted cracking path investigation by fractographic and side surface observations / E.D. Merson, P.N. Myagkikh, V.A. Poluyanov, D.L. Merson, A. Vinogradov // Eng. Fract. Mech. – 2019. - № 214. – P. 177–193.

129. Dietzel, W. Hydrogen Embrittlement of Biodegradable Magnesium / W. Dietzel // Solid State Phenom. – 2014. - № 225. – P. 71–76.

130. Winzer, N. Evaluation of the delayed hydride cracking mechanism for transgranular stress corrosion cracking of magnesium alloys / N. Winzer, A. Atrens, W. Dietzel, G. Song, K.U. Kainer // Mater. Sci. Eng. A. – 2007. - № 466. – P. 18–31.

131. Nagumo, M. Nature of hydrogen trapping sites in steels induced by plastic deformation / M. Nagumo, K. Takai, N. Okuda // J. Alloys Compd. – 1999. - № 293. – P. 310–316.

132. Wei, F.G. Quantitative analysis on hydrogen trapping of TiC particles in steel / F.G. Wei, K. Tsuzaki // Metall. Mater. Trans. A. – 2006. - № 37A. – P. 331–353.

133. Tapia-Bastidas, C. V. Thermal desorption spectrometer for measuring ppm concentrations of trapped hydrogen / C. V. Tapia-Bastidas, A. Atrens, E.M.A. Gray // Int. J. Hydrogen Energy. – 2018. - № 43. – P. 7600–7617.

134. Lee, J.-Y. Hydrogen trapping phenomena in metals with B.C.C. and F.C.C. crystals structures by the desorption thermal analysis technique / J.-Y. Lee, S.M. Lee // Surf. Coatings Technol. – 1986. - № 28. – P. 301–314.

135. Griesche, A. Three-dimensional imaging of hydrogen blister in iron with neutron



tomography / A. Griesche, E. Dabah, T. Kannengiesser, N. Kardjilov, A. Hilger, I. Manke // *Acta Mater.* – 2014. - № 78. – P. 14–22.

136. Pfretzschner, B. Hydrogen in metals visualized by neutron imaging / B. Pfretzschner, T. Schaupp, A. Griesche // *Corrosion.* – 2019. – P. 3104.

137. Zhou, L.F. Stress corrosion cracking behavior of ZK60 magnesium alloy under different conditions / L.F. Zhou, Z.Y. Liu, W. Wu, X.G. Li, C.W. Du, B. Jiang // *Int. J. Hydrogen Energy.* – 2017. - № 42. – P. 26162–26174.

138. Sozańska, M. Investigation of the Susceptibility of the WE54 Magnesium-Based Alloy to Stress Corrosion Cracking / M. Sozańska, A. Mościcki // *J. Mater. Eng. Perform.* – 2020. - № 29. – P. 949–963.

139. Sozańska, M. The characterization of stress corrosion cracking in the AE44 magnesium casting alloy using quantitative fractography methods / M. Sozańska, A. Mościcki, T. Czujko // *Materials (Basel).* – 2019. - № 12. – P. 1–16.

140. Choo, W.Y. Effect of cold working on the hydrogen trapping phenomena in pure iron / W.Y. Choo, J.Y. Lee // *Metall. Trans. A.* – 1983. - № 14. – P. 1299–1305.

141. Merson, E.D. Effect of equal-channel angular pressing (ECAP) and current density of cathodic hydrogen charging on hydrogen trapping in the low-alloy steel / E.D. Merson, P.N. Myagkikh, G. V. Klevtsov, D.L. Merson, A. Vinogradov // *Lett. Mater.* – 2020. - № 10. – P. 152–157.

142. Kannan, M. B. Pitting-induced hydrogen embrittlement of magnesium-aluminium alloy / M. B. Kannan, W. Dietzel // *Mater. Des.* – 2012. - № 42. – P. 321–326.

143. Jafari, S. Stress corrosion cracking of an extruded magnesium alloy (ZK21) in a simulated body fluid / S. Jafari, R.K.S. Raman, C.H.J. Davies // *Eng. Fract. Mech.* – 2018. - № 201. – P. 47–55.

144. Spatz, P. The Diffusion of H in Mg and the Nucleation and Growth of MgH<sub>2</sub> In Thin Films / P. Spatz, H.A. Aebischer, A. Krozer, L. Schlapbach // *Zeitschrift Fur Phys. Chemie.* – 1993. - № 181. – P. 393–397.

145. Krozer, A. Thermodynamics and Kinetics of the H/Mg System at Low Pressures and Temperatures / A. Krozer, B. Kasemo // *Zeitschrift Fur Phys. Chemie.* – 1989. - № 164. – P. 1257–1258.

146. Choo, W.Y. Hydrogen trapping phenomena in carbon steel / W.Y. Choo, J. Lee // *J. Mater. Sci.* – 1982. - № 17. – P. 1930–1938.

147. Turnbull, A. Hydrogen diffusion and trapping in metals / A. Turnbull // *Gaseous Hydrog. Embrittlement Mater. Energy Technol.* – 2012. - Vol. 2. – P. 89–128.

148. Guo, X.Z. Correlation between passive film-induced stress and stress corrosion cracking of  $\alpha$ -Ti in a methanol solution various potentials / X.Z. Guo, K.W. Gao, W.Y. Chu, L.J. Qiao // *Mater. Sci. Eng. A.* – 2003. - № 346. – P. 1–7.

149. Guo, X. Stress corrosion cracking relation with dezincification layer-induced stress / X. Guo, K. Gao, L. Qiao, W. Chu // Metall. Mater. Trans. A Phys. Metall. Mater. Sci. – 2001. - № 32. – P. 1309–1312.

150. Du, X.S. Stress corrosion cracking of A537 steel in simulated marine environments / X.S. Du, Y.J. Su, J.X. Li, L.J. Qiao, W.Y. Chu // Corros. Sci. – 2012. - № 65. – P. 278–287.

## ПРИЛОЖЕНИЕ А



Общество с ограниченной ответственностью  
"СОЛИКАМСКИЙ ОПЫТНО-МЕТАЛЛУРГИЧЕСКИЙ ЗАВОД"

Юридический адрес: 618540, Россия, Пермский край, г.Соликамск, ул.Всеобуча, 113/2  
Адрес для корреспонденции: 618554, Пермский край, г.Соликамск - 14, а/я 177  
ИНН 5911037068, КПП 591901001, ОГРН 1025901973470, ОКПО 57453307

Тел.: Факс: (34253) 98998.

E-mail: info@somz.org

www.somz.org

## АКТ

о внедрении результатов диссертационной работы

Настоящий акт подтверждает, что «методика оценки концентрации диффузионно-подвижного водорода в магнии и его сплавах», разработанная Полуяновым Виталием Александровичем с соавторами в ходе выполнения диссертационной работы на тему «Закономерности коррозионного растрескивания под напряжением в магниевых сплавах», в 2021 году внедрена в Заводской лаборатории ООО "Соликамский опытно-металлургический завод" (ООО «СОМЗ»). Указанная методика, основанная на измерении концентрации диффузионно-подвижного водорода в материале без и с удалением продуктов коррозии, дает возможность оценивать склонность магниевых сплавов к коррозионному растрескиванию под напряжением и используется в Заводской лаборатории ООО «СОМЗ» в качестве выходного контроля выпускаемой продукции.

Главный инженер



А.И. Иртегов



**МИНОБРНАУКИ РОССИИ**  
федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение высшего образования  
«Тольяттинский государственный университет»  
(ТГУ)

ОКПО 55914968      Белорусская ул., 14, г. Тольятти,  
ОГРН 1036300997567      Самарской обл., 445020  
ИНН 6320013673      Телефон (8482) 54-64-24  
КПП 632401001      Факс (8482) 53-95-22  
E-mail: [office@tltu.ru](mailto:office@tltu.ru)  
<http://www.tltu.ru>

№ \_\_\_\_\_  
на № \_\_\_\_\_ от \_\_\_\_\_

### АКТ

о внедрении результатов диссертационного исследования в учебный процесс

Результаты диссертационного исследования соискателя ученой степени Полуянова Виталия Александровича «Закономерности коррозионного растрескивания под напряжением в магниевых сплавах», выполненного на базе научно-исследовательского института прогрессивных технологий федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тольяттинский государственный университет» включены в курс лекций по дисциплине «Материаловедение и технологии современных и перспективных материалов» направления подготовки магистров 22.04.01 «Материаловедение и технологии материалов».

Заместитель ректора - директор  
института машиностроения  
Тольяттинского государственного  
университета



Селиванов А.С.